

INFLUENCE DU BOIS SUR CERTAINES SUBSTANCES ODORANTES DES VINS

J.N. BOIDRON, P. CHATONNET* et Monique PONS

Institut d'Oenologie de Bordeaux, Université de Bordeaux II
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

INTRODUCTION

Après la terre cuite, le bois fut longtemps le seul matériau utilisé pour la conservation du vin. On le voulait alors aussi neutre que possible et les barriques étaient seulement considérées comme récipient.

Cependant le bois n'est pas un matériau inerte. Les modifications physico-chimiques engendrées lors du passage du vin en barrique, ainsi que leurs conséquences organoleptiques, sont très importantes. Une meilleure connaissance de ces modifications doit permettre à la fois, de maîtriser et d'améliorer encore la qualité des vins.

Un des changements les plus importants est la modification des caractéristiques aromatiques. Si de nombreux travaux existent sur ce sujet dans le cas des eaux-de-vie (NISHIMURA et MASUDA, 1971; DUBOIS et BRULE, 1972; OTSUKA *et al.*, 1974; DUBOIS et RIGAUD, 1975; REAZIN, 1981; PUECH, 1981; NISHIMURA *et al.*, 1983; PUECH *et al.*, 1984), les publications appliquées aux vins sont plus rares et l'origine des substances présentes n'est pas systématiquement établie (DUBOIS *et al.*, 1971; SCHREIER et DRAWERT, 1977; DUBOIS et DEKYMPE, 1982; MARSAL et SARRE, 1987).

Ce premier travail s'intéresse particulièrement à la fraction phénolique des composés volatils extractibles des bois et des vins.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I. — ORIGINES DES VINS

Un vin rouge, issu de l'assemblage des cépages Merlot et Cabernet Sauvignon, ayant achevé sa fermentation malolactique depuis trois mois, est élevé en cuve d'acier inoxydable (témoin) ou en fût de chêne (brûlage moyen) durant une période de 6 mois. Un troisième lot est conservé en barriques usagées (4 vins). On prélève et on analyse ces vins à l'occasion de leur soutirage.

* Stagiaire de recherche SEGUIN-MOREAU, détaché à l'Institut d'Oenologie de Bordeaux.

Un vin blanc, du cépage Sémillon, issu de pressurage direct est fermenté et élevé en cuve inox sur lies fines (témoin), ou fermenté et élevé en fût (brûlage moyen), durant 4 mois, sur lies totales remises périodiquement en suspension. La fermentation malolactique est inhibée par l'anhydride sulfureux (25 mg de SO₂ libre par litre).

II — EXTRACTION PAR UNE SOLUTION SYNTHÉTIQUE DES COMPOSÉS VOLATILS DU BOIS

a) *Cas du bois neuf*

Les substances volatiles du bois susceptibles d'être retrouvées dans les vins sont extraites par macération du bois dans une solution synthétique hydroalcoolique (éthanol, 12 % vol. ; acide tartrique, 5 g par litre ; NaOH N pour amener la solution à pH 3,5 ; SO₂, 30 mg par litre).

Le bois de chêne est originaire du centre de la France (Allier) et correspond au type de bois le plus utilisé pour l'élevage des vins fins.

Un premier lot est mis directement à macérer (bois non chauffé). Un deuxième est préalablement placé 15 minutes dans un four dont la température est fixée à 300°C afin d'obtenir un brûlage du bois comparable à celui des barriques utilisées pour les vins.

Le bois est sous forme d'éprouvettes d'environ 45 cm³ (11, 5 x 2 x 2 cm), offrant au total 300 cm² de surface par litre. Il est mis à macérer durant 10 mois dans des flacons bouchés hermétiquement, placés à l'obscurité à température de 16°C.

b) *Cas du bois usagé*

On recueille de la sciure de douelles venant de barriques ayant contenu du vin rouge pendant des périodes variables et connues (1 vin, 3 vins et 5 vins). Des prélèvements sont effectués sur une épaisseur de 4 mm sur la face interne.

Le bois obtenu est mis à macérer (16 g de sciure par litre) dans la solution synthétique (+ NaF 1 g par litre et SO₂ 30 mg par litre) durant deux semaines avec une agitation quotidienne.

III — COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE / SPECTROMÉTRIE DE MASSE

L'identification des composés volatils extraits est effectuée par le couplage CPG / SM selon les conditions opératoires suivantes :

Une colonne de Carbowax 20 M (50 m x 0,33 mm, 0,5 μ, BP-20 / SGE) est montée sur un chromatographe GIRDEL 2000 couplé à un spectromètre de masse quadri-polaire RIBERMAG R-10-10-C, travaillant en impact électronique (70 eV). On programme la température de 60 à 230°C à raison de 3°C par minute avec une isotherme final de 45 minutes. L'identification des composés séparés est effectuée d'après les spectres de masse et les indices de rétention comparés aux composés témoins lorsqu'ils sont disponibles ou aux données de la littérature lorsqu'ils ne le sont pas.

IV — CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ANALYTIQUE QUANTITATIVE

Le dosage des dérivés furaniques et des isomères de la β -méthyl- γ -octalactone est réalisé selon la méthode décrite par MARSAL et SARRE (1987). Les phénols volatils et leurs dérivés sont déterminés d'après CHATONNET et BOIDRON (1988).

A 100 ml d'échantillon, on ajoute 1 ml d'étalon interne (diméthyl-3,4-phénol à 100 mg par litre d'éthanol) puis 30 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

On procède alors à trois extractions successives par le dichlométhane bidistillé à l'aide de 20, 10 et 5 ml (agitation magnétique pendant 5 minutes à 600 rpm).

Les phases organiques sont décantées et réunies pour être lavées à pH 8,5 par deux fois 50 ml de NaHCO_3 à 5 p. 100.

La phase organique lavée est ensuite extraite à pH 13 par 50 et 25 ml de NaOH 0,5 p. 100. Les phases aqueuses alcalines contenant les phénols sont acidifiées vers pH 1,5 par HCl 20 p. 100 et extraites par 10,5 et 5 ml d'éther diéthylique.

La phase organique contenant les substances volatiles appartenant à la fraction phénolique est lentement concentrée à froid sous flux d'azote (100 ml par minute) jusqu'à 1 ml.

On injecte 1 μl d'extrait en mode split-less (injecteur à 230°C, durée : 20 secondes, débit de fuite : 130 ml) sur une colonne capillaire de Carbowax 20 M (50 m x 0,33 mm, 0,5 μm , H_2 : 2 ml par minute). La température est programmée de 45 à 230°C à raison de 30°C par minute avec un isotherme final de 45 minutes. La détection utilise le mode ionisation de flamme (détecteur 260°C, range : 1×10^{-11} A/mV).

V — DÉTERMINATION DES SEUILS DE PERCEPTION OLFACTIVE :

Pour chaque substance étudiée, on détermine le seuil de perception olfactive. Cette limite correspond à la concentration minimale au-dessous de laquelle 50 p. 100 des dégustateurs ne font plus statistiquement la différence avec un témoin. Les solutions sont présentées dans des verres AFNOR remplis avec 60 ml. Le jury, entraîné mais non sélectionné, se compose de 30 personnes des deux sexes d'âge compris entre 20 et 50 ans. Il se réunit à 11 heures, dans une salle climatisée à 19°C et sans bruit. Chaque concentration fait l'objet d'un essai triangulaire directionnel. Cinq concentrations croissantes sont essayées successivement en commençant par la plus faible.

Le seuil individuel de chaque dégustateur est considéré égal à la concentration minimale à partir de laquelle il donnera toujours des réponses exactes. On calcule la courbe de fréquence des seuils en fonction de la concentration et on détermine la concentration limite perçue par 50 p. 100 des dégustateurs.

Le vin est un milieu complexe et variable, il est donc difficile de se référer à un vin standard. En conséquence, on utilise un milieu modèle de référence dont la composition est la suivante : glycérol, 8 g ; dihydrogénophosphate de sodium, 0,3 g ; chlorure de calcium, 0,1 g ; chlorure de magnésium, 0,1 g ; hydrogénotartrate de potassium, 2,5 g ; sulfate de potassium, 1 g ; chlorure de sodium, 0,5 g ; acide citrique 0,4 g ;

TABLEAU I

Seuils de perception et descripteurs sensoriels de quelques substances trouvées dans les vins.

(mg par litre, seuil à 50 p. 100)

Substances	Eau	Solution modèle	Vin Blanc	Vin Rouge	Descripteurs sensoriels
FURANES					
furfural	8	15	65	20	amande
méthyl-5-furfural	6	16	52	45	amande grillée
alcool furfurylique	1	15	35	45	foin moisi
LACTONES					
β -méthyl- γ -octalactone (cis + trans 1/1)	0,02	0,015	0,12	0,125	noix de coco, chêne
ALDÉHYDES PHÉNOLS					
vanilline	0,105	0,065	0,4	0,32	vanillé
syringaldéhyde	> 50	—	—	—	—
PHENOLS					
méthoxy-2-phénol (<i>gaïacol</i>)	0,0055	0,02	0,095	0,075	fumée
méthyl-4-méthoxy-2-phénol (<i>méthyl-4-gaïacol</i>)	0,01	0,03	0,065	0,065	brûlé, âtre
éthyl-4-méthoxy-2-phénol (<i>éthyl-4-gaïacol</i>)	0,025	0,047	0,07	0,15	fumée, épice
vinyl-4-méthoxy-2-phénol (<i>vinyl-4-gaïacol</i>)	0,032	0,13	0,44	0,38	œillet poivré, girofle
vinyl-4-phénol	0,085	0,18	0,77	1,5	datura
allyl-4-méthoxy-2-phénol (<i>eugéno</i> l)	0,007	0,015	0,1	0,5	clou de girofle
o-cresol	0,045	0,12	0,06	0,8	bitume
m-cresol	0,085	0,2	0,38	0,18	pharmaceutique
phénol	5,5	15	35	25	encre
éthyl-4-phénol	0,13	0,44	1,1	1,2	cheval, écurie

acide succinique, 1 g; acide lactique, 2 g; éthanol à 99,5 p. 100, 120 ml; eau q.s.p. 1000 ml; le pH de la solution est ajusté à 3,5 par addition de KOH. Son utilisation permet d'évaluer correctement, et d'une manière reproductible, les seuils de perception des différentes substances volatiles et odorantes susceptibles d'être rencontrées dans les vins.

VI — ÉVALUATION DE L'IMPACT AROMATIQUE D'UNE SUBSTANCE

La contribution d'un composé volatil à l'arôme du vin est estimée d'après son indice aromatique : $I = c/s$, où c est la concentration de la substance dans le vin considéré et s son seuil de perception, déterminé dans la solution synthétique de référence. Cette estimation ne prend pas en compte les effets dépressifs ou/et synergiques résultants de l'interaction des différentes molécules odorantes les unes sur les autres. Néanmoins, elle rend bien compte d'un potentiel de participation à l'arôme global. Bien que I soit un nombre sans dimension, on le compte en nombre d'unités olfactives (NUO).

Afin de mieux apprécier le rôle de chaque substance, nous avons également déterminé les seuils dans un vin blanc et dans un vin rouge. Le vin blanc est issu du cépage Ugni-blanc, sélectionné pour sa neutralité. Le vin rouge provient du cépage Merlot noir et a subi une macération moyenne. Les deux vins sont vinifiés et conservés en cuve d'acier inoxydable, l'anhydride sulfureux libre est ajusté à 15 mg par litre. Les seuils ainsi obtenus ne possèdent qu'une valeur indicative du fait de la grande variation de composition d'un vin à un autre. Néanmoins, cette valeur est précieuse car elle indique la concentration à partir de laquelle l'odeur de la substance étudiée domine l'arôme global du vin. On appellera ce seuil, le seuil de recouvrement (SR). Les résultats sont donnés dans le tableau I.

Lorsqu'on désire étudier l'incidence organoleptique d'un mode d'élevage tel que la conservation en fût de chêne, parallèlement aux concentrations déterminées par analyse chimique, il est indispensable de considérer simultanément pour chaque substance :

- sa participation potentielle à l'arôme d'ensemble du vin étudié, représentée par son indice aromatique I ;
- son seuil de recouvrement SR pour le type de vin étudié, cette valeur comprenant la quantité éventuelle déjà présente (déterminée par analyse) dans le vin.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les chromatogrammes des différents extraits de bois et de vins sont présentés dans les figures 1 à 6. Le tableau II regroupe l'identification des différents pics et le tableau III fait le bilan de la présence des différentes substances. Le tableau IV donne un exemple de la concentration en quelques substances volatiles dosables dans différentes conditions d'élevage. Le tableau V donne une équivalence aromatique du tableau IV.

I — ÉTUDE DES DÉRIVÉS FURANIQUES

Le bois non brûlé possède de petites quantités de furfural. Mais son brûlage entraîne une synthèse importante d'aldéhyde : furfural, méthyl-5-furfural et hydroxy-

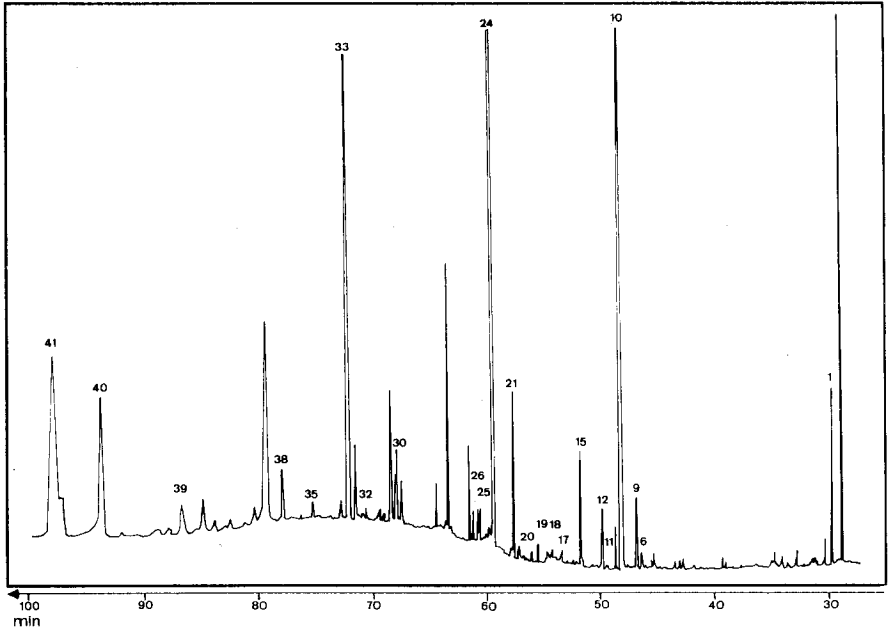


Fig. 1. — Chromatogramme d'un extrait de bois de chêne non brûlé.

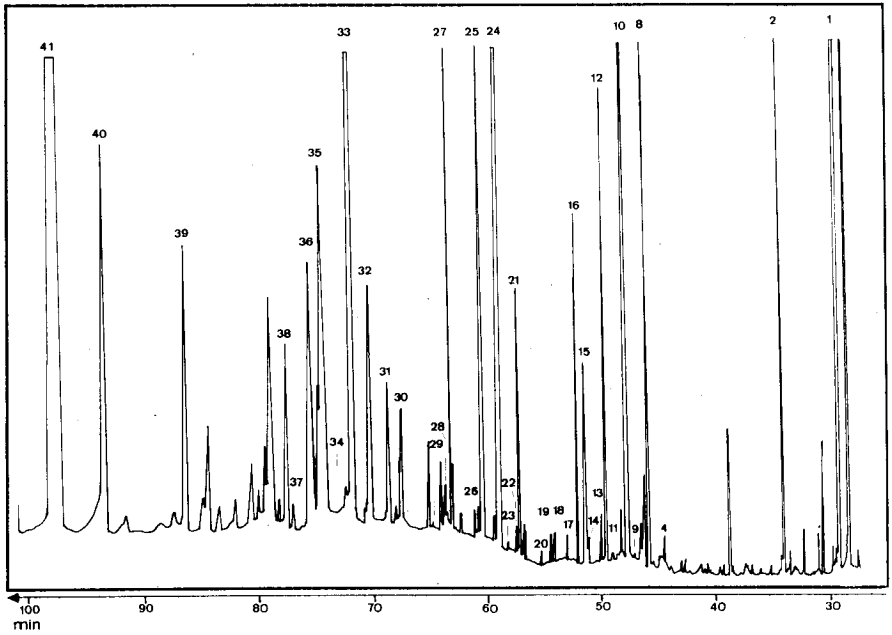


Fig. 2. — Chromatogramme d'un extrait de bois de chêne brûlé.

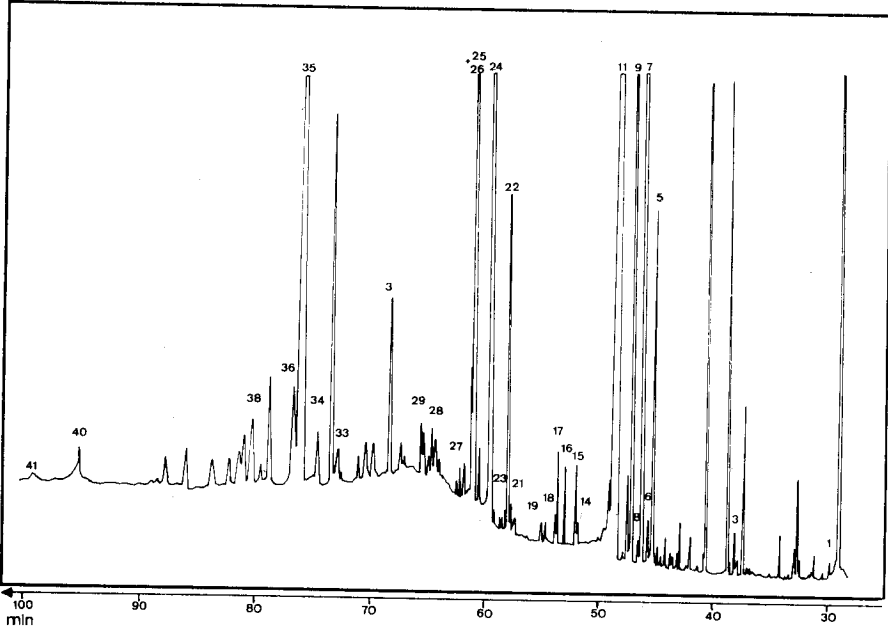


Fig. 3. — Chromatogramme de l'extrait d'un vin rouge témoin.

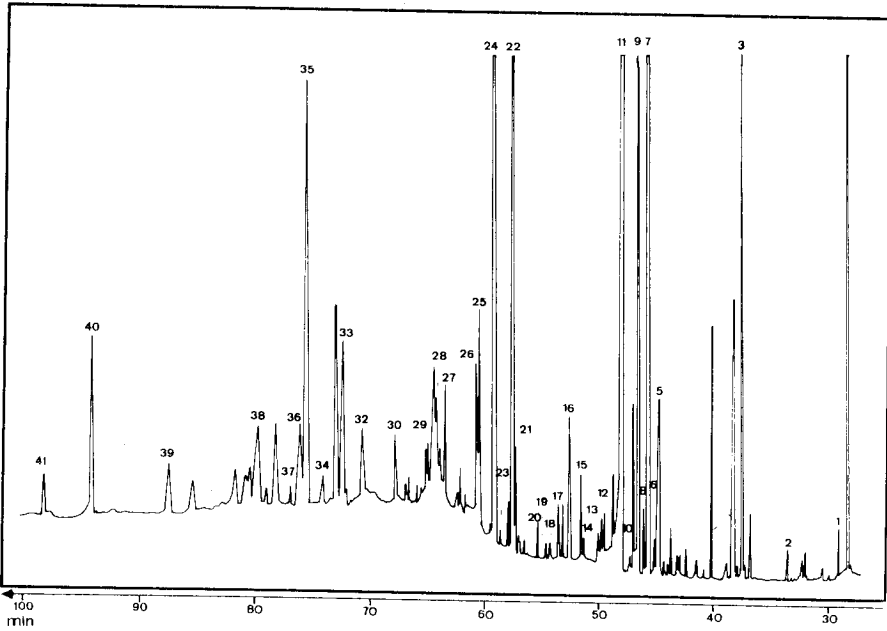


Fig. 4. — Chromatogramme de l'extrait d'un vin rouge élevé en fût.

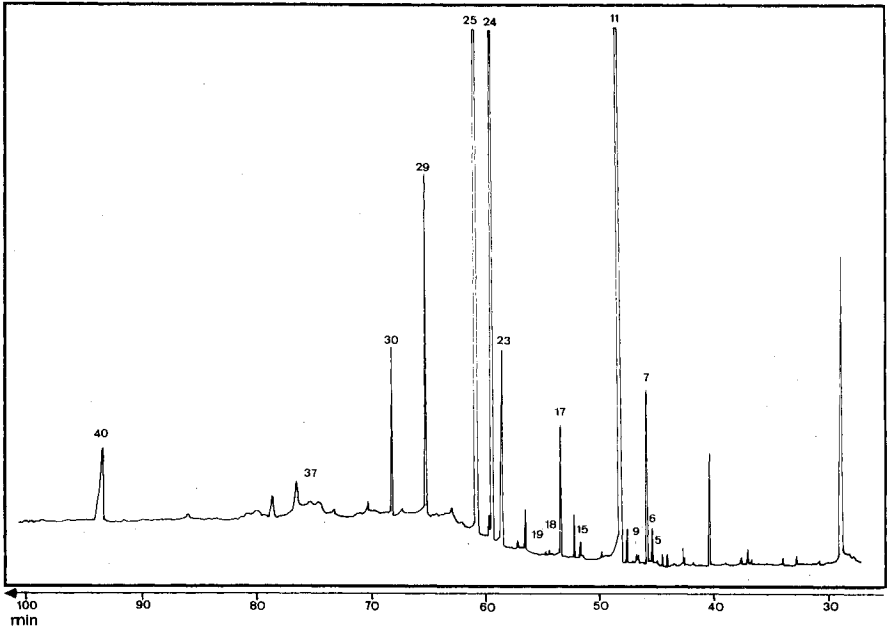


Fig. 5. — Chromatogramme de l'extrait d'un vin blanc témoin.

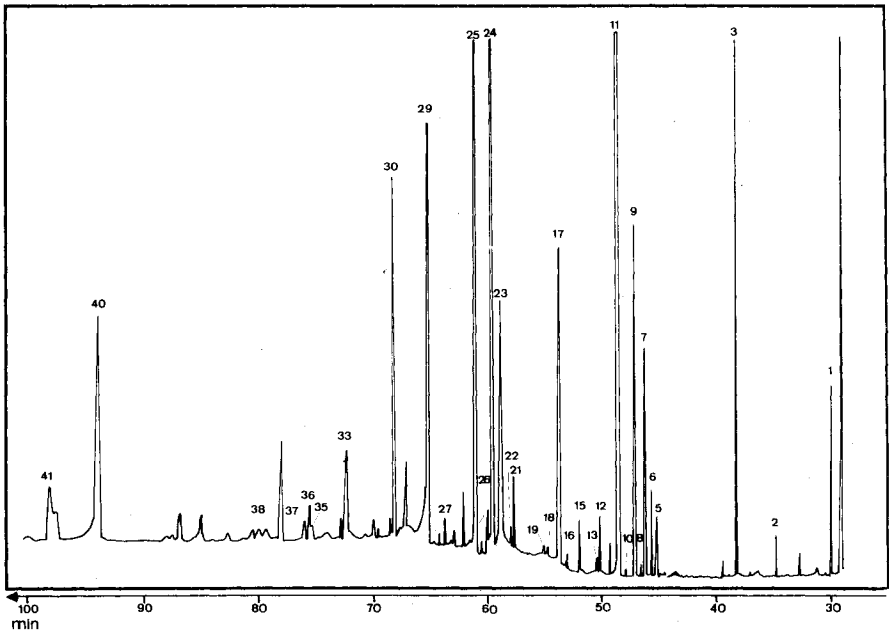


Fig. 6. — Chromatogramme de l'extrait d'un vin blanc fermenté en fût.

TABLEAU II
Identification des différents composés volatils.

N° pic	Composés	MS	GC
1	furfural	+	+
2	méthyl-5-furfural	+	+
3	alcool furfurylique	+	+
4	isopropyl-2-phénol	+	
5	N-isopropylamide	+	
6	acide hexanoïque	+	+
7	N-propylamide	+	
8	méthoxy-2-phénol	+	+
9	alcool benzylique	+	+
10	cis β -méthyl- γ -octalactone	+	+
11	phényl-2-éthanol	+	+
12	méthyl-4-méthoxy-2-phénol	+	+
13	trans β -méthyl- γ -octalactone	+	+
14	méthyl-2-phénol	+	+
15	phénol	+	+
16	éthyl-4-méthoxy-2-phénol	+	+
17	acide octanoïque	+	+
18	méthyl-3-phénol	+	+
19	méthyl-4-phénol	+	+
20	propyl-4-méthoxy-2-phénol	+	
21	allyl-4-méthoxy-2-phénol	+	+
22	éthyl-4-phénol	+	+
23	vinyl-4-méthoxy-2-phénol	+	+
24	diméthyl-3,4-phénol (e.i.)		
25	diméthoxy-2,6-phénol	+	+
26	acide décanoïque	+	+
27	diéthyl phtalate	+	
28	éthyl-4-diméthoxy-2,6-phénol	+	
29	vinyl-4-phénol	+	+
30	acide dodécanoïque	+	+
31	5-hydroxyméthyl furfural	+	+
32	allyl-4-diméthoxy-2,6-phénol	+	+
33	hydroxy-4-méthoxy-3-benzaldéhyde	+	+
34	diallyl phtalate	+	
35	éthyl vanillate	+	+
36	acétovanillone	+	+
37	acide tétradécanoïque	+	+
38	propiovanillone	+	
39	butyovanillone	+	
40	acide hexadécanoïque	+	+
41	hydroxy-4-diméthoxy-3,5-benzaldéhyde	+	+

MS : Spectre de masse

GC : Temps de rétention

TABLEAU III

Comparaison de la présence des composés identifiés et dosés dans différents cas.

Composés	VIN ROUGE		VIN BLANC		Bois brûlé
	Témoin	+ Bois	Témoin	+ Bois	
furfural	tr	+/-	—	+	+
méthyl-5-furfural	—	tr	—	tr	+
alcool furfurylique	tr	+	—	+	—
hydroxyméthyl-furfural	—	—	—	—	+
cis β -méthyl- γ -octalactone	—	+	—	+	+
trans β -méthyl- γ -octalactone	—	+	—	+	+
méthoxy-2-phénol	tr	+	tr	+	+
méthyl-4-méthoxy-2-phénol	—	+	—	+	+
éthyl-4-méthoxy-2-phénol	+/-	+	—	tr	+
vinyl-4-méthoxy-2-phénol	tr	tr	+	+	+
propyl-4-méthoxy-2-phénol	—	+	—	+	+
allyl-4-méthoxy-2-phénol	tr	+	tr	+	+
phénol	+	+	+	+	+
éthyl-4-phénol	+/-	+	—	tr	tr
vinyl-4-phénol	+/-	tr	+	+	tr
isopropyl-2-phénol	—	tr	—	—	+
méthyl-2-phénol	+	+	tr	+/-	+
méthyl-3-phénol	+	+	tr	+	+
méthyl-4-phénol	+	+	tr	+	+
diméthoxy-2,6-phénol	+	+	—	+	+
allyl-4-diméthoxy-2,6-phénol	tr	+	—	+/-	+
éthyl-4-diméthoxy-2,6 phénol	—	+	—	—	+
éthyl vanillate	+	+	tr	+/-	+
hydroxy-4-méthoxy-3-benzaldéhyde	+	+	tr	+	+
hydroxy-4-diméthoxy-3,5-benzaldéhyde	tr	+	—	+	+
acétovanillone	+	+	+	+	+
propiovanillone	+	+	tr	+	+
butyrovaniillone	—	+	—	tr	+

tr : traces

+ : présence

— : absence

+/- : présence variable

méthyl-5-furfural. Ces molécules dérivent des composés glucidiques du bois par réaction de Maillard. Il est admis que le furfural est formé à partir des pentoses et que les deux autres aldéhydes dérivent des hexoses par le même mécanisme.

Le vin rouge sans contact avec le bois ne contient que de très faibles traces de furfural, le vin blanc en est totalement dépourvu. Après élevage en fût de chêne, les aldéhydes furaniques apparaissent en faibles quantités, l'hydroxyméthyl-5-furfural est absent des vins étudiés. En revanche, on note une teneur assez élevée en alcool furfurylique, composé absent des extraits de bois. La réduction du furfural a été mise en évidence durant la fermentation alcoolique de vin blanc en fût (MARSAL et *al.*, 1988). Cette réduction enzymatique par la levure, affecte tous les aldéhydes furaniques, et se poursuit pendant la phase d'élevage, avec une intensité variable, même en absence de la biomasse.

Les indices aromatiques du tableau V permettent de mettre en évidence l'absence de rôle organoleptique de ces substances.

II — ÉTUDE DES LACTONES

Les isomères de la β -méthyl- γ -octalactone sont des molécules spécifiquement issues du bois de chêne (MASUDA et NISHIMURA, 1971). Le brûlage affecte les concentrations en lactones extractibles (MARSAL et SARRE, 1987). Ces molécules, fortement odorantes, augmentent proportionnellement à la durée d'élevage des vins en fût et participent à une certaine nuance boisée de leur arôme. N'ayant pu obtenir suffisamment des deux isomères séparés *cis* et *trans*, le seuil de perception a donc été réalisé sur un mélange équimoléculaire de la lactone.

Les indices aromatiques obtenus sont très démonstratifs (Tableau V). Ces substances, absentes des vins témoins, s'accumulent fortement dans les vins élevés en fût : 15 unités olfactives pour le vin rouge élevé en barrique neuve, encore 3 en barrique usagée, et 6 pour le vin blanc en barrique. L'apport odorant de cette substance par la barrique neuve est d'autant plus important que le seuil de recouvrement est largement dépassé (Tableau VI), dans le vin rouge comme dans le vin blanc. Cet apport est caractéristique du bois de l'Allier (*Quercus petraea*), riche en lactones par opposition au bois du Limousin (*Quercus pedunculata*) qui en est peu ou pas pourvu.

III — ÉTUDE DES PHÉNOLS VOLATILS

Le bois non brûlé possède de faibles quantités de phénols volatils endogènes. L'allyl-4-méthoxy-2-phénol (eugénol) en est le principal représentant. Le brûlage de ce même bois entraîne la production importante de phénols, principalement des dérivés mono et polyméthoxylés du phénol, par dégradation thermique de la lignine du bois (GOOS; FIDDLER et *al.*, 1966).

Les vins rouges non élevés au contact du bois présentent naturellement une constitution phénolique assez complexe déjà constatée par ÉTIEVANT (1981). A l'inverse, les vins blancs élevés en cuve en acier inoxydable sont très pauvres en phénols volatils. De plus, alors que les vins rouges se caractérisent par des concentrations parfois élevées en éthyl phénols, les vins blancs bordelais, ne subissant pas de fermenta-

TABLEAU IV

Incidence de l'élevage en fût sur la teneur en certains composés volatils.

Composés	VIN ROUGE			VIN BLANC	
	Témoin	Bois neuf (6 mois)	Bois usagé (6 mois)	Témoin	Bois neuf (4 mois)
FURANES (mg/l)					
furfural	0,06	0,035	0,04	0	1,33
méthyl-5-furfural	0	0,02	0	0	0,01
alcool furfurylique	traces	10,94	0,23	0	7,63
LACTONES (mg/l)					
cis β -méthyl- γ -octalactone	0	0,039	0	0	0,06
trans β -méthyl- γ -octalactone	0	0,191	0,045	0	0,09
ALDÉHYDES PHÉNOLS (mg/l)					
vanilline	0,07	0,65	0,21	traces	0,4
syringaldéhyde	0,2	2,4	0,8	0	0,02
PHÉNOLS (μg/l)					
méthoxy-2-phénol (<i>gaïacol</i>)	3	15	3	1	5
méthyl-4-méthoxy-2-phénol (<i>méthyl-4-gaïacol</i>)	0	9	0	0	3
éthyl-4-méthoxy-2-phénol (<i>éthyl-4-gaïacol</i>)	7	41	74	0	traces
vinyl-4-méthoxy-2-phénol (<i>vinyl-4-gaïacol</i>)	0	0	0	200	247
vinyl-4-phénol	20	traces	traces	126	130
allyl-4-méthoxy-2-phénol (<i>eugénol</i>)	5	33	traces	0	10
o-cresol	15	21	15	0	0
p-cresol	2	5	2	traces	2
m-cresol	2	10	4	traces	4
phénol	17	29	18	5	6,5
éthyl-4-phénol	37	448,5	1211	0	0

TABLEAU V

**Évaluation de l'importance aromatique de l'élevage en fût.
Calcul des indices aromatiques (I).**

Composés	VIN ROUGE			VIN BLANC	
	Témoin	Bois neuf (6 mois)	Bois usagé (6 mois)	Témoin	Bois neuf (4 mois)
FURANES					
furfural	0,002	0,001	0,001	0	0,04
méthyl-5-furfural	0	0,001	0	0	0,006
alcool furfurylique	—	0,73	0,15	0	0,51
LACTONES					
β -méthyl- γ -octalactone (cis + trans)	0	15,3	3	0	6
ALDÉHYDES					
vanilline	1	10	3,2	0	6,1
PHÉNOLS					
méthoxy-2-phénol	0,15	0,75	0,15	0,05	0,25
méthyl-4-méthoxy-2-phénol	0	0,3	0	0	0,1
éthyl-4-méthoxy-2-phénol	0,15	0,9	1,6	0	—
vinyl-4-méthoxy-2-phénol	0	0	0	1,5	1,9
vinyl-4-phénol	0,1	—	—	0,7	0,7
allyl-4-méthoxy-2-phénol	0,3	2,2	—	0	0,7
o-cresol	0,1	0,17	0,1	0	0
m-cresol	0,01	0,05	0,02	0	0,02
phénol	0,001	0,002	0,001	0,0003	0,0004
éthyl-4-phénol	0,08	1	2,7	0	0

Somme des indices aromatiques	{ Phénols Total	0,9	5,4	4,5	2,2	3,6
		2,9	20,7	10,7	2,2	15,7

TABLEAU VI

**Évaluation de l'importance aromatique de l'élevage en fût.
Calcul des indices de recouvrement (SR)**

Composés	VIN ROUGE			VIN BLANC	
	Témoin	Bois neuf (6 mois)	Bois usagé (6 mois)	témoin	Bois neuf (4 mois)
FURANES					
furfural	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0	0,02
méthyl-5-furfural	0	< 0,001	0	0	< 0,001
alcool furfurylique	—	0,243	0,005	0	0,22
LACTONES					
<i>β</i> -méthyl- <i>γ</i> -octalactone (cis + trans)	0	1,84	0,36	0	1,25
ALDÉHYDES PHÉNOLS					
vanilline	0,22	2,03	0,65	—	1
PHÉNOLS					
méthoxy-2-phénol	0,04	0,2	0,04	< 0,001	0,052
méthyl-4-méthoxy-2-phénol	0	0,138	0	0	0,046
éthyl-4-méthoxy-2-phénol	0,047	0,273	0,493	0	—
vinyl-4-méthoxy-2-phénol	0	0	0	0,526	0,561
vinyl-4-phénol	0,013	—	—	0,168	0,173
allyl-4-méthoxy-2-phénol	0,01	0,006	—	0	0,1
o-cresol	0,019	0,026	0,019	0	0
m-cresol	0,011	0,055	0,022	—	0,01
phénol	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
éthyl-4-phénol	0,031	0,374	1,01	0	0

tation malolactique, en sont quasi dépourvus. Ils contiennent en revanche des quantités plus ou moins importantes de vinyl-4-gaïacol et vinyl-4-phénol, capables d'influencer l'arôme des vins ($I > 1$) sans forcément le dominer ($c < SR$).

Les vinyl phénols sont principalement issus de la décarboxylation par la levure des acides férulique et p-coumarique (STEINKE et PAULSON, 1964); ALBAGNAC, 1975) présents dans le raisin sous formes libre et combinée (RIBÉREAU-GAYON, 1968). Des traces de vinyl-4-phénol sont également signalées à l'état libre dans les mouûts (BAUMES et *al.*, 1988). Les vins rouges ne contiennent que de faibles traces de vinyl phénols.

Les éthyl phénols ont une origine bactérienne, ils apparaissent dans les vins rouges et blancs subissant la fermentation malolactique. Ils peuvent avoir comme précurseurs les acides phénols et les vinyl phénols correspondants (BAUMES et *al.*, 1988). Diverses voies métaboliques ont été proposées mais aucune réellement vérifiée dans le cas des bactéries lactiques du vin. On relève également dans certains vins non au contact du bois, la présence, déjà rapportée (ÉTIEVANT et ISSANCHOU, 1987), de traces d'eugénol ($< 10 \mu\text{g}$ par litre). Nous n'avons pas observé de quantités détectables d'éthyl-2-phénol signalé par ÉTIEVANT (1981), ni de vinyl-5-gaïacol ni des dérivés 4-éthyl et 4-méthyl du 2,6 di-tert-butyl-phénol identifiés par SHIMIDZU et WATANABE (1986).

L'élevage des vins en barrique entraîne des modifications notables de la composition en phénols volatils. A l'augmentation des concentrations des molécules déjà présentes dans les vins rouges, s'ajoute l'apparition de substances plus spécifiques du bois brûlé (méthyl-4-gaïacol, propoyl-4-gaïacol, éthyl-4-diméthoxy-2,6-phénol). L'augmentation assez forte du gaïacol, de l'eugénol ou des dérivés du diméthoxy-2,6-phénol par exemple, est directement attribuable à un apport du bois. En revanche, l'enrichissement important des vins rouges en éthyl-4-gaïacol et éthyl-4-phénol ne peut pas être expliqué de la même manière étant donné les faibles quantités d'éthyl phénols libérables par le bois neuf.

TABLEAU VII

Incidence de l'âge des fûts sur la teneur en phénols volatils des bois.

concentrations en ng/g de bois sec (épaisseur de bois : 3 mm)

Conditions	éthyl-4-gaïacol	éthyl-4-phénol
bois neuf	62,5	0
bois 1 vin	0	531
bois 3 vins	62,5	687,5
bois 5 vins	625	10750

L'élevage en fût favorise donc l'apparition de ces substances dans les vins. La conservation d'un vin rouge en fût usagé augmente considérablement la teneur en éthyl phénols. L'analyse des extraits de bois usagés (Tableau VII) révèle une accumulation progressive de ces phénols volatils dans la masse du bois. L'origine de ces composés, aux répercussions sensoriellement importantes (I et $SR > 1$), est vraisemblablement bactérienne. L'élevage en fût, neuf ou usagé, favorise leur accumulation dans les vins rouges. Le bois usagé sert à la fois de réservoir en bactéries et en phénols.

Les vins blancs fermentés et élevés en fût en présence de leur biomasse résiduelle, sont peu marqués par les phénols du bois. L'enrichissement est lent et concerne essentiellement l'eugénol et le gaïacol. La présence des lies, et leur remise en suspension périodique, semblent ralentir assez fortement la dissolution des composés volatils issus du bois. La biomasse joue certainement un rôle tampon important en refixant les substances extractibles du bois, limitant ainsi la prise de boisé.

IV — ÉTUDE DES PHÉNYL CÉTONES

Ces composés ne seront abordés que sous l'aspect qualitatif. Le bois non brûlé est assez pauvre en phényl cétones, son brûlage entraîne leur apparition en assez grandes quantités. A l'acétovanillone et la propiovanillone, molécules déjà identifiées dans les dérivés pyrolytiques du bois (FIDDLER *et al.*, 1970; NISHIMURA *et al.*, 1983), nous ajoutons l'identification de la butyovanillone (tentative d'après le spectre de masse).

Les vins blancs sont pauvres en phényl cétones, les vins rouges possèdent des quantités modérées d'acétovanillone et de propiovanillone. L'élevage en fût enrichit surtout les vins en butyovanillone. Le rôle organoleptique de ces substances est mal connu, elles sont susceptibles de participer aux nuances de vanille et d'héliotrope de l'arôme boisé.

V — ÉTUDE DES ALDÉHYDES PHÉNOLS

Le brûlage des bois augmente considérablement l'intensité des pics de vanilline et surtout de syringaldéhyde. Le sinapaldéhyde et le coniféraldéhyde sont absents de nos chromatogrammes (temps de rétention trop élevés). La présence des dérivés de la lignine est bien connue (BALDWIN *et al.*, 1967; BRICOUT, 1971; PUECH, 1978). L'intensité du brûlage influence fortement les quantités d'aldéhydes phénols extractibles (NISHIMURA *et al.*, 1983; NOMDEDEU, 1987).

Dans le vin rouge témoin, on observe la présence de petites quantités de vanilline et des traces de syringaldéhyde. Dans le vin blanc, ces substances sont difficilement détectables dans nos conditions (faibles traces de vanilline). Des précurseurs hétérosidiques de vanilline dans le raisin sont connus (WILLIAMS *et al.*, 1988). Il a été vérifié qu'il n'y avait pas formation de vanilline dans l'injecteur du chromatographe.

L'élevage en fût enrichit nettement les vins en aldéhydes phénols, principalement en syringaldéhyde. L'impact aromatique de la vanilline est considérable et confirme les observations organoleptiques. Le vin rouge contient naturellement une quantité

capable de participer à son odeur. L'apport du bois neuf est important : 10 unités olfactives pour le vin rouge et 6 pour le vin blanc étudié. Le seuil de recouvrement est également atteint (vin blanc) et même dépassé (vin rouge). L'apport du bois usagé est plus limité. Le rôle organoleptique de cette substance, contesté jusqu'à maintenant dans les vins (DUBOIS et DEKYMPE, 1982) se trouve ainsi démontré.

Le syringaldéhyde et les autres aldéhydes phénols de la série cinnamique, sont très peu odorants ($s > 50$ mg/l). Cependant, on connaît la transformation du syringaldéhyde en vanilline dans les eaux-de-vie (PUECH, 1981). Cette même évolution reste à vérifier dans les conditions physico-chimiques du vin mais dès lors, la présence du syringaldéhyde pourrait avoir une certaine importance.

CONCLUSION

Cette étude porte essentiellement sur l'identification des composés volatils présents dans la fraction phénolique d'extraits de bois et de vins placés ou non à son contact. Le brûlage du bois entraîne l'apparition d'un grand nombre de composés (dérivés furaniques, phénols volatils, phényl cétones et aldéhydes phénols) dont le plus grand nombre a été identifié. Néanmoins, les substances actuellement répertoriées et dosables ne rendent pas entièrement compte de toutes les nuances aromatiques sensoriellement perçues.

Les vins blancs et vins rouges présentent des profils phénoliques et aromatiques radicalement différents. Les vins rouges sont caractérisés par les éthyl phénols et les vins blancs ne subissant pas de fermentation malolactique par les vinyl phénols.

De nombreuses substances identifiées dans le bois sont déjà présentes en quantités notables dans les vins rouges, leur concentration se trouve alors augmentée par un élevage en barrique.

D'autres molécules, comme les éthyl phénols, ne sont pas directement apportées par le bois, mais l'élevage en fût favorise leur accumulation dans les vins rouges, vraisemblablement sous l'effet de bactéries absentes dans les vins blancs.

L'influence organoleptique du bois se traduit par un effet dominant des β -méthyl- γ -octalactones, de la vanilline et un renforcement du rôle global des phénols (somme des indices aromatiques I). La conservation du vin blanc sur lies de levures semble atténuer cette influence. Des phénomènes de refixation sont supposés.

Au total, dans les exemples proposés, l'apport aromatique des substances étudiées, apportées ou favorisées par l'élevage en barrique, est considérable. Pour le vin rouge, la somme des unités olfactives est multipliée par 4 dans le bois usagé, et par 7 en barrique neuve pour 6 mois d'élevage. Pour le vin blanc, élevé 4 mois en fût neuf, le nombre d'unités olfactives est multiplié par 7.

Remerciements

Nous remercions la tonnellerie SEGUIN-MOREAU (16103 Cognac) pour son aide logistique et financière.

Manuscrit reçu le 10 novembre 1988; accepté pour publication le 28 novembre 1988.

RÉSUMÉ

L'élevage des vins en barriques modifie profondément leur expression aromatique.

L'étude par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse permet d'identifier plusieurs substances volatiles appartenant à la fraction phénolique des arômes.

Les vins rouges présentent naturellement une composition complexe en phénols volatils alors que celle des vins blancs est plus simple. L'élevage sous bois entraîne une augmentation notable des phénols déjà présents ainsi que l'apparition de molécules spécifiques au bois de chêne brûlé.

L'interaction des levures et des bactéries avec le bois est mise en évidence.

Les vins rouges se caractérisent par une présence parfois abondante d'éthyl phénols, les vins blancs qui ne subissent pas la fermentation malolactique s'en différencient par l'abondance de vinyl phénols.

L'étude sensorielle de chaque substance permet de démontrer le rôle négligeable de certaines : furfural, méthyl-5-furfural, alcool furfurylique et le rôle exceptionnel joué par d'autres : cis et trans β -méthyl- γ -octalactone, vanilline et dans certains cas éthyl-4-phénol et éthyl-4-gaïacol.

SUMMARY

Wood storage of wines changes profoundly their aromatic expression.

Several volatile substances from wines and oak woods phenolic fraction of aroma are identified by gas chromatography and mass spectrometry. Wood storage increases natural phenols concentration. Simultaneously specific burned wood molecules appear.

Yeast and bacterial interaction with wood is demonstrated. Ethyl phenols are characteristic of red wines and vinyl phenols of white wines without malolactic fermentation.

The sensorial analysis of each substance demonstrates the negligible intervention in wine aroma of furfural, 5-methyl-furfural, and furfuryl alcohol, and the important participation of cis and trans β -methyl- γ -octalactone, vanillin 4-ethyl-phenol and 4-ethyl gaïacol.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALBAGNAC G., 1975. La décarboxylation des acides cinnamiques substitués par les levures, *Ann. Techno. Agric.*, **12**, N° 4, 381-387.
- BALDWIN S., BLACK R.A. ANDREASEN A.A. et ADAM S.L., 1967. Aromatic congener formation in alcoholic distillates, *J. Agric. Food Chem.*, **15**, N° 3, 381-385.
- BAUMES R., CORDONNIER R., NITZ S. et DRAWERT F., 1986. Identification of volatil constituents in Wines from different vine cultivar, *J. Sci. Food Agric.*, **37**, 927-943.
- CHATONNET P. et BOIDRON J.N., 1988. Dosage de phénols volatils dans les vins par chromatographie en phase gazeuse, *Science des Aliments*, **8**, 479-488.
- DUBOIS P. BRULE G. et ILLIC M., 1971. Étude des phénols volatils de deux vins rouges, *Ann. Techno. Agric.*, **20** N° 2, 131-139.
- DUBOIS P. et BRULE G., 1972. Analyse des phénols volatils de deux rhums martiniquais, *Ind. Alim. Agric.*, 7-9.

- DUBOIS P. et RIGAUD J., 1975. Étude qualitative et quantitative des constituants volatils du rhum, *Ann. Techno. Agric.*, **24**, N° 3-4, 307-315.
- DUBOIS P. et DE KYMPE J., 1982. Constituants volatils odorants des vins de bourgogne élevés en fûts de chêne neufs, *Rev. Fr. Oenol.*, **88**, 51-53.
- ÉTIEVANT P.X., 1981. Volatile Phenols determination in wines, *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 65-67.
- ÉTIEVANT P.X. et ISSANCHOU S., 1987. Le goût du vin, *La Recherche*, 139, **18**, 1344-1353.
- FIDDLER W., DOER R.C. et WASSERMAN A.E., 1970. Composition of an Ether-soluble Fraction of a liquid smoke solution, *J. Agric. Food Chem.*, **18**, N° 2, 310-312.
- GRAMATICA P., RANZI M.B., et MANNITO P., 1981. Decarboxylation of cinnamic acids by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biorganic Chemistry*, **10**, 14-21.
- MARSAL F. et SARRE C., 1987. Étude par chromatographie en phase gazeuse de substances volatiles issues du bois de chêne, *Connaissance Vigne Vin*, **21**, N° 1, 71-80.
- MARSAL F., SARRE C., DUBOURDIEU D. et BOIDRON J.N., 1988. Rôle de la levure dans la transformation de certains constituants volatils du bois de chêne au cours de l'élaboration en barrique des vins blancs secs, *Connaissance Vigne Vin*, **22**, N° 1, 33-38.
- NISHIMURA K. et MASUDA M., 1971, Minor constituents of whiskey fusel oils : basics, phenolic and lactonic compounds, *Journal of Food Science*, **36**, 819-822.
- NISHIMURA K., ONISHI M., MASUDA M., KOGA K., et MATSUYAMA R., 1983. Reaction of wood components during maturation, in *Flavour of distilled beverages : origin and development*, Ellis Hortwood, Chichester, J.R. Pigott (Ed).
- OBATA S., 1953. *J. Pharm. soc. Japan*, **7**, 1293.
- OTSUKA K., ZENIBAYASHI Y., ITOH M., et TOTSUKA A., 1974. Presence and signifi-
fiance of two diastereoisomers of β -methyl- γ -octalactone in aged distilled liquors, *Agric. Biol. Chem.*, **38**, N° 3, 485-490.
- PUECH J.L., 1978. Vieillissement des eaux-de-vie en fût de chêne, *Thèse de doctorat de spécialité*, N° 2087, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- PUECH J.L., 1981. Extraction and evolution of lignin products in armagnac aged in oak, *Am. J. Enol. Vitic.*, **32**, N° 2, 111-114.
- PUECH J.L., LEAUTE R., CLOT G. NOMDEDEU L., et MONDIES H., 1984. Évolu-
tion de divers constituants volatils et phénoliques des eaux-de-vie de cognac au cours de leur vieillissement, *Sciences des Aliments*, **4**, 65-80.
- REAZIN G.H., 1981. Chemical mechanisms of whiskey maturation, *Am. J. Enol. Vitic.*, **32**, N° 4, 283-289.

- RIBÉREAU-GAYON P., 1968. Les composés phénoliques des végétaux, DUNOD (Ed.), Paris.
- STEINKE R.D. et PAULSON M.C., 1964. The production of steam volatile phenols during cooking and alcoholic fermentation of grain, *Agricultural and Food chemistry*, **12**, N° 4, 381-387.
- SCHREIER P. et DRAWERT F., 1977. Gaschromato-graphisch-massenspektrometrische identifizierung flüchtigen, sauren, und phenole im trauben und weiss aroma, *Appl. spectrom. masse (SM) Reson. Magne. Nucl. (RMn) Ind. Alim.*, Symp. Int. Conn. Int. Ind. Agric. Aliment, 15th (35 TFAI), 141-150.
- SHIMIDZU J.I. et WATANEBE M., 1982. Volatile components identified in phenolic fraction of wines from Koshu and Zenkoji grapes, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, N° 6, 1447-1452.
- WILLIAMS P.J., STRAUSS C.R. et WILSON B., 1988. Developments in flavour research on premium varieties, in *Proceeding second international cool climate viticulture and oenology symposium*, Auckland, New-Zealand.