

Travail de fin d'études en chimie et bio-industries : Application de la voltamétrie cyclique à l'étude du vin, du moût à la bouteille : élaboration d'un indice comparatif d'oxydation et de stabilité oxydative.

Auteur : Delire, Arsène

Promoteur(s) : Blecker, Christophe; Jacquet, Nicolas

Faculté : Gembloux Agro-Bio Tech (GxABT)

Diplôme : Master en bioingénieur : chimie et bioindustries, à finalité spécialisée

Année académique : 2025-2026

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/26111>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

**APPLICATION DE LA VOLTAMETRIE CYCLIQUE
A L'ETUDE DU VIN,
DU MOUT A LA MISE EN BOUTEILLE :
ELABORATION D'UN INDICE COMPARATIF
D'OXYDATION ET DE STABILITE OXYDATIVE**

ARSENE DELIRE

**TRAVAIL DE FIN D'ETUDES PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER BIOINGENIEUR EN CHIMIE ET BIOINDUSTRIES.**

ANNEE ACADEMIQUE 2025-2026

CO-PROMOTEURS : BLECKER CHRISTOPHE, JACQUET NICOLAS

Copyright ©. Toute reproduction du présent document, par quelque procédé que ce soit, ne peut être réalisée qu'avec l'autorisation de l'auteur et de l'autorité académique de Gembloux Agro-Bio Tech.

Le présent document n'engage que son auteur.

**APPLICATION DE LA VOLTAMETRIE CYCLIQUE
A L'ETUDE DU VIN,
DU MOUT A LA MISE EN BOUTEILLE :
ELABORATION D'UN INDICE COMPARATIF
D'OXYDATION ET DE STABILITE OXYDATIVE**

ARSENE DELIRE

**TRAVAIL DE FIN D'ETUDES PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER BIOINGENIEUR EN CHIMIE ET BIOINDUSTRIES.**

ANNEE ACADEMIQUE 2025-2026

CO-PROMOTEURS : BLECKER CHRISTOPHE, JACQUET NICOLAS

Le travail de fin d'études ci-présent a été réalisé au sein de deux entreprises : Vini'LAB du groupe Thiollet, le vignoble Château Latuc. Le TFE est aussi en collaboration avec le département de Science des Aliments et Formulation de la faculté de Gembloux Agro-Bio Tech (TERRA).

Remerciements

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à l'entreprise Groupe Thiollet et à l'ensemble de son personnel pour leur accueil chaleureux ainsi que pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser mon TFE dans des conditions idéales.

Je remercie tout particulièrement M. Thiollet, pour avoir accepté et soutenu la mise en place du projet, de même que Milène, Baptiste et Vincent, dont les conseils avisés ont été précieux.

Ma gratitude s'adresse également à Dominique, Yoan et Pauline, pour leur disponibilité, leurs explications et leurs recommandations en laboratoire.

Je souhaite remercier M. Blecker et M. Jacquet, qui ont accompagné ce projet depuis ses débuts, pour leur engagement, leurs conseils méthodologiques, leurs relectures attentives et leur disponibilité constante.

Je remercie aussi Jean-François, Geneviève, Mathieu, Mélodie, Jean-Marie, Nicole, Guido et Hansy pour leur accueil, leur enthousiasme et leur soutien lors des travaux menés sur le vignoble.

Enfin, j'adresse mes remerciements à ma famille pour son soutien, en particulier à ma mère pour ses relectures, ainsi qu'à Sophie pour ses encouragements et sa bonne humeur et à mes ami·e·s de Gembloux pour leur présence et leur énergie positive.

Abstract

Oxidation is a chemical phenomenon that must be controlled to ensure the stability and quality of red, rosé, and white wines. In this context, voltammetry provides rapid, high-resolution electrochemical information, enabling the simultaneous analysis of redox status, polyphenolic reactivity, and polyphenol concentration. The evolution of voltammograms throughout the different stages of vinification, ageing, and storage offers a direct reading of oxidative transformations, notably through the modification of anodic peaks, the decrease in signals associated with easily oxidizable compounds, and the appearance of signatures linked to oxidation products.

This work aimed to characterize this evolution as a function of technical practices—from must to wine in tank, and through bottle-based experiments, while developing robust models capable of predicting oxidative status. To achieve this, reference oenological data and voltametric signals were collected at multiple time points and across different matrices. Several models were compared according to preprocessing strategy, the nature of explanatory variables, and the chosen chemometric approach, then evaluated using independent validation sets.

The results show that monitoring the wines from harvest to bottling reveals an IGO that strictly follows the technical stages: a marked increase during fermentation, a sharp decrease after bottling, and a subsequent rise linked to redox restructuring. The IGO sub-indices indicate a preferential accumulation of moderately oxidizable species (IGO2). All these trends are confirmed by the wines' physicochemical parameters.

ANOVA confirms the major effect of air contact, while PCA identifies the 0.85–0.98 V potentials as the most discriminant. The index derived from the PLS-DA model effectively distinguishes wines exposed to air from those that were not, demonstrating the ability of cyclic voltammetry to provide a robust tool for redox diagnostics.

In conclusion, this study demonstrates that it is possible to develop reliable and practical models for characterising contact with air and monitoring voltametric behaviour in relation to oenological practices.

Keywords: Oxidation, Cyclic voltammetry, Redox state, Polyphenolic reactivity, Oxygen sensitivity, Winemaking, Oenological practices, Chemometrics

Résumé

L'oxydation constitue un phénomène chimique à maîtriser pour garantir la stabilité et la qualité des vins rouges, rosés et blancs. Dans ce contexte, la voltamétrie fournit des informations électrochimiques rapides et à haute résolution, permettant d'analyser simultanément l'état redox, la réactivité polyphénolique et la concentration en polyphénol. L'évolution des voltammogrammes au cours des différentes phases de vinification, d'élevage et de garde offre une lecture directe des transformations oxydatives, notamment par la modification des pics anodiques, la diminution des signaux liés aux composés facilement oxydables et l'apparition de signatures associées aux produits d'oxydation.

Ce travail vise à caractériser cette évolution en fonction des itinéraires techniques, du moût au vin en cuve, jusqu'en bouteille, tout en développant des modèles robustes capables de prédire l'état oxydatif. Pour ce faire, des données œnologiques de référence et des signaux voltamétriques ont été collectés à plusieurs dates et sur différentes matrices. Plusieurs modèles ont été comparés selon la stratégie de prétraitement, la nature des variables explicatives et l'approche chimiométrique retenue, puis évalués à l'aide de jeux de validation indépendants.

Les résultats montrent que le suivi des vins, de la récolte à la mise en bouteille, présente un IGO qui suit strictement les étapes techniques : forte hausse en phase fermentaire, chute nette après la mise, puis remontée liée à la restructuration redox. Les sous-indices de l'IGO révèlent une accumulation préférentielle d'espèces moyennement oxydables (IGO2). Toutes ces tendances sont confirmées par les paramètres physicochimiques des vins.

L'ANOVA confirme l'effet majeur du contact à l'air, tandis que les ACP identifient les potentiels 0,85–0,98 V comme les plus discriminants. L'indice dérivé du PLS-DA discrimine efficacement les vins exposés ou non à l'air, démontrant la capacité de la voltamétrie à fournir un outil robuste de diagnostic redox.

En conclusion, ce travail démontre la possibilité d'obtenir des modèles fiables et opérationnels pour caractériser le contact à l'air et suivre l'évolution voltamétrique en fonction des pratiques œnologiques.

Mots-clés : Oxydation, Voltamétrie cyclique, État redox, Réactivité polyphénolique, Vinification, Chimiométrie

Table des matières

I.	Liste des figures	i
II.	Liste des tables	ii
III.	Liste des abréviations	iii
1.	Introduction	1
1.1.	Contexte général de l'étude.....	1
1.2.	Cadre géo-climatique et pédologique du domaine viticole.....	1
2.	État de l'art.....	3
2.1.	Composition des systèmes redox du vin.....	3
1.2.1.	Composition chimique des vins	3
1.2.2.	Polyphénols oxydables du vin : caractéristiques structurales et organisation des familles....	4
1.2.3.	Composés soufrés réducteurs : composition et principales sous-familles	4
1.2.4.	Espèces métalliques redox-actives du vin : organisation des familles	5
2.2.	Processus d'oxydation du vin	5
2.2.1.	Phénomène d'oxydo-réduction	5
2.2.2.	Les voies oxydatives du vin	5
2.2.3.	Conclusion de la section processus d'oxydation du vin.....	7
2.3.	Evolution des molécules impactant la réponse électrochimique	7
3.2.1.	Dynamiques d'évolution des anthocyanes et modifications structurales	7
3.2.2.	Évolution et modifications structurales des tannins	8
3.2.3.	Evolution des composés aromatiques du vin	9
2.4.	Evolution quantitative des composés du vin au cours du temps.....	9
2.5.	Voltamétrie cyclique : principes, paramètres et interprétation	10
2.5.1.	Expression thermodynamique du potentiel électrochimique à circuit ouvert	11
2.5.2.	Modèle de Randles : représentation électrique des processus électrochimiques	12
2.5.3.	Comportements réversibles et irréversibles en voltamétrie.	14
2.5.4.	Interférences électrochimiques et restrictions méthodologiques de la voltamétrie cyclique	15
2.5.5.	Méthodes d'atténuation des interférences et d'amélioration du signal voltamétrique	15
2.5.6.	Influence des espèces chimiques sur l'architecture du voltammogramme.	16
2.5.7.	Extraction des indices voltamétriques et des descripteurs qualitatifs du voltammogramme	17
2.5.8.	Synthèse des principes, paramètres et interprétation de la voltamétrie cyclique	18
2.6.	Conclusions	19

3. Objectifs.....	20
4. Matériels et méthodes	21
4.1. Matériels.....	21
4.2. Méthodes	21
4.2.1. Dispositif d'échantillonnage pour l'étude de l'évolution du vin.....	21
4.2.2. Protocole d'exposition contrôlée du vin à l'air	22
4.2.2.1. Méthodologie d'ajout contrôlé de composés œnologiques	22
4.2.2.2. Méthodologie d'exposition contrôlée du vin à l'air	22
4.2.2.3. Mise en place des deux modalités : contact à l'air et ajout de composés	23
4.2.3. Dispositifs et procédures d'échantillonnage	23
4.2.3.1. Prélèvements en cuve	24
4.2.3.2. Prélèvements en bouteille	24
4.2.4. Dispositifs analytiques pour l'évaluation physico-chimique du vin	24
4.2.5. Voltamétrie cyclique : mise en place des analyses.....	26
4.2.5.1. Description de l'appareil voltamétrique	26
4.2.5.2. Conditionnement de l'électrode avant analyse des échantillons	26
4.2.5.3. Conditions opératoires et acquisition des voltammogrammes	27
4.2.6. Analyses statistiques de l'évolution des vins	28
4.2.6.1. Analyses statistiques de l'exposition contrôlée des vins à l'air.....	28
4.2.6.2. Mise en place des modèles.....	28
4.2.6.3. Analyse de la performance du nouvel indice mis en place	28
5. Résultats	29
5.1. Suivi de l'évolution oxydative des voltammogrammes.....	29
5.2.1. Evolution des résultats physico-chimiques et voltamétriques du vin rouge	29
5.2.2. Evolution des résultats physico-chimiques et voltamétriques du vin rosé	32
5.3. Evolution des indices IGO, IGO1, IGO2, IGO3.....	35
5.4. Effet de la mise en contact avec l'air.....	36
6. Discussion	40
6.1. Suivi de l'évolution oxydative des vins	40
6.1.1. Comparaison de l'évolution de l'IGO et des paramètres physicochimiques.....	40
6.1.1.1. Effet des fermentations sur les vins	40
6.1.1.2. Effet de la mise en bouteilles sur les vins.....	41

6.1.1.3.	Comportements évolutifs des vins selon les phases cuve et bouteille.....	42
6.1.1.4.	Synthèse des dynamiques d'évolution des vins	43
6.1.2.	Variations internes de l'IGO : évolution des indices IGO1, IGO2 et IGO3	43
6.1.2.1.	Processus physico-chimiques à l'origine des variations d'IGO1-IGO3	43
6.1.2.2.	Confirmation de l'évolution à partir des données physico-chimiques	44
6.1.2.3.	Synthèse des dynamiques d'évolution des IGO, IGO1, IGO2, IGO3	44
6.1.3.	Conclusion générale sur l'évolution des vins.....	44
6.2.	Analyse et interprétation des résultats de l'exposition du vin à l'air	45
6.2.1.	Cadre général de l'interprétation des résultats	45
6.2.2.	Interprétation des effets factoriels et interactions (ANOVA).....	45
6.2.3.	Analyse et interprétation de la structuration des vins dans l'espace ACP	46
6.2.4.	Interprétation des modèles développés	47
6.2.4.1.	Rôle des prétraitements dans l'optimisation des modèles	47
6.2.4.2.	Méthodologie de calibration et développement des modèles	48
6.2.4.3.	Analyse de robustesse inter-jour : apport du jour 2 dans la calibration	49
6.2.5.	Choix de l'indice optimal : discussion et justification	49
6.2.6.	Synthèse du processus de modélisation et du choix des indices pertinents.....	51
6.2.7.	Efficacité de classification	51
6.2.8.	Variations de l'indice au cours du temps	52
6.2.9.	Synthèse du processus de développement du nouvel indice	54
7.	Conclusions et perspectives	55
8.	Apports personnels	56
9.	Bibliographie.....	57
10.	Annexe	63

I. Liste des figures

Figure 1 : Localisation du vignoble cadurcien et position du site d'étude.....	2
Figure 2 : Noyau flavylum et ses trois sous-noyaux A, B, C ^{16,17,18}	4
Figure 3 : Résumé des réactions chimiques d'oxydation dans le vin ^{22,26,35,36,37,29,38}	6
Figure 4: Variation temporelle du potentiel d'une mesure en voltamétrie cyclique ⁶³	11
Figure 5 : Cellule électrochimique à trois électrodes.....	11
Figure 6 : Circuit équivalent de Randles	13
Figure 7 : Comparaison des profils voltamétriques pour des systèmes : réversible (a), quasi-irréversible (b) et irréversible (c) ⁶³	14
Figure 8 : Lecture des axes d'un voltammogramme : orientation du potentiel (réduction/oxydation) et réponse en courant (anodique/cathodique).	17
Figure 9 : Analyse structurée d'un voltammogramme : identification du pic anodique (Ep, Ip) et délimitation des zones d'intégration IGO1, IGO2 et IGO3.....	18
Figure 10: Vue d'ensemble du système voltamétrique : motorisation A et électrodes B.....	26
Figure 11 : Voltammogramme du nettoyage à l'acide sulfurique (A) et du contrôle de la surface active (B).	27
Figure 12 : Evolution de l'IGO du vin rouge moelleux en fonction des différentes étapes de vie du vin.....	30
Figure 13 : Analyses physicochimiques sur le vin rouge moelleux.....	31
Figure 14 : Evolution de l'IGO du vin rosé de saignée en fonction des différentes étapes de vie du vin.....	33
Figure 15 : Analyses physicochimiques sur le vin rosé.....	34
Figure 16 : Evolution des différences entre les sous-sections de l'IGO au cours de la vie du vin	35
Figure 17 : ACP réalisée sur les résultats des vins. Teinte faible : vin rosé de saignée, teinte forte : vin rouge moelleux.....	38
Figure 18 : Evolution de l'indice et de l'IGO sur la période ABC... ..	53

II. Liste des tables

Tableau 1 : Composition chimique moyenne des vins rouges et rosés.	3
Tableau 2 : Classification des monomères de polyphénols du vin selon leurs potentiels d'oxydation.	17
Tableau 3 : Modalités de l'expérience : Temps d'exposition à l'air, ajout effectué.....	23
Tableau 4 : Synthèse des étapes de production et des ajouts œnologiques du vin rouge	29
Tableau 5 : Synthèse des étapes de production et des ajouts œnologiques du vin rosé	33
Tableau 6 : Analyse de variance linéaire mixte : trois facteurs fixes croisés (Jour × Contact à l'air × Ajout) hiérarchisés par le facteur aléatoire Vin.....	37
Tableau 7 : Synthèse des performances des modèles statistiques.....	48
Tableau 8 : Validation externe : matrice de confusion du Jour 2.	49
Tableau 9 : Performances des indices d'oxydation sur les jeux TRAIN, TEST et JOUR2.	50
Tableau 10 : Analyse comparative des performances des indices d'oxydation.	51

III. Liste des abréviations

Abréviation	Définition
IGO	Indice global d'oxydabilité
IC	Indice colorimétrique (IC420, IC520, IC620)
IPT	Indice des polyphénols totaux
TAV	Teneur en alcool (% vol.)
A.T.	Acidité totale
A.V.	Acidité volatile
SO ₂ L	Dioxyde de soufre libre
SO ₂ ACT.	Dioxyde de soufre actif
SO ₂ T	Dioxyde de soufre total
PCA	Analyse en composantes principales
PC	Composantes principales
PLS-DA	Partial Least Squares Discriminant Analysis
LPLS-DA	Local Partial Least Squares Discriminant Analysis
SIMCA	Soft Independent Modelling of Class Analogy
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction
ROC	Receiver Operating Characteristic
AUC	Area Under the Curve
CV	Voltamétrie cyclique
OIV	Organisation internationale de la vigne et du vin
Ip	Intensité pic
Ep	Potentiel pic
FML	Fermentation malolactique
FA	Fermentation alcoolique
ET	Electrode de travail
ER	Electrode de référence
CE	Contre-électrode

1. Introduction

1.1. Contexte général de l'étude

Le vin représente plus qu'une boisson : c'est un produit culturel, économique et identitaire consommé partout dans le monde et représentant 500 milliards d'euros de chiffre d'affaires annuel dans le monde¹. Les plus vieilles traces de l'histoire du vin remontent à 8000 ans avant notre ère². Au travers de cette longue période, différents itinéraires techniques ont été mis en place pour aboutir à un savoir-faire, une maîtrise propre à de multiples régions du monde.

Aujourd'hui, même les contrées peu viticoles se mettent à produire du vin. Ce phénomène est notamment dû aux modifications des conditions météorologiques³.

C'est le cas de la Belgique qui connaît une augmentation importante de son secteur viticole ces dernières années⁴. Malgré ce bon développement, la filière du vin belge reste sujette aux aléas climatiques, chaque année pouvant être très différente de la suivante. Les vignerons doivent donc adapter leurs pratiques en permanence pour garantir des vins de qualité, dans un marché déjà très concurrentiel. Cela oblige les vignerons à faire preuve d'une grande adaptabilité pour réussir à produire des vins de qualité dans un marché compétitif.

Cette nécessité d'ajustement continu rend particulièrement utile le développement d'outils analytiques capables d'apporter une information complémentaire et exploitable en cours d'élaboration des vins. Les laboratoires d'œnologie s'orientent ainsi vers des méthodes avancées, telles que la HPLC ou la spectroscopie, afin de fournir aux vignerons des indicateurs supplémentaires et, idéalement, des moyens prévisionnels permettant d'orienter l'itinéraire technique.

Du point de vue de la stabilité du vin, l'accès à des informations sur la stabilité redox constitue un atout majeur pour anticiper les réactions susceptibles d'altérer la qualité finale. Parmi les approches émergentes, la voltamétrie apparaît comme l'une des techniques les plus prometteuses (annexe 1).

Le présent travail de fin d'études s'inscrit dans cette démarche. Le TFE traitera de l'utilisation de la voltamétrie cyclique pour obtenir des informations sur la capacité redox sur le vin. Le travail a été réalisé au sein du laboratoire d'œnologie Thiollot, dans la région de Cahors, avec la participation du domaine Latuc, un vignoble tenu par Jean-François et Geneviève Meyan, des anciens diplômés de Gembloux.

1.2. Cadre géo-climatique et pédologique du domaine viticole

Le vignoble ayant fourni les échantillons étudiés dans le cadre de ce TFE est implanté à Mauroux, au cœur de la région viticole de Cahors. L'aire d'appellation Cahors, aussi appelée vignoble

cadurcien, est une aire d'appellation située de part et d'autre de la vallée du Lot, localisée dans le département du Lot dans la région Occitanie. Cette aire est délimitée par le Quercy à l'est, le Quercy blanc au sud/sud-ouest, le causse de Gramat au nord-est et le causse de Limoge au sud-est⁵.

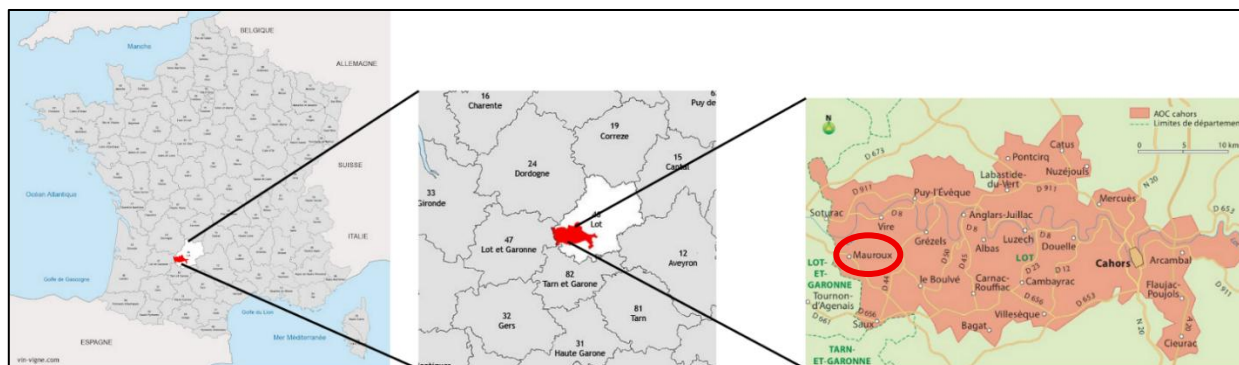


Figure 1 : Localisation du vignoble cadurcien et position du site d'étude.

Le terroir de Cahors se compose de grandes unités géomorphologiques :

- De plateaux calcaires à sols peu profonds,
- De terrasses alluviales au sol plus profond,
- De flancs de vallées entaillés de combes et de vallons,

À cela s'ajoute un climat océanique altéré, caractérisé par un ensoleillement soutenu, des précipitations modérées et un été sec. Cette diversité pédoclimatique constitue le principal déterminant de la typicité des vins de Cahors⁵. Les conditions climatiques propres à chaque année déterminent le profil du millésime et modulent l'expression du terroir associé, influençant de manière directe la composition physico-chimique interne du vin, notamment le pH⁶.

Concernant les analyses, le TFE porte sur deux vins du Château Latuc : un rouge moelleux et un rosé de saignée, élaborés à partir de la parcelle « Combe de Gaby ». Ces vins seront ceux du millésime 2025 et sont élaborés à partir de raisins exclusivement issus du cépage Malbec, qui constitue le cépage dominant de l'appellation de Cahors (70 % minimum selon le cahier des charges⁷).

Sur le domaine, la récolte est effectuée manuellement, les raisins sont ensuite transportés dans une benne puis acheminés vers les installations. À leur arrivée, les deux moûts suivent des processus distincts, ce qui a conduit à scinder l'étude en deux volets analytiques (Annexe 22). En effet, les traitements successifs modifient la composition interne du vin en influençant sa matrice phénolique, ses équilibres redox et l'expression de ses composés oxydables⁶.

Pour résumer, le terroir et l'itinéraire technique influencent le profil du vin³. Toutefois, leurs effets respectifs sur la composition physico-chimique restent difficiles à isoler et à caractériser, en raison

de l'interaction complexe entre facteurs pédoclimatiques et choix œnologiques⁸. Considérer simultanément ces deux aspects est pertinent pour comprendre la diversité des vins étudiés, de même que celle des vins existants.

Cette conclusion invite à examiner les mécanismes internes qui gouvernent l'évolution du vin. Comprendre l'organisation de ses systèmes redox suppose en premier lieu d'étudier sa composition chimique et la manière dont ses constituants évoluent au cours du temps. Cette perspective conduit naturellement à l'analyse de sa composition chimique et des systèmes redox qui en déterminent le comportement électrochimique⁹.

2. État de l'art

2.1. Composition des systèmes redox du vin

1.2.1. Composition chimique des vins

Le vin, issu d'une matière biologique complexe⁶, renferme une grande diversité de molécules qui contribuent à sa structure et à son évolution. Les différentes familles d'espèces chimiques présentes dans le vin peuvent être regroupées comme suit⁶ :

Tableau 1 : Composition chimique moyenne des vins rouges et rosés.

	Vin rouge	Vin rosé
Catégorie	Valeurs moyennes	Valeurs moyennes
Eau	830–870 g/L	830–880 g/L
Éthanol	110–130 g/L	110–130 g/L
Glycérol	5–15 g/L	5–10 g/L
Acides organiques	4.5–7 g/L	5–8 g/L
Polyphénols totaux	1.5–4 g/L	200–600 mg/L
Tanins	1–3 g/L	50–200 mg/L
Anthocyanes	200–800 mg/L	10–50 mg/L
Catéchines	100–300 mg/L	20–80 mg/L
Métaux (Fe / Cu)	0–10 mg/L / 0–1 mg/L	0–5 mg/L / 0–0.5 mg/L
Métaux (K / Ca / Mg)	600–1200 mg/L / 60–120 mg/L / 80–150 mg/L	500–1000 mg/L / 50–120 mg/L / 60–120 mg/L
SO ₂ total (limite légale maximale 150mg/L ¹⁰)	0–150 mg/L	0–200 mg/L

Parmi ces composés, trois familles chimiques sont détectées par la voltamétrie cyclique, correspondant aux espèces impliquées dans le transfert d'électrons^{9,8,12,47} : les polyphénols oxydables, les composés soufrés à caractère réducteur et les espèces métalliques.

1.2.2. Polyphénols oxydables du vin : caractéristiques structurales et organisation des familles

La première catégorie d'espèces électroactives sont les polyphénols. Ce groupe se répart principalement en deux grandes familles : les anthocyanes et les tannins, eux-mêmes divisés en plusieurs sous-familles¹³.

Les tannins sont classés en quatre grandes familles : les gallotannins, les ellagitannins, les tannins complexes et les tannins condensés. Les deux premiers sont formés autour d'un sucre, tandis que les tannins complexes et condensés reposent sur un noyau flavylum^{13,6}. Les anthocyanes, quant à elles, peuvent être simples, polymérisées ou dérivées et possèdent également un noyau flavylum^{14,13,15}.

Le flavylum est composé de 3 noyaux A, B, C (figure 2). Sur cette molécule, le noyau B est le plus sensible à l'oxydation, car le flavylum possède un système aromatique étendu mais non uniformément réparti. Ce qui entraîne une densité électronique plus faible sur le noyau B, le rendant plus réactif vis-à-vis des processus redox^{16,24}.

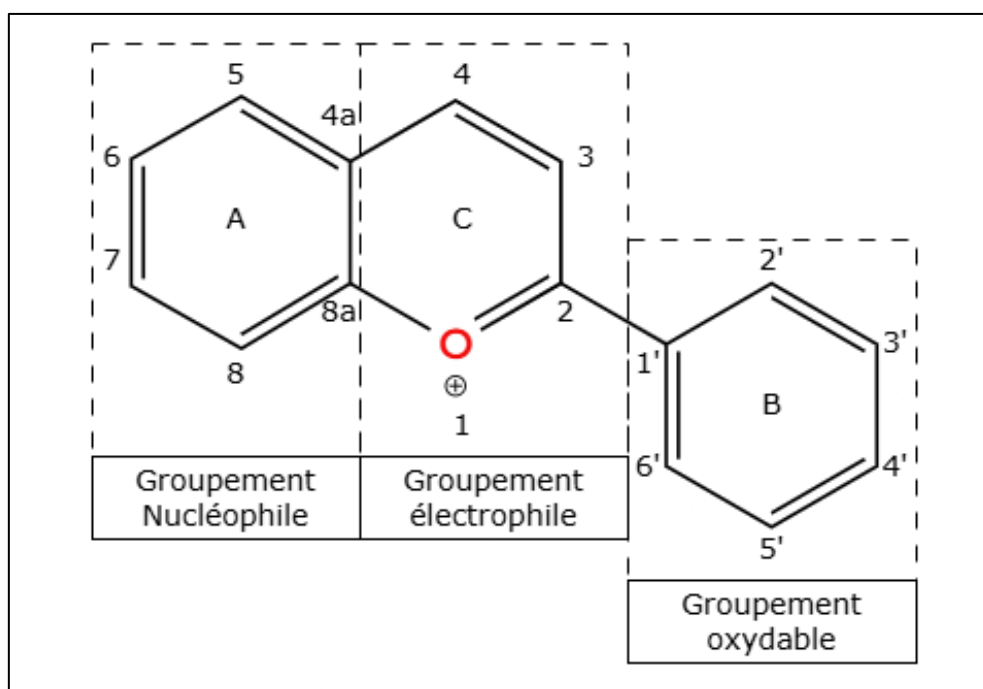


Figure 2 : Noyau flavylum et ses trois sous-noyaux A, B, C^{16,18,24}.

1.2.3. Composés soufrés réducteurs : composition et principales sous-familles

La deuxième classe d'espèces électroactives est les composés soufrés réducteurs, dont le SO₂ en solution, qui se trouve sous plusieurs formes, soit libre, soit actif, soit combiné. Le dioxyde de soufre libre se trouve dans le vin et le moût sous les formes suivantes : SO₂¹⁹ et HSO₃⁻. Le dioxyde de soufre dans sa forme active est sa forme moléculaire (H₂SO₃). Le SO₂ combiné (SO₃²⁻) est la

fraction du dioxyde de soufre qui a réagi avec les composés du vin (éthanal, sucres, polyphénols)^{21,43}.

Le SO₂ joue plusieurs rôles : piègeur de quinones²² et réducteur du peroxyde d'hydrogène, renforçant sa fonction antioxydante²³. Le SO₂ total est la somme des 3 formes de SO₂ trouvées dans le vin. Ces 3 formes sont en équilibre dans le vin, équilibre qui est fonction du pH, de la température et des réactions des composés soufrés. En voltamétrie cyclique, les formes libres et actives contribuent au signal électrochimique en l'augmentant^{24,25,21,26}.

1.2.4. Espèces métalliques redox-actives du vin : organisation des familles

La troisième sorte d'espèces électroactives joue un rôle déterminant : les métaux de transition. Les espèces métalliques redox-actives sont principalement le fer et le cuivre²⁷. De nombreuses autres espèces sont présentes, mais en quantité trop faible pour avoir un impact significatif sur le potentiel redox détecté²³.

Pour interpréter correctement l'impact de ces catégories, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'oxydation auxquels ces composés participent.

2.2. Processus d'oxydation du vin

2.2.1. Phénomène d'oxydo-réduction

Les réactions redox jouent un rôle déterminant dans l'évolution aromatique et la stabilité du vin. Lors de la récolte, le moût présente une forte sensibilité à l'oxydation, tandis que le vin subit des processus oxydatifs continus au cours de son évolution, depuis l'élevage jusqu'en bouteille. Si l'oxydation est une étape importante pour la confection des vins rouges, c'est cependant une épée à double tranchant : bien maîtrisée, elle enrichit la complexité aromatique^{28,26}, mal contrôlée, elle conduit à des défauts tels que le brunissement ou l'apparition d'odeurs indésirables^{16,5,9,30}.

Les réactions redox et les molécules qui y participent conditionnent la capacité du vin à vieillir et à développer ses arômes lors de la vinification, de l'élevage et en bouteille^{22,31,28}.

2.2.2. Les voies oxydatives du vin

La littérature distingue trois mécanismes d'oxydation du vin : enzymatique, microbiologique et chimique. La voie enzymatique se déroule majoritairement à la récolte et elle explique principalement la sensibilité des moûts. Les enzymes polyphénol-oxydases (PPO), laccases et peroxydases²² catalysent l'oxydation des catéchols et des acides hydroxycinnamoyltartariques en quinones³². Ces quinones, très réactives, alimentent les réactions d'oxydation et de brunissement, amorçant la dégradation oxydative du moût⁹.

La voie microbiologique intervient principalement durant la fermentation et l'élevage. Les levures consomment l'oxygène dissous et produisent divers métabolites dont certains composés lipidiques

réducteurs³³. Lors de l'élevage sur lies (levures mortes et débris cellulaires), les levures mortes libèrent des molécules capables de moduler l'état redox du vin^{34,32}. Les lies constituent un milieu réducteur mais également producteur d'espèces réactives de l'oxygène (ROS)^{34,32} qui participent aux réactions d'oxydation⁹.

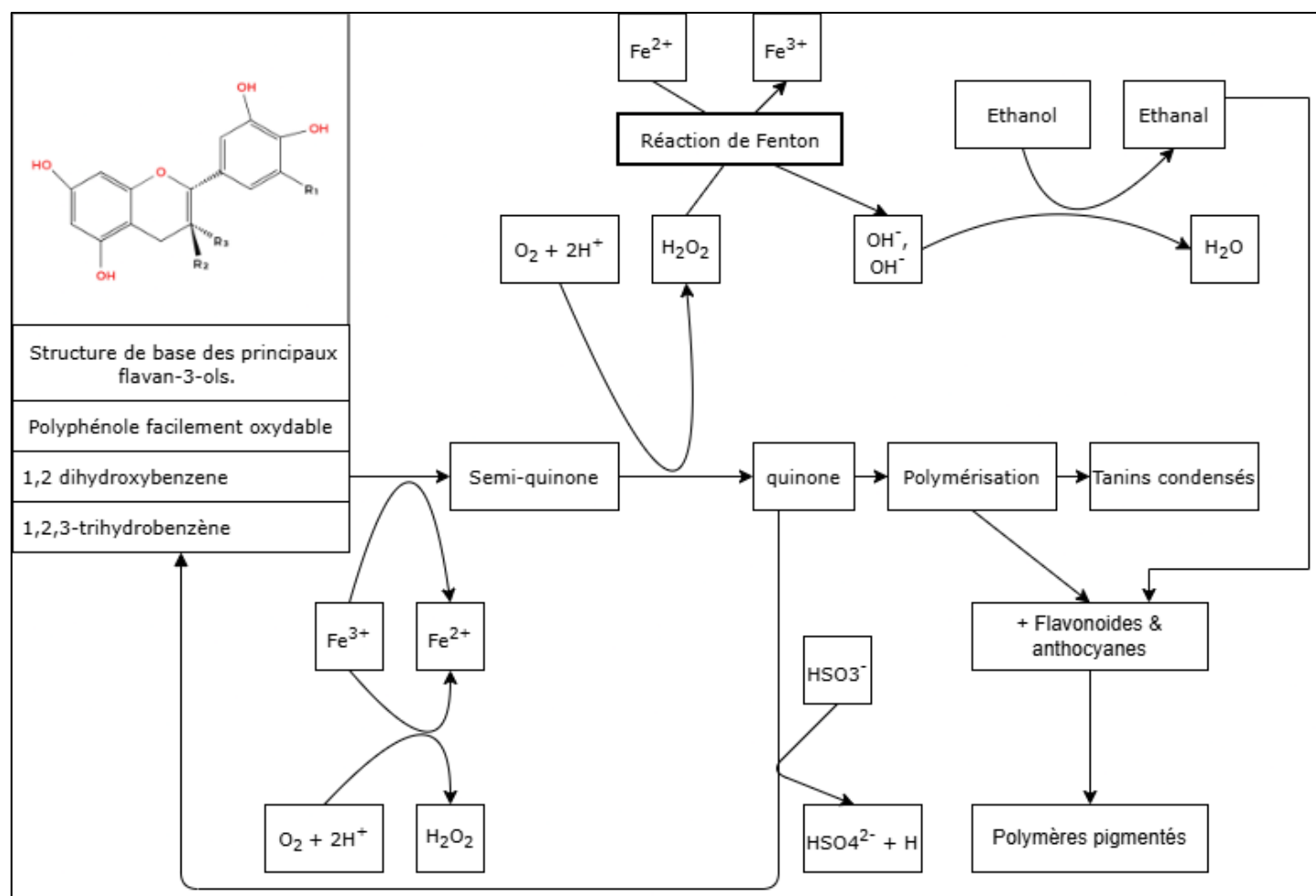


Figure 3 : Résumé des réactions chimiques d'oxydation dans le vin^{9,22,26,35,36,37,38}.

La voie chimique regroupe l'ensemble des réactions d'oxydation impliquant polyphénols, métaux et oxygène. Elle sera favorisée par la présence de composés facilement oxydables comme les polyphénols contenant des unités de 1,2,3-trihydroxybenzène et de 1,2-dihydroxybenzène et qui forment, avec le fer, des complexes mono-, di-, tri-nucléaires, dont le ratio fer/polyphénol dépend du pH^{39,40}.

Ces polyphénols s'oxydent d'abord en semi-quinones, sous l'action catalytique des métaux, puis en quinones par l'action de l'oxygène⁴¹. Les semi-quinones amènent du peroxyde d'hydrogène qui, en présence de Fe²⁺, mène à la réaction de Fenton, ce qui a pour produit des radicaux hydroxyles très réactifs avec de nombreux composés du vin^{22,36,35}.

Ces réactions amènent de nouveaux composés qui contribuent à l'évolution du vin et peuvent entraîner des faux goûts et un brunissement. Les radicaux d'hydroxyle vont réagir avec l'alcool, les acides, les sucres.

2.2.3. Conclusion de la section processus d'oxydation du vin

Les réactions d'oxydation du vin reposent sur une succession de transformations chimiques, formation de semi-quinones, production de quinones, réactions de type Fenton, polymérisations, qui modifient progressivement la composition du milieu. Parmi les trois voies oxydatives décrites dans la littérature, seule la voie chimique est directement observable en voltamétrie cyclique, car elle implique des transferts d'électrons mesurables. Le voltammogramme reflète ainsi un état redox global, façonné par l'ensemble de ces processus.

Pour appréhender l'évolution temporelle du signal, l'analyse des transformations chimiques des tannins et des anthocyanes s'impose.

2.3. Evolution des molécules impactant la réponse électrochimique

3.2.1. Dynamiques d'évolution des anthocyanes et modifications structurales

Les anthocyanes, composés qui donnent la couleur rouge au vin, sont sensibles à l'oxydation comme il est observable sur la figure 3. À la récolte, plusieurs sous-espèces d'anthocyanes sont extraites de la peau des raisins noirs et plus précisément des cellules hypodermiques à paroi épaisse¹⁶. Ces sous-espèces sont impliquées dans de nombreuses réactions lors du vieillissement, ce qui influence le comportement de la couleur du vin^{42,24,5}. Ces réactions peuvent être rangées en trois catégories : les réactions primaires, les réactions secondaires et les réactions tertiaires^{28,43}.

Les réactions primaires sont mises en place dès l'extraction et ne nécessitent aucun intermédiaire. Elles regroupent :

- La décoloration des pigments par hydratation ou interaction avec le SO_2 ⁴², empêchant leur polymérisation avec d'autres anthocyanes ou tannins¹⁶.
- La copigmentation (intra ou intermoléculaire²⁴) formant des complexes réversibles non covalents responsables d'hyperchromie et de bathochromie et donnant des teintes bleutées ou violettes⁴².
- L'effet du pH : les espèces des anthocyanes sont pH-dépendantes. Les espèces présentes à pH acide sont celles donnant la couleur rouge. En montant dans le pH, l'intensité colorante diminue, la couleur passe du violet au bleu au vert à pH basique^{42,16}.

La réaction secondaire nécessite un autre composé du vin et est mise en place pendant la fermentation ou au début de l'élevage.

- La polymérisation avec des tannins, comme montré sur la figure 3, qui entraîne l'apparition de pigments rouge brique/brun plus stables^{44,22}.
- La formation de dérivés anthocyanes-flavanol, directs ou éthylés, responsables de teintes violet/rouge-violacé⁴².
- L'oxydation des pigments entraîne soit leur stabilité, soit leur brunissement²⁸.

Les réactions tertiaires sont des processus complexes en plusieurs étapes, considérés comme des marqueurs d'évolution. Elles incluent la cycloaddition qui conduit à la formation des pyranoanthocyanines (vitisine A/B), de pinotine A et de leurs dérivés²⁸. Une autre famille majeure de polyphénols, les tannins, suit également des mécanismes d'évolution complexes influençant leur réactivité électrochimique.

3.2.2. Évolution et modifications structurales des tannins

L'évolution des tannins au cours du vieillissement résulte principalement de deux mécanismes : l'oxydation et l'addition nucléophile. Ces réactions mènent à la condensation directe ou indirecte des polyphénols^{22,41}, modifiant progressivement leur structure et leur réactivité.

Les deux types de polymérisation auxquels les quinones peuvent participer¹⁶ sont :

- Une polymérisation oxydative désordonnée sur le cycle B du noyau flavylum.
- Une addition nucléophile sur le cycle C.

L'addition nucléophile se produit lorsque la quinone se réarrange pour donner un carbocation en C4 (figure 2), qui devient un site électrophile pouvant subir une attaque nucléophile, notamment par un autre polyphénol. Cela mène à une réaction de type B ou A.

- Les liaisons de type B se forment entre le carbone C4 de l'unité 1 et le carbone C6 ou C8 de l'unité 2¹⁶.
- Les liaisons de type A associent une liaison B à une liaison éther supplémentaire entre C2 de l'unité 1 et C5 ou C7 de l'unité 2^{16,24, 43,45}.

Les liaisons B sont réversibles en conditions acides et anaérobies (pH 3,2–4,5), tandis que les liaisons A sont stables et non dépolymérisables^{16,24, 43}.

Les noyaux flavylum peuvent se lier avec de nombreux autres composés (acétaldéhyde, acide acétoacétique, tannins du bois)⁴⁵. Ils peuvent aussi effectuer des interactions non covalentes (liaison hydrogène, interaction hydrophobe, structure colloïdale), formant de nouvelles molécules qui, à leur tour, peuvent entrer dans les jeux de condensation et d'interaction^{9,45}.

Cette polymérisation peut mener à la précipitation des tannins lorsque leur taille dépasse environ 20 unités de flavanols (7000 Da), ou à la formation de tannins complexes comme les tannins couronnes¹⁶. Ces transformations stabilisent progressivement les tannins dans le temps, diminuant leur contribution au courant perçu en voltamétrie cyclique⁴³. En résumé, l'évolution du vin au cours du temps dépend étroitement de la transformation progressive des anthocyanes et des polyphénols.

3.2.3. Evolution des composés aromatiques du vin

La stabilité aromatique et la garde du vin sont directement liées à la composition initiale du vin et à son évolution⁴³. Comme montré précédemment, le vieillissement entraîne une stabilisation des anthocyanes et des tannins, ce qui augmente l'énergie libre de Gibbs nécessaire à leur oxydation, les rendant moins réactifs. L'oxydation entraîne la polymérisation des tannins et des anthocyanes facilement oxydables, réduisant leur sensibilité à l'oxydation.

Ces composés jouent le rôle de tampon d'oxydation : en s'oxydant préférentiellement, ils limitent la dégradation des composés d'intérêt du vin^{8, 9,47}. Une fois polymérisés, les polyphénols deviennent plus stables et cessent d'être les premiers oxydés, permettant l'oxydation des composés qu'ils protégeaient^{8,13,25, 9,31}.

En cuverie, l'apport d'oxygène entraîne une oxydation bénéfique à certaines propriétés sensorielles (comme l'abaissement de l'astringence, le développement du bouquet fruité), mais diminue la capacité tampon face à l'oxydation du vin^{48,26,16}.

En bouteille, cette oxydation secondaire peut contribuer à l'expression aromatique typique des vins âgés, mais aussi engendrer des dégradations aromatiques du goût^{9,30,28,43}.

C'est dans cet équilibre que se jouent l'oxygénation en cuverie et le vieillissement en bouteille. Pour comprendre plus finement ces phénomènes, il est intéressant d'examiner l'évolution quantitative des composés impliqués dans ces processus.

2.4. Evolution quantitative des composés du vin au cours du temps

L'évolution des espèces a été évoquée qualitativement et, pour aller plus loin, la quantification de leur transformation se révèle pertinente. Étant donné que les polyphénols sont les principaux contributeurs du signal voltamétrique, leur dynamique d'oxydation sera examinée.

La littérature montre que les polyphénols simples décroissent linéairement au cours du temps sous l'effet de l'oxydation et que cette diminution est proportionnelle à leur concentration initiale en solution^{42,49}. De plus, les cinétiques d'oxydation dépendent de la matrice du vin, de la température et des conditions de stockage^{42,49}. Malgré cette variabilité, l'ensemble des polyphénols suit une tendance commune : diminution progressive des concentrations et

complexification structurale^{9,10,13} liée aux réarrangements internes et à l'apport continu mais faible en oxygène^{25,28,43,56}.

Cet oxygène provient à la fois des opérations en cuve et du transfert diffusif à travers le bouchon après la mise en bouteille. Ce flux diffusif, dépendant de la taille et de la composition du bouchon, est généralement compris entre 5×10^{-16} et $4 \times 10^{-12} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ⁵⁰. Les vins diffèrent également dans leur capacité d'absorption car les vins rouges, plus riches en polyphénols, consomment l'oxygène plus rapidement que les vins blancs⁵¹.

Ces transformations, diminution et réarrangement modifient directement le signal voltamétrique. La perte des polyphénols monomères entraîne une diminution globale de l'intensité du courant perçu lors d'une analyse par voltamétrie cyclique⁵². Cette diminution est particulièrement marquée dans la zone des faibles potentiels (0,2–0,5 V), tandis que les signaux associés aux potentiels plus élevés (0,5–1,1 V) diminuent plus lentement⁵³.

Parallèlement, la condensation et la polymérisation rendent les polyphénols moins oxydables¹⁶, nécessitant des potentiels plus élevés pour provoquer un transfert d'électrons^{9,10,13,25,31}. Plusieurs auteurs soulignent que ce déplacement des potentiels peut rendre certaines espèces indétectables dans les fenêtres de potentiel usuelles en voltamétrie cyclique œnologique^{18,21,27,55}, ce qui contribue aussi à l'abaissement progressif de l'intensité du courant perçu^{56,57}.

En résumé, les anthocyanes et les tannins subissent, au cours du vieillissement du vin, des transformations structurales, qui modifient leur réactivité électrochimique et, par conséquent, le courant perçu^{13–15,24,31,43,44}. Ces évolutions réduisent la proportion d'espèces facilement oxydables et déplacent leurs potentiels d'oxydation vers des valeurs plus élevées, faisant de la voltamétrie cyclique un indicateur dynamique de l'évolution chimique du vin.

2.5. Voltamétrie cyclique : principes, paramètres et interprétation

Après avoir présenté la composition interne du vin, les fondements de la voltamétrie cyclique sont introduits. En particulier la voie chimique, qui est directement observable en voltamétrie cyclique grâce à des transferts d'électrons mesurables^{57,58}.

La voltamétrie est une technique d'électrochimie où le courant est mesuré comme étant une variation du potentiel appliqué à une phase. Selon le mode d'application du potentiel, la voltamétrie est dite linéaire pour un balayage linéaire et pulsée lorsque le potentiel est appliqué par paliers⁵⁸.

Dans le cas spécifique de la voltamétrie cyclique, le potentiel est balayé de manière linéaire entre une valeur initiale (E_i) et une valeur finale (E_f) avant de revenir au point de départ, formant le cycle complet. Ce balayage, qui évolue en pic, est illustré à la figure 4. Le potentiel appliqué induit

des réactions redox des espèces électroactives présentes en solution. Ces réactions génèrent un courant qui est mesuré en fonction du potentiel et qui produit un voltammogramme^{26,58}.

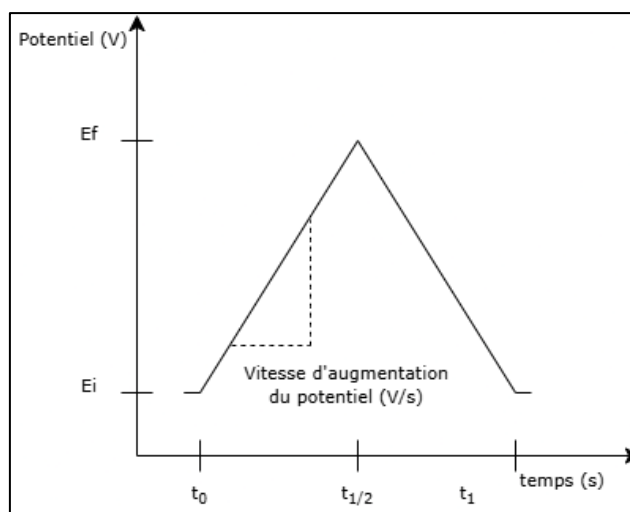


Figure 4: Variation temporelle du potentiel d'une mesure en voltamétrie cyclique⁵⁸.

Le courant mesuré est proportionnel aux espèces électroactives présentes en solution (couples redox)⁶¹, car la charge transférée à la surface de l'électrode reflète la quantité de matière oxydée ou réduite. Ainsi, l'intensité observée constitue un indicateur de l'activité électrochimique des molécules impliquées⁶².

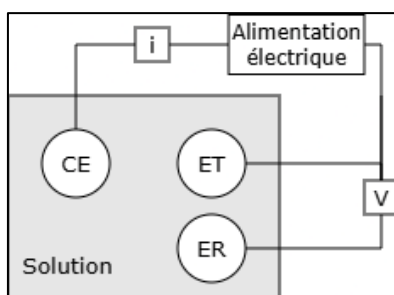


Figure 5 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

Un voltamètre comprend une alimentation électrique associée à un circuit immergé dans la solution comme montré sur la figure 5. Le circuit immergé est composé de trois électrodes : l'électrode de référence (ER), la contre-électrode (CE), l'électrode de travail (ET). L'électrode de référence permet de fournir un potentiel stable, l'électrode de travail offre la surface réactive des processus électrochimiques, tandis que la contre-électrode complète le circuit. L'ensemble fonctionne grâce à une alimentation électrique imposant une tension (V) et enregistrant le courant (i).

2.5.1. Expression thermodynamique du potentiel électrochimique à circuit ouvert

Dans le circuit montré ci-dessus, même en l'absence de courant, un potentiel d'équilibre existe déjà à l'interface électrode-solution⁵⁸. Ce potentiel d'équilibre reflète l'état thermodynamique du

couple redox considéré et correspond à la différence d'énergie libre entre les formes oxydées et réduites, telle que décrites par les équations 1 et 2.

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \text{ Eq. 1}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \text{ Eq. 2}$$

Où E^0 représente le potentiel standard, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température et Q le quotient réactionnel. Cette relation décrit la favorabilité thermodynamique de la réaction, mais elle ne renseigne pas sur la vitesse du transfert d'électrons.

Quand le système se trouve à l'équilibre thermodynamique, l'expression de l'énergie libre se simplifie alors pour conduire à l'équation de Nernst (Eq. 3)^{63,58}. Cette équation décrit le potentiel perçu par l'électrode en fonction des activités à l'équilibre des formes oxydée et réduite^{63,58}.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[C_{red}]}{[C_{ox}]} \right) \text{ Eq. 3}$$

Dans cette relation, E^0 correspond au potentiel standard du couple redox, n au nombre d'électrons échangés, F à la constante de Faraday, R à la constante des gaz parfaits et T à la température. Le terme $[C_{red}]/[C_{ox}]$ exprime le rapport des activités des formes réduites et oxydées du couple, qui gouverne la position de l'équilibre redox.

2.5.2. Modèle de Randles : représentation électrique des processus électrochimiques

Lors d'une analyse voltamétrique, l'application d'un potentiel impose au système un nouvel état d'équilibre électrochimique⁶¹. À chaque valeur de potentiel imposée, un nouvel équilibre électrochimique est défini, auquel les couples redox répondent en cédant ou en captant des électrons afin de tendre vers cet équilibre^{58,63,64,65}. Le courant observé en voltamétrie cyclique provient directement de ce processus de rééquilibrage^{66,67}.

À partir de ce moment-là, le système sort de l'état d'équilibre thermodynamique et bascule dans un système dynamique. Ce changement de système entraîne l'apparition de quatre phénomènes :

- La résistance au transfert de charge (R_{ct}). Cela montre la difficulté qu'ont les électrons pour passer de la molécule à l'électrode. Cette résistance dépend de la nature de l'électrode, de la structure des molécules en solution et de la cinétique interfaciale^{66,67}.
- Formation/relaxation d'une double couche électrique (C_{dl}). Cette couche reflète l'accumulation de charges à l'interface électrode/solution et forme un condensateur naturel^{68,69}.

- Diffusion des espèces vers/depuis l'électrode (W). Comme seules les molécules atteignant la surface peuvent échanger leurs électrons, la diffusion constitue un facteur limitant⁷⁰. Ce phénomène est influencé par la convection, la viscosité et la mobilité ionique⁵⁸.
- Résistance ohmique de la solution (R_s). La conductivité de la solution varie selon la concentration en électrolyte support, la géométrie de la cellule et la nature des ions présents^{71,72}.

Le courant enregistré, dû à cette modification de potentiel, passe par l'ensemble des éléments qui sont repris dans le circuit équivalent de Randles^{70,71,73,74,75,76}. Ce circuit électrique modélise le courant électrochimique interne de la solution, lequel vient fermer la boucle du circuit électrique immergé (voir figure 5) de l'appareil.

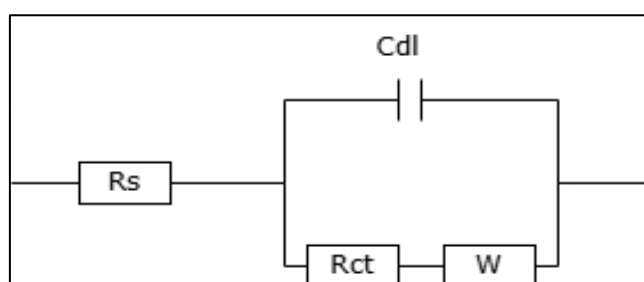


Figure 6 : Circuit équivalent de Randles. R_s : résistance de la solution, R_{ct} : résistance du transfert de charge, C_{dl} : capacité de la double couche, W : résistance au transport de masse.

À partir de ce modèle, trois équations dynamiques sont obtenues (annexe 3). Ces équations expriment le courant en fonction de l'élément du circuit de Randles qui devient limitant⁵⁸. Ce comportement dépend lui-même de la cinétique du transfert d'électrons :

- L'équation de Randles-Ševčík correspond à une cinétique rapide, où la réaction reste en régime réversible et le courant est limité par la diffusion (élément Warburg).
- L'équation de Laviron décrit une cinétique modérément lente : la réaction devient quasi-irréversible et la résistance de transfert de charge (R_{ct}) devient le paramètre limitant.
- L'équation de Butler-Volmer s'applique aux cinétiques lentes, caractéristiques d'un régime irréversible où R_{ct} domine totalement.

Ces équations sont utilisées pour évaluer de nouveaux types d'électrodes ou caractériser la cinétique de l'échange d'une molécule^{69,71,78,74,75}. Cette caractérisation est possible car différents paramètres physico-chimiques clés sont extraits de ces équations, comme le nombre d'électrons échangés^{4,16,45}, le ratio électron/proton, le coefficient de diffusion⁹ ou la constante de vitesse apparente^{47,48}.

2.5.3. Comportements réversibles et irréversibles en voltamétrie.

Les cinétiques d'échange d'électrons évoquées pour le circuit de Randles ci-dessus permettent de se renseigner sur la réversibilité électrochimique du système⁷⁸ : une cinétique rapide indique un régime réversible, tandis que des cinétiques modérément lentes ou lentes correspondent respectivement à des régimes quasi irréversibles ou irréversibles.

La réversibilité désigne un régime où la cinétique de transfert d'électrons est suffisamment rapide pour que la surface de l'électrode reste en quasi-équilibre à tout moment du balayage de potentiel. À l'inverse, l'irréversibilité désigne un régime où la cinétique de transfert d'électrons devient limitante, de sorte que la réaction ne parvient plus à suivre le potentiel appliqué, les pics se déplacent et la réponse voltamétrique dépend de la vitesse de balayage de potentiel.

Dans une solution simple contenant un seul couple redox, la réaction d'échange d'électrons est réversible : le signal est net, symétrique, peu étalé, caractérisé par deux pics distincts correspondant aux processus d'oxydation et de réduction⁵, comme le montre la courbe (a) sur la figure 7.

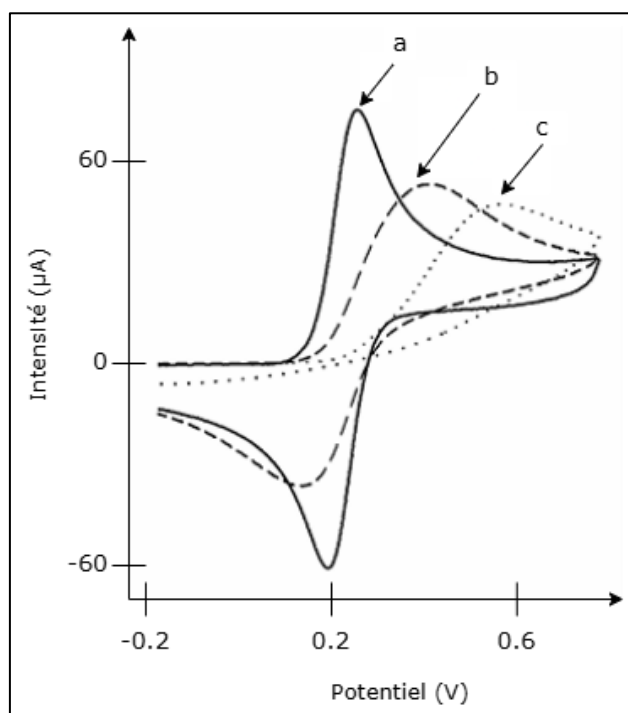


Figure 7 : Comparaison des profils voltamétriques pour des systèmes : réversible (a), quasi-irréversible (b) et irréversible (c)⁵⁸.

Concernant les matrices complexes comme le vin, les cinétiques sont lentes et majoritairement irréversibles^{18,66}. Cette irréversibilité découle notamment de la teneur en polyphénols et de leur complexité structurale, facteurs qui augmentent la résistance aux transferts de charge (R_{ct}) en raison de leurs réarrangements structuraux lents^{18,66}.

En cas d'irréversibilité, les pics voltamétriques deviennent étalés, moins définis, avec un décalage du pic d'apparition des composés⁵, comme le montrent les courbes (b) et (c) de la figure 4. Cependant, dans les mêmes solutions, les pics d'apparition réagissent à des potentiels similaires^{21,58}.

2.5.4. Interférences électrochimiques et restrictions méthodologiques de la voltamétrie cyclique

En plus de la cinétique lente, les milieux complexes comme le vin sont sujets à d'autres phénomènes augmentant l'irréversibilité de la réaction et perturbant la cinétique du signal perçu.

Les molécules impliquées dans le transfert d'électrons sont souvent couplées à d'autres réactions annexes entraînant une cinétique non réversible⁵⁸ et donc une réponse voltamétrique électrochimiquement irréversible⁷⁹. Dans les solutions complexes comme le vin, ces différentes réactions peuvent se produire en même temps⁵⁸. Les différentes interactions annexes sont :

- Un transfert réversible d'électrons suivi d'une réaction chimique réversible ou irréversible.
- Une réaction chimique précédant un processus de transfert réversible d'électrons.
- Un processus de transfert multiple d'électrons avec une étape intermédiaire réversible ou irréversible^{27,58}.

À cela s'ajoutent d'autres perturbations du signal, comme l'adsorption de certaines molécules sur la surface de l'électrode de travail, ce qui augmente la capacité de la double couche (Cdl)^{80,81}. Face à ces différentes sources d'altération du signal, plusieurs stratégies expérimentales ont été développées pour améliorer la qualité des voltammogrammes.

2.5.5. Méthodes d'atténuation des interférences et d'amélioration du signal voltamétrique

Pour contrer l'impact de ces interférences, plusieurs actions peuvent être mises en place :

- Le nettoyage systématique de l'électrode entre deux cycles permet de réduire son encrassement, ce qui permet d'être répétable⁸⁰.
- La mise en mouvement de l'électrode de travail limite les contraintes diffusives en renouvelant la couche de diffusion, diminuant fortement l'influence de l'impédance de Warburg (W)⁶¹, ce qui contribue à stabiliser la réponse voltamétrique et à réduire les variations du potentiel et de l'intensité des pics^{84,85}.
- Différents matériaux sont possibles : métaux^{71,86}, carbones^{58,69}, enzymes^{73,87}, chacun présentant des propriétés particulières. Ces matériaux permettent de réduire certains effets indésirables comme l'adsorption, ou d'obtenir des interactions spécifiques avec certains composés^{58,69,73}.

- Il est aussi possible de modifier la géométrie de l'électrode pour améliorer le signal perçu⁸⁸. Cela est peu réalisé dans les analyses par voltamétrie cyclique sur vin.

Dans le cadre de la recherche sur le vin, des électrodes reposant sur des nouveaux matériaux, ou des géométries spécifiques sont développées^{58,69,73}. Toutefois, leur validation pour des analyses quantitatives du vin reste limitée et leur usage vise surtout à accroître la sensibilité aux différents composés du milieu^{58,69,73}.

Les électrodes plus conventionnelles comme l'or ou le diamant dopé au bore (BDD)⁸⁹ sont privilégiées lorsque l'objectif est d'étudier les vins plutôt que les propriétés intrinsèques de l'électrode^{21,58}.

Une fois ces paramètres maîtrisés, l'analyse peut se focaliser sur l'influence propre des différentes espèces chimiques du vin, dont les réactions électrochimiques structurent directement l'architecture du voltammogramme.

2.5.6. Influence des espèces chimiques sur l'architecture du voltammogramme.

Les voltammogrammes obtenus lors de l'analyse des vins résultent des réactions des composés œnologiques soumis à une variation de potentiel^{92,64}. Ces espèces réagissent différemment selon leur nature chimique et structurent ainsi la forme globale du signal^{90,47}. Plusieurs informations peuvent être extraites de ces graphiques : en voltamétrie cyclique, dans des conditions d'analyse similaires, une même molécule réagit toujours à un potentiel caractéristique^{90,47}. Toutefois, au sein d'une même famille chimique, toutes les molécules ne présentent pas exactement le même potentiel de réaction, ce qui contribue à la complexité et à la superposition des signaux observés²⁵.

Le potentiel nécessaire pour entraîner un échange d'électrons avec un polyphénol augmente avec son degré de polymérisation: plus un polyphénol est polymérisé, plus le polyphénol est stable, plus le potentiel de réaction est élevé^{8,9,47}.

La grande diversité structurale des polyphénols implique une large gamme de potentiels d'oxydation, à laquelle s'ajoutent les contributions d'autres familles moléculaires^{27,64}. Ces superpositions entraînent des chevauchements de pics conduisant à l'apparition d'une courbe continue^{40,53}.

L'ensemble de ces réactions produit un voltammogramme continu, dont les variations reflètent la composition interne du vin¹⁸. Les zones de potentiels d'oxydation de composés du vin sont reprises dans le tableau 2^{92,64,93}.

Tableau 2 : Classification des monomères de polyphénols du vin selon leurs potentiels d'oxydation.

	Zone de Potentiel		
	0,2-0,5 V	0,5-0,75 V	0,75-1,1 V
Polyphénols	Acide Gallique	Catéchine	Acide Coumarique
	Acide Caféique	Acide Ellagique	Acide Gallique (2ème pic)
	Acide Ascorbique	Acide Férulique	Épicatéchine (2ème pic)
	Épicatéchine	Acide Syringique	Acide Coutarique
	Acide Caftarique	Resvératrol	Acide Vinylique
	Quercétine	Malvidine	Taxifoline
	Lutéoline	Acide Syringic	Apigénine
	Kaempférol	Isorhamnétine	
		Myricétine	

2.5.7. Extraction des indices voltamétriques et des descripteurs qualitatifs du voltammogramme

A la suite d'une analyse par voltamétrie cyclique, des voltammogrammes sont obtenus. De ces courbes, un ensemble structuré d'informations qualitatives et quantitatives peut être extrait. L'interprétation des axes du voltammogramme est donnée par la figure 8 :

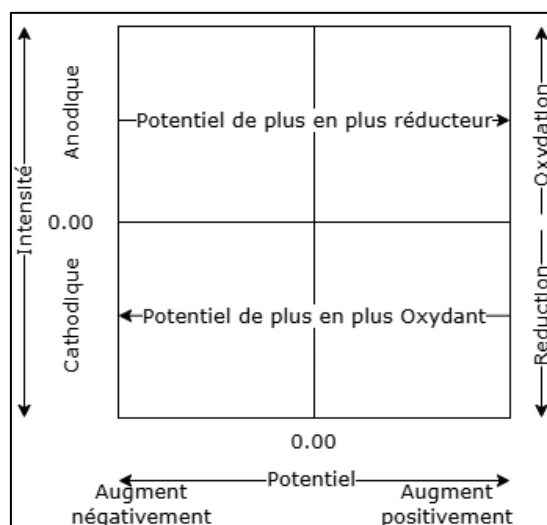


Figure 8 : Lecture des axes d'un voltammogramme : orientation du potentiel (réduction/oxydation) et réponse en courant (anodique/cathodique).

Les paramètres qualitatifs comprennent le potentiel de pic (E_p), l'intensité de pic (I_p), ainsi que la morphologie de la courbe de courant et ses dérivées. Le potentiel E_p constitue un indicateur direct de la facilité d'oxydation des composés (tableau 2), tandis que l'intensité I_p renseigne sur la quantité de matière oxydée au potentiel considéré.

Pour la partie quantitative, le courant est normalisé par la surface active afin de permettre la comparaison inter-électrodes et un indice global d'oxydabilité (IGO), développé par le laboratoire Excell⁵³, en est dérivé. À partir de cette courbe normalisée, l'IGO est calculé par intégration entre 0,2 et 1,1 V, tandis que l'indice a pour unité la charge surfacique (C/cm²). Cet indice est subdivisé en sous-zones d'intégration de potentiel correspondant aux zones de réaction de certaines espèces, comme montré au tableau 2:

- Entre 0,2-0,5 V de potentiel, ce sont les molécules facilement oxydables qui vont produire le courant (IGO1).
- Entre 0,5-0,75 V, ce sont les couples redox moyennement oxydables (IGO2).
- Entre 0,75-1,1 V, ce sont les composés difficilement oxydables qui produisent le courant (IGO3).

Les différentes informations sont reprises sur la figure 9 :

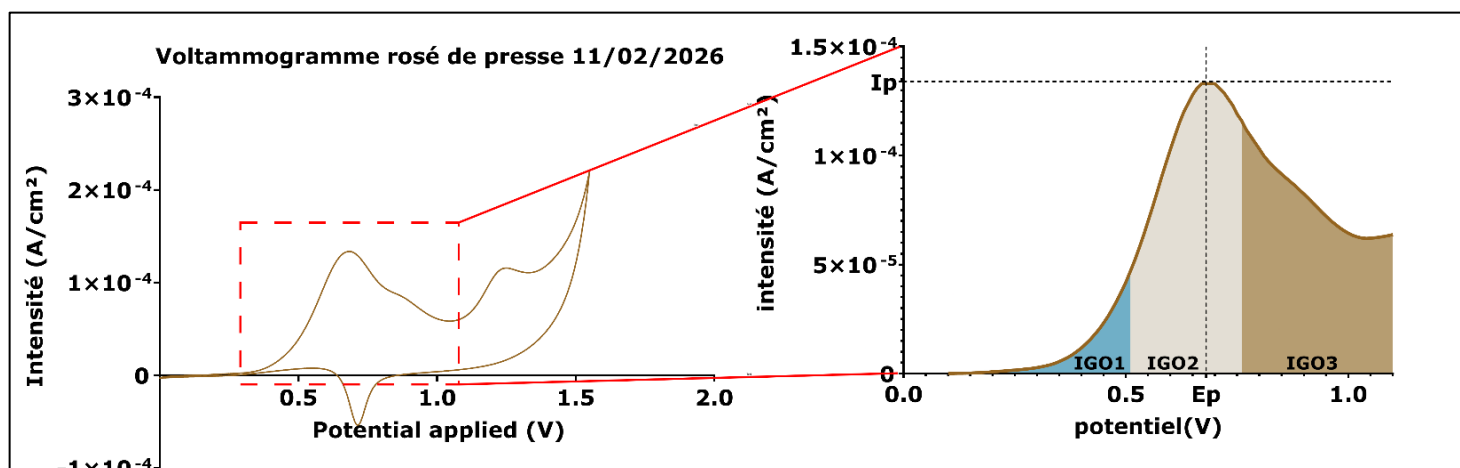


Figure 9 : Analyse structurée d'un voltammogramme : identification du pic anodique (E_p , I_p) et délimitation des zones d'intégration IGO1, IGO2 et IGO3.

L'évolution interne de l'IGO est caractérisée en quantifiant les écarts entre IGO2 et IGO1 ainsi qu'entre IGO3 et IGO2, obtenus en soustrayant l'IGO1 à IGO2 et l'IGO2 à IGO3. Ils constituent des indicateurs sensibles de la redistribution des espèces oxydables au cours du temps.

2.5.8. Synthèse des principes, paramètres et interprétation de la voltamétrie cyclique

En résumé, dans une matrice simple, les phénomènes de transfert de charge, de diffusion et de capacité interfaciale peuvent être décrits de manière robuste par le modèle de Randles (figure 6).

Cependant, dans le vin, la complexité chimique, l'adsorption, les réactions couplées et les phénomènes diffusifs modifient profondément la forme du voltammogramme qui devient le reflet d'un comportement collectif des espèces électrochimiques plutôt que d'une molécule isolée⁵³.

Ainsi, la voltamétrie cyclique, associée à des analyses physico-chimiques, permet de caractériser le comportement électrochimique d'un milieu en suivant la réponse du courant aux variations de potentiel.

2.6. Conclusions

L'analyse de la littérature montre que la voltamétrie cyclique constitue un outil pertinent pour étudier le comportement redox du vin, mais que son interprétation est rendue complexe par la nature même de cette matrice.

Les principales espèces électroactives (polyphénols, SO_2 et métaux) réagissent selon des mécanismes d'oxydation bien documentés, dont les produits (quinones, radicaux, polymères) influencent l'évolution du potentiel redox du vin.

Les transformations structurales des anthocyanes et des tannins au cours du vieillissement réduisent progressivement leur réactivité, ce qui se reflète dans les variations du signal voltamétrique.

3. Objectifs

Ce travail poursuit deux objectifs principaux.

Le premier objectif est d'assurer le suivi de l'oxydation des vins via leurs voltammogrammes au cours des différentes phases d'élaboration du vin : vinification, élevage et garde. Le suivi de l'oxydation se fait en s'appuyant sur des indices issus des voltammogrammes ainsi que sur des paramètres analytiques œnologiques classiques analysés en routine sur le vin.

Le deuxième objectif vise à développer un indice qui apporte une information additionnelle, plus sensible, plus robuste ou plus discriminante, que les paramètres physico-chimiques classiques et que les indices voltamétriques existants pour caractériser le contact avec l'air du vin et détecter des altérations redox non accessibles par les méthodes analytiques traditionnelles.

4. Matériels et méthodes

La suite du TFE est scindée en deux parties :

- Un suivi de l'évolution du vin au cours des différentes phases d'élaboration.
- Une expérimentation de mise en contact du vin avec l'air.

4.1. Matériels

Ce TFE analyse l'évolution de deux vins du millésime 2025 : un rouge moelleux et un rosé sec. Les deux vins sont tous deux issus exclusivement de Malbec mais élaborés selon deux itinéraires techniques distincts :

- Le vin rouge moelleux est récolté le 19-09-2025, la fermentation alcoolique débute le 20-09-2025 et finit le 08-10-2025, plutôt pour laisser du sucre dans le vin. La fermentation malolactique débute le 15-10-2025 et finit le 02-11-2025, le vin reste en cuve pendant 4 mois.
- Le vin rosé est récolté le 23-09-2025, la fermentation alcoolique débute le 24-09-2025 et finit le 28-10-2025, le vin reste en cuve pendant 4 mois.

Les vins étudiés ont été sélectionnés en raison de la concordance entre leur calendrier de récolte et de mise en bouteille et la période de réalisation du TFE. Le choix s'est d'abord porté sur un rosé, mis en bouteille rapidement, dont il était possible d'échantillonner le moût sans aucun ajout œnologique préalable. Toutefois, les vins rouges constituant l'identité du vignoble cadurcien, un vin rouge moelleux également mis en bouteille durant la période de réalisation du TFE a été également retenu afin de représenter la typicité locale.

4.2. Méthodes

4.2.1. Dispositif d'échantillonnage pour l'étude de l'évolution du vin

Le dispositif d'échantillonnage du suivi de l'évolution du vin consiste en un échantillonnage régulier du vin au cours des trois périodes : moût (A), vin en cuve (B), vin en bouteille (C). La fréquence de cette prise d'échantillonnage est adaptée aux dynamiques attendues :

- Une mesure initiale et unique sur le moût avant l'ajout de levure, cette phase étant très brève (moins de deux jours).
- Un suivi hebdomadaire en cuve après les fermentations, période durant laquelle de nombreuses manipulations ont lieu.
- Un suivi mensuel en bouteille, phase durant laquelle aucune manipulation n'est effectuée et où les évolutions se produisent plus lentement.

Ce choix permet de documenter les variations rapides liées aux manipulations et aux phénomènes redox. Cela permet d'obtenir un calendrier d'échantillonnage (annexe 4) compatible avec les horaires du laboratoire et l'organisation du travail.

4.2.2. Protocole d'exposition contrôlée du vin à l'air

En bouteille, le protocole mis en place vise à quantifier la sensibilité des vins à une exposition contrôlée à l'air. L'approche consiste à soumettre des échantillons de 30 ml de vin à deux facteurs, l'ajout de composés œnologiques et l'exposition à l'air seule.

4.2.2.1. Méthodologie d'ajout contrôlé de composés œnologiques

Afin d'élargir la variabilité redox au sein d'un même vin, quatre modalités d'addition ont été définies : témoin (TE), SO₂ à 5 g/hl (solution aqueuse à 10 % de bisulfite de potassium, Lamothe-Abiet), tannin (TA) à 20 g/hl de softan sweetness (Lamothe-Abiet) et SO₂ (5 g/hl) + TA (20 g/hl). Le SO₂ est prélevé à la micropipette, le tannin est pesé sur balance analytique.

Le SO₂ utilisé dans cette étude provient d'une solution aqueuse à 10 % de bisulfite de potassium (Lamothe-Abiet), identique à celle employée en cuverie par M. Meyan, le vigneron. Afin de garantir la cohérence entre les essais expérimentaux et les pratiques du chai, ce produit a donc été conservé comme référence pour les additions sulfiteuses.

Le tannin Softan Sweetness a été retenu en raison de sa formulation mixte (tanins ellagiques et proanthocyanidiques associés à des polysaccharides), qui permet de moduler la structure phénolique et la dynamique redox du vin sans introduire d'astringence excessive. Son impact modéré mais mesurable sur la couleur et la structure en fait un candidat pertinent pour étudier les variations du signal voltamétrique et des indices IGO dans un protocole où l'effet matrice doit rester dominant.

Les doses retenues correspondent à des pratiques œnologiques réalistes : 5 g/hL de SO₂, soit la dose maximale ajoutée en cuve dans le chai étudié et 20 g/hL de Softan Sweetness, soit la dose minimale recommandée par le fabricant pour obtenir un effet sur vin rouge tout en demeurant compatible avec un vin rosé.

4.2.2.2. Méthodologie d'exposition contrôlée du vin à l'air

Les 4 modalités complètent les deux conditions principales : avec ou sans exposition à l'air. Les temps d'exposition sont fixés à 0, 2 et 5 jours.

Les durées d'exposition de deux et cinq jours ont été retenues afin de garantir une dégradation suffisante du vin au contact de l'air. Cette durée offre également la possibilité de réaliser l'ensemble des analyses complémentaires prévues dans le protocole (voltamétrie, SO₂, couleur, polyphénols) tout en restant compatible avec les jours ouvrables du laboratoire.

Les analyses des jours 0, 2 et 5 ont pour objectif de constituer une base de données permettant d'évaluer la sensibilité des vins à l'air par modèle statistique et d'en obtenir un indice. Le jour zéro est utilisé comme jour témoin, le jour 5 est repris dans les modèles. Le jour 2 permet d'évaluer si l'indice du modèle est capable de discriminer également les points intermédiaires de la cinétique.

4.2.2.3. Mise en place des deux modalités : contact à l'air et ajout de composés

Le croisement des différentes modalités permet d'obtenir le Tableau 3 qui synthétise l'ensemble des conditions expérimentales et des combinaisons de facteurs retenues pour l'analyse.

Tableau 3 : Modalités de l'expérience : Temps d'exposition à l'air, ajout effectué.

Plan d'expérimentation			Ajout			
			Témoin	SO ²	Tannins	SO ² + Tannins
Temps d'exposition	0 jour	Sans contact avec l'air	X	X	X	X
	2 jours	En contact avec l'air	X	X	X	X
		Sans contact avec l'air	X	X	X	X
	5 jours	En contact avec l'air	X	X	X	X
		Sans contact avec l'air	X	X	X	X

Pour le vin/moût témoin, sur toutes les périodes, les mesures de voltamétrie sont réalisées en triplicatas. Pour le vin ayant subi une modification (air ou ajout), les mesures sont réalisées en duplicatas, afin que la totalité des analyses soit réalisable en une seule journée.

Les différentes modalités sont mises en œuvre de la façon suivante : la bouteille est ouverte puis, pour les analyses du jour 0, un volume de 100 mL est prélevé pour chaque modalité. Les composés annexes sont ajoutés, puis le mélange est homogénéisé. Le vin est ensuite versé dans un flacon de 100 ml et fermé en minimisant l'espace de tête.

Pour préparer les analyses des jours 2 et 5, 250 ml de vin sont prélevés à partir d'une bouteille. Ensuite, les additifs sont incorporés et le mélange est homogénéisé. L'ensemble est réparti dans 8 pots de 30 ml (gobelets à médicaments Eco, hauts, 30 ml, transparents), fermés ou ouverts selon la modalité (couvercles pour gobelets à médicaments Eco, blancs). Quatre pots sont réservés aux analyses électrochimiques, les autres aux analyses physicochimiques.

4.2.3. Dispositifs et procédures d'échantillonnage

Le suivi analytique a été structuré pour capturer les moments clés de l'évolution du vin tout au long de son itinéraire technique. Les échantillons proviennent des cuves pour les phases A et B, puis des bouteilles pour la phase C. Les étapes d'échantillonnage sont réalisées de la même manière sur les deux vins.

4.2.3.1. Prélèvements en cuve

Le prélèvement est réalisé via la vanne supérieure de la cuve. Celle-ci est rincée à l'eau puis entrouverte afin de renouveler le vin stagnant et d'assurer un prélèvement représentatif. L'échantillon est récupéré dans un entonnoir qui conduit le vin dans un contenant en verre. Le moût est récupéré dans une bouteille de 1,5 L (le prélèvement de 1,5 L de moût correspond à des essais préliminaires menés en début de TFE, destinés à évaluer la possibilité de conduire l'étude expérimentale sur la voltamétrie cyclique) et le vin dans trois flacons de 100 ml remplis sans espace de tête afin de minimiser l'oxydation.

En cuve, le moût et le vin sont prélevés la veille de l'analyse. Les flacons ou bouteilles sont ensuite placés au réfrigérateur à 4 °C durant la nuit, ce qui permet de stabiliser l'échantillon, de limiter les évolutions physico-chimiques du moût ainsi que de favoriser la décantation des bourbes et des débris cellulaires. Ils sont ensuite remis à température ambiante entre 7 h et 9 h avant d'être transportés au laboratoire pour analyse. Pour le moût, 100 mL sont prélevés et mis dans des flacons en verre de 100 mL.

Le volume de 100 ml permet d'effectuer deux prélèvements successifs, l'un pour l'analyse, l'autre en cas d'imprévu, sans apport d'oxygène, tout en conservant un volume résiduel destiné à la préparation de flacons de 30 mL et d'un tube de 13 mL pour les analyses physicochimiques.

L'ensemble des manipulations est réalisé avec des flacons en verre transparent (30 mL et 100 mL, filetage PP28) munis de bouchons à vis 28 ROPP blancs avec bague d'invulnérabilité, garantissant l'étanchéité et la traçabilité des ouvertures. Les flacons ne sont ouverts qu'au moment des mesures voltamétriques, les volumes restants sont homogénéisés, regroupés et répartis dans un flacon de 30 ml et un tube de 13 ml.

4.2.3.2. Prélèvements en bouteille

Au cours de la phase de garde, le vin est conservé en bouteille dans le chai. Selon le protocole établi, le prélèvement des bouteilles accessibles est réalisé. Le prélèvement d'une bouteille est réalisé en décembre, trois bouteilles sont prises en janvier et mars et cinq en février, sur un lot total de 6000 bouteilles pour chaque vin. Elles sont prélevées à 7 h du matin, laissées à température ambiante jusqu'à au moins 9 h et amenées au laboratoire pour analyses.

4.2.4. Dispositifs analytiques pour l'évaluation physico-chimique du vin

Chaque analyse par voltamétrie cyclique a été doublée par des analyses additionnelles lorsque les appareils étaient opérationnels. Ces analyses sont : l'intensité colorante (IC), l'indice des polyphénols totaux (IPT), le SO₂ libre-actif-total (SO₂L, SO₂ACT, SO₂T), le pH, le taux d'alcool (TAV), l'acidité volatile-totale (AV). Ces analyses reposent sur des méthodes routinières, peu

coûteuses et largement utilisées en œnologie, toutes répertoriées dans le recueil des méthodes d'analyse de l'OIV⁹⁴.

Avant chaque analyse, les verreries sont rincées à l'eau de Javel puis à l'eau osmosée. Les échantillons des vins mis dans des flacons de 13 ml sont centrifugés (Thermo Scientific Multifuge X3R Refrigerated Centrifuge) 10 minutes à 2500 g à 4°C. Les mesures sont réalisées à 20°C, avec un zéro et un blanc effectués à l'eau osmosée sur chaque appareil.

L'intensité colorante est déterminée par spectrométrie UV/Vis (SAFAS UVmc1) à partir d'un échantillon placé dans une cuve en quartz de 1 cm. L'absorbance de l'échantillon est mesurée à trois longueurs d'onde : 420, 520 et 620 nm. L'IC est défini comme la somme des trois absorbances (A), la teinte correspond au rapport A_{420}/A_{520} .

Pour l'indice des polyphénols totaux, le vin est dilué dans de l'eau osmosée pour que l'absorbance soit comprise entre 0,18 et 1,60. Le vin rouge sera dilué à 1/100, le rosé à 1/20, les moûts seront dilués à 1/10. L'IPT est déterminée par spectrométrie UV/Vis à partir de la dilution placée dans une cuve en quartz de 1 cm. Une mesure à 280 nm est effectuée et l'IPT correspond à l'absorbance multipliée par la dilution.

Le reste des analyses a été réalisé par le personnel du laboratoire en même temps que ses analyses journalières pour d'autres vignobles. Pour le titre alcoolémique volumique, l'acidité totale, le pH, l'acidité volatile, les flacons sont récupérés, placés et mesurés par une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie IRTF) Bacchus 3. Les teneurs en SO₂ libre et total des flacons de vin sont déterminées par colorimétrie via l'analyseur enzymatique séquentiel Hitachi 717. Les échantillons sont dilués dans du réactif d'Ellman pour la mesure du SO₂ total. Le SO₂ actif a ensuite été calculé à partir du pH, de la température, TAV et du SO₂ libre, conformément aux équations du recueil des méthodes de l'OIV.

Pour quantifier l'évolution des paramètres, les variations entre deux périodes successives sont calculées en pourcentage selon $[(t_2 - t_1) / t_1]$, t_1 représentant la valeur de la période antérieure et t_2 celle de la période suivante.

4.2.5. Voltamétrie cyclique : mise en place des analyses.

4.2.5.1. Description de l'appareil voltamétrique

Les appareils pour la voltamétrie sont constitués de trois éléments fournis par Metrohm : une cellule à 3 électrodes (figure 5), un boîtier de contrôle Autolab Motorcontrol et un autre boîtier de contrôle potentio-galvanostat (PGstat 101).

L'électrode de travail correspond à une électrode tournante à disque d'or de 3 mm de diamètre, fixée sur une tige en PEEK. La rotation de l'électrode est fixée à 1000 tr/min via le module Autolab Motorcontrol. Cette vitesse garantit un régime diffusif stationnaire et reproductible lors de chaque analyse. Le reste de la cellule électrochimique comprend une contre-électrode en platine ainsi qu'une électrode de référence Ag/AgCl (+270 mV vs ESH).

L'ensemble est installé dans un vase de titrage en verre gradué de 90 mL fixé sur une potence. Le boîtier de contrôle potentio-galvanostat (PGstat 101) permet d'effectuer des mesures d'ampérométrie et de potentiométrie. Le boîtier est relié à un ordinateur équipé du logiciel Nova2.1. Les différents éléments sont représentés sur la figure suivante (figure 8) :

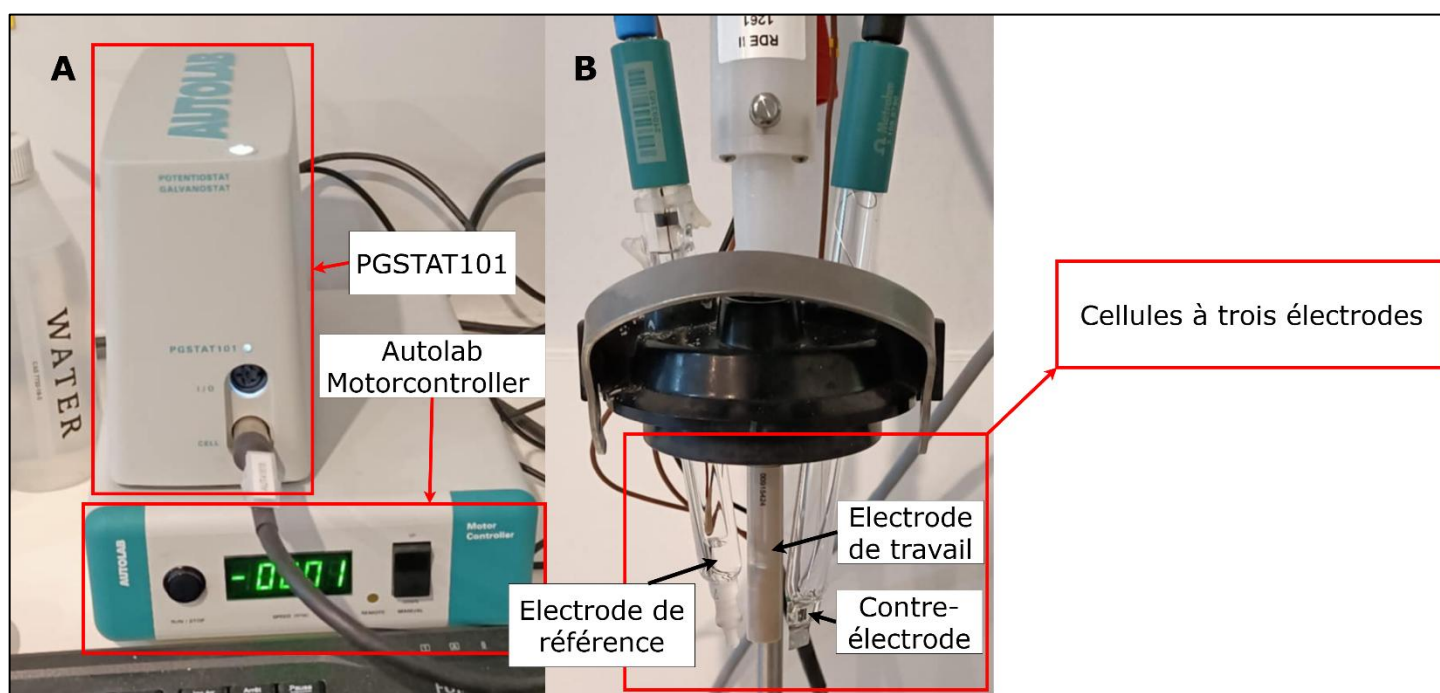


Figure 10 : Vue d'ensemble du système voltamétrique : motorisation A et électrodes B.

4.2.5.2. Conditionnement de l'électrode avant analyse des échantillons

Avant toute mesure, les électrodes doivent être polies. L'électrode de travail est nettoyée entre chaque analyse la contre-électrode toutes les deux semaines. Le polissage est réalisé en effectuant des mouvements en 8 pendant 30 secondes sur une toile de polissage sur laquelle quelques milligrammes de poudre d'aluminium (0,3 μ m de taille de grain) avec 2-3 gouttes d'eau osmosée

ont été préalablement déposés, ce qui forme une pâte épaisse. Ensuite, les électrodes sont abondamment rincées à l'eau osmosée.

Le nettoyage électrochimique retire les oxydes accumulés à la surface de l'électrode de travail. Les électrodes sont plongées dans 25 ml d'une solution d'acide sulfurique à 0,05 mol/L puis six cycles de voltamétrie cyclique entre -0,4 V et 1,6 V à 0,1 V/s sont réalisés. L'efficacité du nettoyage est confirmée par la diminution progressive des pics anodiques et l'augmentation des pics cathodiques (graphique A figure 9).

Le contrôle de la surface active consiste à vérifier que celle-ci se situe entre 0,067 cm² et 0,06 cm². Les électrodes sont mises dans 25 ml d'une solution aqueuse contenant 0,0528 g de K₄[Fe(CN)₆] et 0,2525 g de KNO₃, puis un scan de -0,250 V à 0,8 V à 0,1 V/s est effectué. Si la courbe a une allure de sigmoïde (graphique B figure 9) et si la surface active est bien dans la gamme de valeurs citée ci-haut, l'analyse finale peut être lancée.

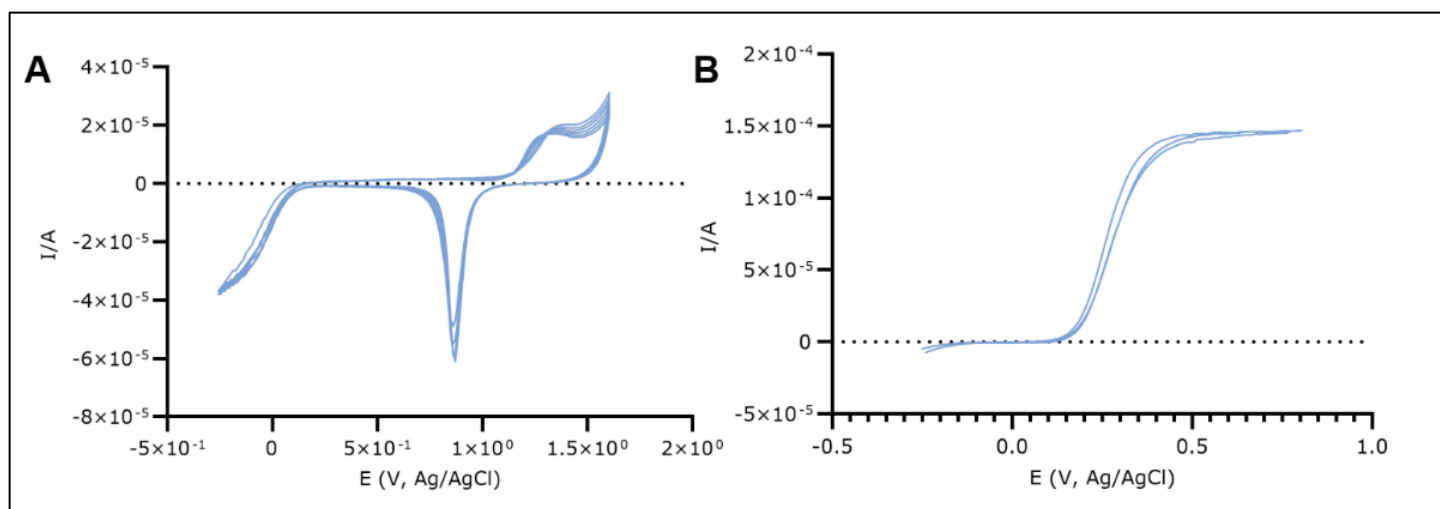


Figure 11 : Voltammogramme du nettoyage à l'acide sulfurique (A) et du contrôle de la surface active (B).

4.2.5.3. Conditions opératoires et acquisition des voltammogrammes

Lorsque les deux étapes précédentes sont validées, l'analyse finale est réalisée dans 25 ml de vin mesuré à la pipette jaugée, conformément au protocole décrit dans la littérature²⁶. Le scan de voltamétrie cyclique est effectué dans la fenêtre de potentiel comprise entre 0 V et 1,5 V, amplitude couramment utilisée dans la littérature pour l'étude des vins²⁶. Cet intervalle couvre la zone d'oxydation de la majorité des composés phénoliques et permet de caractériser l'oxydabilité globale de la matrice. Le balayage est ensuite ramené à 0 V afin de compléter le cycle voltamétrique.

La vitesse de balayage est fixée à 0,06 V/s, valeur qui constitue un compromis optimal entre la résolution des processus redox, la limitation du courant capacitif et l'adaptation à une matrice complexe et cinétiquement lente comme le vin⁶⁶. Une fois l'analyse terminée, le voltammogramme

obtenu reflète l'ensemble des processus d'oxydation accessibles dans cette fenêtre de potentiel et sert de base au calcul des indices dérivés, notamment l'IGO et ses subdivisions. Pour chaque analyse, l'IGO total et ses sous-indices sont extraits (voir 2.5.5).

4.2.6. Analyses statistiques de l'évolution des vins

Les différents tests statistiques ont été réalisés à l'aide du logiciel RStudio (2026.01.0). Un seuil de signification de 5 % a été retenu pour l'ensemble des analyses et les graphiques sont représentés, lorsque c'est pertinent, avec des barres d'erreur correspondant à l'écart-type de la variable.

4.2.6.1. Analyses statistiques de l'exposition contrôlée des vins à l'air

Dans un premier temps, les données issues des expérimentations sur bouteille sont extraites et rassemblées dans une table unique, puis soumises à une série de prétraitements standardisés : interpolation sur une grille commune, lissage par polynôme d'ordre 3 sur une fenêtre de 31 points, normalisation par la surface active et autoscaling.

4.2.6.2. Mise en place des modèles

Dans un premier temps, une analyse de variance est effectuée sur l'IGO afin de comparer les différentes modalités (ANOVA). Ensuite, une analyse en composantes principales (ACP) est réalisée afin d'identifier les variables contribuant aux gradients de séparation (vin rouge, rosé, ajouts, contact avec l'air).

Après l'analyse des données par ACP et dans l'objectif d'établir un indice, trois modèles statistiques supervisés sont construits : LPLS, PLS-DA, SIMCA. Ces modèles permettent de discriminer les échantillons selon un facteur binaire.

L'AUC, le RMSEP, la précision, la sensibilité et la sélectivité des modèles sont déterminés à partir de matrices de confusion construites avec des jeux de données non utilisées pour l'apprentissage. Le modèle présentant les performances les plus régulières est retenu.

4.2.6.3. Analyse de la performance du nouvel indice mis en place

Les indices dérivés du modèle retenu sont comparés entre eux sur la base de leur AUC, de leur sensibilité et de leur sélectivité.

L'indice le plus pertinent est sauvegardé et comparé aux indices voltamétriques déjà établis (IGO, IGO1, IGO2, IGO3), ainsi qu'aux paramètres obtenus par les analyses physico-chimiques du vin. Ensuite, les performances sont évaluées à l'aide de l'AUC, de la p-value du test de Wilcoxon, de Cohen's, des coefficients de variation de même que d'un modèle Random Forest.

5. Résultats

Après la présentation du cadre méthodologique, les données obtenues sont examinées. L'analyse des résultats s'organise autour de deux axes complémentaires : d'une part, la description de l'évolution des indices voltamétriques existants au cours de la vie du vin et, d'autre part, l'établissement d'un nouvel indice dédié au diagnostic du contact à l'air.

5.1. Suivi de l'évolution oxydative des voltammogrammes

La première section porte sur la variation des indices (IGO, IPT, IC, SO₂...) au cours de la vie du vin. Compte tenu des itinéraires techniques distincts des deux vins, l'analyse est menée séparément pour le vin rouge et le vin rosé, de manière à respecter leurs dynamiques redox propres.

La caractérisation de l'évolution des indices se structure en trois axes : l'examen des transitions entre les phases A et B, puis entre les phases B et C, avant une analyse détaillée des variations internes propres aux phases B et C. Cette organisation permet d'identifier les changements majeurs associés aux étapes clés de l'itinéraire technique : le passage du moût (A) au vin jeune (B), qui englobe les fermentations, puis la transition du vin en cuve (B) au vin en bouteille (C), qui correspond à la mise en bouteille. L'étude des variations internes au sein des phases B et C complète cette approche en décrivant les dynamiques redox propres à chaque période.

5.2.1. Evolution des résultats physico-chimiques et voltamétriques du vin rouge

Les premiers résultats présentés concernent le vin rouge moelleux. Étant donné que le TFE repose principalement sur la voltamétrie cyclique, les premières figures portent sur les indices qui en sont directement issus. Pour représenter le voltammogramme, le choix des indices s'est porté sur les IGO (indice global d'oxydabilité), IGO1, IGO2 et IGO3.

Le premier graphique (figure 12) illustre l'évolution des IGO au cours du temps. De plus, les différentes actions effectuées sur le vin sont représentées par des pointillés, chacun relié à un numéro correspondant à une intervention spécifique écrite dans le Tableau 4. Les pointillés ne seront pas ajoutés sur les graphiques de la figure 13, afin d'en préserver la lisibilité et d'éviter toute surcharge visuelle susceptible d'altérer l'interprétation des tendances.

Tableau 4 : Synthèse des étapes de production et des ajouts œnologiques du vin rouge

Numéro	1	2	3	4	5	6
Rouge moelleux	Récolte	Levure	Transfert	Arrêt FA	Enzyme	Filtration
	SO ₂					
	Eraflage					
	Foulage	Enzyme				
	7	8	9	10	11	12
	Bactérie lactique	FM	SO ₂	SO ₂	SO ₂ -filtration	Bouteille

Cette représentation visuelle permet de relier directement les variations des indices voltamétriques aux manipulations réalisées sur le vin et constitue ainsi la base de l'interprétation des dynamiques observées. Les explications des processus associés à chacune des manipulations nommées dans le Tableau 4 sont reprises dans l'annexe 1.

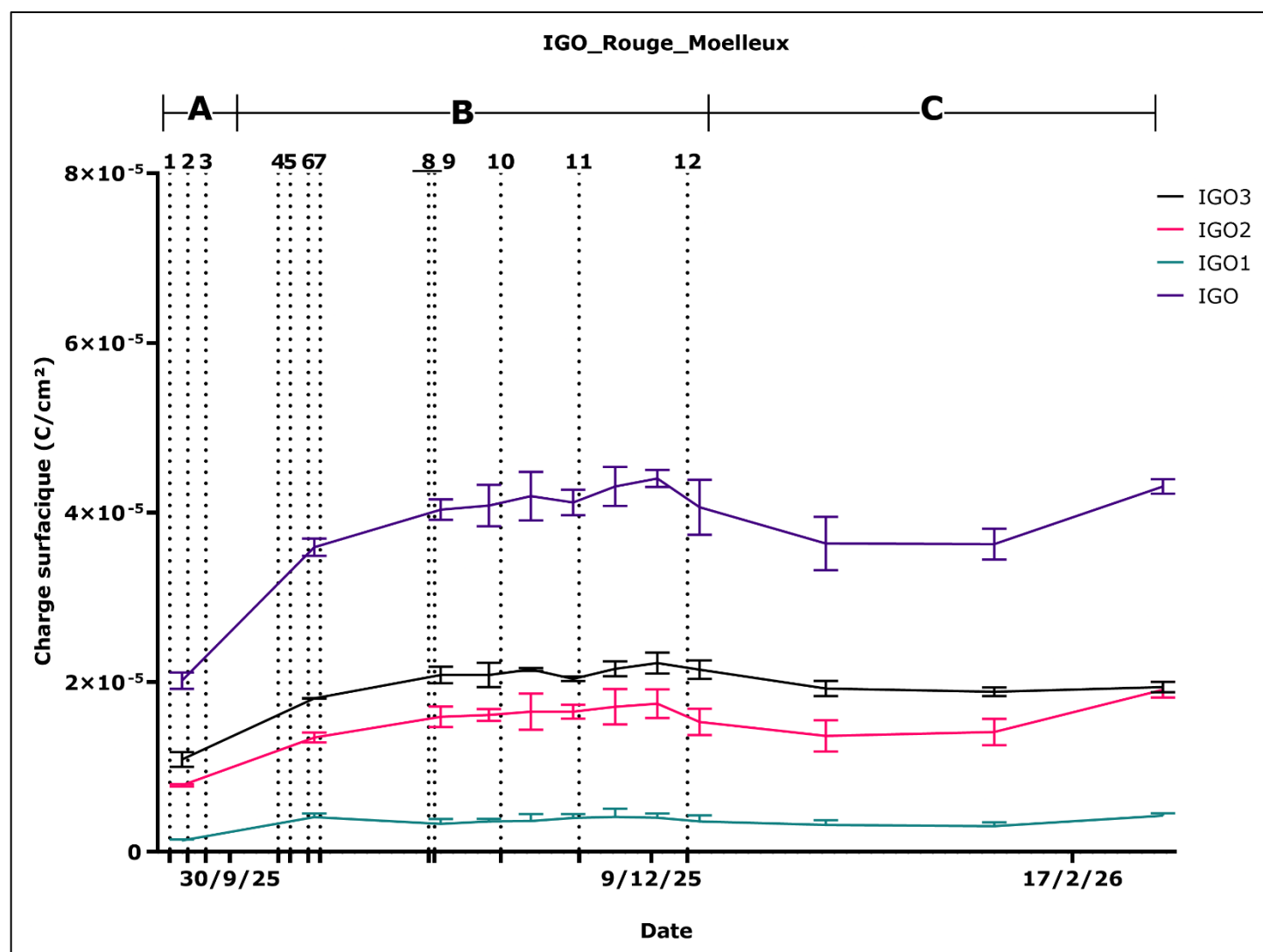


Figure 12 : Evolution de l'IGO du vin rouge moelleux en fonction des différentes étapes de vie du vin. Indice global d'oxydabilité totale : IGO, IGO1, IGO2, IGO3. Les lettres : A : récolte B : élevage en cuve C : bouteille.

Pour compléter cette première observation, les analyses physico-chimiques ont également été regroupées dans un graphique dédié (figure 13). Les valeurs liées aux indices colorimétriques IC420, IC520 et IC620 ainsi qu'à l'IPT, sont représentées en fonction de la date dans le graphique A. Les paramètres œnologiques classiques SO₂, acidité totale, acidité volatile, pH et taux d'alcool sont quant à eux présentés dans le graphique B, également en fonction du temps. Cette double représentation permet de confronter l'évolution des paramètres voltamétriques aux variations physico-chimiques du vin.

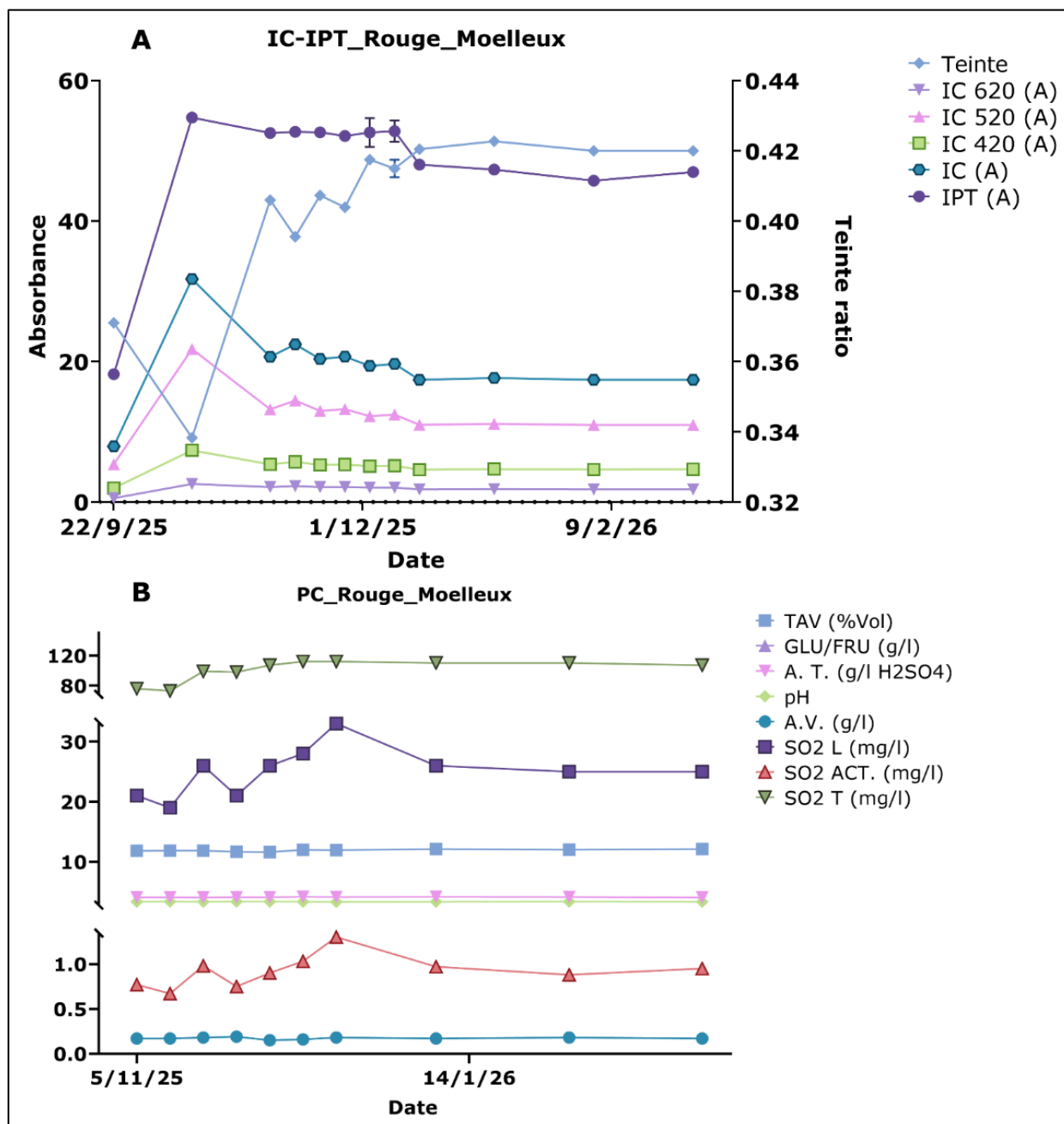


Figure 13 : Analyses physicochimiques sur le vin rouge moelleux. A) Évolution des paramètres du vin rouge moelleux. B) Paramètres physicochimiques du vin rosé. L'axe y du graphique B ne comporte pas d'unité ; se référer à la légende pour les unités des paramètres.

La description détaillera successivement la transition de la phase A vers la phase B puis celle de B vers la phase C, avant d'examiner l'évolution propre à chacune de ces phases. De plus, seule l'évolution de l'IGO sera discutée dans un premier temps, puisqu'il représente la dynamique globale des trois sous-indices (IGO1, IGO2, IGO3) dont il constitue la somme (IGO =

IGO1+IGO2+IGO3). L'analyse détaillée des variations propres à IGO1, IGO2 et IGO3 sera présentée ultérieurement.

Entre les phases A et B, l'IGO augmente fortement (+77,96 %), parallèlement à une hausse marquée de l'IC (+300,86 %) et de l'IPT (+200 %). Les absorbances à 520 et 620 nm progressent davantage que celle à 420 nm, ce qui se traduit par une diminution de la teinte (-8,82 %). Après la fermentation alcoolique, l'IGO continue d'augmenter jusqu'à la fin de la fermentation malolactique mais avec une amplitude nettement plus faible (3,5 fois moindre). Cette étape s'accompagne d'une baisse des IC (-34,87 %) et de l'IPT (-3,99 %) de même que d'une hausse de la teinte (+20,01 %).

La transition de la phase B vers la phase C s'accompagne d'une diminution de l'IGO (-7,67 % dès le lendemain de la mise), de même que d'une baisse d'environ 10 % de l'IC et de l'IPT. Les autres paramètres physicochimiques restent globalement stables, à l'exception du SO₂ libre (+21,21 %) et du SO₂ actif (+25,38 %).

Durant la phase B, l'IGO demeure stable en l'absence de manipulation, mais augmente systématiquement après un ajout de SO₂. Certaines fluctuations ne peuvent être attribuées à une opération spécifique lorsque celle-ci est indissociable d'un ensemble d'interventions dû à la fréquence d'échantillonnage.

En phase C, l'IGO chute immédiatement après la mise en bouteille, atteint un plateau en janvier-février, puis remonte en mars pour retrouver un niveau proche de celui d'avant la mise. Les IC diminuent après la mise (-11,51 %) puis restent stables, tandis que l'IPT baisse (-9,02 %) avant de fluctuer dans une plage réduite. Les autres paramètres physicochimiques varient peu, hormis les SO₂ qui diminuent progressivement.

5.2.2. Evolution des résultats physico-chimiques et voltamétriques du vin rosé

Les résultats obtenus pour le vin rosé sont ensuite examinés selon la même démarche. La transition de la phase A vers la phase B est d'abord décrite, puis celle de B vers C, avant d'examiner les variations internes propres aux phases B et C. La figure 14 illustre l'évolution des IGO, IGO1, IGO2 et IGO3 en fonction de la date, ainsi que les différentes manipulations réalisées sur le vin, indiquées par des pointillés et reliées à un numéro correspondant aux interventions décrites dans le tableau 5.

Tableau 5 : Synthèse des étapes de production et des ajouts œnologiques du vin rosé

Numéro	1	2	3	4	5	6
Rosé de saignée	Récolte	Levure	Arrêt FA	Batonnage	Batonnage	SO ₂
			Transfert			
	SO2	Enzyme	SO ₂			
	Pressurage		Enzyme			
			Batonnage			
	7	8	9	10	11	
	Bentonite	Soutirage	SO ₂	SO ₂	Bouteille	
				Filtration		
			Seaux de rouge			

Les explications des processus associés à chacune des manipulations nommées dans le tableau 5 sont reprises en annexe 1. La figure 14 permet la lecture de l'évolution de IGO en fonction des manipulations et du temps :

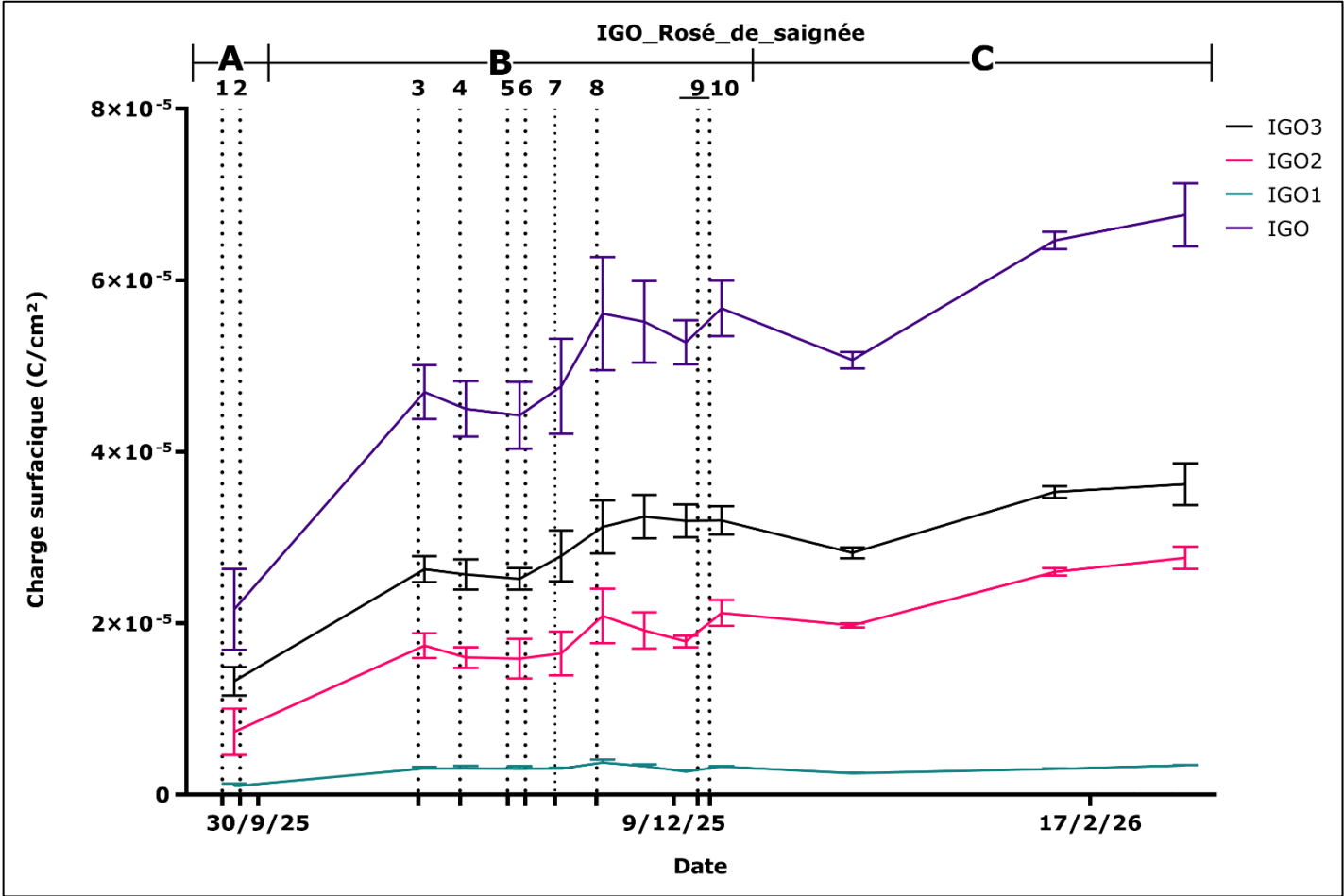


Figure 14 : Evolution de l'IGO du vin rosé de saignée en fonction des différentes étapes de vie du vin. Indice global d'oxydabilité totale : IGO, IGO1, IGO2, IGO3. Les lettres A : récolte, B : élevage en cuve, C : bouteille.

De même que pour le vin rouge, les analyses physico-chimiques ont été regroupées dans un graphique dédié (figure 15), permettant de visualiser l'évolution des principaux paramètres œnologiques au cours du temps.

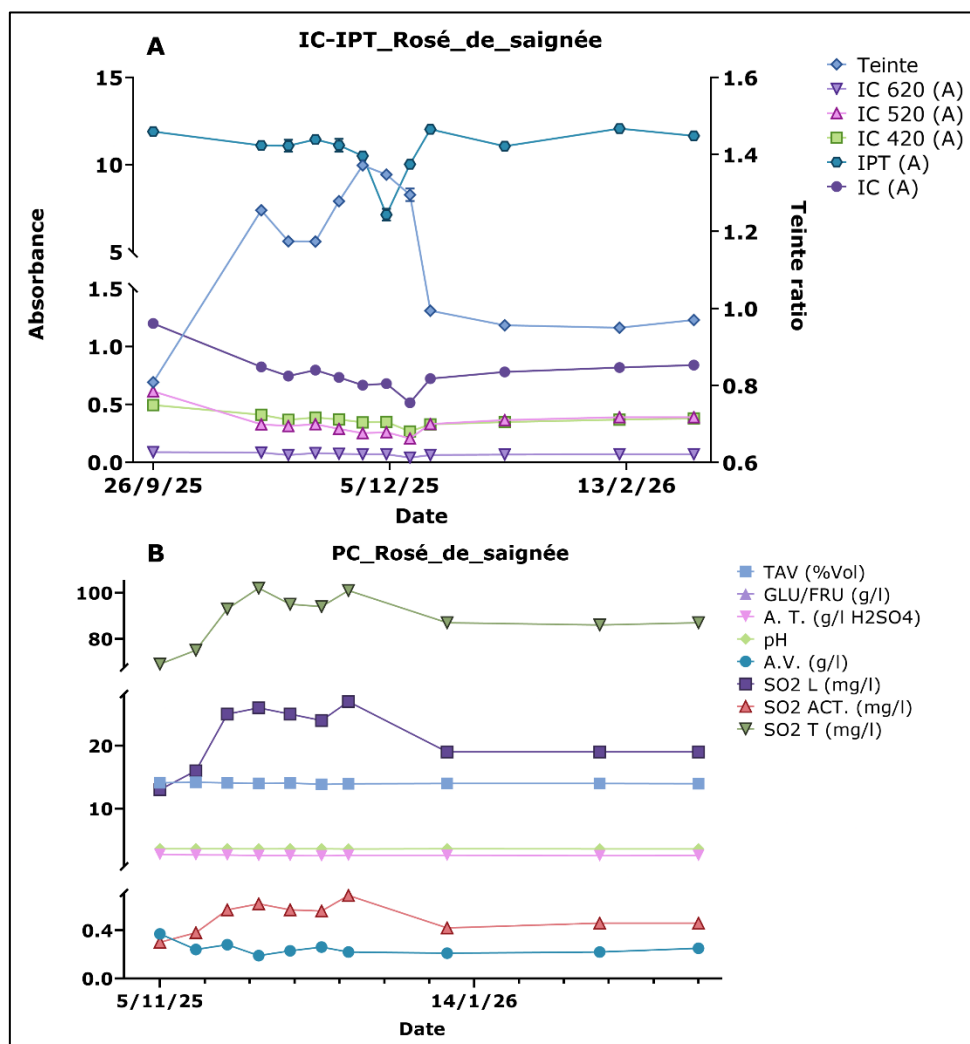


Figure 15 : Analyses physico-chimiques sur le vin rosé. A) Évolution des paramètres du vin rosé de saignée. B) Paramètres physico-chimiques du vin rosé. L'axe y ne comporte pas d'unité ; se référer à la légende pour les unités des paramètres.

L'évolution du vin rosé présente une dynamique voltamétrique et colorimétrique globalement comparable à celle observée pour le vin rouge. Les transitions entre les phases A, B et C mettent en évidence des réponses similaires mais avec des amplitudes et des sensibilités distinctes.

La première différence observée est entre la phase A et la phase B. Pour le vin rosé, comme pour le vin rouge, l'IGO augmente (+ 147,57 %). Cependant, à la différence du vin rouge, cette évolution est accompagnée d'une diminution de l'IC (-31,26 %) et de l'IPT (-6,70 %), tandis que la teinte augmente (+55,30 %).

La deuxième différence réside dans l'augmentation de l'IGO entre la dernière mesure de la phase B et la première mesure de la phase C du vin rosé. Toutefois, comme pour le vin rouge, l'IGO du vin rosé chute au cours du premier mois suivant l'embouteillage.

Enfin, un dernier point d'intérêt concerne le deuxième bâtonnage qui a pu être observé isolément pour le rosé et qui montre des diminutions de l'IGO, de l'IC et de l'IPT.

Ainsi, après avoir caractérisé les variations conjointes de l'IGO, de l'IC, de l'IPT et de la teinte, l'analyse s'attaquera désormais à la dynamique interne des sous-indices IGO1, IGO2 et IGO3.

5.3. Evolution des indices IGO, IGO1, IGO2, IGO3.

L'évolution des différentes portions de l'IGO est ensuite analysée ($IGO = IGO1 + IGO2 + IGO3$). Comme les sous-indices IGO1, IGO2 et IGO3 suivent globalement la tendance de l'IGO, leur simple observation ne donne pas d'information complémentaire par rapport à l'IGO. Indices mettre en évidence les différences d'évolution entre ces sous-indices, l'analyse portera sur les écarts entre les sous-indices IGO1, IGO2, IGO3. Ces différences sont obtenues en soustrayant IGO2 par IGO1 et IGO3 par IGO2.

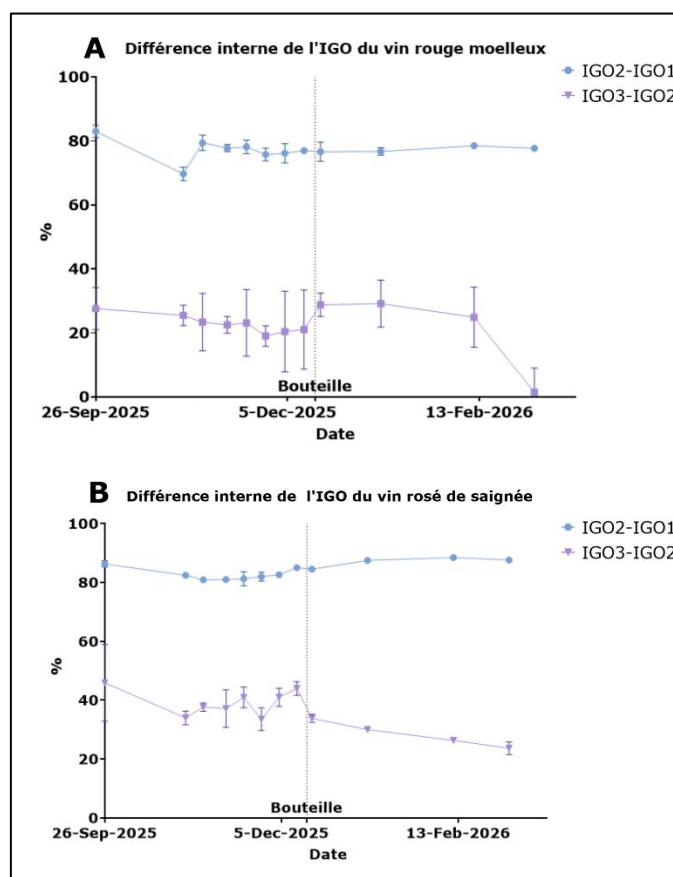


Figure 16 : Evolution des différences entre les sous-sections de l'IGO au cours de la vie du vin. A) Différence des IGO du rouge moelleux. B) Différence des IGO du rosé de saignée.

L'évolution de la période C (bouteille) est ensuite examinée. Cette phase permet d'observer la variation des IGO1, IGO2 et IGO3 liée à la restructuration du vin en l'absence de manipulations des vins (filtration, ajout de SO₂). Les périodes A et B ne répondant pas à cette condition, elles ont été exclues de l'analyse.

Visuellement, la différence entre IGO2 – IGO1 reste globalement stable pour les deux vins sur la période C. En revanche, l'évolution de la différence IGO3 – IGO2 met en évidence deux tendances distinctes, révélant des comportements différenciés entre les deux vins :

- Sur le vin rouge (graphique A, figure 14), il est observable que l'IGO2 rattrape et égale l'IGO3 au fur et à mesure du temps passé en bouteille.
- Sur le vin rosé (graphique B, figure 14), il est observable que la différence entre l'IGO2 et l'IGO3 montre une régression linéaire de $Y = -0,5532 \cdot X + 18,81$ avec un $R = 0,9912$ entre décembre et mars, traduisant également un rapprochement progressif des deux indices.

Ces résultats achèvent la caractérisation de l'évolution interne des indices voltamétriques. L'analyse se poursuit ensuite avec l'étude de l'effet direct de la mise en contact du vin à l'air.

5.4. Effet de la mise en contact avec l'air

Après avoir décrit l'évolution interne des indices voltamétriques lors de la vie du vin, la description des résultats se poursuit avec la mise en place d'un indice de classification des vins ayant subi un contact à l'air. Dans un premier temps, l'évaluation porte sur la capacité des facteurs appliqués (ajout et contact à l'air) à induire une différence significative sur l'IGO, au moyen d'un test de variance.

Dans ce cadre, une analyse de variance à trois facteurs fixes croisés a été réalisée afin d'identifier les paramètres influençant l'IGO. Les données sont aléatoires et indépendantes, la normalité est supposée ($n < 10$) et l'égalité des variances est elle aussi supposée ($n < 3$).

L'ensemble de ces données est repris sur le Tableau 6 :

Tableau 6 : Analyse de variance linéaire mixte : trois facteurs fixes croisés (Jour × Contact à l'air × Ajout) hiérarchisés par le facteur aléatoire Vin

Source	SCE	S_erreur	F	p
Vin	3,95E-09	7,21E-11	5,48E+01	1,04E-11
Jour	1,53E-11	7,21E-11	2,12E-01	7,25E-01
Contact à l'air	2,97E-09	6,37E-12	4,66E+02	2,95E-02
Ajout	3,35E-10	1,88E-10	1,78E+00	4,09E-01
Jour* Contact à l'air	3,24E-11	2,93E-11	1,11E+00	4,84E-01
Jour*Ajout	1,55E-11	8,32E-11	1,87E-01	7,40E-01
Contact à l'air *Ajout	1,16E-10	2,71E-11	4,27E+00	2,87E-01
Jour* Contact à l'air *Ajout	6,09E-13	2,78E-11	2,19E-02	9,06E-01
Vin/Jour	7,21E-11	2,93E-11	2,46E+00	1,19E-01
Vin/ Contact à l'air	6,37E-12	2,71E-11	2,35E-01	6,29E-01
Vin/Ajout	1,88E-10	8,32E-11	2,27E+00	1,34E-01
Vin/ (Ajout* Contact à l'air *Ajout)	2,78E-11	9,28E-11	2,99E-01	5,85E-01
Résidus	8,51E-11			

L'analyse de variance montre que deux facteurs principaux présentent un effet significatif sur la réponse :

- Contact à l'air ($p = 2,95 \times 10^{-2}$),
- Vin ($p = 1,04 \times 10^{-11}$).

À l'inverse, les facteurs Jour ($p = 0,725$) et Ajout ($p = 0,409$) ne montrent aucun effet significatif. De plus, aucune interaction n'est significative, que ce soit Jour × Contact à l'air ($p = 0,484$), Jour × Ajout ($p = 0,740$), Contact à l'air × Ajout ($p = 0,287$) ou l'interaction triple Jour × Contact à l'air × Ajout ($p = 0,287$). Enfin, les tests hiérarchiques Vin/Jour ($p = 0,119$), Vin/Contact à l'air ($p = 0,629$), Vin/Ajout ($p = 0,134$) et Vin/(Jour × Contact à l'air × Ajout) ($p = 0,585$) ne sont pas significatifs, confirmant l'absence d'effet structurant supplémentaire lié au facteur Vin sur ces combinaisons.

Afin de compléter cette analyse de variance et d'obtenir une vision plus intégrée de la structure du jeu de données, une analyse en composantes principales (ACP) a ensuite été réalisée. Les ACP permettent d'examiner la structuration globale du jeu de données issu des voltammogrammes et d'identifier les variables explicatives contribuant le plus à sa représentation multidimensionnelle.

Cette approche offre également la possibilité d'évaluer si les deux premières composantes principales suffisent à distinguer les vins ayant été exposés ou non à un contact à l'air, en révélant visuellement l'éventuelle séparation des modalités du facteur contact à l'air dans l'ACP.

Plusieurs ACP ont été réalisées en combinant les indices physico-chimiques et les IGO. Dans cette base de données, trois enrichissements successifs des variables ont été examinés :

- Uniquement les points du signal brut du voltammogramme.
- Les points du voltammogramme associés aux points de sa dérivée première.
- L'ensemble des précédents points avec les points de sa dérivée seconde.

Les différentes ACP obtenues sont présentées à la figure 17 :

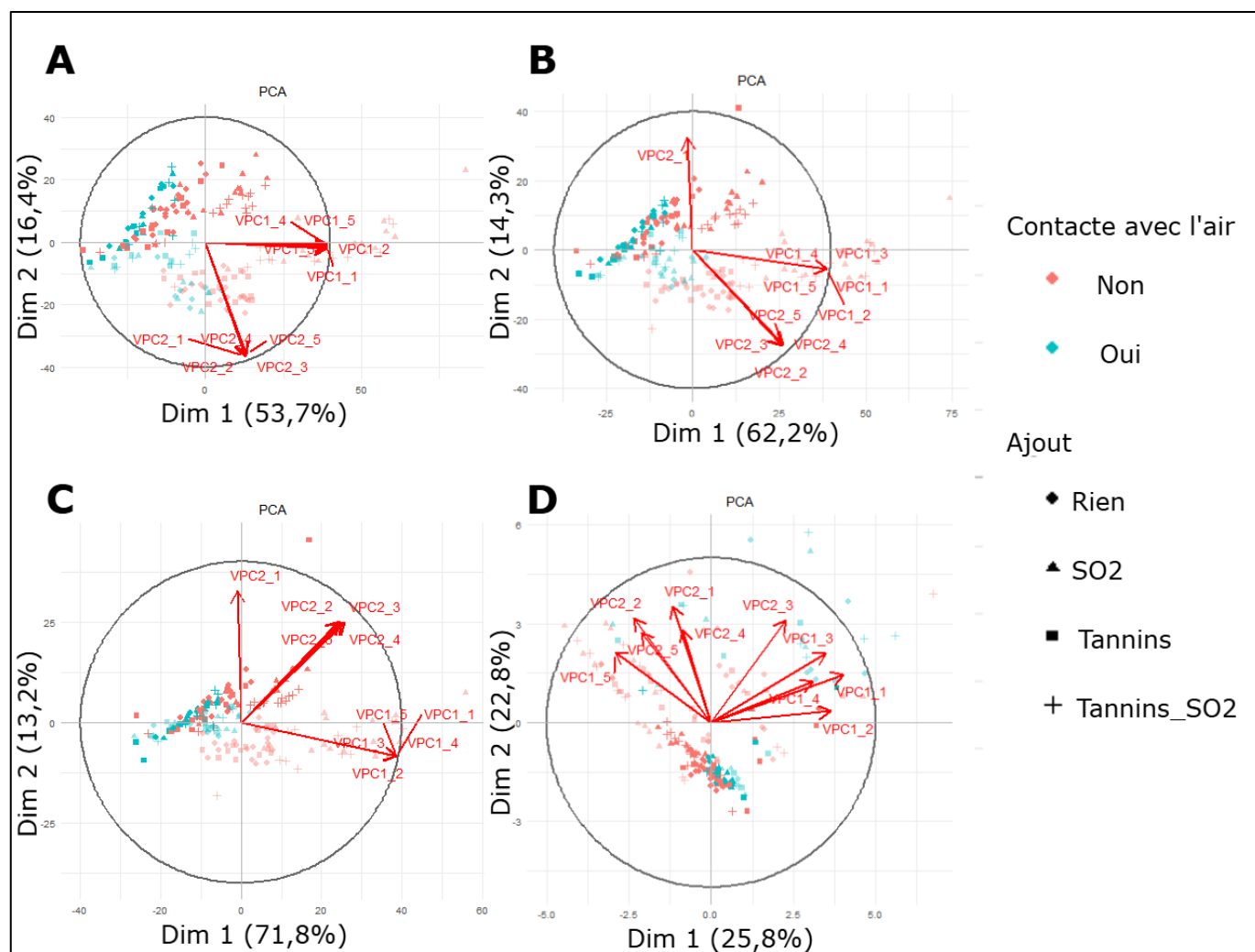


Figure 17 : ACP réalisée sur les résultats des vins. Teinte faible : vin rosé de saignée, teinte forte : vin rouge moelleux. A) ACP : IGO, I_p , E_p , courant (f), f' , f'' . B) ACP : IGO, I_p , E_p , courant (f), f' . C) ACP : IGO, I_p , E_p , courant (f). D) ACP (jeu d'entraînement) : IGO, I_p , E_p .

Les ACP réalisées ont pour objectif d'identifier les segments du voltammogramme qui apportent l'information la plus pertinente pour caractériser les vins.

Les ACP sont réalisées en intégrant progressivement la courbe du voltammogramme, puis sa dérivée première et enfin sa dérivée seconde, afin d'évaluer l'apport spécifique de chaque transformation du signal et de déterminer quelles variables contribuent le plus à la structuration

du jeu de données. Cette approche permet de mettre en évidence les zones du voltammogramme qui portent l'information la plus discriminante et pour chaque niveau de dérivation.

La première ACP est effectuée sur l'ensemble des données (graphique A, figure 17). La PC1 explique 53,7 % de la variance totale et PC2 16,4 %, soit 70,1 % cumulés. Les cinq premières variables contribuant à PC1 et PC2 proviennent majoritairement de la dérivée seconde, avec des zones de potentiel situées autour de 0,98 V (PC1) et 0,55 V (PC2). Pour le voltammogramme, la zone de potentiel de 0,85 V apparaît également parmi les variables importantes des deux composants principaux. À l'inverse, la dérivée première n'apparaît pas dans les vingt premières variables de ces deux axes.

La seconde ACP est réalisée sans dérivée seconde (graphique B, figure 17). La PC1 explique 62,2 % de la variance totale et PC2 14,3 %, soit 76,5 % cumulés. Les cinq premières variables de PC1 proviennent exclusivement de la courbe du voltammogramme autour de 0,85 V, confirmant l'importance de cette zone de potentiel. Pour PC2, les variables principales sont l'IGO1 et des données issues de la dérivée première autour de 0,25 V.

La troisième ACP (graphique C, figure 17) réalisée sans dérivée première ni seconde, confirme les observations précédentes. Les cinq premières variables de PC1 proviennent encore de la courbe du voltammogramme autour de 0,85 V, tandis que PC2 est dominée par l'IGO1 et des données issues de la courbe du voltammogramme autour de 0,28 V.

La quatrième ACP (graphique D, figure 17) permet de réaliser un diagnostic visant à détecter d'éventuels points atypiques. Les deux premières composantes expliquaient 52,3 % de la variance totale (PC1 = 34,1 %, PC2 = 18,2 %).

L'ensemble de ces analyses clôture la présentation des résultats expérimentaux et fournit un cadre descriptif complet des variations observées. Par ailleurs, les données associées aux « figure 12 à figure 17 » sont également présentées sous forme de tableaux chiffrés en annexe (de l'Annexe 5 à Annexe 22). L'ensemble de ces éléments constitue désormais une base solide pour aborder la discussion.

6. Discussion

Après la présentation des résultats, la discussion examine la manière dont les données répondent aux deux objectifs du travail.

Tout d'abord, l'analyse évalue dans quelle mesure les indices voltamétriques, associés aux paramètres œnologiques classiques, permettent de suivre l'oxydation des vins au cours des différentes phases d'élaboration et d'en confronter les dynamiques aux mécanismes décrits dans la littérature.

Ensuite, un nouvel indice sera établi afin de caractériser le contact du vin avec l'air et détecter des altérations redox. Tout en évaluant sa pertinence au regard des indices déjà obtenus par voltamétrie cyclique ainsi que des paramètres physico-chimiques classiquement utilisés en œnologie.

6.1. Suivi de l'évolution oxydative des vins

Cette première section analyse l'évolution de l'IGO au cours des différentes étapes d'élaboration du vin et examine dans quelle mesure la voltamétrie cyclique permet de caractériser les transformations redox induites par l'itinéraire technique des vins. L'interprétation des résultats met en évidence trois mécanismes transversaux qui structurent l'évolution de l'IGO.

- L'effet du SO₂ : l'ajout de SO₂ augmente systématiquement l'IGO en modifiant l'équilibre oxydoréducteur du milieu.
- L'effet des manipulations mécaniques : les manipulations en cuve génèrent un stress oxydatif, généralement associé à une diminution de l'IGO.
- Le rééquilibrage post-mise : la phase suivant l'embouteillage se caractérise par une chute initiale de l'IGO, suivie d'une remontée progressive liée à la restructuration interne du système redox.

Ces mécanismes sont cohérents avec la littérature, qui décrit l'influence directe du SO₂ sur les couples redox^{27,65,91}, la sensibilité des polyphénols aux perturbations mécaniques^{41,10,45} et la dynamique de réorganisation post-embouteillage^{8,13,47}.

6.1.1. Comparaison de l'évolution de l'IGO et des paramètres physicochimiques

6.1.1.1. Effet des fermentations sur les vins

Après la revue générale des mécanismes couvrant les phases A, B et C et leurs transitions, chaque période et chaque transition sont analysées séparément, en commençant par le passage de la phase A (moût) à la phase B (vin en cuve). Cette transition est caractérisée par une augmentation de l'IGO liée aux transformations biochimiques qui surviennent au cours de la fermentation.

Pour les deux vins, l'augmentation liée à la fermentation alcoolique (FA) s'explique d'abord par la modification profonde du jus de raisin. Dans le moût, les enzymes oxydatives telles que les tyrosinases et les laccases maintiennent un environnement très réactif vis-à-vis de l'oxydation^{22,33}. L'activité de ces enzymes décroît rapidement sous l'effet combiné de l'augmentation de l'alcool, de la diminution des sucres, des variations de pH et de la température de fermentation. Parallèlement, la fermentation produit des composés réducteurs qui modifient l'équilibre redox⁶ et contribuent à l'élévation de l'IGO.

Cependant plusieurs nuances sont observées entre les vins. Dans le vin rouge, à la différence du vin rosé, l'augmentation de l'IGO s'accompagne d'un accroissement marqué en polyphénols (IPT) et en pigments (IC). Cette évolution résulte directement du mode d'élaboration du vin rouge, caractérisé par un temps de contact prolongé, souvent de plusieurs jours, entre le moût et les peaux. Cette macération favorise l'extraction des anthocyanes, des tannins et des composés phénoliques structurants, ce qui explique les hausses conjointes d'IC, d'IPT et d'IGO^{13,14,49}.

De plus, pour le vin rouge, une fermentation malolactique (FML) est réalisée en complément de la FA. Cette FML contribue également à l'augmentation de l'IGO. Cette hausse résulte de l'installation progressive d'un environnement plus réducteur, installation liée à plusieurs transformations biochimiques caractéristiques de la FML :

- La transformation de l'acide malique en acide lactique moins réactif⁹.
- La réduction des aldéhydes en alcools⁹.
- La complexation tannins-anthocyanes⁶.

Cette évolution est typique des vins rouges en fin de FML, comme vu dans la littérature^{8,47}.

Ainsi, l'évolution de l'IGO entre les phases A et B reflète fidèlement les transformations biochimiques du milieu fermentaire. Les tendances observées sont parfaitement cohérentes avec les mécanismes décrits dans la littérature. La voltamétrie cyclique traduit donc de manière robuste les transitions redox associées à la fermentation et à l'extraction phénolique, répondant pleinement au premier objectif du travail.

6.1.1.2. Effet de la mise en bouteilles sur les vins

Après l'analyse du passage des phases A (moût) et B (cuve), la transition entre les phases B et C (bouteille) est examinée afin de caractériser les modifications de l'IGO liées à la mise en bouteille.

La diminution de l'IGO observée un mois après la mise en bouteille pour les deux vins résulte d'abord des perturbations mécaniques et oxydatives liées aux transferts, à l'aération et aux passages dans les équipements^{8,13,47}. Ces interventions provoquent un stress oxydatif transitoire, auquel le vin répond par un réarrangement redox pouvant s'étendre sur plusieurs semaines(6.1)⁶.

Ainsi, la diminution initiale de l'IGO observée s'inscrit dans les mécanismes classiquement décrits pour la mise en bouteille⁶. Les études basées sur l'évolution du SO₂, de l'oxygène dissous, de l'IC ou de l'IPT rapportent toutes une chute transitoire du potentiel oxydatif après la mise^{6,9,25,28,47}. Cette diminution confirme que le comportement observé est conforme aux connaissances établies sur la dynamique redox post-embouteillage⁴³. Cette cohérence avec la littérature montre que la baisse d'IGO n'est pas un artefact méthodologique mais bien l'expression voltamétrique d'un phénomène œnologique largement documenté.

6.1.1.3. Comportements évolutifs des vins selon les phases cuve et bouteille

Pour clôturer l'analyse de l'évolution, cette section discute les dynamiques internes des phases B et C et détermine comment les manipulations techniques influencent l'IGO.

En phase B, les variations sont dominées par les ajouts successifs de SO₂, les manipulations en cuve et non liées au réarrangement des vins. Les variations d'IC et d'IPT reflètent également les effets combinés des ajouts et des manipulations mécaniques^{13,47,51}, mais l'IGO ne suit pas nécessairement les mêmes tendances que l'IC et l'IPT, confirmant que ces indices ne réagissent pas de manière identique aux perturbations redox.

En phase C, la dynamique de l'IGO résulte de deux mécanismes, confirmés par les variations observées dans les autres indices physico-chimiques :

- Le rééquilibrage redox post-embouteillage (consommation oxygène dissous, réduction quinones, ajustement couples redox), qui entraîne une diminution initiale de l'IGO^{6,8,9,25,28,47}.
- La restructuration interne du vin (condensation des polyphénols, stabilisation des pigments, formation de fractions modérément oxydable), qui conduit ensuite à une réaugmentation progressive de l'IGO^{6,8,9,25,28,47}.

Ainsi, la voltamétrie cyclique permet de distinguer les effets des manipulations techniques et de suivre la dynamique redox post-mise. Les voltammogrammes mettent en évidence l'influence durable des opérations préalables sur l'évolution du vin en bouteille, répondant ainsi au second objectif du travail.

6.1.1.4. Synthèse des dynamiques d'évolution des vins

En conclusion, la voltamétrie cyclique s'avère un outil pertinent pour suivre l'évolution redox du vin au cours de son élaboration. Elle permet :

- De caractériser les transformations fermentaires.
- De détecter l'impact des manipulations œnologiques.
- De suivre la dynamique post-mise.
- De distinguer les contributions du SO₂, des manipulations mécaniques et de la restructuration interne.

La voltamétrie cyclique répond aux objectifs du travail et ouvre des perspectives pour un suivi redox plus fin en cuverie et en bouteille.

6.1.2. Variations internes de l'IGO : évolution des indices IGO1, IGO2 et IGO3

Pour approfondir l'utilisation de la voltamétrie cyclique comme outil de suivi de l'évolution redox des vins, la variation des valeurs des différentes sous-sections de l'IGO (IGO1, IGO2, IGO3) est examinée.

L'analyse des sous-sections de l'IGO vise à déterminer si la dynamique interne du signal voltamétrique de la phase C suit l'évolution quantitative théorique décrite en section 2.5.2, selon laquelle les composés facilement oxydables (IGO1) évoluent progressivement vers des formes plus résistantes (IGO3) via la polymérisation anthocyanique, la formation de pigments stables ou les réarrangements structuraux des tannins.

6.1.2.1. Processus physico-chimiques à l'origine des variations d'IGO1-IGO3

Contrairement à l'évolution attendue, les résultats obtenus montrent une accumulation préférentielle d'espèces moyennement oxydables (IGO2), ce qui révèle une dynamique redox différente de celle attendue. Deux mécanismes peuvent expliquer cette évolution différente.

Le premier mécanisme repose sur la production accrue de composés moyennement oxydables lors du réarrangement redox post-mise comme les quinones réversibles, les dimères phénoliques et les oligomères^{6,8,13,47}.

Ces espèces présentent un potentiel d'oxydation situé dans la zone couverte par IGO2 (tableau), ce qui explique l'augmentation préférentielle de cette portion du signal. Ce comportement est cohérent avec les mécanismes intermédiaires décrits en section 2.3.2, où les anthocyanes et les tannins génèrent des formes réactives transitoires avant d'évoluer vers des structures plus stables.

Le second mécanisme repose sur des réarrangements internes du pool tannique. Ce mécanisme est subdivisible en deux phénomènes :

- La consommation rapide des composés facilement oxydables, qui limite la croissance d'IGO1^{6,8,13}.
- La conversion de liaisons B en liaisons A, produisant des unités plus réactives, dont le potentiel d'oxydation se situe majoritairement dans la zone d'IGO2 plutôt que dans celle d'IGO3^{6,8,13}.

Ces transformations renforcent donc davantage IGO2 qu'IGO3 ou IGO1.

6.1.2.2. Confirmation de l'évolution à partir des données physico-chimiques

Pour chaque vin, le mécanisme impliqué est confirmé par les résultats physicochimiques annexes qui permettent de voir quel phénomène est le plus impliqué.

Pour le vin rouge, les résultats physicochimiques indiquent que le deuxième mécanisme est le plus cohérent. Cependant pour le vin rosé, les paramètres physicochimiques indiquent que le mécanisme « deux » est impliqué mais que le mécanisme « un » contribue davantage en raison d'une oxydation intrinsèquement plus importante. L'implication du mécanisme « deux » est liée à la sensibilité accrue des vins rosés à l'oxydation^{8,14,24,25,28}.

6.1.2.3. Synthèse des dynamiques d'évolution des IGO, IGO1, IGO2, IGO3

L'analyse des IGO montre que la dynamique interne du signal voltamétrique ne suit pas le modèle théorique d'une transition progressive des espèces facilement oxydables (IGO1) vers des formes plus résistantes (IGO3). Au contraire, les deux vins présentent une accumulation préférentielle d'espèces moyennement oxydables (IGO2), révélant une trajectoire redox distincte de celle attendue.

Cette observation confirme l'intérêt de la voltamétrie cyclique pour examiner finement la répartition des familles d'espèces oxydables et pour distinguer leurs contributions relatives, renforçant ainsi sa pertinence comme outil de suivi de l'évolution redox des vins.

6.1.3. Conclusion générale sur l'évolution des vins.

Pour résumer, la voltamétrie cyclique s'est révélée un outil particulièrement pertinent pour suivre l'oxydation des vins au cours des différentes phases d'élaboration (A, B, C). L'évolution des IGO permet de caractériser les transformations redox liées à la fermentation, aux manipulations techniques et à la mise en bouteille, tandis que les voltammogrammes traduisent de manière cohérente l'effet du SO₂, le stress oxydatif induit par les opérations mécaniques et le rééquilibrage post-mise.

Croisée avec les paramètres physicochimiques du vin, cette approche offre une vision intégrée et robuste de l'évolution redox. Les conclusions confirment que le premier objectif est atteint : la capacité de la voltamétrie cyclique à suivre de façon fiable et continue l'oxydation des vins tout au long de leur élaboration est démontrée. De plus, elle apporte des informations non accessibles par les paramètres physico-chimiques habituels, renforçant son intérêt comme outil avancé de suivi redox.

6.2. Analyse et interprétation des résultats de l'exposition du vin à l'air

La caractérisation de l'évolution interne des vins ayant confirmé la pertinence de la voltamétrie cyclique comme outil de suivi redox, l'analyse peut être étendue à un contexte de contact à l'air imposé. Cette seconde approche vise à déterminer si, pour les deux vins considérés simultanément, un indice voltamétrique dédié peut diagnostiquer de manière fiable si un vin a subi ou non un contact à l'air. Cette section permet également d'évaluer si cet indice présente une sensibilité et un pouvoir discriminant supérieurs à ceux des paramètres physico-chimiques classiques et des indices voltamétriques existants.

6.2.1. Cadre général de l'interprétation des résultats

La mise en place de l'indice débute par le constat suivant : l'analyse des résultats expérimentaux de l'évolution du vin ci-dessus montre que la dynamique des voltammogrammes fournit une quantité d'informations difficile à synthétiser graphiquement pour mettre en évidence les changements entre vins et ce alors même que seules quatre variables étaient considérées (IGO, IGO1, IGO2, IGO3). Cette complexité rend délicate l'identification directe des changements liés au contact à l'air.

Dans le cadre de l'exposition du vin à l'air, cette difficulté est encore renforcée : l'augmentation du nombre de variables, de facteurs et de modalités empêche tout suivi graphique fiable et rend inopérants les tests univariés tels que le t-test, incapables d'isoler clairement les effets recherchés.

Dans ce contexte, les méthodes statistiques multivariées sont nécessaires. Ces méthodes sont capables d'intégrer simultanément l'ensemble des variables issues des voltammogrammes et d'extraire des axes de variation pertinents pour caractériser l'effet du contact à l'air.

6.2.2. Interprétation des effets factoriels et interactions (ANOVA)

Avant d'examiner la structuration multivariée du jeu de données, il est toutefois intéressant d'évaluer séparément l'effet de chacun des facteurs étudiés. Une analyse de la variance a donc été réalisée afin d'identifier les facteurs influençant réellement l'IGO et de déterminer les sources de variation pertinentes à considérer dans la construction d'un indice de contact à l'air.

Les résultats indiquent que chaque facteur agit indépendamment, sans effet détectable des interactions, et que les différences observées entre les modalités proviennent exclusivement du facteur « contact à l'air » et du facteur « vin ».

Les variations mesurées reflètent donc les effets propres du type de vin et du contact à l'air, sans contribution notable des interactions entre facteurs ni de leur hiérarchisation. Bien que le SO₂ et le contact à l'air soient liés d'un point de vue mécanistique (2.2), l'ANOVA n'indique pas d'interaction statistiquement significative entre les facteurs ajout et contact à l'air dans les conditions expérimentales. Cette absence d'interaction confirme la pertinence de développer un indice permettant de distinguer les modalités du facteur contact à l'air, puisque la différence existe réellement et n'est pas masquée par un effet combiné entre facteurs.

L'ANOVA permet ainsi d'identifier clairement que le contact à l'air est un facteur pertinent, mais elle ne renseigne pas sur les parties du signal voltamétrique qui contribuent effectivement à la classification de ce facteur. Pour répondre à cette question, une approche multivariée est nécessaire.

La discussion qui suit examine donc la manière dont ces approches multivariées permettent de caractériser la réponse du vin à l'exposition à l'air.

6.2.3. Analyse et interprétation de la structuration des vins dans l'espace ACP

Pour continuer la caractérisation du vin, cette section permet d'identifier les variables qui expliquent l'hétérogénéité dominante du jeu de données, de même que d'évaluer dans quelle mesure ces paramètres permettent de représenter l'effet du contact à l'air.

Les ACP mettent en évidence deux éléments majeurs.

Premièrement, dans les ACP réalisées sans la dérivée seconde (ACP2) et sans dérivée première ni seconde (ACP3), l'IGO1 apparaît comme la variable la plus contributive à la PC2 (annexe 23), confirmant son rôle central dans la caractérisation des états redox. Ce résultat souligne l'importance des composés facilement oxydables dans la représentation des vins, en accord avec la littérature⁵⁵, qui identifie ces composés comme de bons discriminants pour une ACP réalisée sur la dérivée première et la courbe du courant. Toutefois, contrairement à ce qui est rapporté pour les vins blancs⁵⁵, les ACP réalisées ici montrent que, pour les vins rosés et rouges, les zones de potentiel associées aux composés difficilement oxydables (autour de 0,85 V) constituent des discriminants plus marqués.

Deuxièmement, l'ACP1, incluant le signal brut et ses dérivées, est celle qui offre la séparation la plus nette entre les deux vins. Cette performance s'explique par la forte contribution de la dérivée seconde parmi les premières variables des PC1 et PC2, alors que la dérivée première y contribue

peu. L'analyse des distances (annexe 24) confirme que la principale source de variabilité est le type de vin, les distances inter-vins étant nettement supérieures aux distances intra-modalités. Les distances de Mahalanobis corroborent cette dominance de l'effet matrice.

Ainsi, les ACP montrent que les composés facilement oxydables, de même que la dérivée première, jouent un rôle important dans la représentation des données, en accord avec la littérature⁵⁵. Toutefois, la dérivée seconde et les composés moyennement à difficilement oxydables apparaissent comme davantage importants pour la représentation des vins suivis lors du TFE, contrairement au vin analysé dans la littérature⁵⁵.

En conclusion, les ACP montrent que la structuration des données est dominée par l'effet matrice, bien avant l'effet du contact à l'air. Les zones de potentiel autour de 0,85V et l'indice IGO1 constituent les principaux discriminants, avec une contribution renforcée de la dérivée seconde dans l'ACP1. Les ACP sans dérivés confirment l'importance des composés facilement à difficilement oxydables selon les vins étudiés. L'effet du contact à l'air reste détectable mais d'amplitude faible. La classification fiable des échantillons nécessite donc l'usage de modèles supervisés tels que PLS-DA, LPLS-DA ou SIMCA, capables d'extraire un indice robuste et discriminant malgré la forte influence du type de vin.

6.2.4. Interprétation des modèles développés

Dans cette perspective de développer un indice de contact à l'air, applicable à l'ensemble des matrices (vin rosé ou rouge), cette section vise à évaluer la capacité des modèles supervisés à identifier les variables réellement informatives pour prédire le statut contact à l'air des échantillons et non uniquement leurs performances globales.

Le premier objectif de cette section est d'évaluer la capacité des modèles supervisés à extraire l'information liée au contact à l'air. Le second objectif est d'identifier le modèle présentant les meilleures performances et d'en extraire un indice prédictif permettant de déterminer si un échantillon a été exposé ou non à l'air.

6.2.4.1. Rôle des prétraitements dans l'optimisation des modèles

La construction des modèles débute par une sélection raisonnée des données, afin de limiter la dimensionnalité et d'éviter l'overfitting. Les courbes brutes et leurs dérivées, très dimensionnelles et fortement corrélées, ont été exclues au profit d'indices synthétiques (IGO, IGO1, IGO2, IGO3) ainsi que des potentiels et intensités des pics, mieux adaptés à une modélisation supervisée et plus cohérents avec l'objectif d'extraction d'un indice.

La base de données a ensuite été scindée en deux ensembles distincts : un ensemble d'apprentissage constitué des jours 0 à 5 et un ensemble de validation externe correspondant au jour 2. Après élimination des observations incomplètes, l'ensemble d'apprentissage comptait 184

observations, réparties en 80 % pour l'entraînement (N = 147) et 20 % pour le test (N = 37). L'ensemble de validation externe par le jour 2 contient N = 48 observations.

Les signaux voltamétriques (potentiels, pics extraits) ont été interpolés sur une grille commune, vectorisés, puis combinés aux indices IGO normalisés pour constituer une matrice prédictive unique. Un prétraitement systématique a été appliqué : élimination des valeurs manquantes, centrage-réduction et contrôle de la cohérence interne (suppression des NA, des redondances identifiées par corrélation/covariance).

Une ACP diagnostique (graphique D, figure 17) a été réalisée afin de détecter d'éventuels outliers via la distance de Mahalanobis et d'évaluer la variance expliquée. Les composantes principales n'ont volontairement pas été utilisées comme variables d'entrée, leur utilisation ayant montré une instabilité dans les modèles supervisés.

6.2.4.2. Méthodologie de calibration et développement des modèles

Après ce prétraitement, les modèles supervisés ont été calibrés sur l'ensemble d'apprentissage comprenant 10 variables. L'optimisation du modèle PLS-DA par minimisation du RMSEP a conduit à sélectionner deux composantes principales, expliquant respectivement 22,9 % (LV1) et 19,7 % (LV2) de la variance dans l'espace prédictif.

L'évaluation des performances des modèles supervisés repose sur plusieurs indicateurs complémentaires : accuracy, sensibilité, spécificité, ROC, RMSEP, robustesse (via jour 2). La cohérence des prédictions est évaluée via les écarts-types obtenus par bootstrap (ROC_sd, Sensi_sd, Spéci_sd).

Cela conduit à la table de valeurs suivante (Tableau 7), qui synthétise les performances obtenues pour chacun des modèles selon les différents indicateurs.

Tableau 7 : Synthèse des performances des modèles statistiques.

Modele	ROC	ROC_sd	Sensibilité	Sensi_sd	Spécificité	Spéci_sd	Accuracy	RMSEP
PLS-DA Global	0,89	0,05	0,54	0,13	0,92	0,06	0,78	0,40
LPLS-DA Vin rouge	0,83	0,09	0,00	0,00	0,92	0,07	0,63	0,44
LPLS-DA Vin rosé	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,23
SIMCA	0,68	0,08	0,84	0,11	0,29	0,1	0,49	/

Les résultats mettent en évidence des performances très contrastées entre les modèles. Les deux modèles locaux LPLS-DA présentent des signes évidents d'overfitting, comme l'indiquent leurs valeurs extrêmes de sensibilité (0 ou 1) et leurs écarts-types nuls, révélant une absence de

variabilité interne. Le modèle SIMCA, bien que sans overfitting, montre un comportement fortement déséquilibré : sa sensibilité élevée s'accompagne d'une spécificité très faible, ce qui limite son utilité pour une classification binaire fiable.

À l'inverse, le PLS-DA global présente des performances intermédiaires mais régulières sans signe d'overfitting. Cette stabilité en fait le modèle le plus robuste pour une application transversale aux deux vins et le seul réellement compatible avec l'objectif de dériver un indice généralisable du contact à l'air.

6.2.4.3. Analyse de robustesse inter-jour : apport du jour 2 dans la calibration

Après l'analyse des performances internes, l'étape suivante consiste à évaluer la capacité réelle des modèles à généraliser lorsque la distribution des données varie. Cette évaluation repose sur une validation externe réalisée à l'aide d'une matrice de confusion appliquée aux mesures du jour 2, condition expérimentale indépendante du jeu d'entraînement.

Tableau 8 : Validation externe : matrice de confusion du Jour 2.

Modele	Accuracy	Sensibilité	Spécificité
PLS-DA Global	0,67	0,54	0,79
LPLS-DA Vin rouge	0,5	1,00	0,00
LPLS-DA Vin rosé	0,94	0,88	1,00
SIMCA	0,00	0,00	0,00

La validation externe du jour 2 met en évidence une forte perte de performance pour la majorité des modèles lorsque la distribution des données change. Les modèles locaux LPLS-DA deviennent instables : le modèle rouge prédit systématiquement la classe oxydée (sensibilité = 1 ; spécificité = 0), tandis que le modèle rosé reste performant mais uniquement pour sa propre matrice, ce qui limite toute généralisation.

Le modèle SIMCA échoue à classer correctement les échantillons, indiquant qu'il ne capture pas l'information pertinente liée au contact à l'air. À l'inverse, le PLS-DA global conserve une capacité prédictive modérée mais régulière (Accuracy = 0,67 ; Sensibilité = 0,54 ; Spécificité = 0,79), ce qui en fait le seul modèle présentant une robustesse minimale face aux variations inter-jour. Cette stabilité relative confirme qu'il s'agit du modèle le plus adapté pour dériver un indice de contact à l'air applicable aux deux vins.

6.2.5. Choix de l'indice optimal : discussion et justification

Après avoir identifié le PLS DA global comme le modèle le plus pertinent pour distinguer les échantillons « contact à l'air » et « sans contact à l'air », les deux indices dérivés de ce modèle ont été évalués afin de sélectionner celui offrant les meilleures performances. Deux approches ont été considérées :

- Position sur la régression du modèle PLS-DA, correspondant à la probabilité prédite d'appartenir à la classe oxydée ($\hat{y}$), ensuite normalisée sur une échelle 0–100.
- Score discriminant des premières composantes (t), utilisé comme indicateur du positionnement redox.

Leur performance a été évaluée à l'aide de la sensibilité, de la spécificité, du ROC et des matrices de confusion (seuil = 0,5), permettant d'apprécier leur capacité à prédire correctement le statut oxydatif.

Tableau 9 : Performances des indices d'oxydation sur les jeux TRAIN, TEST et JOUR2.

Jeu de donné	Indice	ROC	Sensibilité	Spécificité
TRAIN	Indice_ $\hat{y}$	0,89	0,60	0,89
TRAIN	Indice_t	0,86	0,43	0,96
TEST	Indice_ $\hat{y}$	0,79	0,54	0,79
TEST	Indice_t	0,78	0,38	0,88
JOUR2	Indice_ $\hat{y}$	0,76	0,75	0,67
JOUR2	Indice_t	0,71	0,13	0,96

Les deux indices présentent des distributions similaires sur les jeux d'apprentissage, de test et de validation externe, ce qui indique qu'ils reposent sur une structure discriminante commune. Toutefois, leurs performances diffèrent nettement : l'indice $\hat{y}$ montre une sensibilité nettement supérieure, notamment en validation externe (0,75 contre 0,13), tandis que l'indice t présente une spécificité plus élevée. L'indice $\hat{y}$ offre également une interprétabilité directe et une meilleure stabilité, ce qui en fait l'option la plus adaptée pour une utilisation opérationnelle. $\hat{Y}$ est donc choisi comme nouvel indice pour diagnostiquer le contact à l'air.

La définition mathématique de l'indice peut alors être explicitée afin d'en décrire le fonctionnement interne. Cet indice $\hat{Y}$ est généré par la projection des observations dans un espace latent optimisé pour maximiser la séparation entre les classes « oxydé » et « non oxydé ». L'indice correspond à la valeur prédite $\hat{y}$, issue de la régression PLS appliquée au Y binaire codé (0 = non oxydé ; 1 = oxydé). Sur le plan interprétatif, l'indice représente une agrégation chimiométrique de l'ensemble des signaux voltamétriques sensibles aux phénomènes d'oxydation.

6.2.6. Synthèse du processus de modélisation et du choix des indices pertinents

En résumé, l'indice retenu est celui dérivé du modèle le plus performant et le plus robuste parmi ceux testés. Il maximise la discrimination du contact à l'air sans overfitting, tout en restant transposable au jour 2. Les performances du modèle sont globalement bonnes, avec des valeurs proches de 1 pour la majorité des indicateurs et des écarts-types faibles, signe de stabilité. La sensibilité du modèle, bien que plus faible que les autres indicateurs, reste stable y compris au jour 2, confirmant la capacité du modèle à généraliser.

Enfin, l'indice sélectionné est le seul dont les performances demeurent cohérentes et exploitables en validation externe, ce qui en fait un indicateur statistiquement fiable du contact à l'air.

6.2.7. Efficacité de classification

Une fois que le modèle (PLS-DA) et l'indice ($\hat{y}$) qui en découle sont établis, le nouvel indice est évalué. Afin d'établir sa pertinence en tant qu'indicateur, l'indice est comparé aux indices issus des voltammogrammes existants, ainsi qu'aux paramètres physico-chimiques.

Pour cette raison, quatre analyses complémentaires ont été réalisées sur l'indice, sur l'IC et l'IPT : l'AUC ROC pour quantifier la capacité discriminante, le test de Wilcoxon pour vérifier la significativité des différences entre vins oxydés et non-oxydés, la taille d'effet de Cohen quantifie l'ampleur réelle de ces différences et le coefficient de variation (CV) renseigne sur la stabilité analytique des indices. L'ensemble de ces résultats est ensuite consolidé par un modèle Random Forest pour fournir une évaluation indépendante de sa capacité discriminante.

Tableau 10 : Analyse comparative des performances des indices d'oxydation.

	AUC	p-value Wilcoxon	Cohen's d	Interprétation de d	CV_non	CV_oui
Nouvelle_indice	0,87	$7,35 \times 10^{-15}$	-1,59	Large	0,60	0,36
IGO1	0,54	0,46	0,18	Négligeable	1,46	0,22
IGO2	0,58	0,11	0,25	Small	0,36	0,33
IGO3	0,91	$< 2,2 \times 10^{-16}$	0,30	Small	2,11	0,10
IC420	0,75	$1,36 \times 10^{-7}$	-0,68	Medium	0,86	0,88
IC520	0,75	$1,31 \times 10^{-7}$	-0,76	Medium	0,96	0,96
IC620	0,75	$1,69 \times 10^{-7}$	-0,65	Medium	0,94	0,95

Les résultats obtenus montrent que le nouvel indice issu du modèle PLS-DA présente une capacité discriminante élevée (AUC = 0,87), une différence intergroupe plus marquée (Cohen's d = -1,59, effet large) et une stabilité satisfaisante (CV_non = 0,60 ; CV_oui = 0,36). L'indice IGO3 montre également une bonne discrimination (AUC = 0,91), mais son CV élevé dans le groupe non oxydé (2,11) traduit une instabilité analytique importante. À l'inverse, les indices IGO1 et IGO2 ne

présentent pas de pouvoir discriminant (AUC proches de 0,5 ; $p > 0,22$; d négligeable à faible). Les indices colorimétriques IC420/520/620 montrent une discrimination modérée (AUC = 0,75) mais une variabilité analytique élevée (CV = 0,9), limitant leur usage pour cette classification.

Le modèle Random Forest confirme ces observations : utilisé seul, l'indice présente un taux d'erreur OOB limité (28,57 %) et une importance de variable élevée (MeanDecreaseAccuracy = 39,27), démontrant sa capacité à résumer efficacement l'information pertinente pour la classification. Ces résultats convergent vers la même conclusion : l'indice dérivé du modèle PLS-DA constitue l'indicateur le plus robuste pour distinguer les vins ayant subi un contact avec l'air.

En conclusion, l'indice développé répond à l'objectif : il est plus performant pour classer les vins ayant subi un contact à l'air que les indices déjà issus des voltammogrammes ou que des paramètres physico-chimiques. La construction de l'indice était donc pertinente.

6.2.8. Variations de l'indice au cours du temps

Après avoir défini l'indice et validé sa pertinence, son évolution a été confrontée à celle des paramètres voltamétriques classiques, en particulier l'IGO, afin d'évaluer dans quelle mesure il apporte une information complémentaire sur la dynamique du vin.

Appliqué à l'ensemble de la période ABC (figure 18), l'indice montre globalement une évolution inverse de celle de l'IGO : lorsque l'IGO augmente, l'indice diminue et inversement. Cette opposition est particulièrement nette lors des phases A et C.

Toutefois, cette relation inverse n'est pas systématique. Au cours de la phase B, l'indice nouveau et l'IGO présentent une évolution parallèle sur certaines portions de courbe. Cette convergence résulte du fait que la phase B en cuve constitue la période la plus riche en manipulations (SO_2) et en expositions à l'air, ce qui accentue simultanément les deux indicateurs.

Cette combinaison d'oppositions et de convergences est particulièrement informative : elle montre que le nouvel indice ne se contente pas d'être systématiquement anticorrélé à l'IGO, mais qu'il reproduit également certaines des dynamiques de l'IGO lorsque celles-ci sont cohérentes avec l'augmentation du contact à l'air.

Autrement dit, le nouvel indice capture à la fois des événements redox similaires à ceux décrits par l'IGO mais également des phénomènes que l'IGO ne met pas en évidence. Cette capacité à intégrer simultanément des dynamiques communes et des informations absentes de l'IGO confirme que l'indice reflète une information redox additionnelle réelle et non un simple comportement mécanique ou systématiquement anticorrélé. De plus, la courbe du nouvel indice présente une dynamique similaire à celle des paramètres physico-chimiques ci-dessus, tout en apportant systématiquement des nuances supplémentaires.

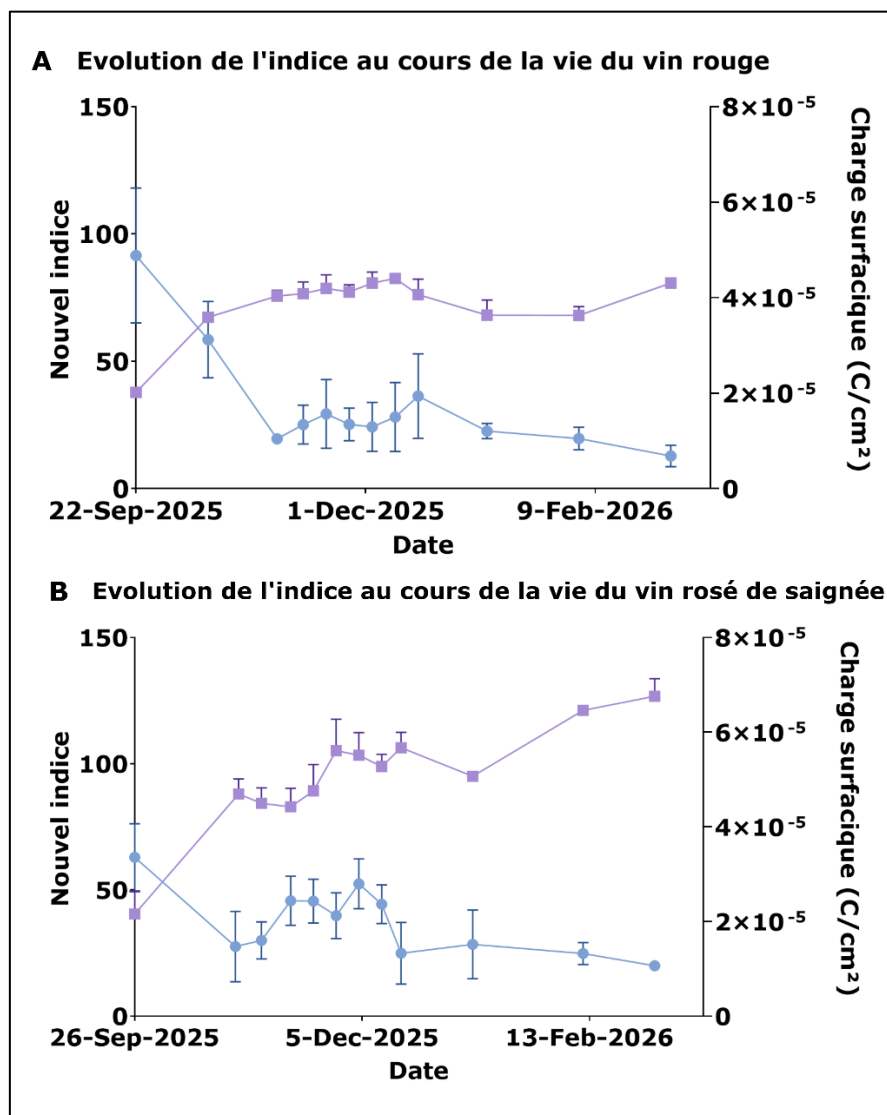


Figure 18 : Evolution de l'indice et de l'IGO sur la période ABC. A) évolution des indicateurs sur le vin rouge. L'axe y de gauche : le nouvel indice. B) évolution des indicateurs sur le vin rosé. L'axe y de gauche : nouvel indice.

L'ensemble de ces résultats confirme que le deuxième objectif est atteint. L'indice proposé se révèle plus performant pour classer les vins ayant subi un contact à l'air que les indices voltamétriques existants (IGO, IGO1, IGO2, IGO3) ainsi que les paramètres physico-chimiques associés (IC, IPT). L'objectif est même dépassé, puisque l'indice ne se limite pas à reproduire la dynamique de l'IGO : il met en évidence des comportements distincts, révélateurs d'une information complémentaire sur l'évolution redox du vin.

Une amélioration future consisterait à établir l'indice à partir d'un jeu de données intégrant les trois phases. Cette approche permettrait de réduire la variance plus élevée observée en phases A et B par rapport à la phase C, à partir de laquelle les indices ont été construits. L'utilisation d'un ensemble plus large et plus hétérogène stabiliserait l'estimation du contact à l'air et limiterait l'influence des fluctuations propres aux phases les plus variables.

6.2.9. Synthèse du processus de développement du nouvel indice

En résumé, l'indice mis en place constitue un bon informateur du contact à l'air pour les vins analysés. Il met en évidence des réactions différentes de celles révélées par l'IGO, ce qui confirme l'intérêt de la voltamétrie cyclique pour le diagnostic œnologique et souligne le potentiel des approches multivariées appliquées aux voltammogrammes.

Une perspective d'utilisation de l'indice pourrait être la mise en place d'un indicateur pour diagnostiquer l'impact des manipulations effectuées sur le vin en cuve, en particulier celles susceptibles d'augmenter la composante «contact à l'air». Étant optimisé pour détecter spécifiquement l'augmentation de l'exposition à l'oxygène, il permettrait de distinguer cet effet des autres interventions œnologiques, qui ont souvent tendance à masquer ou à diluer la réponse redox dans les indicateurs classiques.

Un tel indice offrirait ainsi un moyen de suivre l'évolution des composés internes du vin au cours des opérations de cuverie et d'évaluer si celles-ci induisent une dégradation mesurable. Il pourrait également servir à apprécier l'état du vin, en indiquant si un lot présente déjà des signes de dégradation ou s'il se situe à proximité d'un seuil critique de contact à l'air.

7. Conclusions et perspectives

Ce travail a permis de contribuer à élargir les connaissances de la voltamétrie cyclique appliquée au vin et dans la mise en place d'indices tirés des voltammogrammes. En effectuant le suivi du vin de la récolte à la mise en bouteille et en le soumettant à l'air une fois en bouteille, plusieurs observations ont été constatées :

L'analyse voltamétrique menée dans ce travail a permis de caractériser avec précision l'évolution redox des deux vins. L'IGO suit strictement les étapes techniques : une augmentation marquée entre les phases A et B, une progression plus modérée durant la fermentation malolactique, puis une chute nette immédiatement après la mise en bouteille avant une remontée progressive liée à la restructuration interne du vin. Les variations observées sont directement liées aux opérations techniques : les ajouts de SO₂ entraînent une hausse de l'IGO, les manipulations mécaniques induisent une diminution. L'étude des sous-indices de l'IGO montre que les deux vins s'écartent du modèle théorique d'une transition IGO1->IGO3 et présentent au contraire une accumulation préférentielle d'espèces moyennement oxydables (IGO2). Ces observations sont confirmées par les paramètres physicochimiques des vins.

L'établissement d'un nouvel indice dédié au diagnostic du contact à l'air constitue l'autre résultat majeur de ce travail. Les ACP identifient par ailleurs les zones de potentiel comprises entre 0,85 et 0,98 V comme les segments les plus discriminants du voltammogramme. Le modèle PLS-DA montre que l'indice dérivé ($\hat{y}$) discrimine efficacement les vins exposés ou non, avec des performances supérieures aux indices voltamétriques classiques.

Enfin, plusieurs perspectives se dégagent. D'abord, une comparaison de l'indice avec les paramètres classiques permettrait d'identifier les convergences entre approches analytiques. Ensuite, un parallèle avec la quantité d'O₂ dissous offrirait une lecture physique de l'état oxydatif. L'élargissement d'une base de données (cépages, régions, millésimes, terroirs) renforcerait la robustesse des modèles et ouvrirait la voie à une calibration directe à partir des courbes brutes. Pour finir, l'établissement de liens entre signatures électrochimiques et perception sensorielle constituerait une étape clé pour construire une échelle opérationnelle allant du vin réduit au vin oxydé en passant par l'appellation vin fermé et vin ouvert.

8. Apports personnels

Ce TFE est une initiative personnelle, menée sous l'encadrement de M. Blecker et de M. Jacquet. Le TFE a été construit conjointement avec les co-promoteurs, M. Meyan et M. Thiollet.

M. Thiollet a été sollicité pour définir un axe de recherche adapté à des bioingénieurs et cohérent avec les enjeux œnologiques. En concertation avec l'auteur, M. Meyan, viticulteur, a orienté l'étude pour répondre à des questions concrètes de bioingénieurs dans un cadre réalisable, mettant à disposition ses installations.

Le projet s'appuie sur une autonomie importante, l'auteur assurant la coordination technique et organisationnelle, afin d'articuler les contraintes pratiques de M. Meyan quant à la participation à la vinification des vins et les outils analytiques fournis par M. Thiollet, dans la perspective d'une problématique de bioingénieur en fin de cursus.

L'ensemble des mesures, du traitement des données et de la rédaction a été réalisé par mes soins, avec les retours de mes promoteurs et de M. Brostaux.

L'IA copilote a été utilisée dans la création des codes d'analyses. Cette IA a été secondée par le site scrib.fr pour la correction des fautes d'orthographe, de grammaire, de syntaxe et pour apporter des suggestions afin de fluidifier le texte. Les graphiques ont été réalisés via GraphPad Prism et draw.io.

9. Bibliographie

1. Wine Market Size, Share & Trends | Industry Report, 2023. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/wine-market>.
2. Archaeologists find earliest evidence of winemaking | University of Toronto. <https://www.utoronto.ca/news/archaeologists-find-earliest-evidence-winemaking>.
3. Van Leeuwen, C. *et al.* Climate change impacts and adaptations of wine production. *Nat. Rev. Earth Environ.* **5**, 258–275 (2024).
4. **The Brussels Times.** *More than just beer: Belgian wine production goes from strength to strength.* The Brussels Times, Brussels (2020). https://www.brusselstimes.com/belgium/985029/more-than-just-beer-belgian-wine-production-goes-from-strength-to-strength?utm_source=copilot.com.
5. Castano, P. *Le suivi électrochimique des vins : un outil d'analyse en devenir, au service du vigneron et de l'œnologue.* Mémoire de fin d'étude – Diplôme National d'Œnologue, Université de Toulouse, Toulouse (2023).
6. Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. & Lonvaud, A. *Handbook of Enology. Volume 2: The Chemistry of Wine – Stabilization and Treatments.* Wiley-Blackwell, Chichester (2006).
7. Article AOC Cahors - Décret n° 2009-1262 du 19 octobre 2009 relatif aux appellations d'origine contrôlées « Fronton », « Madiran », « Pécharmant », « Rosette », « Côtes du Marmandais » et « Cahors » - Légifrance (2009).
8. Waterhouse, A. L. & Laurie, V. F. Oxidation of Wine Phenolics: A Critical Evaluation and Hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.* **57**, 306–313 (2006).
9. Oliveira, C. M., Ferreira, A. C. S., De Freitas, V. & Silva, A. M. S. Oxidation mechanisms occurring in wines. *Food Res. Int.* **44**, 1115–1126 (2011).
10. RÈGLEMENT DÉLÉGUÉ (UE) 2019/ 934 DE LA COMMISSION - du 12 mars 2019 - complétant le règlement (UE) no 1308/ 2013 du Parlement européen et du Conseil en ce qui concerne les zones viticoles où le titre alcoométrique peut être augmenté, les pratiques œnologiques autorisées et les restrictions applicables à la production et à la conservation de produits de la vigne, le pourcentage minimal d'alcool pour les sous-produits et leur élimination, et la publication des fiches de l'OIV.
12. Aguirre, M. J. *et al.* Electrochemical behaviour and antioxidant capacity of anthocyanins from Chilean red wine, grape and raspberry. *Food Chem.* **121**, 44–48 (2010).
13. Cheynier, V. *et al.* Structure and Properties of Wine Pigments and Tannins. *Am. J. Enol. Vitic.* **57**, 298–305 (2006).
14. He, F. *et al.* Anthocyanins and Their Variation in Red Wines I. Monomeric Anthocyanins and Their Color Expression. *Molecules* **17**, 1571–1601 (2012).
15. Teissedre, P.-L. & Jourdes, M. Tannins and Anthocyanins of Wine: Phytochemistry and Organoleptic Properties. in *Natural Products* 2255–2274 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2013).
16. Jouin, A. *Évolution et caractérisation chimique des tanins couronnes du raisin au vin.* Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, École Doctorale des Sciences de la Vie et de la Santé, spécialité Œnologie, Bordeaux (2019).

18. Makhotkina, O. A. & Kilmartin, P. A. The use of cyclic voltammetry for wine analysis: Determination of polyphenols and free sulfur dioxide. *Anal. Chim. Acta* **668**, 155–165 (2010).
19. Schneider, M., Türke, A., Fischer, W. J., Kilmartin, P. A., Sørstad, S., Peacock, M., Whitley, T., Davey, P. & Awan, S. A. Inkjet-printed electrodes for determination of sulfur dioxide and ascorbic acid in wine. IEEE SENSORS Conference (2013).
21. Makhotkina, O. & Kilmartin, P. A. Uncovering the influence of antioxidants on polyphenol oxidation in wines using an electrochemical method: Cyclic voltammetry. *J. Electroanal. Chem.* **633**, 165–174 (2009).
22. Márquez, K., Contreras, D., Salgado, P. & Mardones, C. Production of hydroxyl radicals and their relationship with phenolic compounds in white wines. *Food Chem.* **271**, 80–86 (2019).
23. Wang, G. & Kumar, Y. Mechanisms of the initial stage of non-enzymatic oxidation of wine: A mini review. *J. Food Sci.* **89**, 2530–2545 (2024).
24. Leborgne, C. *Déterminants du comportement des pigments au cours de la fermentation alcoolique des vins rosés*. Thèse de doctorat, Institut Agro Montpellier & Université de Montpellier, École doctorale GAIA – Biodiversité, Agriculture, Alimentation, Environnement, Terre, Eau, UMR Sciences pour l'Œnologie INRAE, Montpellier (2022).
25. Deshaies, S. *et al.* Red Wine Oxidation Characterization by Accelerated Ageing Tests and Cyclic Voltammetry. *Antioxidants* **10**, 1943 (2021).
26. Chanois, C. *Étude comparative du potentiel d'oxydabilité des vins lors de l'élevage par voltampérométrie linéaire de balayage*. Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme National d'Œnologue, INP-ENSAT, Laboratoire Thiollot, Toulouse (2022).
27. Makhotkina, O. & Kilmartin, P. A. Electrochemical Oxidation of Wine Polyphenols in the Presence of Sulfur Dioxide. *J Agric Food Chem* **61**, 5573–5581 (2013).
28. Wirth, J. *et al.* Impact of post-bottling oxygen exposure on the sensory characteristics and phenolic composition of Grenache rosé wines. *Food Chem.* **132**, 1861–1871 (2012).
30. Garcia, L., Deshaies, S., Constantin, T., Garcia, F. & Saucier, C. Impact of phenolic composition and antioxidant parameters on the ageing potential of Syrah red wines measured by accelerated ageing tests. *Food Chem.* **426**, 136613 (2023).
31. Ma, L. & Waterhouse, A. L. Flavanols react preferentially with quinones through an electron transfer reaction, stimulating rather than preventing wine browning. *Analytica Chimica Acta* vol. 1039 162–171 (2018).
32. Comuzzo, P. & Zironi, R. Biotechnological Strategies for Controlling Wine Oxidation. *Food Eng. Rev.* **5**, 217–229 (2013).
33. Becerra-Rodríguez, C., Marsit, S. & Galeote, V. Diversity of Oligopeptide Transport in Yeast and Its Impact on Adaptation to Winemaking Conditions. *Front. Genet.* **11**, 602 (2020).
34. Salmon, J.-M., Fornairon-Bonnefond, C., Mazauric, J.-P. & Moutounet, M. Oxygen consumption by wine lees: impact on lees integrity during wine ageing. *Food Chem.* **71**, 519–528 (2000).
35. Elias, R. J. & Waterhouse, A. L. Controlling the Fenton Reaction in Wine. *J. Agric. Food Chem.* **58**, 1699–1707 (2010).
36. Kreitman, G. Y., Cantu, A., Waterhouse, A. L. & Elias, R. J. Effect of Metal Chelators on the Oxidative Stability of Model Wine. *J. Agric. Food Chem.* **61**, 9480–9487 (2013).

37. Elias, R. J., Andersen, M. L., Skibsted, L. H. & Waterhouse, A. L. Identification of Free Radical Intermediates in Oxidized Wine Using Electron Paramagnetic Resonance Spin Trapping. *J. Agric. Food Chem.* **57**, 4359–4365 (2009).
38. M\`a\`arquez, K. *et al.* Systematic study of hydroxyl radical production in white wines as a function of chemical composition. *Food Chemistry* vol. 288 377–385 (2019).
39. Salgado, P. *et al.* Effects of pH and substituted 1,2-dihydroxybenzenes on the reaction pathway of Fenton-like systems. *Appl. Catal. B Environ.* **226**, 93–102 (2018).
40. Oliveira, C. M., Barros, A. S., Silva Ferreira, A. C. S. & Silva, A. M. S. Study of quinones reactions with wine nucleophiles by cyclic voltammetry. *Food Chemistry* vol. 211 1–7 (2016).
41. Bai, X., Chen, X., Li, X., Tan, F., Sam, F. E. & Tao, Y. *Wine polyphenol oxidation mechanism and the effects on wine quality: A review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **23**, article 70035 (2024).
42. Tindal, R. A., Jeffery, D. W. & Muhlack, R. A. Mathematical modelling to enhance winemaking efficiency: a review of red wine colour and polyphenol extraction and evolution. *Australian Journal of Grape and Wine Research* vol. 27 219–233 (2021).
43. Quaglieri, C. Marqueurs phénoliques d'oxydation et évolution de la composition chimique et sensorielle du vin. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, École doctorale Alimentation et Nutrition, Bordeaux (2018). Identifiant HAL : tel-01901135. <https://theses.hal.science/tel-01901135v1>
44. Meo, F. D., Garcia, J. C. S., Dangles, O. & Trouillas, P. Highlights on anthocyanin pigmentation and copigmentation: A matter of flavonoid π -stacking complexation to be described by DFT-D. *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2034 (2012).
45. Chira, K. *et al.* Compositional and sensory characterization of grape proanthocyanidins and oak wood ellagitannin. *Tetrahedron* **71**, 2999–3006 (2015).
47. Danilewicz, J. C. Review of Oxidative Processes in Wine and Value of Reduction Potentials in Enology. *Am. J. Enol. Vitic.* **63**, 1–10 (2012).
48. Garcia, L., Martet, E., Suc, L., Garcia, F. & Saucier, C. T. Analysis of targeted phenolic ageing markers in Syrah red wines during bottle ageing: Influence of cork oxygen transfer rate. *Food Chemistry* vol. 443 (2024).
49. Fan, L. *et al.* Copigmentation effects of phenolics on color enhancement and stability of blackberry wine residue anthocyanins: Chromaticity, kinetics and structural simulation. *Food Chemistry* vol. 275 299–308 (2019).
50. Lequin, S. *et al.* Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* vol. 60 3348–3356 (2012).
51. Alamo-Sanza, M. D., S\`a\`anchez-G\`a\`omez, R., Mart\`a\`inez-Mart\`a\`inez, V., Mart\`a\`inez-Gil, A. M. & Nevares, I. Air saturation methodology proposal for the analysis of wine oxygen consumption kinetics. *Food Research International* vol. 147 (2021).
52. Roginsky, V. A. *et al.* The antioxidant activity of Californian red wines does not correlate with wine age. *Journal of the Science of Food and Agriculture* vol. 86 834–840 (2006).
53. Excell Laboratory. Une nouvelle avancée dans l'analyse de l'oxydabilité des vins : exploitation des voltammogrammes par le calcul de la dérivée. Rapport technique interne, Excell, Bordeaux (2020).

55. Ugliano, M. Rapid fingerprinting of white wine oxidizable fraction and classification of white wines using disposable screen printed sensors and derivative voltammetry. *Food Chemistry* vol. 212 837–843 (2016).
56. Renouf, V. & Palayret, L. Caractérisation de l'oxydabilité des vins, la voltammétrie impulsionnelle différentielle (ou voltammétrie pulsée) : un net progrès dans la compréhension des phénomènes. Excell Laboratory, Bordeaux (2020).
57. Panigai, S. Évaluation du risque d'oxydation prématurée des vins blancs de Bourgogne par voltamétrie linéaire de balayage et impacts de différents itinéraires techniques. Mémoire d'ingénieur agronome, option Viticulture-Œnologie, Bureau Interprofessionnel des Vins de Bourgogne (2020).
58. Brownson, D. A. C. & Banks, C. E. *The Handbook of Graphene Electrochemistry*. (Springer London, London, 2014).
61. Bard, A. J., Faulkner, L. R. & White, H. S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. (John Wiley & Sons, 2022).
62. Faraday, M. Experimental researches in electricity. *Philosophical Transactions of the Royal Society* vol. 122, 125–162 (1831).
63. Hessin, C. et al. Assessing the Extent of Potential Inversion by Cyclic Voltammetry: Theory, Pitfalls, and Application to a Nickel Complex with Redox-Active Iminosemiquinone Ligands. *Inorg. Chem.* **62**, 3321–3332 (2023).
64. Arribas, A. S., Martínez-Fernández, M. & Chicharro, M. The role of electroanalytical techniques in analysis of polyphenols in wine. *TrAC Trends Anal. Chem.* **34**, 78–96 (2012).
65. Ragubeer, N., Beukes, D. R. & Limson, J. L. Critical assessment of voltammetry for rapid screening of antioxidants in marine algae. *Food Chem.* **121**, 227–232 (2010).
66. Kilmartin, P. A., Zou, H. & Waterhouse, A. L. A cyclic voltammetry method suitable for characterizing antioxidant properties of wine and wine phenolics. *J. Agric. Food Chem.* **49**, 1957–1965 (2001).
67. Gao, F. et al. An electrochemical sensor for gallic acid based on Fe₂O₃/electro-reduced graphene oxide composite: Estimation for the antioxidant capacity index of wines. *Mater. Sci. Eng. C* **57**, 279–287 (2015).
68. Gooding, J. J., Praig, V. G. & Hall, E. A. H. Platinum-Catalyzed Enzyme Electrodes Immobilized on Gold Using Self-Assembled Layers. *Anal Chem* **70**, 2396–2402 (1998).
69. Robak, J., Węgiel, K., Burnat, B. & Skrzypek, S. W. A carbon ceramic electrode modified with bismuth oxide nanoparticles for determination of syringic acid by stripping voltammetry. *Microchim. Acta* **184**, 4579–4586 (2017).
70. Baumgarten, K. & Tighe, B. P. Viscous forces and bulk viscoelasticity near jamming. *Soft Matter* **13**, 8368–8378 (2017).
71. Massah, R. T. et al. A metal-organic framework-based amperometric sensor for the sensitive determination of sulfite ions in the presence of ascorbic acid. *Microchem. J.* **169**, (2021).
72. Safavi, A., Maleki, N., Momeni, S. & Tajabadi, F. Highly improved electrocatalytic behavior of sulfite at carbon ionic liquid electrode: Application to the analysis of some real samples. *Anal. Chim. Acta* **625**, 8–12 (2008).
73. Pillai, R., Preetha, S., Narasimhamurthy, B. & Lekshmi, I. C. Biosensing of catechol via amperometry using laccase immobilized nickel oxide/graphite modified screen-printed electrodes. *Mater. Today Proc.* **62**, 5434–5438 (2022).

74. Wang, M. et al. Direct electrochemistry of microperoxidase 11 using carbon nanotube modified electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **578**, 121–127 (2005).
75. Zhang, S., Wang, Y., Sheng, Q. & Yue, T. Electrochemical Aptasensor Based on ZnO-Au Nanocomposites for the Determination of Ochratoxin A in Wine and Beer. *Processes* **11**, 864 (2023).
76. Damiati, S., Haslam, C., Sørstad, S., Peacock, M., Whitley, T., Davey, P. & Awan, S. A. Sensitivity comparison of macro- and micro-electrochemical biosensors for human chorionic gonadotropin biomarker detection. *arXiv* 1907.12644 (2019).
78. Sangeetha, N. S. & Narayanan, S. S. A novel bimediator amperometric sensor for electrocatalytic oxidation of gallic acid and reduction of hydrogen peroxide. *Anal. Chim. Acta* **828**, 34–45 (2014).
79. Hern\textbackslashanda'andez-Saravia, L. P. et al. Development of a fast and simple electrochemical sensor for trace determination of sulfite using copper(II) triazole complexes. *Microchem. J.* **201**, (2024).
80. Zhang, Q. & Kilmartin, P. A. Adsorption effects during the analysis of caffeic acid at PEDOT electrodes. *International Journal of Nanotechnology* vol. 14 496–504 (2017).
81. Honeychurch, K. C., Brooks, J. & Hart, J. P. Development of a voltammetric assay, using screen-printed electrodes, for clonazepam and its application to beverage and serum samples. *Talanta* vol. 147 510–515 (2016).
84. Láng, G. G., Ujvári, M., Kovács, N. & Vesztergom, S. The Theory and Applications of Dual Dynamic Voltammetry with Rotating Ring–Disk Electrodes. *ChemElectroChem* **12**, e202400661 (2025).
85. F. Tesch, M., Neugebauer, S., V. Narangoda, P., Schlögl, R. & K. Mechler, A. The rotating disc electrode: measurement protocols and reproducibility in the evaluation of catalysts for the oxygen evolution reaction. *Energy Adv.* **2**, 1823–1830 (2023).
86. Ragumoorthy, C., Felix, M. A. J., Chen, S.-M., Phang, X.-E. & Viveke, A. A. Electrochemical detection and specific recognition of anti-bacterial flavonoid in food and biological samples using NiMnCo-S/rGO substrate. *Food Chem.* **492**, 145308 (2025).
87. Zhao, S. et al. Effect of humic acid binding on sulfonamide degradation using CO₂-based carbon nanotubes activated by persulfate: Modified interfacial electron transfer. *Sep. Purif. Technol.* **380**, 135096 (2026).
88. Davies, T. J., Banks, C. E. & Compton, R. G. Voltammetry at spatially heterogeneous electrodes. *J. Solid State Electrochem.* **9**, 797–808 (2005).
89. Hoyos-Arbeláez, J., Vázquez, M. & Contreras-Calderón, J. Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review. *Food Chem.* **221**, 1371–1381 (2017).
90. Newair, E. F., Al-Anazi, A. & Garcia, F. Oxidation of Wine Polyphenols by Electrochemical Means in the Presence of Glutathione. *Antioxidants* **12**, 1891 (2023).
92. Zhang, D. et al. Analysis of the Antioxidant Capacities of Flavonoids under Different Spectrophotometric Assays Using Cyclic Voltammetry and Density Functional Theory. *J. Agric. Food Chem.* **59**, 10277–10285 (2011).
93. Laboratoire Excell. Le Podcast - Episode 12 - La Voltammétrie Pulsée Appliquée Au Vin. (2025). <https://www.youtube.com/watch?v=i70RnznytEY&t=227s>

94. Organisation Internationale de la Vigne et du Vin (OIV). Recueil des méthodes d'analyse des vins et moûts. OIV, Paris (2025). <https://www.oiv.int/fr/standards/recueil-des-methodes-d'analyse-des-vins-et-mouts>
95. Esparza, I., Santamaría, C., García-Mina, J. M. & Fernández, J. M. Complexing capacity profiles of naturally occurring ligands in Tempranillo wines for Cu and Zn. *Anal. Chim. Acta* **599**, 67–75 (2007).
96. Matthews, C. J. & Patrick, W. M. An enzyme-centric approach for constructing an amperometric L -malate biosensor with a long and programmable linear range. *Protein Sci.* **32**, e4743 (2023).
97. Begum, P., Morozumi, T., Kawaguchi, T. & Sone, T. Development of an Electrochemical Sensing System for Wine Component Analysis. *ACS Food Sci. Technol.* **1**, 2030–2040 (2021).

10. Annexe

Annexe 1 : Originalité de la méthode

Dans ce dernier point, l'originalité de la méthode est évaluée à partir du nombre d'articles parus sur le sujet. Sur Scopus, environ 80 000 articles concernent le vin et près de 120 000 la voltamétrie cyclique.

En revanche, pour la voltamétrie cyclique appliquée au vin, seulement 286 publications sont répertoriées. Les années récentes révèlent toutefois une augmentation marquée du nombre de travaux, indiquant que cette approche émergente gagne progressivement en importance dans la recherche.

De ces articles sur la voltamétrie cyclique appliquée au vin, différentes études sont faites sur le diagnostic de la composition du vin, sur ses co-produits, ses bienfaits ou bien encore sur l'itinéraire technique. Une quinzaine s'intéressent aussi à l'évolution du vin au cours du temps.

Certains concerne son évolution en bouteille, d'autres le mout ou encore les étapes en caves. Très peu couvrent simultanément ces trois phases et lorsque c'est le cas, ils se focalisent sur des éléments ciblés comme le cuivre ou le fer⁹⁵, les malates⁹⁶ ou des allergènes.

L'étude de l'évolution de la capacité antioxydante du vin au cours de ces trois étapes, étudiée en conditions réelles, est rarement traitée dans la littérature, ce qui souligne l'originalité du TFE actuel par rapport aux travaux existants.

Annexe 2 : chronologie des traitements

Dates	Rouge moelleux				Dates	Rosé de saignée								
19-09-25	Récolte	SO ₂	Eraflage	Foulage	23-09-25	Récolte		SO2	Saignée					
20-09-25	Levure			Enzyme	24-09-25	Levure		Enzyme						
26-09-25	Transfert				28-10-25	Arrêt FA	Transfert	SO ₂	Enzyme	Batonnage				
08-10-25					Arrêt FA				04-11-25	Batonnage				
10-10-25					Enzyme				11-11-25	Batonnage				
13-10-25					Filtration				14-11-25	SO ₂				
15-10-25					Bactérie lactique				21-11-25	Bentonite				
02-11-25					Arrêt FM				26-11-25	Soutirage				
03-11-25					SO ₂				26-11-25	SO ₂				
14-11-25					SO ₂				05-12-25	SO ₂	Filtration	Seaux de rouge		
25-11-25					SO ₂ -filtration				15-12-25	Bouteille				
15-12-25					Bouteille									

La chronologie des traitements reprend plusieurs termes communs aux deux itinéraires techniques. L'ajout de levure (*Levure*) ou d'enzyme (*Enzyme*) vise respectivement à conduire la fermentation alcoolique ou à faciliter certaines dégradations enzymatiques. L'expression *arrêt FA* correspond à la fin de la fermentation alcoolique. Le *transfert* désigne l'isolement d'une fraction de la cuve, soit pour conserver du sucre, soit pour créer une cuvée distincte. Le terme *SO₂* désigne l'ajout de différents volumes d'une solution de métabissulfite dans le vin, utilisée pour ses propriétés antioxydantes et antimicrobiennes. La *filtration* est le passage du vin sur filtre à plaque d'une porosité de 7-0,6*10⁻⁶ m.

Pour finir, le terme « bouteille » renvoie à étape finale de mise en bouteille des cuvées. Les opérations spécifiques au vin rouge comprennent d'abord l'*éraflage*, étape visant à séparer les baies de leurs rafles à l'aide d'un érafloir, suivie du *foulage*, qui correspond au concassage mécanique des baies afin de libérer le moût. L'ajout de *bactéries lactiques* permet d'initier la fermentation malolactique, dont la fin est désignée par le terme *arrêt FM*. Les opérations propres au vin rosé de saignée incluent la saignée, procédé consistant à extraire une fraction de jus à partir d'une cuve de vin rouge en cours de macération, ainsi que le *bâtonnage*, qui consiste à remettre en suspension les lies du vin. Une addition de *bentonite* est ensuite réalisée pour provoquer la précipitation des protéines instables, le *soutirage* permet alors de séparer le dépôt protéique du vin clair. Par la suite, des *seaux de rouge* sont rajoutés pour calibrer la couleur sur la teinte souhaitée. L'impact de ces différentes étapes sur la composition physico-chimique, phénolique et redox du vin constituera l'objet de la première partie de la discussion.

Annexe 3 : Résumé des principales équations utilisées en voltamétrie cyclique^{58,71,74,66,97}.

Randles-Ševčík	$I = (2,69 \cdot 10^5) \cdot n (\alpha n)^{1/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2}$
Lavirons	$E_p = E^\circ + \left(\frac{2,303}{RT\alpha nF} \right) \cdot \log \left(\frac{RTk^\circ}{\alpha nF} \right) + \left(\frac{2,303}{RT\alpha nF} \right) \cdot \log v$
Courant capacitif	$I_c = C_s \cdot A \cdot V$
Nernst	$E = E'_0 - 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot m \cdot pH$

I : intensité (A). n : nombre d'électrons échangés. A : aire de l'électrode de travail (cm²). C : concentration des espèces chimiques électroactives (mol*cm⁻³). D : coefficient de diffusion (cm²*S⁻¹). v : vitesse d'augmentation du potentiel (V*s⁻¹). E, E°, E'_0, E_p : potentiel mesuré (V), potentiel standard, potentiel formel, potentiel de pic. R constante des gaz (8,314 J*mol⁻¹*K⁻¹). T : température (K). α : Coefficient de transfert électronique. N : nombre d'électrons échangés. F : constante de Faraday (96485 C*mol⁻¹). C_s : Capacité surfacique (F*cm⁻²). pH : acidité du milieu. m : nombre de protons impliqués dans la réaction.

Pour Randles-Sevcik 2,69*10⁵ représente les constantes R, T, F rassemblées pour 25°C, Laviron et Nernst, 2,303 représente le passage du ln au log₁₀.

Annexe 4 : calendrier d'échantillonnage

	Période A	Période B							Période C			
Vin rouge	22-09-25	14-10-25	04-11-25	12-11-25	19-11-25	26-11-25	03-12-25	10-12-25	17-12-25	07-01-26	04-02-26	04-03-26
Vin rosé	26-09-25	28-10-25	04-11-25	13-11-25	20-11-25	27-11-25	04-12-25	11-12-25	17-12-25	08-01-26	11-02-26	05-03-26

Annexe 5 : Valeurs chiffrées des IGO de l'évolution du vin rouge.

IGO_Vin_rouge	IGO2		IGO2p	
	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type
22-sept-25	1,3E-06	1,4E-07	7,9E-06	1,5E-07
14-oct-25	4,1E-06	4,4E-07	1,3E-05	5,8E-07
04-nov-25	3,3E-06	5,9E-07	1,6E-05	1,2E-06
12-nov-25	3,6E-06	3,2E-07	1,6E-05	7,1E-07
19-nov-25	3,6E-06	8,3E-07	1,7E-05	2,1E-06
26-nov-25	4,0E-06	4,7E-07	1,7E-05	8,2E-07
03-déc-25	4,1E-06	9,8E-07	1,7E-05	2,1E-06
10-déc-25	4,0E-06	5,1E-07	1,7E-05	1,7E-06
17-déc-25	3,6E-06	7,2E-07	1,5E-05	1,6E-06
07-janv-26	3,2E-06	5,5E-07	1,4E-05	1,8E-06
04-févr-26	3,0E-06	4,5E-07	1,4E-05	1,6E-06
04-mars-26	4,3E-06	3,0E-07	1,9E-05	9,2E-07
IGO_Vin_rouge	IGO3		IGO	
	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type
22-sept-25	1,1E-05	8,8E-07	2,0E-05	9,8E-07
14-oct-25	1,8E-05	1,9E-08	3,6E-05	1,0E-06
04-nov-25	2,1E-05	9,7E-07	4,0E-05	1,2E-06
12-nov-25	2,1E-05	1,4E-06	4,1E-05	2,4E-06
19-nov-25	2,2E-05	1,7E-07	4,2E-05	2,9E-06
26-nov-25	2,0E-05	2,7E-07	4,1E-05	1,5E-06
03-déc-25	2,2E-05	8,8E-07	4,3E-05	2,3E-06
10-déc-25	2,2E-05	1,2E-06	4,4E-05	1,0E-06
17-déc-25	2,1E-05	1,1E-06	4,1E-05	3,3E-06
07-janv-26	1,9E-05	8,9E-07	3,6E-05	3,2E-06
04-févr-26	1,9E-05	5,1E-07	3,6E-05	1,8E-06
04-mars-26	1,9E-05	6,2E-07	4,3E-05	8,4E-07

Annexe 6 : Valeurs chiffrées des IGO de l'évolution du vin rosé

IGO_Vin_rosé	IGO2		IGO2p	
	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type
26-sept-25	9,8E-07	2,9E-07	7,3E-06	2,7E-06
28-oct-25	3,0E-06	1,8E-07	1,7E-05	1,5E-06
04-nov-25	3,1E-06	3,1E-07	1,6E-05	1,2E-06
13-nov-25	3,0E-06	3,2E-07	1,6E-05	2,3E-06
20-nov-25	3,0E-06	7,6E-08	1,6E-05	2,6E-06
27-nov-25	3,7E-06	3,5E-07	2,1E-05	3,2E-06
04-déc-25	3,3E-06	2,1E-07	1,9E-05	2,1E-06
11-déc-25	2,7E-06	1,4E-07	1,8E-05	6,7E-07
17-déc-25	3,3E-06	4,1E-08	2,1E-05	1,5E-06
08-janv-26	2,5E-06	8,2E-08	2,0E-05	2,5E-07
11-févr-26	3,0E-06	6,0E-08	2,6E-05	4,2E-07
05-mars-26	3,4E-06	5,4E-08	2,8E-05	1,3E-06
IGO_Vin_rosé	IGO3		IGO	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
26-sept-25	1,3E-05	1,7E-06	1,9E-05	1,7E-06
28-oct-25	2,6E-05	1,5E-06	4,7E-05	3,1E-06
04-nov-25	2,6E-05	1,8E-06	4,5E-05	3,3E-06
13-nov-25	2,5E-05	1,3E-06	4,4E-05	3,9E-06
20-nov-25	2,8E-05	3,0E-06	4,8E-05	5,6E-06
27-nov-25	3,1E-05	3,1E-06	5,6E-05	6,6E-06
04-déc-25	3,2E-05	2,5E-06	5,5E-05	4,8E-06
11-déc-25	3,2E-05	1,9E-06	5,3E-05	2,6E-06
17-déc-25	3,2E-05	1,7E-06	5,7E-05	3,2E-06
08-janv-26	2,8E-05	6,5E-07	5,1E-05	9,6E-07
11-févr-26	3,5E-05	6,9E-07	6,5E-05	1,0E-06
05-mars-26	3,6E-05	2,4E-06	6,8E-05	3,7E-06

Annexe 7 : Valeurs chiffrées des IC_IPT de l'évolution du vin rouge.

IC- IPT_VIN_rouge	IC 420 (A)		IC 520 (A)		IC 620 (A)	
	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type
22-sept-25	2	0	5,38	0	0,55	0
14-oct-25	7,37	0,02	21,79	0,14	2,58	0,02
04-nov-25	5,36	0,15	13,20	0,37	2,12	0,05
12-nov-25	5,72	0,05	14,46	0,15	2,28	0,02
19-nov-25	5,28	0,11	12,97	0,31	2,13	0,04
26-nov-25	5,34	0,20	13,23	0,54	2,14	0,08
03-déc-25	5,10	0,02	12,22	0,06	2,06	0,01
10-déc-25	5,17	0,07	12,45	0,24	2,06	0,00
17-déc-25	4,62	0,00	10,98	0,00	1,81	0,00
07-janv-26	4,70	0,00	11,13	0,00	1,82	0,00
04-févr-26	4,63	0,00	10,98	0,00	1,80	0,00
04-mars-26	4,65	0,00	10,96	0,00	1,81	0,00
IC- IPT_VIN_rouge	IC (A)		Teinte		IPT (A)	
	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type
22-sept-25	7,92	0	0,37	0	18,2	0
14-oct-25	31,75	0,18	0,34	0,00	54,73	0,49
04-nov-25	20,68	0,57	0,41	0,00	52,54	0,00
12-nov-25	22,45	0,22	0,40	0,00	52,72	0,64
19-nov-25	20,38	0,46	0,41	0,00	52,64	0,68
26-nov-25	20,71	0,82	0,40	0,00	52,12	0,44
03-déc-25	19,39	0,09	0,42	0,00	52,60	2,06
10-déc-25	19,67	0,31	0,41	0,00	52,79	1,51
17-déc-25	17,41	0,00	0,42	0,00	48,03	0,00
07-janv-26	17,65	0,00	0,42	0,00	47,34	0,00
04-févr-26	17,41	0,00	0,42	0,00	45,75	0,00
04-mars-26	17,41	0,00	0,42	0,00	46,99	0,00

Annexe 8 : Valeurs chiffrées des IC_IPT de l'évolution du vin rosé.

IC- IPT_VIN_rosé	IC (A)		Teinte		IPT (A)	
	Moyenne	Écart- type	Moyenne	Écart- type	Moyenne	Écart- type
26-sept-25	1,20	0,00	0,81	0,00	11,90	0,00
28-oct-25	0,82	0,02	1,25	0,00	11,10	0,27
04-nov-25	0,75	0,02	1,17	0,01	11,08	0,34
13-nov-25	0,80	0,01	1,17	0,01	11,44	0,21
20-nov-25	0,73	0,01	1,28	0,00	11,12	0,36
27-nov-25	0,67	0,01	1,37	0,00	10,50	0,22
04-déc-25	0,68	0,02	1,35	0,00	7,14	0,34
11-déc-25	0,52	0,01	1,30	0,02	10,03	0,05
17-déc-25	0,72	0,00	0,99	0,00	12,03	0,00
08-janv-26	0,78	0,00	0,96	0,00	11,07	0,00
11-févr-26	0,82	0,00	0,95	0,00	12,07	0,00
05-mars-26	0,84	0,00	0,97	0,00	11,65	0,00
IC- IPT_VIN_rosé	IC 420 (A)		IC 520 (A)		IC 620 (A)	
	Moyenne	Écart- type	Moyenne	Écart- type	Moyenne	Écart- type
26-sept-25	0,50	0,00	0,61	0,00	0,09	0,00
28-oct-25	0,41	0,01	0,33	0,01	0,08	0,00
04-nov-25	0,37	0,01	0,31	0,01	0,06	0,00
13-nov-25	0,39	0,01	0,33	0,00	0,08	0,00
20-nov-25	0,37	0,00	0,29	0,00	0,07	0,00
27-nov-25	0,35	0,01	0,25	0,00	0,07	0,00
04-déc-25	0,35	0,01	0,26	0,01	0,07	0,00
11-déc-25	0,27	0,00	0,21	0,00	0,04	0,00
17-déc-25	0,33	0,00	0,33	0,00	0,06	0,00
08-janv-26	0,35	0,00	0,37	0,00	0,07	0,00
11-févr-26	0,37	0,00	0,39	0,00	0,07	0,00
05-mars-26	0,38	0,00	0,39	0,00	0,07	0,00

Annexe 9 : Valeurs chiffrées des paramètres complémentaires (PC) de l'évolution des vins.

PC_Vin_rouge	TAV (%Vol)	A. T. (g/l H2SO4)	pH	A.V. (g/l)
5-Nov-2025	11,84	4,1	3,37	0,17
13-Nov-2025	11,85	4,1	3,39	0,17
20-Nov-2025	11,86	4,09	3,36	0,18
27-Nov-2025	11,66	4,12	3,38	0,19
4-Dec-2025	11,61	4,12	3,39	0,15
11-Dec-2025	12,01	4,17	3,37	0,16
17-Dec-2025	11,96	4,16	3,34	0,18
8-Jan-2026	12,12	4,17	3,37	0,17
11-Feb-2026	12,02	4,14	3,39	0,18
5-Mar-2026	12,11	4,09	3,36	0,17
PC_Vin_rouge	SO2 L (mg/l)	SO2 ACT. (mg/l)	SO2 T (mg/l)	
5-Nov-2025	21	0,77	76	
13-Nov-2025	19	0,67	73	
20-Nov-2025	26	0,98	99	
27-Nov-2025	21	0,75	98	
4-Dec-2025	26	0,9	107	
11-Dec-2025	28	1,03	112	
17-Dec-2025	33	1,3	112	
8-Jan-2026	26	0,97	110	
11-Feb-2026	25	0,88	110	
5-Mar-2026	25	0,95	107	
PC_Vin_rosé	TAV (%Vol)	A. T. (g/l H2SO4)	pH	A.V. (g/l)
04-nov-25	14,1	2,75	3,62	0,37
13-nov-25	14,2	2,65	3,62	0,24
20-nov-25	14,09	2,64	3,63	0,28
27-nov-25	14	2,55	3,61	0,19
04-déc-25	14,07	2,55	3,63	0,23
11-déc-25	13,85	2,51	3,62	0,26
17-déc-25	13,95	2,59	3,58	0,22
08-janv-26	14	2,59	3,64	0,21
11-févr-26	14,01	2,53	3,6	0,22
05-mars-26	13,97	2,57	3,6	0,25
PC_Vin_rosé	SO2 L (mg/l)	SO2 ACT. (mg/l)	SO2 T (mg/l)	
04-nov-25	13	0,3	69	
13-nov-25	16	0,38	75	
20-nov-25	25	0,57	93	
27-nov-25	26	0,62	102	
04-déc-25	25	0,57	95	
11-déc-25	24	0,56	94	
17-déc-25	27	0,69	101	
08-janv-26	19	0,42	87	
11-févr-26	19	0,46	86	

Annexe 10 : Valeurs chiffrées des IGO expérimentation sur la période C.

Nom	Date	IGO	IGO1	IGO2	IGO3
CV_C_I_17_12_2025_TE_N_0_A	17-Dec-2025	4,5E-05	4,6E-06	1,7E-05	2,3E-05
CV_C_I_17_12_2025_TE_N_0_B	17-Dec-2025	3,9E-05	3,3E-06	1,4E-05	2,1E-05
CV_C_I_17_12_2025_TE_N_0_C	17-Dec-2025	4,2E-05	3,2E-06	1,6E-05	2,2E-05
CV_C_II_17_12_2025_TE_N_0_A	17-Dec-2025	4,2E-05	2,4E-06	1,4E-05	2,5E-05
CV_C_II_17_12_2025_TE_N_0_B	17-Dec-2025	5,6E-05	3,3E-06	2,1E-05	3,2E-05
CV_C_II_17_12_2025_TE_N_0_C	17-Dec-2025	6,1E-05	3,4E-06	2,3E-05	3,4E-05
CV_C_I_07_01_2026_SO2_N_0_A	7-Jan-2026	5,6E-05	4,8E-06	2,1E-05	3,0E-05
CV_C_I_07_01_2026_SO2_N_0_B	7-Jan-2026	5,3E-05	4,1E-06	2,0E-05	2,8E-05
CV_C_I_07_01_2026_TA_N_0_A	7-Jan-2026	3,8E-05	2,6E-06	1,2E-05	2,3E-05
CV_C_I_07_01_2026_TA_N_0_B	7-Jan-2026	3,4E-05	2,4E-06	1,0E-05	2,1E-05
CV_C_I_07_01_2026_TASO2_N_0_A	7-Jan-2026	5,1E-05	4,4E-06	1,9E-05	2,7E-05
CV_C_I_07_01_2026_TASO2_N_0_B	7-Jan-2026	5,1E-05	4,2E-06	1,9E-05	2,8E-05
CV_C_I_07_01_2026_TE_N_0_A	7-Jan-2026	4,0E-05	3,5E-06	1,5E-05	2,1E-05
CV_C_I_07_01_2026_TE_N_0_B	7-Jan-2026	3,4E-05	2,6E-06	1,2E-05	1,9E-05
CV_C_I_07_01_2026_TE_N_0_C	7-Jan-2026	3,9E-05	3,7E-06	1,5E-05	2,0E-05
CV_C_II_08_01_2026_SO2_N_0_A	8-Jan-2026	7,2E-05	5,2E-06	2,7E-05	4,0E-05
CV_C_II_08_01_2026_SO2_N_0_B	8-Jan-2026	7,3E-05	3,8E-06	2,7E-05	4,2E-05
CV_C_II_08_01_2026_SO2_N_0_C	8-Jan-2026	7,5E-05	5,0E-06	2,9E-05	4,0E-05
CV_C_II_08_01_2026_TA_N_0_A	8-Jan-2026	5,0E-05	2,5E-06	1,7E-05	3,0E-05
CV_C_II_08_01_2026_TA_N_0_B	8-Jan-2026	4,6E-05	2,1E-06	1,4E-05	3,0E-05
CV_C_II_08_01_2026_TASO2_N_0_A	8-Jan-2026	6,6E-05	3,2E-06	2,3E-05	4,0E-05
CV_C_II_08_01_2026_TASO2_N_0_B	8-Jan-2026	4,6E-05	1,5E-06	1,0E-05	3,4E-05
CV_C_II_08_01_2026_TE_N_0_A	8-Jan-2026	5,1E-05	2,5E-06	2,0E-05	2,8E-05
CV_C_II_08_01_2026_TE_N_0_B	8-Jan-2026	5,3E-05	2,6E-06	2,1E-05	3,0E-05
CV_C_II_08_01_2026_TE_N_0_C	8-Jan-2026	5,2E-05	2,6E-06	2,0E-05	2,9E-05
CV_C_I_12_01_2026_SO2_N_5_A	12-Jan-2026	4,6E-05	4,6E-06	1,8E-05	2,3E-05
CV_C_I_12_01_2026_SO2_O2_5_A	12-Jan-2026	3,7E-05	3,0E-06	1,3E-05	2,1E-05
CV_C_I_12_01_2026_TA_N_5_B	12-Jan-2026	3,3E-05	2,4E-06	1,1E-05	2,0E-05
CV_C_I_12_01_2026_TA_O2_5_A	12-Jan-2026	2,5E-05	1,4E-06	7,6E-06	1,6E-05
CV_C_I_12_01_2026_TASO2_N_5_A	12-Jan-2026	2,6E-05	1,8E-06	9,0E-06	1,5E-05
CV_C_I_12_01_2026_TASO2_N_5_B	12-Jan-2026	4,0E-05	2,7E-06	1,4E-05	2,4E-05
CV_C_I_12_01_2026_TASO2_O2_5_A	12-Jan-2026	4,3E-05	3,1E-06	1,5E-05	2,5E-05
CV_C_I_12_01_2026_TE_N_5_A	12-Jan-2026	4,7E-05	3,9E-06	1,7E-05	2,6E-05
CV_C_I_12_01_2026_TE_N_5_B	12-Jan-2026	3,4E-05	2,4E-06	1,1E-05	2,0E-05
CV_C_I_12_01_2026_TE_O2_5_A	12-Jan-2026	3,5E-05	2,6E-06	1,2E-05	2,0E-05

Annexe 11 : Valeurs chiffrées des IGO expérimentation sur la période C suite.

Nom	Date	IGO	IGO1	IGO2	IGO3
CV_C_II_13_01_2026_SO2_N_5_A	13-Jan-2026	5,9E-05	3,3E-06	2,2E-05	3,4E-05
CV_C_II_13_01_2026_SO2_N_5_B	13-Jan-2026	7,6E-05	4,4E-06	2,9E-05	4,3E-05
CV_C_II_13_01_2026_SO2_O2_5_A	13-Jan-2026	3,6E-05	2,4E-06	1,5E-05	1,8E-05
CV_C_II_13_01_2026_SO2_O2_5_B	13-Jan-2026	2,5E-05	1,4E-06	8,6E-06	1,5E-05
CV_C_II_13_01_2026_TA_N_5_A	13-Jan-2026	4,2E-05	2,2E-06	1,4E-05	2,6E-05
CV_C_II_13_01_2026_TA_N_5_B	13-Jan-2026	5,1E-05	2,8E-06	1,8E-05	3,0E-05
CV_C_II_13_01_2026_TA_O2_5_A	13-Jan-2026	3,2E-05	2,3E-06	1,2E-05	1,8E-05
CV_C_II_13_01_2026_TA_O2_5_B	13-Jan-2026	2,8E-05	1,7E-06	8,9E-06	1,8E-05
CV_C_II_13_01_2026_TASO2_N_5_A	13-Jan-2026	6,4E-05	3,2E-06	2,2E-05	3,8E-05
CV_C_II_13_01_2026_TASO2_N_5_B	13-Jan-2026	6,9E-05	3,4E-06	2,3E-05	4,2E-05
CV_C_II_13_01_2026_TASO2_O2_5_A	13-Jan-2026	2,9E-05	1,7E-06	9,3E-06	1,8E-05
CV_C_II_13_01_2026_TASO2_O2_5_B	13-Jan-2026	3,0E-05	1,6E-06	9,2E-06	1,9E-05
CV_C_II_13_01_2026_TE_N_5_A	13-Jan-2026	4,7E-05	2,4E-06	1,8E-05	2,6E-05
CV_C_II_13_01_2026_TE_N_5_B	13-Jan-2026	4,9E-05	2,4E-06	1,9E-05	2,8E-05
CV_C_II_13_01_2026_TE_O2_5_A	13-Jan-2026	4,1E-05	2,7E-06	1,8E-05	2,0E-05
CV_C_II_13_01_2026_TE_O2_5_B	13-Jan-2026	3,0E-05	2,0E-06	1,3E-05	1,6E-05
CV_C_I_04_02_2026_SO2_N_0_A	4-Feb-2026	3,9E-05	2,8E-06	1,4E-05	2,2E-05
CV_C_I_04_02_2026_SO2_N_0_B	4-Feb-2026	4,5E-05	4,0E-06	1,8E-05	2,3E-05
CV_C_I_04_02_2026_TA_N_0_A	4-Feb-2026	2,2E-05	1,8E-06	6,5E-06	1,4E-05
CV_C_I_04_02_2026_TA_N_0_B	4-Feb-2026	3,8E-05	3,1E-06	1,4E-05	2,1E-05
CV_C_I_04_02_2026_TASO2_N_0_A	4-Feb-2026	4,2E-05	2,9E-06	1,4E-05	2,5E-05
CV_C_I_04_02_2026_TASO2_N_0_B	4-Feb-2026	5,3E-05	4,7E-06	2,3E-05	2,5E-05
CV_C_I_04_02_2026_TE_N_0_A	4-Feb-2026	3,8E-05	3,5E-06	1,6E-05	1,9E-05
CV_C_I_04_02_2026_TE_N_0_B	4-Feb-2026	3,5E-05	2,7E-06	1,3E-05	1,9E-05
CV_C_I_04_02_2026_TE_N_0_C	4-Feb-2026	3,6E-05	2,9E-06	1,4E-05	1,8E-05
CV_C_I_06_02_2026_SO2_N_2_A	6-Feb-2026	4,9E-05	4,1E-06	1,8E-05	2,6E-05
CV_C_I_06_02_2026_SO2_N_2_B	6-Feb-2026	5,6E-05	5,6E-06	2,3E-05	2,7E-05
CV_C_I_06_02_2026_SO2_O2_2_A	6-Feb-2026	4,1E-05	3,6E-06	1,5E-05	2,3E-05
CV_C_I_06_02_2026_SO2_O2_2_B	6-Feb-2026	3,7E-05	2,8E-06	1,3E-05	2,1E-05
CV_C_I_06_02_2026_TA_N_2_A	6-Feb-2026	5,0E-05	4,9E-06	1,9E-05	2,5E-05
CV_C_I_06_02_2026_TA_N_2_B	6-Feb-2026	3,8E-05	3,0E-06	1,3E-05	2,2E-05
CV_C_I_06_02_2026_TA_O2_2_A	6-Feb-2026	2,9E-05	1,9E-06	8,9E-06	1,8E-05
CV_C_I_06_02_2026_TA_O2_2_B	6-Feb-2026	3,5E-05	2,6E-06	1,1E-05	2,1E-05
CV_C_I_06_02_2026_TASO2_N_2_A	6-Feb-2026	5,9E-05	5,0E-06	2,4E-05	3,0E-05
CV_C_I_06_02_2026_TASO2_N_2_B	6-Feb-2026	6,2E-05	5,4E-06	2,6E-05	3,0E-05
CV_C_I_06_02_2026_TASO2_O2_2_A	6-Feb-2026	4,3E-05	3,9E-06	1,5E-05	2,4E-05
CV_C_I_06_02_2026_TASO2_O2_2_B	6-Feb-2026	3,3E-05	2,4E-06	1,1E-05	2,0E-05
CV_C_I_06_02_2026_TE_N_2_A	6-Feb-2026	4,4E-05	3,9E-06	1,6E-05	2,4E-05
CV_C_I_06_02_2026_TE_N_2_B	6-Feb-2026	4,5E-05	4,2E-06	1,7E-05	2,3E-05
CV_C_I_06_02_2026_TE_O2_2_A	6-Feb-2026	4,0E-05	3,4E-06	1,4E-05	2,2E-05
CV_C_I_06_02_2026_TE_O2_2_B	6-Feb-2026	3,8E-05	3,2E-06	1,4E-05	2,1E-05

Annexe 12 : Valeurs chiffrées des IGO expérimentation sur la période C suite.

Nom	Date	IGO	IGO1	IGO2	IGO3
CV_C_I_09_02_2026_SO2_N_2_A	9-Feb-2026	6,1E-05	6,4E-06	2,8E-05	2,6E-05
CV_C_I_09_02_2026_SO2_N_2_B	9-Feb-2026	4,7E-05	4,0E-06	1,7E-05	2,6E-05
CV_C_I_09_02_2026_SO2_O2_2_A	9-Feb-2026	3,5E-05	2,7E-06	1,2E-05	2,0E-05
CV_C_I_09_02_2026_SO2_O2_2_B	9-Feb-2026	3,7E-05	2,9E-06	1,2E-05	2,1E-05
CV_C_I_09_02_2026_TA_N_2_A	9-Feb-2026	4,1E-05	3,6E-06	1,5E-05	2,2E-05
CV_C_I_09_02_2026_TA_N_2_B	9-Feb-2026	4,0E-05	3,2E-06	1,3E-05	2,4E-05
CV_C_I_09_02_2026_TA_O2_2_A	9-Feb-2026	3,3E-05	2,3E-06	1,1E-05	2,0E-05
CV_C_I_09_02_2026_TA_O2_2_B	9-Feb-2026	4,2E-05	3,9E-06	1,6E-05	2,2E-05
CV_C_I_09_02_2026_TASO2_N_2_A	9-Feb-2026	5,7E-05	4,7E-06	2,3E-05	2,9E-05
CV_C_I_09_02_2026_TASO2_N_2_B	9-Feb-2026	5,5E-05	4,7E-06	2,2E-05	2,8E-05
CV_C_I_09_02_2026_TASO2_O2_2_A	9-Feb-2026	4,5E-05	4,5E-06	1,7E-05	2,3E-05
CV_C_I_09_02_2026_TASO2_O2_2_B	9-Feb-2026	4,2E-05	4,2E-06	1,6E-05	2,2E-05
CV_C_I_09_02_2026_TE_N_2_A	9-Feb-2026	4,7E-05	5,5E-06	2,0E-05	2,2E-05
CV_C_I_09_02_2026_TE_N_2_B	9-Feb-2026	4,2E-05	3,9E-06	1,6E-05	2,2E-05
CV_C_I_09_02_2026_TE_O2_2_A	9-Feb-2026	3,0E-05	2,0E-06	1,0E-05	1,8E-05
CV_C_I_09_02_2026_TE_O2_2_B	9-Feb-2026	4,0E-05	3,6E-06	1,5E-05	2,2E-05
CV_C_II_11_02_2026_SO2_N_0_A	11-Feb-2026	1,2E-04	8,2E-06	4,9E-05	5,8E-05
CV_C_II_11_02_2026_SO2_N_0_B	11-Feb-2026	9,7E-05	6,0E-06	4,0E-05	5,1E-05
CV_C_II_11_02_2026_TA_N_0_A	11-Feb-2026	6,3E-05	3,6E-06	2,7E-05	3,3E-05
CV_C_II_11_02_2026_TA_N_0_B	11-Feb-2026	6,1E-05	3,6E-06	2,4E-05	3,2E-05
CV_C_II_11_02_2026_TASO2_N_0_A	11-Feb-2026	8,1E-05	4,6E-06	3,1E-05	4,5E-05
CV_C_II_11_02_2026_TASO2_N_0_B	11-Feb-2026	1,0E-04	6,0E-06	4,1E-05	5,2E-05
CV_C_II_11_02_2026_TE_N_0_A	11-Feb-2026	6,5E-05	2,9E-06	2,6E-05	3,5E-05
CV_C_II_11_02_2026_TE_N_0_B	11-Feb-2026	6,4E-05	3,0E-06	2,6E-05	3,5E-05
CV_C_II_11_02_2026_TE_N_0_C	11-Feb-2026	6,3E-05	3,0E-06	2,5E-05	3,4E-05
CV_C_II_13_02_2026_SO2_N_2_A	13-Feb-2026	9,3E-05	5,4E-06	3,8E-05	4,9E-05
CV_C_II_13_02_2026_SO2_N_2_B	13-Feb-2026	1,0E-04	5,9E-06	4,2E-05	5,3E-05
CV_C_II_13_02_2026_SO2_O2_2_A	13-Feb-2026	5,0E-05	2,9E-06	2,3E-05	2,4E-05
CV_C_II_13_02_2026_SO2_O2_2_B	13-Feb-2026	5,5E-05	3,0E-06	2,5E-05	2,6E-05
CV_C_II_13_02_2026_TA_N_2_A	13-Feb-2026	5,7E-05	2,9E-06	2,3E-05	3,1E-05
CV_C_II_13_02_2026_TA_N_2_B	13-Feb-2026	6,6E-05	3,3E-06	2,9E-05	3,3E-05
CV_C_II_13_02_2026_TA_O2_2_A	13-Feb-2026	4,4E-05	2,9E-06	1,9E-05	2,2E-05
CV_C_II_13_02_2026_TA_O2_2_B	13-Feb-2026	4,5E-05	2,9E-06	1,9E-05	2,3E-05
CV_C_II_13_02_2026_TASO2_N_2_A	13-Feb-2026	6,5E-05	4,0E-06	2,5E-05	3,6E-05
CV_C_II_13_02_2026_TASO2_N_2_B	13-Feb-2026	9,8E-05	6,3E-06	4,2E-05	4,9E-05
CV_C_II_13_02_2026_TASO2_O2_2_A	13-Feb-2026	4,7E-05	2,9E-06	1,9E-05	2,4E-05
CV_C_II_13_02_2026_TASO2_O2_2_B	13-Feb-2026	4,5E-05	2,8E-06	1,8E-05	2,3E-05
CV_C_II_13_02_2026_TE_N_2_A	13-Feb-2026	6,0E-05	3,0E-06	2,6E-05	3,1E-05
CV_C_II_13_02_2026_TE_N_2_B	13-Feb-2026	5,8E-05	2,8E-06	2,4E-05	3,1E-05
CV_C_II_13_02_2026_TE_O2_2_A	13-Feb-2026	5,1E-05	2,7E-06	2,4E-05	2,4E-05
CV_C_II_13_02_2026_TE_O2_2_B	13-Feb-2026	5,1E-05	2,6E-06	2,4E-05	2,4E-05

Annexe 13 : Valeurs chiffrées des IGO expérimentation sur la période C suite.

Nom	Date	IGO	IGO1	IGO2	IGO3
CV_C_II_16_02_2026_SO2_N_5_A	16-Feb-2026	9,5E-05	5,1E-06	3,9E-05	5,1E-05
CV_C_II_16_02_2026_SO2_N_5_B	16-Feb-2026	8,2E-05	4,5E-06	3,3E-05	4,4E-05
CV_C_II_16_02_2026_SO2_O2_5_A	16-Feb-2026	4,9E-05	2,6E-06	2,4E-05	2,1E-05
CV_C_II_16_02_2026_SO2_O2_5_B	16-Feb-2026	5,5E-05	2,9E-06	2,8E-05	2,4E-05
CV_C_II_16_02_2026_TA_N_5_A	16-Feb-2026	5,7E-05	2,8E-06	2,4E-05	3,0E-05
CV_C_II_16_02_2026_TA_N_5_B	16-Feb-2026	6,7E-05	3,2E-06	2,9E-05	3,4E-05
CV_C_II_16_02_2026_TA_O2_5_A	16-Feb-2026	4,5E-05	3,0E-06	2,1E-05	2,1E-05
CV_C_II_16_02_2026_TA_O2_5_B	16-Feb-2026	3,5E-05	2,3E-06	1,4E-05	1,8E-05
CV_C_II_16_02_2026_TASO2_N_5_A	16-Feb-2026	8,6E-05	4,9E-06	3,5E-05	4,5E-05
CV_C_II_16_02_2026_TASO2_N_5_B	16-Feb-2026	8,8E-05	4,7E-06	3,5E-05	4,7E-05
CV_C_II_16_02_2026_TASO2_O2_5_A	16-Feb-2026	3,5E-05	2,3E-06	1,5E-05	1,8E-05
CV_C_II_16_02_2026_TASO2_O2_5_B	16-Feb-2026	5,0E-05	3,4E-06	2,3E-05	2,4E-05
CV_C_II_16_02_2026_TE_N_5_A	16-Feb-2026	4,7E-05	1,9E-06	1,8E-05	2,7E-05
CV_C_II_16_02_2026_TE_N_5_B	16-Feb-2026	6,1E-05	2,5E-06	2,5E-05	3,3E-05
CV_C_II_16_02_2026_TE_O2_5_A	16-Feb-2026	4,9E-05	2,7E-06	2,5E-05	2,2E-05
CV_C_II_16_02_2026_TE_O2_5_B	16-Feb-2026	4,9E-05	2,8E-06	2,4E-05	2,2E-05
CV_C_I_04_03_2026_SO2_N_0_A	4-Mar-2026	5,5E-05	5,2E-06	2,6E-05	2,3E-05
CV_C_I_04_03_2026_SO2_N_0_B	4-Mar-2026	6,0E-05	5,8E-06	2,9E-05	2,5E-05
CV_C_I_04_03_2026_TA_N_0_A	4-Mar-2026	4,5E-05	6,1E-06	2,0E-05	1,9E-05
CV_C_I_04_03_2026_TA_N_0_B	4-Mar-2026	4,3E-05	4,1E-06	1,8E-05	2,0E-05
CV_C_I_04_03_2026_TASO2_N_0_A	4-Mar-2026	5,9E-05	4,9E-06	2,6E-05	2,7E-05
CV_C_I_04_03_2026_TASO2_N_0_B	4-Mar-2026	5,9E-05	4,6E-06	2,4E-05	2,9E-05
CV_C_I_04_03_2026_TE_N_0_A	4-Mar-2026	4,1E-05	4,1E-06	1,9E-05	1,8E-05
CV_C_I_04_03_2026_TE_N_0_B	4-Mar-2026	4,2E-05	4,3E-06	1,8E-05	1,9E-05
CV_C_I_04_03_2026_TE_N_0_C	4-Mar-2026	4,0E-05	3,7E-06	1,7E-05	1,9E-05
CV_C_II_05_03_2026_SO2_N_0_A	5-Mar-2026	9,7E-05	6,0E-06	4,0E-05	5,0E-05
CV_C_II_05_03_2026_SO2_N_0_B	5-Mar-2026	9,1E-05	5,4E-06	3,7E-05	4,8E-05
CV_C_II_05_03_2026_TA_N_0_A	5-Mar-2026	5,8E-05	3,1E-06	2,2E-05	3,2E-05
CV_C_II_05_03_2026_TA_N_0_B	5-Mar-2026	6,0E-05	3,3E-06	2,3E-05	3,3E-05
CV_C_II_05_03_2026_TASO2_N_0_A	5-Mar-2026	8,8E-05	5,2E-06	3,8E-05	4,5E-05
CV_C_II_05_03_2026_TASO2_N_0_B	5-Mar-2026	6,9E-05	4,1E-06	2,8E-05	3,6E-05
CV_C_II_05_03_2026_TE_N_0_A	5-Mar-2026	6,4E-05	3,1E-06	2,6E-05	3,4E-05
CV_C_II_05_03_2026_TE_N_0_B	5-Mar-2026	5,8E-05	3,2E-06	2,4E-05	3,0E-05
CV_C_II_05_03_2026_TE_N_0_C	5-Mar-2026	6,3E-05	3,1E-06	2,5E-05	3,4E-05

Annexe 14 : Valeurs chiffrées des IGO expérimentation sur la période C suite.

Nom	Date	IGO	IGO1	IGO2	IGO3
CV_C_I_09_03_2026_SO2_N_5_A	9-Mar-2026	6,0E-05	5,3E-06	2,4E-05	3,0E-05
CV_C_I_09_03_2026_SO2_N_5_B	9-Mar-2026	5,9E-05	5,3E-06	2,4E-05	3,0E-05
CV_C_I_09_03_2026_SO2_O2_5_A	9-Mar-2026	4,5E-05	4,4E-06	1,8E-05	2,3E-05
CV_C_I_09_03_2026_SO2_O2_5_B	9-Mar-2026	3,2E-05	2,0E-06	1,0E-05	2,0E-05
CV_C_I_09_03_2026_TA_N_5_A	9-Mar-2026	4,7E-05	4,2E-06	1,8E-05	2,5E-05
CV_C_I_09_03_2026_TA_N_5_B	9-Mar-2026	4,1E-05	3,2E-06	1,4E-05	2,3E-05
CV_C_I_09_03_2026_TA_O2_5_A	9-Mar-2026	4,3E-05	3,9E-06	1,7E-05	2,2E-05
CV_C_I_09_03_2026_TA_O2_5_B	9-Mar-2026	3,6E-05	2,7E-06	1,3E-05	2,1E-05
CV_C_I_09_03_2026_TASO2_N_5_A	9-Mar-2026	5,9E-05	5,0E-06	2,4E-05	3,0E-05
CV_C_I_09_03_2026_TASO2_N_5_B	9-Mar-2026	6,1E-05	5,3E-06	2,6E-05	2,9E-05
CV_C_I_09_03_2026_TASO2_O2_5_A	9-Mar-2026	3,7E-05	2,8E-06	1,3E-05	2,1E-05
CV_C_I_09_03_2026_TASO2_O2_5_B	9-Mar-2026	4,0E-05	3,4E-06	1,4E-05	2,2E-05
CV_C_I_09_03_2026_TE_N_5_A	9-Mar-2026	4,5E-05	4,1E-06	1,7E-05	2,4E-05
CV_C_I_09_03_2026_TE_N_5_B	9-Mar-2026	5,1E-05	5,2E-06	2,2E-05	2,4E-05
CV_C_I_09_03_2026_TE_O2_5_A	9-Mar-2026	4,5E-05	4,2E-06	1,7E-05	2,3E-05
CV_C_I_09_03_2026_TE_O2_5_B	9-Mar-2026	4,3E-05	4,1E-06	1,6E-05	2,2E-05
CV_C_II_10_03_2026_SO2_N_5_A	10-Mar-2026	9,9E-05	5,2E-06	4,0E-05	5,3E-05
CV_C_II_10_03_2026_SO2_N_5_B	10-Mar-2026	8,4E-05	4,6E-06	3,3E-05	4,6E-05
CV_C_II_10_03_2026_SO2_O2_5_A	10-Mar-2026	5,7E-05	3,4E-06	3,0E-05	2,4E-05
CV_C_II_10_03_2026_SO2_O2_5_B	10-Mar-2026	5,0E-05	3,1E-06	2,5E-05	2,2E-05
CV_C_II_10_03_2026_TA_N_5_A	10-Mar-2026	5,7E-05	2,5E-06	2,4E-05	3,0E-05
CV_C_II_10_03_2026_TA_N_5_B	10-Mar-2026	6,3E-05	2,9E-06	2,7E-05	3,3E-05
CV_C_II_10_03_2026_TA_O2_5_A	10-Mar-2026	4,4E-05	3,2E-06	1,9E-05	2,1E-05
CV_C_II_10_03_2026_TA_O2_5_B	10-Mar-2026	5,2E-05	3,8E-06	2,4E-05	2,4E-05
CV_C_II_10_03_2026_TASO2_N_5_A	10-Mar-2026	1,0E-04	5,4E-06	4,1E-05	5,2E-05
CV_C_II_10_03_2026_TASO2_N_5_B	10-Mar-2026	8,4E-05	4,5E-06	3,4E-05	4,5E-05
CV_C_II_10_03_2026_TASO2_O2_5_A	10-Mar-2026	5,3E-05	3,7E-06	2,6E-05	2,3E-05
CV_C_II_10_03_2026_TASO2_O2_5_B	10-Mar-2026	5,1E-05	3,8E-06	2,4E-05	2,3E-05
CV_C_II_10_03_2026_TE_N_5_A	10-Mar-2026	6,6E-05	2,8E-06	2,8E-05	3,5E-05
CV_C_II_10_03_2026_TE_N_5_B	10-Mar-2026	6,2E-05	2,6E-06	2,5E-05	3,4E-05
CV_C_II_10_03_2026_TE_O2_5_A	10-Mar-2026	5,7E-05	3,4E-06	3,0E-05	2,4E-05
CV_C_II_10_03_2026_TE_O2_5_B	10-Mar-2026	6,1E-05	3,8E-06	3,2E-05	2,5E-05

Annexe 15 : Valeurs chiffrées des IC expérimentation sur la période C du vin rouge.

Vin_rouge		IC 420	IC 520	IC 620
ICIPT_C_I_04_02_2026_TE_N	4-Feb-2026	4,63	10,98	1,80
ICIPT_C_I_04_02_2026_SO2_N	4-Feb-2026	4,11	9,13	1,63
ICIPT_C_I_04_02_2026_TA_N	4-Feb-2026	4,93	11,27	1,90
ICIPT_C_I_04_02_2026_TASO2_N	4-Feb-2026	3,78	7,73	1,50
ICIPT_C_I_04_03_2026_TE_N	4-Mar-2026	4,65	10,96	1,81
ICIPT_C_I_04_03_2026_SO2_N	4-Mar-2026	3,78	7,95	1,52
ICIPT_C_I_04_03_2026_TA_N	4-Mar-2026	4,74	11,03	1,84
ICIPT_C_I_04_03_2026_TASO2_N	4-Mar-2026	3,82	7,87	1,52
ICIPT_C_I_06_02_2026_TE_N	6-Feb-2026	4,73	10,94	1,80
ICIPT_C_I_06_02_2026_SO2_N	6-Feb-2026	4,03	8,66	1,57
ICIPT_C_I_06_02_2026_TA_N	6-Feb-2026	4,74	10,95	1,80
ICIPT_C_I_06_02_2026_TASO2_N	6-Feb-2026	3,82	7,96	1,48
ICIPT_C_I_06_02_2026_TE_O2	6-Feb-2026	6,65	16,73	2,57
ICIPT_C_I_06_02_2026_SO2_O2	6-Feb-2026	6,40	15,81	2,49
ICIPT_C_I_06_02_2026_TA_O2	6-Feb-2026	6,66	16,70	2,57
ICIPT_C_I_06_02_2026_TASO2_O2	6-Feb-2026	5,91	14,28	2,30
ICIPT_C_I_07_01_2026_TE_N	7-Jan-2026	4,70	11,13	1,82
ICIPT_C_I_07_01_2026_SO2_N	7-Jan-2026	3,71	7,75	1,49
ICIPT_C_I_07_01_2026_TA_N	7-Jan-2026	3,85	11,23	1,87
ICIPT_C_I_07_01_2026_TASO2_N	7-Jan-2026	3,85	8,17	1,54
ICIPT_C_I_09_02_2026_TE_N	9-Feb-2026	4,94	11,63	1,87
ICIPT_C_I_09_02_2026_SO2_N	9-Feb-2026	4,14	9,05	1,59
ICIPT_C_I_09_02_2026_TA_N	9-Feb-2026	4,95	11,62	1,88
ICIPT_C_I_09_02_2026_TASO2_N	9-Feb-2026	3,93	8,35	1,51
ICIPT_C_I_09_02_2026_TE_O2	9-Feb-2026	8,74	23,30	3,46
ICIPT_C_I_09_02_2026_SO2_O2	9-Feb-2026	8,43	22,17	3,34
ICIPT_C_I_09_02_2026_TA_O2	9-Feb-2026	8,49	22,38	3,37
ICIPT_C_I_09_02_2026_TASO2_O2	9-Feb-2026	8,06	20,84	3,20
ICIPT_C_I_09_03_2026_TE_N	9-Mar-2026	4,93	11,63	1,87
ICIPT_C_I_09_03_2026_SO2_N	9-Mar-2026	4,08	8,79	1,57
ICIPT_C_I_09_03_2026_TA_N	9-Mar-2026	4,75	11,10	1,80
ICIPT_C_I_09_03_2026_TASO2_N	9-Mar-2026	3,80	8,07	1,46
ICIPT_C_I_09_03_2026_TE_O2	9-Mar-2026	8,64	22,89	3,42
ICIPT_C_I_09_03_2026_SO2_O2	9-Mar-2026	8,60	22,53	3,42
ICIPT_C_I_09_03_2026_TA_O2	9-Mar-2026	8,30	21,48	3,29
ICIPT_C_I_09_03_2026_TASO2_O2	9-Mar-2026	7,88	20,17	3,14
ICIPT_C_I_12_01_2026_TE_N	12-Jan-2026	4,82	11,31	1,83
ICIPT_C_I_12_01_2026_SO2_N	12-Jan-2026	4,23	9,32	1,63
ICIPT_C_I_12_01_2026_TA_N	12-Jan-2026	5,02	11,78	1,90
ICIPT_C_I_12_01_2026_TASO2_N	12-Jan-2026	4,00	8,40	1,54
ICIPT_C_I_12_01_2026_TE_O2	12-Jan-2026	9,05	24,48	3,56
ICIPT_C_I_12_01_2026_SO2_O2	12-Jan-2026	8,70	23,19	3,43
ICIPT_C_I_12_01_2026_TA_O2	12-Jan-2026	9,61	26,31	3,81
ICIPT_C_I_12_01_2026_TASO2_O2	12-Jan-2026	10,03	28,91	3,97
ICIPT_II_B_17_12_2025_TE_N	17-Dec-2025	4,62	10,98	1,81

Annexe 16 : Valeurs chiffrées des IC, Teinte, IPT expérimentation sur la période C du vin rouge.

Vin_rouge		IC Total	Teinte	IPT
ICIPT_C_I_04_02_2026_TE_N	4-Feb-2026	17,41	0,42	45,75
ICIPT_C_I_04_02_2026_SO2_N	4-Feb-2026	14,88	0,45	47,27
ICIPT_C_I_04_02_2026_TA_N	4-Feb-2026	18,10	0,44	54,83
ICIPT_C_I_04_02_2026_TASO2_N	4-Feb-2026	13,01	0,49	41,86
ICIPT_C_I_04_03_2026_TE_N	4-Mar-2026	17,41	0,42	46,99
ICIPT_C_I_04_03_2026_SO2_N	4-Mar-2026	13,25	0,48	48,04
ICIPT_C_I_04_03_2026_TA_N	4-Mar-2026	17,61	0,43	50,92
ICIPT_C_I_04_03_2026_TASO2_N	4-Mar-2026	13,21	0,48	50,09
ICIPT_C_I_06_02_2026_TE_N	6-Feb-2026	17,47	0,43	47,21
ICIPT_C_I_06_02_2026_SO2_N	6-Feb-2026	14,25	0,47	48,25
ICIPT_C_I_06_02_2026_TA_N	6-Feb-2026	17,49	0,43	52,54
ICIPT_C_I_06_02_2026_TASO2_N	6-Feb-2026	13,25	0,48	68,11
ICIPT_C_I_06_02_2026_TE_O2	6-Feb-2026	25,94	0,40	60,17
ICIPT_C_I_06_02_2026_SO2_O2	6-Feb-2026	24,70	0,40	55,63
ICIPT_C_I_06_02_2026_TA_O2	6-Feb-2026	25,93	0,40	56,58
ICIPT_C_I_06_02_2026_TASO2_O2	6-Feb-2026	22,48	0,41	56,62
ICIPT_C_I_07_01_2026_TE_N	7-Jan-2026	17,65	0,42	47,34
ICIPT_C_I_07_01_2026_SO2_N	7-Jan-2026	12,95	0,48	48,44
ICIPT_C_I_07_01_2026_TA_N	7-Jan-2026	16,95	0,34	53,16
ICIPT_C_I_07_01_2026_TASO2_N	7-Jan-2026	13,55	0,47	48,56
ICIPT_C_I_09_02_2026_TE_N	9-Feb-2026	18,45	0,42	46,27
ICIPT_C_I_09_02_2026_SO2_N	9-Feb-2026	14,79	0,46	45,50
ICIPT_C_I_09_02_2026_TA_N	9-Feb-2026	18,45	0,43	49,90
ICIPT_C_I_09_02_2026_TASO2_N	9-Feb-2026	13,78	0,47	49,18
ICIPT_C_I_09_02_2026_TE_O2	9-Feb-2026	35,49	0,38	69,35
ICIPT_C_I_09_02_2026_SO2_O2	9-Feb-2026	33,93	0,38	67,75
ICIPT_C_I_09_02_2026_TA_O2	9-Feb-2026	34,24	0,38	71,91
ICIPT_C_I_09_02_2026_TASO2_O2	9-Feb-2026	32,10	0,39	69,29
ICIPT_C_I_09_03_2026_TE_N	9-Mar-2026	18,43	0,42	49,02
ICIPT_C_I_09_03_2026_SO2_N	9-Mar-2026	14,44	0,46	49,07
ICIPT_C_I_09_03_2026_TA_N	9-Mar-2026	17,65	0,43	48,29
ICIPT_C_I_09_03_2026_TASO2_N	9-Mar-2026	13,33	0,47	46,32
ICIPT_C_I_09_03_2026_TE_O2	9-Mar-2026	34,95	0,38	66,31
ICIPT_C_I_09_03_2026_SO2_O2	9-Mar-2026	34,55	0,38	70,02
ICIPT_C_I_09_03_2026_TA_O2	9-Mar-2026	33,07	0,39	68,11
ICIPT_C_I_09_03_2026_TASO2_O2	9-Mar-2026	31,18	0,39	66,02
ICIPT_C_I_12_01_2026_TE_N	12-Jan-2026	17,96	0,43	47,74
ICIPT_C_I_12_01_2026_SO2_N	12-Jan-2026	15,18	0,45	50,38
ICIPT_C_I_12_01_2026_TA_N	12-Jan-2026	18,71	0,43	53,59
ICIPT_C_I_12_01_2026_TASO2_N	12-Jan-2026	13,94	0,48	51,71
ICIPT_C_I_12_01_2026_TE_O2	12-Jan-2026	37,10	0,37	71,93
ICIPT_C_I_12_01_2026_SO2_O2	12-Jan-2026	35,32	0,38	78,03
ICIPT_C_I_12_01_2026_TA_O2	12-Jan-2026	39,73	0,37	76,95
ICIPT_C_I_12_01_2026_TASO2_O2	12-Jan-2026	42,91	0,35	38,61
ICIPT_II_B_17_12_2025_TE_N	17-Dec-2025	17,41	0,42	48,03

Annexe 17 : : Valeurs chiffrées des IC expérimentation sur la période C du vin rosé.

Vin rosé		IC 420	IC 520	IC 620
C_II_05_03_2026_TE_N	5-Mar-2026	0,38	0,39	0,07
C_II_05_03_2026_SO2_N	5-Mar-2026	0,34	0,29	0,05
C_II_05_03_2026_TA_N	5-Mar-2026	0,45	0,42	0,08
C_II_05_03_2026_TASO2_N	5-Mar-2026	0,42	0,34	0,07
C_II_08_01_2026_TE_N	8-Jan-2026	0,35	0,37	0,07
C_II_08_01_2026_SO2_N	8-Jan-2026	0,31	0,27	0,05
C_II_08_01_2026_TA_N	8-Jan-2026	0,40	0,38	0,07
C_II_08_01_2026_TASO2_N	8-Jan-2026	0,38	0,30	0,06
C_II_10_03_2026_TE_N	10-Mar-2026	0,40	0,43	0,08
C_II_10_03_2026_SO2_N	10-Mar-2026	0,34	0,28	0,05
C_II_10_03_2026_TA_N	10-Mar-2026	0,44	0,43	0,09
C_II_10_03_2026_TASO2_N	10-Mar-2026	0,38	0,30	0,06
C_II_10_03_2026_TE_O2	10-Mar-2026	0,73	1,09	0,13
C_II_10_03_2026_SO2_O2	10-Mar-2026	0,69	0,97	0,12
C_II_10_03_2026_TA_O2	10-Mar-2026	0,77	1,08	0,15
C_II_10_03_2026_TASO2_O2	10-Mar-2026	0,73	0,96	0,14
C_II_11_02_2026_TE_N	11-Feb-2026	0,37	0,39	0,07
C_II_11_02_2026_SO2_N	11-Feb-2026	0,34	0,32	0,06
C_II_11_02_2026_TA_N	11-Feb-2026	0,44	0,42	0,08
C_II_11_02_2026_TASO2_N	11-Feb-2026	0,38	0,29	0,06
C_II_13_01_2026_TE_N	13-Jan-2026	0,38	0,41	0,08
C_II_13_01_2026_SO2_N	13-Jan-2026	0,34	0,31	0,06
C_II_13_01_2026_TA_N	13-Jan-2026	0,45	0,45	0,08
C_II_13_01_2026_TASO2_N	13-Jan-2026	0,41	0,35	0,07
C_II_13_01_2026_TE_O2	13-Jan-2026	0,62	0,88	0,12
C_II_13_01_2026_SO2_O2	13-Jan-2026	0,61	0,81	0,12
C_II_13_01_2026_TA_O2	13-Jan-2026	0,76	1,05	0,17
C_II_13_01_2026_TASO2_O2	13-Jan-2026	0,73	0,95	0,16
C_II_13_02_2026_TE_N	13-Feb-2026	0,38	0,40	0,07
C_II_13_02_2026_SO2_N	13-Feb-2026	0,32	0,28	0,05
C_II_13_02_2026_TA_N	13-Feb-2026	0,44	0,42	0,08
C_II_13_02_2026_TASO2_N	13-Feb-2026	0,38	0,30	0,06
C_II_13_02_2026_TE_O2	13-Feb-2026	0,50	0,63	0,10
C_II_13_02_2026_SO2_O2	13-Feb-2026	0,45	0,51	0,08
C_II_13_02_2026_TA_O2	13-Feb-2026	0,55	0,66	0,11
C_II_13_02_2026_TASO2_O2	13-Feb-2026	0,53	0,56	0,10
C_II_16_02_2026_TE_N	16-Feb-2026	0,39	0,41	0,08
C_II_16_02_2026_SO2_N	16-Feb-2026	0,32	0,27	0,05
C_II_16_02_2026_TA_N	16-Feb-2026	0,44	0,43	0,08
C_II_16_02_2026_TASO2_N	16-Feb-2026	0,38	0,29	0,06
C_II_16_02_2026_TE_O2	16-Feb-2026	0,61	0,86	0,13
C_II_16_02_2026_SO2_O2	16-Feb-2026	0,56	0,74	0,11
C_II_16_02_2026_TA_O2	16-Feb-2026	0,70	0,94	0,15
C_II_16_02_2026_TASO2_O2	16-Feb-2026	0,65	0,82	0,14
ICIPT_II_B_05_11_2025_TE_N	17-Dec-2025	0,33	0,33	0,06

Annexe 18 : Valeurs chiffrées des IC, Teinte, IPT expérimentation sur la période C du vin rosé.

Vin rosé		IC Total	Teinte	IPT
C_II_05_03_2026_TE_N	5-Mar-2026	0,84	0,97	11,65
C_II_05_03_2026_SO2_N	5-Mar-2026	0,69	1,18	11,69
C_II_05_03_2026_TA_N	5-Mar-2026	0,94	1,07	13,46
C_II_05_03_2026_TASO2_N	5-Mar-2026	0,82	1,22	13,49
C_II_08_01_2026_TE_N	8-Jan-2026	0,78	0,96	11,07
C_II_08_01_2026_SO2_N	8-Jan-2026	0,63	1,15	11,84
C_II_08_01_2026_TA_N	8-Jan-2026	0,85	1,07	13,21
C_II_08_01_2026_TASO2_N	8-Jan-2026	0,74	1,25	13,47
C_II_10_03_2026_TE_N	10-Mar-2026	0,91	0,93	11,39
C_II_10_03_2026_SO2_N	10-Mar-2026	0,67	1,19	11,51
C_II_10_03_2026_TA_N	10-Mar-2026	0,95	1,01	13,35
C_II_10_03_2026_TASO2_N	10-Mar-2026	0,74	1,27	12,80
C_II_10_03_2026_TE_O2	10-Mar-2026	1,95	0,67	17,41
C_II_10_03_2026_SO2_O2	10-Mar-2026	1,77	0,71	17,52
C_II_10_03_2026_TA_O2	10-Mar-2026	2,00	0,71	18,34
C_II_10_03_2026_TASO2_O2	10-Mar-2026	1,83	0,76	18,05
C_II_11_02_2026_TE_N	11-Feb-2026	0,82	0,95	12,07
C_II_11_02_2026_SO2_N	11-Feb-2026	0,72	1,08	11,78
C_II_11_02_2026_TA_N	11-Feb-2026	0,94	1,06	13,74
C_II_11_02_2026_TASO2_N	11-Feb-2026	0,73	1,31	13,76
C_II_13_01_2026_TE_N	13-Jan-2026	0,87	0,93	11,29
C_II_13_01_2026_SO2_N	13-Jan-2026	0,71	1,08	11,84
C_II_13_01_2026_TA_N	13-Jan-2026	0,98	1,01	13,42
C_II_13_01_2026_TASO2_N	13-Jan-2026	0,82	1,19	13,76
C_II_13_01_2026_TE_O2	13-Jan-2026	1,63	0,71	15,99
C_II_13_01_2026_SO2_O2	13-Jan-2026	1,54	0,74	16,58
C_II_13_01_2026_TA_O2	13-Jan-2026	1,98	0,73	19,22
C_II_13_01_2026_TASO2_O2	13-Jan-2026	1,84	0,77	19,51
C_II_13_02_2026_TE_N	13-Feb-2026	0,85	0,94	11,92
C_II_13_02_2026_SO2_N	13-Feb-2026	0,65	1,17	11,81
C_II_13_02_2026_TA_N	13-Feb-2026	0,94	1,04	13,56
C_II_13_02_2026_TASO2_N	13-Feb-2026	0,74	1,29	13,33
C_II_13_02_2026_TE_O2	13-Feb-2026	1,23	0,79	14,49
C_II_13_02_2026_SO2_O2	13-Feb-2026	1,04	0,89	14,12
C_II_13_02_2026_TA_O2	13-Feb-2026	1,32	0,84	15,55
C_II_13_02_2026_TASO2_O2	13-Feb-2026	1,19	0,94	16,15
C_II_16_02_2026_TE_N	16-Feb-2026	0,88	0,94	11,73
C_II_16_02_2026_SO2_N	16-Feb-2026	0,64	1,19	12,20
C_II_16_02_2026_TA_N	16-Feb-2026	0,96	1,02	13,38
C_II_16_02_2026_TASO2_N	16-Feb-2026	0,73	1,29	13,63
C_II_16_02_2026_TE_O2	16-Feb-2026	1,60	0,71	16,36
C_II_16_02_2026_SO2_O2	16-Feb-2026	1,41	0,76	16,09
C_II_16_02_2026_TA_O2	16-Feb-2026	1,79	0,74	18,96
C_II_16_02_2026_TASO2_O2	16-Feb-2026	1,61	0,80	17,96
ICIPT_II_B_05_11_2025_TE_N	17-Dec-2025	0,72	0,99	12,03

Annexe 19 : Valeurs chiffrées des paramètres complémentaires TAV, A.T., pH, A.V. expérimentation sur la période C du vin rouge.

Vin rouge		TAV	A.T.	pH	A.V.
04_02_2026_TE_N	4-Feb-2026	12,0	4,1	3,4	0,2
04_02_2026_SO2_N	4-Feb-2026	12,1	4,1	3,4	0,2
04_02_2026_TA_N	4-Feb-2026	11,6	3,9	3,9	
04_02_2026_TASO2_N	4-Feb-2026	9,2	3,2	3,2	
04_03_2026_TE_N	4-Mar-2026	12,1	4,1	3,4	0,2
04_03_2026_SO2_N	4-Mar-2026	12,1	4,1	3,4	0,2
04_03_2026_TA_N	4-Mar-2026	12,1	4,1	3,4	0,2
04_03_2026_TASO2_N	4-Mar-2026	12,1	4,1	3,4	0,2
06_02_2026_TE_N	6-Feb-2026				
06_02_2026_SO2_N	6-Feb-2026	12,0	4,2	3,4	0,2
06_02_2026_TA_N	6-Feb-2026	11,7	4,2	3,4	0,2
06_02_2026_TASO2_N	6-Feb-2026	11,6	4,1	3,4	0,2
06_02_2026_TE_O2	6-Feb-2026				
06_02_2026_SO2_O2	6-Feb-2026				
06_02_2026_TA_O2	6-Feb-2026				
06_02_2026_TASO2_O2	6-Feb-2026				
07_01_2026_TE_N	7-Jan-2026	12,1	4,2	3,4	0,2
07_01_2026_SO2_N	7-Jan-2026	12,1	4,1	3,4	0,2
07_01_2026_TA_N	7-Jan-2026	12,1	4,2	3,4	0,2
07_01_2026_TASO2_N	7-Jan-2026	12,1	4,2	3,4	0,2
09_02_2026_TE_N	9-Feb-2026	14,0	2,6	3,6	0,2
09_02_2026_SO2_N	9-Feb-2026	13,8	2,7	3,6	0,2
09_02_2026_TA_N	9-Feb-2026	14,0	2,7	3,6	0,2
09_02_2026_TASO2_N	9-Feb-2026	14,0	2,7	3,6	0,2
09_02_2026_TE_O2	9-Feb-2026				0,3
09_02_2026_SO2_O2	9-Feb-2026				0,3
09_02_2026_TA_O2	9-Feb-2026				0,3
09_02_2026_TASO2_O2	9-Feb-2026				0,3
09_03_2026_TE_N	9-Mar-2026	12,1	4,2	3,3	0,2
09_03_2026_SO2_N	9-Mar-2026	12,0	4,2	3,3	0,2
09_03_2026_TA_N	9-Mar-2026	11,3	4,0	3,4	0,2
09_03_2026_TASO2_N	9-Mar-2026	11,1	3,9	3,3	
09_03_2026_TE_O2	9-Mar-2026	1,7	5,9	3,3	
09_03_2026_SO2_O2	9-Mar-2026	1,7	5,6	3,3	
09_03_2026_TA_O2	9-Mar-2026	1,8	5,0	3,3	
09_03_2026_TASO2_O2	9-Mar-2026	2,1	4,5	3,2	
12_01_2026_TE_N	12-Jan-2026				0,2
12_01_2026_SO2_N	12-Jan-2026				0,2
12_01_2026_TA_N	12-Jan-2026				0,2
12_01_2026_TASO2_N	12-Jan-2026				0,2
12_01_2026_TE_O2	12-Jan-2026				0,3
12_01_2026_SO2_O2	12-Jan-2026				0,3
12_01_2026_TA_O2	12-Jan-2026				0,3
12_01_2026_TASO2_O2	12-Jan-2026				0,3

Annexe 20 : Valeurs chiffrées des paramètres complémentaires SO2 L, SO2 ACT, SO2 T expérimentation sur la période C du vin rouge.

Vin rouge		SO2 L	SO2 ACT.	SO2 T
04_02_2026_TE_N	4-Feb-2026	25,0	0,9	110,0
04_02_2026_SO2_N	4-Feb-2026	44,0	1,7	160,0
04_02_2026_TA_N	4-Feb-2026	25,0	0,9	107,0
04_02_2026_TASO2_N	4-Feb-2026	27,0	0,8	107,0
04_03_2026_TE_N	4-Mar-2026	25,0	1,0	107,0
04_03_2026_SO2_N	4-Mar-2026	41,0	1,6	152,0
04_03_2026_TA_N	4-Mar-2026	24,0	0,9	106,0
04_03_2026_TASO2_N	4-Mar-2026	42,0	1,6	151,0
06_02_2026_TE_N	6-Feb-2026	22,0		100,0
06_02_2026_SO2_N	6-Feb-2026	36,0	1,4	133,0
06_02_2026_TA_N	6-Feb-2026	22,0	0,8	96,0
06_02_2026_TASO2_N	6-Feb-2026	38,0	1,4	137,0
06_02_2026_TE_O2	6-Feb-2026	23,0	0,7	94,0
06_02_2026_SO2_O2	6-Feb-2026	30,0	0,9	110,0
06_02_2026_TA_O2	6-Feb-2026	22,0	0,6	89,0
06_02_2026_TASO2_O2	6-Feb-2026	30,0	0,9	110,0
07_01_2026_TE_N	7-Jan-2026	26,0	1,0	110,0
07_01_2026_SO2_N	7-Jan-2026	44,0	1,6	157,0
07_01_2026_TA_N	7-Jan-2026	25,0	0,9	109,0
07_01_2026_TASO2_N	7-Jan-2026	41,0	1,5	149,0
09_02_2026_TE_N	9-Feb-2026	21,0	0,4	87,0
09_02_2026_SO2_N	9-Feb-2026	37,0	0,5	90,0
09_02_2026_TA_N	9-Feb-2026	21,0	0,5	93,0
09_02_2026_TASO2_N	9-Feb-2026	39,0	0,9	122,0
09_02_2026_TE_O2	9-Feb-2026	24,0		90,0
09_02_2026_SO2_O2	9-Feb-2026	28,0		105,0
09_02_2026_TA_O2	9-Feb-2026	23,0		86,0
09_02_2026_TASO2_O2	9-Feb-2026	15,0		110,0
09_03_2026_TE_N	9-Mar-2026	21,0	0,9	96,0
09_03_2026_SO2_N	9-Mar-2026	37,0	1,5	135,0
09_03_2026_TA_N	9-Mar-2026	19,0	0,7	88,0
09_03_2026_TASO2_N	9-Mar-2026	34,0	1,3	126,0
09_03_2026_TE_O2	9-Mar-2026	21,0	0,6	78,0
09_03_2026_SO2_O2	9-Mar-2026	24,0	0,6	91,0
09_03_2026_TA_O2	9-Mar-2026	19,0	0,6	73,0
09_03_2026_TASO2_O2	9-Mar-2026	22,0	0,8	85,0
12_01_2026_TE_N	12-Jan-2026	21,0		87,0
12_01_2026_SO2_N	12-Jan-2026	37,0		90,0
12_01_2026_TA_N	12-Jan-2026	21,0		93,0
12_01_2026_TASO2_N	12-Jan-2026	39,0		122,0
12_01_2026_TE_O2	12-Jan-2026	24,0		90,0
12_01_2026_SO2_O2	12-Jan-2026	28,0		105,0
12_01_2026_TA_O2	12-Jan-2026	23,0		86,0
12_01_2026_TASO2_O2	12-Jan-2026	15,0		110,0

Annexe 21 : Valeurs chiffrées des paramètres complémentaires TAV, A.T., pH, A.V. expérimentation sur la période C du vin rouge.

Vin rosé		TAV	A.T.	pH	A.V.
05_03_2026_TE_N	5-Mar-2026	14,0	2,6	3,6	0,3
05_03_2026_SO2_N	5-Mar-2026	14,0	2,6	3,6	0,3
05_03_2026_TA_N	5-Mar-2026	14,0	2,5	3,6	0,2
05_03_2026_TASO2_N	5-Mar-2026	14,0	2,6	3,6	0,2
08_01_2026_TE_N	8-Jan-2026	14,0	2,6	3,6	0,2
08_01_2026_SO2_N	8-Jan-2026	13,8	2,7	3,6	0,2
08_01_2026_TA_N	8-Jan-2026	14,0	2,7	3,6	0,2
08_01_2026_TASO2_N	8-Jan-2026	14,0	2,7	3,6	0,2
10_03_2026_TE_N	10-Mar-2026	14,0	2,6	3,6	0,3
10_03_2026_SO2_N	10-Mar-2026	13,9	2,6	3,6	0,3
10_03_2026_TA_N	10-Mar-2026	13,0	2,5	3,6	0,2
10_03_2026_TASO2_N	10-Mar-2026	13,1	2,5	3,6	0,2
10_03_2026_TE_O2	10-Mar-2026	1,4	3,9	3,6	
10_03_2026_SO2_O2	10-Mar-2026	1,4	3,9	3,7	
10_03_2026_TA_O2	10-Mar-2026	1,3	3,7	3,6	
10_03_2026_TASO2_O2	10-Mar-2026	1,4	3,8	3,7	
11_02_2026_TE_N	11-Feb-2026	14,0	2,5	3,6	0,2
11_02_2026_SO2_N	11-Feb-2026	13,8	2,5	3,6	0,2
11_02_2026_TA_N	11-Feb-2026	14,0	2,5	3,6	0,2
11_02_2026_TASO2_N	11-Feb-2026	14,0	2,6	3,6	0,2
13_01_2026_TE_N	13-Jan-2026				0,2
13_01_2026_SO2_N	13-Jan-2026				0,2
13_01_2026_TA_N	13-Jan-2026				0,2
13_01_2026_TASO2_N	13-Jan-2026				0,2
13_01_2026_TE_O2	13-Jan-2026				25,0
13_01_2026_SO2_O2	13-Jan-2026				0,3
13_01_2026_TA_O2	13-Jan-2026				25,0
13_01_2026_TASO2_O2	13-Jan-2026				0,2
13_02_2026_TE_N	13-Feb-2026	13,9	2,6	3,6	0,2
13_02_2026_SO2_N	13-Feb-2026	13,8	2,6	3,6	0,2
13_02_2026_TA_N	13-Feb-2026	13,6	2,5	3,6	0,2
13_02_2026_TASO2_N	13-Feb-2026	13,5	2,6	3,6	0,2
13_02_2026_TE_O2	13-Feb-2026	5,5	3,3	3,6	0,2
13_02_2026_SO2_O2	13-Feb-2026	5,2	3,2	3,6	0,2
13_02_2026_TA_O2	13-Feb-2026	5,0	3,2	3,6	
13_02_2026_TASO2_O2	13-Feb-2026	5,0	3,2	3,6	
16_02_2026_TE_N	16-Feb-2026	13,9	2,6	3,6	0,2
16_02_2026_SO2_N	16-Feb-2026	13,9	2,6	3,6	0,2
16_02_2026_TA_N	16-Feb-2026	13,7	2,5	3,6	0,2
16_02_2026_TASO2_N	16-Feb-2026	13,6	2,6	3,6	0,2
16_02_2026_TE_O2	16-Feb-2026	2,3	3,7	3,6	
16_02_2026_SO2_O2	16-Feb-2026	2,2	3,6	3,7	
16_02_2026_TA_O2	16-Feb-2026	2,2	3,6	3,6	
16_02_2026_TASO2_O2	16-Feb-2026	2,3	3,6	3,7	

Annexe 22 : Valeurs chiffrées des paramètres complémentaires SO2 L, SO2 ACT, SO2 T expérimentation sur la période C du vin rosé.

Vin rosé		SO2 L	SO2 ACT.	SO2 T
05_03_2026_TE_N	5-Mar-2026	19,0	0,5	87,0
05_03_2026_SO2_N	5-Mar-2026	35,0	0,9	124,0
05_03_2026_TA_N	5-Mar-2026	18,0	0,5	86,0
05_03_2026_TASO2_N	5-Mar-2026	28,0	1,0	107,0
08_01_2026_TE_N	8-Jan-2026	19,0	0,4	87,0
08_01_2026_SO2_N	8-Jan-2026	21,0	0,5	90,0
08_01_2026_TA_N	8-Jan-2026	22,0	0,5	93,0
08_01_2026_TASO2_N	8-Jan-2026	37,0	0,9	122,0
10_03_2026_TE_N	10-Mar-2026	15,0	0,4	75,0
10_03_2026_SO2_N	10-Mar-2026	33,0	0,8	118,0
10_03_2026_TA_N	10-Mar-2026	14,0	0,3	70,0
10_03_2026_TASO2_N	10-Mar-2026	32,0	0,8	113,0
10_03_2026_TE_O2	10-Mar-2026	15,0	0,2	68,0
10_03_2026_SO2_O2	10-Mar-2026	18,0	0,2	83,0
10_03_2026_TA_O2	10-Mar-2026	13,0	0,2	61,0
10_03_2026_TASO2_O2	10-Mar-2026	16,0	0,2	75,0
11_02_2026_TE_N	11-Feb-2026	19,0	0,5	86,0
11_02_2026_SO2_N	11-Feb-2026	36,0	0,9	122,0
11_02_2026_TA_N	11-Feb-2026	19,0	0,5	84,0
11_02_2026_TASO2_N	11-Feb-2026	41,0	1,0	134,0
13_01_2026_TE_N	13-Jan-2026	21,0		97,0
13_01_2026_SO2_N	13-Jan-2026	37,0		139,0
13_01_2026_TA_N	13-Jan-2026	21,0		95,0
13_01_2026_TASO2_N	13-Jan-2026	39,0		143,0
13_01_2026_TE_O2	13-Jan-2026	24,0		90,0
13_01_2026_SO2_O2	13-Jan-2026	28,0		105,0
13_01_2026_TA_O2	13-Jan-2026	23,0		86,0
13_01_2026_TASO2_O2	13-Jan-2026	15,0		110,0
13_02_2026_TE_N	13-Feb-2026	17,0	0,4	81,0
13_02_2026_SO2_N	13-Feb-2026	37,0	0,9	126,0
13_02_2026_TA_N	13-Feb-2026	16,0	0,4	77,0
13_02_2026_TASO2_N	13-Feb-2026	35,0	0,8	123,0
13_02_2026_TE_O2	13-Feb-2026	15,0	0,2	76,0
13_02_2026_SO2_O2	13-Feb-2026	21,0	0,3	95,0
13_02_2026_TA_O2	13-Feb-2026	14,0	0,2	74,0
13_02_2026_TASO2_O2	13-Feb-2026	20,0	0,3	93,0
16_02_2026_TE_N	16-Feb-2026	16,0	0,4	83,0
16_02_2026_SO2_N	16-Feb-2026	37,0	0,9	128,0
16_02_2026_TA_N	16-Feb-2026	16,0	0,4	79,0
16_02_2026_TASO2_N	16-Feb-2026	35,0	0,8	122,0
16_02_2026_TE_O2	16-Feb-2026	17,0	0,2	76,0
16_02_2026_SO2_O2	16-Feb-2026	19,0	0,2	89,0
16_02_2026_TA_O2	16-Feb-2026	15,0	0,2	70,0
16_02_2026_TASO2_O2	16-Feb-2026	19,0	0,2	87,0

Annexe 23 : cinq premières variables des deux premières composantes avec leur corrélation variable-axe (loading) et leur qualité de représentation (cos²) selon la PCA effectué.

PCA sur la courbe courant, dérivée première et seconde	PC1	loading PC1	loading PC2	Cos ² PC1	Cos ² PC2	PC2	loading PC1	loading PC2	Cos ² PC1	Cos ² PC2
Variable1	d2 0,99	0,98	-0,04	0,95	0,00	d2 0,54	0,32	-0,91	0,10	0,83
Variable2	d2 0,98	0,97	-0,03	0,95	0,00	d2 0,54	0,32	-0,91	0,10	0,83
Variable3	d2 0,98	0,97	-0,05	0,95	0,00	d2 0,54	0,32	-0,91	0,10	0,82
Variable4	d 0,86	0,97	-0,02	0,95	0,00	d2 0,55	0,32	-0,91	0,10	0,82
Variable5	d 0,84	0,97	-0,02	0,95	0,00	d2 0,53	0,33	-0,90	0,11	0,81
PCA sur la courbe courant, dérivée première	PC1	loading PC1	loading PC2	Cos ² PC1	Cos ² PC2	PC2	loading PC1	loading PC2	Cos ² PC1	Cos ² PC2
Variable1	d 0,84	0,97	-0,14	0,94	0,02	IGO1	-0,04	0,81	0,00	0,66
Variable2	d 0,85	0,97	-0,14	0,94	0,02	d1 0,26	0,65	-0,69	0,42	0,48
Variable3	d 0,85	0,97	-0,14	0,94	0,02	d1 0,26	0,64	-0,69	0,42	0,47
Variable4	d 0,84	0,97	-0,14	0,94	0,02	d1 0,25	0,65	-0,69	0,42	0,47
Variable5	d 0,85	0,97	-0,14	0,94	0,02	d1 0,25	0,64	-0,68	0,41	0,47
PCA sur la courbe courant	PC1	loading PC1	loading PC2	Cos ² PC1	Cos ² PC2	PC2	loading PC1	loading PC2	Cos ² PC1	Cos ² PC2
Variable1	d 0,87	0,97	-0,21	0,93	0,04	IGO1	-0,02	0,82	0,00	0,67
Variable2	d 0,87	0,97	-0,21	0,93	0,05	d 0,28	0,61	0,63	0,38	0,39
Variable3	d 0,88	0,97	-0,21	0,93	0,04	d 0,29	0,63	0,62	0,39	0,39
Variable4	d 0,88	0,97	-0,21	0,93	0,05	d 0,28	0,64	0,62	0,41	0,39
Variable5	d 0,86	0,97	-0,21	0,93	0,04	d 0,27	0,60	0,62	0,36	0,39

Annexe 24 : Distances de Mahalanobis et distances euclidiennes entre les cinq paires de centroïdes les plus proches et les plus éloignées dans l'espace factoriel.

Centroïde 1	Centroïde 2	dist_eucli	dist_maha
I_Tannins_non	I_Tannins/SO2_oui	0,91	0,003
I_Tannins/SO2_oui	I_Tannins_non	0,91	0,003
II_Tannins_non	I_Tannins_non	2,09	0,021
II_Rien_non	II_Tannins_non	2,09	0,021
II_SO2_oui	II_Rien_oui	2,89	0,017
Centroïde 1	Centroïde 2	dist_eucli	dist_maha
I_Tannins_oui	II_SO2_non	67,37	9,12
II_SO2_non	I_Tannins_oui	67,37	9,12
I_SO2_oui	II_SO2_non	62,33	8,06
II_SO2_non	I_SO2_oui	62,33	8,06
I_Tannins_non	II_SO2_non	60,35	7,33