

Arômes et précurseurs d'arômes du bois de chêne de tonnellerie

N Vivas¹, G Bourgeois², N Saint-Cricq de Gaulejac¹, Y Glories³

¹ R&D Tonnellerie Demptos et université Victor-Segalen, 351, cours de la Libération, 33405 Talence, France ;

² Centre d'études structurales et d'analyse des molécules organiques, CNRS Ura 35, institut du pin, université Bordeaux I, 351, cours de la Libération 33405 Talence, France ;

³ Faculté d'œnologie, université Victor-Segalen 351, cours de la Libération 33405 Talence, France

Lors des étapes de travail et de traitement des bois de tonnellerie, le séchage naturel et le brûlage constituent les deux principaux stades pendant lesquels le potentiel olfactif du bois augmente de façon appréciable. La dégradation de polymères pariétaux tel que les lignines et les polysaccharides sont à l'origine de ce phénomène. Ainsi, il apparaît que le processus de transformation de la matière première est responsable de l'essentiel de « l'odeur de bois » conférée aux vins et eaux-de-vie.

Le chêne est aujourd'hui largement employé en tonnellerie, pour ses propriétés mécaniques, ses qualités physiques et sa composition chimique. C'est essentiellement grâce à sa structure poreuse mais peu perméable et à sa richesse en composés gustativement et olfactivement intéressants, que le genre *quercus* s'est imposé pour la vinification et l'élevage des vins et des eaux-de-vie [1, 2, 3]. Parmi les 250 espèces de chênes, seuls le *Quercus robur*, le *Quercus petraea* français et le *Quercus alba* nord-américain sont abondamment exploités pour cet usage.

Les composés volatils des chênes sont très divers, aussi bien dans leur nature que dans leur origine. Généralement, pour peu qu'ils ne soient présents qu'en quantités modérées, ils apportent un complément olfactif intéressant aux vins et aux eaux-de-vie (note « boisée »). Les notes aromatiques le plus souvent citées sont la noix de coco, le clou de girofle, la noisette, le beurre, la vanille et le bois frais. Les teneurs en molécules conférant ces odeurs varient en fonction de l'espèce considérée, de l'origine géographique et des conditions de culture. Cependant, l'arbre sur pied ou la bille de bois fraîchement tranchée sont relativement peu odorants en comparaison du bois constituant les douelles des barriques prêtes à l'utilisation.

Procédure expérimentale

Les extraits de bois sont obtenus par percolation à l'aide d'un soxhlet sur 1 g de sciure de bois (60 Mesh), en utilisant 100 mL de dichlorométhane. L'analyse de ces extraits est effectuée par couplage CPG/SM en impact électronique (70 eV) basse résolution sur une trappe ionique « Varian Saturn 4D » couplée à un chromatographe en phase gazeuse « Varian Star 3400 CX ». La séparation chromatographique étant réalisée sur une colonne « J&W DB-5 MS » de 30 m x 0,25 mm

(épaisseur de film : 0,25 µm) programmée en température (50-300 °C, 4 °C.min⁻¹). L'identification des composés est faite à l'aide des banques de données Wiley et Nist.

Les analyses par pyrolyse/CPG/SM ont été réalisées dans les mêmes conditions analytiques que précédemment en CPG/SM, mais avec un pyrolyseur (SGE Pyrojector) directement couplé au chromatographe en phase gazeuse à la place de l'injecteur traditionnel.

Les arômes du chêne frais

Parmi les extraits organiques obtenus à l'aide de différents solvants (éther diéthylique, dichlorométhane, acétate d'éthyle, etc), seulement peu de composés susceptibles de participer significativement à l'arôme dit « du chêne frais » ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) en impact électronique (IE). La principale molécule d'arôme présente dans ces extraits est la β-méthyl-γ-octalactone (*cis* et *trans*), qui exhale une odeur de noix de coco (la forme *cis* étant nettement plus odorante que la forme *trans*). L'eugénol à odeur phénolique rappelant le clou de girofle est le deuxième composé le plus abondant ; l'iso-eugénol et la vanilline sont les deux composés secondaires qui viennent ensuite (fig 1). Quantitativement, on note qu'en moyenne, les chênes américains *Quercus alba* contiennent davantage de β-méthyl-γ-octalactone et d'eugénol que les chênes français et que, parmi ces derniers, sans que se soit pourtant systématiquement, le *Quercus petraea* est généralement plus riche que le *Quercus robur* quant à sa teneur en ces diverses molécules (tableau I).

Sur le plan qualitatif il n'y a pas de différence significative entre les deux espèces françaises. En revanche le *Quercus alba* se distingue de ces dernières par la présence d'un composé nor-iso-

prénoïque caractéristique : l'oxo-3-réto-α-ionol, existant sous deux formes isomériques. Cependant, ce composé ne présente qu'un simple intérêt chimio-taxonomique du fait de son très faible pouvoir odorant.

Les arômes développés lors du séchage

Sur des extraits de bois de chêne séché naturellement pendant deux ans à l'air libre, analysés par CPG/SM (IE), on retrouve bien les mêmes composés que ceux présents dans le *chêne frais*, avec une majorité de méthyl-octalactone. Si la plupart des composés identifiés présentent des notes olfactives plutôt agréables, un certain nombre de compo-

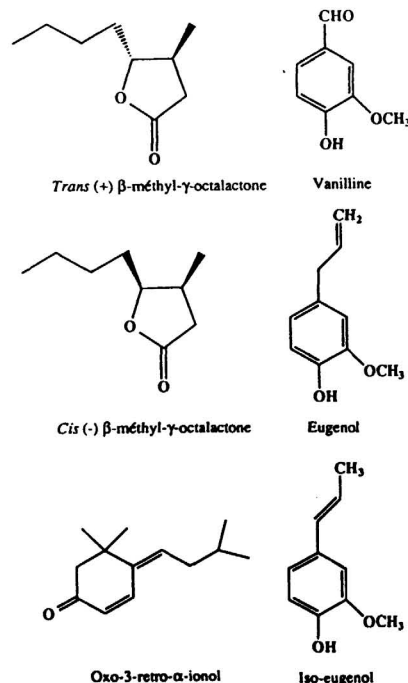


Fig 1. Principaux composés aromatiques du bois de chêne frais

L'analyse des arômes et des parfums par couplage CPG/SM

Tableau I. Comparaison de la teneur en quelques composés aromatiques de différentes espèces de bois de chêne frais (résultats moyens d'analyse de 30 échantillons, exprimés en $\mu\text{g/g}$ de bois sec)

	<i>Quercus petraea</i>	<i>Quercus robur</i>	<i>Quercus alba</i>
β -méthyl- γ -octalactone	80 \pm 12	5,5 \pm 3,1	228 \pm 63,8
Eugénol	11,5 \pm 3,4	1,1 \pm 0,6	17,5 \pm 6,2
Vanilline	9 \pm 4,3	7 \pm 3,6	12 \pm 4,1

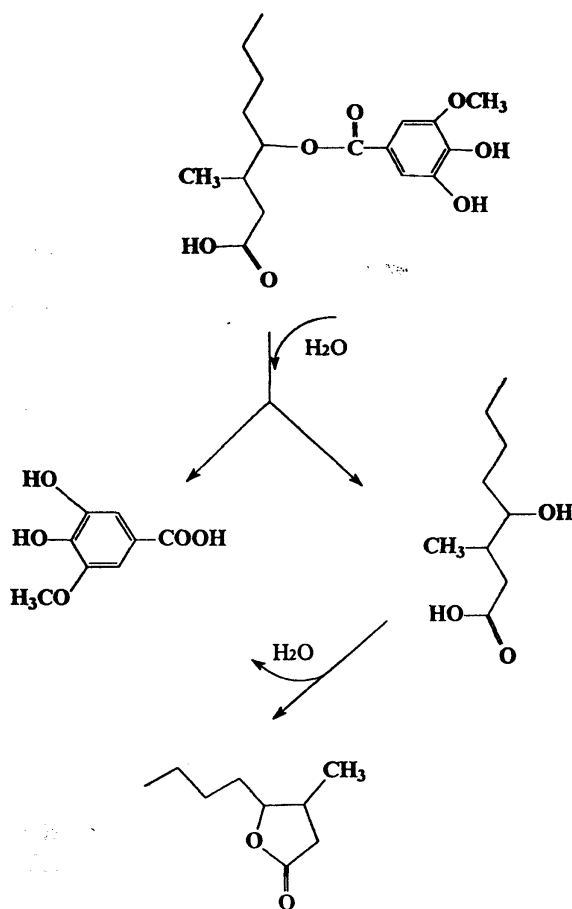


Figure 2 - Formation de méthyl-octalactone à partir d'un précurseur probable, (d'après Otsuka *et al.*, 1980)

Fig 2. Formation de méthyl-octalactone à partir d'un précurseur probable (d'après Otsuka *et al.*, 1980)

Tableau II. Incidence du séchage - naturel et artificiel - sur la composition du bois de différentes espèces aromatiques (F: bois frais; SN et SA: séchages naturel et artificiel)

	<i>Quercus petraea</i>			<i>Quercus robur</i>		
	F ¹	SN ²	SA ³	F ¹	SN ²	SA ³
β -méthyl- γ -octalactone :						
Cis	12	93	33	2	16	3
Trans	78	21	62	4	7	2
Cis + Trans	90	114	95	6	23	5
Eugénol	8	15	7	0,6	2,4	1
Vanilline	6	47	11	2	34	7

¹ analyses à t_0 ; ² analyses après 24 mois de séchage; ³ analyses après six mois

sés minoritaires produits par oxydation chimique ou biochimique sont en revanche affublés de descripteurs aromatiques négatifs; il s'agit principalement de produits de dégradation des lipides à odeur de « moisi » (octène-3-one-1) ou « poussiéreuse » (nonanal). Le méthyl-isobornéol à forte odeur « fongique » est également présent; il a été possible d'identifier de nombreux composés nor-isoprénoides issus de l'oxydation des caroténoïdes tel que le dihydroactinidiolide, l'époxy-5,6- β -ionone, oxo-3- α -ionol, l'oxo-4- β -ionol, etc. Néanmoins, la plupart de ces derniers composés sont soit peu odorants (nor-isoprénoides), soit présents en trop faibles quantités pour marquer significativement l'arôme des bois séchés naturellement; leur intérêt est donc secondaire.

On observe empiriquement que le bois séché naturellement est systématiquement plus aromatique que le bois frais. Des analyses réalisées sur les mêmes lots de bois avant et après séchage sont regroupés dans le tableau II. On note que les composés responsables de l'arôme de bois frais ont tous vu leurs quantités relatives en espèces odorantes augmenter lors de leur séchage naturel à l'air libre. Il convient de noter que le séchage artificiel accéléré par étuvage, parfois utilisé par ailleurs, ne provoque pas de variation sensible de la teneur en substances aromatiques.

Lors du séchage naturel, une grande partie de la méthyl-octalactone *trans* évolue vers la forme *cis*, plus aromatique. Ainsi, même si la teneur globale en cette lactone ne varie pas, la conversion de la forme *trans* en forme *cis* conduit à l'augmentation de l'intensité aromatique des bois et de leurs extraits. Des analyses sur des échantillons de bois séchés artificiellement, conservés 24 mois au sec, ont montré que le temps de stockage n'a pas modifié significativement la composition du bois en substances aromatiques. Nous en concluons donc que la formation de ces substances est liée à un phénomène de maturation d'origine biochimique et chimique, déjà évoqué dans nos travaux antérieurs [4, 5, 6, 7]

Les études d'Otsuka *et al* [8] permettent une interprétation satisfaisante de l'augmentation de la concentration en méthyl-octalactone des bois: les précurseurs probables de cette lactone sont les esters méthyliques de l'acide méthyl-3-hydroxy-4-octanoïque et de l'acide dihydroxy-3,4-méthoxy-5-benzoïque (précurseur réel). La rupture de la liaison ester suffit à produire une γ -lactone, dans la mesure où l'acide méthyl-3-hydroxy-4-octanoïque conduit déjà spontanément, par cyclisation en milieu acide, à une lactone (fig 2). On peut également envisager la formation de méthyl-octalactone directement par β -oxydation puis cyclisation d'un acide gras méthylé à longue chaîne; dans ce

cas le précurseur pourrait être un acide hydroxy-méthyl-octadécénoïque. L'action d'enzymes glycerol-ester-hydro-lases (lipases) de divers micro-orga-nismes est envisageable.

L'origine de l'eugénol et de la vanil-line est aujourd'hui encore inconnue. Ces deux composés aromatiques pro-viennent vraisemblablement de la dégradation de la lignine, selon le schéma présenté sur la figure 3.

Les arômes développés au cours de la chauffe

La chauffe est une opération détermi-nante dans la fabrication des barriques. Elle comporte deux étapes distinctes. D'abord, la *chauffe de cintrage*, qui permet le pliage des douelles pour donner au fût sa forme caractéristique définitive ; l'opération est permise par la présence des lignines et des hémicelluloses conférant au bois sa thermoplasticité. Ensuite, la *chauffe de brûlage*, qui permet de dégrader partiellement les polymères pariétaux pour former de nombreux composés aromatiques dont les notes

olfactives varient du « grillé » au « fumé » et à « l'épicé ». C'est la genèse de ces divers composés que nous abordons à présent.

L'examen comparé du chromato-graphie d'un extrait de bois non brûlé et de celui d'un bois brûlé (fig 4) révèle la formation d'un grand nombre de composés aromatiques dont nous ne mentionnerons ici que les plus impor-tants (fig 1).

Les aldéhydes furaniques sont les principaux produits issus de la dégrada-tion thermique des sucres (polysaccha-rides). Les précurseurs de ces composés aromatiques sont la cellulose et les hémicelluloses. L'hydroxyméthyl-5-fur-fural (HMF) et le méthyl-5-furfural (MF) proviennent des aldohexoses de la cellu-lose, tandis que le furfural résulte de la dégradation des pentoses des hémicel-luloses (xylose et arabinose, figure 5). La production de dérivés furaniques est favorisée par la présence de l'acide acé-tique produit spontanément par pyro-lyse du bois. La structure majoritaire-ment cristalline de la cellulose limite la formation de HMF et de MF ; en revanche il se forme majoritairement du

furfural [9]. Le HMF a une odeur de caramel, le MF d'amande grillée et le furfural d'amande fraîche ; néanmoins l'impact aromatique de ces diverses molécules est relativement limité.

Des produits de thermodégradation des lignines peuvent également être mis en jeu. La lignine est un copolymère tri-dimensionnel constitué, chez les angio-spermes comme le chêne, de structures dérivées de deux alcools phénylpropé-noïques : l'alcool hydroxy-4-méthoxy-3-cinnamique (type gaiacyl : alcool conifé-rylique), alcool hydroxy-4-diméthoxy-3,5-cinnamique (type syringyl : alcool sinapylique).

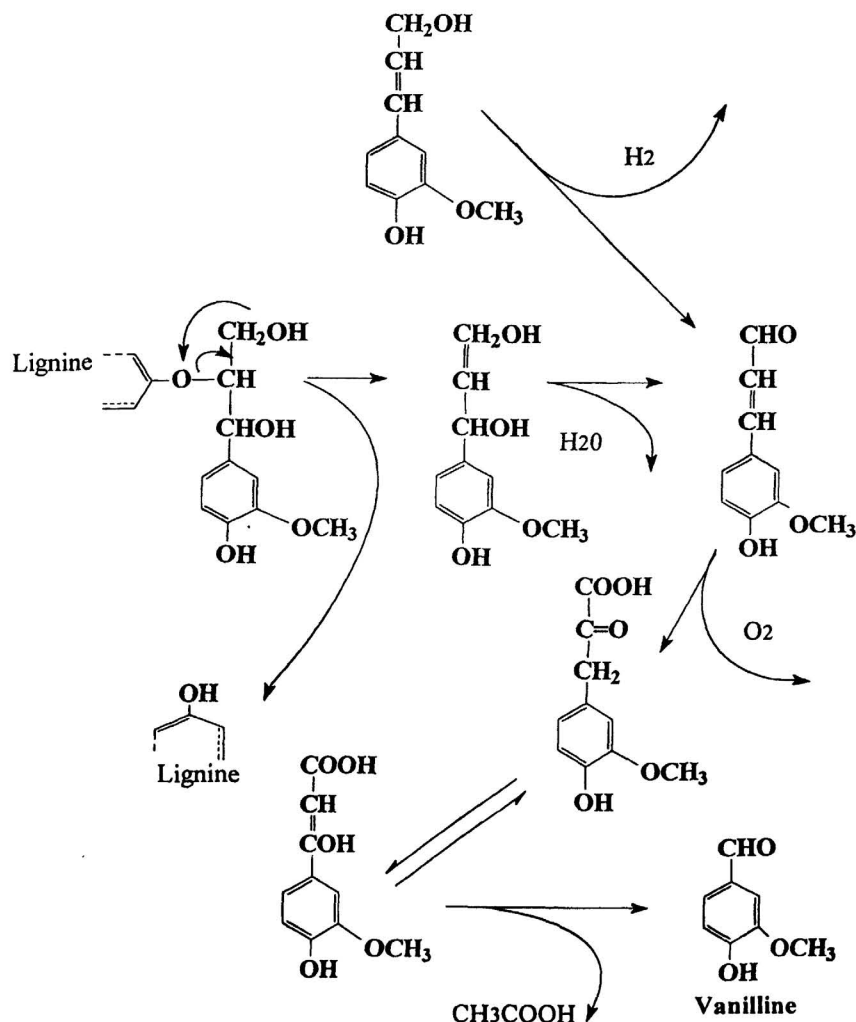


Fig 3. Principales voies de formation des aldéhydes phénols : exemple de la formation de vanilline

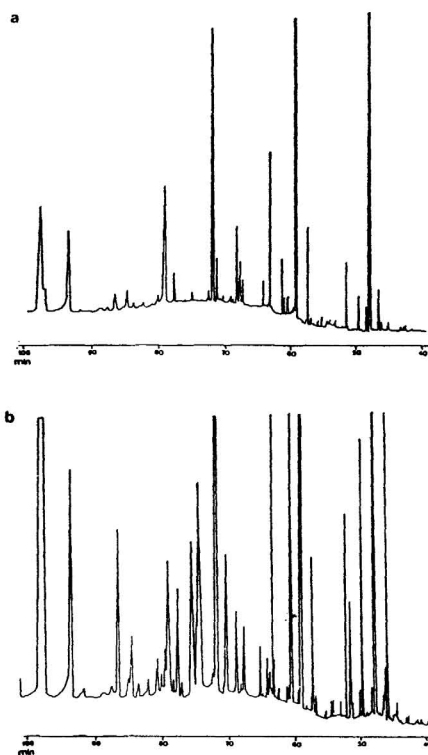


Fig 4. Chromatogrammes comparés des extraits organiques (dichlorométhane) de chêne frais (a) et de chêne séché (b)

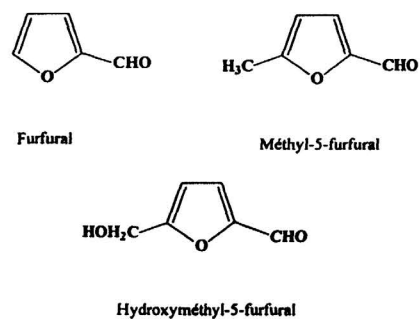


Fig 5. Structure des principaux dérivés furaniques provenant de la thermodégradation des polysaccharides pariétaux du bois de chêne.

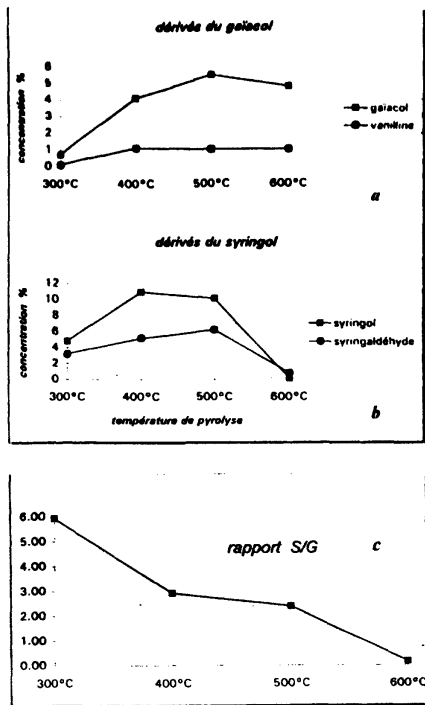


Fig 9. Quantités de dérivés du gaiacol (a) et du syringol (b) formés et rapport S/G (c), en fonction de la température de pyrolyse des lignines de bois de chêne.

instable qui, lorsqu'il est chauffé, forme des composés aromatiques à structure énonone. Parmi celles-ci, les plus importantes sur le plan olfactif sont : le cyclotène, le maltol et l'iso-maltol (fig 10). Les teneurs en cyclotène et en iso-maltol augmentent régulièrement avec l'intensité du brûlage.

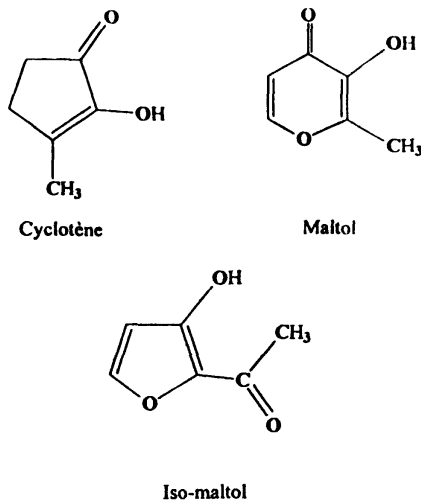


Fig 10. Structure des dérivés du type « énonone » provenant de la réaction de Maillard des hexoses des polysaccharides et des composés azotés du bois.

Conclusion

Le bois de chêne est un matériau complexe, qui de par ses propriétés mécaniques, physiques et sa composition chimique s'est imposé pour la vinification et l'élevage des vins. Son aptitude à relarguer des composés aromatiques peut modifier profondément les qualités organoleptiques des produits élevés en barriques de chêne. Au-delà de l'odeur propre au bois natif, c'est surtout le séchage naturel et le brûlage qui confè-

rent au bois de tonnellerie ses principales sources d'arômes, à partir de plusieurs précurseurs, dont la lignine est certainement le plus important. Cet apport est nettement perçu lors de la dégustation des vins. De nombreuses familles de composés aromatiques sont représentées : lactones, aldéhydes-phénols, phényl-cétones, pyrones, aldéhydes furaniques et phénols volatils. Ces molécules apportent au contenu des barriques des nuances olfactives diverses telles que la noix de coco, la vanille, le clou de girofle, le fumé, le phénolé, l'épicé, le caramel et l'amande. La connaissance de la nature et de la concentration de ces substances, dans un objectif de contrôle-qualité, est importante, et les couplages CPG/SM et pyrolyse/CPG/SM s'avèrent être des outils analytiques puissants pour leur identification et leur dosage.

Références

- 1 Taransaud J, *Le livre de la tonnellerie, La roue à livres diffusion*, Paris, 1976
- 2 Joseph E, Marche M, *Connaissance Vigne Vin*, 1972, 6, 273-330
- 3 Vivas N, *J Sci Tech Tonnellerie*, 1995, 1, 17-48
- 4 Vivas N, Glories Y, Donèche B, Gueho E, *Ann Sc Nat Bot*, 1991, 13, 11, 149-153
- 5 Vivas N, Glories Y, *Cryptogamie Mycol*, 1993 14, 127-148.
- 6 Vivas N, Glories Y, *Rev Fr Œnol*, 1996, 158, 28-35
- 7 Vivas N, Glories Y, Donèche B, *Rev For Fr*, 1996, XLVIII, 4, 348-352
- 8 Otsuka K, Sato K, Yamashita T, *J Ferm Techno*, 1980, 58, 395-398
- 9 Vivas N, Bourgeois G, Glories Y, Vitry C, Benoist F, *Matériaux et Techniques*, 1997, 85, 36-38

HANNOVER, OCTOBER 21 – 23, 1997

FROM SCIENCE TO BUSINESS

BIO BIOTECHNICA
TECHNICA INTERNATIONAL TRADE FAIR FOR BIOTECHNOLOGY

tél. : (01) 43.87.69.83 · Fax : (01) 42.93.43.23 · Internet: <http://www.biotechnica.de>