Connaissance de la Vigne et du Vin,
Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1989, **23,** N° 4, 223-250.

INCIDENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE DU BOIS DE CHÊNE SUR SA COMPOSITION CHIMIQUE

2e Partie : ÉVOLUTION DE CERTAINS COMPOSÉS EN FONCTION DE L'INTENSITÉ DE BRÛLAGE

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

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

Résumé : *Au-delà de son action de cintrage, le chauffage du bois de chêne provoque une thermodégradation de certains de ses composants. Les auteurs étudient l'influence de l'intensité de brûlage du bois de chêne sessile* Quercus sessilis *sur certains composés extractibles. Afin de se rapprocher des conditions d'extraction par un vin, le bois brûlé à différents degrés est placé au contact d'une solution hydroalcoolique modèle.*

La thermolyse des principaux polymères pariétaux du bois, produit de nombreux composés volatils et odorants (aldéhydes furaniques, phénols volatils, aldéhydes phénols, phényl cétones). La concentration en β-méthyl-γ-octalactone augmente notablement avec le chauffage du bois et simultanément les tanins hydrolysables sont en partie dégradés.

La chauffe légère ne produit que de faibles variations. La chauffe moyenne correspond au maximum de synthèse de la majorité des composés aromatiques étudiés. A partir et au-delà de la chauffe forte, les réactions de thermodégradation, mais très vraisemblablement aussi une modification de la structure de la lignine vers une forme moins réactive, entraînent une diminution de l'ensemble des composés extractibles.

INTRODUCTION

Le rôle du bois dans la maturation des vins et des eaux-de-vie est reconnu depuis longtemps (SINGLETON, 1975, MARCHE et *al.*, 1975, RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1976, PUECH J.L., 1986); mais seul le chêne s'avère capable d'améliorer réellement la qualité de ces boissons (PONTALLIER et *al.*, 1982, FEUILLAT, 1982, NAUDIN, 1986).

La bonification des vins élevés en barrique tient à diverses réactions favorisées par la nature particulière du contenant. D'une part, les phénomènes de clarification et de dégazage des vins nouveaux sont accélérés (RIBÉREAU-GAYON, 1982). D'autre part, la modification de structure des composés phénoliques, liée à une lente péné-

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

tration d'oxygène, améliore la couleur et la souplesse des vins rouges (PONTALLIER, 1981, PONTALLIER et *al.,* 1982, GLORIES, 1987). En autorisant une conservation prolongée des vins blancs sur lies de levures, l'élevage en fût favorise leur enrichissement en macromolécules solubles, intensifiant les sensations de volume et de longueur lors de la dégustation (LLAUBERES, 1988).

Un autre aspect fondamental de l'élevage en fût est la diffusion à partir du bois de chêne de différents éléments odorants qui confèrent aux vins une plus grande complexité aromatique. Certaines des molécules extractibles sont naturellement présentes dans le chêne, d'autres, sans être directement issues du bois, peuvent s'accumuler plus facilement lors d'un élevage en barriques (DUBOIS, 1971, BOIDRON et *al.,* 1988). D'autres encore proviennent de la dégradation thermique du bois lors de la fabrication des fûts (NISHIMURA et *al.,* 1983, NOMDEDEU et *al.,* 1988, PUECH et VISOCKIS, 1986, BOIDRON et *al.,* 1988). Malheureusement, on connaît toujours mal les mécanismes de formation de ces substances lors des processus de cintrage et de brûlage.

Dans une étude précédente (CHATONNET et BOIDRON, 1989), nous avons déjà défini les paramètres thermiques qui caractérisent les opérations de chauffe telles qu'elles sont traditionnellement conduites en tonnellerie (cintrage puis brûlage au feu de bois). Nous nous intéressons ici à l'incidence de l'intensité de brûlage sur différents composés extractibles du bois de chêne susceptibles d'influencer la qualité des vins.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

L'expérience porte sur du bois de cœur de chêne sessile (*Quercus sessilis*), originaire du centre de la France (Allier), séché naturellement à l'air libre (24 mois) et débité en douelles de 27 mm d'épaisseur.

I — MÉTHODOLOGIE DE CHAUFFE DES FÛTS

La source thermique est fournie par un brasero alimenté en chutes de bois. Les fûts sont préalablement cintrés manuellement. Pendant la chauffe de cintrage qui dure 25 minutes, le bois est humidifié périodiquement, à l'intérieur et à l'extérieur, toutes les 5 minutes. La coque est fermée avec un couvercle métallique à partir de 15 minutes de chauffage.

Une fois cintrée, la coque retournée est soumise à une chauffe de brûlage fermée avec humidification périodique (toutes les 5 minutes).

Les diagrammes thermiques enregistrés sont conformes à ceux décrits par CHATONNET et BOIDRON (1989).

L'appréciation du niveau de brûlage est laissée au tonnelier. On obtient traditionnellement trois niveaux de chauffe : légère (L), moyenne (M) et forte (F). Les temps de brûlage correspondent respectivement à 5, 10 et 15 minutes en chauffe fermée.

L'expérience est répétée deux fois. On prélève deux douelles opposées sur chaque fût après refroidissement (24 heures).

Pour confirmer certains résultats, une expérience complémentaire a été conduite au laboratoire.

Deux éprouvettes de bois (12 × 2 × 2 cm), d'origine similaire (*Quercus sessilis,* séchage naturel), sont placées dans un four à moufle électrique où la température est maintenue à 300° C, pendant 5, 10, 15 et 20 minutes. Bien que les conditions de brûlage ne soient pas identiques à celles d'une chauffe dans la pratique, on assimile ces durées de traitement à des chauffes légère, moyenne, forte et très forte. L'aspect du bois est semblable et sert de repère empirique.

II — PRÉLÈVEMENT ET EXTRACTION DES ÉCHANTILLONS DE BOIS

La surface brûlée de chaque douelle est soigneusement rabotée sur trois niveaux d'épaisseur (0-1, 1-2, 2-3 mm).

Afin de simuler les conditions de dissolution des composés extractibles du bois brûlé dans un vin, les copeaux recueillis sur chaque niveau (20 g) sont mis à macérer (4 semaines, 18° C) dans une solution hydroalcoolique modèle (éthanol 12 p. 100 en vol., acide tartrique 5 g, NaOH N qsp pH 3,5, eau bidistillée qsp 1000 ml) en présence d'un antioxydant (SO_2 : 30 mg/l) et d'un antiseptique (NaF : 100 mg/l).

Dans le cas de l'essai de brûlage pratiqué au laboratoire, chaque éprouvette de bois est placée dans un litre de la même solution modèle durant 4 semaines.

A l'issue de la macération, les extraits sont filtrés sur coton de verre et analysés. Ces extraits sont repérés par des codes regroupés dans le Tableau I.

III — DOSAGES DES COMPOSÉS EXTRACTIBLES DU BOIS DE CHÊNE

1°) Les adéhydes furaniques et les isomères de la β-méthyl-γ-octalactone sont dosés par chromatographie en phase gazeuse d'après la méthode de MARSAL et SARRE (1987).

2°) Les phénols volatils et les phényls cétones sont également déterminés par chromatographie en phase gazeuse d'après la technique décrite par CHATONNET et BOIDRON (1988). Les molécules non commerciales (propyl-4-méthoxy-2-phénol, propiovanillone, butyrovanillone) sont estimées avec un coefficient de réponse identique au produit pur disponible chimiquement le plus proche (éthyl-4-méthoxy-2-phénol et acétovanillone).

3°) Les acides et aldéhydes phénols sont analysés par chromatographie liquide haute pression. On procède par injection directe de 10 microlitres de macération préalablement filtrés sur une membrane d'acétate de cellulose (0,45 micron de porosité). La séparation est obtenue sur une colonne MICROPAK ODS-80 TM Varian (silice greffée C18) de 150 × 4 mm.

TABLEAU I

Codification des extraits de bois brûlé.

TEMPS DE CHAUFFE (min.)	INTENSITÉ DE BRÛLAGE	ÉPAISSEUR DE BOIS (mm)	CODE EXTRAIT
0	non chauffé	0-3	NC
5	légère	0-1	L1
		1-2	L2
		2-3	L3
10	moyenne	0-1	M1
		1-2	M2
		2-3	M3
15	forte	0-1	F1
		1-2	F2
		2-3	F3

On utilise un gradient binaire formé par une pompe VARIAN 9010. Le solvant A (eau/acide formique 98:2) est gardé constant 3 minutes puis on programme une augmentation linéaire du solvant B (eau/méthanol/acide formique 30:68:2) jusqu'à 100 p. 100 en 57 minutes. Le débit d'élution est maintenu constant à 0,8 ml/min.

On détecte à 282 et 321 nm à l'aide d'un détecteur VARIAN Polychrom 9065 à barette de diodes. L'analyse des spectres obtenus entre 220 et 370 nm permet de vérifier l'identité et la pureté des pics chromatographiques.

4°) L'acide acétique des macérations est dosé par acidimétrie après entraînement à la vapeur. L'acide acétique total du bois de chêne est déterminé de la même façon à partir d'une macération à 1 g par litre pendant 48 heures dans l'eau (acide libre) et dans la soude 0,25 N (acétates liés).

5°) La coloration brune des macérations de bois est mesurée par la densité optique à 440 nm sous 1 mm de parcours optique.

6°) Les tanins hydrolysables du bois de chêne sont déterminés de différentes manières :

a) L'absorption à 280 nm (RIBÉREAU-GAYON, 1970), ou la mesure après réaction de Folin-Ciocalteu (SINGLETON et ROSSI, 1965), permettent une mesure globale du contenu polyphénolique des macérations mais ces méthodes ne sont pas très spécifiques;

b) L'utilisation de la réaction décrite par BATE-SMITH (1972), basée sur l'oxydation des esters de l'acide hexahydroxy-diphényle avec le glucose (HHDP-G) par

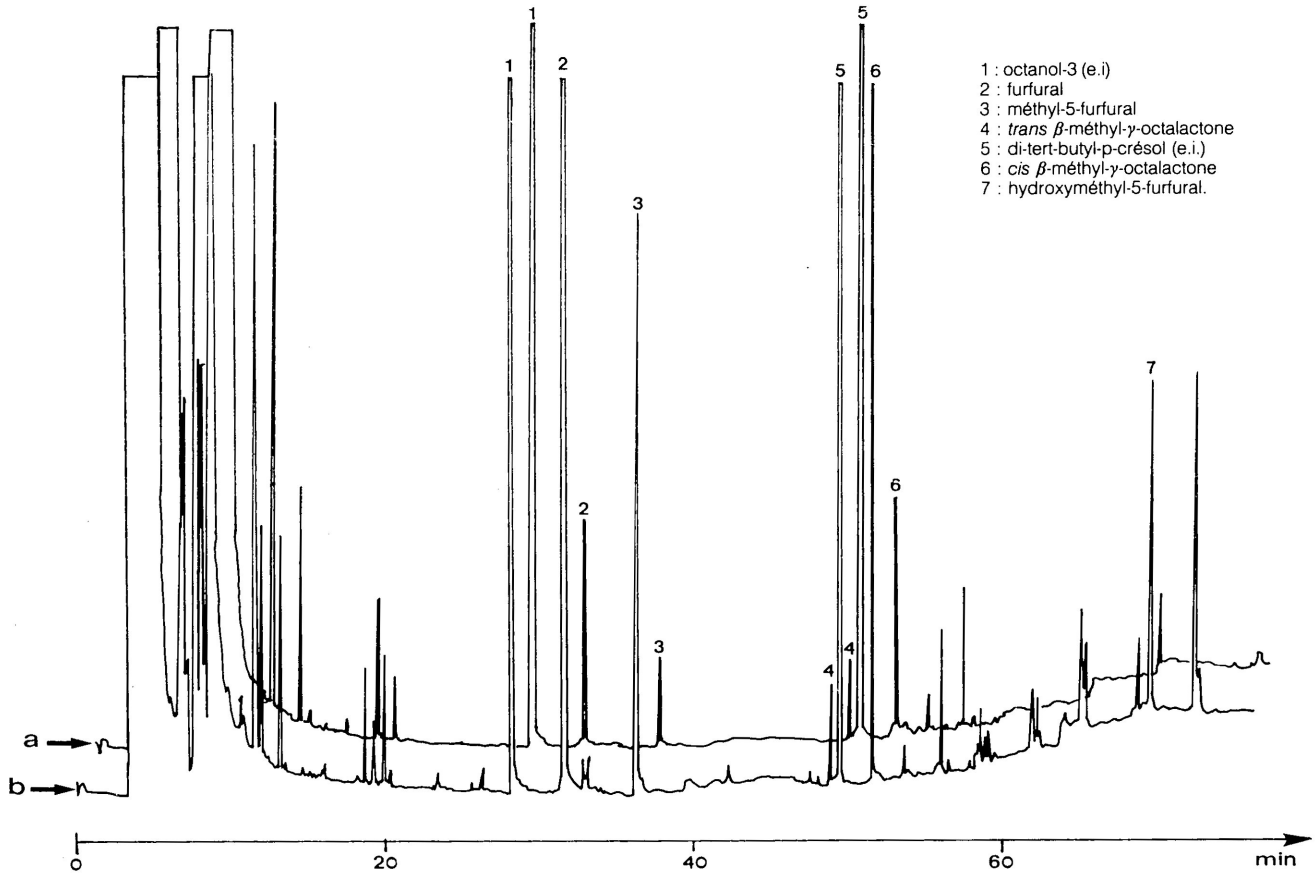
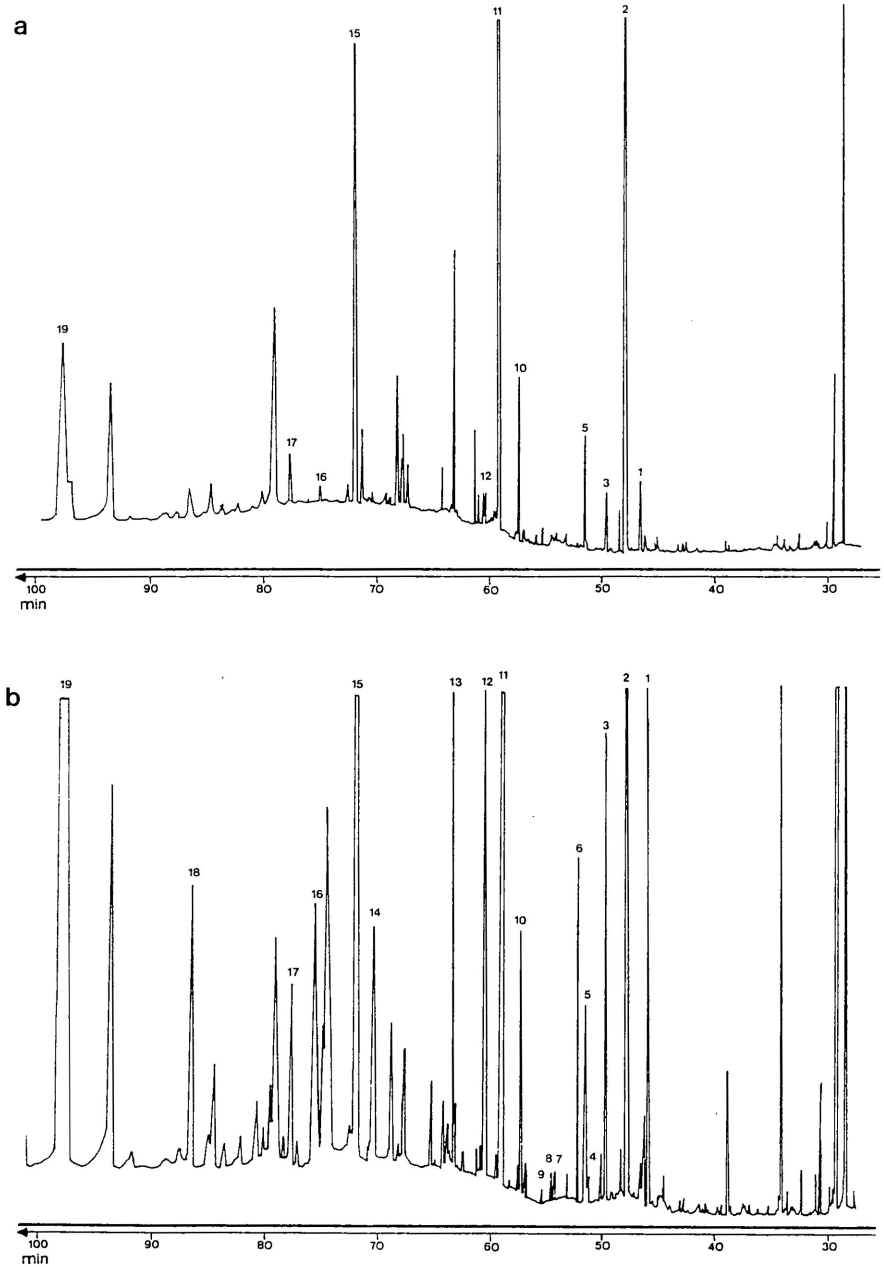


Fig. 1. — Dosage des aldéhydes furaniques et des isomères de la β-méthyl-γ-octalactone par chromatographie en phase gazeuse :
a) bois non brûlé; b) bois brûlé.



1 : méthoxy-2-phénol *(gaïacol)*; 2 : di-ter:-butyl-p-crésol (e.i); 3 : méthyl-4-méthoxy-2-phénol *(méthyl-4-gaïacol)*; 4 : méthyl-2-phénol *(o-crésol)*; 5 : phénol; 6 : éthyl-4-méthoxy-2-phénol *(éthyl-4-gaïacol)*; 7 : méthyl-3-phénol *(m-crésol)*; 8 : méthyl-4-phénol *(p-crésol)*; 9 : propyl-4-méthoxy-2-phénol *(propyl-4-gaïacol)*; 10 : propényl-4-méthoxy-2-phénol *(eugénol)*; 11 : diméthyl-3,4-phénol (e.i); 12 : diméthoxy-2,6-phénol *(syringol)*; 13 : méthyl-4-diméthoxy-2,6-phénol *(méthyl-4-syringol)*; 14 : propényl-4-diméthoxy-2,6-phénol *(allyl-4-syringol)*; 15 : hydroxy-4-méthoxy-3-benzaldéhyde *(vanilline)*; 16 : acétovanillone; 17 : propiovanillone; 18 : butyrovanillone; 19 : hydroxy-4-diméthoxy-3,5-benzaldéhyde *(syringaldéhyde)*.

Fig. 2. — Dosage par chromatographie en phase gazeuse des phénols volatils et des phényl cétones : a) bois non brûlé; b) bois brûlé.

l'acide nitreux en absence d'oxygène, est la seule méthode simple et sélective de dosage des tanins ellagiques.

Dans un tube de 5 ml, on mélange 1 ml de macération de bois, 1 ml de méthanol et 0,16 ml d'acide acétique aqueux à 6 p. 100. On fait barboter un courant d'azote pendant 10 minutes avant d'ajouter 0,16 ml d'une solution aqueuse de nitrite de sodium à 6 p. 100. On laisse barboter l'azote encore quelques secondes, puis on bouche hermétiquement. La réaction se développe en 60 minutes. On mesure l'absorption à 590 nm sous 10 mm de parcours optique.

Les résultats peuvent être exprimés en variation de densité optique ou bien en équivalent acide hexahydroxy-diphényle-4,6-glucose ($E_{1\ cm}$ = 2169 mole $^{-1}$, BATE-SMITH, 1972).

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La comparaison des Figures 1 et 2, représentant les profils chromatographiques d'une macération hydroalcoolique de bois de chêne brûlé à la tonnellerie ou non, met en évidence le rôle du brûlage dans la génèse de très nombreux composés volatils. Le couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse a permis d'identifier une partie des molécules en présence.

Nous ne nous attachons ici qu'à l'étude de quelques familles de molécules parfaitement identifiées, ayant une influence organoleptique, et qui proviennent de la thermodégradation de certains composants du bois de chêne.

I — DÉGRADATION THERMIQUE DES POLYOSIDES

Les principaux constituants de la paroi végétale sont de nature osidique. Le chauffage des sucres engagés dans différents polymères pariétaux produit en particulier d'assez grandes quantités d'aldéhydes furaniques (Figures 1 et 5). Les hexoses, tel le glucose constituant de la cellulose, conduisent à la formation d'hydroxyméthyl-5-furfural et de méthyl-5-furfural. Les pentoses, principaux constituants des hémicelluloses, produisent du furfural.

La formation de ces composés est catalysée par la présence d'acide acétique produit par hydrolyse des groupements acétyles des xylanes (SPALT, 1977, BIERMAN et *al.,* 1984). L'acide acétique est un produit secondaire de la dégradation thermique du bois connu depuis fort longtemps (PHILIPS et GOSS, 1932). Son odeur caractéristique est facilement perceptible lors du brûlage des fûts, et plus particulièrement après chaque humidification pratiquée à chaud.

Néanmoins, les teneurs en acide acétique des extraits hydroalcooliques de bois restent très limitées. Le brûlage n'augmente que faiblement ces quantités (60 mg/l pour le bois non chauffé, 90 mg/l pour les bois brûlés 5 et 10 minutes et 75 mg/l pour le bois brûlé 15 minutes). En effet, la majorité de l'acide acétique reste sous forme de groupements acétyles libérables seulement après saponification (Tableau II). Ces derniers peuvent se libérer progressivement par hydrolyse lors de l'élevage des eaux-de-

vie (PUECH, 1987), mais vraisemblablement plus rapidement dans les vins en raison d'un milieu plus acide et plus riche en eau.

TABLEAU II

Incidence de l'intensité de brûlage sur la teneur en acide acétique du bois. (Macération 48 h, 10 g/l) - (Brûlage à la tonnellerie).

INTENSITÉ DE BRÛLAGE	ACIDE ACÉTIQUE (mg/g)	
	LIBRE	LIÉ
NC	3	43,5
L	6	41,2
M	6	45
F	4,5	42

TABLEAU III

Incidence de l'intensité de brûlage sur la formation d'aldéhydes furaniques. (brûlage à la tonnellerie).

MOLÉCULES (mg/l)	NON CHAUFFÉ	INTENSITÉ DE BRÛLAGE								
		Légère			Moyenne			Forte		
		L1	L2	L3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
Furfural	0,3	4,4	8,5	2,8	9	17,5	14,2	9,9	14,8	13,6
Méthyl-5-furfural	0	0,6	0,9	0,2	0,7	2	1,3	0,9	2,1	1,4
Hydroxyméthyl-5-furfural	0	3,3	5,1	2,5	4,3	9,9	6,5	2,7	6,3	5,5
Σ Aldéhydes furaniques	0,3	8,3	14,5	5,5	14	29,4	22	11,5	23,2	20,5
Σ Globale (0 à 3 mm)	0,3	9,4			21,8			18,4		

Le chêne non chauffé recèle de très faibles quantités de furfural et des traces d'alcool furfurylique. La teneur du bois en aldéhydes furaniques extractibles augmente avec l'intensité de brûlage. Elle devient maximale après 10 minutes de chauffe (chauffe moyenne) (Tableau III). La température du bois est alors de l'ordre de 200° C en surface pour 120° C environ à 3 mm de profondeur (CHATONNET et BOIDRON, 1989). Le niveau 0-1 mm est toujours moins riche que les couches inférieures car les pertes par combustion et volatilisation y sont plus importantes.

Le furfural est la molécule la plus abondante (60 à 80 %) tandis que la synthèse du méthyl-5-furfural reste toujours limitée (3 à 7 p. 100). Bien que la fraction cellulosique soit la plus importante (40 à 45 p. 100 de la masse du bois). on observe principalement une formation de furfural à partir de xylose et d'arabinose. Ce résultat indique qu'on

assiste à une thermodégradation préférentielle de la fraction hémicellulosique du bois (20 à 25 p. 100 de la masse du bois).

Ces données sont tout à fait en accord avec des observations antérieures concernant le comportement des différentes composantes du bois vis-à-vis de la chaleur, en présence ou non de vapeur d'eau (GORING, 1963, TANASHI et *al.*, 1983, BIERMAN et *al.*, 1984). La nature cristalline du polymère cellulosique (BARNOUD, 1980) explique très vraisemblablement sa grande stabilité à l'hydrothermolyse durant les opérations de chauffe.

A l'opposé de NOMDEDEU et *al.*, (1988), nous constatons une diminution de l'ensemble des aldéhydes furaniques lorsque l'on atteint la chauffe forte (15 minutes de brûlage en chauffe fermée). A ce stade, la température du bois peut dépasser les 230° C en surface (CHATONNET et BOIDRON, 1989). Des réactions de volatilisation et de dégradation peuvent donc intervenir :

— L'ouverture du cycle furanique peut conduire à divers composés parmi lesquels on peut citer les acides formique, lévulinique et acétique (HODGE, 1967) mais ces réactions restent le plus souvent limitées (KATO, 1967);

— La formation de pigments, par condensation des aldéhydes furaniques avec d'autres produits de dégradation des glucides (réactions de Maillard), n'est pas exactement définie (HURREL, 1982) mais elle peut représenter une voie importante de disparition des dérivés furaniques. La coloration du bois augmente avec l'intensité de brûlage, mais les pigments extractibles formés diminuent au-delà de la chauffe moyenne (Tableau IV). La carbonisation devient prépondérante. Ramenée aux conditions d'extraction normale d'un vin en barrique, l'intervention du bois dans la coloration des vins demeure très faible.

— La condensation du méthanal avec les unités phényl propane de la lignine au cours du chauffage des bois est une réaction connue (ALLAN, 1971 ; LAPIERRE et *al.*, 1986). On peut imaginer que les aldéhydes furaniques, et principalement le furfural, puissent réagir de la même façon et former un polymère insoluble. Des déterminations supplémentaires sont à effectuer afin de vérifier cette hypothèse.

TABLEAU IV

Incidence de l'intensité de brûlage sur la formation de pigments solubles. (Brûlage à la tonnellerie).

COLORATION	NON CHAUFFÉ	INTENSITÉ DE BRÛLAGE								
		Légère			Moyenne			Forte		
		L1	L2	L3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
DO. 440	0,227	0,578	0,342	0,221	0,564	0,478	0,264	0,359	0,345	0,221
Coloration globale (0 à 3 mm)	0,227	0,38			0,435			0,308		

Le furfural et le méthyl-5-furfural peuvent avoir une certaine influence sur la flaveur des spiritueux (NYKANEN et SUOMALANEN, 1983; TER HEIDE, 1982). L'hydroxyméthyl-5-furfural n'a par contre aucun intérêt organoleptique direct. Dans le cas des vins, nous avons déjà montré le rôle négligeable de ces molécules sur le plan aromatique (BOIDRON et *al.*, 1988) à cause de leur instabilité dans le milieu (MARSAL et *al.*, 1988) et de leur faible odorité. Néanmoins, au cours du vieillissement, certains produits de dégradation de ces substances pourraient éventuellement jouer un rôle organoleptique (BERTUCCIOLI et VIANI, 1976).

II — DÉGRADATION THERMIQUE DE LA LIGNINE

La lignine, polymère amorphe de nature phénolique, imprègne la matrice polysaccharidique des parois cellulaires du bois duraménisé. Les phénols volatils, les aldéhydes phénols et les phényl cétones, sont des produits de thermodégradation de la lignine. Parmi eux, certaines molécules peuvent influencer les caractéristiques aromatiques des vins élevés sous bois, en particulier les nuances fumées, épicées et vanillées (BOIDRON et *al.*, 1988).

1°) *Phénols volatils*

Le bois de chêne non brûlé ne contient que de faibles quantités de phénols volatils. L'eugénol (propényl-4-méthoxy-2-phénol) est le principal d'entre eux. Sa concentration dans le chêne est influencée par l'origine du bois (NABETA et *al.*, 1986, CHATONNET, 1989).

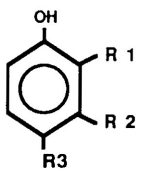
Au cours du brûlage, la thermolyse de la lignine qui représente 15 à 20 p. 100 de la masse du bois (FENGEL et WEGENER, 1984) produit une grande quantité de phénols volatils dans les couches superficielles (0-2 mm) exposées aux températures les plus élevées (180 à 230° C, CHATONNET et BOIDRON, 1989). Ces molécules fortement aromatiques sont présentes sous forme de dérivés mono-méthoxylés (série gaïacyle) et surtout diméthoxylés du phénol (série syringyle) (tableau V, figure 2, planche 1).

En effet, la composition en méthoxyphénols reflète directement la structure de la lignine du bois. Il est actuellement admis que les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la co-polymérisation de trois alcools phénylpropènoïques élémentaires : les alcools coumarylique (hydroxy-1-benzène-propenylol-4), conifèrylique (méthoxy-2-hydroxy-1-benzène-propenylol-4) et sinapylique (diméthoxy-2,6-hydroxy-1-benzène-propenylol-4). En fonction de l'origine botanique, on observe une assez grande diversité des lignines liée à la fréquence des différents monomères (MONTIES, 1980). Ainsi, à l'inverse des lignines de gymnospermes qui sont presque exclusivement du type gaïacyles, celles des angyospermes présentent les trois monomères, avec une prépondérance des noyaux syringyles et gaïacyles (FAIX, 1976). Ceci peut expliquer l'abondance des dérivés du diméthoxy-2,6-phénol (*syringol*) dans les extraits de chêne brûlé.

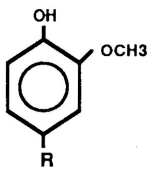
PLANCHE 1

Structure chimique des produits de thermodégradation des lignines retrouvés dans les extraits de bois.

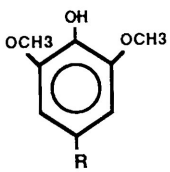
	Structure du noyau		
Radical R	**P**	**G**	**S**
R = H **R1=R2=R3 = H**	hydroxy-phényle *phénol*	méthoxy-2-phénol *gaïacol*	diméthoxy-2,6-phénol *syringol*
R = CH3 **R1 = CH3, R2=R3 = H**	méthyl-2-phénol *o-crésol*	méthyl-4-méthoxy-2-phénol *méthyl-4-gaïacol*	méthyl-4-diméthoxy-2,6-phénol *méthyl-4-syringol*
R = CH2-CH3 **R1=R3 = H, R2 = CH3**	méthyl-3-phénol *m-crésol*	éthyl-4-méthoxy-2-phénol *éthyl-4-gaïacol*	éthyl-4-diméthoxy-2,6-phénol *éthyl-4-syringol*
R = CH2-CH2-CH3 **R1=R2 = H, R3 = CH3**	méthyl-4-phénol *p-crésol*	propyl-4-méthoxy-2-phénol *propyl-4-gaïacol*	propyl-4-diméthoxy-2,6-phénol *propyl-4-syringol*
R = CH=CH-CH3		propènyl-4-méthoxy-2-phénol *eugénol*	propènyl-4-diméthoxy-2,6-phénol *allyl-4-syringol*
R = COH		hydroxy-4-méthoxy-3-benzaldéhyde *vanilline*	hydroxy-4-diméthoxy-3,5-benzaldéhyde *syringaldéhyde*
R = CH-CH-COH		(hydroxy-4-méthoxy-3-phényl)-propèn-2-al-1 *coniféraldéhyde*	(hydroxy-4-diméthoxy-3,5-phényl)-propèn-2-al-1 *sinapaldéhyde*
R = CO-CH3		(hydroxy-4-méthoxy-3-phényl)-1 éthanone-2 *acétovanillone*	(hydroxy-4-diméthoxy-3,5-phényl)-1 éthanone-2 *acétosyringone*
R = CO-CH2-CH3		(hydroxy-4-méthoxy-3-phényl)-1 propanone-2 *propiovanillone*	(hydroxy-4-diméthoxy-3,5-phényl)-1 propanone-2 *propiosyringone*
R = CO-CH2-CH2-CH3		(hydroxy-4-méthoxy-3-phényl)-1 butanone-2 *butyrovanillone*	(hydroxy-4-diméthoxy-3,5-phényl)-1 butanone-2 *butyrosyringone*



structure phényle (P)



structure gaïacyle (G)



structure syringyle (S)

La faible proportion de la structure hydroxy-benzoyl (phényl) au sein de la macromolécule de lignigne peut expliquer les quantités modérées de phénol retrouvées dans les macérations. De plus, cette molécule est assez réactive et donc sensible aux réactions de dégradation.

Les méthyl phénols (crésols) pourraient notamment provenir de la déméthoxylation de certains phénols. Malgré la présence de vapeur d'eau lors du processus de brûlage, connue comme facteur favorisant de la réaction (ALLAN et MATTILA, 1971), les méthyl phénols ne sont décelables qu'à l'état de traces et seulement dans les extraits de chauffe forte. Les conditions d'hydrothermolyse réunies lors d'une chauffe traditionnelle ne semblent donc pas suffisantes pour la synthèse de ces corps.

Le propényl-méthoxy-2-phénol (*eugénol*), qui est naturellement présent dans le bois, peut diminuer en chauffe légère par simple volatilisation. Avec l'augmentation de l'intensité du brûlage en chauffe moyenne, l'énergie devient suffisante pour produire de l'eugénol par thermodégradation de la lignine.

TABLEAU V

Incidence de l'intensité du brûlage sur la formation de phénols volatils. (Brûlage à la tonnellerie).

MOLÉCULES (µg/l)	NON CHAUFFÉ	INTENSITÉ DE BRÛLAGE								
		Légère			Moyenne			Forte		
		L1	L2	L3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
Méthoxy-2-phénol	1	11	4,5	0	50	23	10	46	36	9
Méthyl-4-méthoxy-2-phénol	2	20	8	2	47	23	7	39	24	11
Éthyl-4-méthoxy-2-phénol	0	0	0	0	0	0	0	5	10	8
Propyl-4-méthoxy-2-phénol	0	0	0	0	0	0	0	13	6	tr.
Propényl-4-méthoxy-2-phénol	20	26	15	12	44	91	80	33	55	45
Phénol	5	20	10	6	25	10	0	28	20	12
Méthyl-2-phénol	0	0	0	0	0	0	0	3	2	0
Méthyl-3-phénol	0	0	0	0	0	0	0	2	1	1
Méthyl-4-phénol	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2
Diméthoxy-2,6-phénol	0	134	84	17	604	275	53	589	301	50
Méthyl-4-diméthoxy-2,6-phénol	0	18	24	10	143	78	21	351	179	50
Propényl-4-diméthoxyl-2,6-phénol	0	163	18	0	381	390	125	240	275	98

tr : traces

Si l'éthyl et le propyl-4-méthoxy-2-phénol semblent posséder une formation maximale décalée vers les chauffes fortes, la majorité des phénols dosés présentent un pic de synthèse au voisinage de la chauffe moyenne. A partir de 15 minutes de brûlage, les concentrations évoluent peu et commencent même à diminuer.

A ce stade, on peut observer une modification des réactions de thermolyse de la lignine. Si on considère l'évolution des unités gaïacyles (G) et syringyles (S), on cons-

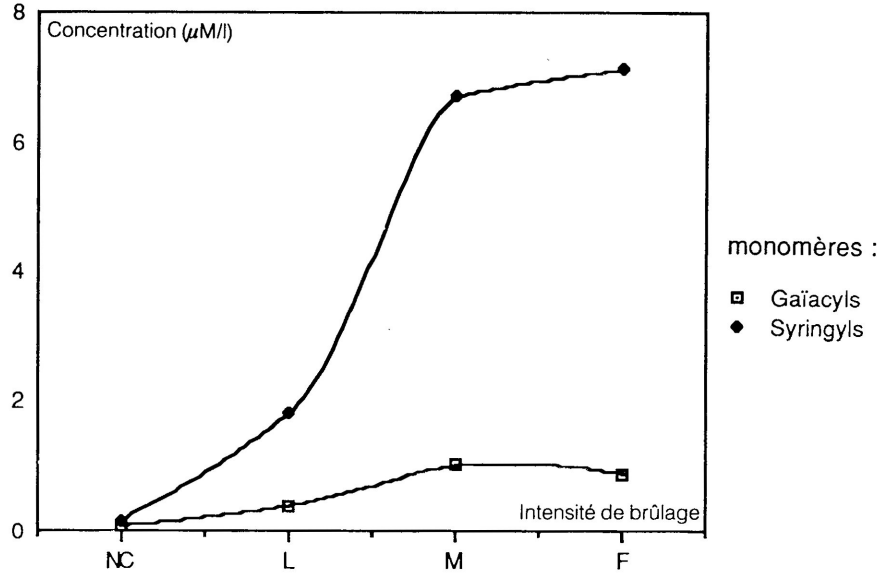


Fig. 3. — Évolutions des monomères gaïacyles (G) et syringyles (S) de phénols volatils en fonction de l'intensité de brûlage du bois de chêne (épaisseur 0-2 mm).

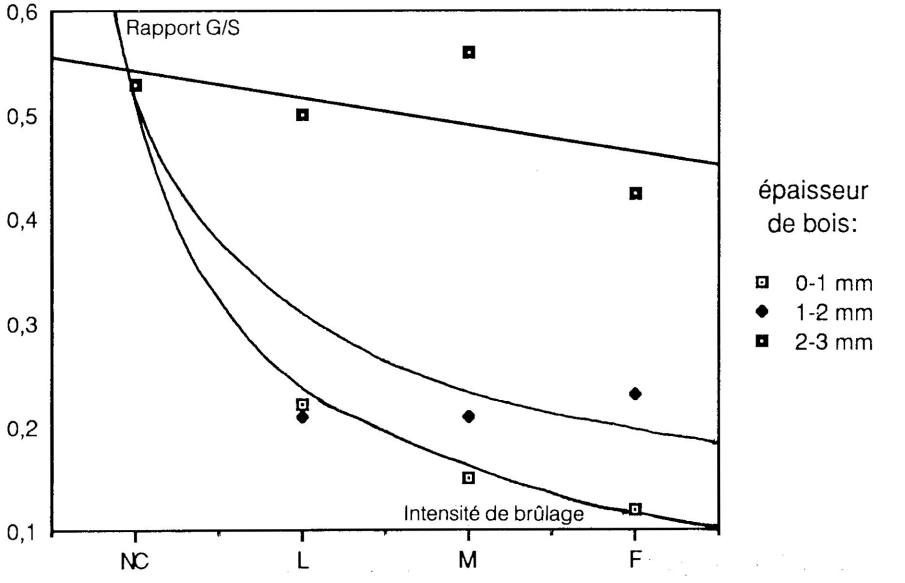


Fig. 4. — Évolution du rapport G/S des phénols volatils en fonction de l'intensité de brûlage du bois de chêne.

tate que les monomères gaïacyles extractibles, plus réactifs car moins substitués, augmentent moins vite et diminuent plus tôt que les monomères syringyles (figure 3) : le rapport G/S diminue régulièrement avec l'intensité de brûlage (figure 4). WAYMAN et CHUA (1979) observent la même évolution de ce rapport durant le chauffage de bois à haute température (195° C) et sous haute pression (vapeur d'eau).

Ces résultats démontrent que les différents composants monomères de la lignine n'ont pas la même réactivité thermique.

D'après les résultats de calorimétrie différentielle de LAPIERRE et *al.*, (1986), dans le cas des lignines où coexistent des monomères syringyls et gaïacyls, les unités syringylpropane pourraient limiter dans un premier temps la réaction des aldéhydes (méthanal ou/et furfural comme nous l'avons suggéré) avec la lignine. Les réactions de fusion et de dégradation sont donc favorisées. Cette fusion débute pour une température supérieure à 90-100° C, mais la présence d'eau peut accélérer le phénomène (GORING, 1963). Dans un second temps, la température et la concentration en aldéhydes augmentant continuellement, une condensation et une réticulation de la lignine seraient induites. La formation d'un polymère plus condensé expliquerait ainsi l'augmentation du point de fusion des lignines observée au cours de leurs traitements thermiques successifs.

A haute température (220-230° C), la réactivité thermique de la lignine est abaissée et la synthèse de phénols diminuée. Le bois prend superficiellement un aspect glacé très vraisemblablement dû à un début de fusion thermoplastique des fibres (BIERMAN et *al.*, 1987).

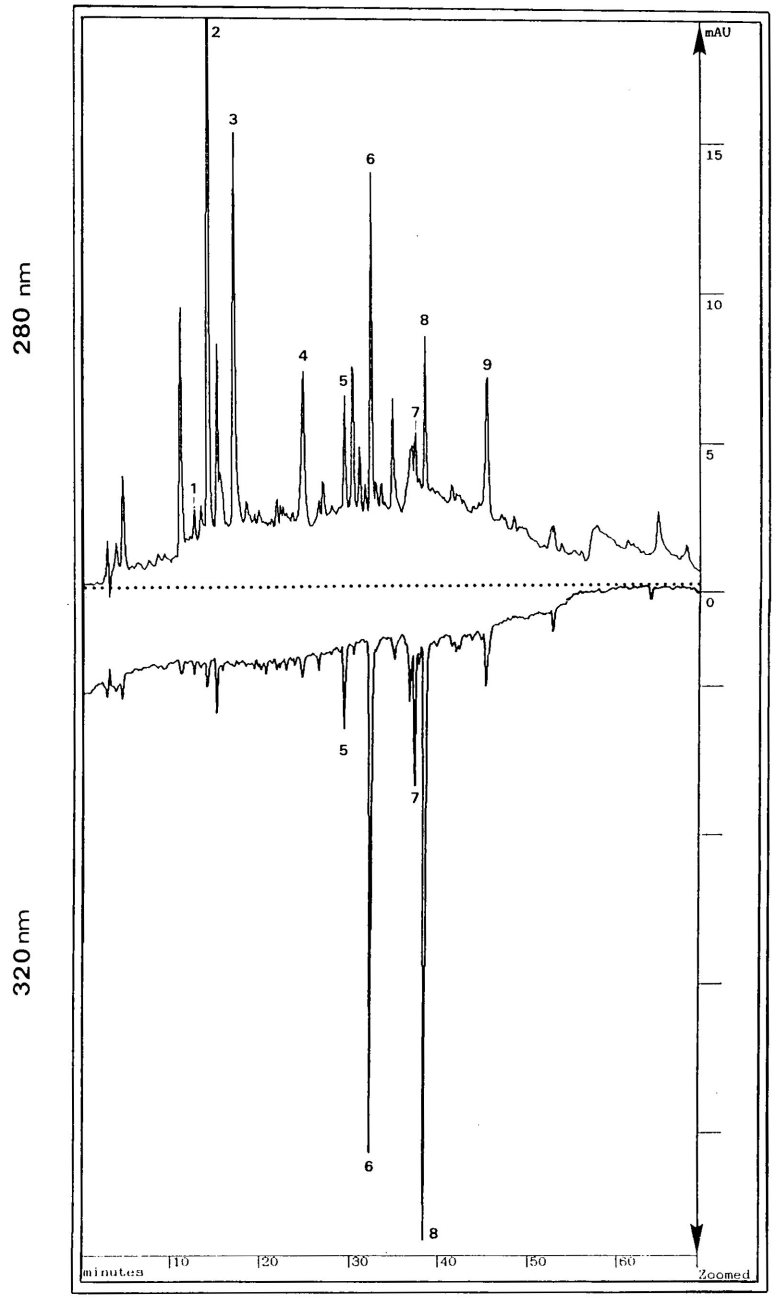
De l'ensemble des phénols formés pendant le brûlage, seuls certains dérivés monométhoxylés du phénol sont susceptibles de jouer un rôle organoleptique significatif : méthoxy-2-phénol *(gaïacol),* méthyl-4-méthoxy-2-phénol *(méthyl-4-gaïacol)* et propényl-4-méthoxy-2-phénol *(eugénol)*. A faible concentration, ces substances sont favorablement perçues dans les vins.

2°) *Aldéhydes phénols*

La présence des aldéhydes benzoïques (vanilline, syringaldéhyde) et hydroxycinnamiques (coniféraldéhyde, sinapaldéhyde) dans le bois de chêne est établie depuis longtemps (BLACK et *al.*, 1952; PEARL et *al.*, 1957). Mais, on ne retrouve que très peu d'aldéhydes phénols dans les macérations hydroalcooliques de bois non brûlé.

Le chauffage entraîne l'apparition très nette des quatre molécules (Figure 5, Planche 1), mais le syringaldéhyde reste le plus abondant (Tableau VI). Les quantités maximales d'aldéhydes phénols sont retrouvées dans les extraits de chauffe moyenne. Au-delà de 10 minutes de brûlage, on assiste à une diminution des teneurs en aldéhydes dans la couche superficielle (0-2 mm) la plus affectée par le chauffage.

Leur thermodégradation peut produire des acides phénols par oxydation et des phénols volatils par décarboxylation de ces derniers. Tout en étant moins réactifs que des aldéhydes stériquement moins encombrés, les aldéhydes phénols pourraient éga-



1 : acide gallique ; 2 : hydroxyméthyl-5-furfural ; 3 : furfural ; 4 : méthyl-5-furfural ; 5 : vanilline ; 6 : syringaldéhyde ; 7 : coniféraldéhyde ; 8 : sinapaldéhyde ; 9 : acide ellagique.

Fig. 5. — Dosage par chromatographie liquide haute pression des aldéhydes furaniques (280 nm) et des aldéhydes phénols (320 nm) (bois brûlé 10 min.).

lement intervenir dans le processus de condensation de la lignine que nous venons de discuter. L'évolution du rapport G/S des aldéhydes phénols en fonction de l'intensité de brûlage est semblable à celui observé pour les phénols volatils (Figures 6 et 7).

Le brûlage influence donc considérablement la teneur en aldéhydes phénols extractibles du bois. Mais les réactions de transformation progressive constatée dans les eaux-de-vie par PUECH (1978) (évolution du syringaldéhyde en vanilline) étant très vraisemblablement inexistantes dans les vins, seule la vanilline est susceptible d'influencer l'arôme des vins.

Bien que contesté (DUBOIS et DEKYMPE, 1982; DUBOIS, 1989), le rôle organoleptique de la vanilline est bien connu (YAMAMOTO, 1961; SINGLETON et NOBLE, 1976). Les seuils de perception olfactive déterminés par BOIDRON et *al.*, (1989) sont en accord avec les résultats de STAHL (1973). Ils confirment le rôle organoleptique de la vanilline dans les vins élevés en fûts neufs.

TABLEAU VI

Incidence du brûlage sur la formation d'aldéhydes phénols.

(Brûlage à la tonnellerie).

MOLÉCULES (mg/l)	NON CHAUFFÉ	INTENSITÉ DE BRÛLAGE								
		Légère			Moyenne			Forte		
		L1	L2	L3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
Vanilline	< 0,1	3	2,9	0,4	3,9	6,7	3,8	2,7	4	2,7
Syringaldéhyde	0,2	6,2	1	9,7	14,3	5,4	19,1	10,5	19,5	6,5
Coniféraldéhyde	tr.	3,3	3,7	2,3	3,8	12,4	2,4	2	1,9	2,3
Sinapaldéhyde	tr.	1,9	2	1,9	2,3	11,3	1	2,5	2,7	2,6
Σ Aldéhydes phénols	0,2	16,2	14,8	5,6	19,7	44,7	12,6	27,9	17,9	14,1
Σ Globale (0 à 3 mm)	0,2	12,2			25,7			20		

tr. : traces

3°) *Phényl cétones*

Les phényl cétones restent jusqu'ici très peu étudiées. Mis à part de faibles concentrations en acétovanillone, le bois non brûlé est quasiment dépourvu en ces molécules. Le chauffage du chêne entraîne l'apparition de ces composés. A côté des dérivés hydroxy-4-méthoxy-3-phényl-cétones (vanillones), on retrouve les mêmes molécules possédant une structure hydroxy-4-diméthoxy-3,5-phényl-cétone (syringones) (Planche 1). Nous ne nous intéressons ici qu'à la structure vanillone.

Les phényl cétones apparaissent comme des produits de dégradation des polyphénols du bois. Leur évolution est néanmoins différente des phénols et des aldéhydes phénols que nous venons d'étudier. Ces composés augmentent linéairement avec

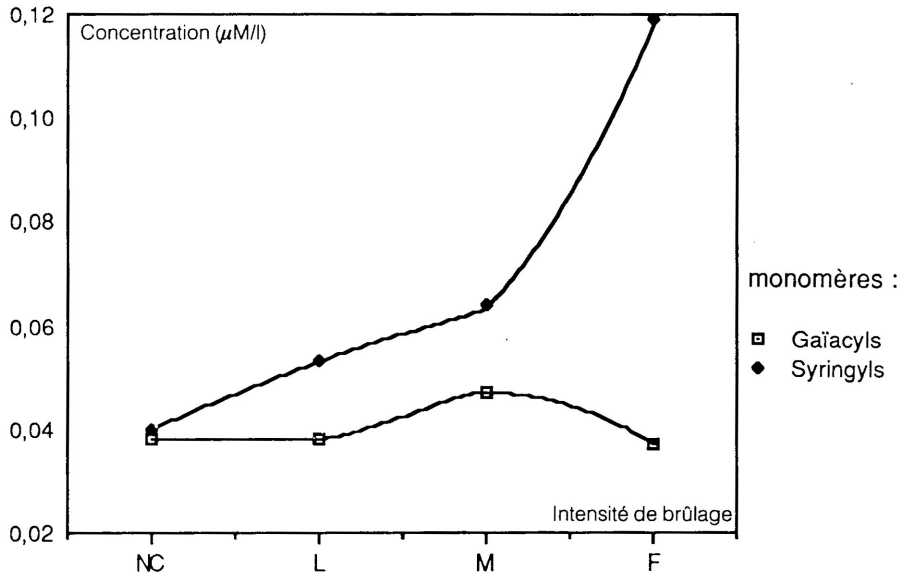


Fig. 6. — Évolution des monomères gaïacyles (G) et syringyle (S) des aldéhydes phénols en fonction de l'intensité de brûlage du bois de chêne (épaisseur 0-2 mm).

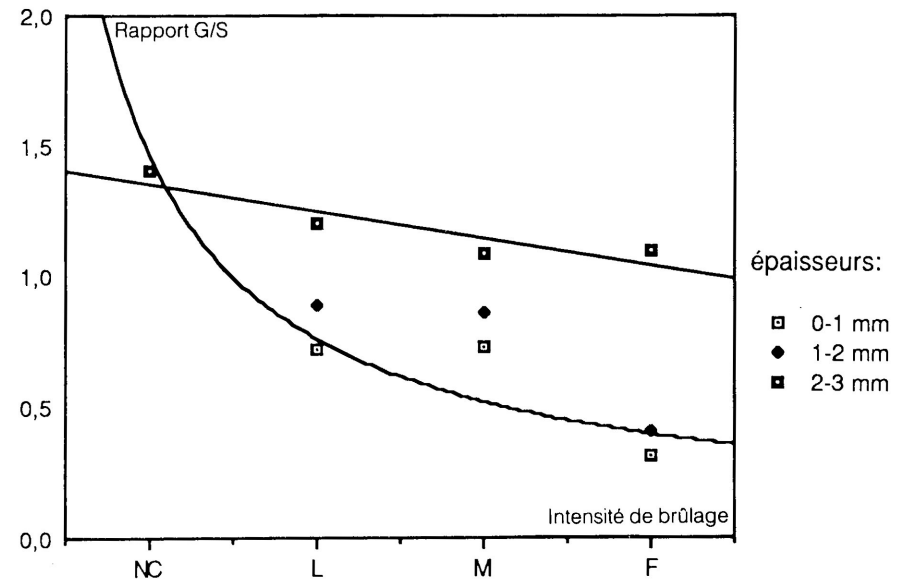


Fig. 7. — Évolution du rapport G/S des aldéhydes phénols en fonction de l'intensité de brûlage du bois de chêne.

l'intensité de brûlage jusqu'en chauffe forte (Tableau VIII). Au-delà, il y aura évidemment une thermodégradation brutale.

TABLEAU VII

Incidence du brûlage sur la formation de phényls cétones.

(brûlage à la tonnellerie).

MOLÉCULES (μg/l)	NON CHAUFFÉ	INTENSITÉ DE BRÛLAGE								
		Légère			Moyenne			Forte		
		L1	L2	L3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
Acétovanillone	tr.	tr.	0	0	149	32	0	256	59	2
Propiovanillone	0	tr.	0	0	115	244	52	147	159	131
Butyrovanillone	0	tr.	0	0	353	57	72	664	386	139
Σ Phényl cétones	0	0	0	0	617	333	124	1067	604	272
Σ Globale (0 à 3 mm)	0	0			358			648		

tr. : traces

A la vue de ces premiers résulats, il semble que acétovanillone et propiovanillone proviennent pour une grande partie de la dégradation de la butyrovanillone (structure phényl butane : (hydroxy-4-méthoxy-3-phényl)-butanone). L'ensemble de ces observations laisse penser que les phényl cétones ne dérivent pas de la thermolyse de la lignine, qui est un polymère d'unités phénylpropanes, mais plutôt de celle des lignanes.

Le terme générique de lignanes est attribué à des produits caractérisés par un squelette β-γ-dibenzyl-butane (HATWAY, 1962). La fraction lignine soluble en milieu organique neutre, ou lignine de BRAUNS, ne serait en fait qu'un polylignane (MONTIES, 1987). Les résultats de SEIKEL et *al.*, (1971) établissent la présence de lignanes dans le bois de chêne : lyonirésinol et son xyloside ainsi que syringarésinol. Ces composés peuvent rester à l'état d'oligomères (SAKAKIBARA et *al.*, 1987) ce qui peut influencer leur cinétique de dégradation en fonction de l'intensité de brûlage (moindre sensibilité à une condensation thermo-induite).

Le rôle organoleptique de ces molécules est relativement faible (seuils de perception olfactive de l'acétovanillone [50 % de confiance] = 3 mg/l dans l'eau, 15 mg/l dans une solution hydroalcoolique modèle). Dans les eaux-de-vie, une transformation des vanillones en vanilline a été mise en évidence (NISHIMURA et *al.*, 1983), mais cette réaction est très vraisemblablement inexistante dans le cas des vins du fait de conditions physico-chimiques différentes.

III — DÉGRADATION THERMIQUE DES LIPIDES

Les isomères *cis* et *trans* de la β-méthyl-γ-octalactone (MO-lactone), esters de l'acide méthyl-3-hydroxy-4-octanoïque, ont été identifiés pour la première fois dans les

whiskies (SUOMALANEIN et NYKANEN, 1970). La MO-lactone est naturellement présente chez certaines espèces du genre *Quercus*. (MASUDA et NISHIMURA, 1971). Le chêne américain *Quercus alba* apparaît plus riche en cette substance que les chênes européens (OTSUKA et *al.*, 1974). Parmi les chênes exploités en France pour la tonnellerie, le chêne sessille *Quercus sessilis* est beaucoup plus riche que le chêne pédonculé *Quercus pedunculata* qui n'en recèle que peu ou pas (CHATONNET, 1989). Pour une même origine botanique, l'origine géographique peut influencer ces concentrations (CHATONNET, 1989) de même que le temps de séchage du bois (MAGA, 1989).

TABLEAU VIII

Incidence du brûlage sur la formation de β-méthyl-γ-octalactone.

(Brûlage à la tonnellerie).

MOLÉCULES (mg/l)	NON CHAUFFÉ	INTENSITÉ DE BRÛLAGE								
		Légère			Moyenne			Forte		
		L1	L2	L3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
Trans méthyl-octalactone	0,16	0,09	0,16	0,09	0,06	0,13	0,13	0,07	0,2	0,16
Cis méthyl-octalactone	0,64	0,45	0,64	0,61	0,7	1,75	1,68	0,76	1,8	2,2
Cis + trans méthyl-octalactone	0,8	0,54	0,8	0,7	0,76	1,88	1,81	0,83	2	2,36
Rapport cis/trans	4	5	4	6,8	11,7	13,5	12,9	10,9	9	13,7
Σ Globale (0 à 3 mm)	0,8	0,68			1,48			1,73		

TABLEAU IX

Incidence de l'intensité de brûlage sur la formation de β-méthyl-γ-octalactone.

(Expérience conduite au laboratoire).

	MOLÉCULES (mg/l)		
	trans méthyl-octalactone	cis méthyl-octalactone	cis + trans méthyl-octalactone
Non chauffé	0,265	0,04	0,305
Chauffe légère	0,18	0,02	0,2
Chauffe moyenne	0,44	0,66	1,1
Chauffe forte	0,2	1,22	1,42
Chauffe très forte	0	0	0

L'analyse des macérations de bois de chêne brûlé révèle une formation de MO-lactones jusqu'à une certaine intensité de brûlage (Tableau VIII). L'isomère *cis*, déjà prépondérant dans le bois non brûlé, est également majoritaire dans le bois chauffé.

Au-delà de 15 minutes de brûlage en chauffe fermée (chauffe très forte), il se produit une disparition presque totale de la MO-lactone dans la couche 0-3 mm (Tableau IX). L'expérience répétée plusieurs fois confirme l'effet du chauffage sur la formation de MO-lactones mais des différences quantitatives notables peuvent apparaître en fonction des bois.

Ces résultats corroborent ceux de MAGA (1989) et sont en accord avec certaines observations non interprétées de NOMDEDEU et *al.*, (1988). Des données contradictoires ont pu être fournies (MARSAL et SARRE, 1987 ; CHATONNET, 1989). Elles sont très vraisemblablement imputables à une intensité de brûlage trop forte qui aboutit dans tous les cas à la destruction thermique des lactones, ou bien à une nature particulière des bois soumis à l'expérimentation.

La formation de MO-lactones au cours du chauffage peut provenir de l'oxydation thermique d'acides gras selon le mécanisme décrit par WATANABE et SATO (1971). Des γ-lactones résultant de la dégradation thermique des lipides ont déjà été identifiées dans de nombreux produits oléagineux (GROSH, 1982). Dans le cas du bois de chêne, la nature exacte des lipides reste à préciser, mais on peut également imaginer une synthèse de MO-lactones à partir de l'acide méthyl-3-(dihydroxy-3,4-méthoxy-5-benzo)-octanoïque, décrit comme précurseur de MO-lactones par OTSUKA et *al.*, (1980).

Les isomères de la MO-lactone possèdent un seuil de perception assez bas. Leur participation à l'arôme des eaux-de-vie (OTSUKA et *al.*, 1974 ; SALO et *al.*, 1976) et des vins élevés en fûts de chêne (BOIDRON et *al.*, 1989) est souvent importante.

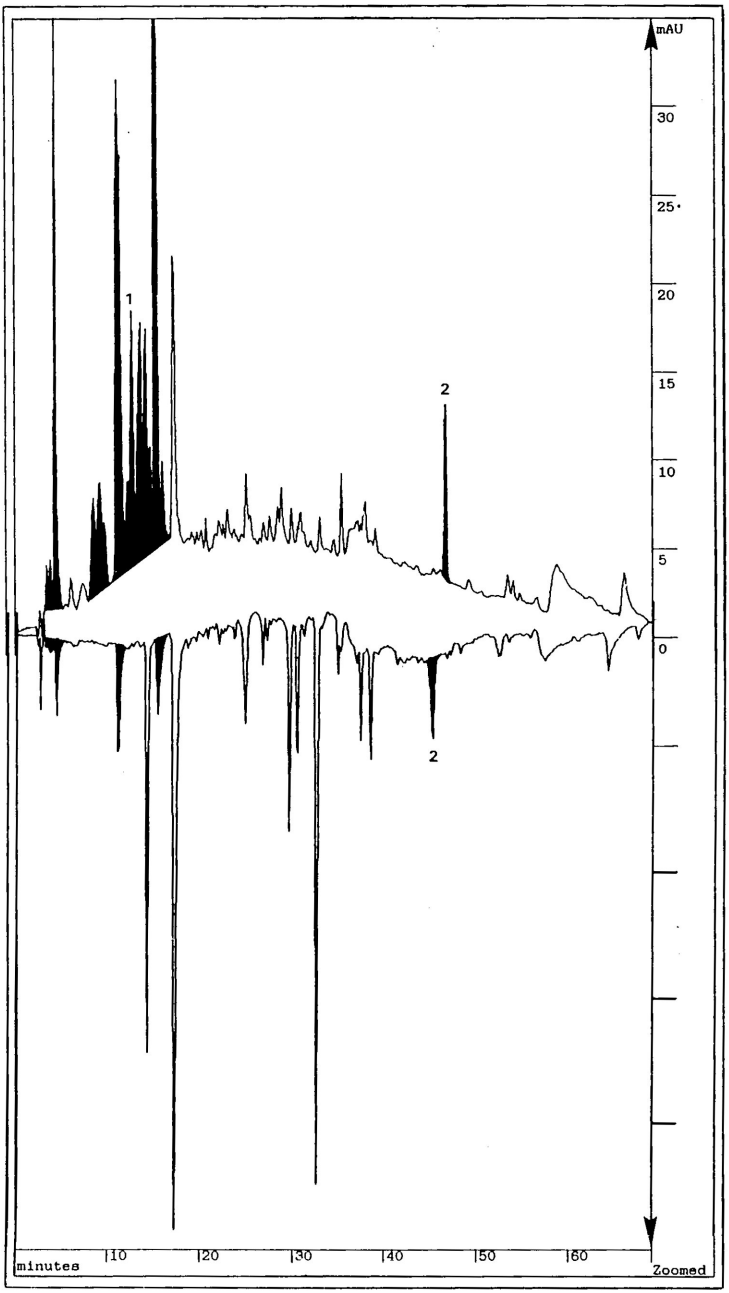
Nos résultats ont été obtenus pour un type de chêne (*Q. sessilis,* séché naturellement) et dans des conditions d'extractions modélisées. Il reste maintenant à vérifier ces observations pour différents types de bois, dans les conditions de vinification et d'élevage des vins.

IV — DÉGRADATION THERMIQUE DES TANINS HYDROLYSABLES

Les tanins de chêne s'accumulent dans le bois de cœur sous forme d'esters d'acide gallique et d'acide ellagique avec le glucose. Dans le cas des chênes sessile et pédonculé, les polyphénols du bois sont essentiellement des ellagitanins (SCALBERT et *al.*, 1987). Certaines de ces substances sont retrouvées dans les vins élevés en fûts de chêne (MOUTOUNET et *al.*, 1989). Ils peuvent alors participer à certaines réactions d'oxydo-réduction (LABORDE, 1987 ; GLORIES, 1987) et aux sensations astringentes et tanniques lors de la dégustation.

Le brûlage induit une thermodégradation des polyphénols du bois (Tableau X). D'abord lente en chauffe légère, elle s'accélère et devient importante en chauffe forte.

Les différentes méthodes de dosages des tanins utilisées produisent des résultats comparables. Mais, dans la détermination par absorption à 280 nm interviennent assez fortement les aldéhydes furaniques et les aldéhydes phénols. L'analyse par chromatographie liquide haute pression montre nettement (Figure 8) l'influence du



1 : acide gallique; 2 : acide ellagique; ■ : tanins hydrolysables.

Fig. 8. — Évolution des tanins hydrolysables du bois de chêne en fonction de l'intensité de brûlage.

chauffage sur la dégradation des tanins hydrolysables (pics identifiés par réaction de BATE-SMITH positive, et disparaissant après hydrolyse acide sous azote). Les acides gallique et ellagique n'augmentent pas en proportion. On ne peut donc pas considérer une conversion stœchiométrique en acides phénols élémentaires. Il faut néanmoins noter que l'acide gallique (acide trihydroxy-3,4,5-benzoïque) est une molécule sensible à l'oxydation et que l'acide ellagique est très peu soluble dans l'eau.

TABLEAU X

Incidence du brûlage sur les polyphénols extractibles du bois.

(Brûlage à la tonnellerie).

COMPOSÉS PHÉNOLIQUES	NON CHAUFFÉ	INTENSITÉ DE BRÛLAGE								
		Légère			Moyenne			Forte		
		L1	L2	L3	M1	M2	M3	F1	F2	F3
DO. 280	17,5	15,5	18,8	17,4	15,7	16,5	13,6	12,5	13	13,5
IFC*	17,6	13,6	17,6	17,6	15	14	14	12	13	13,5
Ellagitannins (mg/l HHDP-G**)	333	298	253	250	174	209	208	57	107	138
Acide gallique (mg/l)	20	4	10	17	0	9,5	20	0	1	5
Acide ellagique (mg/l)	21	15	18	21	8	24	9,5	11	12	18

* : Indice de Folin-Cioccalteu

** : équivalent hexahydroxy-diphényle-4,6-glucose.

Au-delà d'une chauffe moyenne, c'est-à-dire lorsque la température dépasse 100° C à 3 mm de profondeur, le brûlage entraîne une réduction significative du contenu polyphénolique du bois. Des conséquences organoleptiques et physico-chimiques sont envisageables.

CONCLUSION

Les opérations de brûlage sont une étape très importante de la fabrication d'un fût. Elles permettent de modifier la composition chimique de la couche superficielle des douelles (0-3 mm) qui est particulièrement exposée à la chaleur.

Les produits de thermodégradation du bois varient qualitativement et quantitativement en fonction de l'intensité de brûlage. Les aldéhydes furaniques qui proviennent de la dégradation thermique des polysaccharides jouent dans les vins un rôle organoleptique négligeable. L'acide acétique dérivé des xylanes s'ajoute à celui déjà présent dans le vin mais l'augmentation reste peu importante. La dégradation de la lignine produit plusieurs phénols volatils odorants (gaïacol, méthyl-4-gaïacol, eugénol, syringol). Chaque phénol considéré isolément joue un rôle organoleptique faible mais leur intervention s'additionne. Ils participent alors à une odeur complexe fumée et épicée facilement perçue dans les vins élevés en fûts neufs. Les aldéhydes phénols proviennent également de la lignine. Dans les vins, seule la vanilline joue un rôle important. Les

phényl cétones sont formées à partir de la chauffe moyenne et présentent un maximum en chauffe forte. Elles jouent un rôle aromatique faible mais il pourrait venir renforcer celui de la vaniline. Les isomères de la β-méthyl-γ-octalactone sont déjà présents dans le bois de chêne non brûlé mais on observe une formation supplémentaire lors du chauffage. Au-delà de la chauffe forte, ces composés sont totalement détruits. Enfin, les tannins du bois sont fortement dégradés à partir de 10 minutes de brûlage. L'évolution des composés issus du brûlage et de leurs conséquences organoleptiques dans les conditions particulières du vin doit faire l'objet d'une étude particulière.

En résumé, la chauffe légère induit de faibles modifications alors que la chauffe moyenne, correspondant à environ 10 minutes de brûlage en chauffe fermée, produit le plus de composés aromatiques. En chauffe forte et au-delà, les réactions de dégradation supplantent les réactions de synthèse. De plus, la structure de la lignine, précurseur de nombreux composés volatils et odoriférants, semble évoluer vers une forme plus condensée et moins réactive. La quantité de produits de thermodégradation diminue alors fortement. La structure superficielle du bois peut également être altérée par une intensité de brûlage trop forte, on peut donc s'attendre également à une modification des phénomènes d'échanges entre bois et vin.

Le système de brûlage traditionnellement utilisé en tonnellerie permet de chauffer la masse du bois tout en permettant certaines réactions de pyrolyse à sa surface. L'obturation de la coque durant les opérations de chauffe facilite l'obtention de températures nécessaires aux transformations du bois ainsi qu'une bonne homogénéité du brûlage sur toute la hauteur du fût. Les humidifications périodiques qui sont pratiquées permettent de contrôler la vitesse de chauffe, mais l'eau ainsi apportée agit également comme réactif (hydrothermolyse). L'appréciation des rôles précis de cette opération nécessite des approfondissements.

Connaissant à la fois les paramètres thermiques qui caractérisent les différentes opérations de chauffe et l'évolution des composés extractibles du bois en fonction de l'intensité de brûlage, on peut envisager une meilleure maîtrise de la technologie de fabrication des fûts. L'adaptation du niveau de chauffe des fûts aux différents types de vins devrait être facilitée.

Remerciements

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

Manuscrit reçu le 4 décembre 1989; accepté pour publication le 28 décembre 1989.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALLAN G., 1971. in *Lignins : Occurence, Formation and Reactions,* SARKANEN K. et LUDWIG L., Wiley-Intersciences Ed., New-York, 165 p.

ALLAN et MATTILA, 1971, High energy degradation, in *Lignins : Occurence, Formation and Reactions,* SARKANEN K. et LUDWIG L., 575-596, Wiley-Intersciences Ed., New-York, 165 p.

BARNOUD F., 1980. La cellulose, in *Les polymères végétaux : polymères pariétaux et alimentaires non azotés,* MONTIES B., Bordas Éd., Paris, 66-86, 345 p.

BATE-SMITH E.C., 1972. Detection and determination of ellagitannins, *Phytochemistry,* **11,** 1153-1156.

BIERMANN C.S., Mc GINNIS G. et SCHULTZ T.P., 1987. Scanning electron microscopy of mixed harwoods subjected to various pretreatment process, *J. Agric. Food Chem.,* **35,** 713-716.

BERTUCCIOLI M. et VIANI R., 1976. Red wine aroma : Identification of headspace constituents, *J. Sci. Food Agric.,* **27,** 1035-1038.

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.

BOIDRON J.N., CHATONNET P. et PONS Monique, 1988. Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins, *Conn. Vigne Vin,* **22,** 275-294.

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.

CHATONNET P., 1989. Sélection et préparation des bois destinés à l'élevage des vins de qualité, *Revue des œnologues,* **52,** 21-25.

CHATONNET P. et BOIDRON J.N., 1989. Influence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique, 1ere partie : Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie, *Conn. Vigne Vin,* **23,** 1-11.

DUBOIS P., BRULÉ G., et ILLIC M., 1971. Étude des phénols volatils de deux vins rouges, *Ann. Technol. Agric.,* **20,** 131-139.

DUBOIS P. et DEKYMPE J., 1982. Constituants volatils odorants des vins de Bourgogne élevés en fûts de chêne, *Rev. Fr. Oenol.,* **88,** 51-53.

DUBOIS P., 1989. Apport du fût de chêne neuf à l'arôme des vins, Rev. Fr. Oenol., **120,** 19-24.

FAIX O., 1976. *Das Papier,* **3,** V1-V9.

FENGEL D. et WEGENER G., 1984, in *"Wood : Chemistry, ultrastructure reactions"* 319-344, de Gruyter Ed., 613 p.

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

GLORIES Y., 1987. Phénomènes oxydatifs liés à la conservation des vins sous bois, in "Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie", numéro spécial *Conn. Vigne Vin,* 70-75.

GORING D.A.I., 1963. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose, *Pulp paper mag. Can.,* **64,** 517-527.

GROSH W., 1982. Lipid degradation products and flavour, in "Food Flavours", MORTON I.D. et MACLEOD A.J., Part. A., 325-398, Elsevier Scientic Ed., New-York, 473 p.

HATWAY D.E., 1962. The lignans, in "Wood extractives", HILLIS W.E., 159-190, Academic Press, New-York, 512 p.

HODGE J.E., 1967. Origin of flavour in foods. Nonenzymic browning reactions, in "Chemistry and physiology of flavours", SCHULTZ H.W., DAY E.A. LIBBEY L.M., AVI Publishing co., Westport, CT, 465-491.

HURREL R.F., 1982. Maillard reaction in "Food Flavours", MORTON I.D. et MAC LEOD A.J., Part. A., 399-438, Elsevier Scientic Ed., New-York, 473 p.

KATO K., 1967. Pyrolysis of cellulose. Part III. Comparative studies of volatile compounds from pyrolisates of cellulose and its related compounds, *Agr. Biol. Chem.,* **31,** 657-663.

LABORDE J.L., 1987. Contribution à l'étude des phénomènes d'oxydation dans les vins rouges. Rôle joué par l'anhydride sulfureux, Thèse de doctorat de 3e cycle, Université de Bordeaux II, 128 p.

LAPIERRE Catherine, MONTIES B., VASSAL-GONTHIER A. et DWORKIN A., 1986. Differential calorimetric study of pine and poplar lignins between 300 and 525 K. *Journal of Applied Polymer Science,* **32,** 4561-4572.

LLAUBERES Rose-Marie, 1988. Les polyssacharides sécrétés dans les vins par *Saccharomyces cerevisiae* et *Pediococcus sp.,* Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux II, N° 45, 173 p.

MAGA J.A., 1989. Formation and extraction of *cis* and *trans* β-méthyl-γ-octalactone *from Quercus alba,* in *"Distilled beverages flavour : recent developments"* PIGOTT J.R. and PATERSON A. Ed., Chichester, Ellis Horwood Ltd., 171-176.

MARSAL F. et SARRE C., 1987. Étude par chromatographie en phase gazeuse de substances volatiles issues du bois de chêne, *Conn. Vigne Vin,* **21,** 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 des vins blancs secs, *Conn. Vigne Vin,* **22,** 33-38.

MARCHE M., JOSEPH E., GOIZET A. et AUDEBERT J., 1975. Étude théorique sur le cognac et son vieillissement en fût de chêne, *Rev. Fr. Œnol.,* **57,** 1-17.

MASUDA M. et NISHIMURA K., 1971. Branched nonalactones from some *Quercus* species, *Phytochemistry,* **10,** 1401-1402.

MONTIES M., 1980. Les lignines, in *"Les polymères végétaux : polymères pariétaux et alimentaires non azotés"*, MONTIES B., Bordas Ed., Paris, 122-155, 345 p.

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

NAUDIN R., 1986. Élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne : cas des vins blancs et rouges de garde, ITV publication, 17 p.

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"*, PIGOTT J.R. Ed., Ellis Horwood, Chichester, 241-255.

NOMDEDEU L., LEAUTE R., GRANDCHAMP B., BONNICHON C., LAURICHESSE D. et TRICHET P., 1988. Brûlage des barriques de chêne et qualité des vins de Médoc, *Progrès agricole et viticole,* **105,** 505-518.

NYKANEN M. et SUOMALANEIN H., 1983. Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages, Reidel D. Publishing Co., 413 p.

OTSUKA K., ZENIBAYASHI Y., ITOH M. et TOTSUKA A., 1974. Presence and significance of diastereoisomers of β-methyl-γ-octalactone in aged distilled liquors, *Agric. Biol. Chem.,* **38,** 485-490.

OTSUKA K., SATO K., YAMASHITA T., 1980. Structure of a precursor of β-methyl-γ-octalactone, an aging flavor compound of distilled liquors, *J. Ferm. Technol.,* **58,** 395-398.

PEARL I.A., BEYER D.L., JOHNSON B. et WILKINSON S., 1957. Alkaline hydrolysis of representative hardwoods, *TAPPI,* **40,** 374-378.

PHILIPS M. et GOSS J.M., 1932. Chemistry of lignin, VII, Distillation of alkali lignin in reduced atmosphere of carbon dioxyde, *Industrial and ingeneering chemistry,* **24,** 1436-1441.

PONTALLIER P., 1981. Recherches sur les conditions d'élevage des vins rouges, Thèse de docteur-Ingénieur, Université de Bordeaux II, 100 p.

PONTALLIER P., SALAGOÏTY-AUGUSTE Marie-Hélène et RIBÉREAU-GAYON P., 1982. Intervention du bois de chêne dans l'élevage des vins rouges en barriques, *Conn. Vigne Vin,* **16,** 45-61.

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

PUECH J.L., 1987. Apport du bois de chêne au cours du vieillissement des eaux-de-vie, in *"Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie"*, numéro spécial *Conn. Vigne Vin,* 151-162.

REAZIN G.H., 1981. Chemical mechanismes of whisky maturation, *Am., J. Enol., Vitic.,* **32,** 283-289.

RIBÉREAU-GAYON P., 1970. Le dosage des composés phénoliques totaux dans les vins rouges, *Chimie anal.,* **52,** 627-631.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., RIBÉREAU-GAYON P. et SUDRAUD P., 1976. Vieillissement des vins : conservation en fûts de bois, in *"Sciences et Techniques du vin"*, 702-719, T. III, Dunod Ed., Paris, 719 p.

RIBÉREAU-GAYON P., 1982. L'élevage des grands vins rouges en fûts de chêne, *CR Académie d'agriculture de France,* 792-797.

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

SALO P., LETHONEN M. et SUOMALAINEN H., 1976. The development of flavour during ageing of alcoholic beverages, in *"Proceedings 4th Nordic Symposium : Sensory properties of foods"*, The Swedish Food Institute SIK, Göteborg, Sweden, 87-108.

SCALBERT A., MONTIES B., JANIN G. Comparaison de méthodes de dosage des tanins : application à des bois de différentes espèces, *Actes du 2e colloque Sciences et Industries du bois,* T. II, 261-268.

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

SINGLETON V.L. et ROSSI J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents, *Am. J. Enol. Vitic.,* **16,** 144-158.

SINGLETON V.L., 1974. Some aspects of wooden container as a factor in wine maturation, in *"Chemistry of wine making"*, A.C.S. series N° 137, WEBB A.D. Ed., ACS Pub. Co., 311 p.

SINGLETON V.L. et NOBLE A.C., 1976. Wine flavor and phenolic substances, A.C.J. Symposium, series 26, 47-70.

SPALT H.A., 1977, Chemical changes in wood associated with wood fiberboard manufacture, *Wood technology : chemical aspects,* 193-219.

STAHL W.H., 1973. Compilation of odor and taste treshold values data, Amer. Soc. for testing and materials, Philadelphia, PA, Data Series DS 48.

SUOMALANEIN H. et NYKANEN L., Investigations on the aroma of alcoholic beverages, *Naeringsmiddelindustrien,* **23,** 15-30.

TANASHI M., 1983. In BIERMANN C.S., Mc GINNIS G. et SCHULTZ T.P., 1987. Scanning electron microscopy of mixed harwoods subjected to various pretreatment process, *J. Agric., Food Chem.*, **35,** 713-716.

TER HEIDE R., 1982. The flavour of distilled beverages, in "*Food Flavours*", MORTON I.D. et MACLEOD A.J., Part. B., 229-336, Elsevier Scientic Ed., New-York, 473 p.

WATANABE K. et SATO, 1971. Lactones produced through thermal oxydation of higher fatty acids, *Agric. Biol. Chem.*, **35,** 278-281.

WAYMAN M. et CHUA M.S., 1979. in LAPIERRE Catherine, MONTIES B., VASSAL-GONTHIER A. et DWORKIN A., 1986. Differentiel calorimetric study of pine and poplar lignins between 300 and 525 k, *Journal of Applied Polymer Science*, **32,** 4561-4572.

YAMAMOTO A., 1961. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **35,** 824.

Summary : *The heating process is a main stage of the coopering of a quality barrel. Beyond the simple necessity of bending the staves, heating oak-wood provokes a thermodegradation of some of its compounds. The superficial parts through 3 mm of the thickness are particulary altered by the treatment.*

This research regards to the influence of the intensity of the heating of the oak wood Quercus sessilis *on some extractable compounds. In order to be close to the wines extraction conditions, the heated wood, toasted at various levels, is placed in contact with a model hydro-alcoholic solution.*

The termolysis of polysaccharides which are the main parietal components of the wood, produce big amounts of furanic aldehydes, whereas the lignin releases both volatile phenols and phenol aldehydes. The phenyl cetones identified in the heated wood seem to come from the termolysis of lignans. The concentration of β-méthyl-γ-octalactone obviously increases with the heating of the wood; at the same time the hydrolisable tanins are partially altered.

The light toast only produces slight changes. The medium toast, hold for 10 minutes of closed heating (ie approx. 200°C/392°F on the surface and 120°C/248°F at 3 mm in the thickness) corresponds to the maximum synthesis of most of the aromatic compounds considered. From and beyond the heavy toast (> 15 min of heating, temperature > 230°C/446°F on the surface, 140°C/284°F at 3 mm in the thickness) the reaction of thermodegradation, but almost probably also a modification of the lignin structure into a less reactive form, involce a decrease in the whole extractable compounds studied.