Connaissance Vigne Vin, 1987, **21,** n° 3, 169-190.

COMPOSITION CHIMIQUE DES BOIS DE CHÊNE : COMPOSÉS PHÉNOLIQUES, RELATIONS AVEC QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES SUSCEPTIBLES D'INFLUENCER LA QUALITÉ DES VINS ET DES EAUX-DE-VIE

B. MONTIES

Laboratoire de Chimie Biologique, (INRA) Institut National Agronomique
Centre de Grignon, 78850 Thivernal-Grignon (France)

INTRODUCTION

Le rôle du bois dans la maturation des vins et des eaux-de-vie est reconnu depuis longtemps (SINGLETON, 1974; MARCHE et *al.,* 1975, RIBÉREAU-GAYON et *al.,* 1976; GLORIES, 1983; CAUMEIL, 1983). La primauté des bois de chêne dans la fabrication des futailles et dans la production de vins et d'alcools de qualité n'est pas contestée. De nombreux facteurs tels que l'anatomie du bois, ses propriétés physiques telles que la porosité aux liquides, ou ses propriétés chimiques telles que la présence de substances extractibles, sont avancées pour expliquer cette primauté (PONTALLIER et *al.,* 1982; FEUILLAT, 1982; PUECH, 1984; NAUDIN, 1986).

L'un des aspects caractéristiques de la maturation des vins et eaux-de-vie est la diffusion à partir du bois de composés extractibles en particulier d'aldhéhydes phénoliques de type benzoïque (vanilline et syringaldéhyde) et de type cinnamique (coniféraldéhyde et syringaldéhyde) en quantités moindres, (GUYMON et CROWELL, 1968; BRICOUT, 1971; PUECH et *al.,* 1982). Alors qu'il est généralement admis que ces aldhéhydes proviennent de la dégradation des lignines (MARCHE et *al.,* 1975; CAUMEIL, 1983; PUECH, 1986), on ne connait bien ni les mécanismes de formation de ces produits, ni leurs mécanismes de mise en solution. Ces mécanismes pourraient être tout à la fois, d'origine biochimique (biodégradation des lignines), chimique (hydroalcoolyse et acidolyse) et physique (hydrothermolyse pendant le cintrage des douelles ou pyrolyse directe durant le chauffage). Ces derniers mécanismes physico-chimiques ne semblent pas avoir été étudiés en détail dans le cas des bois; quelques études concernant des lignines et des molécules modèles a cependant été publiée par les équipes de KRATZL (KRATZL et *al.,* 1959) et de ADLER (LUNDQUIST, 1970).

Cet ensemble de données conduit à porter une attention particulière à la nature, à la stabilité des constituants phénoliques des bois ainsi qu'à leurs influences possibles sur les propriétés physiques des bois.

Après quelques rappels concernant la composition chimique des bois de chêne, cette revue concerne d'une part les effets possibles des composés polyphénoliques

(lignines et extractibles) sur les propriétés chimico-mécaniques des bois (résistance mécanique et perméabilité aux macromolécules et aux composés moléculaires) et d'autre part la réactivité des lignines (hydrolysabilité, thermostabilité, formation d'aldéhydes phénoliques).

Faute de données précises concernant spécifiquement les bois de chêne, on a choisi de proposer des modèles fondés sur des observations faites sur d'autres bois en ne citant qu'un nombre limité de références bibliographiques.

COMPOSITION CHIMIQUE DES BOIS DE CHÊNE

De façon générale, la composition chimique des bois est envisagée sous le seul rapport des composés macromoléculaires insolubles (celluloses, hémicelluloses et lignines) et sans tenir compte de la nature des composés moléculaires extractibles à l'aide d'eau ou de solvants organiques et dont la seule masse totale est donnée. Sous ce rapport les bois de chêne ne se distinguent pas particulièrement des autres types de bois par leurs teneurs en celluloses, hémicelluloses et lignines qui représentent environ 40, 25 et 20 p. 100. FENGEL et WEGENER (1984) ont compilé ce type d'informations, ces données ne peuvent être comparées sans tenir compte des méthodes de dosage employées. Les teneurs totales en extractibles varient de 5 à 10 p. 100 environ selon que les extractions sont faites en milieu organique ou aqueux. De façon systématiques, les bois de cœur sont plus riches en extractibles que les aubiers. De même les teneurs en lignine sont plus élevées, d'environ 5 p. 100 en moyenne, dans le cœur par rapport à l'aubier. Ce type de résultat n'est cependant pas systématiquement rapporté (FENGEL et WEGENER, 1984) mais il a été récemment confirmé lors d'une étude comparée multiméthode des lignines de cœur et d'aubier de *Quercus robur* et *Quercus petrea* (JOUIN et *al.,* 1987).

La composition en extractible des bois de chêne n'a pas, à notre connaissance, fait l'objet d'étude globale détaillée. Quelques études limitées à des familles de composés ont été publiées sur les stéroïdes et lipides (CHEN, 1970), sur les composés volatils de types terpènes, furfural et nonalactones (NABETA et *al.,* 1986), ainsi que sur quelques composés polyphénoliques dans le cas du bois de *Quercus rubra* (SEIKEL et *al.,* 1971). Bien que ces données ne soient pas extrapolables à d'autres espèces de chêne, l'observation de composés particuliers fournit des modèles de recherches.

I. — LIGNANES ET LIGNINES DE BRAUNS.

Les résultats de SEIKEL et *al.,* (1971) établissent l'existence de lignanes : lyonirésinol et son xyloside ainsi que syringarésinol, dans l'aubier et le cœur de chêne. L'existence de lignanes est importante à considérer parce qu'au moins dans le cas de bois de conifère, SAKAKIBARA et *al.,* (1987) ont montré que les lignanes peuvent exister sous forme d'oligomères et qu'ils ont pu être assimilés, pour cette raison de façon erronnée, à de la lignine. D'après ces auteurs, la fraction de lignine, dite lignine de BRAUNS et définie d'après sa seule extractibilité en milieu organique neutre, ne serait qu'un polymère de lignanes : polylignane et, non une fraction de lignine véritable. Cette conclusion mériterait d'être validée dans le cas des bois de chêne parce que,

contrairement aux lignines, les lignanes sont des métabolites de type secondaire dont les teneurs varient en fonction non seulement des espèces végétales mais des conditions de biosynthèse : variation des teneurs en fonction de la position du bois dans le tronc (SAKAKIBARA et *al.,* 1987). Ces variations de teneurs et notamment la plus faible teneur du bois de cœur en lignanes par rapport à l'aubier pourrait traduire l'existence de réactions de condensation entre lignines et polylignanes lors de la formation du bois de cœur. Cette hypothèse est en accord avec le modèle de «lignification secondaire» proposée par HERGERT (1977) qui pourrait avoir lieu tant *in vivo,* pendant la duraminisation, que après la récolte des bois, lors du séchage et surtout du thermoformage par exemple. La présence de catéchine et de proanthocyanes, rapportée par SEIKEL dans le seul aubier, peut être expliquée par une condensation semblable de ces flavonoïdes lors de la «lignification secondaire». Récemment, HASLAM et LILLEY (1985) ont proposé une insolubilisation analogue des proanthocyanes par polymérisation chimique avec les polyosides pariétaux qu'ils ont mis en parallèle avec la lignification de ces même parois. Ce point est discuté par la suite.

II. — ALDÉHYDES BENZOIQUES ET CINNAMIQUES.

Un second groupe de polyphénols, rapporté par SEIKEL et *al.,* (1971), est constitué par les quatre aldéhydes (vanilline, syringaldéhyde, coniféraldéhyde et sinapaldéhyde) extratibles à la fois dans l'aubier et le cœur. Dès 1957, l'existence des aldéhydes benzoiques, vanilline et syringaldéhyde, avait été rapporté par PEARL et *al.,* qui, comparant six espèces de chêne différents, avaient observé l'existence de différences interspécifiques allant du simple au double pour les teneurs et les rapports syringaldéhyde /vanilline.

En plus des aldéhydes benzoïques, la présence des deux aldéhydes hydroxycinnamyliques, coniféraldéhyde et sinapaldéhyde, a été établie dans le bois de chêne sans ambiguïté (BLACK et *al.,* 1952). De plus il a été possible de montrer, au moins dans le cas de bois de peuplier séchés simplement à l'air, que les quatre aldéhydes phénoliques existent dans le bois avant tout traitement technologique et qu'ils peuvent être réduits sous forme d'alcools benzylique et cinnamylique correspondants par réduction à l'aide de borohydrure de sodium (LAPIERRE et *al.,* 1983). Il est très vraisemblable que la même situation existe dans le cas des bois de chêne.

Analysant du bois de cœur de *Quercus robur* (chêne pédonculé), préalablement extraits de façon exhaustive au moyen d'une séquence de solvants de polarité croissante : pentane-éthanol 5 %, éthanol à 95 p. 100, eau, nous avons de plus observé que l'hydrolyse alcaline des résidus pariétaux, ainsi préparés, libère des quantités de vanilline et de syringaldéhyde très significativement supérieures (2 à 20 fois) de celles qui sont simplement extractibles à l'aide de solvants neutres tels que l'éthanol aqueux à 55 p. 100 (tableau I). Des résultats analogues ayant été obtenus sur d'autres bois séchés (Chêne sessile mais aussi Peuplier), l'existence de deux compartiments d'aldéhydes benzoïques (et vraisemblablement aussi d'aldéhydes cinnamiques : coniféraldéhyde et sinapaldéhyde, (travaux en cours) semble donc systématique dans ces bois. L'existence d'aldéhydes extractibles, car libres de liaisons covalentes avec les

parois, et d'aldéhydes liés aux composés pariétaux par des associations détruites en milieu alcalin pourrait expliquer les résultats du tableau I. L'existence de deux compartiments d'aldéhydes libres et liés a déjà été suggérée par GUYMON et CROWELL dans le cas de bois de chêne en 1968. Compte tenu du fait que, tant dans les données de ces auteurs que dans celui des résultats rapportés dans le tableau I, les protocoles d'extraction utilisés (acidolyse ou hydrolyse alcaline) peuvent entraîner des gonflements des parois et, donc, une meilleure accessibilité des solvants à des composés qui pourraient avoir été «piégés» dans les parois lors du séchage, il n'est pas possible d'accepter sans réserve l'existence d'aldéhydes liés par covalence. Ce point est discuté par la suite.

TABLEAU I

Comparaison des teneurs en aldéhydes benzoïques (vanilline et syringaldéhyde), extractibles de bois de chêne à l'aide de solvants.

Extraction par l'éthanol aqueux à 55 p. 100 puis par hydrolyse alcaline (NaOH, 2N; reflux, 4 h, sous azote); identification et dosage par spectroscopie UV couplée CLHP, entre 220 et 500nm, selon MONTIES et *al.*, (1981) et SHARMA et *al.*, (1986).

Les teneurs sont exprimées en mg pour 100 g de matière sèche.

	Extraction Ethanol 55 p. 100			Hydrolyse alcaline		
	Vanilline	Syringaldéhyde	Syringaldéhyde / Vanilline	Vanilline	Syringaldéhyde	Syringaldéhyde / Vanilline
Bois Brut	0.6	1.2[b]	n.c.[b]	14.6	42.0	2.9
Bois Chauffé[a]	7.4	12.0	1.5	15.2	42.0	2.8

a : chauffage en tube scellé (160° C, 1 h) du bois brut à l'air séché.
b : composé contaminé, estimation maximum, n.c. : non calculé.

III. — ACIDES BENZOIQUES ET CINNAMIQUES.

L'existence d'acides benzoïque, vanillique et syringique, ainsi que d'acide férulique solubilisés après hydrolyse alcaline a été aussi rapportée par PEARL et *al.*, (1957) qui ont observé des différences très significatives de teneur entre les six espèces de chêne comparées. L'existence, parmi les extractibles d'esters correspondant à ces acides est mentionnée par SEIKEL et *al.*, (1971) alors que CHEN (1970) rapporte celle de férulate de tétracosyle dans l'extrait éthanolique de cœur de chêne. La présence de ce dernier type d'ester pourrait être l'indice d'une subérification pathologique : l'existence d'esters féruliques et sinapiques d'alcools aliphatiques a été rapportée dans le liège de *Quercus suber* (HERGERT, 1958).

IV. — COMPOSÉS CARBONYLES (COUMARINES, QUINONES)

La présence de scopolétine, structurellement proche de l'acide férulique, a été rapportée par SEIKEL et *al.,* (1971) dans le seul cœur de chêne. Une parenté biosynthétique entre ces deux composés est possible mais non obligée puisque la scopolétine peut être synthétisée par méthylation d'aesculétine (BROWN, 1985). Cependant, la formation chimique de coumarine à partir d'acide hydroxycinnamique correspondant ne peut être exclue lors du thermoformage du bois puisque la formation d'aesculine à partir d'acide caféique a été rapportée pendant des séparations chromatographiques sur cellulose (BUTLER et SIEGEMAN, 1953). La présence de scopolétine a été confirmée en 1972 par JOSEPH et MARCHE, qui ont indiqué, en plus dans le bois de chêne, l'existence de deux autres coumarines, ombelliférone et aesculétine, et de leurs dérivés glycosides ainsi que par TRICARD et *al.,* (1987).

La présence de 2,6-diméthoxybenzoquinone rapportée pour la première fois par SEIKEL et *al.,* en 1971 dans le seul bois de cœur de chêne est aussi remarquable. Elle pourrait être l'indice de réactions de dégradation péroxydasique de lignanes de type syringyle, tel que le lyoniside, ou de monomères terminaux homologues présents dans les lignines (figure 2). Ce type de réaction a été rapporté lors de réactions modèles par STEELINK (1972). On peut alors supposer que l'absence de quinones homologues de type guaiacyl, 2-méthoxybenzoquinone, résulterait de réactions de dimérisation et additions sur leur carbone 5 (figure 1).

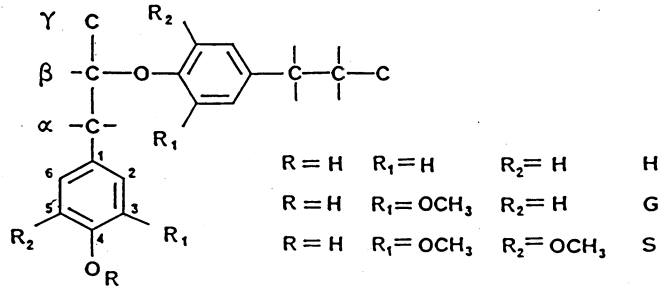


Fig. 1. — Nomenclature et structure phénylpropane des monomères phényl (H), gaiacyl (G) et syringyl (S), constitutifs des lignines et des lignanes.

Deux unités phénylpropane (C_6-C_3) sont représentées en liaison aryl-alkyl-ether de type β-0-4 qui est le mode de liaison intermonomère caractéristique des lignines.

V. — MONOMÈRES ET TANINS GALLIQUES ET ELLAGIQUES.

La présence d'acides gallique et ellagique ainsi que des tanins correspondants a été rapportée dans les extractibles de bois des *Quercus alba* et *rubra* respectivement par CHEN (1970) et par SEIKEL et *al.,* (1971) qui ont souligné le caractère dominant des tanins hydrolysables, de type ellagique, par rapport aux tanins condensés, de type flavane.

Le caractère systématique de cette différence a été confirmé par SCALBERT et *al.,* (1986) dans le cas de *Quercus rubra* et étendu à *Quercus robur* dans le cas des différences de composition entre bois et écorce (tableau II). De plus l'analyse par chromatographie liquide haute performance des extractibles a permis de montrer que l'acide gallique est prépondérant parmi les extractibles de *Quercus rubra* (rapport en masse des acides gallique/ellagique de l'ordre de 5) alors que l'acide ellagique l'est au contraire des *Quercus robur* et *Quercus petrea* (rapport en masse des acides ellagique/gallique de l'ordre de 10) (SCALBERT et *al.,* 1987). Comparant aubier et cœur, ces derniers auteurs ont montré que la formation du bois de cœur s'accompagne, dans ces deux cas, d'augmentation très significatives des teneurs en acides gallique et ellagique (teneurs de l'ordre de quelques mg pour 100 mg de bois sec multipliées par 5 à 20) alors que celles en vanilline et syringaldéhyde augmentaient beaucoup moins significativement (teneurs de l'ordre du mg pour 100 mg de bois sec multipliées par 1 à 2).

TABLEAU II

Teneur globale comparée des bois de chêne en tanins condensés et hydrolysables.

Teneur en $mg.g^{-1}$ de bois sec après extraction des tanins par du méthanol aqueux à 80 p. 100

Type de fractions (dosage)	*Quercus rubra* (cœur)	*Quercus robur*	
		(cœur)	(écorce)
Polyphénols totaux (Folin-Cioalteu)	34,6	65.7	25.2
Tanins condensés (flavanoïdes)			
Butanol, HCl	0,2	0,3	2,3
Vanilline, HCl	0,3	0,3	7,3
Tanins hydrolysables (ellagiques)	5,3	75,4	9,5

Alors que les monomères constitutifs des tanins des bois de chêne sont relativement connus, la nature et la composition des oligomères et polymères demeurent encore très incertaines. Aucun bilan détaillé de la composition monomérique de ces derniers n'a été publié à notre connaissance. On dispose cependant de données structurales spécifiques qui ont été revues récemment pas HASLAM et LILLEY (1985) et qui sont importantes à rappeller ici.

Sur le plan phylogénique, les chênes font partie du petit groupe d'Angiospermes capables de synthétiser et de polymériser les esters galliques et hexa-hydroxy-diphénoliques. La biosynthèse fait intervenir le penta-digalloyl-glucose comme intermédiaire central. Selon les végétaux, des réactions de condensation oxydative entre motifs galloyls voisins aboutissent à la synthèse de tanins contenant, au minimum, deux cycles galloyl associés par liaisons covalentes de type diphényl ou aryl-aryl ether.

Il semble que, de façon systématique, le métabolisme de tous ces végétaux soit orienté vers l'élaboration de produits terminaux réticulés et de masse moléculaire élevée et non vers l'accumulation des composés peu condensés. Il résulterait de cette orientation du métabolisme des variations significatives du pouvoir tanin de ces substances. Les recherches du groupe de HASLAM ont montré que la réticulation des motifs galloyl modifie la conformation et donc les capacités d'adsorbtion des tanins galliques. La formation de liaisons diphényle entre fonctions ester galloyl vicinales sur le glucose entrainerait l'organisation d'un macrocyle oxygéné rigide qui empêcherait, par exemple, la libre rotation des cycles galloyl autour des liaisons ester. Cette rotation reste possible dans le vic-galloyl-glucose non réticulé. L'existence, dans les chênes, de vescalagine, penta-galloyl-glucose dans lequel les trois motifs galloyl portés par les carbones 2, 3 et 5 du glucose sont couplés par liaison diphényle, fournit un exemple très caractéristique de mise en tension moléculaire : le glucose existe, en effet, sous forme non cyclique dans ce composé. Ces effets conformationels entraînent des variations du pouvoir tanin qui n'ont pas de relation directe avec les masses moléculaires. C'est ainsi que le pouvoir tanin de la vescalagine a été trouvé égal à 24 p. 100 de celui du pentagalloyglucose qui est son homologue non réticulé alors que ceux du tri- et tétra-penta-galloyglucose valent 20 et 58 p. 100 respectivement. A notre connaissance, il n'existe pas de données plus précises sur les relations structures-propriétés physico-chimiques des divers tanins présents dans les différents bois de chêne. Les résultats regroupés ici suffisent cependant pour montrer la nécessité d'étudier de façon fine ces tanins et, de façon plus générale, les extractibles qui sont susceptibles d'affecter non seulement les propriétés chimiques mais aussi physicochimiques des bois telles que leur perméabilité ou l'accessibilité aux solvants et solutés des composés pariétaux.

PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES

L'importance des phénomènes de perméation de gaz, de composés moléculaires et macromoléculaires au travers du bois de chêne pendant la maturation des vins et eaux-de-vie est fréquemment avancée (CAUMEIL, 1983; Anonyme, 1984) sans que les mécanismes mis en jeu soient explicites.

I. — INFLUENCE DES EXTRACTIBLES SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES.

Quelques résultats obtenus sur d'autres types de bois permettent de supposer que ces propriétés dépendent non seulement de l'arrangement supramoléculaire des polymères pariétaux, polyosidiques et polyphénoliques, mais aussi, de la présence d'extractibles. C'est ainsi qu'il a été établi que l'extraction progressive de bois de pin augmente souvent de façon significative, sa perméabilité aux gaz (CHARUK et RAZU-

MOVA, 1974). De même, les variations de dimension, «retrait», après séchage des bois ont été mises en corrélation avec l'existence de pores moléculaires dans les parois et avec l'aptitude des composés extractibles à occuper ces pores. Le plus grand retrait au séchage de l'aubier par rapport au bois de cœur est ainsi globalement expliqué par la plus grande teneur en extractible dans le cœur; le phénomène a été bien établi dans le cas du bois de Douglas (SALOMON et KOZAK, 1968). Récemment BARISKA et PIZZI (1986) ont montré que l'imprégnation de bois de pin, à 5 p. 100 de sa masse, par un extrait de tanins condensés d'accacia permet de limiter les retraits et les déformations des parois cellulaires après séchage. Dans le cas de bois de chêne, PECK (1957) a mis en évidence de significatives différences de retrait lors de la comparaison de 16 espèces de chênes américains. Ces différences n'ont pas été commentées mais on peut supposer qu'elles dépendent, en partie au moins, de la présence d'extractibles hydrosolubles capables d'occuper certains pores des parois gonflées d'eau avant séchage.

II. — MÉCANISMES D'INTERVENTION DES EXTRACTIBLES DANS LES PROPRIÉTÉS DES PAROIS.

Les mécanismes moléculaires intervenant dans la diffusion de molécules dans les pores des parois cellulaires ont été étudiés par TARKOV et FEIST (1968) et surtout par STONE et SCALLAN (1968). D'après ces auteurs, les parois cellulaires des bois peuvent être considérées comme des gels poreux formés par réticulation des polyosides et des lignines. Ces gels insolubles seraient capables de gonflement «limité», en présence de solvants. Le caractère limité du gonflement résulterait du mode de réticulation du gel. Tout traitement, chimique ou biologique, capable de provoquer une déréticulation du gel pourrait provoquer un gonflement supplémentaire en présence du solvant phénomène de : «super gonflement». Utilisant des solutions aqueuses de polymères (polyéthylène glycol de taille molaire comprise entre 1000 et 10000), ces auteurs ont montré que l'eau contenue par les pores des parois végétales, eau de gonflement des gels, n'est pas également accessible à toutes les tailles de polymères. Ce résultat a été expliqué par l'existence de pores de diamètres différents, compris entre 10 et 500 Angström environ et donc d'eau non accessible : «eau non solvant».

Bien que ces observations aient été faites sur des bois et fibres cellulosiques de conifères, il est possible de transposer qualitativement ces modèles au cas des bois de chêne qui, à notre connaissance, n'a pas été étudié sous ce rapport.

Premièrement, compte tenu de la faible taille des pores, on peut supposer que ceux-ci peuvent être occupés de façons diverses selon leur taille, selon la taille moléculaire et selon la conformation moléculaire par des tanins hydrolysables. La variabilité des retraits rapportée par PECK (1957) dans les bois de chêne pourrait en partie dépendre de tels facteurs. D'après les résultats de STAMM, les différences de solubilité dans l'eau des extractibles minéraux (STAMM, 1932) et organiques (STAMM et *al.*, 1942) pourraient aussi intervenir dans ces effets.

Deuxièmement, compte tenu des variations possibles de la taille des pores en fonction des conditions de séchage et leurs possibilités de fermeture irréversible

(EHRNROOTH, 1984), on peut supposer que des composés de faible taille moléculaire, tels que les aldéhydes phénoliques, puissent être «piégés» dans les parois cellulaires après séchage. Dans ces conditions, ces composés ne pourraient être remis en solution aqueuse qu'après déréticulation de la paroi, après acidolyse des lignines par exemple, ou après «super gonflement» de celle-ci par traitement alcalin ménagé par exemple. De tels mécanismes de gonflement des parois pourraient intervenir pour expliquer la «formation» des aldéhydes phénoliques discutée précédemment (tableau I). Il convient de souligner, aussi à ce propos, que des populations bactériennes sont aussi susceptibles d'affecter la perméabilité des bois à l'eau (GREAVES, 1970), d'éroder de façons variées la surface interne des cellules des bois (DANIEL et NILSSON, 1986) et de provoquer une déréticulation biologique analogue des parois. Jointes à la possibilité de formation de ces mêmes aldéhydes par biodégradation fongique et éventuellement bactérienne des lignines (CHEN et CHANG, 1985), ces hypothèses confortent l'hypothèse de MARCHE et *al.,* (1973) concernant la participation indirecte de microorganismes des bois à la maturation des eaux-de-vie.

Un troisième groupe d'observations mettant en relation la présence d'extractibles et la diffusion des alcools organiques dans les bois peut être mentionné. Étudiant les interactions entre les alcools organiques et le bois, ROSEN (1978) a montré que le gonflement des bois et leur point de saturation de fibre (quantité de liquide capable de saturer en totalité les parois cellulaires tout en laissant vide le lumen des cellules) diminuent avec la masse moléculaire et avec le degré de ramification de la chaine carbonée des alcools. Comparant le gonflement de bois de noyer avant et après élimination des extractibles, cet auteur a mis en évidence des variations significatives d'affinité du bois pour des alcools linéaires ou ramifiés allant du méthanol aux octanols. ROSEN a montré que le bois présente systématiquement une plus forte affinité pour les alcools après élimination des extractibles par extraction à l'eau chaude. Ces résultats, qui sont vraisemblablement extrapolables aux bois de chêne, permettent de supposer qu'il existe dans les bois des sites relativement spécifiques de fixation des composés organiques dans les parois cellulaires. La pénétration de solutions hydroalcooliques dans le bois, dépendrait donc de l'élimination d'extractibles. Alors qu'il est établi de façon certaine que d'autres facteurs, tels que l'ultrastructure des bois par exemple, déterminent aussi la perméabilité générale des bois (WARDROP et DAVIS, 1961), on peut admettre aussi que les lignines peuvent, par leur caractère hydrophobe, affecter la sélectivité des bois vis-à-vis des composés organiques.

RÔLE ET RÉACTIVITÉ DES LIGNINES

Avant de discuter la participation éventuelle des lignines dans la maturation des vins et eaux-de-vie, il est utile d'évoquer leur rôle mécanochimique dans les parois.

I. — RÔLE MÉCANOCHIMIQUE ET HYDROPHOBICITÉ DES LIGNINES

Les parois végétales sont des matériaux composites formés d'une matrice amorphe ligno-hemicellulosique armée de fibres cellulosiques orientées dans les différentes sous-couches pariétales. Alors même qu'il est très souvent admis que les lignines confèrent des qualités mécaniques aux bois, le mécanisme de leur action n'est pas discuté

en détail. Dans une approche remarquable, KLAUDITZ (1952 et 1957) a mis en évidence l'importance de l'hydrophobicité des lignines sur les qualités mécaniques des bois. Comparant des propriétés mécaniques de bois avant et après délignification chimique au chlorite de sodium, cet auteur a montré que l'élimination des lignine ne réduisait, de façon très significative, les propriétés mécaniques des bois, que lorsque ceux-ci sont saturés d'eau. Comme à l'état sec, les propriétés mécaniques des bois délignifiés sont relativement proches de celles des bois témoins, KLAUDITZ a attribué aux lignines le rôle de rendre hydrophobe les polyosides pariétaux qui par ailleurs possèdent des propriétés mécaniques intrinsèques. Cette hypothèse reste actuellement tout à fait vraisemblable : délimitant un environnement hydrophobe, les lignines empêcheraient la plastification des polyosides par l'eau. Il est vraisemblable que les tanins peuvent excercer des effets d'«hydrophobisation» analogues lors de l'incrustation des parois consécutive à la duraminisation et surtout après séchage à chaud. Dans la mesure où des réactions de solvolyse contribueraient à la maturation des vins et eaux-de-vie en fût, il pourrait donc y avoir augmentation de porosité et gonflement par l'eau de certaines couches pariétales résultant d'une «désincrustation» partielle et, vraisemblablement sélective, en fonction de la réactivité des lignines et des tanins.

II. — STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ DES LIGNINES

Très peu de recherches ont été consacrées à la structure des lignines de chêne qui sont formées (figure 1), comme les lignines des autres angiospermes, à partir de monomères de type alcools hydroxycinnamiques monométhoxylés : monomères guaiacyls, et diméthoxyles : monomères syringyles (FREUDENBERG, 1968; SARKANEN et LUDWIG, 1971). Il est maintenant établi, et confirmé, que des fractions de lignine de compositions monomériques différentes peuvent être extraites à partir de bois d'angiospermes (MONTIES, 1985) et, en particulier de bois de chêne (OBST et LANDUCCI, 1986; TOLLIER et *al.,* 1986). Ce phénomène pourrait être significatif lors de la maturation des boissons parce qu'il pourrait entraîner la solubilisation sélective de lignines de composition monomérique différente de celle des bois. C'est ainsi que la solubilisation de lignines de type guaiacyl pourrait résulter de la dégradation des parois primaires (couches LM et P) alors que des lignines de type syringyle pourraient provenir des parois secondaires (couche S2). Dans ce dernier cas, l'oxydabilité remarquable des motifs syringyles (STEELINK, 1972) pourrait aussi entraîner la formation de 2,6- diméthoxybenzoquinone discutée précédemment.

Dans la mesure où des fractions de lignine deviendraient extractibles, il est aussi vraisemblable que la composition du milieu d'extraction puisse affecter la dissolution sélective de fractions. SCHUERCH, dès 1952, a montré que des mélanges de solvants pourraient être meilleurs solvants des lignines que chacune des composantes pures du mélange; ce résultat a été, par exemple, confirmé récemment par MORCK et *al.,* (1986). Les résultats de PUECH (1984) qui, précisant ceux de SINGLETON (1961), établissent que le «complexe lignine» de chêne est isolé avec un meilleur rendement par l'éthanol aqueux à 55 p. 100 que par l'éthanol pur ou par l'eau pure sont cohérents au modèle de SCHUERCH. Il serait intéressant de préciser la composition mono-

mérique, la structure moléculaire et macromoléculaire de ce «complexe lignine» et, notamment, ses relations éventuelles avec les lignanes et polylignanes discutés précédemment.

L'insolubilité remarquable des lignines dans les solvants neutres en absence d'acides ou de bases, a conduit à admettre que cette macromolécule forme des réseaux infinis (SCHUERCH, 1952; SARKANEN et LUDWIG, 1971). La dissolution de fractions de lignine ne pourrait avoir lieu qu'après rupture sélective de liaisons intermonomériques. La figure 2 présente un schéma moléculaire de lignine suffisant pour discuter ce point. La formation de fractions de lignine aisément solubilisables, tant en milieu faiblement acide ou alcalin, est explicable, dans des conditions douces de température ambiante, par la rupture des seules liaisons α-aryléther de type benzylique. Ce type de solubilisation pourrait conserver la structure moléculaire des lignines (liaison 1 à 5 : figure 2); elle ne provoquerait pas de réactions secondaires qui ont pour effet de modifier la composition monomérique des lignines. Comme le montre le tableau III, ce type de réaction peut être observé dans des conditions plus brutales : chauffage sous reflux aqueux soude 2N ou SO_4H_2 5 p. 100 (JOUIN et *al.*, 1987).

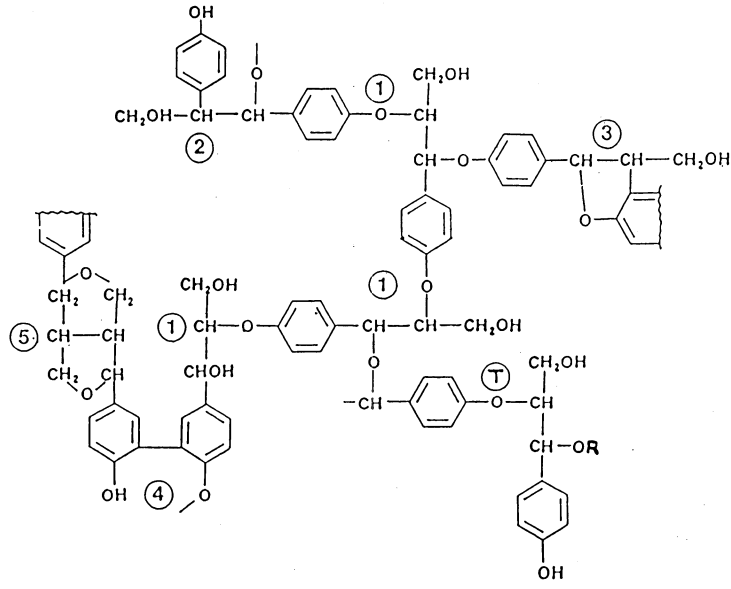


Fig. 2. — Structure moléculaire des principaux types de liaison intermonomères décrites dans les lignines.

Les nombres distinguent cinq types de liaisons intermonomères les plus courantes; leur fréquence décroit dans l'ordre 1 à 5. La liaison T correspond à une unité terminale de type phénylglycérol dont la fonction benzylique (OR), libre R = H ou éthérifiée, est aisément substituable et hydrolysable. Le mode de substitution des monomères est indifférent.

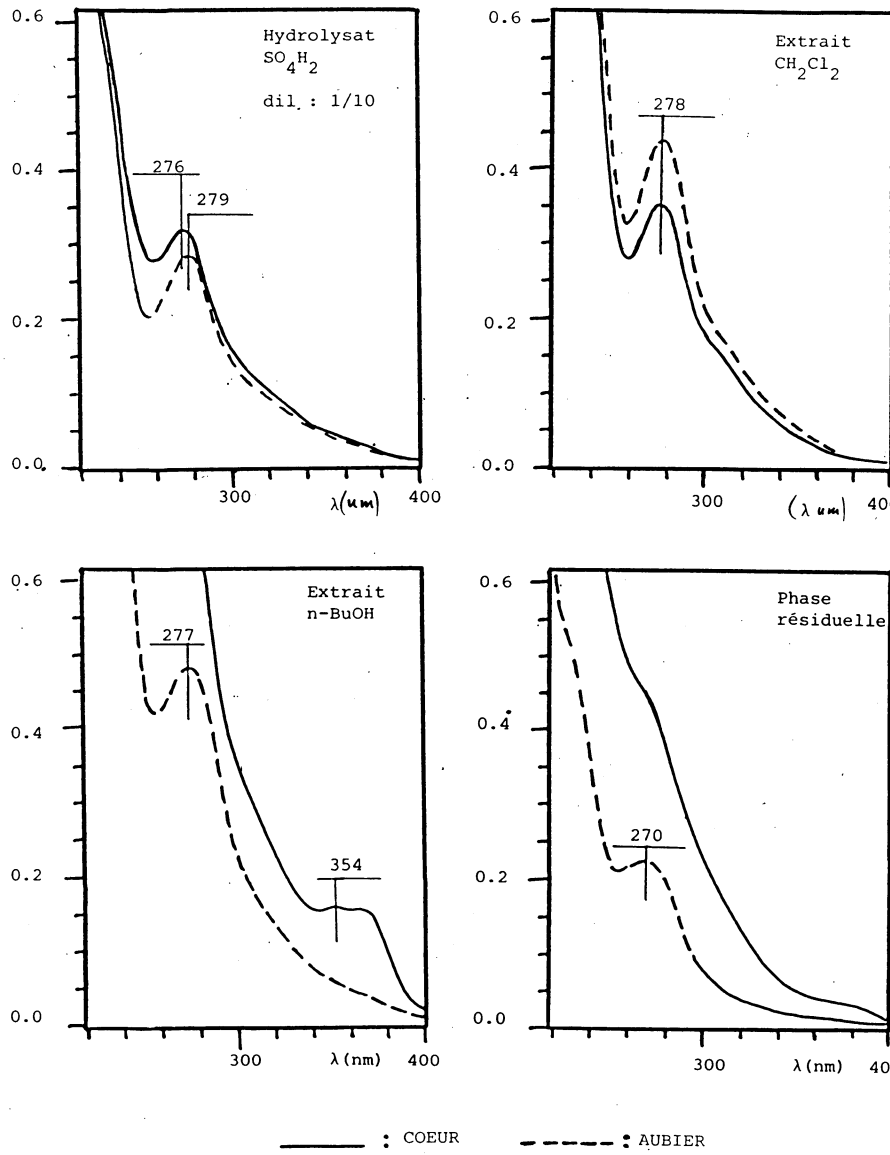


Fig. 3. — Spectres d'absorbtion comparés des fractions de lignine solubilisables par hydrolyse sulfurique modérée (SO_4H_2 5 p. 100, reflux, 4 h, N_2) de bois de chêne, *Quercus robur*, aubier et bois de cœur.

L'hydrolysat sulfurique a été successivement extrait par le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le n-butanol (n-BuOH) laissant une phase résiduelle aqueuse; les concentrations des fractions sont identiques (10 mg Bois/ml) sauf dans le cas de l'hydrolysat SO_4H_2 dilué au dixième.

La figure 3 permet de comparer les spectres d'absorption des fractions de lignines solubilisées à partir du bois de cœur et de l'aubier de *Quercus robur* par le traitement sulfurique à reflux dont les résultats sont donnés dans le tableau III. La fraction de lignine solubilisée dans ces conditions a été extraite successivement par le dichlorométhane puis le n-butanol, donnant une phase aqueuse résiduelle qui ne présentait en aucun cas de maximum d'absorbance entre 300 et 400 nm. Par contre, et seulement dans le cas du bois de cœur, on a pu observer, entre 330 et 350 nm, le double maximum typique de composés de la série ellagique. Le même type de résultat a été observé dans le cas de *Quercus petrea* quoique avec une moindre intensité. Les chromophores responsables sont en cours d'étude. Dès à présent, il parait possible de conclure que la formation de bois de cœur se traduit par la présence de composés de type ellagique dans le résidu pariétal de cœur de chêne. Comme ces pigments ellagiques n'ont pas été détectés dans les aubiers, on peut supposer l'existence d'une «incrustation» des composés polyosidiques par les tanins ellagiques et même éventuellement une lignification secondaire au sens de HERGERT (1977). Dans le cas d'une «incrustation» des polyosides, il pourrait y avoir soit piégeage de tanins dans des pores irréversiblement fermés lors du séchage des bois, soit formation de liaison covalentes (figure 4). Dans ces deux cas, le modèle d'association des proanthocyanes avec les parois végétales proposé par HASLAM et LILLEY (1985) serait extrapolable au cas des tanins hydrolysables.

TABLEAU III

Composition monomérique de la lignine de cœur de Chêne et des fractions de lignine solubilisées à reflux par traitement acide (SO_4H_2 5 %, 4 h) ou alcalin (NaOH 2N, 4h) sous azote.

Caractérisation des monomères non condensés guaiacyl (G) et syringile (S), après oxydation par le nitrobenzène alcalin et analyse CLHP des produits selon les condition du tableau I.

Rendement et composition exprimés en rapport massiques.

Echantillon	Rendement (G/G + S)	Composition (S/G)
Bois brut (résidu pariétal)	28 ± 1	2.6 ± 0.1
Hydrolyse alcaline (culot acido-insoluble)	33 ± 1	2.0 ± 0.1
Hydrolyse acide (fraction acido-insoluble)	27 ± 1	3.7 ± 0.1

La figure 2 permet aussi de proposer des mécanismes expliquant la formation d'aldéhydes hydroxycinnamiques (coniféraldéhyde et sinapaldéhyde) et d'aldéhydes benzoïques (vanilline et syringaldéhyde). Il suffit pour cela de considérer l'unité monomérique terminale liée par la liaison notée T. D'après les études faites sur divers modèles

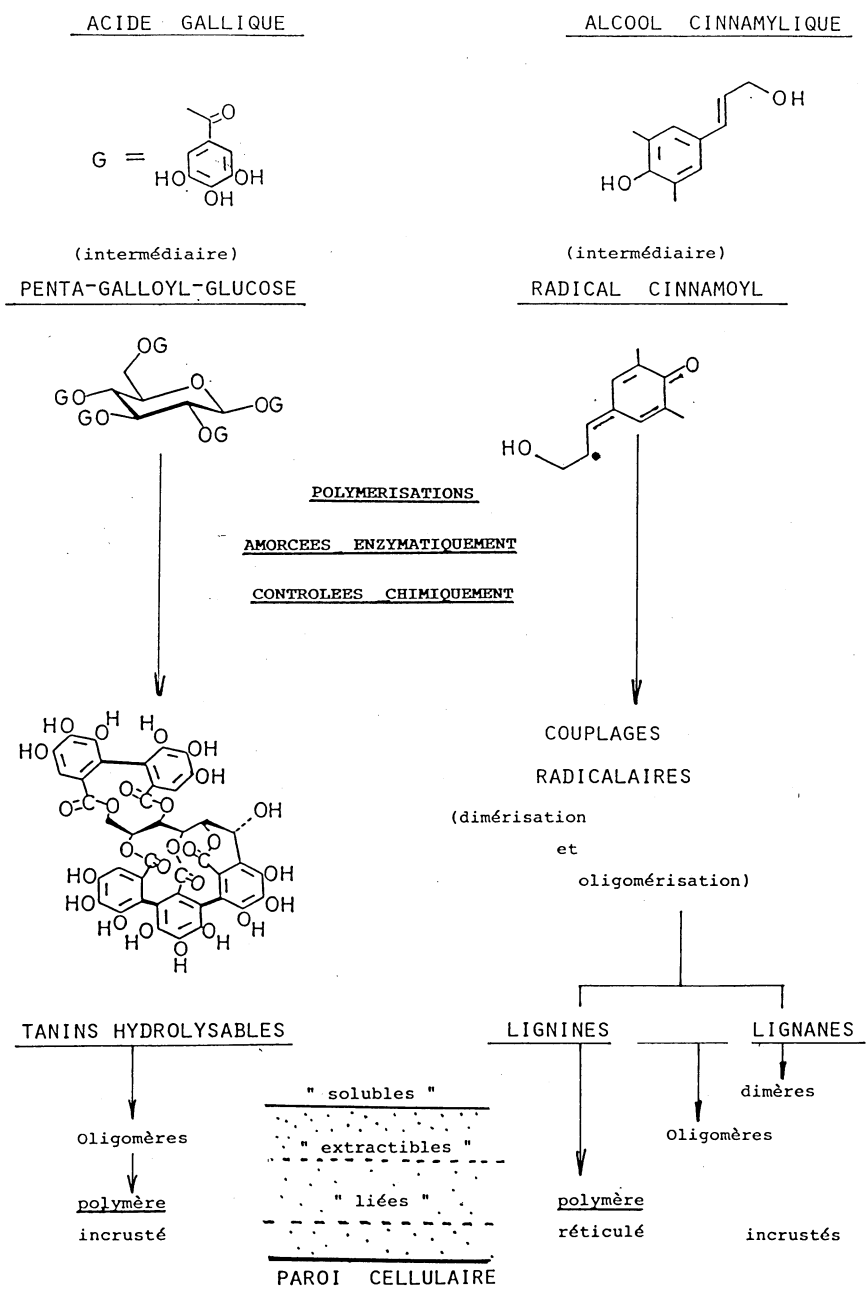


Fig. 4. — Modèle d'association entre composés phénoliques et paroi cellulaire dans le cas des bois de chêne.

Les formes polymérisées de type tanins et lignines seraient rendues insolubles soit par liaison chimique covalente soit par piégeage, ou «incrustation», physique avec les constituants polyosidiques. Les composés de type monomères ou dérivés de ceux-ci tels que les aldéhydes phénoliques, existeraient sous forme soit directement «soluble» à l'aide de solvants, soit «extractible» après ouverture des pores par gonflement des parois, soit «liée» chimiquement.

par KRATZ et *al.,* (1959), on peut expliquer la formation d'aldéhyde coniférylique (ou sinapylique) par une réaction d'élimination concernant le carbone γ et aboutissant à la rupture de la liaison aryléther T (figure 5). La formation de vanilline (ou syringaldéhyde) résulterait ensuite du clivage oxydatif de la double liaison conjugée, $\alpha\beta$, des aldéhydes cinnamiques correspondants, selon le modèle du PUECH (1984). Il est remarquable que ces deux types de produits aient été observés par KRATZL tant sur des préparations de lignine, des lignines de BRAUNS (lignanes ? que des polymères et des dimères modèles chauffés à 175° C (1h), en milieux aqueux acidifié à pH = 3.0 par quelques gouttes d'acide acétique.

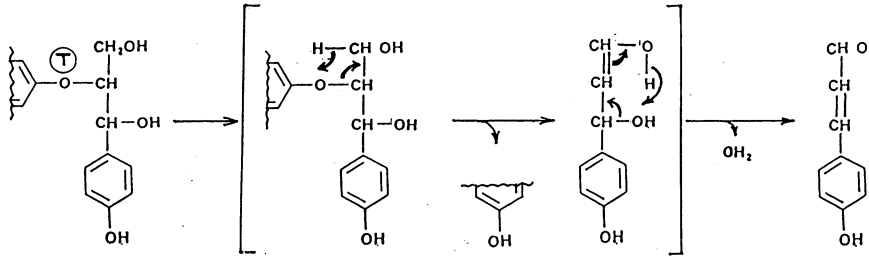


Fig. 5. — Mécanisme hypothétique de formation d'aldhéhydes hydroxycinnamiques par élimination γ-β d'unité monomère terminale.

L'élimination γ-β qui aboutit à la formation de cinnamaldéhydes n'est pas exclusive de la voie de formation des cétones de Hibbert par élimination α-β qui mène aussi, par l'oxydation des α-propanones intermédiaires, aux aldéhydes benzoïques (voir texte). Le mode de substitution des monomères est indifférent.

Le tableau I permet de constater que le chauffage de bois sec, pendant 1 heure à 160° C en tube scellé, provoque la formation d'aldéhydes benzoïques extractibles par l'éthanol ainsi que des aldéhydes hydroxycinnamiques : coniféraldéhyde et sinapaldéhyde (publication en préparation). Il est vraisemblable que dans les deux cas, il y a réarrangement des unités terminales des lignines selon le mécanisme de la figure. Il est tentant de rapprocher ces résultats des données obtenues par pyrolyse des bois à haute température (FENGEL et WEGENER, 1984 ; FAIX et MEIER, 1987) au cours de laquelle la formation des aldéhydes vanilline, syringaldéhyde, coniféraldéhyde et sinapaldéhyde a été observée en quantités variables selon les essences de bois avec, en plus, formations de dérivés de type crésols, éthylphénols et eugénols. Des composés de ce type ont été rapportés dans des eaux-de-vie par LEHTONEN et LEHTONEN (1983) ; la formation de composés de ce type a été aussi décrite par BREZNY et *al.,* (1983) lors de la pyrolyse de dimères modèles de lignine réalisée entre 275° et 315° C. La présence de fonctions alcool benzylique (figure 2) suffirait cependant à abaisser de façon très significative (150° au lieu de 270°) la stabilité thermique des liaisons aryl-alkyl-ether en β (DOMBURG et *al.,* 1974) ; le domaine de température est plus proche du domaine 60°-90° qui est généralement assigné aux températures de transition thermique des lignines gaiacyl *in situ* de conifères (IRVINE, 1984 ; SALMEN, 1984). Il est donc très vraisemblable que la structure moléculaire des lignines affecte, dans la zone 60-150° C, leur stabilité thermique et leur réactivité. Lors d'une étude comparative faite sur fractions de lignine de peuplier et de pin par calorimétrie différentielle

entre 50 et 200° C, il nous a été possible de montrer des différences de stabilité thermique qui seraient attribuables à la composition monomérique des lignines (LAPIERRE et *al.,* 1986). Il est vraisemblable que des effets analogues puissent exister lors du cintrage des bois de chêne et que ces effets dépendent de la présence d'extractibles capables de provoquer des hydrolyses avec réactions de recondensation par exemple. Dans ces conditions de pyrolyse aérobie, il pourrait y avoir rupture radicalaire intramoléculaire des lignines au niveau de liaisons $\alpha\beta$ avec formation de structures aldéhydiques, vanilline et syringaldéhyde, liées sous forme éther selon un mécanisme analogue à celui décrit par ROBERT et CHEN (1987) et qui ne seraient solubilisables qu'après hydrolyse alcaline.

L'ensemble de ces résultats permet de conclure que la formation d'aldéhydes phénoliques est possible dans le bois même après chauffage modéré et en présence d'humidité dans des conditions voisines de celles mises en œuvre lors du thermoformage des douelles de futailles. Cette conclusion n'est cependant pas exclusive de la possibilité de formation de ces mêmes aldéhydes par acidolyse douce, selon un processus chimique à température ambiante, lors de la maturation des vins et eaux-de-vie. Elle n'est pas non plus exclusive de la formation de ces mêmes aldéhydes par voie microbienne discutée précédemment.

CONCLUSION

Il est surprenant de constater que le bois de chêne qui est à la fois important comme matériaux (meubles, futailles) et comme source de produits chimiques (tanins) soit encore si mal connu tant pour ses propriétés physiques que chimiques particulières.

De ce fait, les modèles explicatifs que nous proposons, par analogie avec les données obtenues sur d'autre bois, doivent être considérés avec réserve. C'est en particulier le cas, pour les modèles cités, pour expliquer la variabilité du retrait au séchage, le piégeage des extractibles dans les pores de taille moléculaire des parois cellulaires ainsi que l'influence des extractibles et des lignines sur la perméabilité et l'affinité des bois pour les alcools organiques.

Les conclusions concernant la formation d'aldéhydes phénoliques, benzoïques et cinnamiques, par thermolyse des bois ainsi que l'association de composés de type ellagique avec les parois cellulaires des bois de cœur de chêne sont beaucoup moins incertaines; elles sont en cours de confirmation.

Compte tenu de l'importance technologique des bois de chêne et de la multiplicité des effets physiques et chimiques que sont susceptibles d'excercer les extractibles phénoliques en particulier, il serait aussi très important de préciser aussi leur variabilité génétique et phénologique.

Note ajoutée en cours de publication

Le lyonirésinol vient d'être récemment identifié par NABETA K., YONEKUBO J. et MIYAKE M. (1987. Moquzai gakkaishi. **33,** 408-415), comme le plus dominant des composés phénoliques du bois de cœur du chêne pédonculé et des eaux-de-vie vieil-

lies en fût de chêne. La teneur rapportée par ces auteurs dans le bois (40,3 mg/kg) est cependant très inférieure à celle des tanins totaux trouvée ici (tableau II) et, en particulier, des composés de type vescalagine qui sont prédominants parmi ces derniers.

RÉSUMÉ

Les polyphénols du bois de chêne, extractibles et composés liés à la paroi végétale = lignines, lignanes, tanins et aldéhydes phénoliques, ont été envisagés au niveau moléculaire de leurs relations avec les propriétés physico-chimiques des bois : retrait, porosité, propriétés mécaniques.

Des résultats originaux ont été aussi présentés concernant le fractionnement des polyphénols pariétaux, l'incrustation des parois par les tanins hydrolysables : acide ellagique associé à des fractions de lignine, ainsi que la formation d'aldéhydes phénoliques (vanilline, syringaldéhyde, aldéhydes conifférylique et sinapylique) par pyrolyse douce de la lignine. Des mécanismes réactionnels hypothétiques ont été suggérés.

SUMMARY

Oak wood phenolics, extractives and cell wall linked compounds : lignins, lignans, tanins and phenolic aldehydes have been discussed, at the molecular level, in their relations with physico-chemical properties of wood = shrinking, permeability and mechanical properties.

Unpublished results have been also reported concerning fractionnation of cell wall phenolics, incrustation of cell wall by tanins : ellagic acid associated with lignins fractions and formation of phenolic aldehydes (vanillin, syringaldéhyde, coniferaldehyde, sinapaldehyde) during mild pyrolysis of lignin in oak wood. Hypotherical reaction mechanism have been suggested.

ZUSAMMENFASSUNG

Die extrahierbaren Polyphenole des Eichenholzes und die Stoffe, die an die planzliche Zellwand gebunden sind (Lignin, Lignan, Tannin, Phenolaldehyde) wurden auf molekularer Ebene auf ihr Verhältnis mit den physisch-chemischen Eigenschaften des Holzes untersucht.

Hinsichtlich der Fraktionierung der parietalen Polyphenole und der Ablagerung der hydrolisierbaren Tannine auf die Zellwand wurden neuartige Ergebnisse vorgestellt : die Verknüpfung ellagischer Säure mit Ligninfraktionen und die Bildung von Phenolaldehyden (Vanillin, Syringaldehyd, koniferische und sinapylische Aldehyde) durch leichte Pyrolyse des Lignin. Hypotetische Mechanismen der verschiedenen Reaktionen wurden vorgeschlagen.

RESUMEN

Los polifenoles de la madera de roble, extraibles así como compuestos ligados a la pared vegetal = ligninas, taninos y aldehidos fenólicos, han sido considerados a nival molecular de sus relaciones con las propiedades fisicoquímicos de las maderas : retraimiento, porosidad, propropiedades mecánicas.

También se presentan resultados originales en relacíon al fraccionamiento de los polifenoles parietales, la incrustatión de la paredes por los taninos hidrolizables :ácido ellágico asociado las fracciones de lignina, así como la formacíon de aldehidos fenólicos (vanillina, siringaldehido, aldehidos coniferílicos y sinapílicos) por pirólisis dulce de la lignina. Se sugieren los mecanismos reaccionales hipotéticos.

RIASSUNTO

I polifenoli del legno di quercia, estraibili e composti, legati alla parete vegetale = lignine, lignane, tannini e aldeidi fenolici, sono stati studiati al livello molecolare delle loro relazioni con le proprietà fisico-chimiche dei legni : Ritiro, porosità, proprietà mecaniche.

Risultati originali sono stati presentati concernente il frazionamento dei polifenoli parietali, l'incrostazione delle pareti dai tannini idrolisabili : acido ellagico unito a frazioni di lignina, cosí come la formazione d'aldeidi fenolici (vanillina, siringaldeide, aldeidi coniferilici e sinapilici) con pirolisi dolce della lignina. Mecanismi reazionali ipotetici sono stati suggeriti

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Anonyme, 1984. Tonnellerie : le bois bonificateur. *Informations Bois,* **53,** 15-19.

BARISKA M. et PIZZI A., 1986. The interaction of polyflavonoïd tanins with wood cell walls. *Holzforschung,* **40,** 299-302.

BLACK R.A., ROSEN A.A. et ADAMS S.L., 1953. The chromatographic separation of hardwood extractives components giving color reaction with phloroglucinol. *J. Am. Chem. Soc.,* **75,** 5344-5346.

BREZNY R., MIHALOV V. et KOVACIK V., 1983. Low temperature thermolysis of lignin. *Holzforschung,* **37,** 199-204.

BRICOUT J., 1971. Analyse de quelques constituants dérivés du Chêne dans les vieilles eau-de-vie d'Armagnac. *Ann. Technol. Agric.,* **20,** 217-223.

BROWN S.A., 1985. Recent advances in the biosynthesis of coumarins. In *«The biochemistry of Plant Phenolics»* (Ann. Proc. Phytochem. Soc. Europ. VAN SUMERE C.F. et LEA P.J. ed.), **25,** 257-270.

BUTLER W.L. et SIEGELMAN H.W., 1953. Conversion of cafeic acid to aesculetin during paper chromatography. *Nature,* N° 183, 1813-1814.

CAUMEIL M., 1983. Le cognac. *Pour la Science,* 48-56.

CHARUK E.V. et RAZUMOVA A.F., 1974. Der Einfluss von Holzextrakstoffen auf die Permeabilität von Holz. *Holztechnol.,* **15,** 36, 37

CHEN C.-L., 1970. Constituents of *Quercus rubra. Phytochemistry,* **9,** 1149.

CHEN C-L. et CHANG H.M., 1985. Chemistry of lignin biodegradation. In *«Biosynthesis and biodegradation of wood component»,* 535-556. HIGUCHI Ed., Academic Press pub. 679 pages.

DANIEL G. et NILSON T., 1986. Ultrastructural observation of wood degrading erosion bacteria. *I.R.G. Wood Preservation Pub.,* IRG/WP/1283, 28 p, IRG pub STOCKHOLM.

DOMBURG G., ROSSINSKAYA G. et SERGEEVA V., 1974. Study of thermal stability of β-ether bonds in lignin and its models. *Thermal Analysis,* **2,** 211-221.

EHRNROOTH E.M.L., 1984. The swelling of dried and never dried acid chlorite delignified fibers. *Svensk Papperst,* **12,** 74-77.

FAIX O. et MEIER D., 1987. Pyrolitic and hydrogenolitic degradation studies on lignocellulosics, pulps and lignin. *Fourth Int. Symp. Wood Pulping Chem.,* ISWPC Paris, 253-258.

FENGEL D. et WEGENER G., 1984. In *«Wood : chemistry, ultrastructure reactions»,* 319-344. W. de GRUYTER Ed., 613 pages.

FEUILLAT M., 1982. L'élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne. *Rev. Franç. Oenol.,* **88 bis,** 17-29

FREUDENBERG K., 1968. The constitution of lignin in *«Constitution and biosynthesis of lignin»,* p. 64, 122. FREUDENBERG K., NEISH A.C. Ed., Springer Vlg pub., 129 pages.

GLORIES Y., 1983. Étude de quelques facteurs intervenant sur la qualité des vins de garde. *Rapport DGRST n° 81G1338,* 20 pages, Institut Oenologie, Bordeaux.

GREAVES H., 1970. The effect of some wood inhabiting bacteria on the permeability of *Eucalyptus regnans* and *Pinus radiata* sapwood and heartwood. *Holzforschung,* **24,** 6-14.

GUYMON J.F. et CROWELL E.A., 1968. Separation of vanillin, syringaldehyde and other aromatic compounds in the extracts of french and american woods by brandy and aqueous solutions. *Qual. Plant. Mat. Veget.,* **16,** 320-333.

HASLAM E. et LILLEY T.H., 1985. New polyphenols from old tannins in «The Biochemistry of Plant Phenolics» (Ann. Proc. Phytochem. Soc. Europ. VAN SUMERE C.F. et LEA P.J. Ed.), **25,** 237-256.

HERGERT H.L., 1958. Cork from white fir bark. *Forest Prod. J.,* **8,** 335-339.

HERBERT H.L., 1977. Secondary lignification in conifers in *Cell. Chem. Technol.* (ACS Symp), **48,** 227-243.

IRVINE G.M., 1984. The glass transition of lignin and hemicellulose and their measurement by differential thermal analysis. *Tappo,* **67,** 118-121.

JOSEPH E. et MARCHE M., 1972. Contribution à l'étude du vieillissement du cognac, identification de la scopolétine, de l'aesculetine, de la β-méthylombelliferone, de l'aesculine et de la scopolétine, hétérosides provenant du bois. *Connaissance Vigne Vin,* **6,** 273-330.

JOUIN D., TOLLIER M.-T. et MONTIES B., 1987. Linification of oakwood - 1 - lignine déterminations in sapwood and heartwood. *Cell. Chem. Technol.* (sous presse).

KLAUDITZ W., 1952. Zur biologisch-mechanischen wirkung des Lignins in Stammholz der Nadel- und Laubhölzer. *Holzforschung,* **6,** 70-82.

KLAUDITZ W., 1957. Zur Biologisch-mechanischen wirkung des Hemicellulosen in Festigungsgewebe der Laubhölzer. *Holzforschung,* **11,** 110-116.

KRATZL K., KISSER W., GRATZL J. et SILBERNAGEL H., 1959. Der β-guajacyläther des Guajacylglycerins, seine Umwandlung in Coniferaladehyde und verschiedene andere Aryl-propan derivate. *Monatsch. Chem.,* **90,** 771-782.

LAPIERRE C., ROLANDO C. et MONTIES B., 1983. Characterization of poplar lignins acidolysis products : capillary gas-liquid and liquid-liquid chromatography of monomeric compounds. *Holzforschung,* **37,** 189-198.

LAPIERRE C., MONTIES B., VASSAL-GONTHIER A. et DWORKIN A., 1986. Differential calorimetric study of pine and poplar lignins between 300 an 525° K. *J. Appl. Polym. Science,* **32,** 4561-4572.

LEHTONEN M. et LEHTONEN F., 1983. The determination of volatile phenols in rum and brandies by GC and LC. *Instrumental Anal. Food.,* **2,** 397-407.

LUNDQUIST K., 1970. Acid degradation of lignin. *Acta Chem. Scand.* **24,** 889-907.

MARCHE M., JOSEPH E., GOIZET A. et AUDEBERT J., 1975. Étude théoriques sur le cognac et son vieillissement en fûts de chêne. *Rev. Franç. Oenologie,* N° 57, 1-17.

MONTIES B., 1985. Recent advances on lignin inhomogeneity in «*The biochemistry of Plant Phenolics*» (Ann. Proc. Phytochem. Soc. Europ. VAN SUMERE C.F. et LEA P.J. Ed.). **25,** 161-181.

MONTIES B., MESTRES C. et BAGDHADI K., 1981. Chemical and physical properties of a brittle culm lignin rich mutant of rice. *Int. Symp. Wood Pulping Chem. (ISWPC) Ekmann-Days,* **4,** 40-44. STFI pub., Stockholm.

MORCK R., YASUDA H., KRINGSTADT K. et HATAKAYAMA H., 1966. Fractionation of kraft lignin by successive extraction with organic solvents. *Holzforschung,* **40,** 51-60.

NABETA K., YONEKUBO J. et MIYAKE M., 1986. Analysis of volatile constituents of european and japanese oaks. *Mokusai Gakk.,* **32,** 921-927.

NAUDIN R., 1986. Élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne; cas des vins blancs et rouges de garde. C.S.T. Session I.T.V., Institut Technique du Vin publication, 17 pages.

OBST J. et LANDUCCI L.L., 1986. Quantitative ^{13}C-NMR of lignins-methoxy : aryl ration. *Holzforschung,* **40,** 87-92.

PEARL I.A., BEYER D.L., JOHNSON B. et WILKINSON S., 1987. Alkaline hydrolysis of representative hardwoods. *TAPPI,* **40,** 374-378.

PECK E.C., 1957. How wood shrinks and swells. *Forest. Prod. J.,* **7,** 235-244.

PUECH J.L., 1984. Characteristics of oak wood and biochemical aspects of armagnac aging. *Am. J. Oenol. Vitic.,* **35,** 77-81.

PUECH J.L. et VISOCKIS R.J., 1986. Extraction et évolution des composées phénoliques du bois de chêne au cours du vieillissement des whiskies. *Lebens. Untersuch. Forschg.,* **19,** 469-471.

PUECH J.L., LEAUTE R., CLOT G., MONTEDEU L. et MONDIES H., 1982. Étude de la lignine et de ses produits de dégradation dans les eaux-de-vie de cognac. *Bull. Groupe Polyphenol,* **11,** 605-611.

PONTALLIER P., SALAGOÏTY-AUGUSTE M.H., RIBÉREAU-GAYON P., 1982. Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barriques. *Connaissance Vigne Vin,* **16,** 45-61.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBÉREAU-GAYON P., SUDRAUD P., 1975. Vieillissement des vins, chap. 14 in *Trait. d'œnologie* Vol. 3, 710-724. Dunod Ed., Paris.

ROBERT D. et CHEN C.L., 1987. Structural analysis of biodegraded lignins from spruce wood decayed by *Phanerochaetes Chrysosporium* by quantitative ^{13}C NMR spectroscopy. *Fourth Int. Symp. Wood and Pulping Chem.* (ISWPC Paris), 139-145.

ROSEN H.N., 1978. Interactions of alcools and organics acids with wood. *Wood Science,* **10,** 151-157.

SAKAKIBARA A., SASAYA T., MIKI K., et TAKAHASHI H., 1987. Lignans an BRAUN's lignin from softwood. Holzforschung, **41,** 1-11.

SALMEN L., 1984. Viscoelastic properties of *in situ* lignin under water satured conditions. *J. Mat. Scienc.,* **19,** 3090-3096.

SALOMON M. et KOZAK., 1968. Shrinkage of sapwood and heartwood of young douglas fir trees. *Forest Prod. J.,* **18,** 90-94.

SARKANEN K. et LUDWIG C.H., 1971. *Lignins : occurence, formation, structure and reactions.* 916 pages Wiley. Interscience Pub.

SCALBERT A., MONTIES B. et JANIN G., 1987. Comparaison de méthodes de dosage des tanins : application à des bois de différentes espèces. *C.R. 2ème Colloque Science Technique du Bois (NANCY), (sous presse).*

SCALBERT A., MONTIES B., DUPOUEY J.L. et BECKER M., 1986. Polyphenols extractibles du bois de Chêne. *Bull. Groupe Polyphénols,* **13,** 615-619.

SCHUERCH C., 1952. The solvent properties of liquids and their relation to the solubility and fractionnation of lignin. *J. Am. Chem. Soc.,* **74,** 5061-5067.

SEIKEL M.K., HOSTETTLER F.D. et NIEMANN G.J., 1971. Phenolics of *Quercus rubra* wood. *Phytochem.* **10,** 2249-2251.

SHARMA U., BRILLOUET J.M., SCALBERT A. et MONTIES B., 1986. Studies on a brittle stem mutant of rice, *Oriza sativa L.,* characterization of lignin fractions, associated phenolic acids and polysaccharide from rice stem. *Agronomie,* **6,** 265-271.

SINGLETON V.L. et DRAPER D.E., 1961. Wood chips and wine treatment : the nature of aqueous alcool extracts. *Am. J. Oenol. Vitic.*, **12,** 152-158.

SINGLETON V.L., 1974. Some aspects of the wooden container as a factor in wine maturation in «Chemistry of Wine Making». 255-277. A.C.S. series n° 137, WEBB A.D. Ed., 311 p, ACS Pub.

STAMM A.J., 134. Effect of inorganic salts upon swelling and shrinking of wood. J. Am. Chem. Soc., **56,** 1195-1204.

STAMM A.J., 1942. Variation in shrinking and swelling of wood. *Trans. A.S.M.E.*, **63,** 379-386.

STEELINK C., 1972. Biological oxydation of lignin phenols. *Rec. Adv. Phytochem.*, **4,** 239-270.

STONE J.E. et SCALLAN M., 1968. A structural model for cell wall water swollen pulp fibers based on their accessibility to macromolecule. *Cell. Chem. Technol.* **2,** 343-358.

TARKOW H. et FEIST W.C., 1968. The superswollen state of wood. *TAPPI,* **51,** 80-83.

TOLLIER M.T., MONTIES B.,LAPIERRE C., HERVÉ DU PENHOAT C. et ROLANDO C. 1986. Inhomogeneity of angiosperm lignin. *Holzforschung,* **40,** 75-79.

TRICARD C., SALAGOÏTY M.H. et SUDRAUD P., 1987. La scopolétine : un marqueur de la conservation en fûts de chêne. *Connaissance Vigne Vin,* **21,** N° 1, 33-41.

WARDROP A.B. et DAVIES G.W., 1961. Morphological factors relating to the penetration of liquids into wood. *Holzforschung,* **15,** 129-141.