



**HAL**  
open science

# Les polysaccharides et les ellagitanins du bois de chêne : influence sur la qualité sensorielle des vins

Alexandra Le Floch

► **To cite this version:**

Alexandra Le Floch. Les polysaccharides et les ellagitanins du bois de chêne : influence sur la qualité sensorielle des vins. Sciences et techniques de l'agriculture. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0369 . tel-01552623

**HAL Id: tel-01552623**

**<https://theses.hal.science/tel-01552623>**

Submitted on 3 Jul 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**DOCTEUR DE**

**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

Ecole Doctorale des Sciences de la Vie et de la Santé

Spécialité : Œnologie

Par Alexandra LE FLOCH

**LES POLYSACCHARIDES ET LES ELLAGITANINS DU BOIS  
DE CHENE : INFLUENCE SUR LA QUALITE SENSORIELLE  
DES VINS**

Sous la direction de : Pierre-Louis TEISSEDRE

*Présentée et soutenue le 16 décembre 2015*

Membres du jury :

M. CHARRIER Bertrand, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour  
M. ZAMORA MARIN Fernando, Professeur, Faculté d'Œnologie de Tarragone  
M. RICARDO DA SILVA Jorge, Professeur, Université Technique de Lisbonne  
M. JOURDES Michael, Maître de conférences, Université de Bordeaux  
M. TEISSEDRE Pierre-Louis, Professeur, Université de Bordeaux

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de Thèse



# LES POLYSACCHARIDES ET LES ELLAGITANINS DU BOIS DE CHENE : INFLUENCE SUR LA QUALITE SENSORIELLE DES VINS

## Résumé

Il est généralement admis que la qualité des vins et des eaux de vie dépend de leur vieillissement au contact du bois de chêne. La sélection du bois de chêne et sa maturation constituent des étapes essentielles dans la fabrication de barriques. Compte tenu des nombreux facteurs impliqués dans le choix de la matière première et dans la phase de séchage naturel du bois de chêne, il est très complexe de déterminer l'impact de la durée de séchage et l'incidence des facteurs de sélection combinés.

Nous avons pu mettre en œuvre un plan d'essai qui nous a permis d'étudier l'évolution de la composition chimique du bois de chêne pour quatre stades de séchage : bois frais, 12 mois, 18 mois et 24 mois. Pour ce plan d'essai, l'échantillonnage a été réalisé en prenant en compte 3 facteurs de sélection d'intérêt en tonnellerie : l'âge du bois, le type de grain et la classe d'Indice Polyphénolique mesurée par Oakscan®. En plus de la partie extractible (~10%), trois polymères constituent la majeure partie (~90%) du bois de chêne : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ces composés sont susceptibles de subir des hydrolyses ou des réactions chimiques au cours des différents processus de tonnellerie et notamment lors de la chauffe, libérant ainsi des composés aromatiques ou certains précurseurs aromatiques ayant un véritable intérêt sensoriel pour le vin vieilli en fût ou en contact avec du bois de chêne. Aucune étude n'a, à ce jour, montré un lien entre les proportions de ces composés dans le bois de chêne et l'impact au niveau chimique et organoleptique dans des vins élevés au contact de bois de chêne.

Nous avons pu montrer que leurs proportions évoluent de façon significative au cours du séchage du bois de chêne et nos résultats soulignent l'incidence des différents facteurs de sélection. Respectivement, les proportions en composés extractibles, lignines, hémicelluloses et cellulose apparaissent majoritaires aux stades bois frais, 12 mois, 18 mois et 24 mois de séchage.

La mise en place d'un plan d'essai sur un vin de Merlot à partir d'un deuxième échantillonnage de bois de chêne, selon les mêmes modalités que le plan d'essai sur bois, nous a permis d'évaluer l'impact du temps de séchage du bois sur la composition chimique d'un vin élevé au contact de morceaux de bois de chêne. Les résultats ont montré entre autres une baisse de près de 8% de teneur en ellagitanins moléculaires du vin entre les modalités 12 et 24 mois de séchage mais aussi des impacts sur les concentrations en composés volatiles du vin : les aldéhydes furaniques sont corrélés positivement à des temps de séchage longs (18 et 24 mois), tandis que les aldéhydes phénoliques le sont avec un temps de maturation plus court (12 mois). Nos résultats soulignent aussi l'influence des facteurs de sélection sur la composition chimique du vin.

Sur le même vin de Merlot, la réalisation d'analyses sensorielles a mis en évidence des différences significatives perçues par notre panel entre les modalités de séchage 12 et 24 mois, tandis que les modalités 18 et 24 mois n'ont pas été distinguées lors de tests triangulaires. Des profils sensoriels ont également été établis pour tenter d'associer les différences perçues à un ou plusieurs descripteurs. Pour cette épreuve les résultats soulignent la difficulté pour notre panel de dégustateurs de s'accorder sur l'existence d'une différence globale et significative entre les modalités 12 et 24 mois. Cependant ils contribuent à expliquer les différences mises en évidence lors des tests triangulaires pour certaines modalités de séchage pour les descripteurs grillé/fumé, amertume, astringence, rondeur en bouche et perception sucrée.

Mots clés : polysaccharides, ellagitanins, bois de chêne, séchage, vin rouge, analyses sensorielles

## OAK WOOD POLYSACCHARIDES AND ELLAGITANNINS: THE IMPACT ON SENSORY QUALITY OF WINES

### Abstract

It is widely accepted that alcoholic beverages quality depends on their ageing in premium quality oak wood. Oak wood selection and maturation are essential steps in the course of barrel fabrication. Given the existence of many factors involved in the choice of raw material and in natural seasoning of oak wood, it is very difficult to determine the real impact of seasoning and selection factors on oak wood composition.

A sampling was done to study the evolution of oak wood chemical composition during four seasoning steps: non matured, 12 months, 18 months and 24 months. For this sampling, three selection factors were taken into account: age, grain type and the Polyphenolic Index measured by Oakscan®.

Besides extractables (~10%), three polymers constitute the main part of oak wood: cellulose, hemicelluloses and lignins. These compounds may undergo hydrolysis or chemical reactions during cooperage processes, especially during heat treatment, which release some aromatic compounds or aromatic precursors having a genuine sensorial interest on wine aged in barrel or in contact with oak products. To date, no studies revealed a link between the proportions of these compounds in oak wood and the chemical and sensorial impact in wines ageing with oak wood.

Our study showed that the proportions of these compounds evolved significantly during oak wood seasoning and the results highlighted the impact of selection factors. Respectively, extractables, lignins, hemicelluloses and cellulose proportions were mostly for non matured, 12 months, 18 months and 24 seasoning months.

The development of a test plan with a Merlot wine from a second oak wood sampling, using similar modalities as the previous test plan allowed the evaluation of oak wood seasoning impact on the chemical composition of a wine ageing with oak wood pieces. Results showed a lowering of 8% in ellagitannins content of wine between 12 and 24 months modalities. An impact on volatile composition in wine has also been established: furanic aldehydes were positively correlated with a long maturation time (18 and 24 months), whereas phenolic aldehydes were positively correlated with a shorter seasoning time (12 months). Our results highlighted also the impact of selection factors on wine chemical composition.

Sensorial analysis on this Merlot wine led to significant differences detected by the panel between 12 and 24 seasoning modalities, but not between 18 and 24 months modalities with triangular tests. Sensorial profiles were also established to attempt to associate the differences detected to one or more descriptors. For this test, results highlighted the difficulty for the panel to make a significant difference between 12 and 24 months modalities. However they contribute to explain the differences demonstrated with triangular tests for some seasoning modalities: toasted, bitterness, astringency, roundness and sweet perception.

Keywords: polysaccharides, ellagitannins, oak wood, seasoning, red wine, sensory analysis

---

**Unité de recherche**

[Unité d'œnologie, EA 4577, 210 chemin de Leysotte – 33882 Villenave d'Ornon]

## REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Pierre-Louis Teissedre, Professeur à l'Institut des Sciences de la Vigne et du Vin (I.S.V.V.) et directeur du laboratoire de Chimie Appliquée. Je le remercie vivement de m'avoir confié ce sujet et de m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, son soutien et ses nombreux conseils avisés.

J'ai été très honorée de la présence des membres du jury de ma thèse, les Professeurs Jorge Ricardo-da-Silva (université technique de Lisbonne), Fernando Zamora Marin (Faculté d'œnologie de Tarragone) ainsi que Bertrand Charrier (Université de Pau et des Pays de l'Adour), président du jury. Je les remercie d'avoir accepté notre invitation malgré la distance. Au même titre je remercie Mr Michael Jourdes, maître de conférences à l'ISVV d'avoir fait partie de ce jury. Je le remercie particulièrement, et aussi en qualité de collègue au sein du laboratoire. Merci à lui pour tous les conseils qu'il a pu me donner.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien financier de la tonnellerie Radoux. Je remercie Messieurs Liagre, Christian et Romain, qui se sont succédé à la direction de la tonnellerie durant mes années de thèse. Merci à tout le personnel de la tonnellerie que j'ai eu l'occasion de rencontrer. Mr Nicolas Chauvin, pour son aide lors de la campagne de prélèvement, Jean-Marie, merci pour ton aide précieuse lors des prélèvements. Merci aux commerciaux pour les séries de dégustation auxquelles ils ont participé.

Mon lien avec la tonnellerie Radoux au cours de ma thèse s'est entretenu avec deux personnes en particulier. Mr Nicolas Mourey, Responsable Recherche et Développement ainsi que Mr Giordanengo Thomas, Ingénieur Recherche et Développement. Je leur dédie ici toute ma reconnaissance. Leur aide m'a été précieuse, merci à eux pour leur présence, leur nombreux conseils et tout le savoir qu'ils m'ont transmis. Tant sur le plan humain que professionnel.

Côté bois je dois une partie de ce travail au laboratoire de Mr Jean-Paul Charpentier, ingénieur de recherche à l'INRA d'Orléans. Merci à toute l'équipe, en particulier à Kévin, de m'avoir accueillie dans la bonne humeur, mais aussi de m'avoir transmis autant de leur savoir-faire. Merci aussi pour le travail de préparation des échantillons qu'ils ont accompli, toujours en temps et en heure.

Côté vin j'adresse mes remerciements à Mr Philippe Gauthier, œnologue au domaine expérimental de Cazes. La mise en place et le suivi du plan d'essai se sont déroulés parfaitement grâce à son professionnalisme.

Côté dégustation je remercie toutes les personnes qui ont participé aux séances d'analyses sensorielles. Leur implication et leur assiduité nous ont permis de mener à bien ce projet.

Traiter un aussi grand nombre d'échantillons aurait été irréalisable sans l'aide des étudiants stagiaires qui m'ont prêté main forte. Merci infiniment à Tobias et Elena pour tout leur travail, je ne les remercierai jamais assez. En dehors de leur motivation et leur implication dans ce travail ce sont des personnes drôles et généreuses que j'ai eu la chance de rencontrer.

Au cours de ces trois années j'ai eu la chance de travailler aux côtés de collègues avec qui il était toujours très agréable d'échanger dans les moments les plus heureux comme les plus difficiles. Je ne pourrai pas tous les citer tant ils sont nombreux, mais j'adresse un remerciement très chaleureux à ces personnes qui m'ont permis de travailler dans cette ambiance particulière de bonne humeur au quotidien. Magali, Yulie, Lucile, et tous ceux avec qui j'ai pu obtenir conseils et réconfort.

J'adresse évidemment un immense merci aux membres du laboratoire pour leur présence, leur aide et leur soutien. Très particulièrement merci à mes collègues qui sont devenus de vrais amis...

Isabelle et Kléopatra, mes partenaires de sport !! Je vous suis infiniment reconnaissante pour m'avoir tiré vers le haut. Partager votre bureau a été un vrai bonheur et une grande chance, tant au niveau professionnel que personnel. Merci pour cette amitié si particulière... De la même façon, un grand merci à ma Reyes, pour tous ses très bons conseils et son efficacité. J'ai eu la chance d'évoluer auprès d'un soutien à mon niveau, Liming, nous nous sommes suivies de près pendant ces trois années, je suis très fière de toi, et très heureuse de t'avoir comme amie également. Merci pour ta présence. Julien je te dois aussi un immense merci pour ton écoute, tes conseils et ta patience, tu m'as apporté de précieux renseignements, tu as été un peu le parrain de ma thèse, surtout au début...

Pour finir j'adresse un profond remerciement à toute ma famille ainsi qu'à mes amis proches « non-ISVV ». Merci à celui qui m'a accompagné de près jusqu'au bout, Pierre-Jean, merci pour ton soutien particulier et ta disponibilité.

Enfin je me dois de dédier ce travail à ma petite Jeanne, qui a aussi, d'une certaine manière, accompagné de près les derniers mois de rédaction



Merci!

# **PUBLICATIONS INTERNATIONALES DES TRAVAUX DE THESE ET AUTRES PUBLICATIONS**

## **Chapitres d'ouvrage**

Ky I., **Le Floch A.**, Zeng L., Pechamat L., Jourdes M., Teissedre P. L. Tannins. In *Encyclopedia of Food and Health*, Caballero B., Finglas P. M., Toldrá F., Eds. Academic Press: Oxford, **2016**; pp 247-255.

## **Articles scientifiques**

**Le Floch A.**, Jourdes M.; Teissedre P. L. Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: composition, interest, assays: a review. *Carbohydrate Research*, **2015**, 417, 94-102.

Chira K., Zeng L., **Le Floch A.**, Péchamat, L., Jourdes, M., Teissedre P. L. Compositional and sensory characterization of grape proanthocyanidins and oak wood ellagitannin. *Tetrahedron* **2015**, 71, (20), 2999-3006.

Michel J., Jourdes M., **Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Teissedre P. L. Influence of wood barrels classified by NIRS on the ellagitannin content/composition and on the organoleptic properties of wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2013**, 61, (46), 11109–11118.



# COMMUNICATIONS AU COURS DE CONGRES INTERNATIONAUX

## Communications internationales orales

**Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Jourdes M. and Teissedre P. L. Polysaccharides and lignin composition in oak wood used in cooperage. *10<sup>e</sup> Symposium International d'Œnologie de Bordeaux*, Bordeaux, France, 29 Juin-01 Juillet, **2015**.

**Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Jourdes M. and Teissedre P. L. Study of polysaccharides and oligosaccharides composition in oak wood used in cooperage. *8<sup>ème</sup> In Vino Analytica Scientia Symposium*, Reims, France, 02 Juin-05 Juillet, **2013**.

## Communications internationales affichées

**Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Jourdes M. and Teissedre P. L. Polysaccharides and lignin composition in oak wood used in cooperage. *9<sup>th</sup> In Vino Analytica Scientia Symposium*, Trento, Italy, 14-17 Juillet, **2015**.

**Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Jourdes M. and Teissedre P. L. Polysaccharides and lignin composition in oak wood used in cooperage. *38<sup>th</sup> World Congress of Vine and Wine (OIV congress)*, Mainz, Allemagne, 05-10 Juillet, **2015**.

**Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Jourdes M. and Teissedre P. L. Polysaccharides and lignin composition in oak wood used in cooperage. *10<sup>e</sup> Symposium International d'Œnologie de Bordeaux*, Bordeaux, France, 29 Juin-01 Juillet, **2015**.

**Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Jourdes M. and Teissedre P. L. Study of polysaccharides and oligosaccharides composition in oak wood used in cooperage. *37<sup>th</sup> World Congress of Vine and Wine (OIV congress)*, Mendoza, Argentine, 09-14 Novembre, **2014**.

**Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Jourdes M. and Teissedre P. L., Study of polysaccharides and oligosaccharides composition in oak wood used in cooperage. *Macrowine*, Stellenbosch, Afrique du Sud, 7-10 Septembre, **2014**.

**Le Floch A.**, Giordanengo T., Mourey N., Jourdes M. and Teissedre P. L. Etude de la composition en polysaccharides et oligosaccharides du bois de chêne utilise en tonnellerie. *Conférence internationale Wine Active Compounds*, Beaune, France, 26-28 Mars, **2014**.

# TABLE DES MATIERES

<b>LISTE DES ABBREVIATIONS .....</b>	<b>I</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>III</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>IX</b>
<b>CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>4</b>
1.1 Le bois de chêne en œnologie.....	4
1.1.1 Historique .....	4
1.1.2 Procédés de tonnellerie.....	4
1.1.2.1 Sélection des bois.....	5
Espèce et origine géographique .....	5
Anatomie du bois de chêne.....	8
Sélection des bois et des grumes .....	10
1.1.2.2 Fabrication des barriques .....	11
Fabrication des merrains.....	11
Maturation des bois : véritable étape d’affinage .....	12
Montage de la coque.....	14
Cintrage et chauffe aromatique.....	16
Montage des fonds ou fonçage .....	19
Finitions, contrôle d’étanchéité et échaudage.....	20
1.1.2.3 Un outil de sélection proche infrarouge : Oakscan®.....	20
Principe de fonctionnement .....	21
Utilisation sur le bois destiné à l’œnologie ; Oakscan®.....	26
Etalonnage .....	27
Etude des répercussions sur la chimie du vin et les qualités organoleptiques.....	28
1.1.3 Composition chimique du bois de chêne.....	29
1.1.3.1 Les composés macromoléculaires.....	30

La cellulose.....	30
Les hémicelluloses.....	31
Les lignines.....	32
1.1.3.2    Les composés à faible poids moléculaire.....	34
Les composés organiques extractibles.....	35
1.2    Les composés phénoliques du vin .....	41
1.2.1    Les composés non-flavonoïdes .....	42
1.2.1.1    Les acides benzoïques.....	43
1.2.1.2    Les acides hydroxycinnamiques .....	43
1.2.1.3    Les stilbènes.....	44
1.2.2    Les composés flavonoïdes.....	45
1.2.2.1    Les anthocyanes .....	46
1.2.2.2    Les tanins condensés.....	49
1.2.2.3    Nature colloïdale du vin : rôle des tanins condensés .....	51
Interaction entre tanins et polysaccharides du vin.....	52
<b>CHAPITRE 2    MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>57</b>
2.1    Modalités des plans d’essais.....	57
2.2    Localisation du site de maturation des bois.....	57
2.3    Procédure d’échantillonnage du bois pour le plan d’essai chimique bois.....	59
2.3.1    Choix des facteurs de sélection .....	59
2.3.2    Sélection des bois pour l’essai .....	62
2.3.3    Prélèvement des transects.....	63
2.4    Procédure d’échantillonnage du bois pour le plan d’essai chimique et sensoriel sur vin	65
2.4.1    Choix des facteurs de sélection .....	65
2.4.2    Sélection des bois pour l’essai .....	66
2.4.3    Prélèvements des demi-merrains.....	67

2.4.4	Mise en contact avec le vin .....	68
2.5	Analyses chimiques sur bois.....	71
2.5.1	Produits chimiques et solvants utilisés.....	71
2.5.2	Broyage .....	71
2.5.3	Préparation de l'extrait de résidu pariétal et détermination de la teneur en extractibles .....	72
2.5.4	Dosage des lignines .....	72
2.5.5	Dosage des proportions en cellulose et hémicellulose .....	73
2.5.5.1	Préparation des réactifs .....	73
2.5.5.2	Obtention de la fraction holocellulose .....	73
2.5.5.3	Obtention de la fraction $\alpha$ -cellulose.....	74
2.5.6	Dosage des sucres solubles .....	74
2.5.6.1	Extraction solide/liquide des sucres solubles.....	74
2.5.6.2	Dosage par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) couplée à un détecteur à Indice Réfractométrique (RI).....	74
2.5.7	Dosage des ellagitanins moléculaires.....	75
2.5.7.1	Extraction solide/liquide des ellagitanins moléculaires.....	75
2.5.7.2	Dosage par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) couplée à un détecteur spectroscopique Ultraviolet (UV).....	75
2.6	Analyses chimiques sur vin .....	76
2.6.1	Dosage des polyphénols totaux .....	76
2.6.2	Dosage des tanins totaux .....	77
2.6.3	Dosage des anthocyanes.....	77
2.6.4	Détermination du degré de polymérisation moyen des tanins (DPm) .....	78
2.6.4.1	Préparation des échantillons .....	79
2.6.4.2	Dosage des produits de réaction par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) et calcul du DPm.....	80
2.6.5	Dosage des ellagitanins moléculaires.....	81

2.6.5.1	Extraction sur phase solide .....	81
2.6.5.2	Analyse par Chromatographie Liquide Haute performance couplée à un détecteur de masse (MS) .....	82
2.6.6	Dosage des ellagitanins totaux .....	83
2.6.6.1	Hydrolyse acide .....	83
2.6.6.2	Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) couplée à un détecteur spectroscopique Ultraviolet (UV) et à un détecteur de masse (MS) .....	83
2.6.7	Dosage des polysaccharides totaux .....	84
2.6.7.1	Précipitation des macromolécules du milieu à l'éthanol .....	84
2.6.7.2	Dosage des sucres totaux à l'antrone .....	85
2.6.7.3	Dosage des composés aromatiques issus du bois de chêne dans le vin : méthode de quantification par Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (GC-MS) .....	85
2.6.7.4	Extraction liquide-liquide .....	85
2.6.7.5	Analyse GC-MS .....	85
2.7	Déroulement des analyses sensorielles .....	86
2.7.1	Panel .....	86
2.7.2	Environnement .....	86
2.7.3	Verres .....	87
2.8	Analyses statistiques .....	87
<b>CHAPITRE 3 INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS DE CHENE .....</b>		<b>88</b>
3.1	Caractéristiques climatiques de la zone de séchage .....	88
3.2	Rappel sur le matériel végétal utilisé .....	93
3.3	Composition chimique du bois de chêne .....	94
3.3.1	Composition chimique du bois frais .....	94
3.3.2	Evolution de la composition chimique du bois de chêne au cours de la phase de maturation des merrains .....	95

3.3.2.1	Corrélations entre les variables étudiées.....	97
3.3.2.2	Analyse en composantes principales .....	100
	Définition des axes de l'ACP .....	100
	Projection des individus sur les plans de l'ACP.....	102
3.3.3	Incidence des facteurs de sélection sur la composition du bois de chêne .....	104
3.3.3.1	Effet de l'âge du bois de chêne .....	104
3.3.3.2	Effet de la taille du grain.....	107
3.3.3.3	Effet de l'indice polyphénolique (IP) .....	109
3.3.4	Les ellagitanins moléculaires du bois de chêne en tant que principaux extractibles du bois de chêne.....	113
3.3.4.1	Incidence du temps de séchage sur les teneurs en ellagitanins.....	114
3.3.4.2	Incidence du type de grain sur les teneurs en ellagitanins .....	118
3.3.4.3	Incidence de l'indice polyphénolique sur les teneurs en ellagitanins .....	118
3.3.4.4	Incidence de la catégorie d'âge du bois sur les teneurs en ellagitanins ....	119
3.3.5	Hiérarchisation de l'importance des différents facteurs étudiés .....	120
3.4	Conclusion .....	122

## **CHAPITRE 4 DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS A LA COMPOSITION DU VIN**

<b>APRES ELEVAGE</b>	.....	<b>125</b>
4.1	Rappel sur le matériel végétal utilisé.....	125
4.1.1	Caractéristiques chimiques générales du vin .....	126
4.1.2	Analyses de la composition générale des vins .....	127
4.1.2.1	Incidence du temps de séchage sur la composition chimique générale du vin .....	129
4.1.2.2	Incidence du type de grain sur la composition chimique générale du vin	131
4.1.2.3	Incidence de la classe d'IP sur la composition chimique générale du vin	136
4.1.3	Hiérarchisation de l'importance des différents facteurs étudiés .....	139
4.1.4	Etude de la composition en polysaccharides totaux des vins.....	140
4.1.5	Etude de la composition en ellagitanins moléculaires des vins .....	143

4.1.5.1	Incidence du temps de séchage sur les teneurs en ellagitanins des vins élevés au contact de segments de bois de chêne .....	145
4.1.5.2	Incidence du type de grain sur les teneurs en ellagitanins des vins élevés au contact de segments de bois de chêne .....	145
4.1.5.3	Incidence de l'Indice Polyphénolique (IP) sur les teneurs en ellagitanins des vins élevés au contact de segments de bois de chêne.....	146
4.1.6	Analyse des composés volatils du vin au cours et après élevage au contact de segments de bois de chêne .....	149
4.1.6.1	Etude des cinétiques d'extraction des composés volatils.....	157
4.1.6.2	Corrélations entre la composition du bois de chêne et la composition en arômes du vin : cas des aldéhydes furaniques.....	159
4.1.6.3	Incidence du temps de séchage sur l'extraction des arômes lors de l'élevage	162
4.1.6.4	Incidence du type de grain sur l'extraction des arômes lors de l'élevage.	170
4.1.6.5	Incidence de la classe d'Indice Polyphénolique sur l'extraction des arômes lors de l'élevage .....	177
4.2	Conclusion .....	183

## **CHAPITRE 5 ETUDE DE L'IMPACT ORGANOLEPTIQUE DES DIFFERENTS FACTEURS**

### **D'ETUDE : ANALYSES SENSORIELLES DU VIN ..... 186**

5.1	Epreuves sensorielles : incidence du temps de séchage du bois de chêne utilisé en tonnellerie sur les caractéristiques organoleptiques d'un vin de Merlot .....	186
5.1.1	Epreuves discriminatives : tests triangulaires .....	186
5.1.1.1	Epreuves descriptives : établissement de profils sensoriels.....	188
	Entraînement du panel .....	188
	Profils sensoriels.....	189
	Analyse de la composante non volatile des vins .....	190
	Analyse de la composante volatile des vins .....	199

5.2	Epreuves sensorielles : incidence du temps de séchage selon les facteurs de sélection du bois de chêne, type de grain et classe d'Indice Polyphénolique sur les caractéristiques organoleptiques d'un vin .....	209
5.3	Epreuves sensorielles : tests hédoniques. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur les caractéristiques organoleptiques d'un vin.....	214
5.4	Conclusion .....	215





## LISTE DES ABREVIATIONS

$\lambda$	Longueur d'onde
$\mu\text{L}$	Microlitre
$\mu\text{m}$	Micromètre
$\nu$	Fréquence
ACP	Analyse en Composantes Principales
AFNOR	Association Française de Normalisation
ANOVA	Analysis of Variance (analyse de la variance)
AT	Acidité Totale
AV	Acidité Volatile
c	Célérité
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius
cm	Centimètre
CLHP	Chromatographie Liquide Haute Performance
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
Cy-3-glc	Cyanidine-3-O-glucoside
Da	Dalton
Df-3-glc	Delphinidine-3-O-glucoside
DPm	Degré de Polymérisation moyen
Do	Densité Optique
E	Energie
Extractibles	Nous entendons par « extractibles » les composés extractibles du bois de chêne
FT	Fourrier Transformée
g	Gramme
h	Heure
HCl	Acide Chlorhydrique
HHDP	Hexahydroxydiphényle
hL	Hectolitre
HMF	Hydroxyméthyl-5-furfural

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide Sulfurique
HR	Humidité Relative
IP	Indice Polyphénolique
ISVV	Institut des Sciences de la Vigne et du Vin
kg	Kilogramme
L	Litre
M-3-act	Malvidine-3-O-acétylglucoside
M-3-cm	Malvidine-3-O-(p-coumaroyl) glucoside
M-3-glc	Malvidine-3-O-glucoside
m	Mètre
MF	Méthyl-5-furfural
mg	Milligramme
min	Minute
Min	Minimale
mL	Millilitre
mm	Millimètre
Moy	Moyenne
MS	Matière sèche
NaOH	Hydroxyde de Sodium
NIRS	Near Infra Red Spectroscopy (spectroscopie proche infrarouge)
nm	Nanomètre
pH	Potentiel Hydrogène
SP	Seuil de Perception
TAV	Titre Alcoométrique Volumique
v	Vitesse
vol	Volume

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 Aires de répartition des chênes Sessile (a) et Pédonculé (b) en Europe .....	6
Figure 2. Anatomie macroscopique du bois de chêne.....	9
Figure 3 Forme de la douelle après travaux de sciage.....	15
Figure 4 Sélection des douelles et étape de mise en rose d'une barrique.....	16
Figure 5 Préchauffage et cintrage de la coque.....	17
Figure 6 Contrôle de l'évolution des températures au cours de la chauffe .....	18
Figure 7 Composés issus de la thermodégradation de la composante polysaccharidique du bois et de la réaction de Maillard.....	19
Figure 8 Travaux préparatoires en bout de douelle à la pose des fonds .....	20
Figure 9 Marquage et sélection des douelles classées par OakScan®.....	21
Figure 10 Spectre électromagnétique .....	22
Figure 11 Schéma d'une onde électromagnétique .....	22
Figure 12 Types de vibrations possibles des liaisons d'une molécule .....	24
Figure 13 Schéma de la réflexion diffuse.....	27
Figure 14 Structure partielle d'une molécule de cellulose [(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> ].sous la forme β-D-glucopyranose....	31
Figure 15 Structure chimique partielle de l'O-acétyle-4-O-méthyle glucuronoxylane du bois de feuillus.....	32
Figure 16 Modèle structural des glucomannanes.....	32
Figure 17 Les unités monomériques formant la lignine.....	33
Figure 18 La structure tridimensionnelle et les principaux types de liaisons intermonomères de la lignine du bois de feuillus (Fagus sylvatica) .....	34
Figure 19 Structure des huit ellagitannins présents dans le bois de chêne.....	35
Figure 20 Réactions d'hydrolyse de la vescalagine et de la castalagine.....	36
Figure 21 Structure du (+)-lyonirésinol .....	37
Figure 22 Structure des aldéhydes phénols du bois de chêne.....	38
Figure 23. Classification des composés phénoliques.....	42
Figure 24 Structure chimique des acides phénols.....	43
Figure 25 Principaux stilbènes du raisin .....	45
Figure 26 Structure chimique générale des flavonoïdes.....	46
Figure 27 Structures chimiques des anthocyanes du raisin et du vin .....	48
Figure 28 Structures des flavan-3-ols, précurseurs des procyanidines et des tanins .....	49
Figure 29 Structure de polymères d'unités flavan-3-ols.....	50
Figure 30 Localisation de l'emplacement de séchage des merrains.....	58
Figure 31 Types de grains sélectionnés .....	59
Figure 32 Représentation schématique de l'âge du bois .....	60
Figure 33 Modalités de prélèvement selon le facteur de sélection « âge ».....	61
Figure 34 Marquage des demi-billons selon le grain d'intérêt et plateau correspondant récupéré après découpe .....	62
Figure 35 Positionnement des merrains du plan d'essai « chimique » sur bois avant la phase de maturation ...	63
Figure 36 Prélèvement des échantillons pour l'analyse chimique des bois.....	65

<i>Figure 37 Sélection des plateaux, découpe des demi-merrains et répartition sur les palettes pour le séchage ...</i>	67
<i>Figure 38 Sachets de segments de bois de chêne en contact avec le vin.....</i>	69
<i>Figure 39 Principe de la réaction de phloroglucinolyse : exemple pour un dimère.....</i>	79
<i>Figure 40. Hauteur des précipitations mensuelles enregistrées sur la durée de l'étude par les stations météorologiques situées à proximité du parc de maturation .....</i>	90
<i>Figure 41. Températures minimales et maximales mensuelles enregistrées sur la durée de l'étude par la station météorologique météo France de Rosnay située à proximité du parc de maturation.....</i>	91
<i>Figure 42. Humidité relative mensuelle en % enregistrée sur la durée de l'étude par la station météorologique météo France de Rosnay, située à proximité du parc de maturation.....</i>	92
<i>Figure 43. Prélèvement des transects et broyage des échantillons par classe d'âge avant analyses chimiques..</i>	93
<i>Figure 44. Proportions moyennes des composés macromoléculaires et extractibles du bois de chêne avant séchage sur parc .....</i>	94
<i>Figure 45. Evolution des proportions des différents types de composés du bois de chêne au cours du séchage (% MS).....</i>	96
<i>Figure 46. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées au stade bois frais.....</i>	101
<i>Figure 47. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées après 12 mois de séchage .....</i>	101
<i>Figure 48. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées après 18 mois de séchage .....</i>	101
<i>Figure 49. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées après 24 mois de séchage .....</i>	102
<i>Figure 50. Représentation des individus dans les plans (1,2) (A) et (1,3) (B) de l'ACP des données centrées réduites .....</i>	103
<i>Figure 51. Proportions moyennes en extractibles des différentes catégories d'âge de bois aux quatre stades de séchage des merrains.....</i>	106
<i>Figure 52. Evolution de la différence en composés extractibles du bois de chêne (en % MS) entre la périphérie et le cœur de l'arbre aux quatre stades de séchage des merrains.....</i>	107
<i>Figure 53. Evolution de la proportion moyenne en extractibles au cours du temps de séchage et selon les trois types de grains .....</i>	109
<i>Figure 54. Evolution de la différence en composés extractibles du bois de chêne (en % MS) entre les grains moyens et blend aux quatre stades de séchage des merrains.....</i>	109
<i>Figure 55. Evolution des proportions en extractibles au cours du séchage et selon les trois classes d'Indice Polyphénolique (IP).....</i>	112
<i>Figure 56. Evolution des proportions en lignines au cours du séchage et selon les trois classes d'indice polyphénoliques .....</i>	113
<i>Figure 57. Evolution des teneurs en ellagitannins moléculaires au cours du temps de séchage des merrains ....</i>	114
<i>Figure 58. Evolution des teneurs en ellagitannins moléculaires selon le type de grain .....</i>	118
<i>Figure 59. Evolution des teneurs en ellagitannins moléculaires selon l'indice polyphénolique mesuré par Oakscan® .....</i>	119

Figure 60. Evolution des teneurs en ellagitanins moléculaires selon la catégorie d'âge du bois de chêne .....	120
Figure 61. Représentation de la proportion des différents facteurs d'intérêt pour les quatre variables étudiées lors de l'étude sur la qualité du bois de chêne utilisé en tonnellerie .....	121
Figure 62. Mise en place du plan d'essai sur vin : schéma général .....	126
Figure 63. Influence du type de grain de bois sur les teneurs en anthocyanes du vin (Merlot) après 3 mois d'élevage .....	132
Figure 64. Incidence du type de grain sur la densité apparente moyenne des lots de segments de bois de chêne au contact du vin (avant et après chauffe du bois).....	134
Figure 65. Influence du type de grain sur les teneurs en tanins totaux du vin (Merlot) après 3 mois de mise en contact avec le bois de chêne, selon les trois classes d'Indice Polyphénolique (IP) .....	136
Figure 66. Influence de la classe d'Indice Polyphénolique (IP) sur les teneurs en tanins totaux des vins après 3 mois d'élevage avec des segments de bois de chêne .....	138
Figure 67. Représentation de la proportion des différents facteurs d'intérêt pour les quatre variables étudiées lors de l'étude sur la composition du vin rouge élevé 3 mois au contact de segments de bois de chêne .....	140
Figure 68. Incidence du temps de séchage sur la composition en ellagitanins moléculaires des vins (Merlot) élevés 3 mois au contact de segments de bois de chêne.....	145
Figure 69. Influence du type de grain sur la composition en ellagitanins moléculaires des vins (Merlot) élevés 3 mois au contact de segments de bois de chêne.....	146
Figure 70. Influence de la classe d'Indice Polyphénolique (IP) sur la composition en ellagitanins moléculaires des vins (Merlot) élevés 3 mois au contact de segments de bois de chêne.....	147
Figure 71. Cinétique d'extraction des aldéhydes furaniques lors de l'élevage d'un vin de Merlot au contact de segments de bois de chêne.....	157
Figure 72. Cinétique d'extraction des aldéhydes phénoliques lors de l'élevage d'un vin de Merlot au contact de segments de bois de chêne.....	157
Figure 73. Cinétique d'extraction des phénols volatils lors de l'élevage d'un vin de Merlot au contact de segments de bois de chêne .....	158
Figure 74. Cinétique d'extraction des lactones lors de l'élevage d'un vin de Merlot au contact de segments de bois de chêne .....	158
Figure 75. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées sur bois et les arômes furfural et 5-méthylfurfural analysés sur vins.....	161
Figure 76. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les différentes structures chimiques des arômes étudiés .....	163
Figure 77. Représentation des individus dans le plan (1, 2) (A) et (1, 3) (B) de l'ACP des données centrées réduites selon trois temps de séchage .....	163
Figure 78. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon 3 temps de séchage des bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot.....	164
Figure 79. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon les temps de séchage des bois après 3 mois d'élevage.....	164
Figure 80. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon 3 temps de séchage des bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot .....	165

Figure 81. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon les temps de séchage des bois après 3 mois d'élevage.....	165
Figure 82. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon 3 temps de séchage des bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot.....	166
Figure 83. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon les temps de séchage des bois après 3 mois d'élevage.....	166
Figure 84. Evolution des teneurs en lactones des vins selon 3 temps de séchage des bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot .....	167
Figure 85. Evolution des teneurs en lactones des vins selon les temps de séchage des bois après 3 mois d'élevage .....	167
Figure 86. Analyse en composante principale de 36 échantillons selon différents temps de séchage <sup>193</sup> .....	169
Figure 87. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon 3 types de grains de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot .....	171
Figure 88. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon le type de grain des bois après 3 mois d'élevage.....	171
Figure 89. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon 3 types de grains de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot .....	172
Figure 90. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon le type de grain des bois après 3 mois d'élevage .....	172
Figure 91. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon 3 types de grains de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot .....	173
Figure 92. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon le type de grain des bois après 3 mois d'élevage.....	173
Figure 93. Evolution des teneurs en lactones des vins selon 3 types de grains de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot.....	174
Figure 94. Evolution des teneurs en lactones des vins selon le type de grain des bois après 3 mois d'élevage .	174
Figure 95. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées sur bois et les arômes furfural et 5-méthylfurfural analysés sur vins.....	178
Figure 96. Représentation des individus dans le plan (1, 2) (A) et (1, 3) (B) de l'ACP des données centrées réduites selon trois classes d'Indice Polyphénolique .....	178
Figure 97. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon 3 classes d'Indice Polyphénolique (IP) du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot .....	179
Figure 98. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique après 3 mois d'élevage.....	179
Figure 99. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique (IP) du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot.....	180
Figure 100. Evolution des teneurs phénols volatils des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique après 3 mois d'élevage.....	180
Figure 101. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon 3 classes d'Indice Polyphénolique (IP) du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot .....	181

<i>Figure 102. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique après 3 mois d'élevage.....</i>	<i>181</i>
<i>Figure 103. Evolution des teneurs en lactones des vins selon 3 classes d'Indice Polyphénolique (IP) du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot.....</i>	<i>182</i>
<i>Figure 104. Evolution des teneurs en lactones des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique après 3 mois d'élevage.....</i>	<i>182</i>
<i>Figure 105. Impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne sur la perception gustative des composés non volatils des vins élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 12 ou 24 mois sur parc.....</i>	<i>197</i>
<i>Figure 106. Impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne sur la perception gustative non volatile des vins élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 18 ou 24 mois sur parc.....</i>	<i>198</i>
<i>Figure 107. Impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne sur la perception aromatique volatile des vins de Merlot élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 12 ou 24 mois sur parc.....</i>	<i>205</i>
<i>Figure 108. Impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne sur la perception aromatique volatile des vins de Merlot élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 18 ou 24 mois sur parc.....</i>	<i>206</i>
<i>Figure 109. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain blend/IP moyen.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure 110. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain blend/IP haut.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure 111. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain fin/IP bas.....</i>	<i>211</i>
<i>Figure 112. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain fin/IP moyen.....</i>	<i>211</i>
<i>Figure 113. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain fin/IP haut.....</i>	<i>211</i>
<i>Figure 114. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain moyen/IP bas.....</i>	<i>212</i>
<i>Figure 115. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain moyen/IP moyen.....</i>	<i>212</i>
<i>Figure 116. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain moyen/IP haut.....</i>	<i>212</i>





## **LISTE DES TABLEAUX**

<i>Tableau 1. Incidence du séchage artificiel accéléré sur la composition du bois en substances aromatiques et phénoliques<sup>1</sup>.....</i>	<i>14</i>
<i>Tableau 2. Composition chimique du bois de chêne (% de bois sec) selon différentes études .....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 3. Teneurs moyennes en composés du bois de chêne et du vin retrouvées dans la littérature .....</i>	<i>54</i>
<i>Tableau 4. Répartition des échantillons prélevés en fonction des facteurs pris en compte dans l'échantillonnage (nombre de plateaux prélevés).....</i>	<i>62</i>
<i>Tableau 5. Temps de séchage correspondants à chaque prélèvement de bois.....</i>	<i>64</i>
<i>Tableau 6. Temps de séchage correspondants à chaque prélèvement de bois pour le plan d'essai chimique et sensoriel sur vin .....</i>	<i>66</i>
<i>Tableau 7. Caractéristiques viticoles du vin témoin pour le plan d'essai sur vin rouge .....</i>	<i>69</i>
<i>Tableau 8. Caractéristiques et modalités du plan d'essai sur vin de Merlot, millésime 2014.....</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 9. Gradient d'élution utilisé pour le dosage des 8 ellagitanins d'un extrait de bois.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 10. Limite de détection et de quantification de la vescalagine sur CLHP Thermo scientific Accela.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 11. Gradient d'élution pour la détermination du DPm du vin .....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 12. Composés formés lors de la phloroglucinolyse et masses moléculaires d'ionisation spécifique.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 13. Gradient d'élution utilisé pour le dosage des ellagitanins moléculaires d'un vin.....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau 14. Limites de détection et de quantification de la vescalagine, répétabilité et reproductibilité de la méthode CLHP-MS .....</i>	<i>83</i>
<i>Tableau 15. Gradient d'élution utilisé pour le dosage de l'acide ellagique d'un vin hydrolysé.....</i>	<i>84</i>
<i>Tableau 16. Répétabilité et reproductibilité de l'analyse de l'acide ellagique dans les vins hydrolysés et limites de détection et de quantification de la méthode UPLC-UV-MS .....</i>	<i>84</i>
<i>Tableau 17. Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage sur vin des composés aromatiques issus du bois de chêne .....</i>	<i>85</i>
<i>Tableau 18. Références géographiques des stations météorologiques situées à proximité du site de séchage des merrains .....</i>	<i>88</i>
<i>Tableau 19. Temps de séchages relatifs à l'étude et dates des différents prélèvements .....</i>	<i>93</i>
<i>Tableau 21. Composition moyenne en macromolécules et extractibles du bois de chêne au stade bois frais et à différents temps de séchage.....</i>	<i>94</i>
<i>Tableau 22. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les 4 variables mesurées pour 72 échantillons de bois frais.....</i>	<i>99</i>
<i>Tableau 23. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les 4 variables mesurées pour 72 échantillons de bois séchés 12 mois à l'air libre.....</i>	<i>99</i>
<i>Tableau 24. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les 4 variables mesurées pour 72 échantillons de bois séchés 18 mois à l'air libre.....</i>	<i>99</i>
<i>Tableau 25. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les 4 variables mesurées pour 72 échantillons de bois séchés 24 mois à l'air libre.....</i>	<i>99</i>
<i>Tableau 26. Effet de l'âge du bois sur la composition en extractibles et macromolécules.....</i>	<i>104</i>
<i>Tableau 27. Effet de l'âge du bois sur la composition en extractibles et macromolécules, évolution au cours du séchage.....</i>	<i>105</i>

<i>Tableau 28. Effet du type de grain sur la composition en extractibles et macromolécules .....</i>	<i>107</i>
<i>Tableau 29. Effet du type de grain sur la composition en extractibles et macromolécules, évolution au cours du séchage.....</i>	<i>108</i>
<i>Tableau 30. Effet de l'indice polyphénolique (IP) sur la composition en extractibles et macromolécules.....</i>	<i>110</i>
<i>Tableau 31. Effet de l'indice polyphénolique (IP) sur la composition en extractibles et macromolécules, évolution à différents stades de séchage.....</i>	<i>111</i>
<i>Tableau 33. Influence du temps de séchage sur les teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/g MS).....</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 34. Influence du type de grain sur les teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/g MS).....</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 35. Influence de l'indice polyphénolique sur les teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/g MS)*.....</i>	<i>117</i>
<i>Tableau 36. Influence de la catégorie d'âge du bois de chêne sur les teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/g MS)*.....</i>	<i>117</i>
<i>Tableau 37. Temps de séchage relatifs à l'étude de la composition chimique du vin et dates des différents prélèvements .....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau 36. Caractéristiques chimiques générales du vin après 3 mois d'élevage.....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 37. Composition chimique générale des vins après trois mois d'élevage au contact de segments de bois de chêne .....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau 38. Influence du temps de séchage sur la composition chimique générale du vin*.....</i>	<i>130</i>
<i>Tableau 39. Caractéristiques des bois du plan d'essai vin : densités apparentes avant et après chauffe par modalité .....</i>	<i>133</i>
<i>Tableau 40. Influence du type de grain sur la composition chimique générale du vin (Merlot) après 3 mois d'élevage avec des segments de bois de chêne.....</i>	<i>135</i>
<i>Tableau 41. Influence de la classe d'Indice Polyphénolique (IP) sur la composition chimique générale du vin (Merlot) après 3 mois d'élevage avec des segments de bois de chêne.....</i>	<i>137</i>
<i>Tableau 42. Concentrations en polysaccharides totaux des vins après trois mois d'élevage au contact des segments de bois de chêne .....</i>	<i>141</i>
<i>Tableau 43. Influence des facteurs de sélection sur les teneurs en polysaccharides totaux après trois mois d'élevage au contact des segments de bois de chêne .....</i>	<i>142</i>
<i>Tableau 44. Influence du temps de séchage et de la classe d'IP des bois sur les concentrations en polysaccharides totaux des vins (Merlot) élevés 3 mois au contact de segments de bois de chêne.....</i>	<i>143</i>
<i>Tableau 45. Teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/L) obtenues sur les échantillons du plan d'essai sur vin (Merlot) après 3 mois d'élevage avec des segments de bois de chêne .....</i>	<i>144</i>
<i>Tableau 46. Influence du temps de séchage sur les teneurs en ellagitanins moléculaires du vin de Merlot (exprimées en mg éq vescalagine/L) .....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 47. Influence du type de grain sur les teneurs en ellagitanins moléculaires du vin de Merlot (exprimées en mg éq vescalagine/L).....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 48. Influence de la classe d'IP sur les teneurs en ellagitanins moléculaires du vin de Merlot (exprimées en mg éq vescalagine/L).....</i>	<i>148</i>

<i>Tableau 49. Composés volatils du bois de chêne dosés dans les vins au cours de l'élevage au contact de segments de bois de chêne ; seuils de perceptions référencés dans la littérature dans le vin ou en solution modèle de vin</i>	150
<i>Tableau 50. Résultats des analyses de teneurs en composés volatils clés de l'arôme boisé sur les vins élevés au contact des segments de bois de chêne.</i>	151
<i>Tableau 51. Proportion moyennes en extractibles et macromolécules du bois de chêne selon les modalités des cuves du plan d'essai sur vin</i>	160
<i>Tableau 52. Concentrations en composés volatils du vin (<math>\mu\text{g/L}</math>) selon différents temps de séchage du bois de chêne en contact avec le vin (Merlot) après 3 mois d'élevage.</i>	162
<i>Tableau 53. Concentrations en composés volatils du vin (<math>\mu\text{g/L}</math>) selon le type de grain du bois de chêne en contact avec le vin</i>	170
<i>Tableau 54. Concentrations en composés volatils du vin (<math>\mu\text{g/L}</math>) selon la classe d'Indice Polyphénolique du bois de chêne en contact avec le vin (Merlot).</i>	177
<i>Tableau 55. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les caractéristiques organoleptiques d'un vin de Merlot élevé avec des segments de bois de chêne</i>	187
<i>Tableau 56. Composition des solutions utilisées pour l'entraînement du panel de dégustateurs aux descripteurs boisés d'un vin rouge de Merlot.</i>	188
<i>Tableau 57. Modalités des séances pour l'établissement de profils sensoriels sur les vins de Merlot élevés au contact de segments de bois de chêne</i>	189
<i>Tableau 58. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables ellagitanins moléculaires et les descripteurs astringence et amertume mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc.</i>	191
<i>Tableau 59. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 12 mois de séchage naturel sur parc (composante non volatile pour les séances 1 à 8).</i>	192
<i>Tableau 60. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante non volatile pour les séances 1 à 8).</i>	193
<i>Tableau 61. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 18 mois de séchage naturel sur parc (composante non volatile pour les séances 9 à 16).</i>	195
<i>Tableau 62. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante non volatile pour les séances 9 à 16).</i>	196
<i>Tableau 63. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur la perception des paramètres gustatifs non volatils des vins (Merlot) élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 12 ou 24 mois sur parc</i>	197
<i>Tableau 66. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur la perception gustative des composés non volatils des vins élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 18 ou 24 mois sur parc.</i>	198

<i>Tableau 65. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 12 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile pour les séances 1 à 8).....</i>	<i>200</i>
<i>Tableau 66. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile pour les séances 1 à 8).....</i>	<i>201</i>
<i>Tableau 67. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 18 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile pour les séances 9 à 16).....</i>	<i>203</i>
<i>Tableau 68. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile pour les séances 9 à 16).....</i>	<i>204</i>
<i>Tableau 69. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur la perception olfactive des composés volatils des vins (Merlot) élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 12 ou 24 mois sur parc .....</i>	<i>205</i>
<i>Tableau 70. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur la perception olfactive des composés volatils des vins (Merlot) élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 18 ou 24 mois sur parc .....</i>	<i>206</i>
<i>Tableau 71. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 12 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile).....</i>	<i>207</i>
<i>Tableau 72. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile).....</i>	<i>208</i>
<i>Tableau 73. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur un vin rouge de Merlot pour différentes modalités grain/Indice Polyphénolique .....</i>	<i>213</i>
<i>Tableau 74. Préférences exprimées par le panel de dégustateurs entre deux modalités de séchage, lors de tests hédoniques sur vin rouge de Merlot élevé trois mois au contact de segments de bois de chêne.....</i>	<i>214</i>
<i>Tableau 75. Proportions en extractibles, cellulose ; hémicelluloses et lignines obtenues sur les échantillons du plan d'essai sur bois de chêne* .....</i>	<i>236</i>
<i>Tableau 76. Teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimés en mg éq vescalagine/g MS) obtenus sur les échantillons du plan d'essai sur bois de chêne* .....</i>	<i>243</i>

## INTRODUCTION GENERALE

Traditionnellement, l'élevage des grands vins, depuis la vinification jusqu'à la mise en bouteille, est réalisée en fût de bois de chêne. Au départ utilisée comme un récipient facile à manipuler et pouvant servir aux expéditions, il est apparu indéniable au fil du temps que l'utilisation de barriques pouvait conduire à des effets très favorables sur l'évolution du vin et des eaux de vie. De nombreux phénomènes chimiques de nature oxydatifs et aromatiques apparaissent lors d'un élevage sous bois et interviennent sur la constitution du vin ainsi que sur ses qualités organoleptiques. Il s'agit principalement de réactions d'oxydoréduction, de la dissolution des constituants volatils et non volatils du bois. Ces phénomènes dépendent eux-mêmes de nombreux paramètres, dont la nature et les conditions de fabrication des fûts, ainsi que la température de conservation ou la teneur en éthanol des boissons alcooliques à élever.

La sélection du bois constitue le premier facteur source de variabilité dans la chaîne de production d'un fût de chêne. L'origine géographique et l'espèce interviennent beaucoup sur le contenu aromatique et polyphénolique du bois<sup>1</sup> mais de nombreuses études montrent que les qualités du bois de chêne varient non seulement en fonction de l'espèce mais aussi selon l'âge de l'arbre, la hauteur de prélèvement, l'orientation de la zone de production. En France, les tonneliers s'approvisionnent surtout à partir de quatre régions principales (Limousin, Centre, Bourgogne et Vosges). Deux espèces sont réparties de façon hétérogène dans ces régions :

Le chêne pédonculé (*Quercus robur* ou *Quercus pedunculata*) domine en Limousin ; il présente un potentiel polyphénolique important et est relativement pauvre en composés odorants.

Le chêne sessile (*Quercus petraea* ou *Quercus sessilis*) est majoritaire dans le Centre et aussi dans les Vosges. Il possède en général un potentiel aromatique important et une quantité d'ellagitanins extractibles assez faible.

La deuxième source de variabilité dans la composition de la matière première de la barrique réside dans les modalités de maturation du bois de chêne. Pour être travaillé, le bois de chêne doit acquérir un taux d'humidité en équilibre avec celui du milieu ambiant, de l'ordre de 14 à 18% dans les régions tempérées. La phase dite de séchage ou de maturation du bois s'avère donc primordiale et peut être réalisée soit par méthode naturelle, soit par méthode artificielle. En moyenne, 24 à 36 mois de séchage naturel sur parc sont nécessaires pour aboutir à des bois adaptés à l'élevage et à la bonification des vins. Il s'avère qu'au-delà des modifications physiques, la composition chimique et le profil aromatique du bois de chêne au cours du

séchage se modifient profondément. Les études réalisées sur ce sujet s'accordent pour donner une image cohérente des modifications qualitatives et quantitatives associées au séchage des merrains<sup>2, 3, 4, 5, 6</sup>. Ces approches concernent les composés dits extractibles du bois de chêne, qui représentent environ 10 à 20% de la matière du bois de chêne et qui sont directement extraits lors d'un élevage en fût.

Notre approche de recherche s'est intéressée à ce type de composés ainsi qu'aux polymères pariétaux qui forment, avec les extractibles l'intégralité de la matière bois : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ces composés macromoléculaires représentent pour leur part en moyenne 41%, 26,35% et 25,71% respectivement. La dégradation de ces chaînes de polymères lors de la chauffe libère de nombreux produits de décomposition et notamment des composés aromatiques d'intérêt<sup>1, 7</sup>. A ce jour aucune étude n'a fait le lien entre l'évolution de la composition macromoléculaire au cours du séchage du bois et la dégradation de ces composés à l'origine de molécules d'intérêt.

Les objectifs de notre travail sont :

- 1- D'apprécier l'évolution des proportions en macromolécules du bois de chêne utilisé en tonnellerie selon quatre facteurs : le temps de séchage, l'âge, le type de grain ainsi que la classe d'Indice Polyphénolique (IP) mesurée par Oakscan®.
- 2- De mesurer l'incidence des modifications sur la composition chimique d'un vin rouge élevé au contact de morceaux de bois de chêne caractérisés dans leur composition macromoléculaire en différenciant les classes : temps de séchage, type de grain, classe d'IP.
- 3- De déterminer l'impact des différents types de bois lors de l'élevage du vin rouge sur les qualités organoleptiques du vin.

La première étape de notre travail concerne la mise en place de deux larges plans d'échantillonnage visant à prélever des échantillons selon le type de grain, l'IP et la catégorie d'âge des bois et de les mettre en condition de séchage naturel sur parc. Un premier plan d'essai nous a permis d'appréhender l'évolution de la composition chimique des bois de chêne à différents temps de séchage. Le second plan d'essai suit la même cinétique de prélèvement et implique un essai d'élevage sur vin rouge au contact de différents types de bois de chêne. Les modalités de mise en place de ces plans d'essai sont exposées dans le CHAPITRE 2.

La deuxième étape a consisté à suivre l'évolution de la composition chimique des bois prélevés aux différents temps de séchage : 12 mois, 18 mois et 24 mois. Les résultats en relation avec la composition chimique du bois sont présentés dans le CHAPITRE 3.

Le plan d'essai sur vin rouge de Merlot a été mis en place dans un troisième temps avec les échantillons de bois de chêne prélevés à cet effet et usinés en segments de bois (dimensions 47\*47\*7 mm) pour une durée d'élevage de 3 mois.

La composition chimique des vins (pour lesquels les segments de bois de chêne ont été introduits) a été analysée lors de l'élevage et les résultats sont exposés dans le CHAPITRE 4.

Enfin des séances d'analyses sensorielles ont été réalisées pour évaluer l'incidence de la composition chimique du bois de chêne sur les qualités organoleptiques d'un vin de Merlot et noter de possibles modifications. Ces analyses sensorielles ont été réalisées grâce à un panel de dégustateurs entraîné de l'Institut de Recherche des Sciences de la Vigne et du Vin (I.S.V.V.) de Bordeaux. Les résultats des analyses sensorielles sont présentés dans le CHAPITRE 5.



# CHAPITRE 1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1.1 LE BOIS DE CHENE EN ŒNOLOGIE

### 1.1.1 HISTORIQUE

L'usage de la barrique en bois remonte à quelques décennies avant l'ère Chrétienne. Inventée par les celtes, elle se développe rapidement par rapport à l'amphore, qui était lourde, fragile et donnait de mauvais goûts.

Dans un premier temps utilisée pour la fermentation, le stockage et le transport des vins, les vignerons réalisent au fil du temps que le stockage du vin au contact du bois modifiait les qualités organoleptiques des vins, qui s'en trouvaient nettement améliorées lorsqu'il s'agissait de bois de chêne<sup>8, 9</sup>. Le bois de chêne présente un intérêt particulier dans la filière œnologie, tant par l'apport de ses caractéristiques sensorielles très appréciées que par ses caractéristiques physiques qui permettent de remplir un cahier des charges spécifique pour la fabrication de la barrique incluant les critères suivants :

- Résistance aux attaques des micro-organismes
- Facilité de cintrage au feu
- Propriétés mécaniques
- Excellente porosité aux gaz, ce qui permet des échanges avec l'oxygène, d'où des réactions physico-chimiques avec des incidences sensorielles
- Protection thermique
- Formation de molécules volatiles aromatiques appréciées et révélées lors de l'opération dite de chauffe
- Présence de molécules gustatives qui confèrent une certaine structure

### 1.1.2 PROCÉDES DE TONNELLERIE

Outre ses caractéristiques intrinsèques le bois de chêne est susceptible de subir des modifications au cours des différents procédés de conservation et transformation en tonnellerie indiqués ci-après.

### 1.1.2.1 SELECTION DES BOIS

La sélection des bois constitue la première étape dans la chaîne de production des tonneliers. Elle résulte de la prise en compte de paramètres liés à la connaissance de la matière première, le savoir-faire humain et l'apport de la recherche scientifique.

#### ESPECE ET ORIGINE GEOGRAPHIQUE

Majoritairement utilisés en tonnellerie, les chênes forment le genre *Quercus* ; ce genre appartient à la famille des Fagacées (Fagaceae), ordre des Fagales, classe des Dicotylédones, embranchement des Angiospermes (Angiospermae), règne du Végétal (Plantae).

250 espèces de chêne sont répertoriées dans le monde, principalement localisées dans les zones tempérées de l'hémisphère Nord. Trois essences de chênes sont principalement utilisées en tonnellerie :

*Quercus robur* ou chêne pédonculé : son aire stationnaire occupe toute l'Europe depuis la péninsule ibérique jusqu'à l'Oural. En France, on le rencontre dans les plaines du Sud-Ouest et du Centre, sur la bordure du Massif Central et dans les plaines et les vallées du Nord et de l'Est. Cette espèce est riche en composés phénoliques et en ellagitanins mais pauvre en *cis* et *trans*-whiskylactones (marqueur de l'arôme de noix de coco).

*Quercus petraea* ou chêne rouvre ou sessile : l'implantation du chêne rouvre s'étend de l'extrême nord de la péninsule ibérique jusqu'à la partie méridionale de la Scandinavie. En France, il est présent dans la moitié Nord jusqu'au Massif Central et dans les Pyrénées Centrales. Cette essence de chêne présente une teneur modérée en ellagitanins et une richesse relative en lactones et en eugénol (à l'arôme de « clou de girofle »).

La Figure 1 présente les aires de répartition des chênes *Quercus robur* et *Quercus petraea*, les deux essences principalement utilisées en Europe<sup>10</sup>.

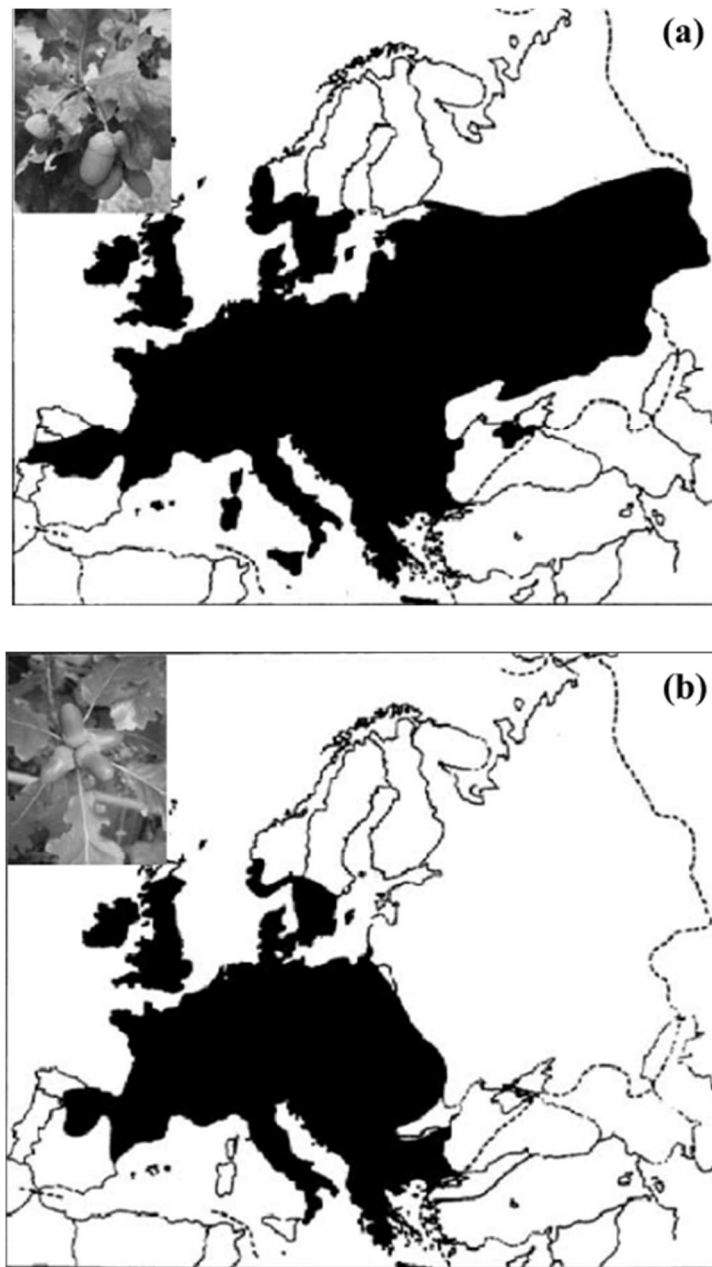


Figure 1 Aires de répartition des chênes Sessile (a) et Pédonculé (b) en Europe

*Quercus alba* ou chêne blanc d'Amérique du Nord : on retrouve cette espèce dans l'Est des USA, le Sud du Québec, dans les forêts du Minnesota, du Missouri, des Appalaches. La présence de nombreux thylles (excroissance diffuse de la paroi interne des vaisseaux qui obstrue les pores et empêche la sève de monter) et sa faible teneur en ellagitanins ralentissent les transferts d'oxygène et les phénomènes d'oxygénation ménagés lors de son utilisation en tonnellerie. Cette essence est très riche en scopolétine et en acide férulique responsables de notes balsamiques dans le vin, mais aussi en lactones et en eugénol. L'utilisation de chêne blanc américain est très répandue aux Etats-Unis. En Europe il est principalement employé pour l'élevage de spiritueux.

La différence principale entre ces trois types de chênes provient des sols sur lesquels ils se développent :

- des terres argilo-calcaires et granitiques pour les chênes pédonculés, avec une grande croissance annuelle et des grains (ou cernes d'accroissement) grossiers.
- des sols argileux ou siliceux plus pauvres pour les chênes sessiles, avec une croissance annuelle faible et des grains (ou cernes d'accroissement) particulièrement fins.

Une autre différence est liée à l'obturation naturelle des vaisseaux longitudinaux dans le chêne américain qui peut être débité par sciage tandis que les deux autres espèces sont débités par fendage uniquement<sup>11, 12</sup>. L'importance du choix de l'espèce réside dans les différences de propriétés physiques des différentes essences ainsi que dans la spécificité aromatique qui se révèle être très élevée. De nombreuses études ont pu mettre en évidence les différences de caractéristiques aromatiques entre les chênes Européens (*Quercus Robur* et *Quercus Petraea*) et les chênes Américains (*Quercus Alba*)<sup>13, 14, 15 16, 17, 18</sup>.

D'autres espèces du genre *Quercus* mais aussi du genre *Castanea* sont plus rarement utilisées aujourd'hui par les tonneliers.

*Quercus pyrenaïca* ou chêne tauzin est une espèce de plus petite taille pouvant atteindre 20 mètres de haut et qui peut vivre jusqu'à 500 ans. Son aire de répartition s'étend du sud-ouest de l'Europe (péninsule ibérique, sud de la façade atlantique de la France et nord de l'Italie) jusqu'au nord du Maroc. Celui-ci affectionne le climat atlantique aux hivers très doux et des sols acides, secs, sableux et pauvres en éléments nutritifs. Il est également considéré comme une essence pionnière héliophile. Ses feuilles pubescentes, à l'extrémité d'un pétiole court (8 à 10 mm), mesurent jusqu'à 20 cm et présentent 4 à 8 lobes échancrés. Ce chêne est moins utilisé en tonnellerie en raison de la forme de son tronc possédant de nombreuses ramifications dès la

base de l'arbre et donc de nombreux nœuds. De plus, lors du séchage, d'importantes déformations et de nombreuses fentes peuvent apparaître.

*Quercus faginea* ou chêne faginé peut atteindre jusqu'à 20 mètres de hauteur et vivre jusqu'à 600 ans. On le rencontre en Afrique du nord et dans la péninsule ibérique sur différents types de sol plutôt frais et profond. C'est une espèce héliophile. Ses feuilles tomenteuses (velues) sur leurs faces inférieures mesurent jusqu'à 15 cm et sont coriaccées et dentées. Ces glands sont portés individuellement ou par paire par un pédoncule court. Comme le chêne tauzin, c'est un arbre buissonnant riche en nœuds ce qui limite son utilisation en tonnellerie<sup>19</sup>.

Le besoin de nouvelles ressources d'approvisionnement en bois a conduit certains chercheurs à examiner la composition chimique de ces deux types de chêne aux espèces plus largement utilisées. Ces espèces apparaissent largement appropriées pour l'élevage du vin en barrique<sup>20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27</sup>.

*Castanea sativa* ou châtaignier appartient à la famille des Fagaceae, comme *Quercus*, mais au genre *Castanea*. Cet arbre peut mesurer jusqu'à 35 mètres et peut vivre jusqu'à 1000 ans. Il est exploité par la tonnellerie dès qu'il a atteint 30 à 40 ans d'âge<sup>28</sup>. Son aire de répartition se situe autour de la Méditerranée mais aussi en Asie Mineure et dans la région du Caucase. Il apprécie les sols schisteux, granitiques, alluvionnaires et acides. Il porte de grandes feuilles caduques pouvant aller jusqu'à 25 cm de long avec des bords en dents de scie et un pétiole court. Le châtaignier a été autrefois largement utilisé dans la région méditerranéenne pour le stockage et le transport du vin en raison de sa large disponibilité et de son faible coût. Les premières études sur la composition chimique du châtaignier ont révélées des teneurs en acide gallique et tanins hydrolysables très élevées<sup>29</sup>. Le châtaignier a dès lors été largement exploité par l'industrie comme une source de tanins œnologiques commercialisés<sup>30, 31</sup>. Aujourd'hui, son utilisation en tonnellerie reste anecdotique par rapport au chêne, son bois étant très riche en ellagitanins, mais il est surtout caractérisé par une grande porosité ce qui entraîne une mauvaise résistance aux liquides ainsi que des échanges gazeux de moindre qualité en comparaison au bois de chêne<sup>32</sup>.

#### ANATOMIE DU BOIS DE CHENE

D'un point de vue macroscopique, le bois de chêne possède deux tissus distincts, légendés dans la Figure 2 : l'aubier, la partie externe et la plus claire, ainsi que le duramen (encore appelé bois de cœur ou bois parfait), partie la plus sombre et centrale du tronc.

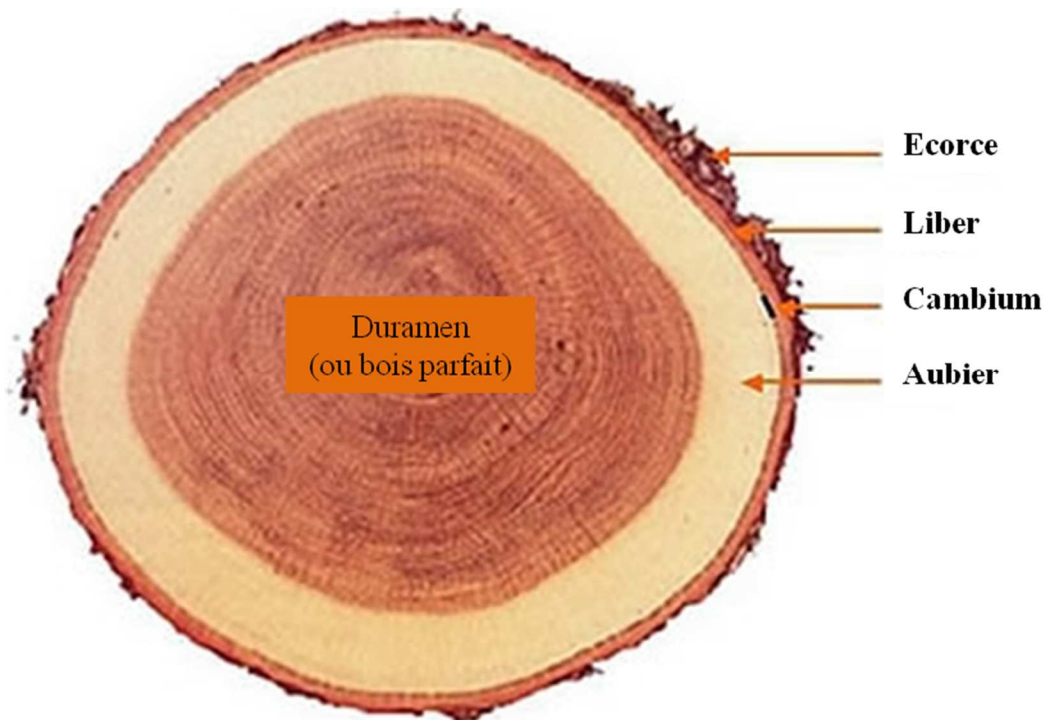


Figure 2. Anatomie macroscopique du bois de chêne

L'aubier constitue la partie active du tronc. Située à la périphérie du tronc, elle possède une épaisseur de dix à vingt cernes<sup>33</sup> et conduit la sève brute, pauvre en composés phénoliques. La partie la plus externe de l'aubier (près de l'écorce) est formée d'une mince assise de cellules, zone de divisions cellulaires active. Il s'agit du méristème, appelé aussi cambium (Figure 2). L'activité du cambium fait apparaître vers l'intérieur, les vaisseaux de xylème (le bois) et vers l'extérieur, le phloème (liber). Le xylème conduit verticalement la sève brute du sol vers les feuilles tandis que le phloème conduit la sève élaborée par les feuilles dans toutes les régions de la plante. L'aubier s'organise en anneaux annuels de croissance qui permettent de déterminer l'âge de l'arbre. Ces anneaux de croissance se caractérisent par une zone initiale constituée essentiellement de gros vaisseaux (300 à 500  $\mu\text{m}$  de diamètre) appelée bois de printemps ou bois initial et une zone terminale ponctuée de vaisseaux plus mince (10 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre) appelée bois d'été ou bois final<sup>1</sup>. Le bois de cœur se forme à partir des couches profondes de l'aubier. Ces dernières subissent une duraminisation qui se traduit par trois facteurs : une imprégnation des parois cellulaires de substances synthétisées par les cellules du parenchyme (tanins, lignine), une obstruction des vaisseaux par des thylls et généralement, l'apparition d'une coloration plus foncée que celle de l'aubier<sup>33</sup>. La duraminisation entraîne la mort de cette partie de l'arbre qui va devenir plus dure, compacte, dense, sèche et plus durable vis-à-vis des

attaques d'insectes et de champignons. C'est la partie de l'arbre la plus résistante d'un point de vue mécanique. Cette zone est utilisée en tonnellerie, à l'exception de la partie la plus centrale du bois où les tissus se sont formés sous l'influence de l'activité physiologique de la couronne de l'arbre et présentent des caractéristiques physiques non souhaitables en tonnellerie (bois juvénile). L'anatomie conditionne pour une large part les propriétés technologiques du bois et le fonctionnement écophysologique des arbres. Feuillat *et al*<sup>34</sup> ont mis en évidence des différences significatives entre 2 espèces (*Quercus Petraea* et *Quercus Robur*) pour le nombre et la proportion surfacique des gros vaisseaux dans le cerne, ainsi que pour la taille et la proportion surfacique des plages de fibre. Une analyse discriminante incluant ces deux variables (proportion surfacique des gros vaisseaux et des fibres dans le cerne) permettrait un taux de reconnaissance de l'espèce de 78%<sup>34</sup>. Par contre, le diamètre et la forme des gros vaisseaux n'étaient pas significativement différents. Les travaux de Bakour<sup>35</sup> ont permis de détailler une fonction discriminante basée sur trois critères faciles à mesurer (texture, largeur moyenne du cerne et nombre de rayons ligneux) et qui présente un taux élevé pour la reconnaissance de l'espèce. Cet indice a permis d'identifier 71% des chênes rouvres et pédonculés sur des échantillons hors modèle.

#### SELECTION DES BOIS ET DES GRUMES

Au-delà du choix de l'espèce de chêne, le bois de tonnellerie doit répondre à plusieurs critères qui vont rendre la sélection de l'arbre également importante. Il convient dans un premier temps, lors de la campagne d'achat de présélectionner les lots de chêne répondant aux critères de qualité par les tonneliers dont les principaux sont :

- Des troncs rectilignes et de gros diamètre
- L'absence de nœuds
- L'absence d'attaques fongiques et d'insectes
- La finesse du grain

La campagne de sélection en France débute généralement au cours de l'automne, dès la diffusion par l'Office Nationale des Forêts des catalogues de coupe, registres précis qui détaillent chaque parcelle mise à la vente. C'est pendant les mois d'octobre et novembre qui suivent, avec une ambiance spéculative que débutent les ventes aux enchères au cours desquelles les acheteurs des tonneliers vont participer.

Une fois les lots adjugés, commence le travail de réception en forêt. Fraîchement abattu, chaque arbre est jugé, les défauts sont écartés et seule la base de l'arbre sera retenue comme morceau de choix pour les tonneliers (soit environ le premier tiers). La sélection des arbres est primordiale à ce stade pour garantir, en plus des qualités physiques et gustatives, le rendement optimal en bois. Dans les cas les plus avantageux, 5 m<sup>3</sup> de bois frais sont nécessaires pour obtenir 1 m<sup>3</sup> de merrain directement utilisable par le tonnelier.

La partie de l'arbre utilisée en tonnellerie doit avoir un diamètre supérieur à 40 cm, droit de fil, un aubier clair et étroit et de préférence, les cernes d'accroissement de l'arbre doivent être d'épaisseur régulière et sans variation notable. Le bois doit également être dépourvu de nœuds et de défauts car ceux-ci entraînent des difficultés lors du fendage et du cintrage et peuvent également être responsables de fuites de vins dues à la perturbation des fibres du bois. Plus généralement, les caractéristiques morphologiques du tronc sont à prendre en compte. Celui-ci doit avoir un «cœur» le moins excentré possible, une courbure faible et un duramen régulier sans lunure (cerne n'ayant pas subi de duraminisation)<sup>36</sup>.

Les attaques de champignons peuvent entraîner diverses altérations comme une désorganisation de l'ultrastructure du bois, une dégradation biochimique des composés phénoliques et une déviation de la couleur du bois. Celles-ci ont pour conséquence une perte des propriétés mécaniques du bois et parfois des risques de déviations organoleptiques conférables au chêne sont possibles.

Les dégâts mécaniques pouvant être dus aux insectes (galeries, etc.), aux gibiers, aux oiseaux ou aux passages d'engins mécaniques (cicatrices, inclusion de corps étrangers, etc.) vont déprécier la qualité du bois et diminuer la part de bois utilisable en production<sup>36</sup>.

#### 1.1.2.2 FABRICATION DES BARRIQUES

##### FABRICATION DES MERRAINS

Les grumes sélectionnées sont débitées en billons d'environ 1 m de long, destinés à la fente. Le billon de chêne est fendu dans sa longueur et ensuite fragmenté en quartiers dans lesquels sont débités des plateaux, selon un type de découpe qui permet d'obtenir un rendement optimal. Les merrains sont obtenus par usinage de ces plateaux. Cette technique permet l'utilisation de 25% du bois du billon seulement.



### Séchage naturel

Le bois frais, après fendage a une teneur en eau (rapport de masse d’eau sur masse bois anhydre) variant de 70 à 90%. Pour que le merrain devienne douelle, le bois doit subir un processus lent d'affinage et de vieillissement. Lors de sa mise en œuvre, le bois perd de l’eau, il se produit alors des phénomènes de retrait (modifiant les dimensions des pièces de bois). Suite au fendage, le bois doit être séché pour atteindre une humidité qui lui garantira une bonne qualité de travail et une relative stabilité dimensionnelle. Pour une stabilité optimale de la barrique, les merrains de bois de chêne sont séchés jusqu’à une humidité comprise entre 14 et 18%. Lors de son utilisation (remplissage avec le liquide), l’humidité du bois atteindra 30% environ et le gonflement inhérent à cela assurera l’étanchéité de la barrique. La méthode traditionnelle de séchage consiste à stocker le bois à l’air libre, c’est le séchage dit naturel. Les merrains sont généralement empilés sur des palettes de chêne ou de hêtre. Les différents étages de merrains sont séparés par des baguettes de bois, de manière à laisser le vent circuler à l’intérieur de la pile, c’est principalement grâce à ce dernier que les pièces vont sécher. Au cours des six premiers mois, le séchage du bois est rapide. C’est aussi durant cette période que le lessivage par la pluie ou par arrosage est le plus efficace. En effet, plusieurs composés hydrosolubles comme les ellagitanins peuvent être entraînés. De plus, pendant cette phase où le bois contient encore une quantité d’eau importante, des phénomènes d’insolubilisation des tanins par hydrolyse acide ont lieu. Ainsi un arrosage systématique par aspersion est mis en place, basé sur des séquences sèches et humides successives, indispensables à l’activité de la pompe hydrique jusqu’au cœur du bois (séchage à cœur) sans cémentation en surface. Cet arrosage initie de façon homogène le séchage naturel sans rechercher un effet de lessivage correcteur intensif. Durant tout le séchage, le bois subit plusieurs modifications chimiques qui conduisent à la diminution des teneurs en polyphénols comme les ellagitanins ou les flavonols, par lessivage des bois, mais aussi à des modifications de structures caractérisées par des oxydations, des polymérisations et des condensations avec des polymères de la paroi. Ces différentes réactions sont catalysées par l’oxygène de l’air ou dissous dans l’eau de pluie et par la flore fongique présente surtout à l’intérieur du bois de chêne<sup>36, 37</sup>.

## Séchage artificiel

Un autre mode de séchage, largement utilisé en industrie du bois a été développé et permet de palier à certains des inconvénients cités précédemment. Il consiste à utiliser un séchoir artificiel. Le bois reste alors pendant un mois environ dans une étuve ventilée et chauffée entre 40 et 60°C. Les différences de composition du bois entre les deux techniques sont importantes (Tableau 1)<sup>1</sup>. En particulier le bois séché artificiellement est plus amer et astringent, tout en étant moins puissant au niveau aromatique<sup>38, 39</sup>. Il est possible de combiner les deux méthodes de séchage afin de relier les principaux avantages de chacune des deux méthodes. Le séchage artificiel est utilisé pour la déshydratation homogène et rapide du bois, et le séchage naturel est utilisé pour les modifications profondes (étape « d'affinage » du bois). Les résultats sont intermédiaires entre ceux de ces deux techniques. Martínez *et al.*<sup>39, 40</sup> ont montré que les trois méthodes, séchage naturel, artificiel ou combinées ne présentaient pas de différences sur la formation d'arômes indésirables tels que les arômes dits de « sciure » ou « herbacés ».

Tableau 1. Incidence du séchage artificiel accéléré sur la composition du bois en substances aromatiques et phénoliques<sup>1</sup>

	Origine Limousin		Origine Centre	
	Séchage naturel	Séchage artificiel	Séchage naturel	Séchage artificiel
Extrait sec (mg/g)	135	145	90	113
Polyphénols totaux (DO 280 nm)	30,4	31,2	22,4	27,2
Coloration (DO 420 nm)	0,04	0,038	0,024	0,03
Catéchines (mg/g)	0,59	0,56	0,3	0,6
Ellagitanins (mg/g)	15,5	17,2	7,8	11,9
<i>Cis</i> -méthyl-octalactone (µg/g)	12	0,85	77	25
<i>Trans</i> -méthyl-octalactone (µg/g)	4,5	0,22	10	124
Eugénol (µg/g)	2	0,3	8	4
Vanilline (µg/g)	11	0,5	15	0,3

Moyenne de 7 échantillons différents ; extraction des constituants du bois en milieu hydroalcoolique, dans ces conditions

Pour accélérer l'étape de séchage du bois sans perdre les effets positifs du développement fongique, il est possible d'inoculer des champignons<sup>41</sup>, voire de traiter avec une solution d'enzymes produites par ces derniers. Cette dernière alternative permettrait de passer de 12 à 36 mois d'affinage à 1 seul mois, sans trop s'éloigner de la qualité du séchage traditionnel à l'air libre<sup>42</sup>. L'inoculation du merrain pour accélérer l'étape d'affinage est une technique peu connue, controversée et interdite dans la législation européenne pour le Bois pour l'Œnologie.

#### MONTAGE DE LA COQUE

Le merrain sec va subir plusieurs usinages qui vont lui donner une forme permettant l'assemblage de la barrique en tenant compte du bouge (forme du fût plus renflé en son centre) et du volume précis attendu. Pour cela, les douelles sont écourtées à la longueur souhaitée. Puis viennent le dollage (façonnage des faces internes et externes de la douelle) et le jointage qui

permettent d'insérer chaque douelle dans une forme tronconique et d'assurer des joints entre douelles étanches une fois la barrique montée (Figure 3).

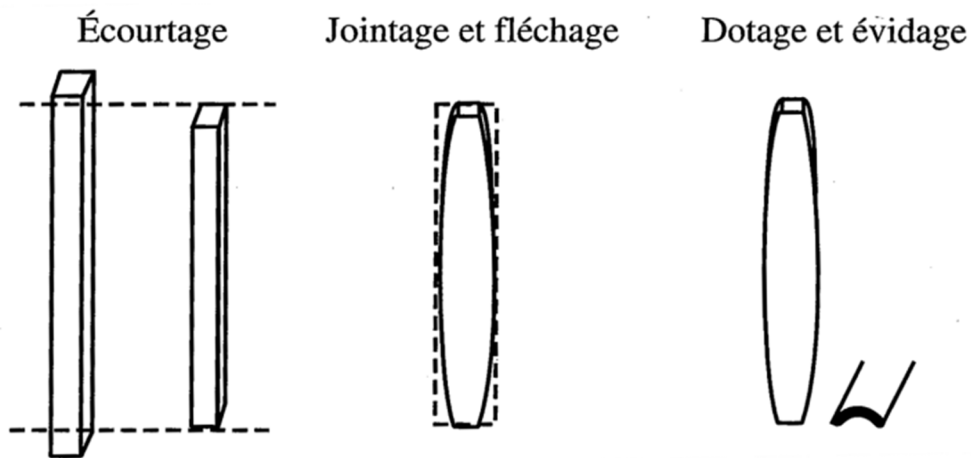


Figure 3 Forme de la douelle après travaux de sciage

Lorsque les douelles ont acquis leur forme définitive, elles sont assemblées par groupe de 29 à 40 selon le volume final de la barrique (225L à 500L) avec une alternance entre les douelles larges et étroites sur un premier cercle appelé moule. La barrique est alors « en rose », c'est-à-dire que les douelles non cintrées sont maintenues par des cercles métalliques et l'ensemble présente une forme tronconique (Figure 4).



Figure 4 Sélection des douelles et étape de mise en rose d'une barrique

#### CINTRAGE ET CHAUFFE AROMATIQUE

La coque est placée sur un brasero alimenté en morceaux de bois de chêne, ses faces interne et externe sont humidifiées et après 20 min, le bois qui a atteint 110 à 120°C en surface et 70 à 80°C en profondeur peut être cintré. Sa base est enserrée par un câble relié à un treuil à axe vertical, et le cintrage s'opère par phase successive, toujours sous apport thermique. Ce cintrage est rendu possible grâce à la composition intrinsèque du bois, c'est-à-dire par la présence de lignines et des hémicelluloses qui, par chauffage atteignent le stade de transition vitreuse et rendent le matériau plus ductile (Figure 5).



Figure 5 Préchauffage et cintrage de la coque

La deuxième phase de la chauffe est une cuisson lente et prolongée des fûts cintrés. Elle permet de figer la forme définitive du fût et de préparer la génération en profondeur des arômes. Elle se réalise à une température modérée inférieure à 210°C en surface, pendant une durée qui varie de 40 minutes à 1 heure selon le format des barriques, sur des chaufferettes avec ralentisseur pour limiter la vitesse de montée en température, et sans utilisation de couvercle.

La dernière étape est le bousinage. C'est lors de cette opération que la majorité des arômes de chauffe vont se révéler du fait d'une élévation plus importante de la température dans la zone d'échanges bois/vin (>245°C en surface), notamment lors de l'utilisation du couvercle de bousinage. Un maître tonnelier expérimenté est affecté spécifiquement à l'étroite surveillance de cette ligne de bousinage réduite à cinq feux pour une meilleure maîtrise. Le bousinage a fait l'objet d'études approfondies sur la diversification des techniques et sur l'étude factorielle des paramètres temps et température. Suivant la durée de chauffe, l'intensité de la flamme, la température atteinte, le profil organoleptique du bois varie dans sa composition chimique: plusieurs profils de chauffe, impliquant ou non un toastage des fonds sont mis en œuvre (Figure 6).



Figure 6 Contrôle de l'évolution des températures au cours de la chauffe

Le bousinage modifie considérablement la composition chimique du bois. La dégradation thermique des macromolécules libère des molécules volatiles, tandis que les réactions dues à la chauffe génèrent de nouveaux composés aromatiques. La dégradation des polysaccharides conduit à la formation d'aldéhydes furaniques, présentés dans la Figure 7. En effet, la dégradation des sucres, aldohexoses et pentoses contenus dans la cellulose et les hémicelluloses entraîne principalement la formation d'aldéhydes furaniques comme l'hydroxyméthyl-5-furfural (HMF) et le méthyl-5-furfural (MF)<sup>1, 43, 44</sup>. Ces composés présentent des odeurs de caramel, d'amande grillée et d'amande. La dégradation thermique des sucres conduit également à la formation d'autres composés volatils, caractérisés par des notes de caramel ou de grillé<sup>45, 46</sup>. Parmi ces molécules, nous retrouvons l'hydroxy-3-méthyl-2-pyrone (maltol), le 3-méthyl-2-cyclopentèn-1-one (cyclotène), et le 2,5-furandicarboxaldéhyde (furanéol). La réaction de Maillard nécessite la présence de sucres, d'acides aminés ainsi qu'une température élevée. En fonction de l'acide aminé qui entre en jeu les produits formés sont différents. La réaction avec la phénylalanine produit du 2,5-furanedicarboxaldéhyde et du furylhydroxyméthylcétone, caractérisés par des notes de miel et de rancio<sup>46</sup>. Avec la proline en revanche, la réaction donne de l'hydroxymaltol, responsable de notes de caramel et de toasté<sup>45</sup>.

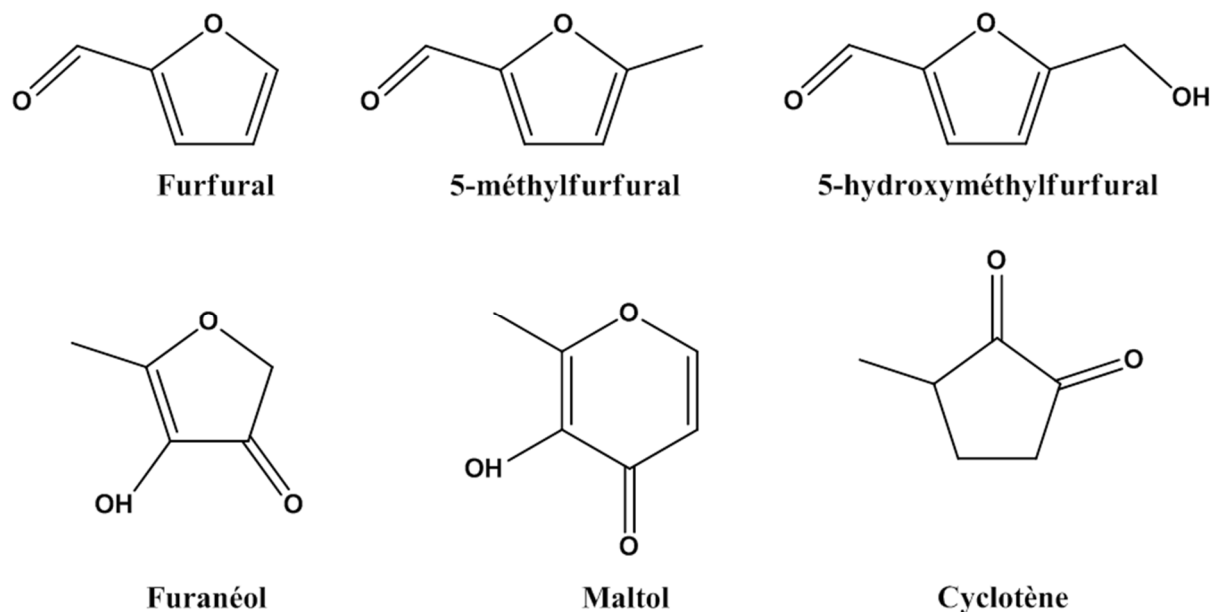


Figure 7 Composés issus de la thermodégradation de la composante polysaccharidique du bois et de la réaction de Maillard

La dégradation par dépolymérisation des lignines<sup>7</sup> produit de très nombreux phénols volatils odorants (gaïacol, méthyl-4-gaïacol, eugénol, syringol, crésol, etc.), des phénylalkylcétones (butyrovanillone, acétovanillone, propiovanillone, etc.) et des aldéhydes phénols (vanilline, coniféraldéhyde, syringaldéhyde et sinapaldéhyde)<sup>1, 43, 44</sup>. Selon Sarni *et al.*<sup>47</sup>, les quatre aldéhydes phénols sont formés à partir de 120°C. Les dérivés monométhoxylés (vanilline et coniféraldéhyde) sont ensuite dégradés à partir de 165°C, alors que les dérivés diméthoxylés (syringaldéhyde et sinapaldéhyde) ne le sont qu'à partir de 250°C.

Les teneurs en  $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone semblent peu affectées par la chauffe. Cependant une intensité de brûlage trop forte peut conduire à sa dégradation<sup>44, 15, 48</sup>.

Les ellagitannins subissent une dégradation croissante avec l'intensité de la chauffe qui module donc l'apport tannique du bois au vin au niveau gustatif<sup>4</sup>.

#### MONTAGE DES FONDS OU FONÇAGE

Le perçage du trou de bonde est généralement effectué avant le montage des fonds pour faciliter le nettoyage interne de la coque. La pose des fonds nécessite un rognage des extrémités des douelles pour permettre leur pose. Les travaux nécessaires sont l'écabossage, la formation du jable, encoche dans laquelle viendra se positionner le fond et la formation du pas d'asse (Figure 8). Les fonds, composés de 5 à 8 pièces, sont assemblés à l'aide de tourillons et des bandes de



jonc sont placées entre chaque pièce pour en assurer l'étanchéité. Les fonds sont montés sur la coque, avec les cercles galvanisés définitifs, de telle sorte que les joints soient placés perpendiculairement à la douelle de bonde et en déposant un joint de pâte à base de farine complète et d'eau<sup>49</sup>. Cependant aujourd'hui, en raison d'attaques potentielles d'insectes et de l'existence d'allergies au gluten pour certains consommateurs ou de spécificités de certains marchés, de nouvelles « colles » sans farine peuvent être utilisées.

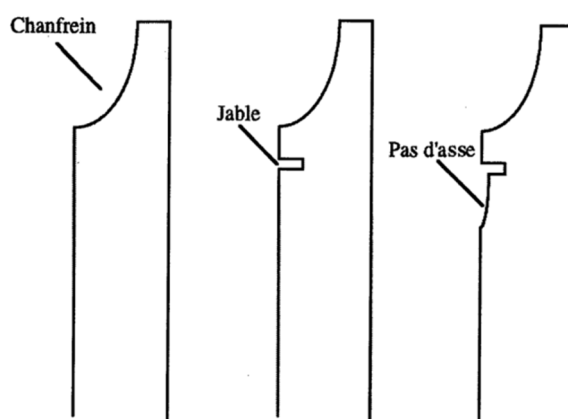


Figure 8 Travaux préparatoires en bout de douelle à la pose des fonds

#### FINITIONS, CONTROLE D'ETANCHEITE ET ECHAUDAGE

Après la pose des fonds ou fonçage, réalisée à la main, chaque barrique est échaudée : on y joute de l'eau chaude, puis on la met sous pression, ce qui révèle le moindre défaut d'étanchéité éventuel. Une fois agréée, la barrique est dépourvue de ses cercles, et poncée jusqu'à atteindre un grain de finition parfait.

##### 1.1.2.3 UN OUTIL DE SELECTION PROCHE INFRAROUGE : OAKSCAN®

L'origine du bois n'étant pas le seul critère justifiant ses qualités futures pour une utilisation en tonnellerie, un nouvel outil de sélection des bois pour la maîtrise de la qualité des barriques a été développé au sein de la tonnellerie Radoux. Une partie des travaux de cette thèse a été réalisée grâce à la classification obtenue par Oakscan®, notamment lors de la sélection des échantillons de bois. Il apparaît important de revenir sur le principe de fonctionnement de cette méthode et son intérêt, dont son incidence sur la composition chimique et les propriétés organoleptiques du vin.

Les travaux réalisés par Michel *et al.*<sup>50, 51, 52</sup> ont contribué à valider l'utilisation du procédé Oakscan® appliqué à l'œnologie. La grande variabilité des teneurs en polyphénols des bois

utilisés par les tonneliers présente des impacts très importants pour les qualités organoleptiques des vins. Il existe plusieurs facteurs influençant la variabilité en polyphénols dans les bois de chêne : l'origine botanique, la provenance géographique, etc. mais la variabilité au sein d'un même arbre peut également être importante<sup>53, 48</sup>. Cette variabilité de composition chimique en polyphénols du bois de chêne conduit à des variabilités de teneurs élevées d'où l'impossibilité d'obtenir une reproductibilité minime lors de l'élevage du vin sous bois. Dans le but de contrôler l'apport en polyphénols du bois de chêne, le service R&D de la tonnellerie Radoux s'est intéressé à la technologie proche infrarouge (NIRS) et a développé Oakscan® qui permet une mesure de la teneur en polyphénols de chaque douelle de chêne français fabriquée à la tonnellerie. Cette technique repose sur l'absorption sélective du rayonnement proche infrarouge par les composés chimiques de la matière.

Chaque douelle qui entre en production est « scannée » et reçoit un marquage indiquant l'indice de la catégorie de potentiel tannique à laquelle elle appartient (Figure 9). Cet indice de polyphénols est calculé à partir des mesures OakScan® ce qui permet d'estimer la richesse polyphénolique du bois entre les indices 0 et 100. Il repose sur les étalonnages proche infrarouge obtenus à partir de plusieurs analyses chimiques de la teneur en polyphénols (DO280, Folin-Ciocalteu et ellagitanins totaux). Ainsi, à partir de deux mêmes palettes de merrains de composition variable il est possible d'obtenir trois sélections de fûts, de composition différente entre elles mais homogène.



Figure 9 Marquage et sélection des douelles classées par OakScan®

#### PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le proche infrarouge est une zone du spectre électromagnétique située entre le visible et le moyen infrarouge (Figure 10)<sup>54</sup>. Cette radiation de type électromagnétique, tout comme la

lumière visible, se compose d'un champ magnétique et d'un champ électrique, perpendiculaires entre eux et au sens de propagation de la lumière et variant de façon sinusoïdale (Figure 13)<sup>55</sup>.

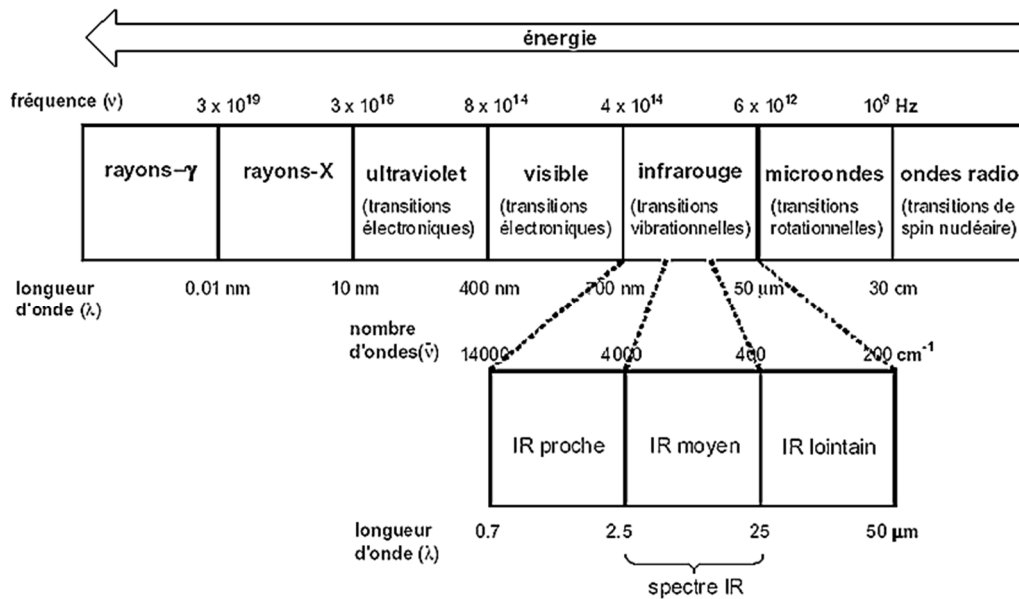


Figure 10 Spectre électromagnétique

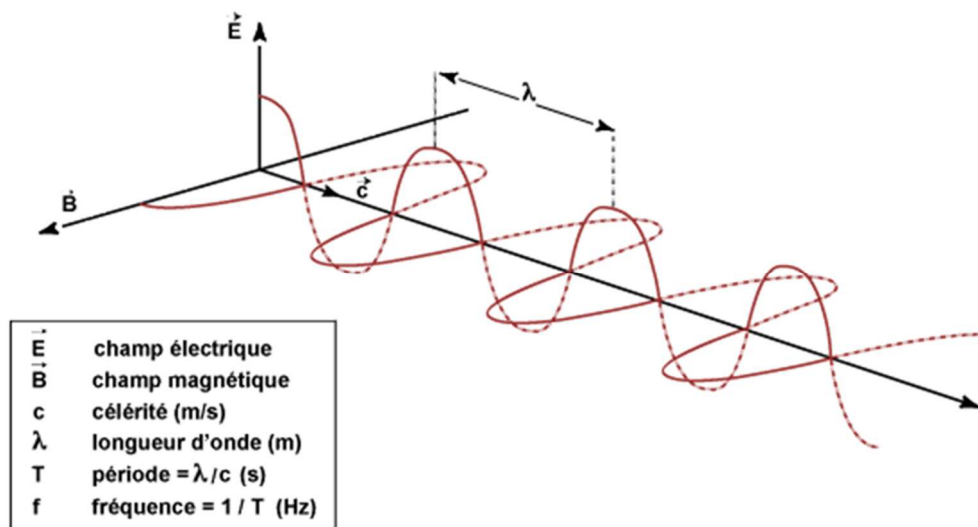


Figure 11 Schéma d'une onde électromagnétique

L'onde va alors se caractériser selon trois critères;

- La longueur d'onde ( $\lambda$ ) décrit la distance en nanomètre (nm) parcourue pendant un cycle complet, soit par exemple la distance qui sépare deux minima ou maxima des vecteurs

magnétique et électrique,  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  (c = vitesse de la lumière dans le vide soit  $3.10^8$  m/s,  $\nu$  = fréquence de l'onde)

- Le nombre d'onde ( $\sigma$ ) en  $\text{cm}^{-1}$  qui définit le nombre de cycle contenu dans un mètre, soit  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

- La fréquence (f) en Hertz qui décrit le nombre de cycle par seconde, soit  $f = \frac{c}{\lambda}$ <sup>56</sup>.

La lumière n'est pas constituée uniquement de ces vecteurs énergétiques. En fait, l'onde magnétique est à la fois une onde mais aussi un corpuscule appelé photon. Ces derniers vont être porteurs d'une énergie [ $E = h \cdot \nu$  avec h (Constante de Planck) =  $6,62.10^{-34}$ ] qui sera donc caractéristique de l'onde rencontrée. L'onde électromagnétique va donc se caractériser par une série discontinue de paquets d'énergie appelés « quantum » constitués par les photons<sup>55, 57-59</sup>. Ce sont ces particules qui vont permettre l'interaction de la lumière avec la matière puisque une molécule percutée par ce quantum va l'absorber sous forme d'énergie vibratoire pour le proche infrarouge. Cette vibration des atomes s'effectuera autour des axes formés par les liaisons chimiques. Sur le spectre proche infrarouge ce phénomène apparaîtra sous la forme de bandes d'absorption<sup>57</sup>.

En tenant compte des paramètres physiques et des interactions avec la matière, les ondes électromagnétiques ont été divisées en différentes régions spectrales (Figure 10);

- Les rayons X (0.01 à 10 nm) vont provoquer un réarrangement des couches électroniques profondes par excitation des électrons

- L'ultraviolet (10 à 400 nm) va être absorbé spécifiquement par les électrons  $\pi$  et  $\rho$  des couches de valence insaturées

- Le visible (380 à 780 nm) met en jeu les mêmes phénomènes que l'ultraviolet, mais il permet également d'observer les molécules possédant des liaisons insaturées

- L'infrarouge (700 à 50000 nm) joue sur les phénomènes vibratoires des molécules

- Les micro-ondes (0.1 à 30 cm) vont perturber la rotation des molécules

- Les ondes radios (1 à 10000 cm) correspondent à la zone de résonance magnétique nucléaire et de la résonance électrique des spins des noyaux atomiques<sup>54, 56</sup>.

La nature des absorptions du rayonnement proche infrarouge est directement liée à la composante de l'énergie mécanique totale d'une molécule. En effet, celle-ci, à l'état isolé, est la somme des énergies cinétiques de la molécule, de vibration, de rotation et d'électronique de la liaison. A l'état le plus stable, la molécule possède une énergie la plus basse possible, elle est dite dans son état fondamental. Si celle-ci est un dipôle, lorsqu'elle est soumise à une variation du champ électrique en phase avec ces mouvements de vibration, une absorption d'énergie sera possible et la molécule entrera alors dans un état excité<sup>55, 58-60</sup>. Cet état excité se traduira par une vibration des liaisons de la molécule plus importante que lorsque celle-ci est dans son état fondamental. Ces niveaux d'énergie absorbables peuvent être calculés grâce au modèle anharmonique basé sur la loi de Morse qui va prendre en compte le déséquilibre des charges portées par les atomes de la molécule<sup>56, 61</sup>. La résultante de cette excitation peut être de plusieurs natures (Figure 12).

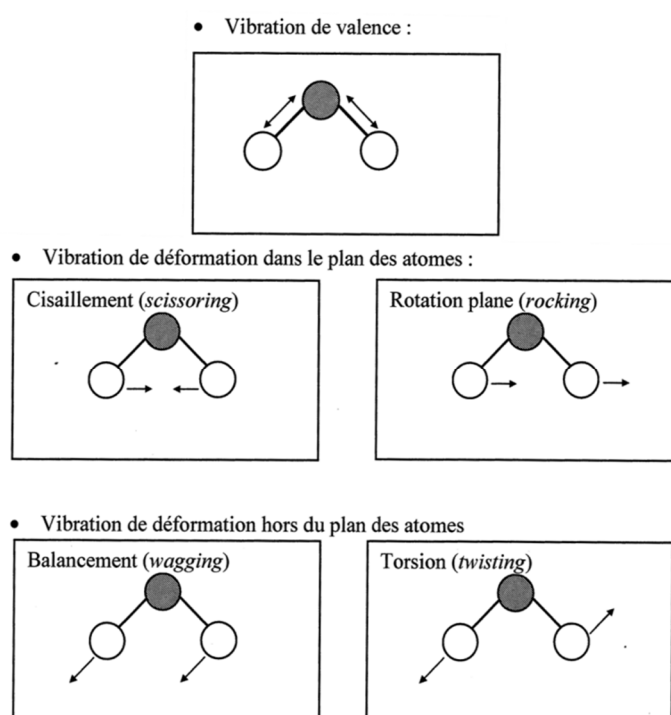


Figure 12 Types de vibrations possibles des liaisons d'une molécule

Ces modes de vibration vont absorber une partie du spectre proche infrarouge. Or, les molécules possèdent plusieurs liaisons diatomiques, c'est pourquoi ces différentes vibrations peuvent se produire au sein d'une même molécule. A ces bandes d'absorptions se rajoutent des bandes

dites de combinaison qui résultent des interactions de deux ou plusieurs modes de vibrations. L'ensemble de ces phénomènes vont rendre difficile l'interprétation direct des spectres, c'est pourquoi une application analytique doit être utilisée.

Les spectromètres proche infrarouge vont permettent l'analyse d'échantillons sous différentes formes (gazeuse, liquide, solide, etc.) grâce à de très nombreuses technologies. En effet, schématiquement, ce type d'appareil est constitué d'une source lumineuse, d'un monochromateur et d'un détecteur. Les sources lumineuses peuvent être de type thermique (lampe tungstène-halogène, lampe de Nerst, lampe de Globar, etc.), ou des diodes électroluminescentes ou encore des lasers<sup>59, 62</sup>. Le monochromateur peut être de type réseaux holographique ou interféromètre<sup>57</sup>. Les détecteurs sont basés sur les différences de potentiel engendrées par le rayonnement infrarouge. Ce peut être un thermocouple, un bolomètre pyroélectrique ou encore un détecteur photovoltaïque<sup>59, 62</sup>. Ensuite, en fonction de la nature de l'échantillon, plusieurs méthodes d'analyse peuvent être employées : les méthodes de transmission et de transflexion<sup>56</sup> pour les échantillons gazeux, liquides mais aussi solides mais non opaques au rayonnement infrarouge et les méthodes de réflexions principalement pour les solides [réflexion spéculaire (type métallique ou par réflexion-absorption), réflexion interne multiple (réflexion vitreuse, réflexion par technologie ATR, etc.) ou encore par réflexion diffuse]<sup>55</sup>. Cette souplesse technologique permet l'analyse d'échantillons de nature très différente.

Le traitement des spectres obtenus utilise les techniques de chimiométrie et de data mining. Il s'agit de l'ensemble de méthodes statistiques permettant d'extraire des informations quantitatives à partir de spectres proches infrarouges complexes. Ainsi, les spectres vont d'abord être transformés en une suite de nombres pour pouvoir être traités. A chaque nombre correspond une valeur du spectre en fonction d'une longueur d'onde. L'ensemble des nombres composent des vecteurs mais aussi une matrice (tableau de valeur). C'est à partir de cette matrice que les analyses multivariées vont pouvoir être faites. En statistique, les analyses multivariées ont pour caractéristique de s'intéresser à la distribution conjointe de plusieurs variables. On peut identifier deux grandes familles : celle des méthodes descriptives (visant à structurer et résumer l'information) comme l'analyse en composantes principales (ACP), l'analyse factorielle des correspondances (AFC) ou le partitionnement de données, appelé usuellement clustering et celle des méthodes explicatives visant à expliquer une ou des variables dites « dépendantes » (variables à expliquer) par un ensemble de variables dites « indépendantes » (variables explicatives) comme l'analyse de régression multiple, l'analyse de

la variance (ANOVA), l'analyse discriminante, ou les arbres de décision. Par exemple, pour des spectres proches infrarouges, la variable dite « dépendante » sera le vecteur traduisant la variation de l'ensemble des points du graphique le composant, alors que celle dite « indépendante » sera la variation de l'analyse chimique (les teneurs en ellagitanins du bois par exemple) obtenue sur le même échantillon. Grâce à l'analyse multivariée effectuée sur ces échantillons étalons, l'analyse de nouveaux échantillons pourra être faite en suivant les équations obtenues.

#### UTILISATION SUR LE BOIS DESTINE A L'ŒNOLOGIE ; OAKSCAN®

Comme cité précédemment, la grande variabilité des teneurs en polyphénols des bois utilisés par la tonnellerie, a des impacts très importants pour les qualités organoleptiques des vins. La technique du proche infrarouge qui s'est développée ces dernières années, permet un contrôle de la composition de la matière avec une préparation d'échantillon limitée, une grande rapidité et un faible coût. Il est donc apparu essentiel de développer un nouvel outil proche infrarouge adapté à la classification des bois de tonnellerie ; Oakscan® afin d'homogénéiser les impacts du bois d'un même lot de barrique et d'adapter celui-ci au vin.

Le bois est un échantillon solide, opaque et avec une surface de type granuleuse. L'analyse de la composition de celui-ci sera donc effectuée grâce à la réflexion diffuse du rayonnement infrarouge (Figure 13). En effet, lorsque le rayonnement infrarouge incident vient frapper l'échantillon, il va être réfléchi dans toutes les directions de l'espace. Une partie du rayonnement incident va être réfléchi dans le plan d'incidence avec un angle identique à celui du rayonnement incident conformément aux lois de Descartes et de Fresnel, c'est le rayonnement réfléchi spéculaire (Figure 13). Une autre partie du rayonnement, appelé rayonnement réfléchi diffus, va subir une réflexion diffuse dans toutes les directions, dite réflexion de Fresnel, qui est due à la granulométrie de la matière (Figure 13). Ces deux premières composantes ne pénètrent pas la matière. Pour finir, une dernière composante dite de réflexion diffuse de Kubelka-Munk va être renvoyée vers le détecteur. Ce rayonnement pénètre au moins une particule puis est réfléchi dans toutes les directions de l'espace (Figure 13). C'est ce rayonnement qui va contenir le plus d'information sur la composition de la matière. Ce dernier, pour pouvoir être analysé, doit être isolé des deux premières composantes; la réflexion spéculaire et la réflexion de Fresnel. La réflexion spéculaire peut être facilement éliminée grâce à l'observation du rayonnement réfléchi à 45° et à des jeux de miroir. Les artefacts dus au

rayonnement de Fresnel peuvent être réduits grâce à l'analyse du background ou bruit de fond, lors de l'étalonnage de l'appareil<sup>55, 63, 64, 65, 66</sup>.

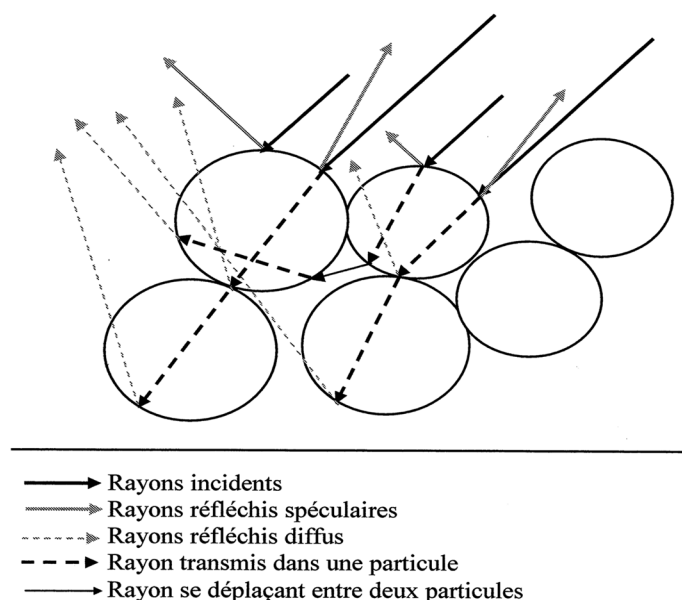


Figure 13 Schéma de la réflexion diffuse

Dans le cas d'Oakscan®, l'obtention des spectres proches infrarouges est effectuée juste après l'usinage des douelles. Les douelles sont disposées une à une sur un convoyeur, puis usinées, ce qui permet d'obtenir des surfaces homogènes et propres qui vont être scannées en plusieurs points par l'appareil proche infrarouge, Oakscan®. Pour déterminer la teneur en composés phénoliques et en ellagitanins de chaque douelle, les spectres obtenus vont être analysés par des modèles de régression mis au point lors de l'étalonnage de l'appareil<sup>67</sup>.

#### ETALONNAGE

La nature des échantillons de bois utilisés lors de l'étalonnage est d'une grande importance. En effet, pour avoir un étalonnage pertinent, celui-ci doit représenter l'ensemble de la diversité existante. C'est pourquoi, plus de 500 merrains de chêne provenant de lots de bois différents et classés suivant leur origine et leur grain ont été utilisés pour étalonner l'appareil. Ces échantillons ont ensuite été partagés en deux fractions ; l'une employée pour les analyses spectrales, l'autre pour les analyses chimiques dites de références<sup>67</sup>.



Trois types d'analyses de référence ont été utilisés pour construire le modèle de régression ; la densité optique à 280 nm, l'analyse des phénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu et les concentrations en ellagitanins par CLHP. Ces analyses ont été réalisées par le plateau technique Genobois de l'INRA d'Orléans<sup>67</sup>. La méthode de la densité optique à 280 nm quantifie les cycles benzéniques des groupements phénols mais aussi d'autres groupements chimiques. L'analyse colorimétrique utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu dose la quantité de cycles phénoliques grâce à leur oxydation par les acides phosphotungstiques et phosphomolybdiques qui sont réduits en oxydes bleus de tungstène et de molybdène. D'autres composés que les polyphénols comme les protéines ou les sucres peuvent également réagir. Cependant, ces derniers sont pratiquement absents du duramen. L'analyse CLHP, elle, quantifie spécifiquement la teneur de chacun des ellagitanins, principaux polyphénols extractibles. La deuxième fraction des échantillons a été scannée par Oakscan® pour récolter leur spectre infrarouge qui est ensuite comparé aux résultats des analyses chimiques. Ces analyses ont permis de déterminer les équations du modèle de régression pour permettre l'analyse des concentrations en polyphénols de nouveaux échantillons uniquement à partir de leur spectre infrarouge. Les modèles de régression créés sont performants car la corrélation entre les méthodes de références et l'analyse proche infrarouge est forte puisque celles-ci possèdent un coefficient de détermination de 0,81 et 0,84 respectivement pour l'analyse de Folin-Ciocalteu et pour le dosage par CLHP<sup>67</sup>.

Cet étalonnage peut être directement utilisé dans un environnement contrôlé comme c'est le cas en laboratoire. Sur le lieu de production, Oakscan® est dans une ambiance où la température et l'humidité varient au cours du temps. Or ces variations influencent les spectres des échantillons que l'appareil enregistre. Des méthodes chimiométriques complémentaires ont été utilisées pour supprimer l'influence de ces paramètres perturbateurs.

#### ETUDE DES REPERCUSSIONS SUR LA CHIMIE DU VIN ET LES QUALITES ORGANOLEPTIQUES

Michel *et al.*<sup>50</sup> ont analysé la composition chimique de bois de chêne destinés à la tonnellerie ou aux produits alternatifs (type staves) en relation avec une classification proche infrarouge (NIRS) mise en place au sein de la chaîne de fabrication du tonnelier RADOUX (Oakscan®). Les teneurs en ellagitanins des bois de chêne ont confirmé l'existence d'une forte hétérogénéité entre les différents arbres en fonction notamment de l'espèce, de l'origine géographique, de l'âge, du grain ou encore de la position de la pièce de bois dans le tronc<sup>68, 69, 70</sup>. Au regard de

ces ellagitanins, le classement des bois par Oakscan® se révèle plus pertinent que les méthodes de classifications traditionnelles telles que l'origine, l'espèce ou encore le grain.

Dans un second temps, les répercussions de cette classification des bois sur les caractéristiques chimiques des vins, notamment en ce qui concerne les teneurs en ellagitanins, ont été étudiées au cours d'élevages en caves et châteaux, soit en cuve (au contact de morceaux de bois alternatifs), soit en barriques (contenance de 225 ou 300 L). Ainsi les vins élevés au contact des bois les plus riches en polyphénols atteignent des concentrations en ellagitanins significativement supérieures aux mêmes vins élevés à l'aide de bois à faible teneur en ces composés.

Le dosage des composés aromatiques du bois de chêne montre que plusieurs d'entre eux, notamment ceux participant à l'expression du fumé/grillé (furfural, alcool furfurylique, 5-méthylfurfural, guaiacol) voient généralement leurs concentrations se corrélérer avec l'Indice Polyphénolique des bois. La classification NIRS (Near InfraRed Spectroscopy) des ellagitanins entraînerait donc, en parallèle, une classification des bois selon d'autres critères tels que la composition en lignines ou en hémicelluloses, ces composés étant des précurseurs de ces arômes par dégradation thermique.

Cette étude a également montré l'existence d'impacts organoleptiques pour la classification des bois en fonction de leur indice polyphénolique. Ainsi, l'augmentation de l'astringence et de l'amertume sont généralement corrélées significativement avec la classification NIRS des bois de chêne. En effet, l'augmentation des concentrations en ellagitanins qui sont reconnus pour participer à ces deux descripteurs<sup>71, 72, 73</sup>, entraîne la modification de ces perceptions des vins en bouche.

### 1.1.3 COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS DE CHENE

Le bois de chêne est constitué de deux grands types de composants :

Les composés macromoléculaires, constituants de la paroi cellulaire

- Cellulose
- Hémicelluloses
- Lignines

Les composés de faible poids moléculaire

- Composés organiques extractibles

- Minéraux

Le Tableau 2 rassemble des résultats obtenus par différents auteurs sur des analyses quantitatives de la composition du bois de chêne (macromolécules et extractibles)<sup>74, 75, 76, 77, 78, 79, 80</sup>.

Tableau 2. Composition chimique du bois de chêne (% de bois sec) selon différentes études

Espèce	% Cellulose	% Hémicelluloses	% Lignines	%Extractibles
<b>Aubier</b>	39,9	27,6	24,9	-
<b>Duramen</b>	37,6	28,6	24,5	-
<b>Chêne américain</b>	38	29	25	4,4
<b>Chêne français</b>	22-50	17-30	17-30	2-10
<i>Quercus sp.</i>	40,5	23,3	22,2	-
<i>Quercus robur</i>	41,1	22,2	29,6	3,8-6,1
<i>Quercus robur</i>	46,37	18,89	29,12	5,53
<i>Quercus alba</i>	42	28	25	5,3
<i>Quercus prinus</i>	41	30	22	6,6
<i>Quercus stellata</i>	38	30	26	5,8
<i>Quercus rubra</i>	45,7	24,8	27,6	-
<i>Quercus lyrata</i>	42,4	24,8	27,6	-

### 1.1.3.1 LES COMPOSES MACROMOLECULAIRES

#### LA CELLULOSE

La cellulose représente 40 à 50% du bois sec et confère au bois de chêne sa rigidité et son aspect fibreux<sup>79</sup>. C'est un polymère de D-glucopyranosyl- $\beta$ -1,4-D-glucopyranose à haut poids moléculaire (souvent supérieur à  $10^6$  Da), linéaire et de forme cristalline. Cette chaîne linéaire de molécules de D-glucose est assurée par des liaisons 1,4- $\beta$  entre les unités de glucoses anhydres orientées les unes par rapport aux autres selon une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe de la molécule. La Figure 14 présente une portion de chaîne de cellulose. Le nombre d'unité de sucres dans une chaîne moléculaire de cellulose définit son degré de polymérisation (DP) et varie d'un échantillon à l'autre. Les déterminations de poids moléculaires effectuées par des expériences de diffusion de lumière, indiquent que la cellulose de bois a un DP moyen de 9000 à 10000 pouvant aller jusqu'à 15000<sup>81</sup>.

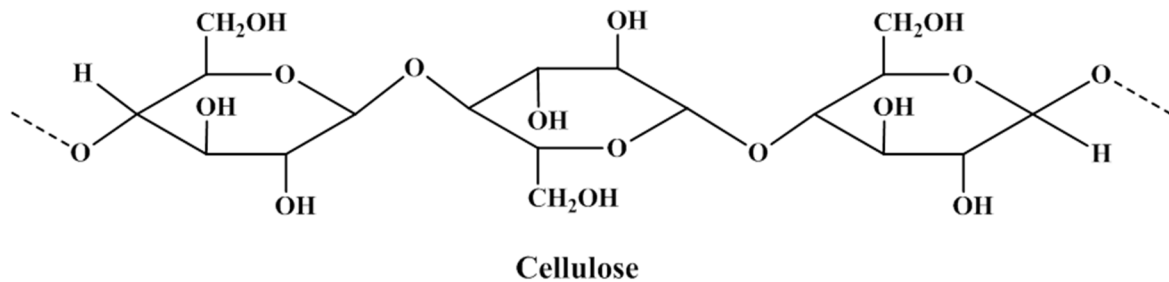


Figure 14 Structure partielle d'une molécule de cellulose  $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ , sous la forme  $\beta$ -D-glucopyranose

### LES HEMICELLULOSES

Considérées comme le second constituant majeur du bois, les hémicelluloses représentent en moyenne 25 à 35% de la matière sèche du bois (28% chez les feuillus, 35% chez les résineux)<sup>79</sup>. Elles ont pour rôle le maintien des microfibrilles de cellulose entre elles ainsi que le soutien des parois des cellules végétales. Les hémicelluloses sont formées par des liaisons  $\beta$ -1,4 dans un plan équatorial. Ce sont des polymères hétérogènes pouvant contenir des pentoses ( $\beta$ -D-xylose,  $\alpha$ -L-arabinose), des hexoses ( $\beta$ -D-mannose,  $\beta$ -D-glucose,  $\alpha$ -D-galactose) et/ou des acides uroniques (acides  $\alpha$ -D-glucuronique,  $\alpha$ -D-4-O-méthylgalacturonique et  $\alpha$ -D-galacturonique). Le degré de polymérisation des hémicelluloses est généralement de moins de 200. On distingue deux formes majoritaires d'hémicellulose dans le bois de chêne.

#### 1.1.3.1.1.1 LES GLUCURONOXYLANES

Ce sont les constituants majoritaires des hémicelluloses du bois de chêne<sup>82</sup>. La structure des glucuronoxylanes est basée sur une chaîne de résidus  $\beta$ -D-xylopyranose liés en (1-4) et substitués en O-2 par des résidus d'acide (4-O-méthyl)-  $\alpha$ -D-glucuronique (environ un acide pour dix résidus xylose). De plus, la plupart des résidus  $\beta$ -D-xylopyranose sont acétylés en O-2 et/ou O-3 (environ sept groupements acétyles pour dix résidus xylose) (Figure 15).

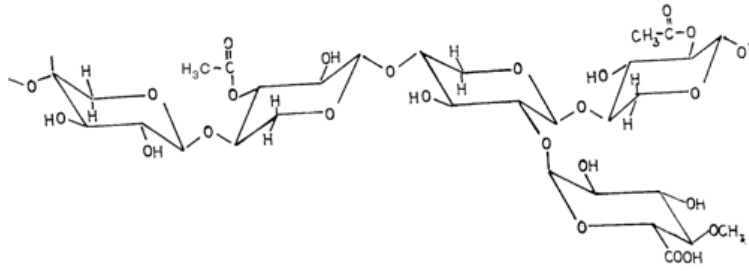


Figure 15 Structure chimique partielle de l'O-acétyle-4-O-méthyle glucuronoxylane du bois de feuillus

#### 1.1.3.1.1.2 LES GLUCOMANNANES

La chaîne principale des glucomannanes est constituée de résidus  $\beta$ -D-mannopyranose et  $\beta$ -D-glucopyranose liés en (1-4). Le rapport entre les deux unités est variable (Figure 16).

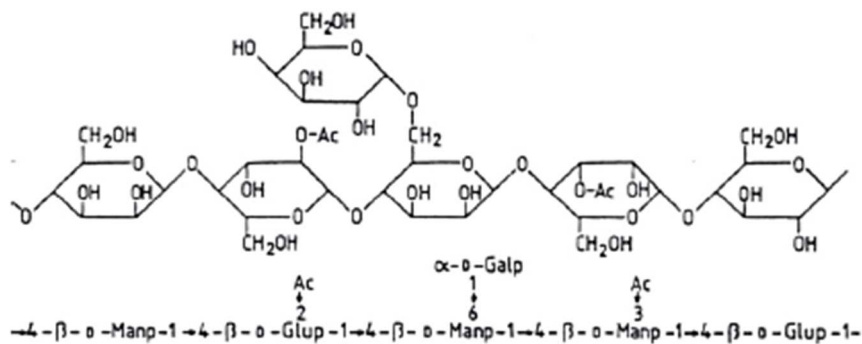


Figure 16 Modèle structural des glucomannanes

#### LES LIGNINES

Contrairement aux polysaccharides, la lignine est une macromolécule dont les liaisons entre ses constituants monomères sont de différents types et qui contient de très nombreux points de branchements. Elle représente le 3<sup>ème</sup> composant du bois avec une proportion de 23 à 33% chez les résineux et de 16 à 25% chez les feuillus<sup>83</sup>. La lignine confère au bois de chêne sa résistance aux contraintes mécaniques mais aussi aux dégradations chimiques et biochimiques. Elle constitue un réseau tridimensionnel formé d'unités phénylpropanoïdes diméthoxylées (syringyles, S), monométhoxylées (guaiacyles, G) et non méthoxylées (*p*-hydroxyphényles, H), dérivées de l'alcool hydroxycinnamique correspondant<sup>84</sup> (Figure 17). Ces unités diffèrent selon la position du groupement méthoxyle en C3 ou en C5. Elles sont reliées entre elles par différents types de liaison dont la principale est de type  $\beta$ -O-4-aryl-éther. Les lignines présentent une grande hétérogénéité de composition entre les différents tissus du bois et au sein de la paroi

cellulaire. Ainsi le rapport entre les unités syringyles et gâïacyles est plus élevé dans la paroi secondaire que dans la lamelle moyenne<sup>85</sup>. La Figure 18 représente le réseau complexe du polymère de lignine avec ses différents types de liaison<sup>86</sup>

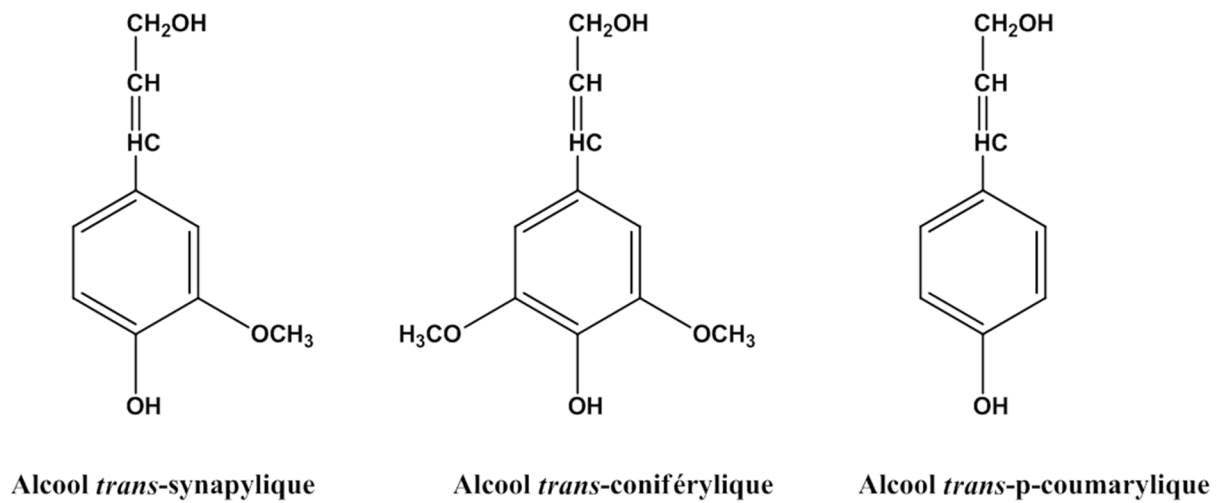


Figure 17 Les unités monomériques formant la lignine

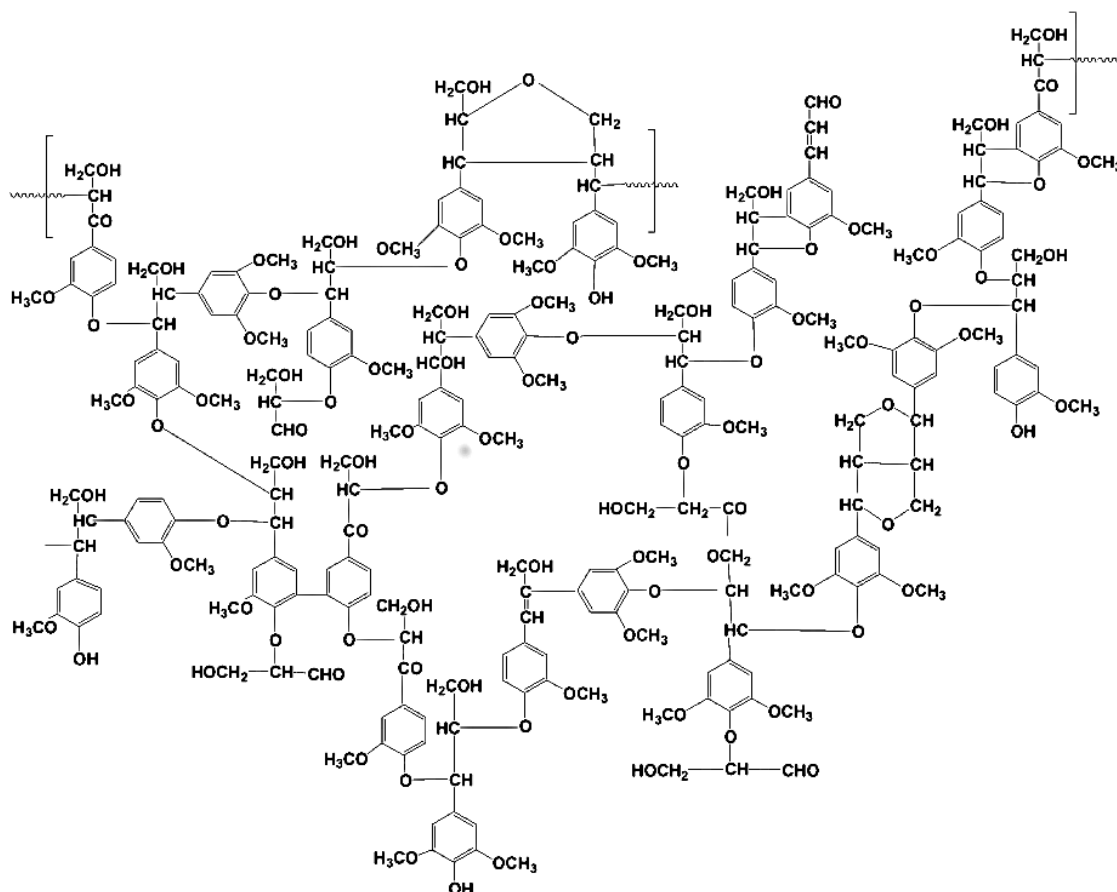


Figure 18 La structure tridimensionnelle et les principaux types de liaisons intermonomères de la lignine du bois de feuillus (*Fagus sylvatica*)

### 1.1.3.2 LES COMPOSES A FAIBLE POIDS MOLECULAIRE

La nature de ces composés est très variable et leur proportion dépend du type de solvant utilisé. Parmi ces composés on distingue les composés solubles, libérés spontanément au cours de l'élevage des vins en barrique ou au contact de morceaux de bois ; il s'agit pour l'essentiel de composés phénoliques et de minéraux.

Au cours des étapes de fabrication de la barrique ou encore lors de l'élevage des composés non solubles sont également susceptibles de le devenir. Ces substances alors extractibles nécessitent pour être libérées des réactions d'hydrolyse permettant de diminuer leur degré de réticulation ; ce sont des polysaccharides et des lignines dont certaines chaînes se sont rompues pour permettre leur extraction.

Le Tableau 3 rassemble les teneurs moyennes retrouvées dans la littérature, en composés extractibles du bois de chêne et du vin.

## LES COMPOSES ORGANIQUES EXTRACTIBLES

### 1.1.3.2.1.1 LES COMPOSES PHENOLIQUES

#### 1.1.3.2.1.2 LES ELLAGITANINS

Les ellagitanins appartiennent à la classe des tanins hydrolysables, de par leur capacité à libérer de l'acide ellagique après une hydrolyse acide<sup>87</sup>. Ils présentent une structure spécifique composée d'une chaîne de glucose ouverte estérifiée en position 4 et 6 par une unité hexahydroxydiphényle (HHDP) et une unité nonahydroxyterphényle (NHTP) estérifiées en position 2, 3, et 5 avec une liaison C-glycosidique entre le carbone du glucose et la position 2 de l'unité trihydroxyphényle (Figure 19)<sup>88, 89</sup>. Les ellagitanins représentent une importante part des composés extractibles du cœur de bois puisqu'ils peuvent y être retrouvés à des concentrations comprises entre 4 et plus de 120 mg/g de bois sec<sup>90</sup>. De récentes études ont montré une influence importante sur la structure et la couleur des vins<sup>91</sup>, sur leur protection vis-à-vis de l'oxydation<sup>92</sup>, mais surtout sur la perception organoleptique des vins, en particulier en bouche<sup>73</sup>.

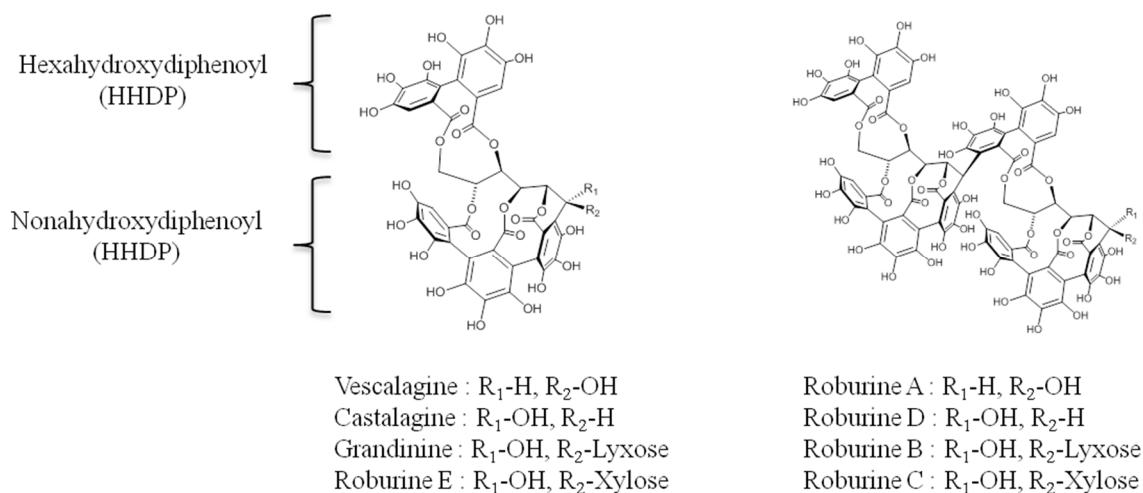


Figure 19 Structure des huit ellagitanins présents dans le bois de chêne

La vescalagine et son épimère la castalagine que l'on retrouve respectivement à des concentrations moyennes de 8,71 et 13,77 mg/g de bois sec français sont les premiers ellagitanins C-glycosidiques à avoir été isolés et caractérisés il y a 30 ans à partir de *Castanea* (châtaignier) et *Quercus* (chêne)<sup>93</sup>. Six autres ellagitanins ont été isolés plus tard, les monomères glycosilés par un lyxose pour la grandinine (2,97 mg/g de bois sec français) ou par un xylose pour la Roburine E (3,19 mg/g de bois sec français) et les dimères non glycosilés, les roburines A et D (respectivement à 2,47 et 3,74 mg/g de bois sec français) ou glycosilés avec



les roburines B et C (respectivement à 2,76 et 2,31 mg/g de bois sec français)<sup>69, 94</sup>. Vescalagine et castalagine représentent 40 à 60% des ellagitanins dans *Quercus petraea* et robur<sup>22, 53, 95</sup> mais cette composition peut être très variable d'une espèce de chêne à une autre. Ainsi, *Quercus Oocarpa* ne contient que les ellagitanins monomériques, *Quercus stellata* et *alba* ne possèderaient que de la vescalagine, castalagine et un dimère de vescalagine et *Quercus farnetto* contient une majorité d'ellagitanins pentosylés (jusqu'à 55%) et une concentration en vescalagine supérieure à celle de la castalagine contrairement à *Quercus petraea* et robur<sup>19</sup>. Ces molécules sont solubles dans les solutions hydroalcooliques, c'est pourquoi elles sont progressivement extraites par le vin durant l'élevage en barrique.

La grandinine est constituée par une unité monomère (vesalagine) reliée à du D-lyxose au niveau des carbones C-1. La roburine E a la même structure que la grandinine mais le D-lyxose est remplacé par du D-xylose. Les quatre autres composés sont des dimères, vescalagine-vescalagine (roburine A), vescalagine-grandinine (roburine B), et vescalagnie-roburine E (roburine C). Les unités monomères sont reliées entre elles par des liaisons entre le carbone C-1 du glucose et le carbone C-2' de l'unité HHDP.

La castaline et la vescaline sont également présentes dans le bois de chêne. Ces composés sont des produits d'hydrolyse partielle de la castalagine et de la vescalagine respectivement(Figure 20)<sup>93</sup>.

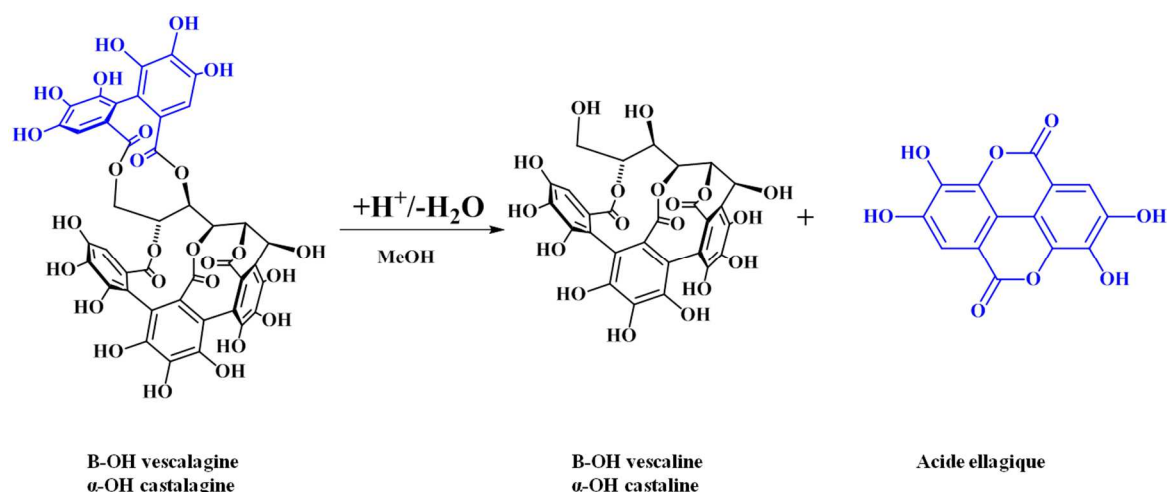


Figure 20 Réactions d'hydrolyse de la vescalagine et de la castalagine

## Les tanins condensés

Les tanins condensés sont des oligomères ou polymères composés d'unités monomériques C6-C3-C6 flavanol reliés par des liaisons carbone-carbone moins susceptibles d'être hydrolysées que celles des ellagitannins. Cependant sous l'action de la chaleur et en milieu acide les liaisons inter-flavanes des tanins condensés peuvent être rompues et libérer ainsi des anthocyanidines de couleur rouge ; d'où le nom « tanin ». La nature des unités monomériques permet de distinguer différentes classes de tanins condensés parmi lesquelles les procyanidines (ou tanins catéchiques) et les prodelphinidines (ou tanins gallocatéchiques) sont les deux plus importantes. Ils sont composés d'unités catéchiques ou gallocatéchiques et libèrent respectivement des cyanidines ou delphinidines après hydrolyse acide. De faibles teneurs en proanthocyanidines dans le bois de chênes sessile et pédonculé ont été trouvées par Scalbert *et al.*, en 1988<sup>96</sup>.

## Les lignanes

Les lignanes sont des composés de faible poids moléculaire formés par couplage oxydatif de deux unités phénylpropane, l'hydroxy-4-méthoxy-3-cinnamique ou alcool coniférylique de structure gäiäcyle et de l'hydroxy-4-diméthoxy-3,5-cinnamique ou alcool sinapylique de structure syringyle. Par ailleurs, la présence de ( $\pm$ )-lyonirésinol a été trouvée dans un premier temps dans le duramen de bois de chêne pédonculé<sup>97,98</sup> (Figure 21). Vivas *et al.*, a montré que ce dernier était également présent dans le duramen de bois de chêne sessile<sup>99</sup>.

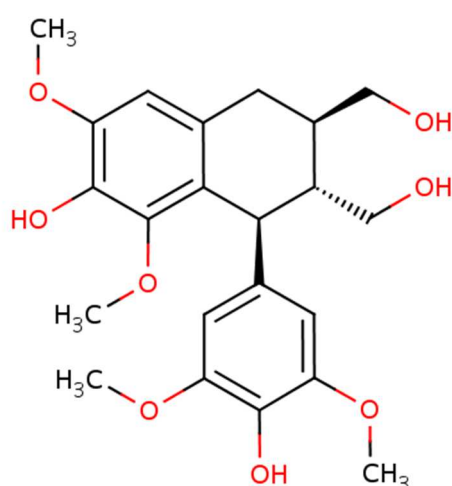


Figure 21 Structure du (+)-lyonirésinol

Les aldéhydes phénols

Les aldéhydes phénols sont formés principalement de deux composés hydroxy-benzoïques (vanilline et syringaldéhyde) et de deux composés hydroxy-cinnamiques (coniféraldéhyde et sinapaldéhyde) (Figure 22)<sup>100</sup>. Une méthylation sur les noyaux phénols forme des structures de type gaiacyle alors qu'une diméthoxylation crée une structure de type syringyle. Dans le bois brut, la teneur moyenne de ces composés, bien que variant en fonction des espèces, est en moyenne de 10 µg/g de bois sec mais seule une faible fraction de ces composés est susceptible d'être libérée dans le vin. A l'état natif, ces composés seraient liés par des liaisons esters aux composés pariétaux du bois ou enfermés dans des pores de faibles diamètres<sup>19, 101</sup>. La chauffe de la barrique peut permettre par pyrolyse de la lignine d'augmenter les teneurs dans le bois d'un facteur 12<sup>102, 103</sup>.

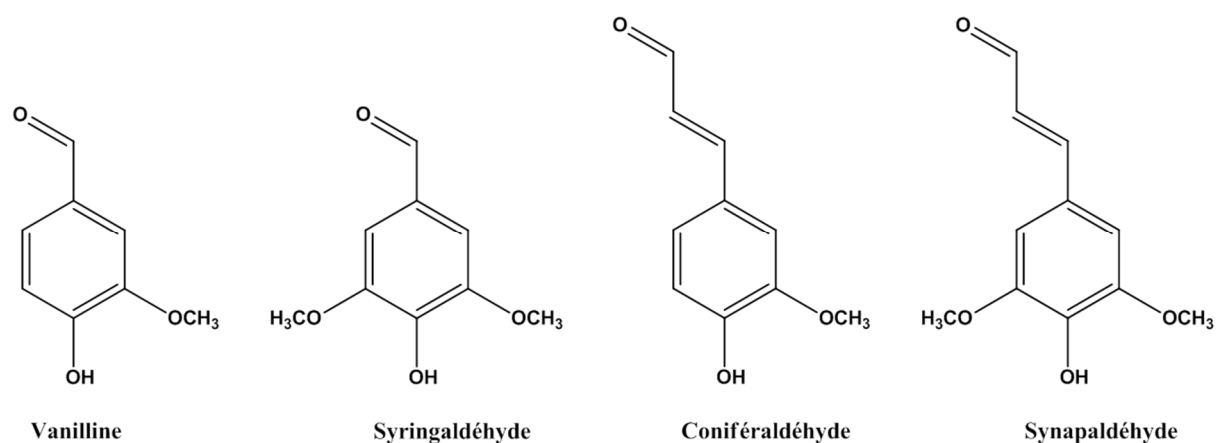


Figure 22 Structure des aldéhydes phénols du bois de chêne

### Les acides phénols

Les acides phénols libres peuvent provenir de la voie de biosynthèse des composés phénoliques (acide ellagique, acide gallique<sup>100, 104</sup>), de l'oxydation des aldéhydes phénols<sup>105</sup> ou de la dégradation des chaînes polysaccharides liées ou non à la lignine (acide férulique). L'acide férulique et l'acide caféique seraient les précurseurs de la scopolétine (une coumarine)<sup>37, 100, 103</sup>. Trois autres acides phénols libres sont identifiables dans le bois frais ; l'acide vanillique, syringique, sinapique.

## Les coumarines

Les coumarines aglycones du bois de chêne ont été identifiées pour la première fois en 1972<sup>37</sup>. Ce sont des benzo- $\alpha$ -pyrones substituées dérivant des acides *o*-hydroxy-cinnamiques qui permettent aux végétaux de se défendre contre des attaques. Le principal représentant de cette famille est la scopolétine qui est utilisée comme marqueur de la conservation des vins au contact avec le bois. D'autres coumarines ont également été identifiées comme l'aesculétine, l'umbelliférone ou encore le méthyl-4-umbelliférone. L'augmentation de leur concentration après hydrolyse enzymatique indique la présence de coumarines glycosidiques dans le bois frais<sup>19</sup>.

## Les phénols volatils et les phénylalkylcétones

L'eugénol est le plus abondant des phénols volatils du bois de *Quercus robur*<sup>106</sup>. D'autres composés, isoeugénol, O-méthyl-eugénol, phénol, crésol, gaïacol, acétovanillone, propiovanillone, acétosyringone, 4-vinyl-gaïacol, etc. sont aussi présents dans le bois frais des chênes sessile et pédonculé<sup>97, 106, 107, 108</sup>.

### 1.1.3.2.1.3 LES COMPOSES ALIPHATIQUES

#### Les acides gras

On trouve de nombreux acides gras (C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>) dans le bois des chênes sessile et pédonculé, ce sont essentiellement des acide saturés à nombre de carbone pair<sup>109</sup>. Les acides gras les plus abondants sont l'acide palmitique ou hexadécanoïque (C<sub>16</sub> saturé), et les acides oléique ou *cis*-octadécène-9-oïque et linoléique ou *cis*-octadécadiène-9,12-oïque (C<sub>18</sub> insaturé).

#### Les lactones

La  $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone est la lactone majoritaire du bois de chêne sessile. Identifiée pour la première fois dans le whisky par Suomalainen et Nykänen (1970)<sup>110</sup>, puis dans le bois de chêne par Masuda et Nishimura (1971)<sup>111</sup>, la  $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone (également nommée whisky ou oak lactone) est un des principaux composés aromatiques du bois de chêne extraits par les vins et les eaux-de vie vieilles en fûts<sup>17, 112, 113</sup>. Sur les quatre isomères de la  $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone, seules les formes 3S, 4S (*cis*) et 3S, 4R (*trans*) sont présentes dans le bois de chêne<sup>114, 115, 15, 116</sup>).

Ces deux isomères, à l'odeur caractéristique de noix de coco, de céleri et de bois ; ont des seuils de perception olfactifs différents. Les valeurs obtenues dans du vin blanc à partir de racémiques

sont de 92 µg/L pour l'isomère *cis*, et de 460 µg/L pour l'isomère *trans*<sup>117</sup>. Déterminés par GC-olfactométrie, les seuils sont de 1µg/L pour la forme *cis* (racémique) et de 20µg/L pour les forme *trans* (racémique)<sup>118</sup>

Otsuka *et al.*<sup>119</sup> ont isolé, purifié et identifié un précurseur de la β-methyl-γ-octalactone du bois de chêne ; l'acide 3-méthyl-4-(3',4'-dihydroxy-5'-méthoxybenzoyloxy)-octanoïque.

Mosedale *et al.*<sup>108</sup> ont mis en évidence quatre autres lactones dans le bois de chênes sessile et pédonculé, la γ-butyrolactone, les γ et δ-décalactones et la lactone mévalonique.

#### Les composés furaniques

Les composés furaniques sont des produits de dégradation des polysaccharides (cellulose et hémicelluloses). Dans le chêne frais, on trouve le furfural, le 5-méthylfurfural, le 5-hydroxyméthylfurfural et le 2-hydroxyméthyl-furane.

#### Les terpénoïdes

Ils sont caractérisés par leur enchaînement linéaire ou cyclique d'unités isopréniques. On retrouve dans le duramen de chêne pédonculé des sesquiterpènes<sup>106</sup> ainsi que quatre stérols : le β-sitostérol, le stigmastérol, le campestérol et le dihydro-β-sitostérol (présent à l'état de traces)<sup>109</sup>. Ce sont des triterpènes.

Parmi les triterpènes, quatre quercotriterpénosides ont été identifiés à ce jour<sup>120, 121</sup>, le quercotriterpénoside I s'est révélé apporter de la sucrosité au vin blanc et réduire son acidité perçue et son amertume. Une sensation douce et persistante en final a également été perçue lors des dégustations. Par ailleurs, son seuil de détection dans le vin blanc est de 590 µg/L<sup>122</sup>. Le quercotriterpénoside III, lui, est perçu à travers sa capacité à diminuer l'acidité et à augmenter la douceur d'un vin blanc. Mais leurs implications sur les qualités organoleptiques d'un vin restent limitées puisque dans tous les vins analysés à ce jour, leurs concentrations, situées entre quelques dizaines et quelques centaines de microgrammes, sont toujours inférieures à leurs seuils de perception. Néanmoins, leurs rôles sensoriels pourraient passer par des phénomènes de synergies avec d'autres molécules « sucrées »<sup>122</sup>.

Les caroténoïdes font partie des tétraterpénoïdes puisque ce sont des pigments tétraterpéniques dont la couleur varie du jaune au rouge.

Masson *et al.*<sup>123</sup> ont identifié un carotène présent sous forme libre dans le bois de chênes sessile et pédonculé, le  $\beta$ -carotène.

Les norisoprénoïdes sont des terpénoïdes identifiés au nombre de 31 par Sefton *et al.*<sup>124</sup> dans du bois de chêne vosgien et américain. Ce sont des composés odorants issus de la dégradation oxydative ou thermique des caroténoïdes<sup>125</sup>.

#### Composés aromatiques divers

Les acides cinnamique et benzoïque sont présents dans le bois de chênes sessile et pédonculé. Plusieurs aldéhydes, alcools ou cétones à odeur agréable ou désagréable ont été également signalés, le (E)-octén-2-al, le (E)-nonén-2-al, le 1-décanal, le 2,4-décadiénal, le 3-octène-1-one, l'alcool benzylique, le 2-phényl-éthanol, le méthyl-isobornéol, etc.<sup>106, 117, 107, 108</sup>.

#### 1.1.3.2.1.4 LES ELEMENTS MINERAUX

Le peu d'études existantes sur la composition en minéraux du bois de chêne concernent *Quercus alba* et *Quercus mongolica*<sup>126, 127, 128</sup>. Les principaux éléments inorganiques trouvés dans le bois de chêne sont le calcium, le potassium et le magnésium. Des quantités non négligeables de sodium, manganèse, chlore et d'aluminium ont aussi été mesurées dans ces bois. Des teneurs en fer et en phosphore ont également été reportées dans quelques études<sup>129</sup> qui ont aussi mentionné des traces d'éléments suivants : baryum, cuivre, zinc, chrome, nickel, cobalt, rubidium, plomb, etc. Les composés majoritaires dans les bois des chênes sessile et pédonculé sont le calcium et le potassium<sup>130</sup>.

#### 1.2 LES COMPOSES PHENOLIQUES DU VIN

Les composés phénoliques sont des constituants majeurs des vins, responsables de certaines de leurs qualités organoleptiques. Les polyphénols sont des composés très réactifs et ils réagissent chimiquement par des réactions spécifiques dès la rupture de l'intégrité des cellules de baie de raisin (fouillage, pressurage). Les réactions se poursuivent tout au long de la fermentation et du vieillissement. Ces réactions conduisent à une grande diversité de produits, ajoutant de la complexité à la composition phénolique des vins. Ces composés peuvent être classés selon deux catégories, les flavonoïdes et les non-flavonoïdes (Figure 23).

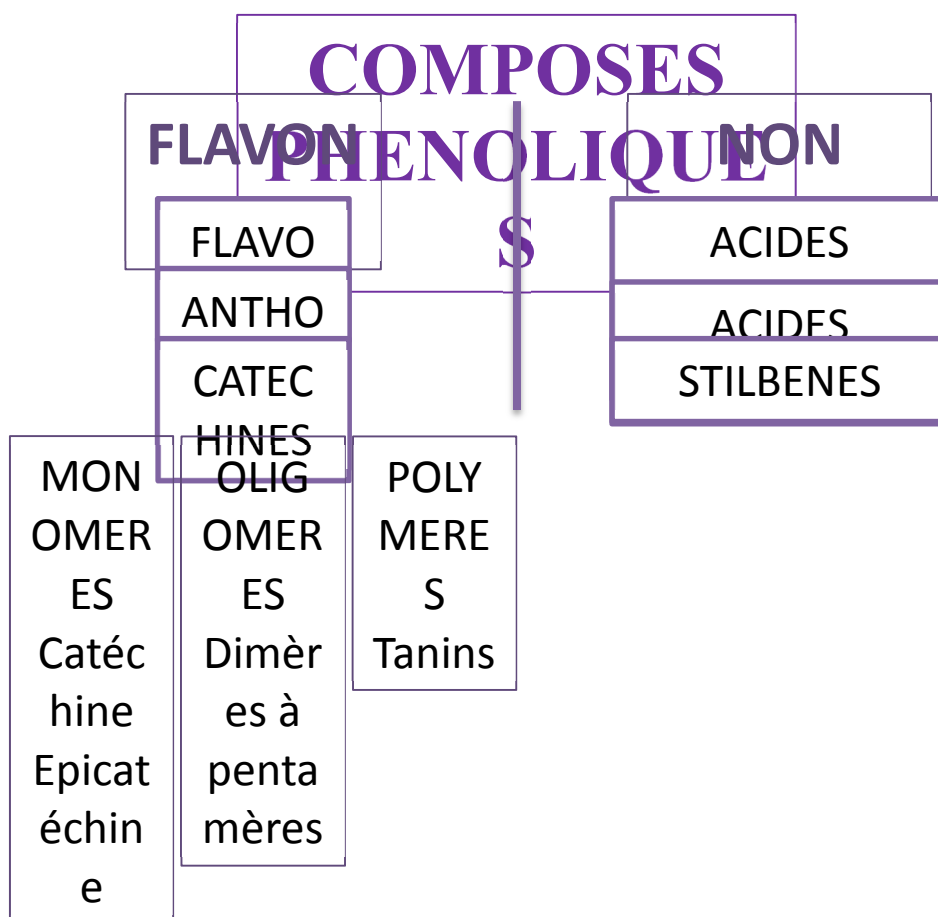


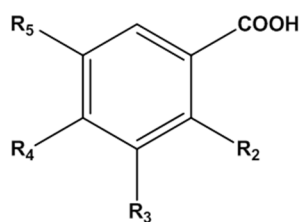
Figure 23. Classification des composés phénoliques

Les composés non flavonoïdes sont représentés par les acides phénols qui comprennent les acides benzoïques, en C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>, et les acides hydroxycinnamiques constitués d'un noyau phénolique et d'une chaîne latérale insaturée en C<sub>3</sub>.

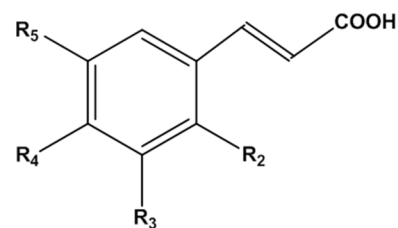
Les composés flavonoïdes sont formés d'un squelette de base à 15 carbones (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), correspondant à la structure de la 2-phényl-benzopyrone. Au sens large du terme, ce groupe comprend principalement trois familles de composés : les flavonols, les anthocyanes et les flavan-3-ols, qui se différencient par le degré d'oxydation du noyau pyranique central.

### 1.2.1 LES COMPOSES NON-FLAVONOÏDES

Les composés non flavonoïdes regroupent les acides phénols (100-200 mg/L dans un vin rouge, 10-20 mg/L dans un vin blanc) et les stilbènes (20-80 mg/L dans le vin rouge). Les acides phénols sont divisés en deux classes : les dérivés de l'acide benzoïque (acide gallique, tannique, etc.) et ceux de l'acide hydroxycinnamique (acide coumarique, férulique, etc.). Les structures chimiques des acides phénols présents dans le raisin sont présentées dans la Figure 24.



Acides benzoïques



Acides hydroxycinnamiques

	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	
Acide p-hydroxybenzoïque	H	H	OH	H	Acide p-coumarique
Acide protocatéchique	H	OH	OH	H	Acide caféique
Acide vanillique	H	OCH <sub>3</sub>	OH	H	Acide férulique
Acide gallique	H	OH	OH	OH	
Acide syringique	H	OCH <sub>3</sub>	OH	OCH <sub>3</sub>	Acide synapique
Acide salicylique	OH	H	H	H	
Acide gentistique	OH	H	H	OH	

Figure 24 Structure chimique des acides phénols

### 1.2.1.1 LES ACIDES BENZOÏQUES

Les acides benzoïques possèdent un squelette carboné de type C6-C1, ils existent dans le raisin, surtout sous forme de combinaisons hétérosidiques et de type ester (tanins galliques et ellagiques)<sup>131</sup>. Leur principal représentant dans le raisin est l'acide gallique (Figure 24) dont la teneur est comprise entre 100 et 230 mg/kg<sup>132</sup>. Les formes libres sont principalement présentes dans le vin rouge. Elles résultent de l'hydrolyse de combinaisons précédentes et des réactions de dégradation de molécules plus complexes, les anthocyanes, sous l'action de la chaleur<sup>133</sup>.

### 1.2.1.2 LES ACIDES HYDROXYCINNAMIQUES

Les acides hydroxycinnamiques possèdent, quant à eux, le squelette carboné C6-C3 (Figure 24). Ils se trouvent principalement dans les pellicules du raisin, essentiellement sous forme estérifiée par l'acide tartrique<sup>134</sup> mais ils peuvent également se lier aux sucres, aux acides organiques, aux polyamines ou aux polysaccharides pariétaux<sup>135</sup>. Les acides acétiques, *p*-coumarique et caféique peuvent se trouver estérifiés par le glucose des anthocyanes monoglucosides formant ainsi les anthocyanes acylées. Les acides hydroxycinnamiques sont particulièrement oxydables et sont à l'origine du brunissement du moût blanc<sup>136, 137, 138</sup>.



impliquant particulièrement l'acide caftarique. L'acide caftarique (ester caféoyl-tartrique) est un composé majeur du raisin avec une teneur avoisinant 200 mg/kg<sup>132</sup>. Sur le plan organoleptique, ces constituants ne présentent ni une saveur, ni une odeur particulière, mais sont des précurseurs de phénols volatils. Par exemple, la dégradation de l'acide *p*-coumarique et de l'acide férulique peut conduire à la formation de composés tels que l'éthyl-phénol ou l'éthyl-gaiacol (vin rouge) pouvant mener à des déviations aromatiques désagréables<sup>1</sup>.

### 1.2.1.3 LES STILBENES

Les stilbènes sont des composés qui ont une structure C6-C2-C6, correspondant à deux noyaux benzéniques reliés par une chaîne éthane ou éthène. A partir de cette structure, il existe une variété de composés dont la nature varie en fonction du nombre et de la position des groupements hydroxyles, de la substitution par des sucres ou des résidus méthoxy, ainsi que de la conformation stérique (*trans* ou *cis*) de la molécule. Ils sont produits par les plantes en réponse à des attaques fongiques, bactériennes ou virales. Les plus abondants sont le resvératrol et son dérivé glycosylé<sup>138</sup>. Le resvératrol (Figure 25) se trouve sous forme *cis* et *trans*, mais est surtout présent dans les tissus végétaux sous forme de *trans*-resvératrol-3-O-glucosides (*trans*-picéide et *trans*-astringine). Le *trans*-resvératrol a été identifié aussi dans les pellicules de *Vitis Vinifera* à des teneurs voisines de 20 µg/g de matière fraîche à maturité<sup>139</sup> et peut atteindre des teneurs comprises entre 0.2 et 14.3 mg/L dans le vin rouge<sup>140</sup>. Il existe également des formes oligomères des stilbènes, identifiées dans le raisin, comme le pallidol et les viniférines<sup>141</sup> ou l'hopéaphénol, tétramère de resvératrol identifié plus récemment<sup>142</sup>.

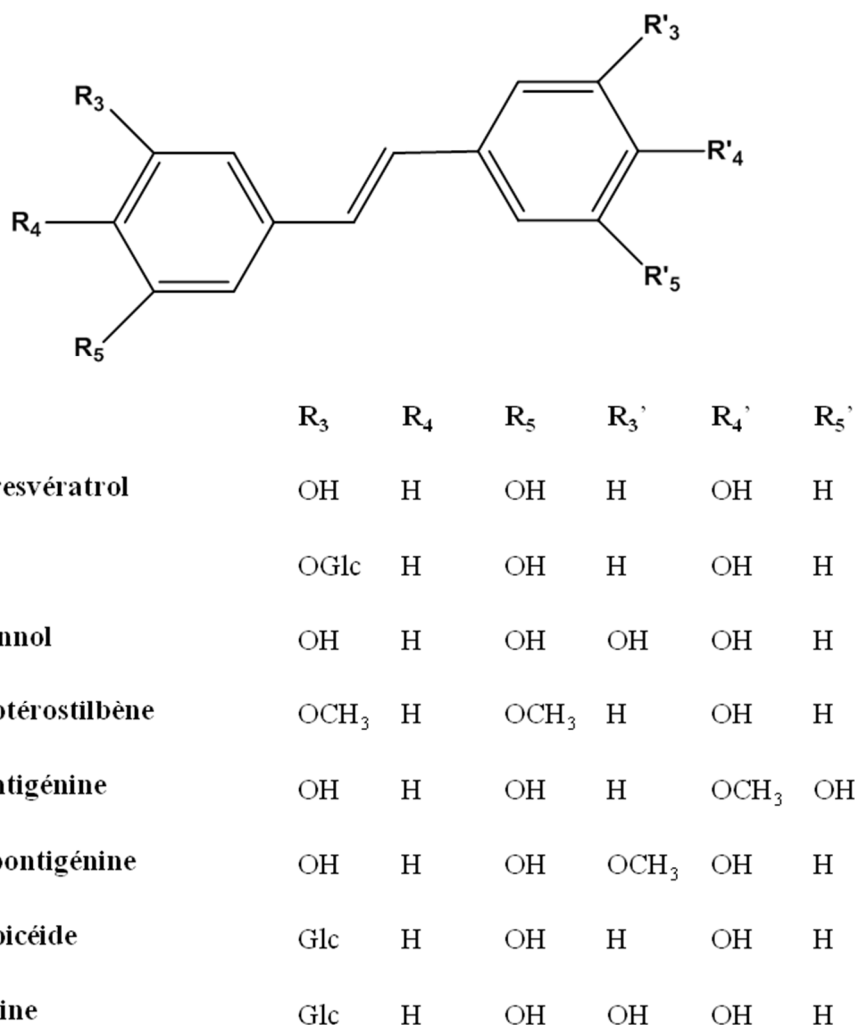


Figure 25 Principaux stilbènes du raisin

### 1.2.2 LES COMPOSES FLAVONOÏDES

D'après Ribéreau-Gayon<sup>143</sup> les flavonoïdes forment une grande famille de composés phénoliques qui possèdent une structure de base commune constituée par 15 atomes de carbone organisés en C6-C3-C6 (Figure 26). Deux cycles benzéniques sont reliés par un hétérocycle oxygéné pour former une unité flavane. Le cycle A est nommé cycle phloroglucinol. Le cycle B est appelé cycle catéchol si un atome d'hydrogène est en position 5' ou cycle pyrogalloyl s'il s'agit d'un groupement hydroxyle. Le cycle C est un cycle pyrane.

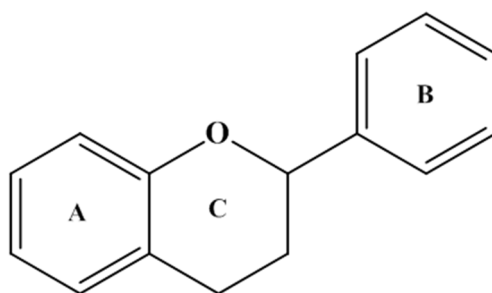


Figure 26 Structure chimique générale des flavonoïdes

Ce sont des métabolites secondaires des végétaux, pour lesquels ils jouent des rôles très variés, puisqu'ils sont impliqués dans la pigmentation, la stimulation des nodules de fixation de l'azote ainsi que dans les processus de défenses contre les ultraviolets, et contre les attaques pathogènes par exemple<sup>144, 145, 146</sup>.

Cette famille est divisée en plusieurs groupes en fonction du degré d'insaturation de leur cycle C : les flavonols, flavones, flavanones, flavanonols, flavanols et anthocyanes. Les flavanols monomères et polymères (tanins) présentent un cycle pyrane complètement saturé. Dans le cas des anthocyanes, le cycle C possède une charge cationique (cation flavylum) et des unités de flavanol, après rupture des liaisons interflavanes en milieu acide. Dans ce cas, le cycle C réagit comme électrophile.

Les anthocyanes et les flavan-3-ols sont les sous-familles de flavonoïdes quantitativement les plus représentées dans le raisin. Les flavonols et les flavanonols, sont les sous-familles minoritaires dans le raisin.

#### 1.2.2.1 LES ANTHOCYANES

Les anthocyanes (du grec anthos = fleur et kianos = bleu) sont les pigments rouges des raisins. Elles sont localisées uniquement dans les vacuoles des cellules épidermiques, c'est-à-dire dans les pellicules ainsi que dans les cellules de la pulpe pour les cépages dits « teinturiers »<sup>147, 148</sup>. Elles commencent à s'accumuler environ trois semaines avant le changement de couleur<sup>149</sup>, puis leurs teneurs augmentent très significativement à partir de la véraison. Une stabilisation, voire une légère diminution des teneurs est observée à maturité. Elles sont extraites par la macération pré-fermentaire et la fermentation alcoolique, plus ou moins facilement en fonction de la composition en pectines, en cellulose et en glucanes des parois des cellules de la pellicule<sup>150</sup>.

La concentration en anthocyanes varie entre 350 et 1500 mg/L pour les vins rouges issus du raisin du genre *Vitis Vinifera*<sup>151</sup>. Concernant les raisins, la teinte des baies et son intensité dépend du niveau de maturité<sup>152</sup>. Les teneurs sont dépendantes de nombreux facteurs comme le stress hydrique<sup>153</sup>, la température<sup>154</sup>, les apports en nutriments et en régulateurs de croissance<sup>155</sup>,<sup>156</sup>. Le terroir et le cépage sont aussi des facteurs déterminants pour la composition en anthocyanes<sup>157</sup> mais également les conditions climatiques<sup>158</sup>.

Les anthocyanes sont formées à partir des anthocyanidines (aglycones) et des anthocyanines (glycosylées). Ces molécules ont une structure de base commune constituée de deux cycles benzéniques reliés par le cation flavylum (cycle C), un hétérocycle oxygéné, insaturé et cationique, qui dérive du noyau 2-phényl-benzopyrilium. Les anthocyanes se différencient par les caractéristiques suivantes : le nombre de groupements hydroxyle et le degré de méthylation de ces groupements sur le cycle B, le nombre et la nature des sucres liés, ainsi que le nombre et la nature des acides aliphatiques ou aromatiques estérifiant le sucre (Figure 27). Les formes glycosylées (anthocyanines) sont plus stables que les aglycones (anthocyanidines). Les principales anthocyanes de l'espèce *Vitis Vinifera* et du vin peuvent être classées en 5 « genres » et 3 « familles » selon le type de substitution du cycle B et selon la nature et position de la molécule de sucre dans la structure (Figure 27).

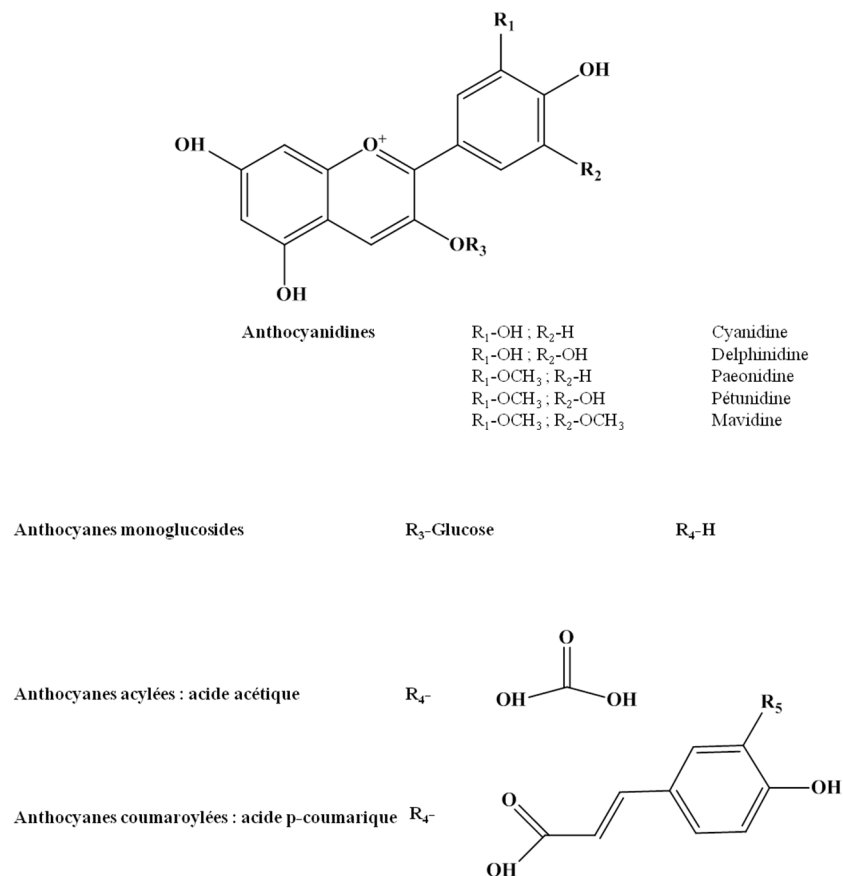


Figure 27 Structures chimiques des anthocyanes du raisin et du vin

Dans les raisins de *Vitis vinifera* et dans les vins correspondants, seules les anthocyanines monoglucosides sont identifiées. Celles-ci peuvent également être estérifiées au niveau du glucose principalement par différents acides (acide acétique, acide p-coumarique et caféique)<sup>159</sup>. Des anthocyanes diglucosides sont aussi présentes chez *Vitis non Vinifera*. Malgré des variations en terme de quantité relative, la malvidine-3-O-glucoside est la plus abondante des anthocyanes des raisins : son abondance varie de 90% des anthocyanes dans le Grenache à un peu moins de 50% dans le Sangiovese<sup>160</sup>. Cependant, la proportion relative de chaque anthocyane est caractéristique du cépage. Les anthocyanes sont chimiquement très instables à l'état libre. Leur stabilité et l'intensité de leur couleur, dans un milieu donné, dépendent non seulement de leur concentration mais aussi des propriétés physico-chimiques du milieu dans lequel elles se trouvent (pH, SO<sub>2</sub>, etc.)<sup>161, 162, 163</sup>.

### 1.2.2.2 LES TANINS CONDENSES

Les tanins condensés du raisin et du vin sont des polymères plus ou moins complexes de flavan-3-ols ou catéchines ; la (+)-catéchine et la (-)-épicatéchine sont les unités structurales de base (Figure 28).

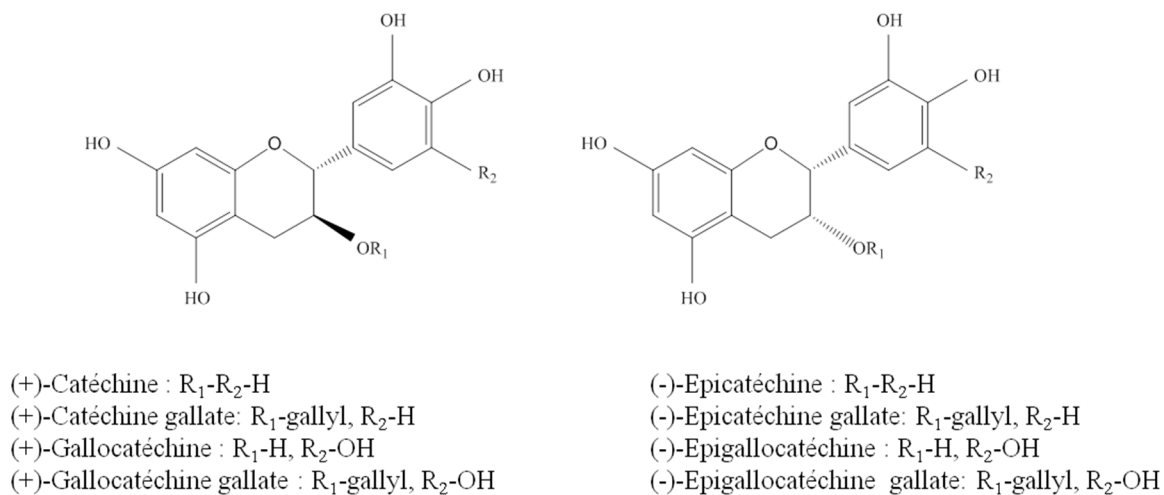


Figure 28 Structures des flavan-3-ols, précurseurs des procyanidines et des tanins

Le chauffage en milieu acide de ces polymères en solution (réaction dite de Bate Smith) libère des carbocations fortement instables qui se transforment en produits de condensation bruns et surtout en cyanidine rouge, d'où le nom de « procyanidine » donné à ces constituants ; il remplace l'ancienne dénomination « leucocyanidine »<sup>160</sup>.

L'existence de plusieurs monomères et de liaisons interflavanes entre eux différentes en position C4/C8 et C4/C6<sup>164</sup> rend difficile l'identification des oligomères et des polymères pouvant se former (Figure 29). Néanmoins, le poids moléculaire des polymères de flavan-3-ols a été estimé entre 500 et 20000 Da<sup>165</sup> et les dimères et des trimères ont été isolés<sup>166</sup>.

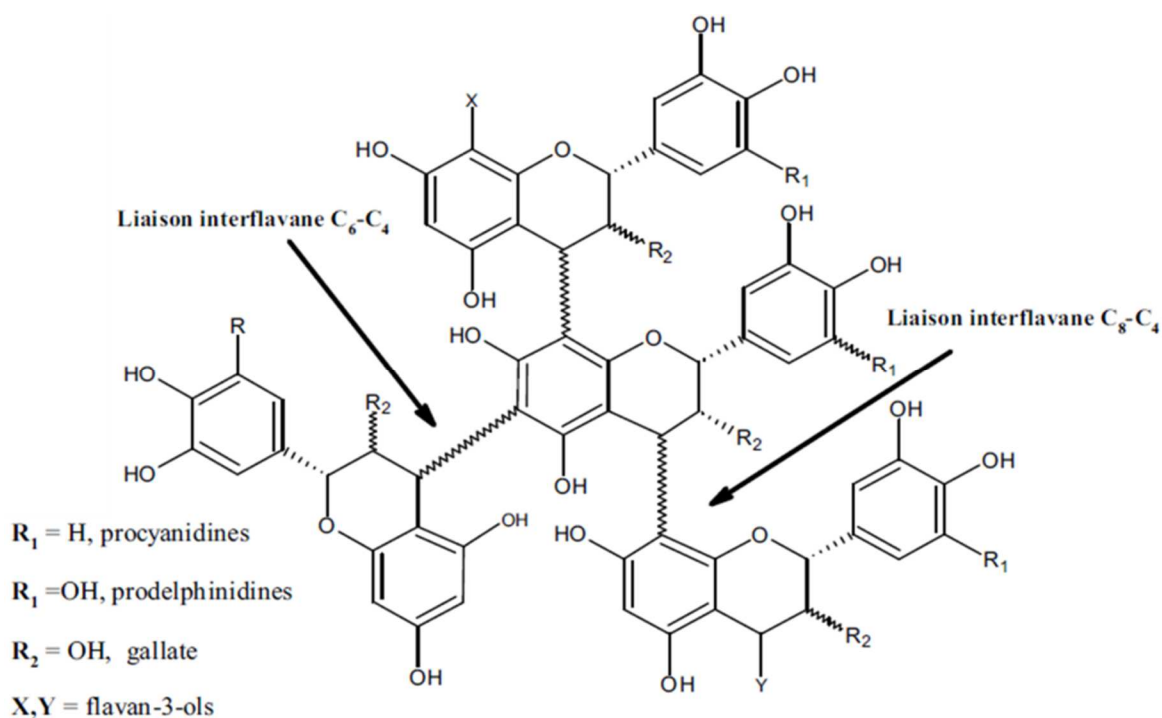


Figure 29 Structure de polymères d'unités flavan-3-ols

Les tanins sont localisés dans les parties solides de la baie de raisin : pépins et pellicule, bien que des traces aient parfois été rapportées dans la pulpe<sup>167</sup>. Dans ces deux compartiments, leur état chimique et leur morphologie sont différents. En effet, les tanins de la pellicule sont localisés sous la forme libre dans la vacuole des cellules ou liés à des protéines et/ou des polysaccharides au niveau de la paroi cellulaire et du tonoplaste<sup>168, 169, 170, 171</sup>. Dans le pépin, les tanins sont retrouvés en plus grande quantité au niveau des enveloppes externes et internes situées sous les cellules épidermiques et la cuticule. De plus, leur degré de polymérisation moyen (DPM) est plus important dans la pellicule que dans le pépin<sup>172</sup>. De récentes études ont confirmé ces résultats en observant des DPM variant entre 2,0 et 8,8 dans les pépins alors qu'ils étaient compris entre 4,3 et 35,4 dans les pellicules pour le Cabernet sauvignon et le Merlot<sup>173, 166</sup>. De plus, ces DPM varient fortement au cours de la maturation de la baie de raisin pouvant même être divisés par 3 entre la véraison et la maturité<sup>174</sup>. D'autres facteurs exogènes activant plus ou moins les voies de biosynthèse des tanins, comme le statut hydrique de la vigne lors de la floraison, les températures et le nombre d'heures d'ensoleillement durant la maturation, jouent également un rôle majeur<sup>175</sup>.

Les tanins condensés sont extraits pendant la fermentation alcoolique et la macération post-fermentaire jusqu'à atteindre des teneurs comprises entre 1 et 4 g/L dans les vins rouges et 100 à 300 mg/L dans les vins blancs<sup>176</sup>.

### 1.2.2.3 NATURE COLLOÏDALE DU VIN : ROLE DES TANINS CONDENSES

Le vin rouge est un milieu très complexe, car il est composé d'un ensemble de molécules de réactivités diverses qui peuvent interagir entre elles et conduire à de nouveaux composés. D'un point de vue macroscopique, le vin est le siège d'équilibres physicochimiques qui font intervenir principalement des colloïdes. Une solution est dite colloïdale lorsqu'elle contient des particules dont la dimension est comprise entre 10 nm et 1 µm environ et maintenues dispersées dans un liquide par un ensemble de forces qui empêchent leur agrégation et donc leur floculation. Le vin contient de nombreuses petites molécules (éthanol, acides, esters, etc.), mais également d'autres molécules qui sont, de par leurs masses moléculaires, naturellement à l'état colloïdal : il s'agit de protéines et de polysaccharides<sup>177</sup>. Enfin, certaines petites molécules peuvent s'associer entre elles ou avec d'autres macromolécules pour former des colloïdes : on a alors un véritable équilibre thermodynamique entre les molécules dissociées et associées. Il existe deux types de colloïdes :

- Les colloïdes micellaires qui sont constitués d'agrégats de molécules simples, reliées entre elles par des liaisons chimiques covalentes ou des liaisons physiques de faible énergie (Van der Waals, hydrogène, hydrophobe...) qui assurent leur cohésion ;
- Les colloïdes macromoléculaires qui sont formés de macromolécules comme les polysaccharides et les protéines, faisant intervenir uniquement des liaisons chimiques covalentes. La taille et le caractère souvent hydrophile explique leur stabilité.

Les interactions colloïdales jouent un rôle déterminant dans la stabilité et le goût des vins. Les polyphénols, en particulier les tanins, sont très instables en solution. De ce fait, leurs propriétés sont en grande partie attribuables à leur capacité à interagir entre eux, par polymérisation, mais aussi avec d'autres macromolécules. Les polysaccharides, les protéines et les formes polymérisées des tanins et des anthocyanes composent la structure colloïdale des vins rouges.



#### 1.2.2.4 INTERACTION ENTRE TANINS ET POLYSACCHARIDES DU VIN

##### ORIGINE ET NATURE DES POLYSACCHARIDES PRESENTS DANS LES VINS ROUGES

Les polysaccharides ou polyosides représentent une des fractions moléculaires les plus complexes possédant les masses moléculaires les plus élevées parmi les éléments du vin. Différentes origines sont attribuées aux polysaccharides solubles, présents en quantité non négligeable dans les vins.

Les polysaccharides des raisins proviennent essentiellement de la solubilisation et de la dégradation d'une partie des substances pectiques contenues dans la paroi des cellules de la pulpe et de la pellicule. Ils sont représentés par la cellulose et les pectines (homogalacturonanes, rhamnogalacturonanes RG-I et RG-II, arabinanes et galactanes). Les arabinogalactanes représentent globalement 30 à 40% des polysaccharides totaux solubles du vin (300 mg/L). La teneur des rhamnogalacturonanes I (RG-I) dans les vins est faible (< 20 mg/L)<sup>178</sup>.

Les polysaccharides des microorganismes sont principalement issus des levures mais une partie peut provenir des champignons fongiques comme *Botrytis Cinerea*. Parmi les levures, *Saccharomyces Cerevisiae* est la source principale : durant la fermentation alcoolique, une grande quantité de manoprotéines est libérée dans le milieu hydro-alcoolique<sup>179</sup>. Elles sont libérées pendant la phase de croissance exponentielle des levures mais aussi par autolyse cellulaire des levures<sup>180</sup>.

Dans le cas d'attaques fongiques, des molécules de glucane peuvent également être produites par *Botrytis Cinerea*. Ce champignon est un parasite qui se développe à la surface du raisin. Selon le type du vin (rouge ou blanc liquoreux), la présence de ce champignon est à éviter (pourriture grise) ou à rechercher (pourriture noble). Il produit un polysaccharide qui est un glucane de type  $\beta$ -(1.3 : 1.6)<sup>181</sup>. Les chaînes de glucane s'associent entre elles pour former des fibres très longues de 1,5 nm de diamètre, et des masses de particules de l'ordre de 10<sup>9</sup>-10<sup>10</sup> Da ont été mesurées<sup>182</sup>.

Ces phénomènes d'association entraînent un colmatage des filtres, lors de la clarification des moûts et des vins issus des raisins pourris. Il est alors possible d'utiliser une préparation enzymatique contenant des activités  $\beta$ -glucanase pour dégrader le glucane et ainsi améliorer la filtrabilité des vins<sup>181</sup>.

## INTERACTION TANINS-POLYSACCHARIDES

Les mécanismes d'interactions entre les tanins et les polysaccharides sont mal connus. Cependant, il semble que ces interactions soient principalement de type ionique et électrostatique car elles sont susceptibles de se rompre lors de l'augmentation de la force ionique du milieu<sup>183</sup>. L'effet résultant de ces phénomènes d'association a généralement pour conséquence une stabilisation des tanins. Récemment, les travaux de thèse de Faurie<sup>184</sup>, ont montré que les sucres simples comme le glucose, et le glycérol ou les polysaccharides comme la gomme arabique et la pectine présentaient la particularité de s'associer aux tanins de type catéchique, en particulier à l'épigallocatechine-gallate (EGCG). Cette interaction est observable à la fois au-dessous et au-dessus de la concentration micellaire critique de l'EGCG et ne semble pas modifier la propriété et les affinités d'auto-association du tanin en solution<sup>184</sup>.

Tableau 3. Teneurs moyennes en composés du bois de chêne et du vin retrouvées dans la littérature

<b>Composés</b>	<b>Bois de chêne</b>	<b>Vin</b>	<b>Références</b>
<b>Ellagitannins</b>	41,4 mg/g bois sec		
Vescalagine	8,7 mg/g bois sec	2,2 mg/L (vin rouge)	
Castalagine	13,8 mg/g bois sec	8,1 mg/L (vin rouge)	
Grandinine	3,0 mg/g bois sec	1 mg/L (vin rouge)	Prida <i>et al.</i> <sup>69</sup>
Roburine E	3,2 mg/g bois sec	1 mg/L (vin rouge)	Saucier <i>et al.</i> <sup>91</sup>
Roburine A	2,5 mg/g bois sec	0,2 mg/L (vin rouge)	Glabasnia <i>et al.</i> <sup>71</sup>
Roburine D	3,7 mg/g bois sec	0,3 mg/L (vin rouge)	
Roburine B	2,8 mg/g bois sec	0,2 mg/L (vin rouge)	
Roburine C	2,3 mg/g bois sec	0,2 mg/L (vin rouge)	
<b>Tanins condensés</b>	0,4 mg/g bois	100 à 300 mg/L (vin blanc) 1 à 4 g/L (vin rouge)	Chatonnet <sup>1</sup> Ribéreau Gayon <i>et al.</i> <sup>160</sup>
<b>Lignanes</b>			
Lyonyrésinol		1,3 à 2,4 mg/L (vin blanc)	Marchal <i>et al.</i> <sup>185</sup>
<b>Aldéhydes phénols</b>			
Vanilline	5,6 µg/g bois	3,8 mg/L (vin rouge)	
Syringaldéhyde	8,6 µg/g bois	12,9 mg/L (vin rouge)	Fernández de Simón <i>et al.</i> <sup>22</sup>
Coniféraldéhyde	4,8 µg/g bois		Frangipane <i>et al.</i> <sup>186</sup>
Sinapaldéhyde	5,5 µg/g bois		
<b>Acides phénols</b>			
Acide ellagique	364,3 µg/g bois	5,7 mg/L (vin rouge)	
Acide gallique	329,8 µg/g bois	1,4 mg/L (vin blanc)	
Acide férulique	0,8 µg/g bois		Fernández de Simón <i>et al.</i> <sup>22</sup>
Acide caféique		13,5 mg/L (vin blanc)	Frangipane <i>et al.</i> <sup>186</sup>
acide vanillique	4,3 µg/g bois		Biau <sup>187</sup>
Acide syringique	8,6 µg/g bois		
Acide synapique			
<b>Coumarines</b>			
Scopolétine	3,2 µg/g bois		
			Fernández de Simón <i>et al.</i> <sup>22</sup>
Aesculétine	3,1 µg/g bois		

<b>Composés</b>	<b>Bois de chêne</b>	<b>Vin</b>	<b>Références</b>
<b>Phénols volatils</b>			
Eugénol	2,1 µg/g bois		
Isoeugénol	1,9 µg/g bois sec		
Gaïacol		0,2 mg/L (vin rouge)	
Acétovanillone			
Acétosyringone			Doussot <i>et al.</i> <sup>188</sup> Pérez-Coello <i>et al.</i> <sup>189</sup>
4-éthyl-phénol		440 µg/L (vin rouge) 3 µg/L (vin blanc)	Díaz-Plaza <i>et al.</i> <sup>190</sup> Chatonnet <i>et al.</i> <sup>191</sup>
4-éthyl-gaïacol		82 µg/L (vin rouge) 0,8 µg/L (vin blanc)	Chatonnet <i>et al.</i> <sup>192</sup>
4-vinyl-phénol		35 µg/L (vin rouge) 301 µg/L (vin blanc)	
4-vinyl-gaïacol		12 µg/L (vin rouge) 212 µg/L (vin blanc)	
<b>Composés furaniques</b>			
Furfural	2,8 µg/g bois sec	1 mg/L (vin rouge)	Pérez-Coello <i>et al.</i> <sup>189</sup>
5-méthylfurfural			Frangipane <i>et al.</i> <sup>186</sup>
5-hydroxyméthylfurfural	92 à 201 mg/kg	3,8 mg/L (vin rouge)	Hale <i>et al.</i> <sup>193</sup>
<b>Lactones</b>			
Trans-β-méthyl-γ-octalactone	14,9 µg/g bois	0,03 mg/L (vin rouge)	Doussot <i>et al.</i> <sup>194</sup> Díaz-Plaza <i>et al.</i> <sup>190</sup>
Cis-β-méthyl-γ-octalactone	4,6 µg/g bois	0,2 mg/L (vin rouge)	
<b>Stilbènes</b>			
Trans-Resvératrol		0,2 à 14,3 mg/L (vin rouge)	Stervbo <i>et al.</i> <sup>140</sup>
<b>Acides hydroxycinnamiques</b>			
Acide P-coumarique		2,6 mg/L (vin blanc)	Biau <sup>187</sup>
Acide caféique			
Acide caftarique			
<b>Anthocyanes</b>		240 à 500 mg/L (vin rouge)	Ribéreau-Gayon <i>et al.</i> <sup>195</sup>
<b>Triterpènes</b>		2,85 mg/L (vin rouge) 1,65 mg/L (vin blanc)	Arramon <i>et al.</i> <sup>120</sup>
<b>Minéraux</b>			

<b>Composés</b>	<b>Bois de chêne</b>	<b>Vin</b>	<b>Références</b>
Cuivre	1,7 µg/g bois sec		
Zinc	0,6 µg/g bois sec		
Plomb	0,1 µg/g bois sec		
Fer	22,9 µg/g bois sec	1.64 mg/L	
Manganèse	15,2 µg/g bois sec	1.63 mg/L	
Sodium	26 µg/g bois sec	24.2 mg/L	Masson <i>et al.</i> <sup>130</sup> Cozzolino <i>et al.</i> <sup>196</sup>
Calcium	2267,3 µg/g bois sec	59.13 mg/L	
Potassium	598,9 µg/g bois sec		

## **CHAPITRE 2    MATERIELS ET METHODES**

### **2.1    MODALITES DES PLANS D'ESSAIS**

La totalité des travaux réalisés au cours de cette thèse s'appuient sur la mise en œuvre de deux plans d'échantillonnage ayant pour but d'étudier l'incidence du temps de séchage des merrains sur les propriétés chimiques du bois, du vin, ainsi que sur les qualités organoleptiques du vin.

Pour cela, deux plans d'essais sont réalisés :

- Un plan d'essai chimique sur bois de chêne.
- Un plan d'essai chimique et sensoriel sur vin.

Les merrains utilisés pour ces deux plans d'essais proviennent de deux échantillonnages différents et ont séché à l'air libre sur le parc de séchage de la merranderie.

### **2.2    LOCALISATION DU SITE DE MATURATION DES BOIS**

Le prélèvement des échantillons de bois s'est déroulé au sein de la merranderie Sciage du Berry implantée à Mézières en Brenne (Indre, 36) (Figure 30). Située dans le parc naturel de la Brenne, Sciage du Berry est une unité de production et de maturation des merrains. Filiale de la Tonnellerie Radoux, elle est un maillon essentiel de ses approvisionnements en chêne français. Cette unité possède un parc de maturation de quatre hectares, situé sur un site classé Natura. Elle permet également de sécuriser les approvisionnements en bois de la tonnellerie et de garantir une traçabilité totale.

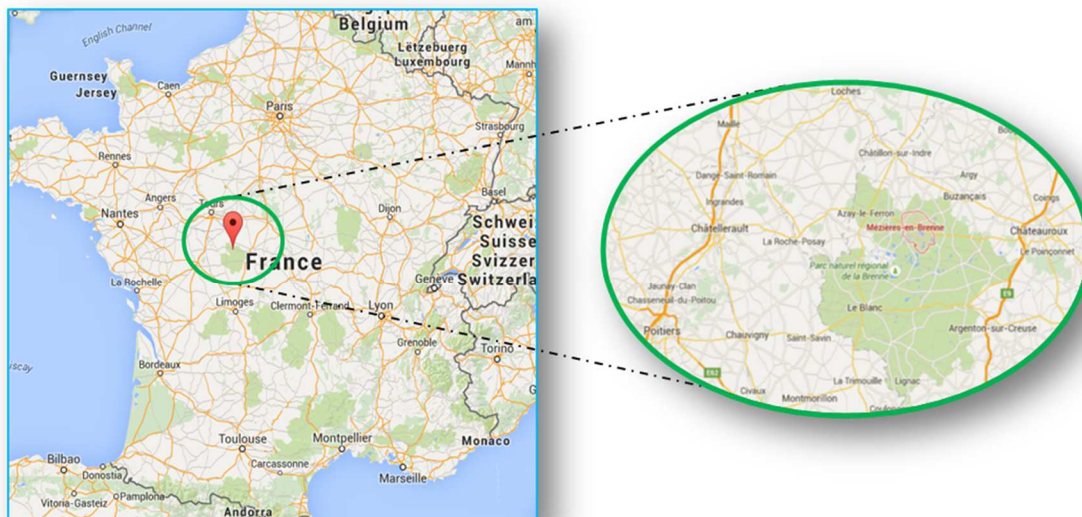


Figure 30 Localisation de l'emplacement de séchage des merrains

### Chaîne de production

L'échantillonnage pour chacun des plans d'essai est réalisé sur la chaîne de transformation des grumes en merrains selon les lots exploités par la production. Cette chaîne suit un circuit spécifique ; où chaque étape est assurée par un opérateur différent, les échantillons sont acheminés d'un poste à l'autre grâce à un système automatisé :

- Présentation d'un lot de grumes à l'entrée de la chaîne
- Tronçonnage des grumes en billons de 1,00 m de long
- Fente des billons en demi-billons
- Tracé d'optimisation pour la coupe des quartiers selon les particularités et singularités de la pièce de bois
- Débit des demi-billons en quartiers selon le tracé optimal
- Dédoublage des quartiers en plateaux
- Délignage des plateaux en merrains entre l'écorce et le cœur (1 à 2 merrains désignés selon le diamètre initial de la grume)
- Contrôle des caractéristiques de fil et de maille, avec reprise éventuelle (délignage/tronçonnage)
- Réception des merrains, tri et empilement sur les palettes destinées au séchage sur parc

- Enregistrement des consommations et production / traçabilité assurée par marquage des palettes pour le suivi des merrains
- Arrosage des palettes avant séchage
- Stockage sur le parc de maturation

Les pièces les plus courtes sont délignées et destinées à la fabrication des fonds puis arrosées et séchées de la même manière.

## 2.3 PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE DU BOIS POUR LE PLAN D'ESSAI CHIMIQUE BOIS

Le plan d'essai chimique sur bois a été mis en place pour suivre la composition du bois de chêne au cours de son séchage selon les modalités et facteurs de sélection décrits ci-après.

### 2.3.1 CHOIX DES FACTEURS DE SELECTION

Trois facteurs de sélection ont été retenus pour le choix des échantillons : le grain du bois, l'Indice Polyphénolique (IP) ainsi que l'âge du bois.

- ✓ Le grain du bois est caractérisé par la largeur des cernes d'accroissement de l'arbre, indicateur du rythme de croissance de l'arbre (Figure 31). C'est un critère de sélection primordial pour la tonnellerie.



Figure 31 Types de grains sélectionnés

- ✓ L'Indice Polyphénolique (IP) correspond à la classification des échantillons selon leurs compositions en ellagitanins déterminée par proche infrarouge (NIRS) grâce à l'outil OAKSCAN®. Trois types d'IP ont été retenus (bas  $\leq 26$ , moyen entre 26 et 38 et haut  $\geq 38$ ). Depuis le développement d'OAKSCAN® l'IP est un facteur de sélection très important pour la tonnellerie Radoux.
- ✓ L'âge cambial, ou âge du bois varie du bois le plus jeune situé sous l'écorce vers le bois le plus vieux positionné au cœur de l'arbre (Figure 32). La Figure 33 illustre les positions de prélèvement et les classes d'âge équivalentes. Les classes d'âge de chaque échantillon



ont été déterminées selon le nombre de cernes, comptées à l'aide d'une loupe. Aujourd'hui, cet indicateur n'est pas utilisé comme outil de sélection.

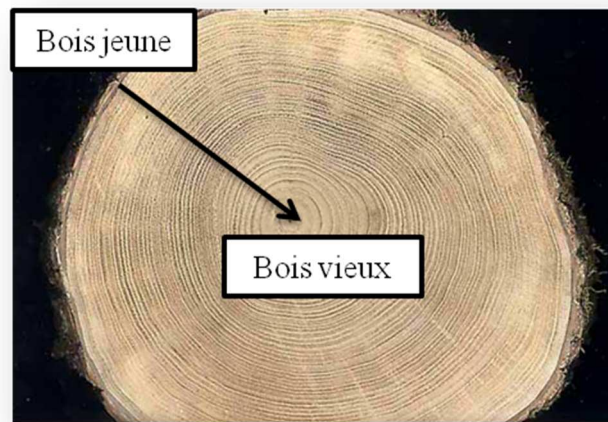


Figure 32 Représentation schématique de l'âge du bois

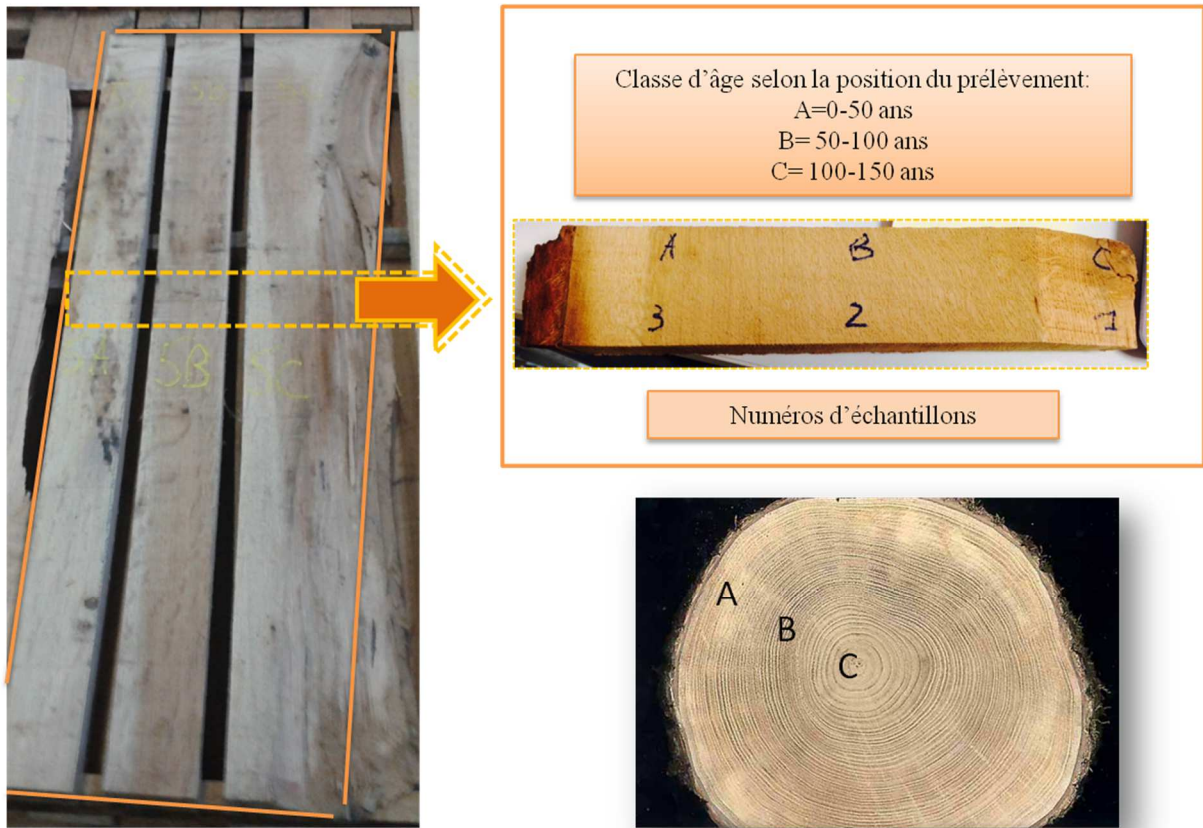


Figure 33 Modalités de prélèvement selon le facteur de sélection « âge »

### 2.3.2 SELECTION DES BOIS POUR L'ESSAI

La première difficulté a été de s'affranchir des effets relatifs aux origines géographiques des bois. Il a fallu pour cela prélever les échantillons sur des lots de grumes différents.

La sélection selon le type de grain s'est opérée par l'observation à l'étape de l'optimisation de la découpe en quartiers. Les échantillons d'intérêt ont été marqués à l'aide de peinture fluorescente sur l'écorce du demi-billon et réceptionnés après découpe sous forme de plateaux (Figure 34).

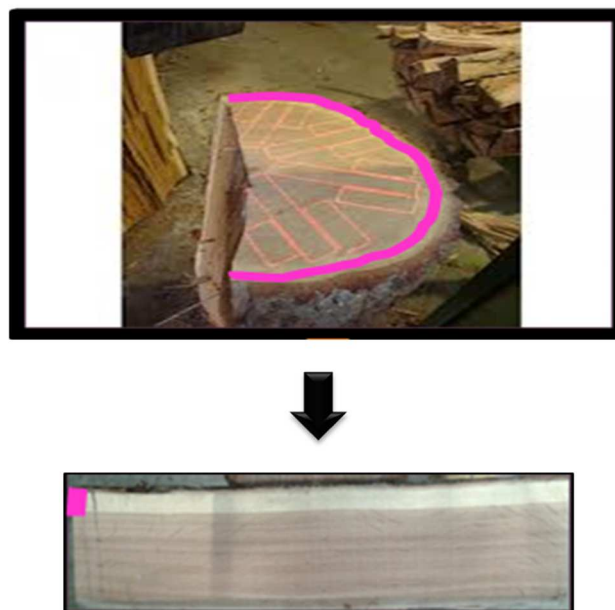


Figure 34 Marquage des demi-billons selon le grain d'intérêt et plateau correspondant récupéré après découpe

La mesure de l'IP par OAKSCAN® a été réalisée sur chacun des plateaux sélectionnés afin de déterminer la classe d'IP. Les plateaux dont les groupes grain/IP correspondaient aux critères de sélection de l'étude ont été conservés et numérotés de 1 à 27. Le Tableau 4 regroupe le nombre de plateaux prélevé par modalité (grain/IP).

Tableau 4. Répartition des échantillons prélevés en fonction des facteurs pris en compte dans l'échantillonnage (nombre de plateaux prélevés)

		Type de grain		
		Blend	Fin	Moyen
Indice polyphénolique (IP)	Bas	4	1	1
	Moyen	3	4	6
	Haut	1	4	3

La distribution des plateaux prélevés présentée dans le tableau 4 est représentative de la fréquence des diverses modalités rencontrées pendant la campagne de prélèvements correspondante. Certaines modalités (ex : grain blend/IP haut ou grain moyen/IP bas) ont été plus difficiles à obtenir que d'autres. Il a tout de même été possible d'obtenir au moins un plateau pour chacune des modalités.

Les plateaux retenus ont ensuite été délimités en trois merrains d'environ 1 m de long. Au moment de délimiter les merrains, l'information relative à l'âge des merrains (selon leur position dans le plateau) a été relevée tel que décrit dans la Figure 33. Chaque plateau a donc été divisé en deux ou trois merrains (quelques arbres n'étant pas âgés de plus de 100 ans, les plateaux ne contiennent que les classes d'âge A et B).

Les échantillons ont été placés au milieu de la production de la merranderie, à mi-hauteur d'une palette destinée au séchage sur parc (Figure 35).



Figure 35 Positionnement des merrains du plan d'essai « chimique » sur bois avant la phase de maturation

Au total, 79 merrains ont été identifiés selon les trois facteurs de sélection.

### 2.3.3 PRELEVEMENT DES TRANSECTS

Avant la phase de séchage,

Dès le début du séchage des 79 merrains, un premier prélèvement a été réalisé. Un transect (découpe de bois allant du côté écorce au côté cœur de l'arbre) (Figure 33) a été prélevé sur bois frais pour les analyses chimiques. Ce transect est divisé en trois parties chacune annotée d'une classe d'âge différente. Ensuite, quatre prélèvements de bois ont été prévus au cours du

séchage, trois réalisés lors de cette thèse et un qui sera réalisé l'année suivant la thèse (Tableau 5).

Tableau 5. Temps de séchage correspondants à chaque prélèvement de bois

<b>Prélèvement des transects</b>					
	<b>T0 (bois frais)</b>	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Temps de séchage</b>	Lors de l'échantillonnage	12 mois	18 mois	24 mois	36 mois

La procédure de prélèvement des transects a été la même à chacun des temps de séchage :

- Une purge de 10 cm a été réalisée du côté le plus exposé à l'extérieur de la palette (le séchage est très hétérogène sur ces zones plus exposées)
- Un transect de 8 cm a été prélevé sur la partie suivant la purge
- La partie restante des merrains a été réinsérée dans la palette pour poursuivre la phase de maturation jusqu'au prélèvement prochain (Figure 36).

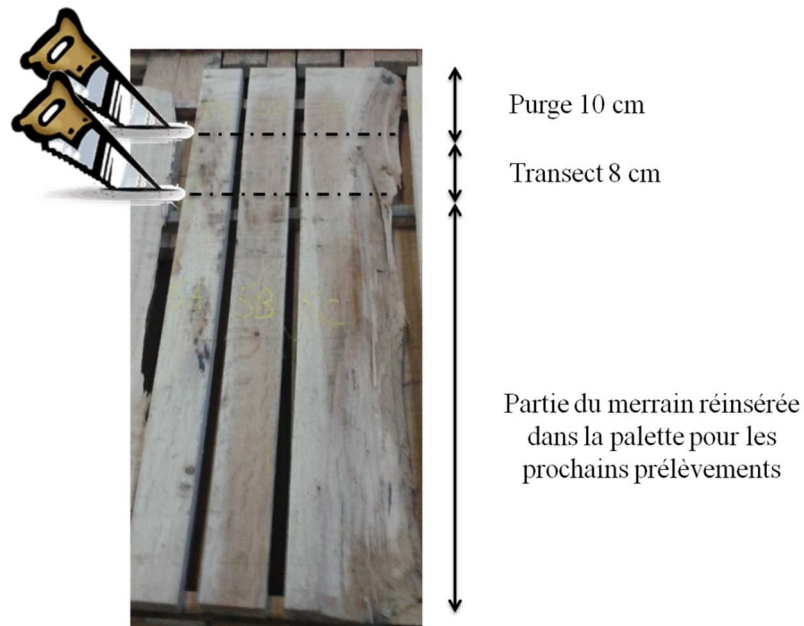


Figure 36 Prélèvement des échantillons pour l'analyse chimique des bois

Ensuite, les transects ont été sciés sous forme de copeaux de bois très fins, lesquels ont été coupés à la main avant d'être pré-broyés dans un broyeur-concasseur. La poudre de bois ainsi obtenue a été envoyée à la plateforme Génobois du laboratoire INRA (Orléans) pour un broyage plus fin. La poudre a été tamisée entre 75  $\mu\text{m}$  et 800  $\mu\text{m}$ .

## 2.4 PROCEDURE D'ECHANTILLONNAGE DU BOIS POUR LE PLAN D'ESSAI CHIMIQUE ET SENSORIEL SUR VIN

### 2.4.1 CHOIX DES FACTEURS DE SELECTION

Le plan d'essai vin a été réalisé dans le but d'évaluer les propriétés chimiques et sensorielles d'un même vin, élevé au contact de morceaux de bois de chêne présentant différentes sélections de grain et d'IP et selon les différents temps de séchage du bois.

Trois types de grains, trois niveaux d'IP et quatre temps de séchage ont été prévus pour ce plan d'essai (Figure 37).

Tableau 6. Temps de séchage correspondants à chaque prélèvement de bois pour le plan d'essai chimique et sensoriel sur vin

	<b>Prélèvement des bois</b>			
	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Temps de séchage</b>	12 mois	18 mois	24 mois	36 mois

Le temps de séchage T4 fera l'objet d'un plan d'essai semblable l'année suivant la thèse. Le bois frais n'a pas été inclus dans le plan d'essai. L'utilisation de bois frais n'étant pas d'usage traditionnel en tonnellerie.

#### 2.4.2 SELECTION DES BOIS POUR L'ESSAI

La sélection a été réalisée sur différents lots de grumes afin de s'affranchir des effets relatifs aux origines géographiques des bois.

Quatre palettes de séchage étaient prévues pour chacun des 4 temps de séchage (T1, T2, T3, T4). Tout l'intérêt de cet échantillonnage était d'obtenir pour les différentes modalités de grain et d'IP, deux plateaux jumeaux, de composition chimique très proche dans lesquels il était possible de prélever quatre demi-merrains identiques à répartir dans les quatre palettes.

La sélection selon le type de grain s'est opérée par l'observation à l'étape de l'optimisation de la découpe en quartiers. Les échantillons d'intérêt ont été marqués à l'aide de peinture fluorescente sur l'écorce du demi-billon et réceptionnés sous forme de plateaux après découpe. Deux plateaux marqués provenant du même demi-billon ont été réceptionnés (Figure 37).

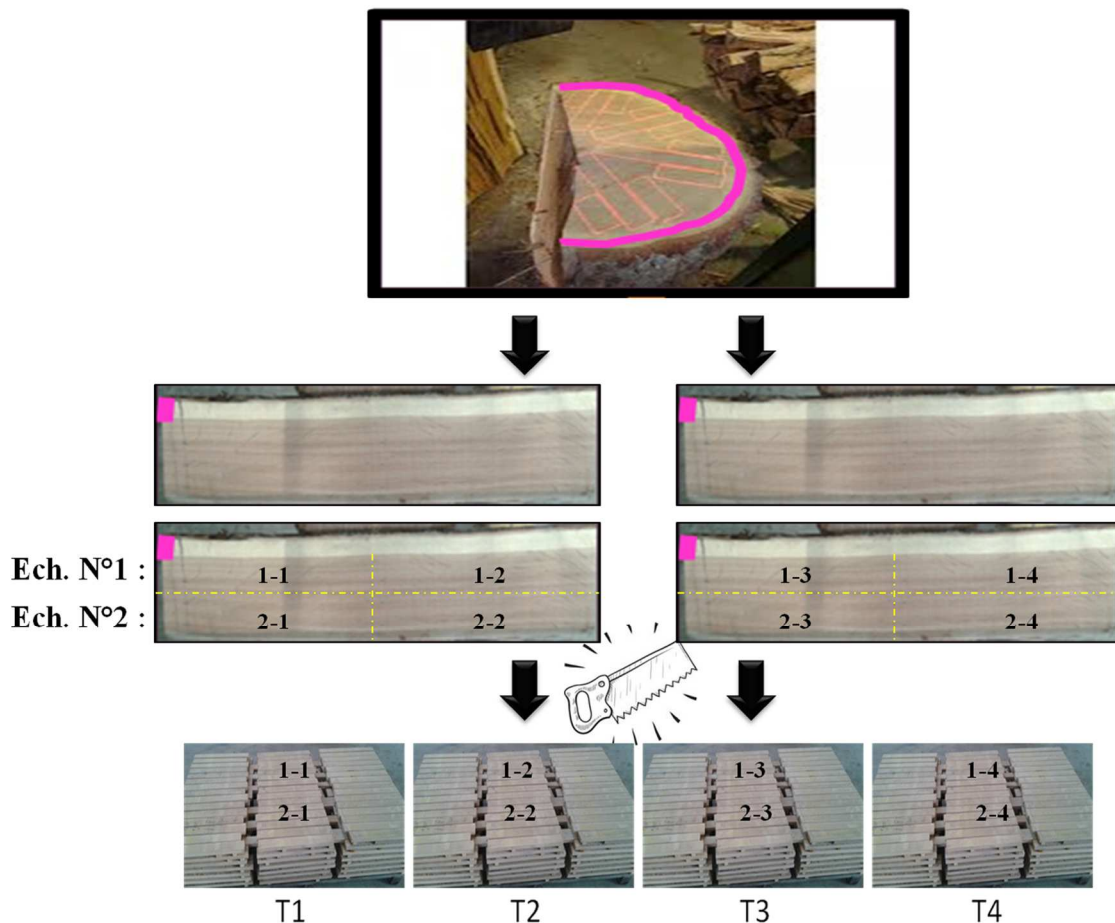


Figure 37 Sélection des plateaux, découpe des demi-merrains et répartition sur les palettes pour le séchage

La mesure de l'IP par OAKSCAN® a été réalisée sur chacun des échantillons sélectionnés afin de déterminer la classe d'IP. Les échantillons dont les groupes grain/IP correspondaient aux critères de sélection de l'étude ont été conservés et numérotés selon 4 demi-merrains (Figure 37) répartis sur les 4 palettes destinées à sécher selon les 4 temps prévus.

Au total 324 demi-merrains ont été insérés dans les palettes de la production à mi-hauteur, soit environ 30 à 40 par modalité grain/IP. Les palettes contenant les échantillons ont ensuite subi une étape d'arrosage classique, soit deux semaines d'arrosage avec aspersion par séquence de quatre ou huit heures, puis elles ont été placées sur le parc de séchage de la merranderie pour la phase de maturation.

#### 2.4.3 PRELEVEMENTS DES DEMI-MERRAINS

4 prélèvements de bois ont été prévus pour ce plan, dont 3 effectués durant la thèse (le dernier sera réalisé l'année suivant la thèse). Chaque prélèvement s'est déroulé de façon similaire. A



chacun des temps les 324 échantillons ont été retirés des palettes. Chaque demi-merrain a été délégué en 2 demi-staves (dimensions 7\*47\*480 mm) et les demi-staves ont été numérotés, stabilisés en humidité, puis mis à l'abri des intempéries et de la lumière dans un local sec et fermé dans l'optique de limiter au maximum les phénomènes de maturation en attendant les prélèvements suivants.

Suite au 3<sup>ème</sup> prélèvement, les échantillons ont été triés et rassemblés par modalités, ceux comportant des défauts éventuels ont été écartés et une sélection a été effectuée pour chaque modalité.

Pour chaque modalité 20 demi-staves différents ont été retenus, toujours dans le souci d'obtenir un panel d'échantillon d'origines diverses. Cela a permis d'éviter les effets liés à l'origine ou à la structure de peuplement d'une forêt.

Les staves ont été torréfiés selon le procédé thermique industriel de Bois pour l'Œnologie Pronektar avec une chauffe de type moyenne avant d'être usinés en segments (format 47\*47\*7 mm), regroupés par modalité dans des filets prêts à être introduits dans les cuves.

Au total, 8 modalités ont été retenues pour le plan d'essai vin, elles sont présentées dans le Tableau 8. La modalité grain blend/IP bas n'a pas été réalisable par manque de volume de bois nécessaire pour la réalisation du plan d'essai. Il s'agit en effet d'une modalité peu courante.

#### 2.4.4 MISE EN CONTACT AVEC LE VIN

La réalisation du plan d'essais s'est déroulée en collaboration avec le domaine de Cazes, domaine expérimental situé à Alaigne (*Aude*, 11). Le vin sélectionné pour l'étude était de variété Merlot du millésime 2014. Ce vin a été sélectionné pour ses qualités sensorielles adaptées et recherchées pour cet essai (absence de défauts, fruité léger, absence de végétal perçu). Les caractéristiques viticoles de ce domaine sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7. Caractéristiques viticoles du vin témoin pour le plan d'essai sur vin rouge

<b>Caractéristiques viticoles du vin témoin</b>	
<b>Millésime</b>	2014
<b>Cépage</b>	Merlot 343
<b>Porte-greffe</b>	SO4 cl 762
<b>Parcelle</b>	Classée en Appellation d'Origine Protégée (AOP)
<b>Année de plantation</b>	2003
<b>Densité de plantation</b>	2,5*0,8 m
<b>Pédologie</b>	Molasses du Bartonien-Grès et Marnes
<b>Situation topographique</b>	Mi-versant
<b>Texture</b>	Argilo-sableux
<b>Sol</b>	Moyennement profond, réserve hydrique moyenne
<b>Rendement</b>	3,2 kg/pied
<b>Mode de taille</b>	Taille en guyot (1 sarment à 8 yeux + 2 coursons à 2 yeux)

25 cuves de microvinification de 3 hectolitres en acier inoxydable ont été mises à disposition pour les 8 modalités retenues, chacune déployées sur trois temps de séchages ainsi qu'une cuve témoin sans bois (Tableau 8). Les sachets contenant les segments ont été mis en contact avec le vin (Figure 38).



Figure 38 Sachets de segments de bois de chêne en contact avec le vin

Tableau 8. Caractéristiques et modalités du plan d'essai sur vin de Merlot, millésime 2014

Numéro de cuve	Grain	IP	Temps de séchage	Dose bois (g/L)	Volume de vin (L)	Masse de bois (g)
01			Témoin non boisé		280	
02	Blend	Moyen	12 mois	3,0	280	840
03	Blend	Moyen	18 mois	3,0	280	840
04	Blend	Moyen	24 mois	3,0	280	840
05	Blend	Haut	12 mois	3,0	280	840
06	Blend	Haut	18 mois	3,0	280	840
07	Blend	Haut	24 mois	3,0	280	840
08	Fin	Bas	12 mois	3,0	280	840
09	Fin	Bas	18 mois	3,0	280	840
10	Fin	Bas	24 mois	3,0	280	840
11	Fin	Median	12 mois	3,0	280	840
12	Fin	Median	18 mois	3,0	280	840
13	Fin	Median	24 mois	3,0	280	840
14	Fin	Haut	12 mois	3,0	280	840
15	Fin	Haut	18 mois	3,0	280	840
16	Fin	Haut	24 mois	3,0	280	840
17	Moyen	Bas	12 mois	3,0	280	840
18	Moyen	Bas	18 mois	3,0	280	840
19	Moyen	Bas	24 mois	3,0	280	840
20	Moyen	Median	12 mois	3,0	280	840
21	Moyen	Median	18 mois	3,0	280	840
22	Moyen	Median	24 mois	3,0	280	840
23	Moyen	Haut	12 mois	3,0	280	840
24	Moyen	Haut	18 mois	3,0	280	840
25	Moyen	Haut	24 mois	3,0	280	840
Volumes totaux					7000	20160

## 2.5 ANALYSES CHIMIQUES SUR BOIS

### 2.5.1 PRODUITS CHIMIQUES ET SOLVANTS UTILISES

Ethanol, grade analytique et CLHP, Prolabo-VWR.

Méthanol, grade analytique et CLHP, Prolabo-VWR.

Acétone, grade analytique ; Prolabo-VWR.

Acétonitrile, grade CLHP, Prolabo-VWR.

Acide formique (>98%), Sigma-Aldrich.

Acide acétique glacial (>99%), Fischer Scientific.

Acide sulfurique (>95%), Fischer Scientific.

Anthrone (97%), Sigma-Aldrich.

Naphtol, Sigma-Aldrich.

Phloroglucinol (>99%), Sigma-Aldrich.

Chlorite de sodium technique (80%), Prolabo-VWR.

Hydroxyde de sodium anhydre (>98%), Sigma-Aldrich.

D(+)-Glucose anhydre, Prolabo VWR.

L'eau déionisée a été purifiée avec un système Milli-Q (Millipore, Belford, MA, Etats Unis)

### 2.5.2 BROYAGE

Les différentes analyses chimiques sur bois ont été effectuées à partir de poudre de bois. Un pré-broyage a été réalisé lors des différents prélèvements (poudre < 10 mm) à l'aide d'un broyeur à couteaux Renson. Un second broyage a été effectué par un laboratoire extérieur (INRA-plateforme Génobois, Orléans) afin d'obtenir une poudre plus fine (poudre < 500 μm) à l'aide d'un vibro-broyeur MM 400 Retsch.

### 2.5.3 PREPARATION DE L'EXTRAIT DE RESIDU PARIETAL ET DETERMINATION DE LA TENEUR EN EXTRACTIBLES

Cette étape a été réalisée par le laboratoire chargé du broyage des échantillons (INRA-plateforme Génobois, Orléans). La préparation du résidu pariétal permet d'extraire les composés solubles de la poudre de bois qui interfèrent au moment du dosage des lignines et de la cellulose<sup>197</sup>.

Cette étape permet ainsi d'évaluer le taux d'extractibles présents dans la poudre de bois ainsi que la fraction de résidus pariétaux sur lesquels seront dosées les lignines.

Un gramme de poudre de bois broyée et tamisée est inséré dans des sachets de fibre de verre thermo-soudables (Ankom Technology, Macedo, USA) de porosité 25  $\mu\text{m}$ . Six à huit sachets sont introduits dans un ballon de 2 L placé sur un chauffe ballon. Deux bains successifs de 500 mL d'éthanol à 96% vol. portés à ébullition pendant 30 minutes chacun sont réalisés. Les polyphénols, de type flavonoïdes et acides phénols, étant solubles dans l'alcool, ils sont ainsi éliminés. Après récupération des sachets, deux autres bains successifs de 30 minutes chacun sont réalisés dans 500 mL d'eau ultra-pure portée à ébullition. Les tanins et autres composés phénoliques solubles dans l'eau sont alors éliminés. Les sachets sont ensuite placés pendant 2 heures dans un four à  $65 \pm 2^\circ\text{C}$ , puis durant 12h à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ . Ils sont pesés après refroidissement dans un dessiccateur pour le calcul de la perte de masse et donc du taux d'extractibles contenus dans le bois.

### 2.5.4 DOSAGE DES LIGNINES

Le dosage des lignines a été réalisé au laboratoire, selon la méthode décrite par El Malki<sup>198</sup>. Cette méthode dérive de la méthode dite «Uppsala Method»<sup>199</sup>. 300 mg de résidu pariétal sont pesés dans des bouteilles « Schott » de 500 mL, dans lesquelles sont ajoutés 5 mL d'acide sulfurique à 72% sous hotte. Les bouteilles sont ensuite agitées sur une table d'agitation de façon très douce pendant 2 heures dans une salle tempérée à  $20^\circ\text{C}$ . Cette attaque acide permet de détruire les parois cellulaires du bois.

Après agitation, 193,5 g d'eau ultra-pure sont ajouté pour diluer le mélange et le ramener à 3% d'acide sulfurique. Les bouteilles sont ensuite placées dans un autoclave à  $120 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 1 heure. Cette étape permet de finaliser la destruction des parois cellulaires et de solubiliser la cellulose et l'hémicellulose. Après refroidissement, le mélange est filtré sous vide sur une rampe de filtration et dans des creusets de porosité allant de 16 à 40  $\mu\text{m}$  (porosité 3). Le filtrat

est récupéré et dilué au 1/15 pour mesurer l'absorbance par spectrophotométrie UV en cuve quartz à 205 nm (longueur d'onde d'absorption de la lignine). Le coefficient d'absorptivité de la lignine étant de  $110 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  la teneur en lignine soluble est ainsi déterminée.

La partie insoluble est lavée par un passage de 500mL environ d'eau ultra-pure sur chaque creuset pour éliminer toute trace de lignine soluble. Les creusets sont ensuite mis au four pendant une nuit à  $65 \pm 2^\circ\text{C}$  puis 2 heures à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  pour sécher la poudre de bois. La teneur en lignine insoluble, appelée « lignine Klason » est obtenue par pesée du résidu sec.

La teneur en lignines totales correspond à la somme des teneurs en lignines solubles et Klason. Elle est exprimée en fonction de la matière sèche.

## 2.5.5 DOSAGE DES PROPORTIONS EN CELLULOSE ET HEMICELLULOSE

### 2.5.5.1 PREPARATION DES REACTIFS

- Solution de chlorite de sodium à 27% (poids/volume)
- Solution tampon acétate

Peser 50g de NaOH, à diluer dans 800 mL d'eau distillée, ajouter 142.56 ml d'acide acétique glacial (densité 1.052) et compléter jusqu'à 2000 mL. Bien mélanger et laisser refroidir

- Solutions d'hydroxyde de sodium à 17.5 et 8.3%
- Solution acide acétique à 10%

### 2.5.5.2 OBTENTION DE LA FRACTION HOLOCELLULOSE

La fraction holocellulosique comprend les deux composés cellulose et hémicellulose.

Un gramme de résidu pariétal est pesé dans des bouteilles « Schott » de 500 mL et 80 mL de solution tampon acétate ainsi que 2 mL de solution de chlorite de sodium sont ajoutés. Le tout est mis au bain marie à  $76^\circ\text{C}$  et sous agitation aimantée durant 1 h. Toutes les heures pendant 3 h, 2 mL de solution de chlorite de sodium sont ajoutés sans ôter les bouteilles du bain marie (durée totale 4 h). Une décoloration de la pâte correspondant à la dégradation de la lignine est observée. Le résidu pâteux est ensuite filtré sous vide sur une rampe de filtration et dans des creusets de porosité allant de 16 à 40  $\mu\text{m}$  (porosité 3). La pâte est lavée par ajout de 500 mL d'eau ultra pure et deux fois 15 mL d'acétone. Les creusets sont ensuite mis au four pendant une nuit à  $65 \pm 2^\circ\text{C}$  puis 2 h à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  pour sécher la pâte. Après séchage au four les creusets

pesés afin d'obtenir la teneur en holocellulose. La fraction holocellulosique est conservée pour le dosage de l' $\alpha$ -cellulose.

### 2.5.5.3 OBTENTION DE LA FRACTION $\alpha$ -CELLULOSE

Le dosage de la fraction  $\alpha$ -cellulose s'effectue à partir de 800 g d'holocellulose, pesés dans des bouteilles « Schott » de 100 mL contenant une bille en verre. Les bouteilles sont placées sur un agitateur orbital à 20°C et quatre fois 5 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 17.5% sont ajoutés, à 5 min d'intervalle puis le mélange est agité pendant 30 min. 16.5 mL d'eau ultra pure sont additionnés au mélange avant l'étape de filtration sous vide sur une rampe de filtration et dans des creusets de porosité allant de 16 à 40  $\mu$ m (porosité 3). L' $\alpha$ -cellulose récupérée dans les creusets est lavée avec de l'eau déionisée et neutralisée grâce à de l'acide acétique glacial à 10%. Le dépôt d' $\alpha$ -cellulose doit être bien blanc. Les creusets sont ensuite mis au four pendant une nuit à  $65 \pm 2^\circ\text{C}$  puis 2 h à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ . Après séchage au four et refroidissement dans un dessiccateur, les creusets sont pesés afin d'obtenir la teneur en  $\alpha$ -cellulose.

La teneur en hémicellulose est obtenue par soustraction de la teneur en cellulose au résidu holocellulosique.

### 2.5.6 DOSAGE DES SUCRES SOLUBLES

#### 2.5.6.1 EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES SUCRES SOLUBLES

Le dosage des sucres solubles, monosaccharides est une méthode adaptée de la méthode de Gomez<sup>200</sup>. 300 mg de poudre fine de bois sont pesés dans un tube à centrifuger. La poudre est ensuite solubilisée dans 10 mL de solvant eau distillée/méthanol (50/50) et 3 mL de chloroforme. Les tubes sont centrifugés à 5500 rpm, pendant 15 min à 4°C. 8 mL de surnageant sont prélevés, évaporés et repris dans 2 mL d'eau déionisée. L'échantillon est enfin filtré à 0.45  $\mu$ m et sur des cartouches de type strata X (Phenomenex), puis injecté en CLHP.

#### 2.5.6.2 DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (CLHP) COUPLEE A UN DETECTEUR A INDICE REFRACTOMETRIQUE (RI)

La quantification des monosaccharides est effectuée sur une UPLC Thermo scientific Accela équipée d'une colonne HiPlex Pb (mode échange de ligand) maintenue à 75°C grâce à un chauffe colonne. Le solvant utilisé est de l'eau déionisée en mode isocratique à un débit de 1 mL/min pour un temps d'analyse de 25 min. La quantification s'effectue grâce à l'équation de régression linéaire d'une gamme étalon de glucose dont les 6 concentrations varient de 75 à

1500 mg/L (0, 75, 300, 500, 1000, 1500 mg/L). Après injection de 20 µL d'extrait, la détection se fait par un détecteur à Indice Réfractométrique (RI) de type IOTA 2 (Précision instrument). Les facteurs de réponse de 10 monosaccharides ont été calculés à partir de gammes étalons et sont très proches. Le facteur de réponse du glucose est appliqué à tous les monosaccharides identifiés. Les résultats sont exprimés en mg/g de matière sèche d'équivalent glucose.

#### 2.5.7 DOSAGE DES ELLAGITANINS MOLECULAIRES

Le dosage moléculaire des ellagitanins consiste à quantifier les huit ellagitanins du bois (castalagine, vescalagine, grandinine, roburine A, roburine B, roburine C, roburine D, roburine E).

##### 2.5.7.1 EXTRACTION SOLIDE/LIQUIDE DES ELLAGITANINS MOLECULAIRES

L'extraction de la poudre de bois est réalisée grâce à un ASE<sup>®</sup> 350 (Dionex corporation, 08060961). Cet appareil permet de faire des extractions beaucoup plus rapides que celles obtenues par simple agitation. En effet, les extractions sont réalisées sous une pression de 150 bars ce qui permet au solvant de pénétrer plus rapidement à l'intérieur des fibres du bois et d'en extraire la fraction extractible du bois. L'extraction de 95% des ellagitanins des bois est effective grâce à 6 extractions en série faites à l'aide d'acétone/eau distillée (70/30), à une température de 60°C, sous atmosphère inerte avec 150 bars de pression et un static time de 8 min sur du bois préalablement broyé<sup>201</sup>. Les six extractions de l'échantillon sont ensuite assemblées puis évaporées à sec sous pression réduite à 30°C grâce à un évaporateur rotatif pour enfin être reprises dans de l'eau déionisée à l'aide d'un sonicateur. Après congélation, ces extraits aqueux riches en ellagitanins sont placés au lyophilisateur afin d'obtenir une poudre anhydre dans laquelle les ellagitanins sont protégés des réactions d'oxydation. Ces extraits de bois sont ensuite conservés au sec et à l'abri de la lumière.

##### 2.5.7.2 DOSAGE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (CLHP) COUPLEE A UN DETECTEUR SPECTROSCOPIQUE ULTRAVIOLET (UV)

La quantification des ellagitanins s'effectue sur une CLHP Thermo scientific Accela équipée d'une colonne Lichrospher 100 RP 18 (250 x 4,6 mm, 5 µm) à travers laquelle les solvants circulent à un débit de 1 mL/min. Le solvant A utilisé est de l'eau déionisée à 0,4% d'acide formique alors que le solvant B est constitué de méthanol à 0,4% d'acide formique. Ces deux solvants permettent de séparer et quantifier les ellagitanins grâce à un gradient d'élution adapté (Tableau 9).



Tableau 9. Gradient d'éluion utilisé pour le dosage des 8 ellagitanins d'un extrait de bois

Temps (min)	0	5	39	44	54	55	59
% de solvant A	100	100	94	0	0	100	100
% de solvant B	0	0	6	100	100	0	0

Le tableau 10 présente les limites de détection et de quantification de la vescalagine, les ellagitanins étant exprimés en équivalent vescalagine.

Tableau 10. Limite de détection et de quantification de la vescalagine sur CLHP Thermo scientific Accela

Composé	Limite de détection (mg/L)	Limite de quantification (mg/L)	Répétabilité (%)	Reproductibilité (%)	Masse [M-H]
Vescalagine	3.99	13.31	3.05	4.73	933

## 2.6 ANALYSES CHIMIQUES SUR VIN

### 2.6.1 DOSAGE DES POLYPHENOLS TOTAUX

Le dosage des polyphénols totaux est basé sur la capacité de ces derniers à être oxydés par un mélange d'acides phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et phosphomolybdique ( $H_3PMO_{12}O_{40}$ ) appelé couramment réactif de Folin-Ciocalteu. Ces derniers sont réduits en oxydes de couleur bleu dont le maximum d'absorption est à 760 nm. Cette réduction se fait en deux étapes ; une phase rapide de 30 min conduisant à la couleur bleu suivie d'une phase plus lente pendant laquelle la couleur évolue vers le bleu foncé. La concentration en composés phénoliques se détermine à la fin de la phase rapide et s'exprime en équivalent acide gallique<sup>202</sup>.

Pour ce dosage, un protocole adapté au spectrophotomètre BMG Labtech (FLUO star Omega, S/N 415-0817) à lecteur de plaque est utilisé. Dans chaque puits, 20  $\mu$ L d'échantillon de vin (dilué au 1/20<sup>ème</sup> pour les vins rouges riche en polyphénols, 1/10<sup>ème</sup> pour les vins rouges moins concentrés en polyphénols) sont placés et additionnés de 100  $\mu$ L de réactif de Folin-Ciocalteu dilué au 1/10<sup>ème</sup> et de 80  $\mu$ L de solution de carbonate de sodium (75 g/L). Pour chaque plaque, une gamme étalon d'acide gallique en six points tripliqués (200, 100, 50, 25, 12,5 et 6,25 mg/L) est réalisée. La plaque est laissée 30 min à l'air libre avant sa lecture à 760 nm par l'appareil.

Le calcul de la concentration est réalisé en tenant compte du coefficient de dilution des vins et de la droite de régression de la gamme étalon réalisée.

### 2.6.2 DOSAGE DES TANINS TOTAUX

Ce dosage est basé sur la propriété des proanthocyanidines à se transformer, par clivage de la liaison interflavane en milieu acide et à 100°C, en anthocyanidines colorées (jaune-vert) qui absorbent principalement à 550 nm. Cette réaction est communément appelée réaction de Bate-Smith<sup>203</sup>.

Pour cela, 2 mL d'échantillon de vin dilué au 1/50<sup>ème</sup> sont placés dans un tube à hydrolyse avec 1 mL d'eau distillée et 3 mL d'acide chlorhydrique (12N ou 37%). Le tube est fermé à l'aide d'un bouchon muni d'un joint en téflon et placé au bain marie à 100°C pendant 30 min. Parallèlement, un tube témoin contenant la même solution est laissé à température ambiante. Après refroidissement du tube hydrolysé, 0,5 mL d'éthanol (96% vol.) sont ajoutés à chaque tube puis la densité optique sous 1 cm est lue à 550 nm. La concentration est alors calculée en g/L grâce à la formule ;

$$\text{Concentration en tanins totaux} = 19.33 * (\text{DO tube hydrolysé} - \text{DO tube témoin})$$

### 2.6.3 DOSAGE DES ANTHOCYANES

Les anthocyanes totales, At, se trouvent dans le vin sous plusieurs formes : les anthocyanes à l'état libre, Al, et les anthocyanes combinées aux tanins, Ac, dont une fraction est décolorable par le SO<sub>2</sub><sup>204</sup>, TA, et l'autre insensible à ce réactif, TAT :

$$\text{At} = \text{Al} + \text{Ac} = \text{Al} + \text{TA} + \text{TAT}$$

Le dosage que nous avons réalisé dans cette étude nous permet donc d'obtenir la teneur de la fraction Al + TA soit en majorité les anthocyanes sous forme libre.

Pour cela, une solution mère composée de 0,5 mL d'échantillon de vin, 0,5 mL d'éthanol à 0,1% vol. et 10 mL d'HCl à 2% vol. est constituée. 5 mL de cette solution mère sont déposés dans deux tubes à essai, additionnés pour l'un de 2 mL d'eau distillée (tube témoin) et pour l'autre de 2 mL d'une solution de bisulfite de sodium à 15% (tube bisulfite) où la décoloration des anthocyanes est observée. La lecture au spectrophotomètre se réalise après 20 min d'attente à 520 nm et les concentrations en anthocyanes, en mg/L, sont établies à l'aide de la formule<sup>204</sup> :

$$\text{Concentration en anthocyanes totales} = 875 * (\text{DO tube témoin} - \text{DO tube bisulfite})$$

#### 2.6.4 DETERMINATION DU DEGRE DE POLYMERISATION MOYEN DES TANINS (DPM)

La détermination du DPM est basée sur la dépolymérisation des tanins par rupture des liaisons interflavanes en milieu acide et à chaud en présence d'un agent nucléophile. Elle permet de récupérer l'unité terminale et de bloquer l'unité d'extension sous la forme d'un monomère substitué par l'agent nucléophile en position C4 du flavan-3-ol.

La solution est alors analysée par CLHP en phase inverse. Il est ainsi possible, dans la mesure où la dépolymérisation est totale, de déterminer la composition en monomères et le degré de polymérisation moyen (DPM).

Le degré de polymérisation (DPM) a été évalué par phloroglucinolyse<sup>205, 206, 207</sup> en utilisant comme agent nucléophile le phloroglucinol. Le mécanisme de la phloroglucinolyse est décrit dans la Figure 39.

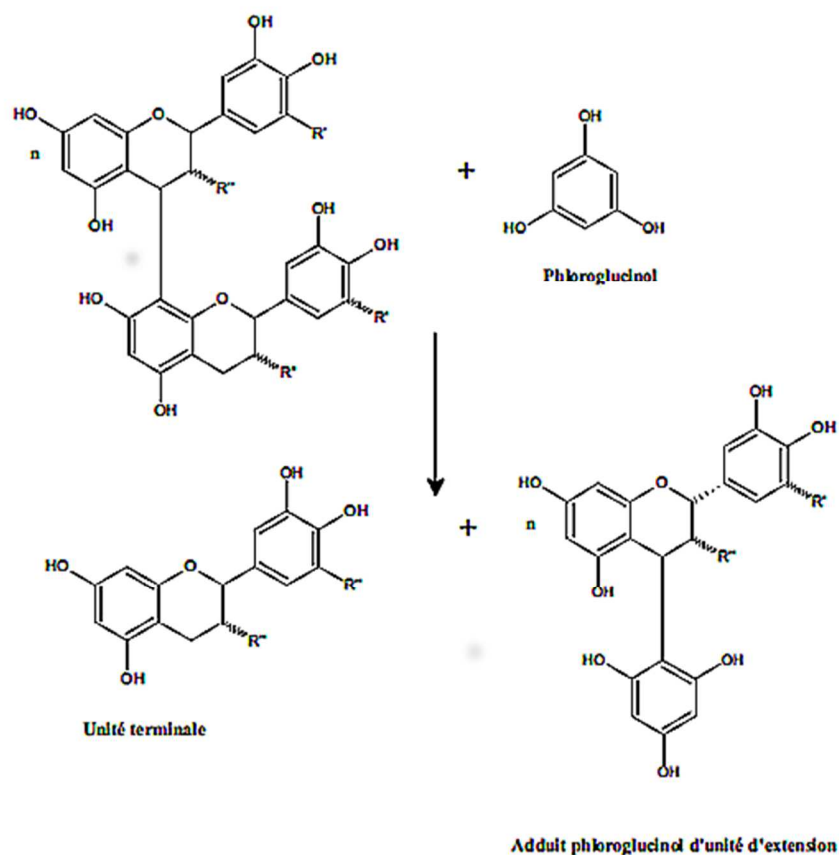


Figure 39 Principe de la réaction de phloroglucinolyse : exemple pour un dimère

Pour les procyanidines, les unités terminales libérées sont la (+)-catéchine (C), la (-)-épicatéchine (EC) et la (-)-épicatéchine galloylée (ECG). Les unités d'extension sont sous la forme d'adduit de phloroglucinol : adduits (+)-catéchine-phloroglucinol (C-P) 1 et 2, (-)-épicatéchine phloroglucinol (EC-P) et (-)-épicatéchine galloylée phloroglucinol (ECG-P). Les prodelphinidines libèrent en plus la (-)-epigallocatechine (EGC) et son adduit phloroglucinol (EGC-P).

#### 2.6.4.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Une préparation est nécessaire afin de purifier les vins et de concentrer les échantillons.

5 mL de vin ont été concentrés sous pression réduite afin de retirer l'éthanol (1-2 mL). Le volume a ensuite été ajusté à 20 mL avec de l'eau distillée. Une étape de purification sur cartouche C18 (12 g) (Supelco, Saint Quentin Fallavier, France) a été ensuite réalisée. Après conditionnement de deux cartouches avec du méthanol (1 v) et avec de l'eau distillée (1 v), 10

mL d'échantillon ont été déposés en tête de la colonne. Après un lavage à l'eau (50 mL), l'élution a été réalisée avec 50 mL de méthanol. Les fractions méthanol sont associées, évaporées à sec sous pression réduite puis reprises dans 2 mL de méthanol. L'échantillon est ainsi concentré 2,5 fois par rapport au vin de départ. Cette procédure a été effectuée deux fois pour chaque vin.

Pour la réaction de dépolymérisation, le mélange réactionnel composé de 100 µL d'échantillon et 100 µL de réactif de phloroglucinolyse a été chauffé à 50°C pendant 20 min. Ce réactif est un mélange de phloroglucinol (50 g/L) et d'acide ascorbique (10 g/L) dissout dans du méthanol acidifié à 0,1 N d'acide chlorhydrique. Cinq volumes de la solution aqueuse d'acétate de sodium (40 mmol/L) sont ajoutés pour arrêter la réaction. Chaque réaction de phloroglucinolyse est dupliquée. Chaque échantillon a été injecté trois fois.

#### 2.6.4.2 DOSAGE DES PRODUITS DE REACTION PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (CLHP) ET CALCUL DU DPM

Les produits de la réaction ont été analysés au moyen du système de chromatographie CLHP Thermo scientific Accela équipée d'une colonne en phase inverse Xterra RP18 (100 x 4,6 mm, 3,5 µm). Le débit est fixé à 1 mL/min, le volume d'injection est de 20 µL et la longueur d'onde de détection est de 280 nm. Les analyses ont été réalisées à température ambiante (20°C). Le solvant A est un mélange eau déionisée/acide acétique (99/1) et le solvant B du méthanol. Le gradient d'élution est le présenté dans le Tableau 11.

Tableau 11. Gradient d'élution pour la détermination du DPM du vin

<b>Temps (min)</b>	<b>0</b>	<b>25</b>	<b>45</b>	<b>70</b>	<b>71</b>	<b>80</b>	<b>85</b>
<b>% de solvant A</b>	95	95	80	60	100	100	5
<b>% de solvant B</b>	5	5	20	40	0	0	95

L'identification des composés a été possible par la recherche de leur masse moléculaire d'ionisation spécifique (Tableau 12).

Tableau 12. Composés formés lors de la phloroglucinyse et masses moléculaires d'ionisation spécifique

Composés	Masses [M-H] <sup>+</sup>
(-)-épigallocatechine	305
adduit (-)-épigallocatechine-phloroglucinol	565
(+)-catéchine	289
adduit (+)-catéchine-phloroglucinol	413
(-)-épicatéchine	289
adduit (-)-épicatéchine-phloroglucinol	413
(-)-épicatéchine gallate	441
adduit (-)-épicatéchine gallate-phloroglucinol	565

Le dosage des produits par CLHP en phase inverse de la dégradation permet le calcul du degré moyen de polymérisation (DPM).

$$DPM = \frac{\sum \text{Concentrations en unités terminales (flavan-3-ols)} + \sum \text{Concentrations en unités d'extension}}{\sum \text{Concentrations en unités terminales libérées (flavan - 3 - ols)}}$$

## 2.6.5 DOSAGE DES ELLAGITANINS MOLECULAIRES

### 2.6.5.1 EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE

Le vin est un milieu riche en différents composés (tanins du raisin, anthocyanes, etc.) et en général les ellagitanins y sont présents en moindre quantité. Pour cette raison, un fractionnement du vin sur phase solide est préalablement effectué avant l'analyse CLHP-MS<sup>91, 208</sup>. En effet, sans celui-ci, le bruit de fond généré par les molécules non ellagiques est trop important et masquerait le signal des ellagitanins<sup>88</sup>.

Le gel TSK, qui permet de retenir les tanins de manière sélective par rapport aux autres polyphénols est utilisé pour effectuer ce fractionnement<sup>209, 210</sup>. Une colonne (130 mm x 25 mm (h X Ø)) est remplie de gel TSK HW 50 F sur une hauteur de 55 mm puis laissé pendant une nuit dans du méthanol afin de l'activer. Le lendemain, la colonne est lavée avec 50 mL d'eau acidifiée par 0.4% d'acide formique. Le fractionnement est ensuite réalisé sur 120 mL de vin déposés en tête de colonne par volumes successifs de 10 mL. Le vin chargé en tête de colonne est d'abord lavé grâce à 50 mL d'eau distillée acidifiée (H<sub>2</sub>O/HCOOH (996/4)) qui permet l'élimination de l'acide tartrique et des sucres résiduels. Puis, 100 mL de solvant hydrométhanolique acidifié (H<sub>2</sub>O/MeOH/HCOOH (298/698/4)) permettent d'éliminer du gel

la majeure partie des polyphénols. Enfin, les ellagitanins sont récupérés sous l'action de 100 mL d'une solution eau distillée/acétone, acidifiée par de l'acide formique (298/698/4). Cette dernière fraction, supplémentée par 1 mL d'eau déionisée à 20 mg/L d'acide chlorogénique (étalon interne), est évaporée à sec sous pression réduite à 30°C puis le résidu est repris dans 1 mL d'eau déionisée acidifiée (H<sub>2</sub>O/HCOOH (996/4)) à l'aide d'un sonicateur, filtré (0,45 µm) et placé dans un vial CLHP muni d'un réducteur<sup>88</sup>. L'acide chlorogénique, détectable en masse en mode négatif a été utilisé comme étalon interne.

#### 2.6.5.2 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE COUPLEE A UN DETECTEUR DE MASSE (MS)

Le dosage moléculaire des ellagitanins consiste à quantifier les huit ellagitanins du bois solubilisés dans le vin (castalagine, vescalagine, grandinine, roburine A roburine B, roburine C, roburine D et roburine E) à l'aide de chacun de leurs pics après séparation et détection au spectromètre de masse. Pour cela, 20 µL de la fraction de vin repris dans de l'eau acidifiée décrite précédemment sont injectés dans une CLHP Thermo scientific Accela équipée d'une colonne Lichrospher 100 RP 18 (250 x 4,6 mm, 5 µm) à travers laquelle les solvants circulent au débit de 1 mL/min. Le solvant A utilisé correspond à de l'eau déionisée à 0,4% d'acide formique alors que le solvant B est du méthanol à 0,4% d'acide formique. Le gradient d'élution adapté est donné dans le Tableau 13. La quantification des ellagitanins moléculaires est effectuée avec un détecteur de masse puis exprimée en équivalent vescalagine grâce à l'équation de régression linéaire de la gamme étalon (200, 100, 50, 25, 12,5 et 6,25 mg/L). L'acide chlorogénique, les roburines A et D, la castalagine et la vescalagine, les roburines B et C, la grandinine et la roburine E sont quantifiés respectivement à  $m/z = 353, 924, 933, 990$  et  $1065 \pm 0.5 m/z$ . Les seuils de détection et de quantification ainsi que la répétabilité et la reproductibilité de la méthode sont évalués selon la recommandation de la résolution OIV OENO 7/2000 (Tableau 14).

Tableau 13. Gradient d'élution utilisé pour le dosage des ellagitanins moléculaires d'un vin

<b>Temps (min)</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>75</b>	<b>77</b>	<b>87</b>	<b>89</b>	<b>94</b>
<b>% de solvant A</b>	100	100	97	80	0	0	100	100
<b>% de solvant B</b>	0	0	3	20	100	100	0	0

Tableau 14. Limites de détection et de quantification de la vescalagine, répétabilité et reproductibilité de la méthode CLHP-MS

Composé	Limite de détection (mg/L)	Limite de quantification (mg/L)	Répétabilité (%)	Reproductibilité (%)	Masse [M-H]-
Vescalagine	0,18	0,59	2,59	4,59	933

## 2.6.6 DOSAGE DES ELLAGITANINS TOTAUX

### 2.6.6.1 HYDROLYSE ACIDE

Comme pour le bois, le clivage puis la réorganisation spontanée du groupement 4,6-hexahydroxydiphényle en acide ellagique sont accélérés en plaçant notre extrait de vin dans des conditions thermique et acide importantes<sup>30</sup>. Pour cela, 50 mL de vin sont préalablement évaporés à sec sous pression réduite à 30°C grâce à un évaporateur rotatif. Le résidu est alors repris dans 20 mL de méthanol à l'aide d'un sonicateur. En effet, la présence d'eau dans le vin rend l'analyse de l'acide ellagique impossible, car ce dernier y est faiblement soluble. 4 mL de cette solution de méthanol sont ensuite placés dans quatre tubes à essais avec 1 mL d'acide chlorhydrique à 37%. Ces tubes sont fermés hermétiquement par des bouchons à vis munis d'un joint en téflon puis placés 2 h à 100°C dans un bain marie. Parallèlement, afin de déterminer la quantité d'acide ellagique présent dans le bois de chêne (suite à la dégradation des ellagitanins durant le séchage du bois) et solubilisé dans le vin, 2 tubes témoins ne subissant pas d'hydrolyse sont constitués d'1 mL de solution de vin repris dans le méthanol, 0,225 mL de méthanol et 25 µL de solution méthanolique de naphthanol à 1 g/L (étalon interne). Après hydrolyse, les tubes sont laissés à l'air libre pour refroidissement puis, trois tubes à hydrolyse dans lesquels 0,1 mL de solution méthanolique de naphthanol à 1 g/L sont ajoutés et deux tubes témoins sont vortexés, filtrés à 0,45 µm puis placés dans des vials sertis pour l'analyse UPLC-UV-MS.

### 2.6.6.2 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (CLHP) COUPLÉE A UN DETECTEUR SPECTROSCOPIQUE ULTRAVIOLET (UV) ET A UN DETECTEUR DE MASSE (MS)

La quantification de l'acide ellagique est effectuée sur une CLHP Thermo scientific Accela équipée d'une colonne Hypersil GOLD (50 x 2,1 mm, 1,9 µm) à travers laquelle les solvants sont délivrés à un débit de 0,3 mL/min. Le solvant A utilisé est de l'eau déionisée à 0,4% d'acide formique alors que le solvant B est du méthanol à 0,4% d'acide formique. Ces deux solvants



sont associés à un gradient d'éluion adapté (Tableau 15) afin de séparer l'acide ellagique des autres constituants du vin. L'intégration du pic de l'acide ellagique est alors réalisée à 370 nm alors que celle du témoin interne, le naphthol, est menée à 280 nm après l'injection de 5 µL d'échantillon. Ces pics pouvaient être confirmés en masse à  $m/z = 301$  pour l'acide ellagique (mode de ionisation négatif) et  $m/z = 145$  pour le naphthol (mode de ionisation positif). La quantification est réalisée grâce à l'équation de régression de la courbe étalon de l'acide ellagique (deux pesées et six concentrations sérielles (200, 100, 50, 25, 12,5 et 6,25 mg/L). La répétabilité et la reproductibilité sont déterminées en suivant les recommandations de l'OIV OENO 7/2000 (Tableau 16).

Tableau 15. Gradient d'éluion utilisé pour le dosage de l'acide ellagique d'un vin hydrolysé

Temps (min)	0	8	13	14	18	20	23	24	28
% de solvant A	100	76	70	62	56	0	0	100	100
% de solvant B	0	24	30	38	44	100	100	0	0

Tableau 16. Répétabilité et reproductibilité de l'analyse de l'acide ellagique dans les vins hydrolysés et limites de détection et de quantification de la méthode UPLC-UV-MS

Composé	Limite de détection (mg/L)	Limite de quantification (mg/L)	Répétabilité (%)	Reproductibilité (%)	Masse [M-H]-
Acide ellagique	4,98	16,6	2,31	4,25	301

## 2.6.7 DOSAGE DES POLYSACCHARIDES TOTAUX

### 2.6.7.1 PRECIPITATION DES MACROMOLECULES DU MILIEU A L'ETHANOL

5 mL de vin sont d'abord centrifugés 15 min à 1200 rpm. 0.5 mL de surnageant sont placés dans un tube eppendorf de 2 mL dans lequel est ajouté 1.5 mL d'éthanol acidifié froid. Les tubes sont laissés 16 à 24 h à 4°C sans aucune agitation puis centrifugés 5 min à 18000 rpm, 4°C. Le surnageant est retiré le plus délicatement possible pour ne pas décoller le culot. Après ajout d'1 mL d'éthanol 80% froid les échantillons sont à nouveau centrifugés 5 min à 18000 rpm, 4°C afin de nettoyer le culot. Le surnageant est retiré et les tubes sont séchés 20 min à 65°C.

Le culot contenant les polysaccharides du vin est repris dans 1 mL d'eau déionisée. Les échantillons sont prêts au dosage.

#### 2.6.7.2 DOSAGE DES SUCRES TOTAUX A L'ANTHRONE

Une gamme étalon de glucose dans l'eau allant de 0 à 100 mg/L est préparée.

0.5 mL d'échantillon à doser sont placés dans un tube à hémolyse. Lorsque tous les tubes à analyser sont prêts, 1 mL de réactif à l'anthrone préparé extemporanément (200 mg d'anthrone pour 100 mL d'acide sulfurique à 95% et à utiliser dans les 15 min qui suivent) sont ajoutés. Les tubes sont placés 5 min au bain marie (100°C) puis refroidi 5 min dans la glace. L'absorbance de la solution est lue à 625 nm. La quantification est réalisée grâce à l'équation de régression linéaire de la gamme étalon de glucose et les résultats sont exprimés en mg/L d'équivalent glucose.

#### 2.6.7.3 DOSAGE DES COMPOSES AROMATIQUES ISSUS DU BOIS DE CHENE DANS LE VIN : METHODE DE QUANTIFICATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE (GC-MS)

#### 2.6.7.4 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Deux cents microlitres d'une solution de 1-dodécanol (400 mg/L en solution alcoolique 100 %) ont été ajoutés comme étalon interne à 50 mL d'échantillon de vin. Les composés volatils ont successivement été extraits par 4, 2, et 2 mL de dichlorométhane dans une fiole de 100 mL. Chaque extraction s'est faite sous agitation magnétique à 700 tr/min pendant 5 minutes. Les phases organiques ont été recueillies, rassemblées et séchées avec du sulfate de sodium anhydre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). L'extrait organique obtenu a enfin été concentré sous flux d'azote inerte jusqu'à un volume final de 250 µL.

#### 2.6.7.5 ANALYSE GC-MS

Le chromatographe utilisé était un Perkin-Elmer AutoSystem XL (Shelton, USA), couplé à un spectromètre de masse Perkin-Elmer Turbomass Gold fonctionnant en impact électronique. Les conditions de séparation et de détection sont présentées dans le Tableau 17. La détection des composés s'est faite en mode SIM.

Tableau 17. Conditions d'extraction et d'analyse pour le dosage sur vin des composés aromatiques issus du bois de chêne

---

**Appareil : Perkin-Elmer AutoSystem XL**

---

<b>Extraction</b>		Extraction au dichlorométhane (x3) puis
<b>liquide-liquide</b>		concentration de l'extrait organique jusqu'à 250 µL
	<b>Injection</b>	Volume : 2 µL ; Température injecteur : 250 °C ; injecteur en mode splitless (30 s)
	<b>Colonne chromatographique</b>	BP20, Agilent, 60 m, 0,25 mm (d.i), 0,25 µm (e.f.)
	<b>Programme de température</b>	60°C pendant 1 minute puis 4°C/min jusqu'à 220°C, isotherme finale 80 min
<b>GC-MS</b>	<b>Pression en tête de colonne</b>	9 psi
	<b>Détection</b>	Spectrométrie de masse (Perkin-Elmer Turbomass Gold i) ; impact électronique (70 eV) ; température de la source: 180°C ; mode d'acquisition : SIM

---

## 2.7 DEROULEMENT DES ANALYSES SENSORIELLES

### 2.7.1 PANEL

Le panel de dégustateurs était constitué de 22 personnes en moyenne, autant de femmes que d'hommes, pour une moyenne d'âge de  $28.6 \pm 5.3$  ans (moyenne  $\pm$  écart type). Ce panel a été sollicité pour la réalisation de tests triangulaires dans un premier temps et l'établissement de profils sensoriels dans un second temps. Tous les panélistes, membres des différents laboratoires de recherche de l'ISVV, ont été choisis pour leur expérience dans l'évaluation des caractéristiques boisées des vins rouges. Ce sont des œnologues, chercheurs, ou étudiants en œnologie, recrutés selon leur motivation et leur disponibilité pour participer à l'étude. Ce panel peut donc être considéré comme expérimenté.

### 2.7.2 ENVIRONNEMENT

Les séances d'analyse sensorielle se sont déroulées dans la salle de dégustation des laboratoires de recherche de l'ISVV. Les installations y sont conçues pour limiter les perturbations (bonne isolation phonique, température constante et régulée, etc.) selon la norme NF EN ISO 8589 ; 2010 relative à ce type d'équipement. Les postes, bien individualisés garantissaient une dégustation isolée et indépendante, sans concertation. Les résultats ont été transcrits par écrit, sur des fiches de dégustations qui leur étaient fournies.

### 2.7.3 VERRES

Toutes les dégustations ont été faites dans des verres opaques (noirs), correspondants à la norme ISO 3591 : 1977.

## 2.8 ANALYSES STATISTIQUES

Des analyses de variance (ANOVA) et des tests post-hoc (HSD de Tukey) ont été réalisées sur les différents dosages grâce au logiciel Statistica [StatSoft (2011). STATISTICA (logiciel d'analyse des données), version 10. [www.statsoft.fr](http://www.statsoft.fr)].

Les résultats des analyses sensorielles ont été traités grâce au logiciel R (Package: Rcmdr ; Version : 2.1-7).

## CHAPITRE 3 INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS DE CHENE

La totalité des résultats de ce travail est basée sur l'étude d'un plan d'essai dont la mise en œuvre, le suivi et les analyses ont été réalisés durant ces trois années de thèse. Les modalités de mise en place de l'essai et des différents prélèvements sont expliquées dans le paragraphe 2.3. Notre étude a consisté à déterminer dans un premier temps la composition chimique du bois de chêne utilisé pour la fabrication des fûts et alternatifs en œnologie et, plus particulièrement, la composition en principales macromolécules et extractibles qui constituent l'intégralité de cette matière première. Cette composition a été caractérisée à différents temps de maturation du bois et selon divers facteurs d'intérêt œnologique, dans le but d'évaluer l'incidence du temps de séchage sur la composition en macromolécules et en extractibles du bois de séchage, mais aussi l'impact et l'importance des différents facteurs de sélection sur l'évolution de cette composition.

### 3.1 CARACTERISTIQUES CLIMATIQUES DE LA ZONE DE SECHAGE

Les données climatiques ont été relevées par des stations météorologiques situées à proximité du parc de maturation de la merranderie et dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18. Références géographiques des stations météorologiques situées à proximité du site de séchage des merrains

Nom	Coordonnées		Altitude	Producteurs
MEZIERES	Latitude	46°49'00"N	88 mètres	METEO-FRANCE
	Longitude	1°12'24"E		
ROSNAY	Latitude	46°42'06"N	109 mètres	METEO-FRANCE
	Longitude	1°14'54"E		

Les données relatives aux hauteurs des précipitations ont été enregistrées par les deux stations météorologiques présentées dans le Tableau 18. Les informations concernant les températures et l'humidité ont été relevées par la station météorologique météo France de Rosnay, située à 13 km du lieu de maturation des merrains (Mézières en Brenne).

Les informations relatives au climat enregistrées sur les deux stations durant la période qui couvre l'étude réalisée sont présentées dans les Figure 40, Figure 41 et Figure 42. Ces

informations rendent compte des aléas climatiques subis par les merrains au cours de la phase de maturation de notre étude. Les différents prélèvements effectués pour cette étude varient entre 0 et 24 mois de séchage. Les prélèvements opérés à 12 et 24 mois ont alors essuyé autant de périodes estivales qu'hivernales, tandis que les transects prélevés à 18 mois de séchage en août 2014 ont subi pour leur part l'équivalent de deux périodes estivales et une période hivernale. Ces données ne nous permettent pas de conclure à un effet du climat sur le séchage des merrains mais de comprendre le contexte climatique dans lequel s'est déroulée notre étude. 902 mm de précipitations annuelle ont été relevées sur le site de séchage de Mézière-en-Brenne pour une température moyenne annuelle de 12.5°C, il s'agit de conditions de séchage idéales permettant un lessivage efficace des tanins les plus amers

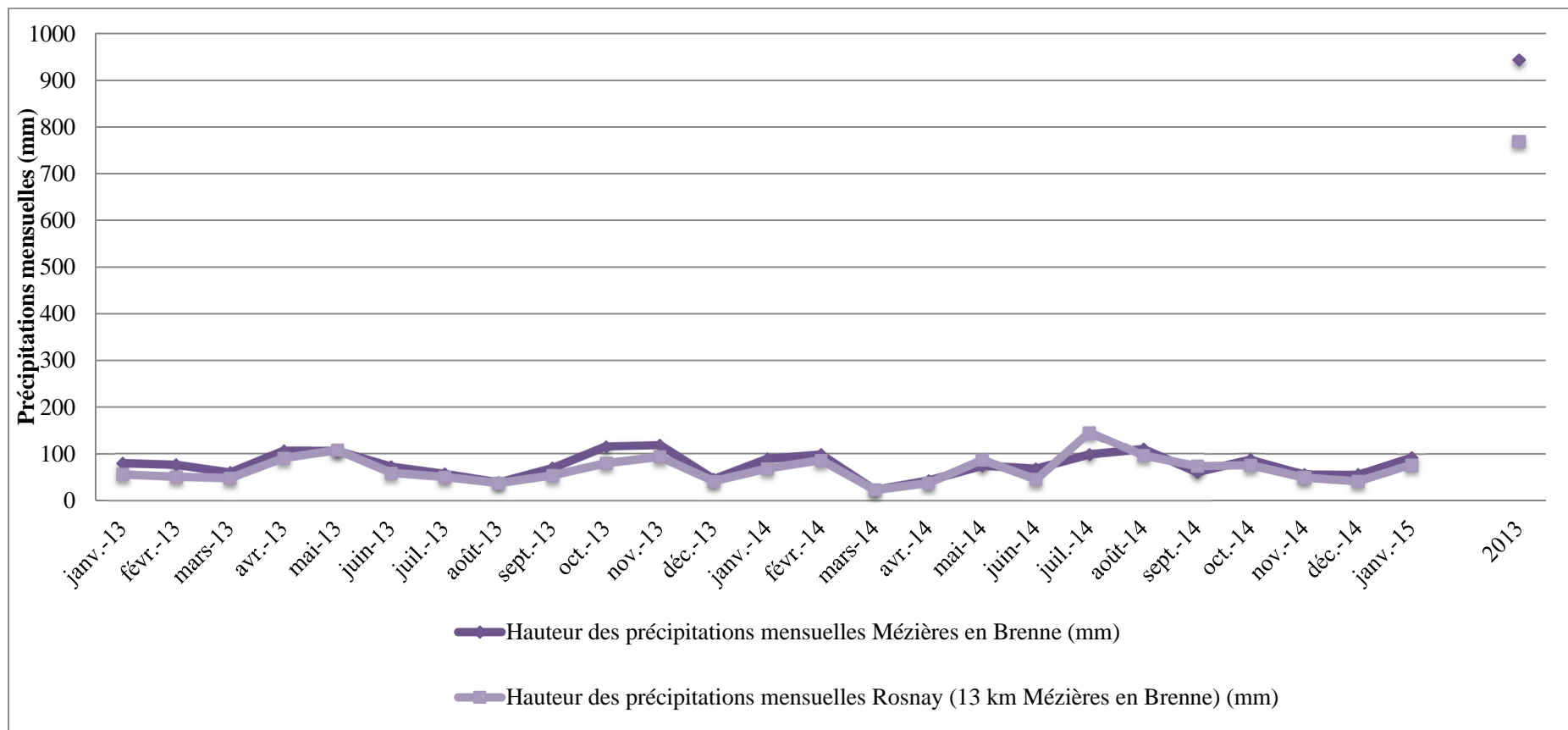


Figure 40. Hauteur des précipitations mensuelles enregistrées sur la durée de l'étude par les stations météorologiques situées à proximité du parc de maturation

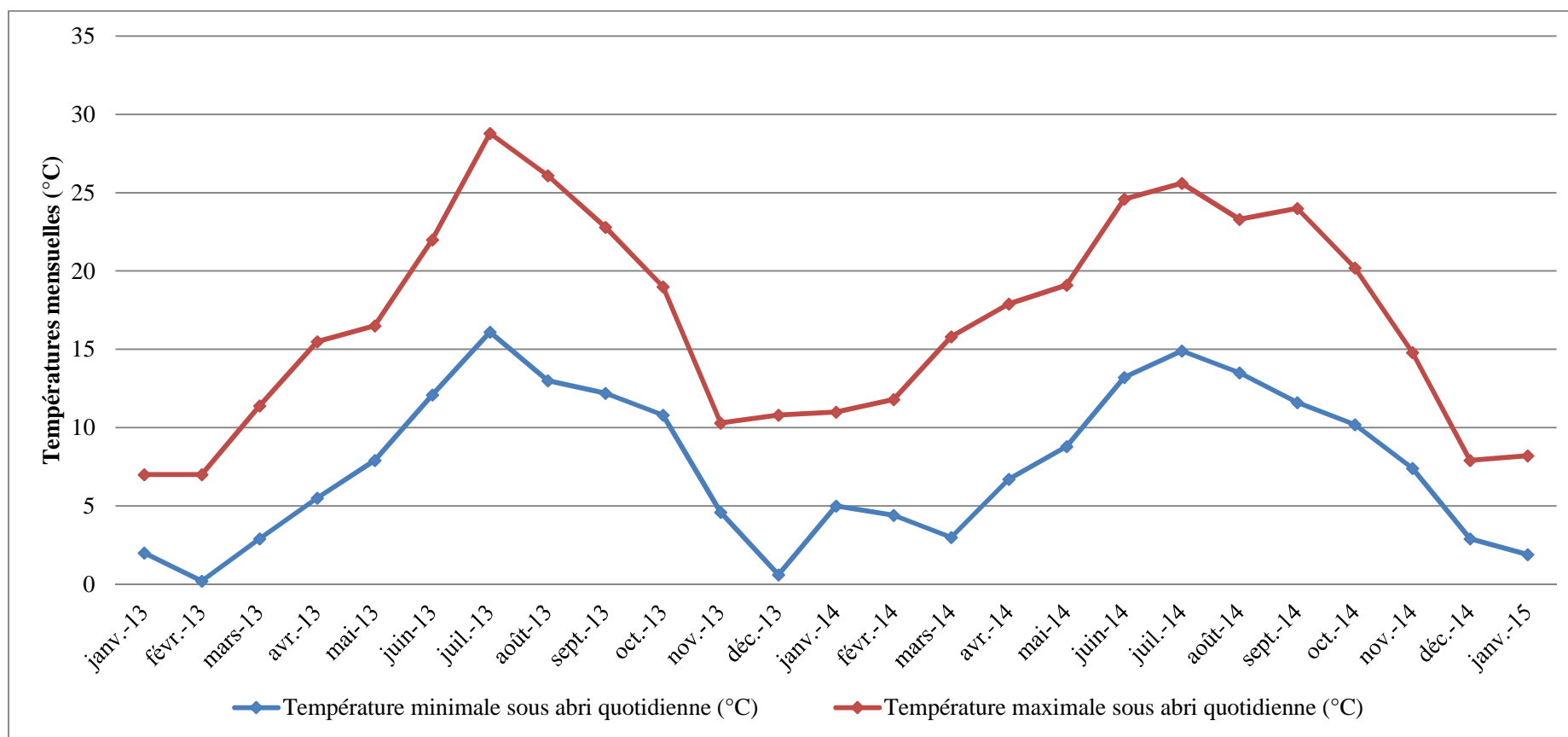


Figure 41. Températures minimales et maximales mensuelles enregistrées sur la durée de l'étude par la station météorologique météo France de Rosnay située à proximité du parc de maturation



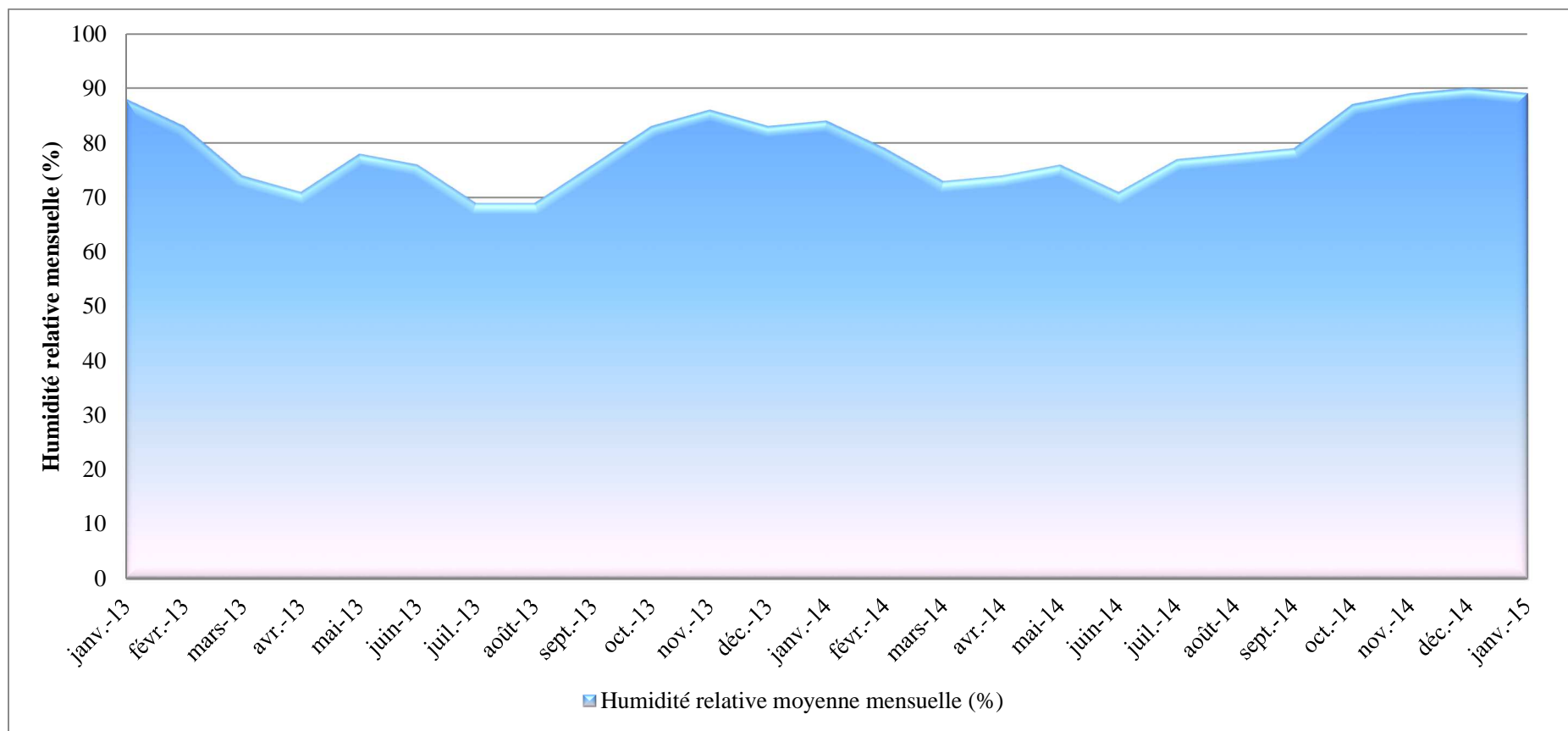


Figure 42. Humidité relative mensuelle en % enregistrée sur la durée de l'étude par la station météorologique météo France de Rosnay, située à proximité du parc de maturation

### 3.2 RAPPEL SUR LE MATERIEL VEGETAL UTILISE

Afin de comparer les caractéristiques chimiques des merrains séchés naturellement sur parc, des plateaux ont été sélectionnés pour les facteurs IP et grain puis délimités en trois merrains d'environ 1 m de long. Au moment de délimiter les merrains, l'information relative à l'âge des merrains (selon leur position dans le plateau) a été relevée tel que décrit dans la Figure 33. Chaque plateau a donc été divisé en deux ou trois merrains (certains arbres n'étant pas âgés de plus de 100 ans, les plateaux ne contiennent que les classes d'âge A et B). Les merrains ont été positionnés dans une palette de la production pour un séchage sur parc et des transects ont été prélevés à différents temps de séchage (Tableau 19).

Tableau 19. Temps de séchages relatifs à l'étude et dates des différents prélèvements

	Prélèvement des transects				
	Bois frais	T1	T2	T3	T4
<b>Temps de séchage</b>	lors de l'échantillonnage	12 mois	18 mois	24 mois	36 mois
<b>Dates des prélèvements</b>	févr-2013	févr-2014	août-2014	janv-2015	Prévu en 2016

Pour chaque prélèvement les transects scindés selon les 3 classes d'âges ont été broyés en poudre fine à partir de laquelle les analyses chimiques ont été réalisées (Figure 43)

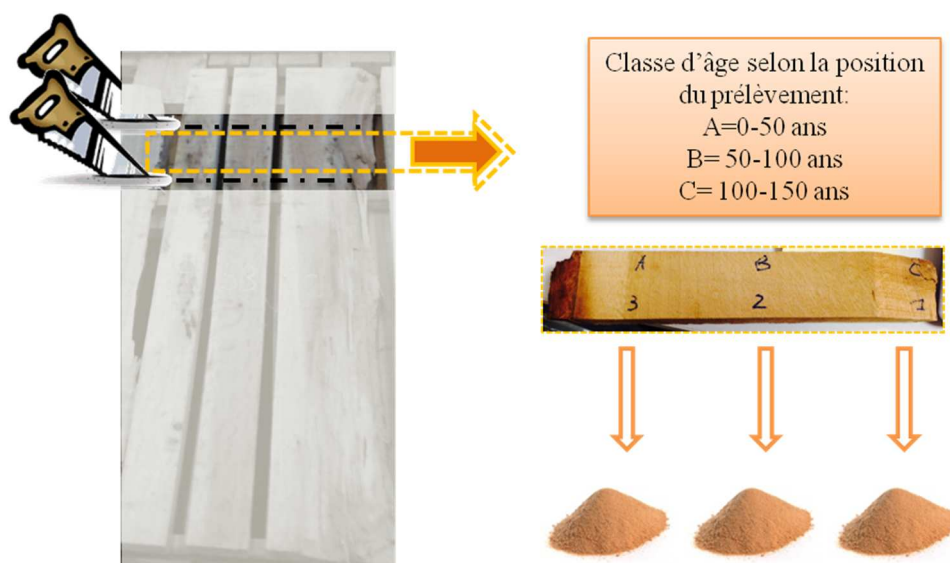


Figure 43. Prélèvement des transects et broyage des échantillons par classe d'âge avant analyses chimiques

### 3.3 COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS DE CHENE

Les proportions en extractibles, polysaccharides et lignines du bois de chêne ont été déterminées sur les échantillons prélevés à chacun des temps de séchage. Les résultats sont listés dans le Tableau 75 (situé en annexe 1).

#### 3.3.1 COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS FRAIS

Les proportions moyennes en macromolécules (cellulose, hémicelluloses, lignines) et en extractibles des transects prélevés avant séchage sur parc ont été déterminées et sont exprimées dans le Tableau 20 en % de matière sèche (% MS) et représentées dans la Figure 44.

Tableau 20. Composition moyenne en macromolécules et extractibles du bois de chêne au stade bois frais et à différents temps de séchage

Stade de séchage	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>Bois Frais</b>	15,84	36,66	27,61	19,80
<b>12 mois</b>	14,37	36,81	27,74	21,09
<b>18 mois</b>	13,98	39,33	28,30	18,39
<b>24 mois</b>	13,96	39,61	27,50	18,91

MS = matière sèche

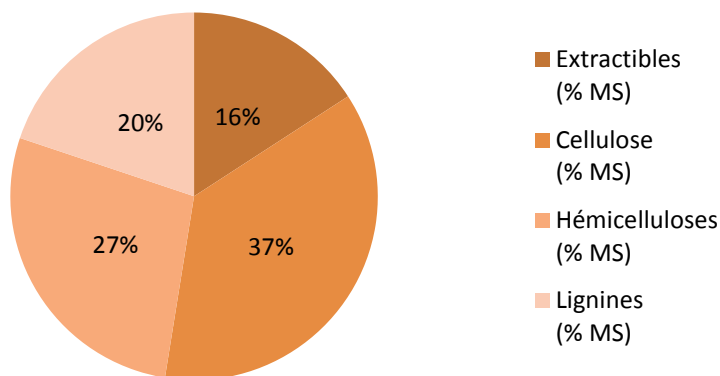


Figure 44. Proportions moyennes des composés macromoléculaires et extractibles du bois de chêne avant séchage sur parc

MS = matière sèche

Les proportions moyennes constatées sont semblables à celles retrouvées dans la littérature<sup>211</sup>. L'ensemble de ces quatre catégories de composés forment à eux seuls la matière bois, le

matériel fibreux étant représenté par les macromolécules cellulose, hémicellulose et lignine, tandis que les composés solubles correspondent aux extractibles. Les composés qui présentent un intérêt pour l'acquisition des caractéristiques physiques et chimiques nécessaires et favorables à la fabrication de barriques appartiennent donc tous à l'une de ces catégories. De part leur structure fibreuse, les polymères de cellulose, hémicellulose et lignine présentent un intérêt pour les qualités anatomiques requises pour le travail du bois. Les chaînes de cellulose et hémicelluloses confèrent résistance et dureté au bois de chêne, tandis que les lignines consolident ce réseau tridimensionnel et sont responsables de sa perméabilité aux liquides. Par ailleurs ces macromolécules jouent un rôle important dans la formation de composés volatils, principalement révélés lors de la chauffe du bois. Ces composés volatils représentent ainsi une part du potentiel aromatique du bois ; et la connaissance de l'évolution de leurs proportions respectives au cours du séchage ou selon les facteurs de sélections couramment employés présente un intérêt particulier pour les tonneliers.

Les extractibles jouent également un rôle sur les propriétés organoleptiques des vins élevés au contact du bois de chêne, aussi bien au niveau gustatif que sur les propriétés olfactives. Principalement par l'apport d'ellagitanins qui apportent de la structure aux vins<sup>201</sup> mais aussi par la présence de certains précurseurs ou composés aromatiques ainsi que certains composés à saveur sucrés comme les quercotriterpénosides<sup>212</sup>. De la même façon que pour les composés macromoléculaires, les variations de proportion de la partie extractible du bois de chêne sont une source d'information importante pour mesurer le potentiel aromatique et gustatif du bois de chêne.

### 3.3.2 EVOLUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS DE CHENE AU COURS DE LA PHASE DE MATURATION DES MERRAINS

Le Tableau 20 regroupe les proportions en macromolécules et en extractibles du bois de chêne déterminées pour différents temps de séchage. Au total, 72 échantillons ont été analysés en double pour chacun des temps de séchage.

Les proportions obtenues varient au cours du séchage. L'effet du temps de séchage sur la composition du bois de chêne a été évalué grâce à des analyses de variance (ANOVA). Des tests post hoc ont également été réalisés pour estimer les différents groupes homogènes. Ces tests permettent de connaître les groupes de moyennes qui sont significativement différents les uns des autres. Les résultats sont présentés dans la Figure 45. Les lettres représentent les différents groupes homogènes évalués au seuil  $\alpha$  de 5%.

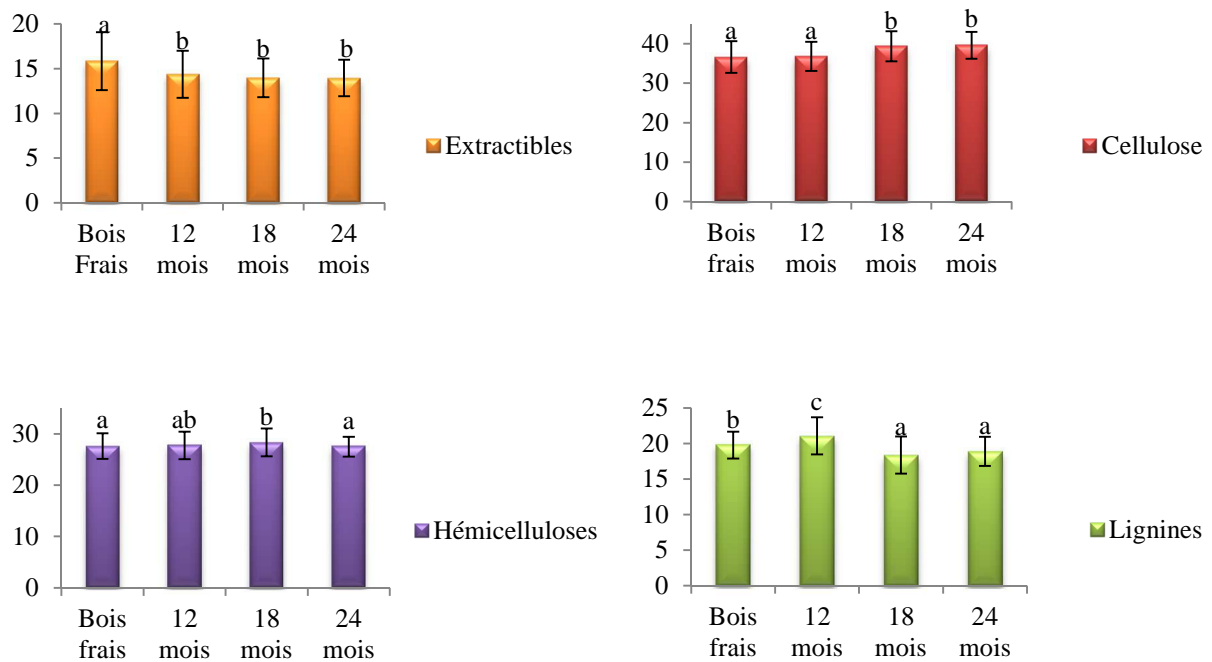


Figure 45. Evolution des proportions des différents types de composés du bois de chêne au cours du séchage (% MS)

MS : matière sèche

Les résultats de ces analyses montrent des différences significatives sur les proportions en cellulose, hémicelluloses et lignines selon les quatre temps de séchage et mettent en évidence différents groupes homogènes.

La proportion en extractibles diminue de façon significative pendant la première année de séchage et reste stable entre 12 et 24 mois de maturation. Ces résultats peuvent être imputés à l'action conjointe de l'arrosage réalisé avant la phase de séchage et aux phénomènes de lessivage liés au séchage naturel. Parallèlement la proportion en cellulose augmente de façon significative à partir de 12 mois de séchage pour se stabiliser à 24 mois. Ce phénomène n'est pas lié à la formation de nouvelles chaînes de glucose mais la proportion en cellulose augmente de part la baisse de la proportion en extractibles. La question de la stabilité de la cellulose est fréquemment remise en question dans la littérature, certains considèrent que son caractère cristallin lui confère une très grande stabilité, tandis que d'autres auteurs suggèrent qu'une partie de cette molécule pourrait être dégradée, notamment dans les zones de fibres de cellulose dites amorphes. Dans le cas de notre étude il apparaît que le matériel cellulosique n'est pas dégradé par l'action de l'arrosage ou du séchage.

La proportion de lignines augmente à 12 mois de séchage, ceci est lié au phénomène de compensation de la perte en extractibles. Entre 12 et 24 mois cette proportion baisse de façon significative. D'après cette constatation, une partie des lignines du bois de chêne serait dégradée, faisant suite à la dégradation des extractibles. Hale<sup>193</sup> a étudié la formation des produits de dégradation de la lignine, notamment la vanilline et la syringaldéhyde révélées lors de la chauffe, à partir de bois de chêne après séchage de 12, 18 et 24 mois à l'air libre. Les teneurs maximales en ces composés ont été dosées dans les bois après 12 mois de séchage. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la proportion en lignine est significativement la plus élevée à ce stade de séchage (Figure 45).

La proportion en hémicelluloses reste relativement stable au cours du séchage sur les échantillons analysés, elle semble cependant être la plus élevée à 18 mois de séchage. De même que pour la lignine, Hale *et al.*<sup>193</sup> ont mis en évidence que les échantillons de bois riches en composés aromatiques issus de la dégradation des chaînes d'hémicellulose (5-méthylfurfural, furfural et 5-hydroxyméthylfurfural) sont corrélés avec des temps de séchage plus long (18 ou 24 mois).

Ces résultats démontrent l'importance du temps de séchage sur l'évolution de la composition chimique du bois de chêne, dans un premier temps son incidence sur les teneurs en extractibles, et dans un second temps sur la part de lignines et d'hémicelluloses. En effet il existe bien un lien entre les proportions de ces différentes catégories de composés, le temps et/ou le mode de séchage et les propriétés chimiques des bois après chauffe. Les proportions en cellulose ont tendance à compenser ces pertes, confirmant le caractère cristallin et la grande stabilité de cette macromolécule. Ces résultats ne tiennent pas compte des différents facteurs de sélection pris en compte lors de l'échantillonnage. De ce fait, les moyennes obtenues englobent la totalité des échantillons aux différents temps de séchage tout facteur confondu. L'étude de l'effet des différents facteurs sera présentée un peu plus loin.

### 3.3.2.1 CORRELATIONS ENTRE LES VARIABLES ETUDIEES

Les valeurs des coefficients de corrélation entre les quatre variables au stade bois frais et après 24 mois de séchage sont rassemblées dans les Tableau 21 à Tableau 24. Afin de comparer les résultats des corrélations de Pearson et dans le cas où il existerait des relations non linéaires entre les variables étudiées, le calcul des deux coefficients de Pearson et Spearman ont été réalisés. Les Tableau 21, Tableau 22, Tableau 23 et Tableau 24 donnent les coefficients de Pearson ; les corrélations obtenues sont semblables à celles calculées par les coefficients de

Spearman. Les valeurs en rouge représentent les coefficients de corrélation significatifs au seuil  $\alpha$  de 5%.

Tableau 21. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les 4 variables mesurées pour 72 échantillons de bois frais

	<b>Extractibles</b>	<b>Lignines</b>	<b>Cellulose</b>	<b>Hémicelluloses</b>
<b>Extractibles</b>	1,000	-0,064	-0,637	-0,004
<b>Lignines</b>	-0,064	1,000	-0,559	0,594
<b>Cellulose</b>	-0,637	-0,559	1,000	-0,509
<b>Hémicelluloses</b>	-0,004	0,594	-0,509	1,000

Tableau 22. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les 4 variables mesurées pour 72 échantillons de bois séchés 12 mois à l'air libre

	<b>Extractibles</b>	<b>Lignines</b>	<b>Cellulose</b>	<b>Hémicelluloses</b>
<b>Extractibles</b>	1,000	-0,107	-0,622	-0,116
<b>Lignines</b>	-0,107	1,000	-0,316	0,392
<b>Cellulose</b>	-0,622	-0,316	1,000	-0,305
<b>Hémicellulose</b>	-0,116	0,392	-0,305	1,000

Tableau 23. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les 4 variables mesurées pour 72 échantillons de bois séchés 18 mois à l'air libre

	<b>Extractibles</b>	<b>Lignines</b>	<b>Cellulose</b>	<b>Hémicelluloses</b>
<b>Extractibles</b>	1,000	0,181	-0,528	0,091
<b>Lignines</b>	0,181	1,000	-0,390	0,453
<b>Cellulose</b>	-0,528	-0,390	1,000	-0,264
<b>Hémicellulose</b>	0,091	0,453	-0,264	1,000

Tableau 24. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les 4 variables mesurées pour 72 échantillons de bois séchés 24 mois à l'air libre

	<b>Extractibles</b>	<b>Lignines</b>	<b>Cellulose</b>	<b>Hémicelluloses</b>
<b>Extractibles</b>	1,000	0,231	-0,640	0,186
<b>Lignines</b>	0,231	1,000	-0,568	0,302
<b>Cellulose</b>	-0,640	-0,568	1,000	-0,656
<b>Hémicelluloses</b>	0,186	0,302	-0,656	1,000

Le fort coefficient de corrélation négatif observé entre la cellulose et les extractibles (-0.637) conforte les résultats obtenus précédemment : la proportion de cellulose augmente dès que celle des extractibles diminue. Ce comportement entre les deux variables reste le même entre 0 et 24 mois de séchage (-0.640). De façon générale, les corrélations entre les variables, obtenues au



stade bois frais ou à 24 mois de séchage présentent des tendances similaires. Le comportement des variables entre elles n'est que très peu modifié entre 0 et 24 mois de séchage. La relation entre la lignine et les extractibles a tendance à augmenter de façon positive à 24 mois (+0.231) de la même façon que la corrélation entre les hémicelluloses et les extractibles (+0.186). Le comportement entre hémicelluloses et lignines a par contre tendance à diminuer. Ces résultats seront à comparer avec ceux obtenus après 36 mois de séchage sur parc. Ces corrélations linéaires peuvent, en pratique, permettre à long terme d'établir des modèles de prédiction sur la composition d'échantillons de bois de chêne et sur l'évolution de cette composition au cours du séchage.

### 3.3.2.2 ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

Une analyse en composante principale (ACP) a été réalisée à partir des données obtenues après analyses des 288 échantillons (72 échantillons par temps de séchage) issus des merrains non séchés (frais) et séchés sur parc

#### DEFINITION DES AXES DE L'ACP

Les pourcentages d'inertie expliqués par les différents axes, 1, 2 et 3 sont respectivement de 50.98%, 27.98% et 15.11%. La Figure 50 représente les ACP présentées selon ces 3 axes.

Les cercles de corrélation des données avec lesquelles ont été obtenues les matrices de corrélation ont été réalisées et sont présentés dans les Figure 46, Figure 47, Figure 48 et Figure 49. La position des variables sur ces cercles de corrélations met en évidence :

- une corrélation négative entre la première composante et la proportion en cellulose
- une corrélation positive entre la première composante et les proportions en hémicellulose et en lignine
- une corrélation positive entre la deuxième composante et la proportion en extractibles

La troisième composante n'apporte pas d'informations supplémentaires pour l'interprétation de l'ACP.

Les positions des variables sur les cercles de corrélation entre les stades bois frais et 24 mois de séchage, ne sont que légèrement modifiées, de la même façon que les valeurs des coefficients de corrélation de Pearson.

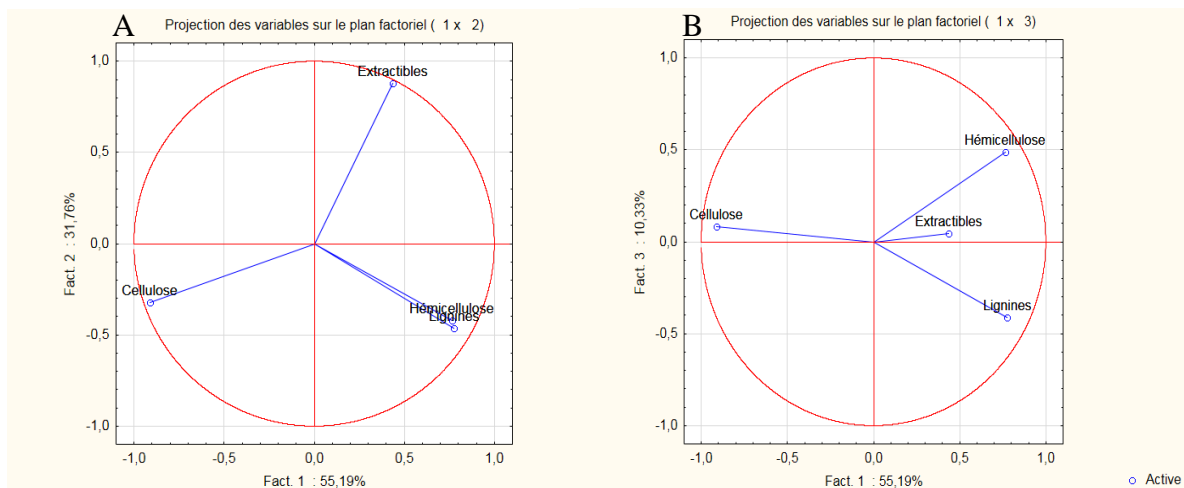


Figure 46. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées au stade bois frais

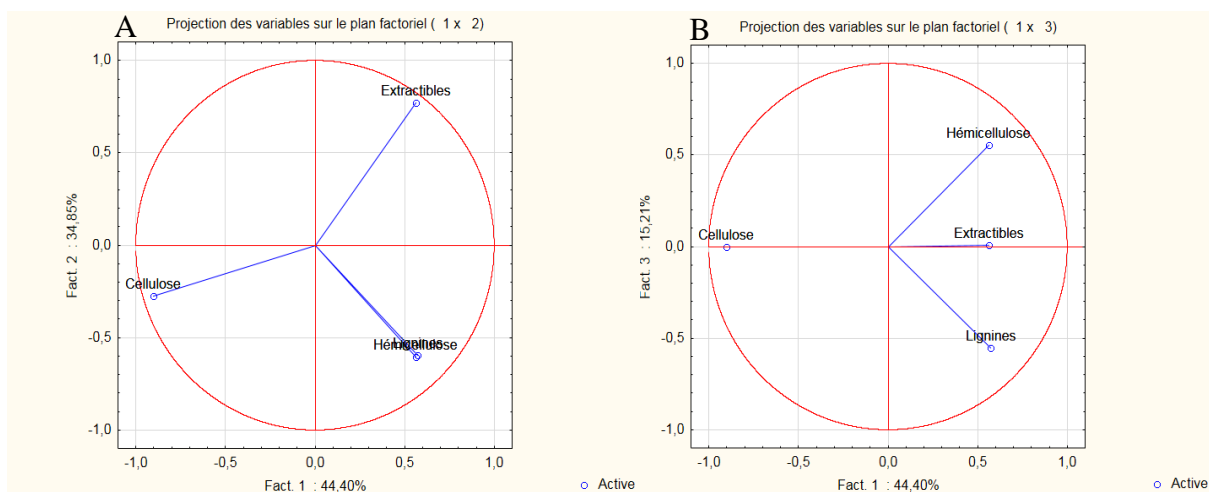


Figure 47. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées après 12 mois de séchage

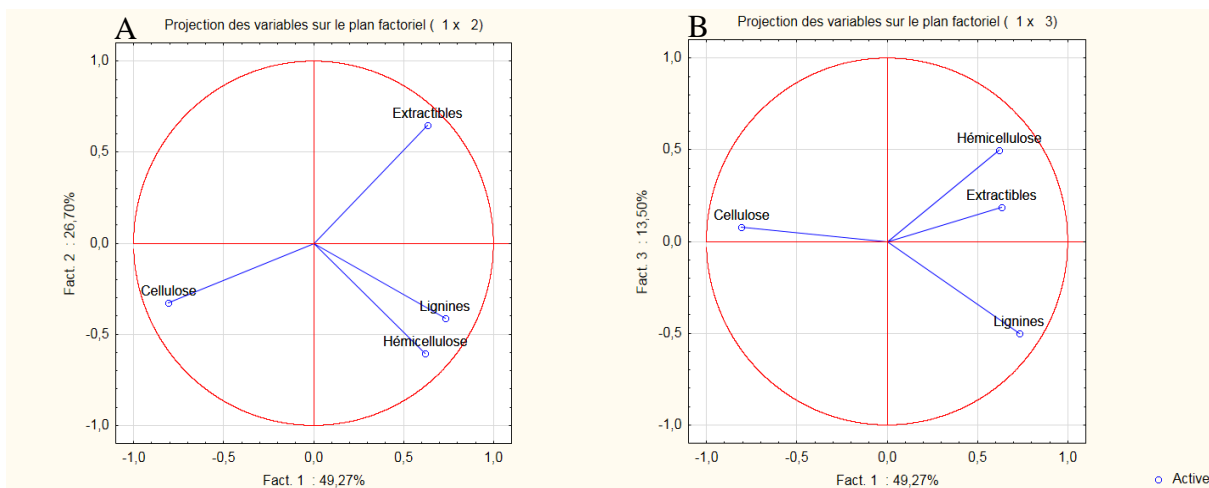


Figure 48. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées après 18 mois de séchage

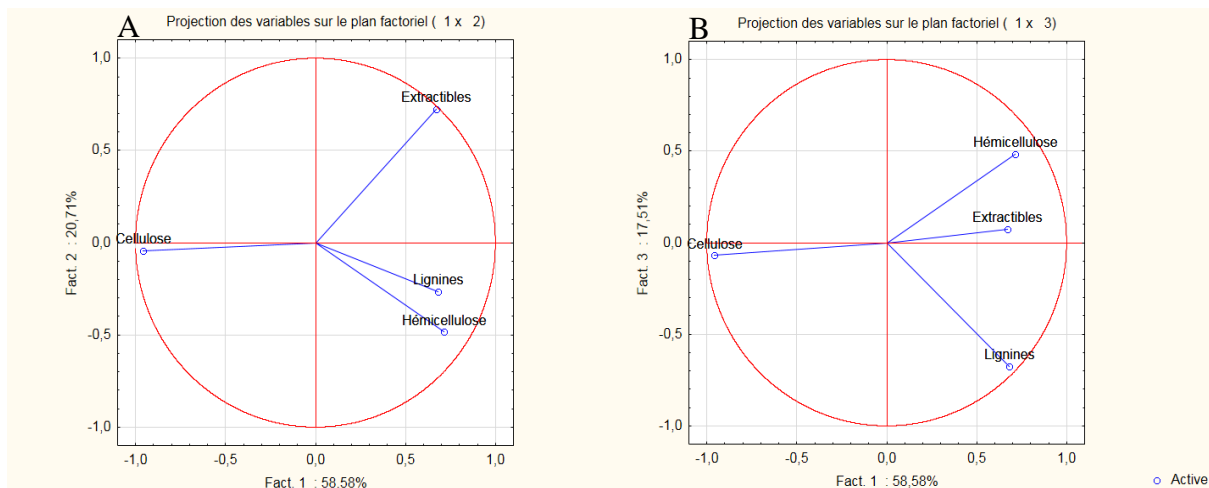


Figure 49. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées après 24 mois de séchage

### PROJECTION DES INDIVIDUS SUR LES PLANS DE L'ACP

La projection des individus réalisée sur les plans (1,2) et (1,3) permet de visualiser les différences entre les quatre stades de séchage (Figure 50).

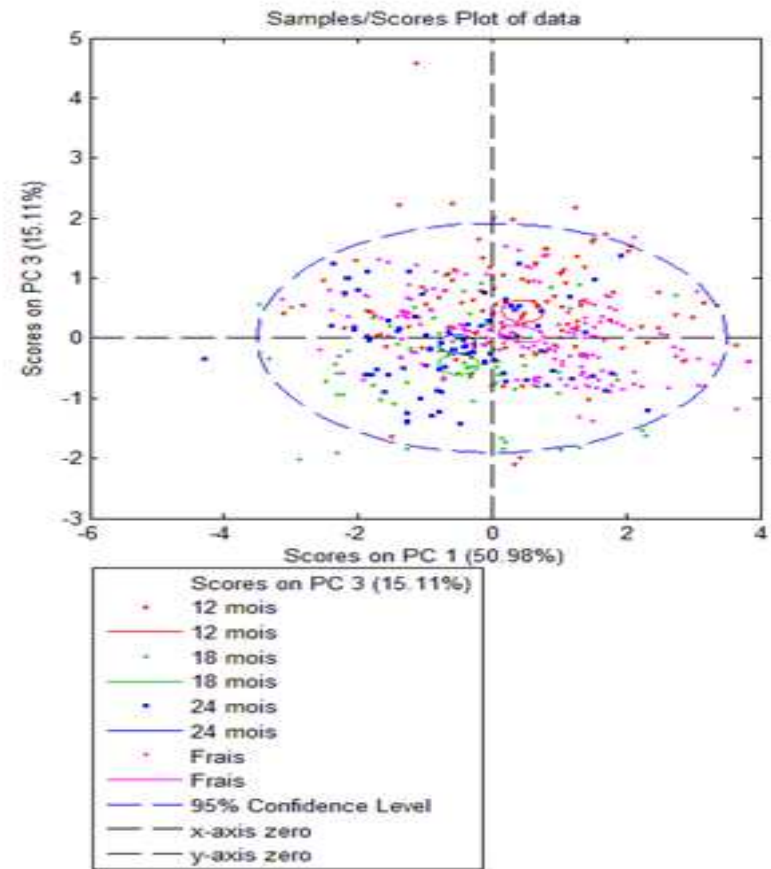
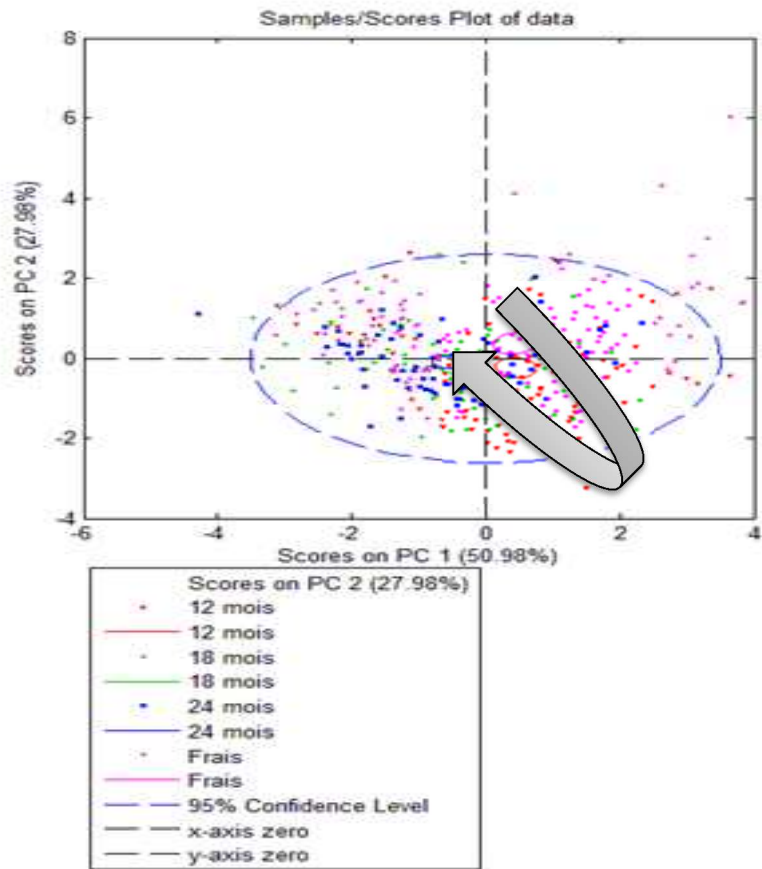


Figure 50. Représentation des individus dans les plans (1,2) (A) et (1,3) (B) de l'ACP des données centrées réduites

Sur le premier axe, les bois frais se distinguent par une proportion en extractibles supérieure à celles des bois secs. Le deuxième axe oppose les bois frais et ceux qui ont séchés 12 mois aux bois les plus secs (18 et 24 mois de séchage). Ces derniers se démarquent alors par leur proportion plus élevée en cellulose. Il est à noter que les individus subissent une évolution de leur position dans l'ACP entre le stade bois frais et 24 mois de séchage avec un décalage progressif entre des proportions riches en extractibles, puis en hémicelluloses et lignines (12 mois) jusqu'aux stades 18 et 24 mois où la proportion en cellulose est la plus grande.

### 3.3.3 INCIDENCE DES FACTEURS DE SELECTION SUR LA COMPOSITION DU BOIS DE CHENE

#### 3.3.3.1 EFFET DE L'AGE DU BOIS DE CHENE

Le Tableau 26 présente les proportions des composants du bois de chêne, quelque soit le temps de séchage. Les analyses de variance font apparaître des différences significatives ( $p \leq 0,05$ ) entre les différentes catégories d'âge de bois.

Tableau 25. Effet de l'âge du bois sur la composition en extractibles et macromolécules

Catégorie d'âge	n	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>A</b>	23	15,66 ± 0,29 <b>a</b>	37,89 ± 0,43 <b>a</b>	27,73 ± 0,23 <b>a</b>	19,06 ± 0,27 <b>a</b>
<b>B</b>	29	14,82 ± 0,22 <b>b</b>	37,79 ± 0,36 <b>a</b>	27,85 ± 0,24 <b>a</b>	19,65 ± 0,21 <b>b</b>
<b>C</b>	20	13,05 ± 0,25 <b>c</b>	38,52 ± 0,38 <b>a</b>	27,72 ± 0,25 <b>a</b>	20,02 ± 0,26 <b>b</b>

ANOVA facteur âge; valeur moyenne des n échantillons (n=nombre d'échantillons) ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ). Catégorie d'âge : A=0-50 ans ; B=50-100 ans ; C= 100-150 ans. MS = matière sèche

Compte tenu de la variabilité de l'âge des arbres, les classes d'âge créées n'ont pu être strictement égales d'une catégorie à une autre pour nos prélèvements, notamment parce que certains transects provenaient d'arbres dont l'âge était inférieur à 100 ans. Nos résultats montrent que la proportion en extractibles est significativement plus importante dans la partie proche de l'écorce et diminue dans la direction centripète de l'arbre.

A l'inverse la proportion de lignines semble significativement plus importante au cœur de l'arbre.

Les proportions moyennes relatives aux effets de l'âge combinés aux différents temps de séchage sont regroupées dans le Tableau 26.

Tableau 26. Effet de l'âge du bois sur la composition en extractibles et macromolécules, évolution au cours du séchage

Temps de séchage	Catégorie d'âge	Extractibles	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
		(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)
		n= 72	n= 72	n= 72	n= 72
<b>Frais</b>	<b>A</b>	17,50 ± 0,80 <b>a</b>	36,40 ± 0,48 <b>a</b>	27,56 ± 0,38 <b>a</b>	19,33 ± 0,92 <b>a</b>
	<b>B</b>	15,78 ± 0,40 <b>a</b>	36,44 ± 0,41 <b>a</b>	27,88 ± 0,30 <b>a</b>	19,72 ± 0,59 <b>a</b>
	<b>C</b>	14,21 ± 0,54 <b>b</b>	37,35 ± 0,47 <b>a</b>	27,12 ± 0,30 <b>a</b>	20,43 ± 0,72 <b>b</b>
<b>12 mois</b>	<b>A</b>	15,48 ± 0,49 <b>a</b>	36,54 ± 0,49 <b>a</b>	27,75 ± 0,62 <b>a</b>	20,62 ± 0,83 <b>a</b>
	<b>B</b>	14,68 ± 0,47 <b>a</b>	36,65 ± 0,57 <b>a</b>	27,37 ± 0,47 <b>a</b>	21,12 ± 0,76 <b>a</b>
	<b>C</b>	12,55 ± 0,49 <b>b</b>	37,39 ± 0,50 <b>a</b>	28,33 ± 0,49 <b>a</b>	21,63 ± 0,52 <b>a</b>
<b>18 mois</b>	<b>A</b>	14,86 ± 0,38 <b>a</b>	39,11 ± 0,5 <b>a</b>	28,23 ± 0,53 <b>a</b>	17,79 ± 0,76 <b>a</b>
	<b>B</b>	14,14 ± 0,39 <b>a</b>	39,48 ± 0,54 <b>a</b>	28,47 ± 0,48 <b>a</b>	19,05 ± 0,70 <b>b</b>
	<b>C</b>	12,49 ± 0,43 <b>b</b>	39,40 ± 0,63 <b>a</b>	28,13 ± 0,56 <b>a</b>	18,15 ± 0,93 <b>ab</b>
<b>24 mois</b>	<b>A</b>	14,81 ± 0,41 <b>a</b>	39,45 ± 0,37 <b>a</b>	27,31 ± 0,43 <b>a</b>	18,59 ± 0,70 <b>a</b>
	<b>B</b>	14,17 ± 0,36 <b>b</b>	39,38 ± 0,40 <b>a</b>	27,69 ± 0,36 <b>a</b>	18,62 ± 0,72 <b>a</b>
	<b>C</b>	12,68 ± 0,38 <b>c</b>	40,14 ± 0,40 <b>a</b>	27,45 ± 0,47 <b>a</b>	19,69 ± 0,59 <b>b</b>

ANOVA facteur âge pour chacun des temps de séchage ; valeur moyenne des n échantillons (n=nombre d'échantillons) ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne et chaque temps de séchage indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ). Catégorie d'âge : A=0-50 ans ; B=50-100 ans ; C= 100-150 ans. MS = matière sèche

Les résultats des ANOVA effectuées à chacun des temps de séchages confirme l'effet de l'âge sur la proportion en extractibles au stade bois frais ainsi qu'aux trois temps de séchages, 12 mois, 18 mois et 24 mois.

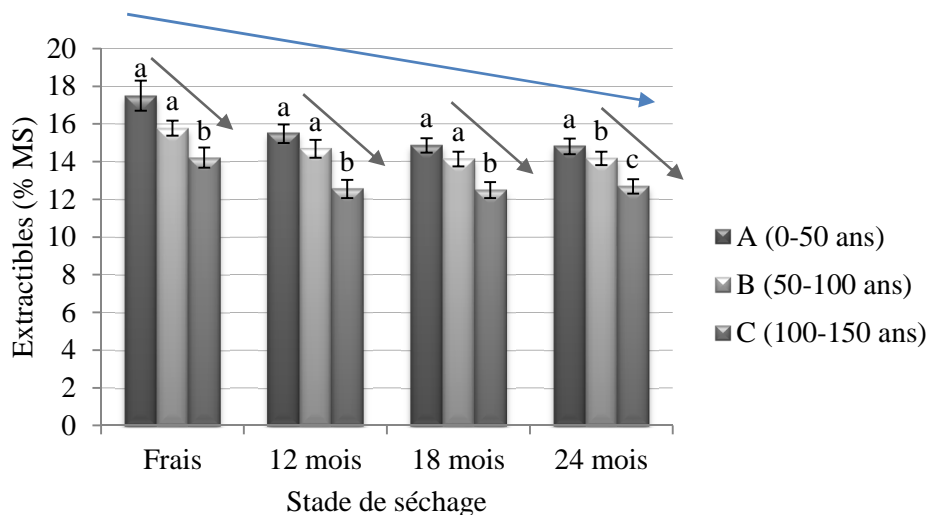


Figure 51. Proportions moyennes en extractibles des différentes catégories d'âge de bois aux quatre stades de séchage des merrains

MS = Matière sèche

La Figure 51 représente l'effet de la catégorie d'âge du bois au cours des différents stades de séchage et la Figure 52 l'évolution de la perte en extractibles au cours du séchage. Les merrains les plus jeunes, proche de la périphérie de l'arbre ont une proportion en extractibles significativement supérieure à ceux issus du cœur (Figure 51), cependant l'écart entre les deux catégories d'âges tend à diminuer au cours du séchage (Figure 52). On passe en effet d'un écart de 3.2 % au stade bois frais à 2.1 % après 24 mois de séchage. L'étude du temps de séchage après 36 mois nous permettra de vérifier si cet écart continue de diminuer ou si l'âge du bois après 36 mois de séchage a toujours un effet sur les teneurs en extractibles.

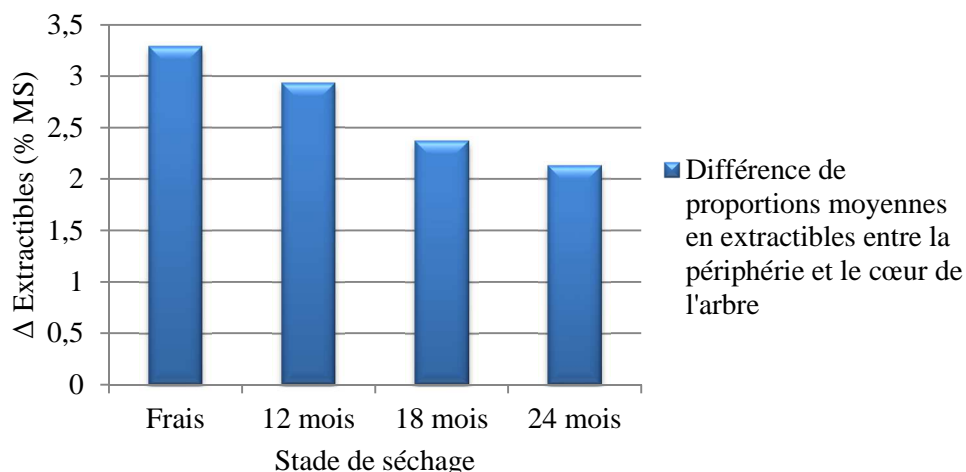


Figure 52. Evolution de la différence en composés extractibles du bois de chêne (en % MS) entre la périphérie et le cœur de l'arbre aux quatre stades de séchage des merrains

MS = Matière sèche

### 3.3.3.2 EFFET DE LA TAILLE DU GRAIN

Le Tableau 27 présente les proportions des composants du bois de chêne selon le type de grain, quelque soit le temps de séchage. Les analyses de variance font apparaître des différences significatives ( $p \leq 0,05$ ) entre les différents grains.

Tableau 27. Effet du type de grain sur la composition en extractibles et macromolécules

Type de grain	n	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>Blend</b>	19	14,38 ± 0,58 <b>a</b>	37,11 ± 0,86 <b>b</b>	28,47 ± 0,47 <b>a</b>	20,07 ± 0,49 <b>a</b>
<b>Fin</b>	25	14,47 ± 0,47 <b>a</b>	37,53 ± 0,79 <b>b</b>	28,13 ± 0,52 <b>a</b>	19,84 ± 0,52 <b>a</b>
<b>Moyen</b>	28	14,92 ± 0,59 <b>a</b>	39,04 ± 0,75 <b>a</b>	27 ± 0,46 <b>b</b>	18,97 ± 0,48 <b>b</b>

ANOVA facteur grain ; valeur moyenne des n échantillons (n=nombre d'échantillons) ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ). Type de grain : Blend < 1.5 mm ; Fin < 2 mm ; Moyen < 3 mm ; MS = matière sèche

De façon générale, le type de grain n'influence pas de façon significative la proportion en extractibles du bois de chêne, tous temps de séchage confondus. Les proportions en polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) et en lignines en revanche sont impactées par le type de grain. La proportion en cellulose est significativement plus importante dans les grains



moyens tandis que les proportions en hémicelluloses et lignines sont supérieures dans les grains de type blend. Le Tableau 28 présente les résultats pour chacun des stades de séchage.

Tableau 28. Effet du type de grain sur la composition en extractibles et macromolécules, évolution au cours du séchage

Temps de séchage	Type de grain	Extractibles	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
		(% MS) n= 72	(% MS) n= 72	(% MS) n= 72	(% MS) n= 72
<b>Frais</b>	<b>Blend</b>	15,25 ± 0,70 <b>a</b>	35,65 ± 0,79 <b>a</b>	28,40 ± 0,28 <b>a</b>	20,70 ± 0,42 <b>a</b>
	<b>Fin</b>	15,64 ± 0,40 <b>a</b>	36,24 ± 0,68 <b>ab</b>	28,02 ± 0,42 <b>a</b>	20,06 ± 0,50 <b>a</b>
	<b>Moyen</b>	16,40 ± 0,54 <b>a</b>	37,69 ± 0,69 <b>b</b>	26,72 ± 0,54 <b>b</b>	18,98 ± 0,57 <b>b</b>
<b>12 mois</b>	<b>Blend</b>	14,54 ± 0,44 <b>a</b>	35,47 ± 0,61 <b>a</b>	28,23 ± 0,56 <b>a</b>	21,83 ± 0,47 <b>a</b>
	<b>Fin</b>	14,05 ± 0,43 <b>a</b>	36,15 ± 0,89 <b>a</b>	28,49 ± 0,61 <b>a</b>	21,32 ± 0,56 <b>ab</b>
	<b>Moyen</b>	14,55 ± 0,44 <b>a</b>	38,31 ± 0,69 <b>b</b>	26,76 ± 0,42 <b>b</b>	20,39 ± 0,52 <b>b</b>
<b>18 mois</b>	<b>Blend</b>	13,73 ± 0,47 <b>a</b>	38,15 ± 0,77 <b>a</b>	29,68 ± 0,41 <b>a</b>	18,44 ± 0,33 <b>a</b>
	<b>Fin</b>	13,86 ± 0,34 <b>a</b>	39,36 ± 0,68 <b>ab</b>	28,02 ± 0,41 <b>b</b>	18,77 ± 0,50 <b>a</b>
	<b>Moyen</b>	14,25 ± 0,45 <b>a</b>	40,11 ± 0,62 <b>b</b>	27,62 ± 0,35 <b>b</b>	18,02 ± 0,37 <b>a</b>
<b>24 mois</b>	<b>Blend</b>	13,82 ± 0,55 <b>a</b>	39,49 ± 0,80 <b>ab</b>	27,59 ± 0,43 <b>ab</b>	19,20 ± 0,29 <b>a</b>
	<b>Fin</b>	13,95 ± 0,48 <b>a</b>	38,80 ± 0,61 <b>a</b>	28,01 ± 0,42 <b>b</b>	19,15 ± 0,35 <b>a</b>
	<b>Moyen</b>	14,07 ± 0,65 <b>a</b>	40,43 ± 0,72 <b>b</b>	26,99 ± 0,44 <b>a</b>	18,50 ± 0,29 <b>a</b>

ANOVA facteur grain pour chacun des temps de séchage ; valeur moyenne des n échantillons (n=nombre d'échantillons) ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne et chaque temps de séchage indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ). Type de grain : Blend (< 1.5 mm) ; Fin (< 2 mm) ; Moyen (< 3 mm) ; MS = matière sèche

Les résultats des ANOVA pour chaque temps de séchage montrent que la composition en extractibles du bois de chêne n'est pas significativement modifiée au cours du séchage. Ainsi, la proportion en extractibles n'est pas discriminée par le type de grain, au stade bois frais ou après 24 mois de séchage sur parc. Cependant la tendance pour chacun des temps de séchage se traduit par des proportions en extractibles plus importantes dans les grains les plus grossiers (ici représentés par les grains moyens). La différence en extractibles au cours du séchage entre les grains de type moyen et blend est représentée dans la Figure 53. L'écart entre les deux types de grain tend à diminuer de façon linéaire au cours du temps de séchage puisqu'il passe de 1.14% (bois frais) à 0.25% (24 mois de séchage). L'absence d'écart entre les grains blend et moyen à 12 mois de séchage peut s'expliquer par la baisse très rapide de la proportion en

extractibles dans les grains moyens (Figure 53). La perte d'extractibles dans les grains de type blend se fait moins rapidement que pour les grains fin et moyen.

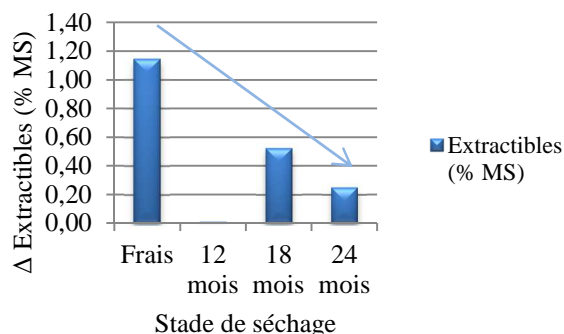


Figure 54. Evolution de la différence en composés extractibles du bois de chêne (en % MS) entre les grains moyens et blend aux quatre stades de séchage des merrains

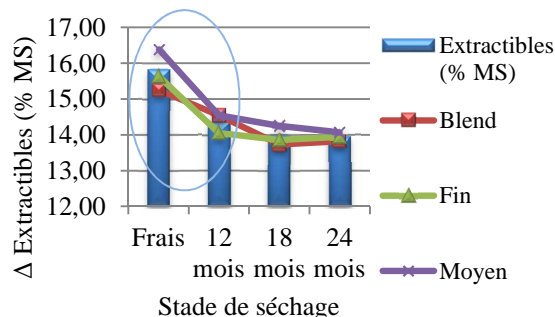


Figure 53. Evolution de la proportion moyenne en extractibles au cours du temps de séchage et selon les trois types de grains

MS = matière sèche

Concernant les proportions en polysaccharides et en lignines, les résultats des ANOVA soulignent une proportion significativement plus importante en cellulose dans les bois de grain moyen pour les différents stades de séchage étudiés. A l'inverse, ce sont dans les bois ayant des grains de type fin et blend que les proportions en hémicelluloses et en lignines sont les plus fortes. Ces types de grains, de plus en plus fins, sont depuis de nombreuses années les plus plébiscités par les tonneliers, pour l'élevage des vins. Une explication pourrait résider dans le fait que ces types de grains présentent le potentiel aromatique le plus important au vue de leurs proportions en hémicelluloses et lignines, véritables précurseurs aromatiques du bois de chêne. Compte tenu des constatations faites entre la proportion en lignines, majoritaire après 12 mois de séchage, et les résultats des travaux de Hale<sup>193</sup> sur les teneurs majoritaires en composés aromatiques qui dérivent de la lignine sur des bois après 12 mois de séchage, il apparaît probable que les bois à grains fins et très fins ayant séchés 12 mois révèlent après chauffe des teneurs en composés aromatiques plus élevées que le même type de bois en grain moyen.

### 3.3.3.3 EFFET DE L'INDICE POLYPHENOLIQUE (IP)

Les résultats des proportions en extractibles, cellulose, hémicelluloses et lignines en fonction des trois classes d'indices polyphénoliques mesurés par l'outil Oakscan® sont présentés dans le Tableau 29.

Tableau 29. Effet de l'indice polyphénolique (IP) sur la composition en extractibles et macromolécules

<b>Indice polyphénolique</b>	<b>n</b>	<b>Extractibles (% MS)</b>	<b>Cellulose (% MS)</b>	<b>Hémicelluloses (% MS)</b>	<b>Lignines (% MS)</b>
<b>Bas (<math>\leq 26</math>)</b>	32	13,59 $\pm$ 0,35 <b>a</b>	38,86 $\pm$ 0,66 <b>a</b>	27,99 $\pm$ 0,43 <b>a</b>	19,54 $\pm$ 0,46 <b>ab</b>
<b>Moyen (26-38)</b>	33	14,83 $\pm$ 1,02 <b>b</b>	38,05 $\pm$ 1,50 <b>b</b>	27,58 $\pm$ 0,97 <b>a</b>	19,38 $\pm$ 0,97 <b>a</b>
<b>Haut (<math>\geq 38</math>)</b>	7	16,48 $\pm$ 0,55 <b>c</b>	35,88 $\pm$ 0,67 <b>c</b>	27,84 $\pm$ 0,43 <b>a</b>	20,13 $\pm$ 0,34 <b>b</b>

ANOVA facteur IP; valeur moyenne des n échantillons (n=nombre d'échantillons)  $\pm$  erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ). Indice polyphénolique déterminé par Oakscan® : bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ ) ; MS = matière sèche

Pour rappel, Oakscan®, permet de classer les douelles en fonction de leur teneur en ellagitanins. La mise en place de cet outil de sélection au sein de la tonnellerie a fait l'objet d'une validation dans le cadre des travaux de thèse de Michel<sup>50</sup>. Ces travaux ont permis de valider la classification des échantillons de bois selon leur teneur en ellagitanins et les répercussions de cette classification des bois sur les caractéristiques chimiques des vins. Enfin ces travaux ont montré l'existence d'impacts organoleptiques pour la classification des bois en fonction de leur indice polyphénolique. Ainsi, les augmentations d'astringence et d'amertume sont généralement corrélées significativement avec la classification des bois de chêne par Oakscan®.

Le choix de ce facteur de sélection dans notre étude s'est avéré essentiel dans la mesure où il s'agit d'un facteur de sélection utilisé en routine par la production de la tonnellerie. Par ailleurs, nos résultats nous permettent de vérifier s'il existe d'autres corrélations possibles notamment avec des composés précurseurs d'intérêt œnologique au niveau aromatique (hémicelluloses, lignines).

Compte tenu de la variabilité des échantillons selon les lots, la répartition des classes d'IP n'a pas été strictement égale d'une catégorie à une autre. Cependant, au vu des résultats, tous temps de séchage confondus (Tableau 28), il apparaît que l'IP a un impact sur les proportions en extractibles, en cellulose et en lignines. Les échantillons présentant les IP les plus hauts ont une proportion significativement supérieure en extractibles et en lignines. L'effet sur la cellulose est inverse, les bois ayant un IP haut présentent les proportions en cellulose les plus faibles.

Le Tableau 30 présente les résultats des proportions en extractibles et macromolécules selon l'IP et aux différents stades de séchage.

Tableau 30. Effet de l'indice polyphénolique (IP) sur la composition en extractibles et macromolécules, évolution à différents stades de séchage

Temps de séchage	Indice polyphénolique	Extractibles	Cellulose	Hémicelluloses	Lignines
		(% MS)	(% MS)	(% MS)	(% MS)
		n= 72	n= 72	n= 72	n= 72
<b>Frais</b>	<b>Bas</b>	15,11 ± 0,30 <b>a</b>	35,56 ± 0,47 <b>a</b>	27,72 ± 0,42 <b>a</b>	20,66 ± 0,45 <b>a</b>
	<b>Moyen</b>	16,07 ± 0,34 <b>a</b>	37,69 ± 0,65 <b>b</b>	26,65 ± 0,43 <b>b</b>	18,89 ± 0,45 <b>b</b>
	<b>Haut</b>	16,09 ± 0,64 <b>a</b>	36,10 ± 1,75 <b>a</b>	28,05 ± 1,58 <b>a</b>	20,36 ± 1,18 <b>a</b>
<b>12 mois</b>	<b>Bas</b>	12,69 ± 0,29 <b>a</b>	38,26 ± 0,69 <b>a</b>	27,89 ± 0,49 <b>a</b>	20,96 ± 0,47 <b>a</b>
	<b>Moyen</b>	14,99 ± 0,41 <b>b</b>	36,13 ± 0,69 <b>b</b>	27,87 ± 0,48 <b>a</b>	21,24 ± 0,46 <b>a</b>
	<b>Haut</b>	19,13 ± 1,17 <b>c</b>	33,40 ± 0,76 <b>c</b>	26,47 ± 0,84 <b>a</b>	21 ± 0,75 <b>a</b>
<b>18 mois</b>	<b>Bas</b>	14,30 ± 0,23 <b>a</b>	39,39 ± 0,45 <b>a</b>	28,25 ± 0,35 <b>a</b>	18,06 ± 0,39 <b>a</b>
	<b>Moyen</b>	13,65 ± 0,24 <b>a</b>	39,36 ± 0,48 <b>a</b>	28,45 ± 0,34 <b>a</b>	18,53 ± 0,34 <b>a</b>
	<b>Haut</b>	14,05 ± 0,73 <b>a</b>	38,93 ± 1,32 <b>a</b>	27,82 ± 0,46 <b>a</b>	19,19 ± 0,77 <b>a</b>
<b>24 mois</b>	<b>Bas</b>	12,69 ± 0,41 <b>a</b>	41,30 ± 0,41 <b>a</b>	27,30 ± 0,40 <b>a</b>	18,77 ± 0,21 <b>a</b>
	<b>Moyen</b>	14,36 ± 0,64 <b>b</b>	39,09 ± 0,76 <b>b</b>	27,52 ± 0,45 <b>a</b>	18,98 ± 0,37 <b>a</b>
	<b>Haut</b>	17,88 ± 1,19 <b>c</b>	34,39 ± 1,34 <b>c</b>	28,37 ± 0,80 <b>a</b>	19,22 ± 0,54 <b>a</b>

ANOVA facteur IP pour chacun des temps de séchage ; valeur moyenne des n échantillons (n=nombre d'échantillons) ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne et chaque temps de séchage indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes (p≤ 0,05). Indice polyphénolique déterminé par Oakscan® : bas (≤26), moyen (26-38), haut (≥38) ; MS = matière sèche

Les ANOVA mettent en évidence un effet de l'IP qui dépend du stade de séchage, pour tous les composés étudiés.

Concernant les proportions en extractibles, la tendance observée dans le Tableau 29 est confirmée ; il existe un gradient de la proportion en extractibles en fonction de la classe d'IP pour chacun des temps de séchage à l'exception du temps de séchage de 18 mois (Figure 55). Ces résultats mettent en évidence que malgré le lessivage des extractibles et des ellagitanins (qui font partie des composés extractibles) au cours du séchage, les différences observées à 12 mois de séchage se retrouvent après 24 mois sur parc. Cette observation diffère du cas observé dans l'étude du type de grain ou l'écart de teneur en extractibles entre les trois classes de grains diminuait considérablement entre les stades bois frais et 24 mois de séchage (paragraphe 3.3.3.2).

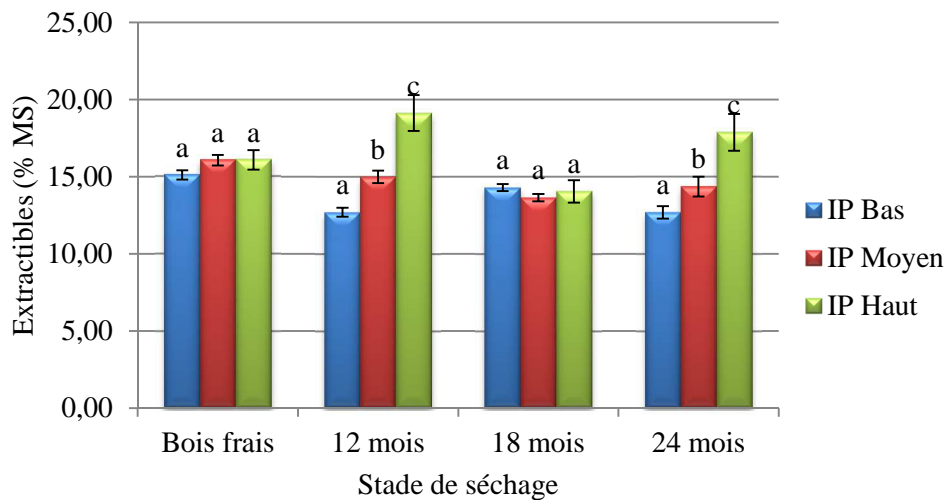


Figure 55. Evolution des proportions en extractibles au cours du séchage et selon les trois classes d'Indice Polyphénolique (IP)

MS = Matière sèche

Les proportions en lignines semblent être discriminées par l'IP à partir de 18 mois de séchage. Elles apparaissent plus élevées dans les bois classés IP haut à partir de 18 mois de séchage. Il sera intéressant ici aussi de suivre l'évolution avec le temps à 36 mois de séchage.

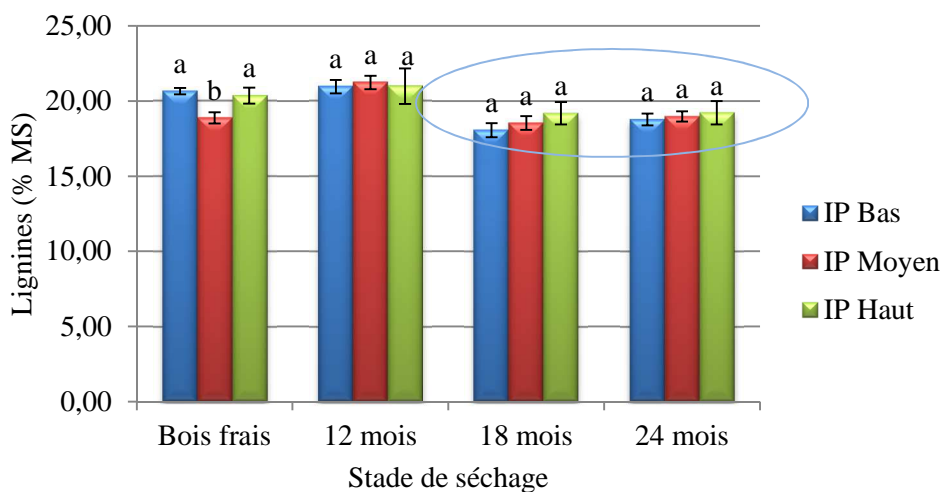


Figure 56. Evolution des proportions en lignines au cours du séchage et selon les trois classes d'indice polyphénoliques

MS = matière sèche

Les parts de cellulose évoluent inversement à celles des extractibles, avec une augmentation globale de ces proportions au cours du séchage et une diminution des IP les plus hauts à ceux les plus bas.

### 3.3.4 LES ELLAGITANINS MOLECULAIRES DU BOIS DE CHENE EN TANT QUE PRINCIPAUX EXTRACTIBLES DU BOIS DE CHENE

Les résultats observés montrent des différences de composition chimique du bois de chêne influencées par le temps de séchage, l'âge du bois, le type de grain et l'IP. Tous ces facteurs affectent plus particulièrement les proportions en extractibles. Pour cette famille de composés, les ellagitanins (solubles lors de l'élevage du vin au contact du bois de chêne) sont des composés majoritaires qui affectent les propriétés chimiques et organoleptiques du vin. Leur dosage au cours du séchage a été effectué par CLHP-UV. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 76 (situé en annexe 2).

### 3.3.4.1 INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE SUR LES TENEURS EN ELLAGITANINS

Les concentrations en ellagitanins moléculaires ont été appréciées à 12, 18 et 24 mois de séchage. L'évolution de la composition en ellagitanins moléculaires au cours du séchage est représentée dans la Figure 57.

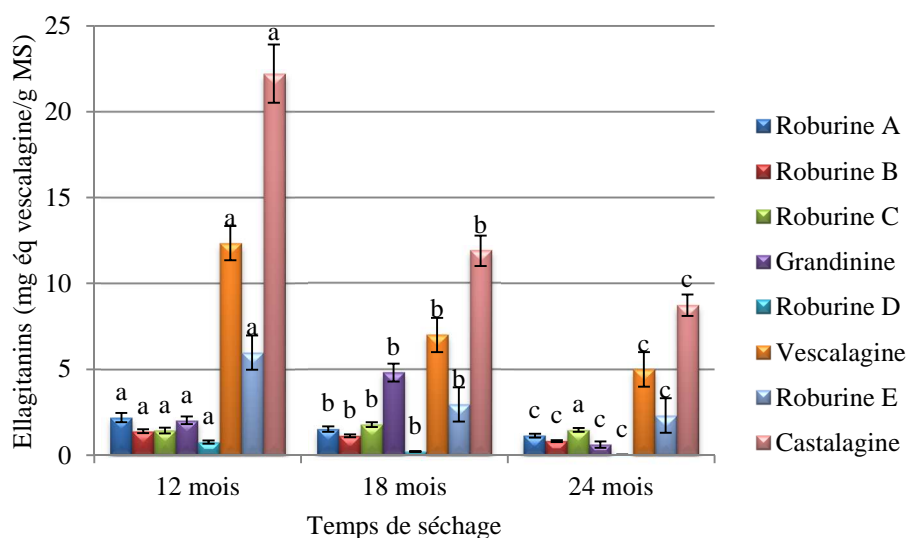


Figure 57. Evolution des teneurs en ellagitanins moléculaires au cours du temps de séchage des merrains

MS = matière sèche

Il apparaît que la concentration en ellagitanins diminue fortement avec le séchage. Les teneurs moyennes ainsi que résultats des analyses de variances pour chaque ellagitanins sont présentées dans le Tableau 31. Tous les ellagitanins présentent des teneurs décroissantes et très significativement différentes pour les trois temps de séchage étudiés, à l'exception de la grandinine qui présente une forte augmentation à 18 mois de séchage et de la roburine C qui semble ne pas évoluer au cours du séchage. Ces résultats sont en accord avec les premiers résultats observés par Chatonnet<sup>213</sup> qui ont mis en évidence une forte diminution de la teneur en ellagitanins au cours du séchage à l'air libre de merrains de chêne sessile. Cependant dans cette étude les prélèvements ont été réalisés sur des merrains à différents temps de séchage et ne provenaient pas du même arbre. Un étude plus récente a confirmé cette observation sur des merrains d'origine mieux contrôlée (chênes sessiles et pédonculés espagnols) séchés pendant un an à l'air libre<sup>22</sup> Les auteurs expliquent la perte en ellagitanins par trois phénomènes : le lessivage, les réactions chimiques et l'action des micro-organismes. En effet les ellagitanins sont des composés très solubles dans l'eau qui peuvent être éliminés par des phénomènes de

lessivage (arrosage des merrains avant séchage, eau de pluie). Les ellagitanins peuvent aussi se dégrader rapidement par des réactions d'hydrolyse et d'oxydation. Ces réactions pouvant conduire à la formation de polymères bruns insolubles qui impliquent particulièrement les monomères, castalagine et vescalagine<sup>214, 215</sup>. Les résultats que nous avons obtenus à partir de merrains qui provenaient d'un même plateau permettent d'avoir des conditions plus maîtrisées.



Tableau 31. Influence du temps de séchage sur les teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/g MS)

Temps de séchage	Roburine A	Roburine B	Roburine C	Grandinine	Roburine D	Vescalagin	Roburine E	Castalagine	Total ellagitanins moléculaires
<b>12 mois</b>	2,19 ± 0,27 <b>a</b>	1,39 ± 0,1 <b>a</b>	1,43 ± 0,16 <b>a</b>	2,03 ± 0,23 <b>a</b>	0,76 ± 0,09 <b>a</b>	12,3 ± 1,44 <b>a</b>	5,96 ± 0,49 <b>a</b>	22,2 ± 1,69 <b>a</b>	48,3 ± 3,9 <b>a</b>
<b>18 mois</b>	1,52 ± 0,16 <b>b</b>	1,12 ± 0,09 <b>b</b>	1,78 ± 0,14 <b>b</b>	4,80 ± 0,52 <b>b</b>	0,21 ± 0,03 <b>b</b>	7,00 ± 0,82 <b>b</b>	2,95 ± 0,26 <b>b</b>	11,9 ± 0,89 <b>b</b>	31,3 ± 2,61 <b>b</b>
<b>24 mois</b>	1,14 ± 0,11 <b>c</b>	0,82 ± 0,06 <b>c</b>	1,47 ± 0,11 <b>a</b>	0,62 ± 0,18 <b>c</b>	0,02 ± 0,01 <b>c</b>	4,99 ± 0,48 <b>c</b>	2,31 ± 0,18 <b>c</b>	8,73 ± 0,62 <b>c</b>	20,1 ± 1,53 <b>c</b>

ANOVA facteur temps de séchage; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ). MS = matière sèche

Tableau 32. Influence du type de grain sur les teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/g MS)

Grain	Roburine A	Roburine B	Roburine C	Grandinine	Roburine D	Vescalagin	Roburine E	Castalagine	Total ellagitanins moléculaires
<b>Blend</b>	1,06 ± 0,13 <b>a</b>	1,01 ± 0,09 <b>a</b>	1,79 ± 0,14 <b>a</b>	2,06 ± 0,44 <b>a</b>	0,21 ± 0,05 <b>a</b>	5,82 ± 0,68 <b>a</b>	3,62 ± 0,37 <b>a</b>	12,1 ± 1,12 <b>a</b>	27,8 ± 2,57 <b>a</b>
<b>Fin</b>	1,71 ± 0,19 <b>b</b>	1,18 ± 0,08 <b>b</b>	1,59 ± 0,13 <b>a</b>	2,18 ± 0,35 <b>a</b>	0,37 ± 0,07 <b>b</b>	8,09 ± 0,96 <b>b</b>	3,54 ± 0,35 <b>a</b>	13,8 ± 1,25 <b>a</b>	32,5 ± 2,94 <b>b</b>
<b>Moyen</b>	1,69 ± 0,18 <b>b</b>	0,96 ± 0,07 <b>a</b>	1,31 ± 0,12 <b>b</b>	2,52 ± 0,43 <b>a</b>	0,18 ± 0,04 <b>a</b>	7,95 ± 0,99 <b>b</b>	2,97 ± 0,31 <b>b</b>	12,5 ± 1,21 <b>a</b>	30,1 ± 2,96 <b>ab</b>

ANOVA facteur grain; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ) ; Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm). MS = matière sèche

Tableau 33. Influence de l'indice polyphénolique sur les teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/g MS)\*

<b>IP</b>	<b>Roburine A</b>	<b>Roburine B</b>	<b>Roburine C</b>	<b>Grandinine</b>	<b>Roburine D</b>	<b>Vescalagin</b>	<b>Roburine E</b>	<b>Castalagine</b>	<b>Total ellagitanins moléculaires</b>
<b>Bas</b>	0,87 ± 0,07 <b>a</b>	0,78 ± 0,05 <b>a</b>	1,25 ± 0,09 <b>a</b>	1,47 ± 0,21 <b>a</b>	0,21 ± 0,03 <b>a</b>	4,97 ± 0,47 <b>a</b>	2,39 ± 0,2 <b>a</b>	10,1 ± 0,71 <b>a</b>	22,0 ± 1,49 <b>a</b>
<b>Moyen</b>	1,73 ± 0,17 <b>b</b>	1,14 ± 0,07 <b>b</b>	1,68 ± 0,11 <b>b</b>	2,55 ± 0,36 <b>b</b>	0,25 ± 0,06 <b>a</b>	7,59 ± 0,85 <b>b</b>	3,63 ± 0,3 <b>b</b>	12,9 ± 1,02 <b>b</b>	31,5 ± 2,58 <b>b</b>
<b>Haut</b>	3,03 ± 0,29 <b>c</b>	1,71 ± 0,14 <b>c</b>	2,28 ± 0,27 <b>c</b>	4,12 ± 1,06 <b>c</b>	0,41 ± 0,13 <b>b</b>	14,7 ± 1,73 <b>c</b>	5,95 ± 0,65 <b>c</b>	22,1 ± 2,52 <b>c</b>	54,3 ± 5,31 <b>c</b>

\*ANOVA facteur IP; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes (p ≤ 0,05). ) ; IP : bas (≤26), moyen (26-38), haut (≥38). MS = matière sèche

Tableau 34. Influence de la catégorie d'âge du bois de chêne sur les teneurs en ellagitanins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/g MS)\*

<b>Catégorie d'âge</b>	<b>Roburine A</b>	<b>Roburine B</b>	<b>Roburine C</b>	<b>Grandinine</b>	<b>Roburine D</b>	<b>Vescalagine</b>	<b>Roburine E</b>	<b>Castalagine</b>	<b>Total Ellagitanins moléculaires</b>
<b>A</b>	2,42 ± 0,21 <b>a</b>	1,25 ± 0,09 <b>a</b>	1,61 ± 0,14 <b>a</b>	3,47 ± 0,52 <b>a</b>	0,31 ± 0,07 <b>a</b>	11,7 ± 1,16 <b>a</b>	4,51 ± 0,38 <b>a</b>	16,8 ± 1,45 <b>a</b>	42,2 ± 3,46 <b>a</b>
<b>B</b>	1,34 ± 0,12 <b>b</b>	1,13 ± 0,08 <b>a</b>	1,66 ± 0,13 <b>a</b>	1,98 ± 0,37 <b>b</b>	0,22 ± 0,05 <b>a</b>	5,76 ± 0,67 <b>b</b>	3,24 ± 0,34 <b>b</b>	11,3 ± 1,08 <b>b</b>	26,7 ± 2,39 <b>b</b>
<b>C</b>	0,73 ± 0,07 <b>c</b>	0,76 ± 0,06 <b>b</b>	1,39 ± 0,12 <b>a</b>	1,30 ± 0,22 <b>b</b>	0,23 ± 0,04 <b>a</b>	4,51 ± 0,4 <b>b</b>	2,32 ± 0,2 <b>c</b>	10,4 ± 0,8 <b>b</b>	21,7 ± 1,61 <b>c</b>

\*ANOVA facteur IP; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes (p ≤ 0,05) ; Catégorie d'âge : A = 0-50 ans, B = 50-100 ans, C = 100-150 ans. MS = matière sèche

### 3.3.4.2 INCIDENCE DU TYPE DE GRAIN SUR LES TENEURS EN ELLAGITANINS

Le type de grain présente une influence moins importante que le facteur temps de séchage (Figure 58). De la même façon que pour le comportement observé sur les extractibles, les bois dont les grains sont de type blend possèdent des concentrations totales en ellagitanins plus faibles que les grains fins.

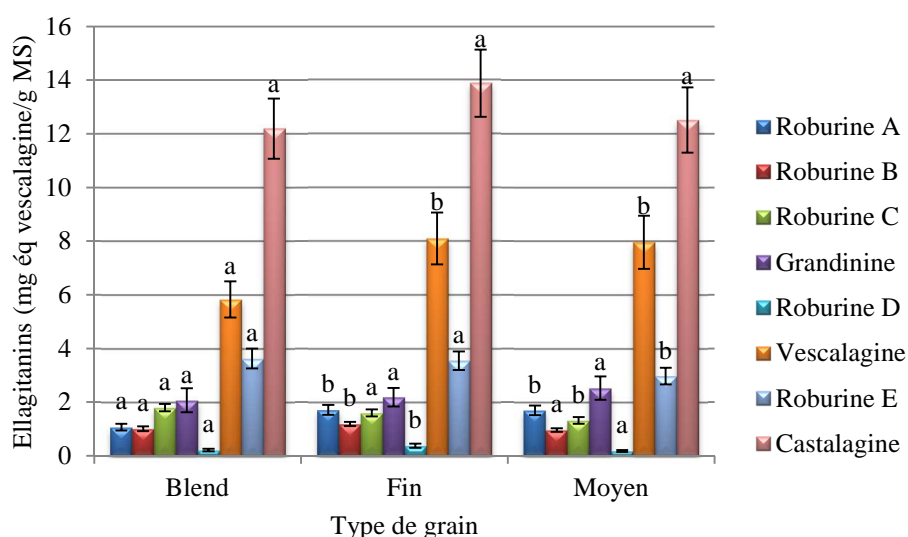


Figure 58. Evolution des teneurs en ellagitanins moléculaires selon le type de grain

MS = matière sèche

Les résultats des analyses de variance montrent qu'il existe bien une différence significative de la composition en ellagitanins, pour les grains de type blend et les grains fins et moyens, en particulier pour la vescalagine (Tableau 32).

### 3.3.4.3 INCIDENCE DE L'INDICE POLYPHENOLIQUE SUR LES TENEURS EN ELLAGITANINS

L'étude du facteur IP sur la composition en ellagitanins moléculaire nous permet de confirmer les résultats obtenus lors des travaux de thèse de Michel<sup>50</sup>. La corrélation entre la mesure effectuée par Oakscan® et les teneurs observées selon les trois classes IP (Tableau 33) est bien établie pour tous les ellagitanins hormis la roburine D. Les bois classés en IP bas ont une teneur totale en ellagitanins moléculaires de  $22 \pm 1.49$ , contre  $54.3 \text{ mg eq vescalagine/g MS}$  pour les IP hauts. L'évolution de ces concentrations selon les classes étudiées est donnée dans la Figure 59.

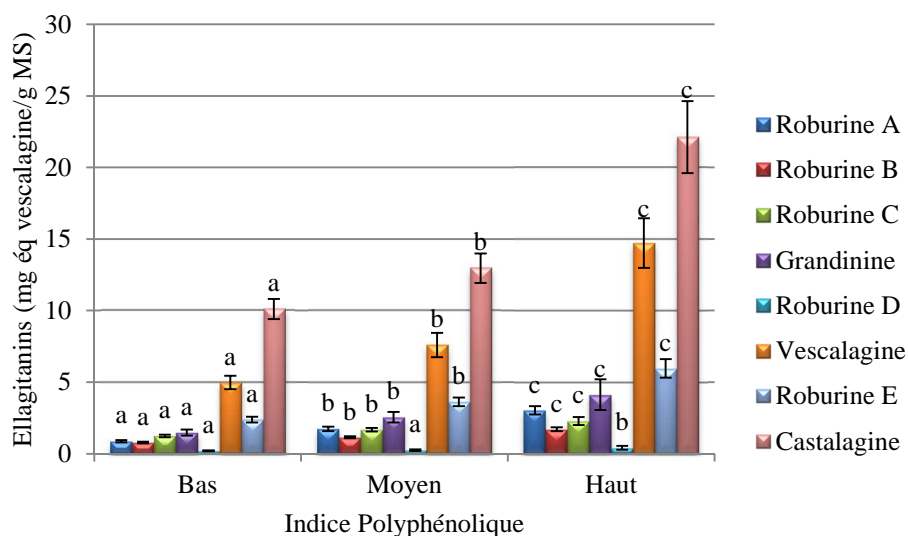


Figure 59. Evolution des teneurs en ellagitanins moléculaires selon l'indice polyphénolique mesuré par Oakscan®

MS = matière sèche

Le classement des douelles par Oakscan® s'effectue en production après séchage lors de l'usinage des douelles, juste avant l'assemblage des barriques. Dans le cadre de notre étude la mesure a été effectuée avant séchage. Au vu des changements observés au cours du séchage, il apparaît que les classes d'IP sont modifiées selon le temps de séchage subi par les merrains. En connaissant la cinétique de cette évolution selon le type de grain notamment ou encore l'âge du bois, il semble réalisable d'anticiper l'évolution de la composition en ellagitanins, et de la faire évoluer selon les besoins de la production en modulant le temps de séchage selon le potentiel phénolique de base. Le temps de séchage à 36 mois nous permettra d'apprécier si la cinétique de perte des ellagitanins continue d'évoluer de la même façon qu'entre les stades bois frais et 24 mois.

#### 3.3.4.4 INCIDENCE DE LA CATEGORIE D'AGE DU BOIS SUR LES TENEURS EN ELLAGITANINS

L'effet de l'âge observé sur la proportion en extractibles du bois dans le paragraphe 3.3.3.1 est confirmé sur la composition en ellagitanins moléculaires. Les valeurs moyennes mesurées sont données dans le Tableau 34 et leur représentation est visible dans la Figure 60.

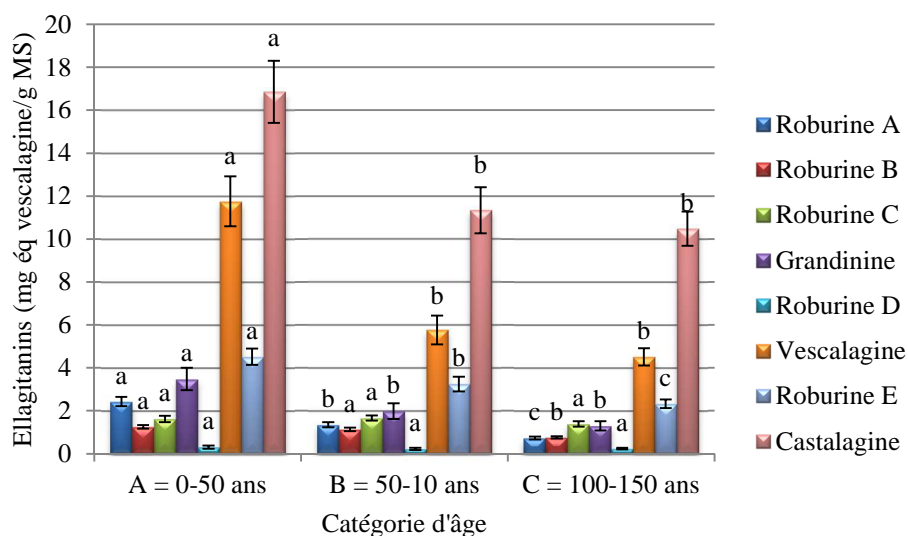


Figure 60. Evolution des teneurs en ellagitanins moléculaires selon la catégorie d'âge du bois de chêne  
MS = matière sèche

A l'exception des dimères, les roburines D et C, l'âge du bois a une incidence significative sur tous les ellagitanins moléculaire dans notre étude. Cela est en accord avec de nombreuses études qui ont rapporté un déclin de la concentration en ellagitanins au fur et à mesure que l'âge du bois augmente<sup>30, 214, 31, 216</sup>. Les travaux de Masson sur les ellagitanins ont également mis en évidence que le bois de cœur peut être jusqu'à 10 fois plus pauvre en ellagitanins que le bois jeune, de périphérie<sup>53</sup>. La baisse de ces teneurs affecte particulièrement les monomères qui polymérisent facilement pour former des dimères au cours du vieillissement du bois<sup>31</sup>.

### 3.3.5 HIERARCHISATION DE L'IMPORTANCE DES DIFFERENTS FACTEURS ETUDIÉS

L'étude de la composition chimique du bois de chêne à travers un vaste plan d'échantillonnage nous a permis de mettre en avant l'effet de quatre facteurs qui présentent chacun un intérêt particulier en tonnellerie principalement dans l'optimisation de la sélection des bois. D'après les résultats obtenus, tous ces facteurs influencent la composition chimique du bois. L'établissement d'un modèle linéaire a permis de classer l'importance de ces différents facteurs.

La part totale de la variance expliquée par les quatre facteurs que nous avons pris en compte représente respectivement 23.9%, 22.9%, 8.73% et 21.55% de la variance totale pour les variables extractibles, cellulose, hémicelluloses et lignines. Autrement dit la part de variance

non expliquée par les quatre facteurs du modèle reste très grande. La Figure 61 représente l'impact relatif des différents facteurs (séchage, catégorie d'âge, type de grain, classe d'IP) pour chacune des variables étudiées. L'importance de chacun des facteurs est représenté par la somme des carrés des résidus (Sum of squares) interclasse, c'est-à-dire la part de la variance expliquée par le modèle qui prend en compte les différents facteurs pour chaque variable.

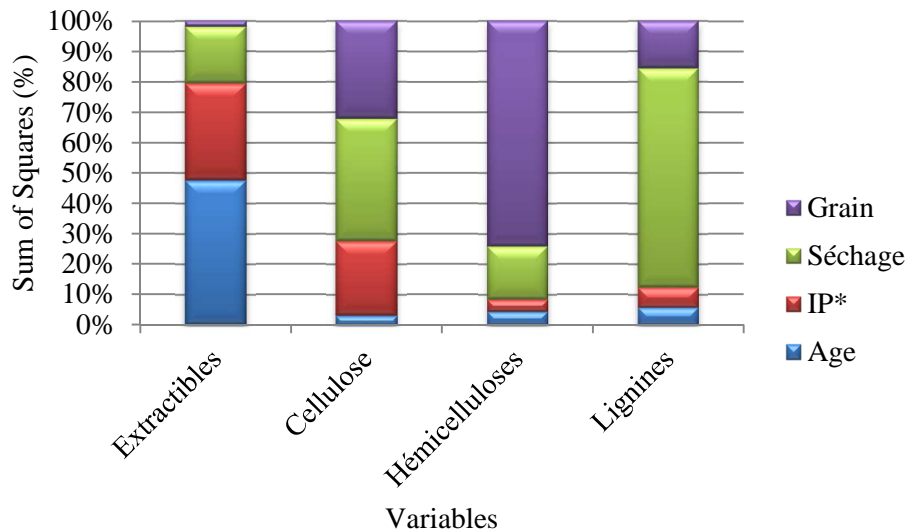


Figure 61. Représentation de la proportion des différents facteurs d'intérêt pour les quatre variables étudiées lors de l'étude sur la qualité du bois de chêne utilisé en tonnellerie

\*IP : Indice Polyphénolique

Cette représentation met en avant l'importance relative de chaque facteur attribuée aux quatre variables. Pour la première fois nous démontrons que la proportion en extractibles est influencée par l'âge du bois, la classe d'IP ainsi que la durée du temps de séchage. Le type de grain en revanche ne permet pas de discriminer des bois pour leur teneur en extractibles. En effet, bien que les grains les plus grossiers contiennent plus d'extractibles, l'influence du temps de séchage ou de la classe d'IP est bien supérieure. Nous avons d'ailleurs remarqué dans le paragraphe 3.3.3.2 (Figure 53) que l'écart de proportion en extractibles selon le grain diminuait considérablement entre les stades bois frais et 24 mois de séchage.

Concernant les composés qui constituent le potentiel aromatique du bois on observe que la classe d'IP n'est pas corrélée aux teneurs en hémicelluloses et en lignines. Bien que la teneur en hémicelluloses soit peu influencée par les facteurs étudiés, il apparaît que le type de grain discrimine davantage les bois avec des proportions différentes en hémicelluloses, avant la durée

de séchage. Les proportions de lignines en revanche sont largement influencées par le temps de séchage, plus que par le type de grain, l'IP ou l'âge du bois de chêne.

### 3.4 CONCLUSION

Notre travail dans cette première partie s'est porté sur la composition en extractibles et en macromolécules du bois de chêne utilisé en tonnellerie et l'influence du temps de séchage naturel du bois de chêne sur leurs proportions. La mise en place d'un large plan d'essai nous a permis d'apprécier l'évolution des proportions de ces composés dans le bois de chêne pour quatre stades de séchages différents : bois frais, 12 mois, 18 mois et 24 mois de séchage. L'échantillonnage a été réalisé selon trois facteurs de sélection qui présentent un intérêt pour la tonnellerie : l'âge du bois, le type de grain ainsi que la classe d'Indice Polyphénolique mesurée par Oakscan®. Les résultats montrent tout d'abord un effet du temps de séchage sur les proportions moyennes en ces composés.

La proportion en extractibles diminue de façon significative au cours de la première année de maturation et apparaît stable pour les temps de séchage 18 et 24 mois. Les extractibles sont donc en majorité lessivés après un an de séchage du bois de chêne. Ce lessivage plus important entre les stades bois frais et 12 mois de séchage peut être le résultat de l'action conjointe du lessivage naturel et de l'arrosage des bois réalisé avant l'étape de maturation (les analyses sur bois frais ayant été réalisées avant arrosage).

Une forte corrélation négative entre les variables extractibles et cellulose a été mise en évidence pour chacun des stades de séchage (-0.61 en moyenne). La proportion en cellulose a tendance à augmenter significativement entre les stades bois frais et 24 mois de séchage. Le matériel cellulosique, de part sa structure cristalline, ne serait donc pas dégradé par l'action du séchage naturel du bois de chêne.

Les proportions en lignines et en hémicelluloses du bois de chêne sont maximales pour les stades de séchages respectifs : 12 et 18 mois. Ces résultats sont en accord avec les travaux réalisés par Hale *et al.*<sup>193</sup> qui avaient montrés que les teneurs en composés aromatiques du bois de chêne qui proviennent de la dégradation des chaînes de lignines (vanilline, syringaldéhyde) étaient corrélées également à un temps de séchage de 12 mois. Dans cette étude également, les aldéhydes furaniques qui proviennent de la dégradation des chaînes d'hémicelluloses étaient corrélés à des temps de séchage plus long (18 et 24 mois).

Le temps de séchage du bois de chêne influence de manière significative le potentiel en composés aromatiques qui pourront être révélés lors de la chauffe du bois ainsi que le potentiel en composés extractibles lors de l'élevage du vin. Au vu des résultats, le stade bois frais

présente les proportions maximales en extractibles, les proportions en lignines et en hémicelluloses apparaissent maximales pour les temps de séchages respectifs de 12 et 18 mois tandis qu'un temps de séchage de 24 mois révèle des proportions importantes en cellulose.

Nous avons évalué dans un second temps l'impact des différents facteurs de sélection. L'âge du bois de chêne impacte les proportions en extractibles qui sont plus importantes dans le bois jeune, près de l'écorce que pour le bois vieux, situé au cœur de l'arbre. Cependant l'écart de proportions en extractibles entre ces deux catégories d'âge diminue avec le temps de séchage. Il est plus faible après 24 mois de séchage. L'étude du temps de séchage à 36 mois nous permettra de définir si cet écart est toujours effectif pour un temps de maturation très long. Les proportions en lignines sont aussi différentes en fonction de l'âge du bois mais cet écart reste stable pour tous les temps de séchage. Pour tous les temps de séchage, les proportions en lignines sont significativement plus importantes au cœur de l'arbre, pour les bois les plus vieux. Le type de grain n'influence pas de façon significative les proportions en extractibles, bien qu'une tendance s'observe. Les grains les plus grossiers (de type moyen dans notre étude) présentent des proportions en extractibles plus élevées. Cet écart diminue avec le temps de séchage, il est plus faible après 24 mois de séchage que sur bois frais. Le type de grain impacte significativement les proportions en cellulose, plus importantes pour les grains moyens ainsi que les proportions en hémicelluloses et en lignines, supérieures pour les grains les plus fins (grains de type fin et blend). Les types de grains les plus fins sont un gage de qualité en tonnellerie pour l'élevage des vins, notamment par l'apport de composés aromatiques intéressants.

Les résultats de cette étude de composition du bois de chêne ont également montré une incidence du facteur Indice Polyphénolique (IP) sur les proportions en extractibles en lignines et en cellulose. Les bois classés en IP haut présentent les proportions les plus importantes en extractibles et en lignines. La part de cellulose en revanche est la plus faible pour cette classe d'IP.

Il existe un gradient croissant de la proportion en extractibles entre les bois classés IP bas et ceux classés en IP haut. Malgré le lessivage ce gradient est observé pour tous les stades de séchage du bois. Concernant les proportions en lignines, elles semblent légèrement discriminées par l'IP à partir de 18 mois de séchage avec des valeurs moyennes plus importantes pour les classes d'IP haut. L'analyse des bois pour le temps de séchage à 36 mois nous permettra de confirmer ou non l'observation de cette tendance.



L'analyse des ellagitanins moléculaires, principaux composés extractibles du bois de chêne, a montré des effets semblables des différents facteurs à ceux observés sur les extractibles. Le temps de séchage entraîne une baisse progressive des teneurs en ellagitanins moléculaires entre les stades 12 mois et 24 mois de séchage. Cela avait déjà été observé dans plusieurs études mais dans des conditions moins maîtrisées que celles de notre étude. L'influence de l'IP sur les teneurs en ellagitanins nous a permis de confirmer les travaux de thèse de Michel<sup>50</sup>. La corrélation entre la mesure effectuée par Oakscan® et les teneurs observées dans les bois selon les trois classes IP a bien été établie.

L'âge du bois de chêne a également montré une incidence significative sur les teneurs en ellagitanins moléculaires dans notre étude, à savoir un déclin de près de 50% en moyenne de la concentration en ellagitanins entre les catégories d'âge A (0-50 ans) et C (100-150 ans). Cette baisse affecte particulièrement la vescalagine avec une baisse de 61% entre ces deux catégories d'âge.

La hiérarchisation de l'impact des différents facteurs étudiés nous a permis de mettre en avant l'importance relative de chacun d'entre eux attribuée aux quatre variables. Pour la première fois nous avons démontré que la proportion en extractibles est influencée par l'âge du bois, la classe d'IP ainsi que la durée du temps de séchage. Le type de grain en revanche ne permet pas de discriminer des bois pour leur teneur en extractibles.

Nous avons également observé que la classe d'IP n'est pas corrélée aux teneurs en hémicelluloses et en lignines. Bien que la teneur en hémicelluloses soit peu influencée par les facteurs étudiés, il apparaît que le type de grain discrimine davantage les bois avec des proportions différentes en hémicelluloses, avant la durée de séchage. Les proportions de lignines en revanche sont largement influencées par le temps de séchage, plus que par le type de grain, l'IP ou l'âge du bois de chêne.

## **CHAPITRE 4 DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS A LA COMPOSITION DU VIN APRES ELEVAGE**

Nos résultats sur la composition chimique du bois de chêne, indiquent que celle-ci est affectée par la durée du temps de séchage, ainsi que par les trois facteurs pris en compte lors de notre échantillonnage : le type de grain, la classe d'IP et l'âge du bois. Un plan d'essai sur vin a été réalisé dans le but d'évaluer si les différences de compositions chimiques du chêne conduisent à un impact sur la composition chimique du vin et sont perceptibles au niveau sensoriel.

### **4.1 RAPPEL SUR LE MATERIEL VEGETAL UTILISE**

Le matériel végétal mis au contact avec le vin n'est pas le même que celui étudié dans l'essai sur bois de chêne, un échantillonnage différent de celui du plan d'essai bois a permis la mise en place du plan d'essai sur vin (Figure 62). Les volumes de bois ainsi que le matériel à disposition pour l'essai vin ont déterminés le périmètre, et seules les modalités grain et IP ont été retenus et étudiées lors de cet essai vin.

Quatre temps de séchage ont été prévus pour ce plan d'essai dont trois sont étudiés dans nos travaux et un dernier sera étudié en 2016 (Tableau 35).

Tableau 35. Temps de séchage relatifs à l'étude de la composition chimique du vin et dates des différents prélèvements

	<b>Prélèvement de bois</b>			
	<b>T1</b>	<b>T2</b>	<b>T3</b>	<b>T4</b>
<b>Temps de séchage</b>	12 mois	18 mois	24 mois	36 mois
<b>Dates de prélèvement</b>	févr-2014	août-2014	janv-2015	Prévu 2016

Le bois frais n'a pas été inclus dans ce plan d'essai, l'utilisation de bois frais n'apparaît pas envisageable lors de l'élevage du vin en œnologie.

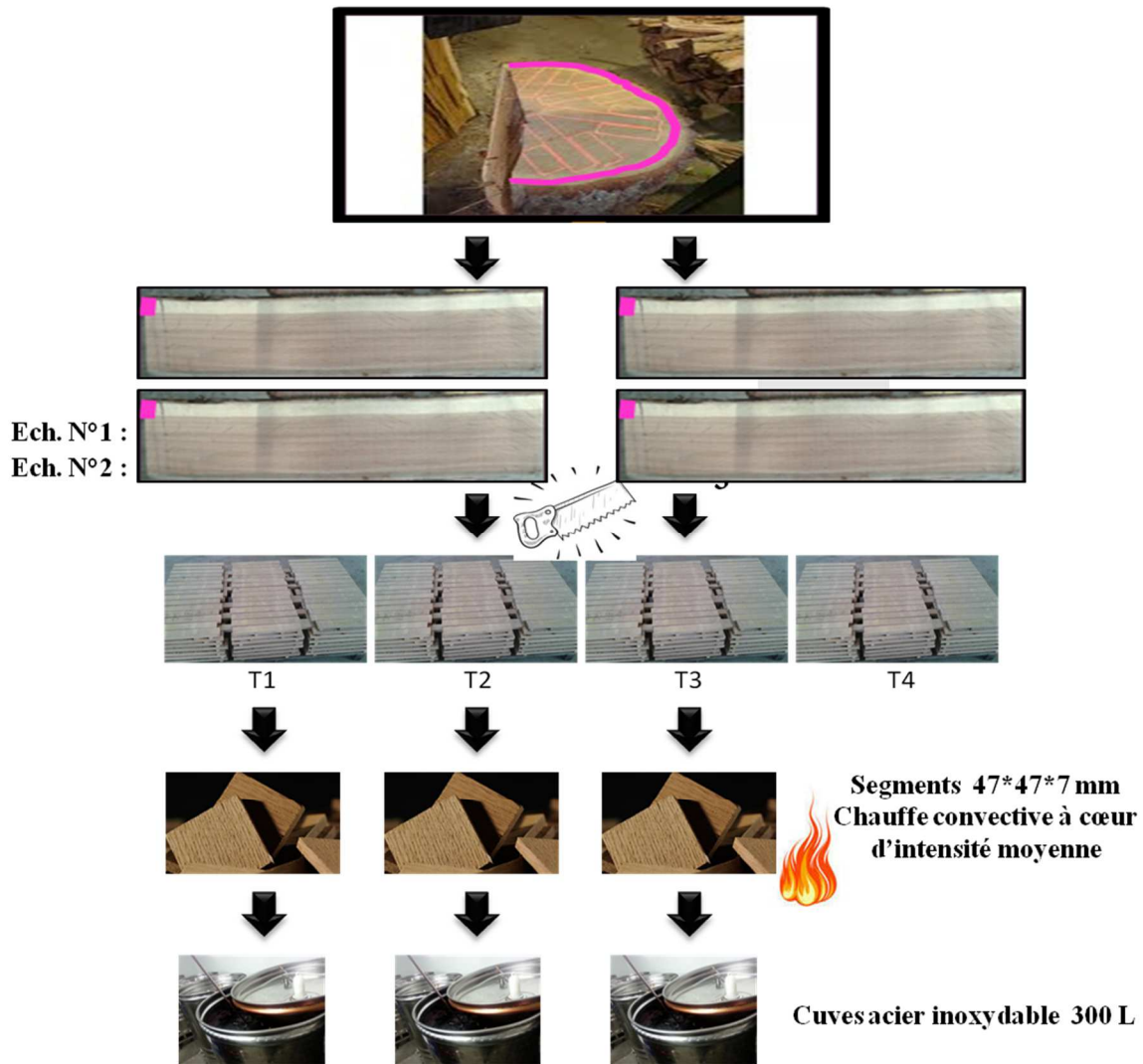


Figure 62. Mise en place du plan d'essai sur vin : schéma général

#### 4.1.1 CARACTERISTIQUES CHIMIQUES GENERALES DU VIN

Le vin choisi pour l'élevage dans la cadre de notre plan d'essai est un vin de Merlot dont les caractéristiques chimiques générales sont présentées dans le Tableau 36.

Tableau 36. Caractéristiques chimiques générales du vin après 3 mois d'élevage

<b>Paramètres œnologiques</b>	
<b>Titre alcoométrique volumique (TAV) (% vol.)</b>	13,00
<b>Acidité totale (g éq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L)</b>	3,30
<b>Acidité volatile (g éq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/L)</b>	0,30
<b>pH</b>	3,60
<b>Tanins totaux (g/L)</b>	3,23
<b>Anthocyanes (mg/L)</b>	585,28
<b>Degré de polymérisation moyen</b>	5,23
<b>Composés phénoliques totaux (g/L)</b>	1,75

Notre choix s'est porté sur ce vin principalement pour ses caractéristiques organoleptiques adaptées et recherchées pour cet essai. Notamment l'absence de défauts olfactifs et gustatifs, la présence de notes fruitées légères et l'absence de notes végétales.

25 cuves de microvinification de 3 hectolitres en acier inoxydable ont été mises à disposition pour les 8 modalités retenues, en prenant en compte trois temps de séchage ainsi qu'une cuve témoin sans bois. Des sacs contenant les segments ont été mis en contact avec le vin.

Le Tableau 8 regroupe les modalités de notre plan d'essai vin (paragraphe 2.4.4).

#### 4.1.2 ANALYSES DE LA COMPOSITION GENERALE DES VINS

Le Tableau 37 donne les résultats obtenus sur les analyses de tanins totaux, anthocyanes, composés phénoliques totaux et degré de polymérisation moyen, réalisées sur les cuves de notre essai sur vin. Ces analyses ont été réalisées pour chacune des cuves de l'expérimentation à l'exception du degré de polymérisation moyen, déterminé sur les modalités T1 et T3 (12 et 24 mois).

Tableau 37. Composition chimique générale des vins après trois mois d'élevage au contact de segments de bois de chêne

N° de cuve	Grain	IP	Temps de séchage	Tanins totaux (g/L)	Delta/témoin (%)	Anthocyanes (mg/L)	Delta/témoin (%)	Dpm	Delta/témoin (%)	Composés phénoliques totaux	Delta/témoin (%)
1	Témoin	Témoin	Témoin	3,23 ± 0	0	585,28 ± 12,64	0	5,23 ± 0,26	0	1,75 ± 0	0
2	blend	median	12 mois	3,54 ± 0,07	+10	508,33 ± 15,01	-13	4,84 ± 0	-8	1,34 ± 0,08	-24
3	blend	median	18 mois	2,55 ± 0,06	-21	528,93 ± 44,67	-10	-	-	1,44 ± 0,01	-18
4	blend	median	24 mois	3,31 ± 0,16	+2	535,98 ± 35,82	-8	4,91 ± 0,2	-6	1,68 ± 0,19	-4
5	blend	haut	12 mois	3,49 ± 0,01	+8	459,15 ± 19,86	-22	4,68 ± 0	-11	1,72 ± 0,01	-2
6	blend	haut	18 mois	3,50 ± 0,11	+8	484,66 ± 52,71	-17	-	-	1,67 ± 0,02	-5
7	blend	haut	24 mois	3,42 ± 0,04	+6	471,27 ± 22,65	-19	4,71 ± 0,02	-10	1,70 ± 0,1	-3
8	fin	bas	12 mois	3,35 ± 0,2	+4	483,83 ± 19,61	-17	4,64 ± 0,32	-11	1,74 ± 0,12	-1
9	fin	bas	18 mois	3,46 ± 0,05	+7	482,69 ± 14,29	-18	-	-	1,85 ± 0,04	+5
10	fin	bas	24 mois	3,57 ± 0,14	+10	478,97 ± 6,56	-18	4,67 ± 0,33	-11	1,76 ± 0,18	+0
11	fin	median	12 mois	3,63 ± 0,09	+12	494,98 ± 5,69	-15	4,52 ± 0,18	-14	2,09 ± 0,01	+19
12	fin	median	18 mois	3,17 ± 0,04	-2	496,47 ± 12,25	-15	-	-	1,97 ± 0,14	+12
13	fin	median	24 mois	2,58 ± 0,8	-20	442,09 ± 2,66	-24	5,03 ± 0	-4	1,88 ± 0,09	+7
14	fin	haut	12 mois	2,68 ± 0,08	-17	445,9 ± 1,11	-24	4,80 ± 0,01	-8	1,97 ± 0,03	+12
15	fin	haut	18 mois	2,54 ± 0,06	-21	451,32 ± 13,12	-23	-	-	1,92 ± 0,2	+10
16	fin	haut	24 mois	2,11 ± 0,26	-35	415,45 ± 27,59	-29	4,58 ± 0,1	-13	1,87 ± 0,1	+7
17	moyen	bas	12 mois	2,09 ± 0,05	-35	411,77 ± 14,85	-30	4,33 ± 0,19	-17	1,89 ± 0,21	+8
18	moyen	bas	18 mois	1,48 ± 0,04	-54	399,61 ± 3,71	-32	-	-	2,20 ± 0,23	+25
19	moyen	bas	24 mois	1,89 ± 0,04	-41	391,16 ± 21,1	-33	3,98 ± 0,35	-24	1,81 ± 0,12	+3
20	moyen	median	12 mois	1,88 ± 0,32	-42	404,03 ± 14,04	-31	4,84 ± 0,01	-8	1,95 ± 0,16	+11
21	moyen	median	18 mois	5,53 ± 0,04	+71	448,83 ± 75,05	-23	-	-	1,89 ± 0,17	+8
22	moyen	median	24 mois	5,42 ± 0,02	+68	381,89 ± 20,11	-35	4,52 ± 0,26	-14	1,84 ± 0,05	+5
23	moyen	haut	12 mois	5,68 ± 0,03	+76	382,24 ± 6,37	-35	5,57 ± 0,04	+6	1,82 ± 0,11	+4
24	moyen	haut	18 mois	5,31 ± 0,23	+64	376,55 ± 9,22	-36	-	-	1,93 ± 0,15	+10
25	moyen	haut	24 mois	5,49 ± 0,03	+70	384,34 ± 5,26	-34	5,45 ± 0,18	+4	1,78 ± 0,01	+2

IP : Indice Polyphénolique : bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ ) ; Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm) ; Valeurs moyennes par échantillon  $\pm$  écart type ; - : valeur non déterminée

La teneur en anthocyanes du vin témoin est supérieure à toutes celles des vins boisés. Une explication pourrait résider dans le fait que ce phénomène est observé lors de l'élevage du vin en barriques par l'apport d'oxygène induit par les échanges gazeux à travers le bois. Les causes probables de la diminution des anthocyanes dans les vins élevés avec des segments de bois peuvent aussi s'expliquer par la présence d'oxygène à l'intérieur des fibres de bois qui favoriserait des réactions de combinaison des anthocyanes entre elles ou avec des tanins catéchiques, voire des ellagitanins apportés par le bois. Les réactions impliquées dans les transformations oxydatives des composés phénoliques du vin font intervenir prioritairement l'éthanal avec, d'une part la formation de pont éthyle entre les molécules d'anthocyanes et celles de tanins<sup>217</sup>, d'autre part une cycloaddition sur les anthocyanes conduisant à des tanins-pyranoanthocyanes<sup>218</sup>. Ces résultats ne nous permettent cependant pas de conclure sur le devenir de ces anthocyanes.

Par ailleurs, à l'exception des cuves 23 et 25, le degré de polymérisation des tanins du vin témoin est plus élevé que ceux des vins boisés. Le degré de polymérisation des tanins concerne seulement les tanins condensés de type B ; ce sont des dimères résultants de la condensation de deux unités de flavan-3-ols liées entre elles par l'intermédiaire d'une liaison C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> (B<sub>1</sub> à B<sub>4</sub>) ou C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> (B<sub>5</sub> à B<sub>8</sub>). La présence de segments de bois pourrait induire la formation de nouvelles formes de tanins, ce qui entraînerait une baisse du degré de polymérisation moyen sur les vins boisés.

Des analyses de variances (ANOVA), ont été réalisées afin d'évaluer l'incidence des trois facteurs d'étude : le temps de séchage, le type de grain et la classe d'IP des bois au contact du vin.

#### 4.1.2.1 INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE GENERALE DU VIN

En ce qui concerne le temps de séchage, les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 38. Le temps de séchage ne présente aucune influence sur les teneurs en composés phénoliques totaux, tanins, anthocyanes et sur le degré de polymérisation moyen des tanins. Ces résultats seront à confirmer avec le temps de séchage prévu à 36 mois.

Tableau 38. Influence du temps de séchage sur la composition chimique générale du vin\*

Temps de séchage	Tanins totaux (g/L)	▲/T (%)	Anthocyanes (mg/L)	▲/T (%)	Degré de polymérisation moyen	▲/T (%)	Composés phénoliques totaux (g/L)	▲/T (%)
<b>Témoin non boisé</b>	3,23 ± 0 a	0	585,28 ± 12,64 a	0	5,23 ± 0,26 a	0	1,75 ± 0 a	0
<b>12 mois</b>	3,29 ± 0,04 a	+2	448,78 ± 4,27 b	-23	4,78 ± 0,03 a	-9	1,81 ± 0,03 a	+3
<b>18 mois</b>	3,44 ± 0,03 a	+7	458,63 ± 9,94 b	-22	nd	-	1,86 ± 0,04 a	+6
<b>24 mois</b>	3,47 ± 0,07 a	+8	437,64 ± 6,26 b	-25	4,73 ± 0,06 a	-10	1,79 ± 0,04 a	+2

\*ANOVA facteur temps de séchage; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ) ; ▲/T : différence par rapport au témoin non boisé ; - : valeur non déterminée

#### 4.1.2.2 INCIDENCE DU TYPE DE GRAIN SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE GENERALE DU VIN

Les résultats relatifs au type de grain sont présentés dans le Tableau 40. Ils montrent des différences significatives sur les teneurs en anthocyanes entre les trois types de grain (Figure 63). Cette observation est valable quel que soit la classe d'IP et le temps de séchage.

De récents travaux sur des staves ont été réalisés par Pons A. et révèlent que la sélection des bois selon la taille du grain n'est pas un critère permettant leur classification selon la richesse en oxygène<sup>219</sup>, en accord avec les travaux de Mirabel qui soulignent l'absence de corrélation entre la densité du bois de chêne et la taille du grain<sup>220</sup>. Cependant Bakour<sup>35</sup> a mis en évidence un lien étroit entre la densité, la porosité et la largeur de cernes du bois, confirmant une corrélation positive entre la largeur des cernes et la densité du bois : les grains les plus larges seraient les plus denses. Une explication pourrait donc être liée à un apport d'oxygène par les segments qui diffère en fonction de leur porosité et de leur densité, caractéristiques directement liées au type de grain.

Dans le cadre de notre étude sur segments, il apparaît que les grains les plus grossiers entraînent une perte significativement plus importante d'anthocyanes pour le vin élevé au contact de ces segments. Le Tableau 39 rassemble les informations relatives aux densités de bois insérés dans les cuves (densité apparente de bois torréfiés) et la Figure 64 représente les densités moyennes de bois par type de grain. Ces résultats mettent en évidence la relation entre le type de grain et la densité apparente des bois ; les grains de type moyen sont les plus denses, en accord avec les résultats de Bakour<sup>35</sup>. Cela s'explique par la présence majoritaire de bois d'été, plus dense dans les grains les plus grossiers. Au contraire, les grains les plus fins présentent plus de bois de printemps, plus poreux et donc moins dense. Il existe donc probablement un lien entre l'apport d'oxygène par les segments et la largeur des cernes du bois qui pourrait expliquer les variations en anthocyanes observées. Théoriquement on pourrait s'attendre à un apport d'oxygène plus important pour les bois les plus poreux donc les plus fins mais il est probable que l'oxygène contenu dans l'espace interstitiel des bois soit plus facilement accessible dans le cas de grains grossiers. Ces résultats pourront être complétés lors de l'élevage qui sera réalisé pour le dernier temps de séchage. A travers ce phénomène, le choix du grain des staves ou segments de bois de chêne impacterait la stabilisation de la couleur lors de l'élevage.



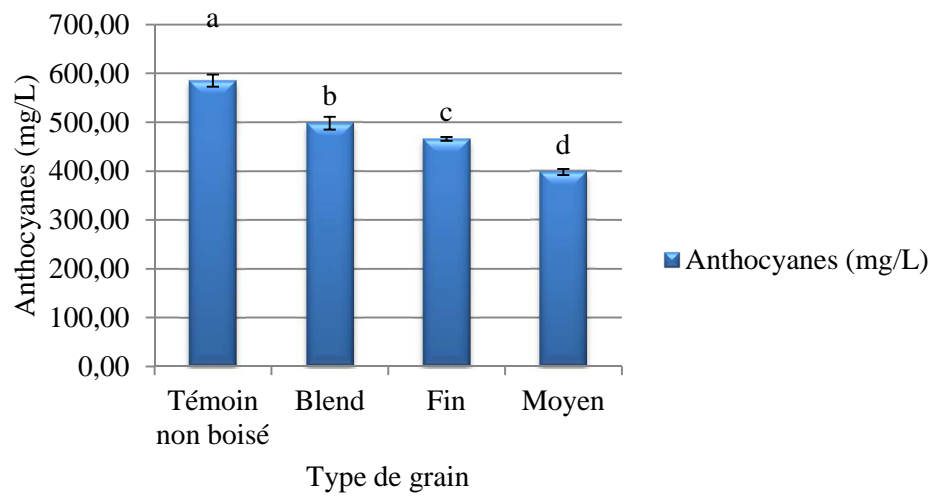


Figure 63. Influence du type de grain de bois sur les teneurs en anthocyanes du vin (Merlot) après 3 mois d'élevage

Tableau 39. Caractéristiques des bois du plan d'essai vin : densités apparentes avant et après chauffe par modalité

Modalité cuve n°	Temps de séchage	Grain	IP	Dose (g/L)	Volume de vin (L)	Masse de bois (g)	Densité apparente bois brut (kg/m <sup>3</sup> )	Densité apparente bois torréfié (kg/m <sup>3</sup> )
1		Témoin non boisé			280	-	-	-
2	12 mois	B	m	3,0	280	840	618,91	550,14
3	18 mois	B	m	3,0	280	840	635,41	550,14
4	24 mois	B	m	3,0	280	840	607,90	519,88
5	12 mois	B	h	3,0	280	840	574,89	503,38
6	18 mois	B	h	3,0	280	835	588,65	508,88
7	24 mois	B	h	3,0	280	830	566,64	481,37
8	12 mois	F	b	3,0	280	840	673,92	596,90
9	18 mois	F	b	3,0	280	840	687,67	594,15
10	24 mois	F	b	3,0	280	840	665,67	566,64
11	12 mois	F	m	3,0	280	845	693,17	610,65
12	18 mois	F	m	3,0	280	840	704,18	607,90
13	24 mois	F	m	3,0	280	840	662,92	563,89
14	12 mois	F	h	3,0	280	840	679,42	572,14
15	18 mois	F	h	3,0	280	840	679,42	588,65
16	24 mois	F	h	3,0	280	840	671,17	596,90
17	12 mois	M	b	3,0	280	840	706,93	585,90
18	18 mois	M	b	3,0	280	840	720,68	624,41
19	24 mois	M	b	3,0	280	840	687,67	629,91
20	12 mois	M	m	3,0	280	845	720,68	635,41
21	18 mois	M	m	3,0	280	840	737,19	632,66
22	24 mois	M	m	3,0	280	840	709,68	599,65
23	12 mois	M	h	3,0	280	840	712,43	610,65
24	18 mois	M	h	3,0	280	840	728,93	627,16
25	24 mois	M	h	3,0	280	840	720,68	624,41

IP : Indice polyphénolique : b = bas ( $\leq 26$ ), m = moyen (26-38), h = haut ( $\geq 38$ ) Grain : B = blend (< 1.5 mm), F = fin (< 2 mm), M = moyen (< 3 mm)

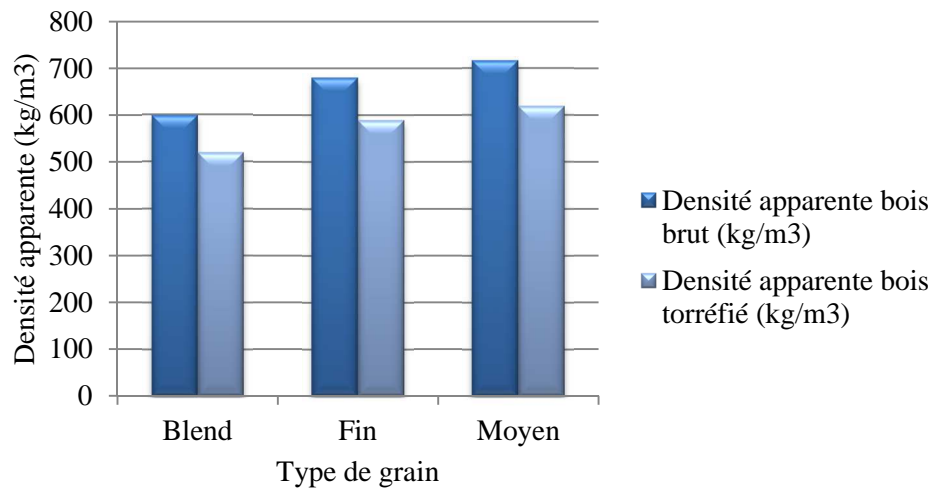


Figure 64. Incidence du type de grain sur la densité apparente moyenne des lots de segments de bois de chêne au contact du vin (avant et après chauffe du bois)

Tableau 40. Influence du type de grain sur la composition chimique générale du vin (Merlot) après 3 mois d'élevage avec des segments de bois de chêne

Type de grain	Tanins totaux (g/L)	▲/T (%)	Anthocyanes totales (mg/L)	▲/T (%)	Degré de polymérisation moyen	▲/T (%)	Composés phénoliques totaux (g/L)	▲/T (%)
<b>Témoin non boisé</b>	3,23 ± 0 a	0	585,28 ± 12,64 a	0	5,23 ± 0,26 a	0	1,75 ± 0 ab	0
<b>Blend</b>	3,30 ± 0,03 a	+2	498,05 ± 12,98 b	-15	4,78 ± 0,03 a	-9	1,59 ± 0,03 ab	-9
<b>Fin</b>	3,01 ± 0,06 a	-7	465,74 ± 3,81 c	-20	4,70 ± 0,06 a	-10	1,89 ± 0,03 a	+8
<b>Moyen</b>	3,86 ± 0,03 a	+20	397,82 ± 6,29 d	-32	4,78 ± 0,07 a	-9	1,90 ± 0,04 a	+8

ANOVA facteur grain; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ) ; Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm) ; ▲/T : différence par rapport au témoin non boisé

Concernant les teneurs en tanins totaux, aucune différence significative n'est observée dans le Tableau 40. Cependant si l'on considère ces résultats par classe d'IP on observe un impact du grain (Figure 65) pour les tanins totaux du vin. Il semble que le grain n'affecte pas la teneur en tanins totaux de la même façon selon la classe d'IP. Les vins élevés avec des bois classé en IP bas présentent une teneur en tanins supérieure dans les grains fins, tandis que les vins élevés avec des bois classés en IP moyen et haut possèdent une concentration en tanins totaux supérieure pour les vins en contact avec des bois à grains moyens.

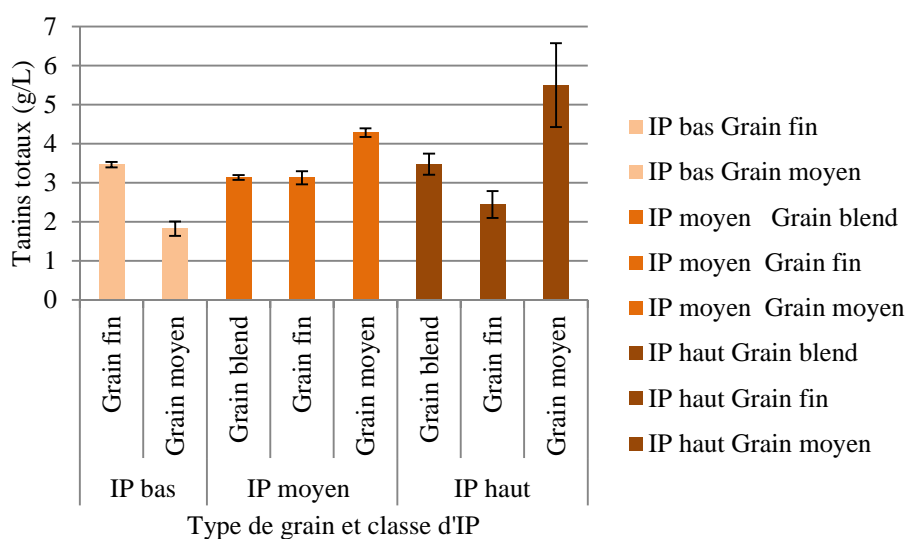


Figure 65. Influence du type de grain sur les teneurs en tanins totaux du vin (Merlot) après 3 mois de mise en contact avec le bois de chêne, selon les trois classes d'Indice Polyphénolique (IP)

#### 4.1.2.3 INCIDENCE DE LA CLASSE D'IP SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE GENERALE DU VIN

Les teneurs en tanins totaux, anthocyanes totales en composés phénoliques totaux ainsi que le degré de polymérisation moyen sont données dans le Tableau 41.

Tableau 41. Influence de la classe d'Indice Polyphénolique (IP) sur la composition chimique générale du vin (Merlot) après 3 mois d'élevage avec des segments de bois de chêne

Classe d'IP	Tanins totaux (g/L)	▲/T (%)	Anthocyanes totales (mg/L)	▲/T (%)	Degré de polymérisation moyen	▲/T (%)	Composés phénoliques totaux (g/L)	▲/T (%)
<b>Témoin non boisé</b>	3,23 ± 0 ab	0	585, ± 12,64 a	0	5,23 ± 0,26 a	0	1,75 ± 0 ab	0
<b>Bas</b>	2,64 ± 0,03 a	-18	441, ± 12,98 bc	-25	4,40 ± 0,03 b	-16	1,59 ± 0,03 ab	+7
<b>Moyen</b>	3,51 ± 0,06 ab	+9	471, ± 3,81 c	-19	4,78 ± 0,06 ab	-9	1,89 ± 0,03 b	+2
<b>Haut</b>	3,80 ± 0,03 b	+18	430, ± 6,29 b	-27	4,96 ± 0,07 a	-5	1,90 ± 0,04 b	+4

ANOVA facteur IP; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes (p ≤ 0,05) ; IP : bas (≤26), moyen (26-38), haut (≥38) ▲/T : différence par rapport au témoin non boisé

Les teneurs en tanins totaux, anthocyanes ainsi que le degré de polymérisation moyen sont significativement différentes d'une classe d'IP à l'autre (Figure 66).

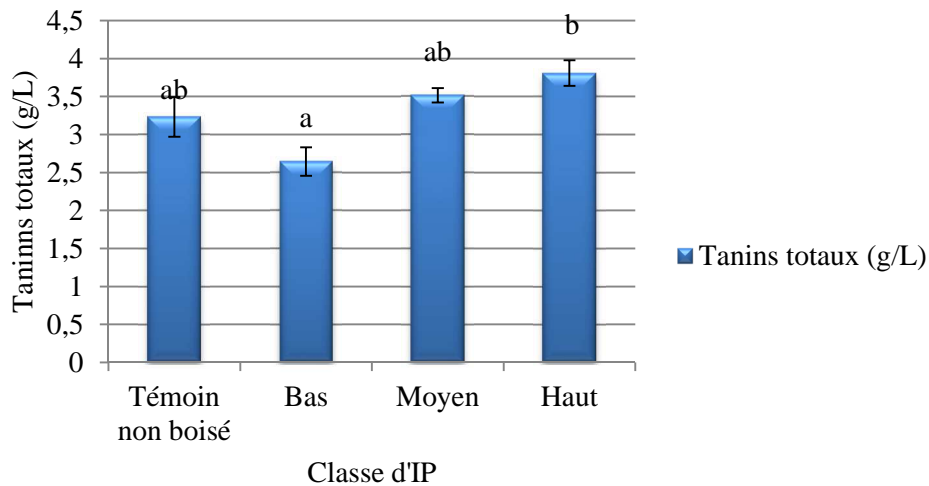


Figure 66. Influence de la classe d'Indice Polyphénolique (IP) sur les teneurs en tanins totaux des vins après 3 mois d'élevage avec des segments de bois de chêne

Les résultats montrent que les teneurs en tanins totaux sont corrélés positivement avec l'Indice Polyphénolique. Cela peut s'expliquer par corrélation avec l'indice polyphénolique mesuré par Oakscan®. En effet, trois types d'analyses de références ont été utilisés pour construire le modèle de régression ; la densité optique à 280 nm, l'analyse des phénols totaux par le réactif de Folin-Ciocalteu et les concentrations en ellagitanins (castalagine, vescalagine, grandinine et roburine E) par CLHP. La méthode de la densité optique à 280 nm quantifie les cycles benzéniques des groupements phénols mais aussi d'autres groupements chimiques. L'analyse colorimétrique utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu dose la quantité de cycles phénoliques grâce à leur oxydation par les acides phosphotungstiques et phosphomolybdiques qui sont réduits en oxydes bleus de tungstène et de molybdène. D'autres composés que les polyphénols comme les protéines ou les sucres peuvent cependant également réagir avec le réactif de Folin-Ciocalteu. Cependant, ces derniers (protéines et sucres) sont pratiquement absents du duramen. L'analyse CLHP, elle, quantifie spécifiquement la teneur de chacun des ellagitanins, principaux polyphénols extractibles. Les cycles phénoliques des acides galliques présents dans le bois de chêne sont donc pris en compte dans la mesure Oakscan® qui nous a permis de classer les bois.

Pour la même raison que les résultats sur les tanins totaux, les valeurs de DPm obtenues montrent également des différences significatives entre les trois classes d'IP, avec un gradient croissant (IP bas, IP moyen, IP haut) (Tableau 41). On notera que le DPm moyen des bois classé en IP bas est inférieur à celui des bois classés en IP haut. Cela s'explique par le fait que le degré de polymérisation moyen prend en compte les liaisons entre les tanins condensés de type B, donc plus le milieu est riche en tanins, plus le degré de polymérisation augmente.

#### 4.1.3 HIERARCHISATION DE L'IMPORTANCE DES DIFFERENTS FACTEURS ETUDIES

De la même façon que pour l'étude sur le bois, nous avons hiérarchisé l'importance des différents facteurs ; en l'occurrence, le temps de séchage, le type de grain et la classe d'IP sur la composition chimique générale du vin. L'établissement d'un modèle linéaire a permis de classer l'importance de ces différents facteurs.

La part totale de la variance expliquée par les quatre facteurs que nous avons pris en compte représente respectivement 28.9%, 96.6%, 44.54% et 28.9% de la variance totale pour les variables tanins totaux, anthocyanes, DPm et composés phénoliques totaux. Autrement dit la part de variance non expliquée par les trois facteurs du modèle reste très grande (pour les variables tanins totaux, DPm et composés phénoliques totaux). La Figure 67 représente l'impact relatif des différents facteurs (séchage, type de grain, classe d'IP) pour chacune des variables étudiées. L'importance de chacun des facteurs est représentée par la somme des carrés des résidus (Sum of squares) interclasses, c'est-à-dire la part de la variance expliquée par un modèle linéaire qui prend en compte les différents facteurs pour chaque variable.



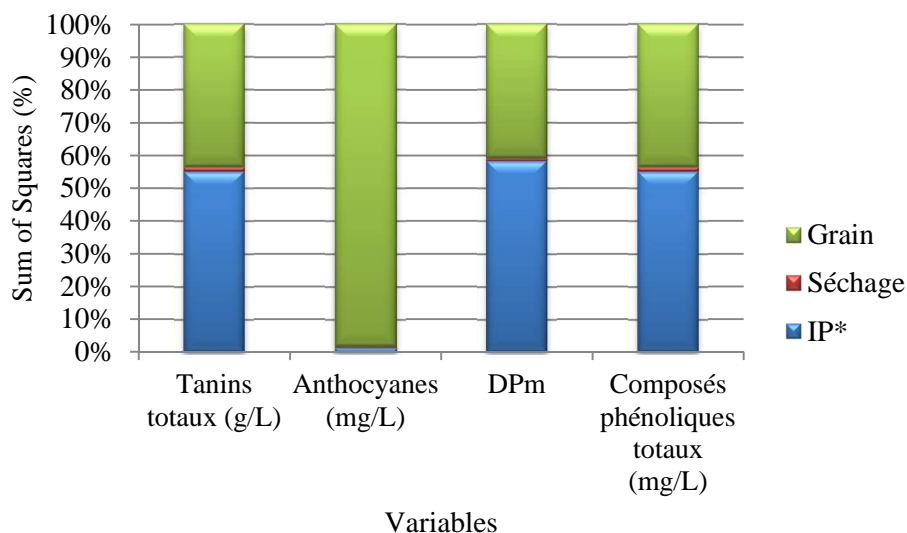


Figure 67. Représentation de la proportion des différents facteurs d'intérêt pour les quatre variables étudiées lors de l'étude sur la composition du vin rouge élevé 3 mois au contact de segments de bois de chêne

\*IP : Indice Polyphénolique

Au vu des résultats il apparaît que le temps de séchage n'a pas d'impact sur les teneurs en tanins totaux, anthocyanes, composés phénoliques totaux et sur le degré de polymérisation. En revanche les teneurs en anthocyanes et en composés phénoliques totaux sont influencées par le type de grain. Cela pourrait s'expliquer par des apports d'oxygène différents selon la largeur des cernes ou la densité du bois. Le DPm et les concentrations en tanins totaux sont corrélés de façon majoritaire à la classe d'IP.

#### 4.1.4 ETUDE DE LA COMPOSITION EN POLYSACCHARIDES TOTAUX DES VINS

Les résultats obtenus sur les analyses des polysaccharides totaux sont présentés dans le Tableau 42. De façon générale, l'élevage de 3 mois au contact de segments de bois de chêne induit une diminution de la concentration en polysaccharides qui passe de 48.96 dans le vin témoin à 45.81 mg/L éq glucose en moyenne sur les vins boisés. Cela suggère des réactions des polysaccharides liées à la présence de bois. Cependant l'analyse fine des résultats par statistiques ne permet pas de conclure à une différence significative entre les modalités non boisée et boisées pour la composition en polysaccharides totaux (Tableau 43).

Tableau 42. Concentrations en polysaccharides totaux des vins après trois mois d'élevage au contact des segments de bois de chêne

N° cuve	Grain	IP	Temps séchage	Polysaccharides totaux (mg/L eq glucose)	▲/T (%)
1	Témoin	Témoin	Témoin	48,95 ± 0,22	0
2	blend	moyen	12 mois	47,75 ± 2,52	-2
3	blend	moyen	18 mois	48,24 ± 0,25	-1
4	blend	moyen	24 mois	50,81 ± 2,81	+4
5	blend	haut	12 mois	42,70 ± 0,37	-13
6	blend	haut	18 mois	45,09 ± 0,25	-8
7	blend	haut	24 mois	43,77 ± 1,35	-11
8	fin	bas	12 mois	44,98 ± 0,51	-8
9	fin	bas	18 mois	43,70 ± 0,84	-11
10	fin	bas	24 mois	43,22 ± 0,67	-12
11	fin	moyen	12 mois	39,12 ± 5,26	-20
12	fin	moyen	18 mois	40,97 ± 0,43	-16
13	fin	moyen	24 mois	46,62 ± 3,28	-5
14	fin	haut	12 mois	47,98 ± 0,7	-2
15	fin	haut	18 mois	49,51 ± 0,41	+1
16	fin	haut	24 mois	47,97 ± 0,15	-2
17	moyen	bas	12 mois	46,75 ± 3,1	-4
18	moyen	bas	18 mois	45,31 ± 0,03	-7
19	moyen	bas	24 mois	41,89 ± 1,19	-14
20	moyen	moyen	12 mois	46,78 ± 1,68	-4
21	moyen	moyen	18 mois	49,21 ± 1,09	+1
22	moyen	moyen	24 mois	46,00 ± 0,27	-6
23	moyen	haut	12 mois	46,52 ± 0,76	-5
24	moyen	haut	18 mois	45,84 ± 0,14	-6
25	moyen	haut	24 mois	48,50 ± 0,56	-1

IP : Indice Polyphénolique : bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ ); Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm) ; Valeurs moyennes par échantillon  $\pm$  écart type ; ▲/T : différence par rapport au témoin non boisé

Tableau 43. Influence des facteurs de sélection sur les teneurs en polysaccharides totaux après trois mois d'élevage au contact des segments de bois de chêne

<b>Facteur</b>	<b>Modalité</b>	<b>Polysaccharides totaux (mg/L eq glucose)</b>	<b>▲/T (%)</b>
	Témoin	48,96 ± 0,22 a	0
<b>Temps de séchage</b>	12 mois	45,33 ± 1,21 a	-7
	18 mois	45,99 ± 1,01 a	-6
	24 mois	46,10 ± 1,11 a	-6
	Blend	46,40 ± 1,29 a	-5
<b>Type de grain</b>	Fin	44,90 ± 1,23 a	-8
	Moyen	46,32 ± 0,75 a	-5
	Bas	44,31 ± 0,80 a	-9
<b>Classe d'IP</b>	Moyen	46,17 ± 1,37 a	-6
	Haut	46,44 ± 0,75 a	-5

ANOVA facteur séchage, grain et IP; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ) ; IP : Indice Polyphénolique : bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ ) ; Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm) ; ▲/T : différence par rapport au témoin non boisé

Pour chaque facteur une analyse de variance a été réalisée et le témoin apparaît à chaque fois dans le même groupe de comparaison des moyennes (post hoc) que les vins boisés. Aucune différence significative entre les modalités n'est observée pour les facteurs étudiés.

Une analyse plus approfondie des données montre que l'évolution des teneurs en polysaccharides est différente selon la classe d'IP, les résultats sont listés dans le Tableau 44. Sur les modalités IP bas, la teneur en polysaccharides totaux diminue au cours du temps de séchage tandis qu'elle augmente sur les modalités IP haut. Les vins au contact de bois d'IP moyen ne montrent pas d'évolution significative de leurs teneurs en polysaccharides totaux. Ces observations seront suivies lors de l'analyse des vins élevés au contact de bois qui auront séchés 36 mois.

Tableau 44. Influence du temps de séchage et de la classe d'IP des bois sur les concentrations en polysaccharides totaux des vins (Merlot) élevés 3 mois au contact de segments de bois de chêne

<b>IP</b>	<b>Temps de séchage</b>	<b>Polysaccharides totaux (mg/L eq glucose)</b>	<b>▲/T (%)</b>
	<b>Témoin</b>	48,96 ± 0,22 a	0
<b>Bas</b>	12 mois	45,87 ± 1,47 ab	-6
	18 mois	44,51 ± 0,74 bc	-9
	24 mois	42,56 ± 0,78 c	-13
<b>Moyen</b>	12 mois	44,56 ± 2,90 a	-9
	18 mois	46,14 ± 2,35 a	-6
	24 mois	47,81 ± 1,75 a	-2
<b>Haut</b>	12 mois	45,74 ± 1,44 ab	-7
	18 mois	46,82 ± 1,23 ab	-4
	24 mois	46,75 ± 1,39 a	-5

ANOVA facteur séchage par classe d'IP; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ) ; IP : Indice Polyphénolique : bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ ) ; ▲/T : différence par rapport au témoin non boisé

#### 4.1.5 ETUDE DE LA COMPOSITION EN ELLAGITANINS MOLECULAIRES DES VINS

Les résultats des analyses d'ellagitanins moléculaires sur les bois ont montrés des différences significatives selon différents facteurs. Particulièrement, la classe d'IP et le temps de séchage. Les analyses des ellagitanins moléculaires ont été réalisées sur les vins élevés au contact des segments de bois de chêne pour les temps de séchage 12 et 24 mois. Les résultats sont listés dans le Tableau 45.

Tableau 45. Teneurs en ellagitannins moléculaires (exprimées en mg éq vescalagine/L) obtenues sur les échantillons du plan d'essai sur vin (Merlot) après 3 mois d'élevage avec des segments de bois de chêne

Cuve	Temps de séchage	Grain	IP	Roburine A	Roburine D	Castalagine	Vescalagine	Roburine B + C	grandinine	Roburine E
<b>1</b>	Témoin non boisé			0	0,00 ± 0	0,2± 0	0,11 ± 0,05	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
<b>02</b>	12 mois	blend	median	3,09 ± 0,09	4,11 ± 0	53,17± 5,66	12,82 ± 1,57	3,91 ± 0,16	1,68 ± 2,38	8,72 ± 2,38
<b>04</b>	24 mois	blend	median	3,14 ± 0	4,14 ± 0	62,21± 0	12,27 ± 0	4,23 ± 0	0 ± 0	5,74 ± 0
<b>05</b>	12 mois	blend	haut	4,05 ± 0,87	6,95 ± 2,99	159,1± 113,71	31,35 ± 16,37	5,38 ± 1,99	3,49 ± 0,27	10,5 ± 0,71
<b>07</b>	24 mois	blend	haut	3,79 ± 0,67	6,06 ± 2,22	142,6± 93,18	27,18 ± 17,73	9,96 ± 6,15	3,53 ± 0,27	8,70 ± 2,57
<b>08</b>	12 mois	fin	bas	3,12 ± 0	3,87 ± 0	91,51± 0	12,23 ± 0	3,64 ± 0	3,20 ± 0	6,64 ± 0
<b>10</b>	24 mois	fin	bas	2,93 ± 0	3,32 ± 0	41,89± 0	8,968 ± 0	3,28 ± 0	0 ± 0	4,16 ± 0
<b>11</b>	12 mois	fin	median	3,14 ± 0	3,60 ± 0	50,77± 0	11,68 ± 0	3,46 ± 0	3,17 ± 0	5,33 ± 0
<b>13</b>	24 mois	fin	median	3,13 ± 0,08	4,24 ± 0,59	121,3± 115,11	23,45 ± 20,42	3,86 ± 0,52	3,49 ± 0,93	14,6 ± 14,79
<b>14</b>	12 mois	fin	haut	3,65 ± 0,2	5,52 ± 1,33	107,4± 44,65	19,98 ± 9,1	4,17 ± 0,61	1,69 ± 2,4	6,10 ± 1,41
<b>16</b>	24 mois	fin	haut	3,46 ± 0,41	4,89 ± 1,18	78,68± 26,56	13,49 ± 2,79	3,80 ± 0,24	1,77 ± 2,52	5,84 ± 0,63
<b>17</b>	12 mois	moyen	bas	3,00 ± 0,07	3,20 ± 0,08	35,75± 5,37	6,140 ± 1,24	3,02 ± 0,02	1,50 ± 2,12	3,79 ± 1,17
<b>19</b>	24 mois	moyen	bas	2,98 ± 0,19	3,60 ± 0,37	26,59± 12,63	6,873 ± 1,84	3,35 ± 0,17	2,98 ± 0,01	4,64 ± 1,1
<b>20</b>	12 mois	moyen	median	3,28 ± 0	3,73 ± 0	42,61± 0	10,62 ± 0	3,38 ± 0	2,92 ± 0	4,59 ± 0
<b>22</b>	24 mois	moyen	median	2,99 ± 0	3,55 ± 0,02	36,17± 1,56	8,646 ± 0,34	3,58 ± 0,02	2,97 ± 0,03	4,43 ± 0,03
<b>23</b>	12 mois	moyen	haut	4,12 ± 0	6,35 ± 0	158,5± 0	33,85 ± 0	4,66 ± 0	3,21 ± 0	4,73 ± 0
<b>25</b>	24 mois	moyen	haut	3,66 ± 0	5,60 ± 0	118,0± 0	28,85 ± 0	4,10 ± 0	3,11 ± 0	5,95 ± 0

IP : Indice Polyphénolique : bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ ) ; Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm) ; Valeurs moyennes par échantillon ± erreur standard ; ▲/T : différence par rapport au témoin non boisé

#### 4.1.5.1 INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE SUR LES TENEURS EN ELLAGITANINS DES VINS ELEVES AU CONTACT DE SEGMENTS DE BOIS DE CHENE

Les résultats obtenus sur les bois concernant la relation entre le temps de séchage et les teneurs en ellagitanins ne sont pas retrouvés dans le vin (Tableau 46). On observe toutefois une légère diminution de ces teneurs dans les vins pour la plupart des ellagitanins (Figure 68). Ainsi les teneurs en ellagitanins totaux passent de 125.70 à 115.90 mg éq vescalagine/L de vin entre les modalités 12 et 24 mois de séchage, soit 7.8% de diminution en ellagitanins. Ces résultats seront à compléter avec ceux que l'on obtiendra lors de l'élevage dans lequel sera étudiée l'influence du temps de séchage à 36 mois.

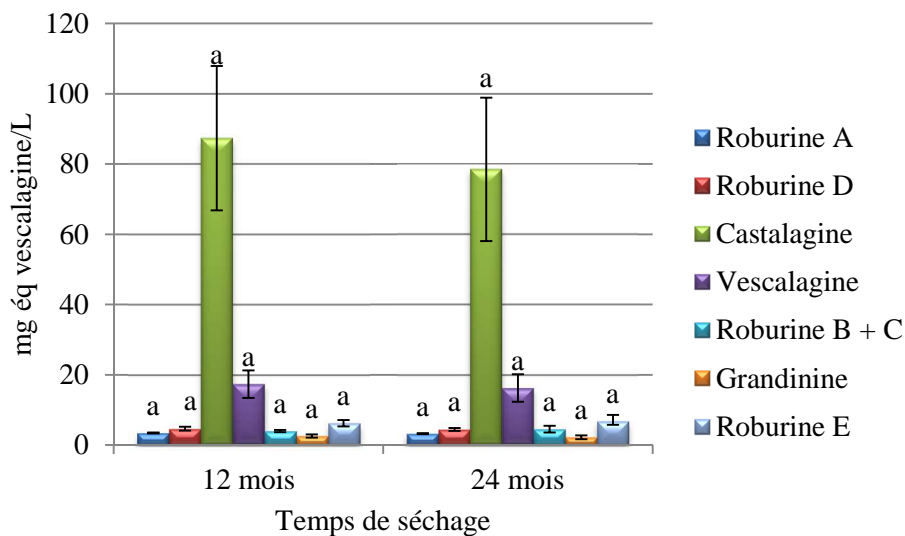


Figure 68. Incidence du temps de séchage sur la composition en ellagitanins moléculaires des vins (Merlot) élevés 3 mois au contact de segments de bois de chêne

#### 4.1.5.2 INCIDENCE DU TYPE DE GRAIN SUR LES TENEURS EN ELLAGITANINS DES VINS ELEVES AU CONTACT DE SEGMENTS DE BOIS DE CHENE

Peu d'effets significatifs du type de grain ont été obtenus par les analyses de variances réalisées (Tableau 47). Seuls les dimères non glycosylés (roburines B et C) et la roburine D présentent des teneurs significativement plus faibles dans les vins au contact de bois dont les grains sont plus grossiers. L'observation des teneurs en ellagitanins des vins en fonction du type de grain (Figure 69) est moins contrastée comparativement aux résultats obtenus lors de l'étude sur les bois (Figure 58). Nous avons mis en évidence, dans les dosages d'ellagitanins du bois, que les grains de type blend présentaient des teneurs totales en ellagitanins légèrement inférieures aux

grains fins. Dans les vins, bien que les résultats soient peu significatifs, nous n’observons pas cette tendance.

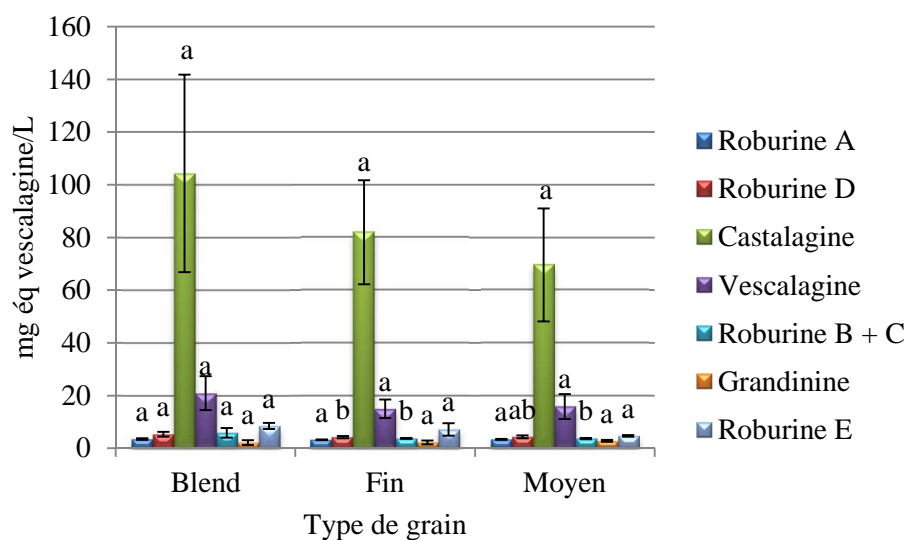


Figure 69. Influence du type de grain sur la composition en ellagitanins moléculaires des vins (Merlot) élevés 3 mois au contact de segments de bois de chêne

#### 4.1.5.3 INCIDENCE DE L'INDICE POLYPHENOLIQUE (IP) SUR LES TENEURS EN ELLAGITANINS DES VINS ELEVES AU CONTACT DE SEGMENTS DE BOIS DE CHENE

Les résultats obtenus sur les dosages d’ellagitanins moléculaires des vins sont en accord avec ceux trouvés dans les dosages sur bois. La classification des bois obtenue grâce à l’outil Oakscan® et établie par les travaux de Michel<sup>50</sup> s’avère confirmée par les résultats de notre étude (Figure 70).

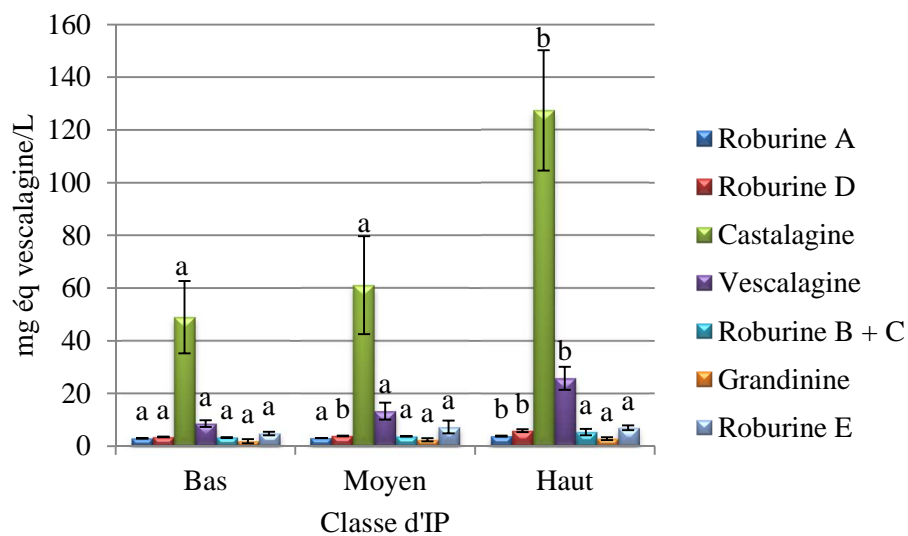


Figure 70. Influence de la classe d'Indice Polyphénolique (IP) sur la composition en ellagitanins moléculaires des vins (Merlot) élevés 3 mois au contact de segments de bois de chêne



Tableau 46. Influence du temps de séchage sur les teneurs en ellagitanins moléculaires du vin de Merlot (exprimées en mg éq vescalagine/L)

Temps de séchage	Roburine A	Roburine D	Castalagine	Vescalagine	Roburine B + C	Grandinine	Roburine E	Total Ellagitanins moléculaires	▲ (%)
12 mois	3,43 ± 0,17 a	4,67 ± 0,57 a	87,3 ± 20,54 a	17,3 ± 3,88 a	3,95 ± 0,32 a	2,61 ± 0,46 a	6,31 ± 0,83 a	125, ± 25,85 a	-8
24 mois	3,26 ± 0,14 a	4,42 ± 0,42 a	78,4 ± 20,41 a	16,2 ± 3,92 a	4,52 ± 0,95 a	2,23 ± 0,56 a	6,77 ± 1,82 a	115, ± 26,58 a	

ANOVA facteur temps de séchage; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ). MS = matière sèche ; ▲ : différences observées

Tableau 47. Influence du type de grain sur les teneurs en ellagitanins moléculaires du vin de Merlot (exprimées en mg éq vescalagine/L)

Grain	Roburine A	Roburine D	Castalagine	Vescalagine	Roburine B + C	Grandinine	Roburine E	Total Ellagitanins moléculaires	▲ (%)
Blend	3,52 ± 0,3 a	5,32 ± 0,96 a	104, ± 37,49 a	20,9 ± 6,44 a	5,87 ± 1,78 a	2,17 ± 0,9 a	8,43 ± 1,14 a	150, ± 46,68 a	-22 -11 -31
Fin	3,24 ± 0,12 a	4,24 ± 0,4 b	81,9 ± 19,74 a	14,9 ± 3,51 b	3,70 ± 0,16 b	2,22 ± 0,68 a	7,12 ± 2,35 a	117, ± 26,03 a	
Moyen	3,34 ± 0,18 a	4,34 ± 0,51 ab	69,6 ± 21,46 a	15,8 ± 4,77 a	3,68 ± 0,23 b	2,78 ± 0,36 a	4,69 ± 0,34 a	104, ± 27,39 a	

ANOVA facteur grain; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ) ; Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm) MS = matière sèche ; ▲ : différences observées

Tableau 48. Influence de la classe d'IP sur les teneurs en ellagitanins moléculaires du vin de Merlot (exprimées en mg éq vescalagine/L)

IP	Roburine A	Roburine D	Castalagine	Vescalagine	Roburine B + C	Grandinine	Roburine E	Total Ellagitanins moléculaires	▲ (%)
Bas	3,01 ± 0,05 a	3,50 ± 0,16 a	48,9 ± 13,7 a	8,55 ± 1,33 a	3,32 ± 0,12 a	1,92 ± 0,8 a	4,81 ± 0,66 a	74,0 ± 16,11 a	+28 +88 +140
Moyen	3,13 ± 0,04 a	3,90 ± 0,14 a	61,0 ± 18,6 a	13,2 ± 3,24 a	3,74 ± 0,14 a	2,37 ± 0,6 a	7,25 ± 2,4 a	94,7 ± 24,5 a	
Haut	3,79 ± 0,18 b	5,89 ± 0,58 b	127, ± 22,85 b	25,7 ± 4,37 b	5,35 ± 1,21 a	2,80 ± 0,54 a	6,98 ± 0,93 a	178, ± 28,58 b	

ANOVA facteur grain; valeur moyenne des n échantillons ± erreur standard ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ ) ; IP : bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ ) ; MS = matière sèche ; ▲ : différences observées

#### 4.1.6 ANALYSE DES COMPOSES VOLATILS DU VIN AU COURS ET APRES ELEVAGE AU CONTACT DE SEGMENTS DE BOIS DE CHENE

Le dosage des arômes du bois de chêne a été réalisé par les soins d'un laboratoire extérieur (Laboratoire de Chimie Analytique - Faculté d'œnologie – ISVV) aux temps de contact suivants : 1 semaine, 2 semaines, 1 mois, 2 mois, 3 mois. Le choix des composés à doser s'est porté sur 13 molécules volatiles dites clés de l'arôme du bois. Le Tableau 49 recense les composés volatils analysés pour cet essai, leurs structures chimiques, origines, formations, caractères organoleptiques et seuils de perception trouvés dans la littérature.

Tableau 49. Composés volatils du bois de chêne dosés dans les vins au cours de l'élevage au contact de segments de bois de chêne ; seuils de perceptions référencés dans la littérature dans le vin ou en solution modèle de vin

Structure chimique	Molécule	Formation	Origine	Caractéristiques organoleptiques	Seuil de perception (µg/L)
<b>Aldéhydes furaniques</b>	Furfural	- Formé lors de la chauffe	Hémicelluloses Cellulose	Toasté, amande amère	20000 <sup>221</sup>
	5-méthylfurfural	- Formé lors de la chauffe	Hémicelluloses Cellulose	Toasté, amande amère	45000 <sup>221</sup>
<b>Phénols</b>	Gaïacol	- Formé lors de la chauffe	Lignines	Fumé	75 <sup>221</sup>
	Syringol	- Formé lors de la chauffe	Lignines	Fumé, épicé	1700 <sup>222</sup>
	4-Allylsyringol	- Formé lors de la chauffe	Lignines	/	/
	Eugénol	- Présent dans le bois frais - Formé lors de la chauffe	Lignines	Clou de girofle	500 <sup>221</sup>
	Isoeugénol	- Présent dans le bois frais - Formé lors de la chauffe	Lignines	Clou de girofle, épicé, boisé	6* <sup>221</sup>
<b>Aldéhydes phénoliques</b>	Vanilline	- Présent dans le bois frais - Formé lors de la chauffe	Lignines	Vanille	320 <sup>221</sup>
	Syringaldéhyde	- Présent dans le bois frais	Lignines	Planche	50000 <sup>221</sup>
	Acétovanillone	- Présent dans le bois frais	Lignines	Vanille	1000* <sup>117, 1</sup>
	Acétosyringone	- Présent dans le bois frais	Lignines	/	/
<b>Lactones</b>	Trans-β-méthyl-γ-octalactone	- Présent dans le bois frais - Formé lors de la chauffe	Thermolyse des lipides	Noix de coco, boisé	790* <sup>117, 223</sup>
	Cis-β-méthyl-γ-octalactone	- Présent dans le bois frais - Formé lors de la chauffe	Thermolyse des lipides	Noix de coco, boisé	67* <sup>117, 1</sup>

\* Seuils déterminés en solution modèle de vin

Les concentrations obtenues sur les vins élevés au contact des segments et le vin témoin sont listées dans le Tableau 50. Ces analyses ont été réalisées sans répétition, elles sont donc exploitables à titre d'information mais ne peuvent pas faire l'objet de traitement statistique.

Tableau 50. Résultats des analyses de teneurs en composés volatils clés de l'arôme boisé sur les vins élevés au contact des segments de bois de chêne

Cuve n°	Grain	IP	Temps de séchage	Temps de contact	Furfural	5-méthylfurfural	Gaiacol	Trans-Whiskylactone	Cis-Whiskylactone	Eugénol	Syringol	Isoeugénol	4-Allylsyringol	Vanilline	Acétovanillone	Syringaldéhyde	Acétosyringone
1				1 semaine	23,55	0,27	2,02	5,49	0,00	0,36	0,25	6,57	3,36	49,54	21,72	1,64	0,13
1				2 semaines	20,34	0,31	1,64	5,23	0,00	0,41	0,00	4,71	1,58	45,75	21,80	2,49	0,00
1			Témoin non boisé	1 mois	35,13	0,26	2,05	5,52	0,00	0,42	0,00	6,79	2,24	44,86	19,95	2,39	0,00
1				2 mois	30,26	0,33	1,83	5,29	0,00	0,00	0,00	6,51	2,04	42,78	19,95	2,21	0,00
1				3 mois	54,03	0,39	2,38	6,66	0,00	0,00	0,00	7,52	1,99	51,18	24,34	2,54	0,00
2	B	m	12 mois	1 semaine	1856,89	137,41	2,95	7,57	2,36	1,00	1,95	66,29	111,57	56,70	30,72	4,84	1,73
2	B	m	12 mois	2 semaines	2455,62	175,90	3,93	9,11	3,06	1,47	2,40	91,54	146,60	57,96	31,65	7,07	2,61
2	B	m	12 mois	1 mois	3072,63	309,70	5,12	12,68	5,79	2,30	4,37	132,63	226,86	73,06	26,70	9,58	3,72
2	B	m	12 mois	2 mois	3665,94	382,75	3,90	9,97	5,75	2,35	4,65	140,00	227,00	70,00	36,00	10,08	4,46
2	B	m	12 mois	3 mois	4003,03	510,27	5,04	12,87	7,93	3,75	7,44	149,87	238,56	70,00	36,22	13,76	6,44
3	B	m	18 mois	1 semaine	2017,50	131,17	3,03	7,74	2,55	1,17	1,91	70,26	111,47	59,00	29,07	5,24	1,54
3	B	m	18 mois	2 semaines	2494,44	161,05	2,51	6,85	2,70	1,13	2,31	76,68	118,30	49,12	26,61	5,84	2,05
3	B	m	18 mois	1 mois	3152,79	257,83	3,37	8,45	3,77	1,75	3,48	98,26	130,48	50,58	26,96	8,41	3,06
3	B	m	18 mois	2 mois	4092,99	362,16	3,97	10,41	6,06	2,39	4,92	133,09	173,88	54,93	32,21	10,57	4,12
3	B	m	18 mois	3 mois	4377,11	477,85	5,09	12,40	7,59	3,40	6,91	155,88	251,32	59,17	36,25	14,27	5,83
4	B	m	24 mois	1 semaine	1968,44	125,99	2,80	7,01	2,39	0,99	1,77	55,86	86,02	54,45	25,79	4,77	1,37
4	B	m	24 mois	2 semaines	2698,40	173,86	2,52	6,67	2,94	1,14	2,43	65,67	98,37	47,10	24,16	5,73	1,66
4	B	m	24 mois	1 mois	3799,81	296,86	3,85	9,58	3,87	1,84	3,82	95,56	152,27	58,75	28,04	8,31	2,86
4	B	m	24 mois	2 mois	4291,22	372,71	4,05	10,23	5,63	2,36	4,86	109,15	164,83	51,39	28,34	10,04	3,55
4	B	m	24 mois	3 mois	4793,60	530,44	5,43	13,25	7,96	3,48	7,47	138,47	168,00	62,02	37,07	13,94	5,14
5	B	h	12 mois	1 semaine	1593,86	87,54	2,69	7,05	1,54	0,76	1,29	67,69	98,49	52,80	25,93	2,08	0,00
5	B	h	12 mois	2 semaines	2032,98	118,02	2,27	6,88	1,95	0,91	1,79	81,77	114,33	47,84	25,26	2,10	0,00
5	B	h	12 mois	1 mois	3163,64	207,66	3,56	9,19	2,81	1,30	2,54	114,27	143,22	53,56	27,56	2,44	0,24

Cuve n°	Grain	IP	Temps de séchage	Temps de contact	Furfural	5-méthylfurfural	Gaiacol	Trans-Whiskylactone	Cis-Whiskylactone	Eugénol	Syringol	Isocugénol	4-Allylsyringol	Vanilline	Acétovanillone	Syringaldéhyde	Acétosyringone
5	B	h	12 mois	2 mois	3784,64	287,63	4,18	11,93	4,51	1,76	3,60	159,19	265,38	59,26	35,11	2,37	0,22
5	B	h	12 mois	3 mois	3866,29	329,85	4,63	12,66	5,29	2,34	4,84	165,52	257,69	57,25	34,37	2,55	0,00
6	B	h	18 mois	1 semaine	1573,47	84,03	2,52	5,96	1,27	0,76	1,24	57,80	68,02	41,34	18,08	2,37	0,00
6	B	h	18 mois	2 semaines	2554,75	140,20	2,74	7,71	1,87	0,98	2,04	99,26	145,82	55,36	29,37	2,27	0,00
6	B	h	18 mois	1 mois	3005,17	205,29	3,36	8,85	2,86	1,37	2,75	111,47	221,81	52,93	27,22	2,72	0,27
6	B	h	18 mois	2 mois	3843,58	295,74	4,28	12,24	5,01	1,92	4,04	152,78	216,00	64,43	32,60	2,41	2,62
6	B	h	18 mois	3 mois	3890,87	379,84	5,10	13,98	5,98	2,66	5,43	188,55	218,22	66,34	40,87	2,61	0,00
7	B	h	24 mois	1 semaine	1925,08	98,07	3,21	7,30	1,47	0,76	1,40	62,72	70,61	50,01	23,62	2,11	0,00
7	B	h	24 mois	2 semaines	2220,00	120,17	2,29	6,56	1,61	0,00	1,71	74,74	107,40	46,10	24,13	1,55	0,00
7	B	h	24 mois	1 mois	3006,93	196,74	3,30	8,63	2,81	1,27	2,48	100,73	140,04	48,61	25,83	2,44	0,00
7	B	h	24 mois	2 mois	4029,82	290,98	4,13	11,84	4,61	1,80	3,72	141,83	177,00	61,70	30,66	2,23	2,53
7	B	h	24 mois	3 mois	4083,50	370,26	4,93	13,20	5,67	2,49	5,20	162,33	179,83	61,54	35,61	2,64	0,00
8	F	b	12 mois	1 semaine	1396,70	149,02	2,78	6,75	1,96	1,14	1,94	60,25	85,45	49,01	24,85	5,52	10,81
8	F	b	12 mois	2 semaines	1828,29	203,59	2,32	6,47	2,66	1,37	2,44	75,55	121,30	49,66	26,46	5,89	12,77
8	F	b	12 mois	1 mois	2552,66	327,84	3,26	7,99	3,46	2,11	3,57	97,16	131,64	49,79	25,70	8,58	21,61
8	F	b	12 mois	2 mois	2900,32	423,30	3,88	10,42	6,07	3,07	5,21	139,50	160,76	60,33	33,40	11,30	30,45
8	F	b	12 mois	3 mois	3048,33	578,18	4,96	12,43	7,95	4,66	7,92	155,27	228,73	63,11	38,59	15,45	43,68
9	F	b	18 mois	1 semaine	1425,83	127,89	2,99	6,17	0,00	1,12	1,62	52,56	71,82	46,68	22,48	5,48	9,85
9	F	b	18 mois	2 semaines	1902,36	189,23	2,26	6,53	2,83	1,39	2,41	78,08	124,29	51,66	26,81	6,06	12,79
9	F	b	18 mois	1 mois	2250,96	274,86	2,97	7,20	3,46	2,01	3,41	86,23	133,52	45,80	24,45	8,74	20,67
9	F	b	18 mois	2 mois	2842,66	398,16	3,75	10,13	6,39	3,17	5,29	124,45	162,00	59,47	30,54	11,85	31,16
9	F	b	18 mois	3 mois	2987,15	517,65	4,61	11,17	7,35	4,42	7,47	146,66	213,49	58,67	35,68	15,86	41,96
10	F	b	24 mois	1 semaine	1660,18	144,24	0,00	6,52	0,00	1,20	1,70	54,35	71,44	48,75	23,31	3,98	11,04
10	F	b	24 mois	2 semaines	2276,60	210,64	2,48	6,74	2,66	1,47	2,59	72,83	105,71	51,46	26,09	4,17	14,15

Cuve n°	Grain	IP	Temps de séchage	Temps de contact	Furfural	5-méthylfurfural	Gaiacol	Trans-Whiskylactone	Cis-Whiskylactone	Eugénol	Syringol	Isocougénol	4-Allylsyringol	Vanilline	Acétovanillone	Syringaldéhyde	Acétosyringone
10	F	b	24 mois	1 mois	2790,24	322,62	3,21	7,99	3,62	2,15	3,56	84,07	121,64	49,09	25,05	5,51	22,53
10	F	b	24 mois	2 mois	2720,84	371,82	3,42	9,46	5,73	3,01	5,11	103,92	177,64	49,82	27,20	6,59	30,81
10	F	b	24 mois	3 mois	3076,46	531,69	4,54	11,43	7,93	4,56	7,82	127,21	176,64	55,88	33,68	8,76	44,76
11	F	m	12 mois	1 semaine	1565,23	118,26	2,62	6,15	1,99	0,99	1,40	53,00	73,09	45,80	21,94	8,35	6,26
11	F	m	12 mois	2 semaines	2365,51	188,15	2,41	6,73	2,67	1,21	2,13	71,92	110,55	48,35	25,18	10,10	8,32
11	F	m	12 mois	1 mois	2771,22	274,66	3,29	8,01	3,43	1,79	2,87	85,41	130,84	46,63	24,64	14,99	13,20
11	F	m	12 mois	2 mois	3507,67	389,13	3,85	10,79	6,30	2,76	4,56	126,07	169,17	55,36	32,89	21,53	19,95
11	F	m	12 mois	3 mois	3842,80	537,28	5,10	12,72	8,40	4,07	6,90	141,25	169,80	62,38	36,01	31,22	29,21
12	F	m	18 mois	1 semaine	1643,35	100,19	2,93	6,68	1,75	1,04	1,35	61,30	90,45	49,69	25,38	8,16	6,24
12	F	m	18 mois	2 semaines	2253,17	152,47	2,60	7,11	2,73	1,32	2,20	84,62	143,61	53,55	29,52	9,75	8,45
12	F	m	18 mois	1 mois	2936,75	233,55	3,40	8,20	3,41	1,77	2,79	97,38	147,36	49,33	25,75	14,36	12,94
12	F	m	18 mois	2 mois	3348,18	307,71	3,60	9,88	5,50	2,44	3,90	127,98	205,50	51,43	29,62	19,30	18,10
12	F	m	18 mois	3 mois	3394,45	398,44	4,35	11,52	7,56	3,63	6,26	145,48	201,89	56,69	33,53	27,38	26,73
13	F	m	24 mois	1 semaine	1686,76	107,63	2,64	6,62	1,76	1,14	1,50	51,98	68,75	49,71	24,18	8,31	4,44
13	F	m	24 mois	2 semaines	2394,53	159,80	2,30	6,62	2,54	1,36	2,15	69,88	107,43	48,79	25,27	9,21	5,47
13	F	m	24 mois	1 mois	3284,38	260,25	3,50	8,44	3,60	2,02	3,10	88,77	117,26	51,83	27,21	14,21	8,74
13	F	m	24 mois	2 mois	3780,87	357,20	3,91	10,90	5,78	2,93	4,56	112,17	145,00	54,42	29,25	19,24	12,38
13	F	m	24 mois	3 mois	4196,80	511,95	7,19	17,91	12,26	5,82	8,86	180,29	218,11	87,29	49,73	27,99	18,95
14	F	h	12 mois	1 semaine	1758,77	112,42	2,76	7,19	1,97	1,16	1,52	56,81	79,44	51,26	26,06	2,77	3,04
14	F	h	12 mois	2 semaines	2634,24	169,18	2,57	7,45	2,77	1,43	2,14	75,53	120,85	52,81	25,51	2,74	3,68
14	F	h	12 mois	1 mois	2994,91	241,17	3,33	8,54	3,68	2,14	2,83	80,66	123,58	49,37	25,45	3,31	5,56
14	F	h	12 mois	2 mois	3848,26	349,79	3,81	10,82	5,58	3,00	4,06	108,35	171,76	50,52	29,66	3,51	7,84
14	F	h	12 mois	3 mois	3849,50	475,42	6,82	18,43	11,54	5,86	7,65	158,14	219,63	80,25	47,55	5,50	11,36
15	F	h	18 mois	1 semaine	1840,15	118,34	2,61	6,55	1,67	1,12	1,33	54,50	68,53	46,59	22,35	2,99	2,15

Cuve n°	Grain	IP	Temps de séchage	Temps de contact	Furfural	5-méthylfurfural	Galacol	Trans-Whiskylactone	Cis-Whiskylactone	Eugénol	Syringol	Isocougénol	4-Allylsyringol	Vanilline	Acétovanillone	Syringaldéhyde	Acétosyringone
15	F	h	18 mois	2 semaines	2560,76	164,45	2,38	7,00	2,73	1,36	2,09	77,17	99,45	52,66	29,21	2,53	2,74
15	F	h	18 mois	1 mois	3299,32	276,26	3,41	8,89	3,88	2,08	2,98	91,06	97,15	52,03	27,79	2,92	4,02
15	F	h	18 mois	2 mois	4083,77	371,90	3,77	10,37	5,49	2,79	3,92	116,97	194,30	50,38	29,88	2,91	5,41
15	F	h	18 mois	3 mois	4420,86	524,67	6,76	16,91	11,14	5,29	6,93	162,24	244,24	76,10	46,25	4,35	7,85
16	F	h	24 mois	1 semaine	1844,24	107,57	2,64	6,54	1,82	1,13	1,29	48,19	62,49	47,47	23,30	2,76	2,73
16	F	h	24 mois	2 semaines	2631,15	174,37	2,45	6,82	2,58	1,47	2,14	62,98	101,20	49,59	26,02	2,56	3,49
16	F	h	24 mois	1 mois	3626,44	279,81	3,59	9,33	3,96	2,39	3,25	85,89	112,79	55,43	29,16	3,21	5,72
16	F	h	24 mois	2 mois	4263,75	354,45	3,81	10,46	5,64	3,02	4,00	104,57	126,00	52,56	28,50	3,22	7,19
16	F	h	24 mois	3 mois	4325,95	486,07	6,55	16,85	11,40	5,72	7,45	151,28	180,18	78,89	48,76	4,92	10,29
17	M	b	12 mois	1 semaine	1253,71	149,01	2,33	5,84	1,96	0,99	1,44	49,07	70,27	43,95	22,18	3,24	0,41
17	M	b	12 mois	2 semaines	1721,13	227,24	2,07	6,06	2,82	0,00	2,66	67,05	116,36	47,60	26,20	3,43	0,53
17	M	b	12 mois	1 mois	2145,51	321,53	2,79	7,13	3,39	1,79	3,17	82,42	128,14	46,58	25,07	4,18	0,67
17	M	b	12 mois	2 mois	2496,06	449,53	3,19	8,90	5,69	2,68	4,74	113,58	154,04	52,08	28,27	5,20	0,90
17	M	b	12 mois	3 mois	2470,26	557,59	5,42	14,34	11,35	5,15	8,91	161,98	166,21	81,33	46,23	7,66	1,18
18	M	b	18 mois	1 semaine	1102,92	108,40	2,33	5,98	1,66	0,95	1,30	56,54	80,39	46,08	22,82	3,22	0,00
18	M	b	18 mois	2 semaines	1594,47	182,75	2,18	6,32	2,68	1,21	2,33	79,72	120,99	50,83	27,71	3,25	0,51
18	M	b	18 mois	1 mois	1880,70	256,44	2,80	6,99	3,12	1,66	2,96	90,79	137,79	47,27	23,59	4,27	0,64
18	M	b	18 mois	2 mois	2202,03	340,26	3,23	8,64	4,99	2,34	4,20	133,82	214,17	52,34	29,25	4,96	0,90
18	M	b	18 mois	3 mois	2187,95	417,77	5,25	12,85	9,13	4,29	7,53	176,05	281,49	74,94	44,66	7,63	1,19
19	M	b	24 mois	1 semaine	1265,46	113,39	2,37	5,94	1,70	1,05	1,54	53,02	61,72	45,15	23,13	3,33	0,40
19	M	b	24 mois	2 semaines	1791,81	185,23	2,22	6,47	2,84	1,38	2,67	68,92	75,68	52,28	28,54	3,15	0,42
19	M	b	24 mois	1 mois	2268,20	270,40	2,94	7,78	3,55	1,98	3,51	95,57	128,57	50,75	26,24	4,14	0,57
19	M	b	24 mois	2 mois	2328,31	324,30	3,12	8,59	4,97	2,57	4,49	115,36	179,14	49,58	26,57	4,62	0,80
19	M	b	24 mois	3 mois	2499,59	455,25	5,83	14,94	10,82	5,18	8,55	187,75	184,57	84,73	47,66	7,40	1,03

Cuve n°	Grain	IP	Temps de séchage	Temps de contact	Furfural	5-méthylfurfural	Gaiacol	Trans-Whiskylactone	Cis-Whiskylactone	Eugénol	Syringol	Isocougénol	4-Allylsyringol	Vanilline	Acétovanillone	Syringaldéhyde	Acétosyringone
20	M	m	12 mois	1 semaine	1335,66	82,81	2,44	5,95	1,68	1,06	1,37	51,27	70,10	43,63	22,53	5,99	5,15
20	M	m	12 mois	2 semaines	2174,73	138,94	2,42	6,92	2,98	1,49	2,21	75,09	111,51	53,64	27,55	7,07	7,13
20	M	m	12 mois	1 mois	2507,62	197,14	3,17	8,21	3,70	2,19	2,97	90,88	131,41	52,46	26,34	9,64	10,76
20	M	m	12 mois	2 mois	3289,49	297,84	3,80	10,43	5,83	3,29	4,66	122,41	170,90	53,49	29,09	13,60	16,68
20	M	m	12 mois	3 mois	3299,63	388,32	6,23	16,40	11,92	6,38	8,66	168,27	179,59	83,15	45,16	19,18	23,69
21	M	m	18 mois	1 semaine	1375,08	88,75	2,46	6,30	1,64	1,10	1,40	54,25	65,76	46,62	23,25	5,67	5,14
21	M	m	18 mois	2 semaines	2058,49	136,08	2,43	6,71	3,05	1,49	2,16	79,48	129,61	50,31	27,11	6,68	7,19
21	M	m	18 mois	1 mois	2414,20	195,30	3,19	8,24	3,68	2,09	2,85	93,73	144,29	48,29	27,12	9,04	10,76
21	M	m	18 mois	2 mois	2903,59	277,63	3,54	9,61	5,50	2,90	4,01	119,83	218,74	48,94	27,69	11,81	15,65
21	M	m	18 mois	3 mois	2884,24	370,69	5,96	15,21	10,73	5,63	7,69	163,07	281,65	72,79	43,10	18,19	23,41
22	M	m	24 mois	1 semaine	1437,66	94,61	2,44	6,22	1,73	1,25	1,48	50,67	69,23	46,42	23,37	8,24	5,51
22	M	m	24 mois	2 semaines	2439,03	171,10	3,13	7,95	3,13	1,79	2,66	70,99	97,04	56,82	28,86	11,68	8,76
22	M	m	24 mois	1 mois	2999,56	251,36	3,76	9,69	4,04	2,73	3,51	99,36	137,61	57,21	30,29	15,62	12,38
22	M	m	24 mois	2 mois	3035,59	298,06	3,51	9,89	6,03	3,48	4,54	111,61	133,07	52,63	28,17	20,48	17,02
22	M	m	24 mois	3 mois	3042,89	407,74	5,74	17,19	11,43	6,73	8,34	147,83	131,28	74,04	42,38	30,09	24,91
23	M	h	12 mois	1 semaine	1584,83	110,08	2,52	6,19	1,49	0,90	1,25	55,57	80,98	43,17	22,49	2,67	0,83
23	M	h	12 mois	2 semaines	2301,41	178,26	2,88	7,81	2,91	1,35	2,10	77,26	129,91	48,87	27,27	3,15	1,20
23	M	h	12 mois	1 mois	3126,74	279,44	3,67	9,98	3,79	2,10	2,98	112,86	142,73	55,66	30,07	3,17	1,91
23	M	h	12 mois	2 mois	3563,85	373,74	3,91	11,17	5,59	2,86	4,09	133,12	229,63	50,24	28,63	3,34	2,70
23	M	h	12 mois	3 mois	3673,77	474,21	6,05	16,89	10,47	5,15	7,33	185,57	258,43	74,93	44,61	5,25	3,93
24	M	h	18 mois	1 semaine	1465,01	105,78	2,46	6,34	1,65	0,94	1,24	59,83	85,50	45,68	23,45	2,82	1,87
24	M	h	18 mois	2 semaines	2226,05	174,17	2,70	7,54	3,04	1,26	1,98	79,07	126,92	52,18	28,46	2,84	2,57
24	M	h	18 mois	1 mois	3154,42	294,62	3,76	10,34	3,85	2,08	2,95	119,99	168,90	58,29	33,21	3,60	4,34
24	M	h	18 mois	2 mois	3310,64	361,01	3,76	10,64	5,48	2,54	3,68	135,92	152,00	59,00	35,00	3,90	5,67



Cuve n°	Grain	IP	Temps de séchage	Temps de contact	Furfural	5-méthylfurfural	Gaiacol	Trans-Whiskylactone	Cis-Whiskylactone	Eugénol	Syringol	Isocugénol	4-Allylsyringol	Vanilline	Acétovanillone	Syringaldéhyde	Acétosyringone
24	M	h	18 mois	3 mois	3405,15	432,41	5,90	15,75	10,45	4,61	6,43	135,78	158,70	74,01	43,57	5,80	7,88
25	M	h	24 mois	1 semaine	1686,57	106,21	2,55	6,56	1,75	1,00	1,34	51,02	46,18	47,89	24,21	2,82	1,00
25	M	h	24 mois	2 semaines	2440,13	167,09	2,82	7,95	3,15	1,35	2,13	69,15	78,83	54,48	28,99	2,20	1,35
25	M	h	24 mois	1 mois	3494,45	283,76	4,12	11,29	4,89	2,58	3,45	108,15	176,30	57,05	30,21	3,58	2,33
25	M	h	24 mois	2 mois	3909,58	362,04	3,88	10,96	5,52	2,75	4,05	117,75	179,00	56,00	30,00	3,49	2,95
25	M	h	24 mois	3 mois	3908,70	493,76	5,93	16,57	11,04	5,39	7,54	162,58	249,85	76,59	45,29	5,87	4,29

\*Grain : B = Blend (< 1.5 mm), F = fin (< 2 mm), M = moyen (< 3 mm) ; IP : b = bas ( $\leq 26$ ), m = moyen (26-38), h = haut ( $\geq 38$ )

#### 4.1.6.1 ETUDE DES CINÉTIQUES D'EXTRACTION DES COMPOSÉS VOLATILS

Classiquement lors d'utilisation de segments de bois de chêne, la tonnellerie Radoux préconise un temps d'élevage de trois à quatre mois. En règle générale le temps de contact bois/vin est guidé par la dégustation. Par expérience et de par les essais réalisés auparavant, l'extraction est maximale après 80 jours d'élevage sur ce type de produit. D'un point de vue sensoriel c'est la durée nécessaire pour obtenir un boisage dit « intégré ». C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser des segments pour notre essai sur vin. Les courbes des cinétiques d'extraction par structure chimique sont présentées dans les Figure 71, Figure 72, Figure 73 et Figure 74.

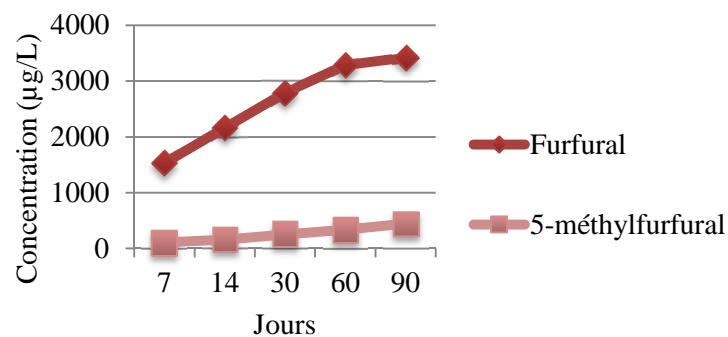


Figure 71. Cinétique d'extraction des aldéhydes furaniques lors de l'élevage d'un vin de Merlot au contact de segments de bois de chêne

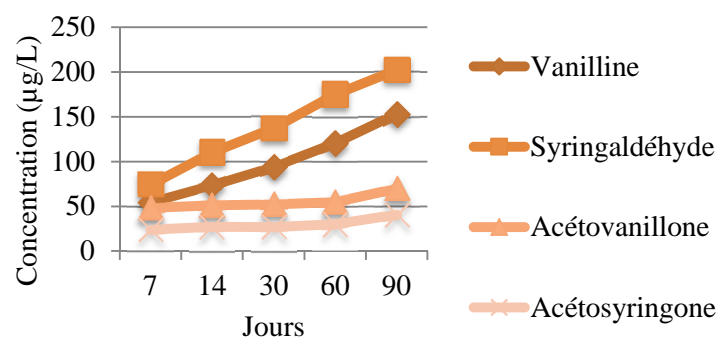


Figure 72. Cinétique d'extraction des aldéhydes phénoliques lors de l'élevage d'un vin de Merlot au contact de segments de bois de chêne

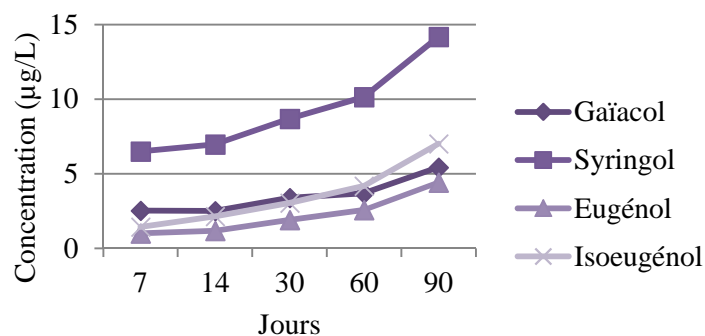


Figure 73. Cinétique d'extraction des phénols volatils lors de l'élevage d'un vin de Merlot au contact de segments de bois de chêne

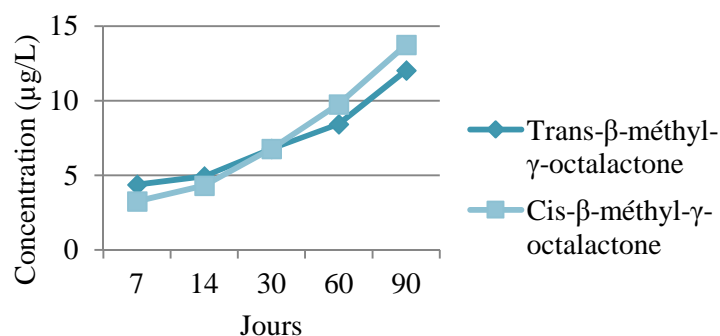


Figure 74. Cinétique d'extraction des lactones lors de l'élevage d'un vin de Merlot au contact de segments de bois de chêne

On observe qu'à l'exception du furfural, les composés aromatiques semblent ne pas être en totalité extraits après trois mois d'élevage. Plusieurs raisons peuvent expliquer des cinétiques d'extraction plus lentes, notamment une température ambiante du chai basse ou un degré alcoolique du vin faible sont susceptibles de ralentir l'extraction de ces composés. Le vin de l'élevage présentait pourtant un degré alcoolique moyen (13°). Nous testerons une durée de contact plus longue pour le prochain essai prévu en 2016.

#### 4.1.6.2 CORRELATIONS ENTRE LA COMPOSITION DU BOIS DE CHENE ET LA COMPOSITION EN AROMES DU VIN : CAS DES ALDEHYDES FURANIQUES

La majorité des composés volatils qui participent à l'arôme boisé typique des vins élevés au contact du bois de chêne provient de la dégradation des chaînes de polymères pariétaux.

Cette dégradation a lieu principalement lors de la chauffe du bois et entraîne entre autres, la formation d'aldéhydes furaniques à partir des chaînes de polysaccharides<sup>1</sup>, ou de simples aldéhydes phénoliques et phénols volatils par la dépolymérisation des lignines. Ainsi nous avons souhaité vérifier s'il existait une corrélation entre les proportions en macromolécules obtenues lors de l'étude du plan d'essai sur bois et les concentrations en arômes retrouvées dans les vins élevés au contact des segments de bois de chêne.

Pour cela nous avons regroupé les proportions moyennes en extractibles et macromolécules obtenues lors de l'étude sur bois de chêne selon les modalités des cuves du plan d'essai sur vin (Tableau 51) et réalisé des analyses en composantes principales afin de corréler ces résultats. La Figure 75 représente les cercles des corrélations des variables obtenus pour les aldéhydes furaniques : le furfural et le 5-méthylfurfural.

Tableau 51. Proportion moyennes en extractibles et macromolécules du bois de chêne selon les modalités des cuves du plan d'essai sur vin

Modalité cuve n°	Temps de séchage	Grain	IP	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
2	12 mois	B	m	16,08	34,07	28,83	22,29
3	18 mois	B	m	14,60	37,50	31,23	18,51
4	24 mois	B	m	14,59	38,44	28,50	19,95
5	12 mois	B	h	21,37	27,77	27,93	22,87
6	18 mois	B	h	18,96	31,95	29,88	15,93
7	24 mois	B	h	19,78	32,17	31,18	19,56
8	12 mois	F	b	12,58	37,44	27,71	19,74
9	18 mois	F	b	12,65	40,42	26,58	17,07
10	24 mois	F	b	12,82	40,56	27,54	18,66
11	12 mois	F	m	15,05	34,88	28,71	21,58
12	18 mois	F	m	14,57	37,95	29,01	19,54
13	24 mois	F	m	14,75	37,99	28,86	19,27
14	12 mois	F	h	17,33	33,11	29,65	24,89
15	18 mois	F	h	15,46	38,57	30,06	20,10
16	24 mois	F	h	16,31	33,12	29,04	21,27
17	12 mois	M	b	12,58	39,54	26,89	20,32
18	18 mois	M	b	12,46	42,34	27,55	17,20
19	24 mois	M	b	12,39	41,98	27,09	17,18
20	12 mois	M	m	14,36	38,36	27,16	20,68
21	18 mois	M	m	14,49	40,69	27,33	18,01
22	24 mois	M	m	13,97	40,36	26,52	18,89
23	12 mois	M	h	19,54	36,14	25,71	20,97
24	18 mois	M	h	18,22	35,49	27,22	18,56
25	24 mois	M	h	18,19	36,12	27,86	18,47

\*Grain : B = Blend (< 1.5 mm), F = fin (< 2 mm), M = moyen (< 3 mm) ; IP : b = bas ( $\leq 26$ ), m = moyen (26-38), h = haut ( $\geq 38$ )

MS = matière sèche

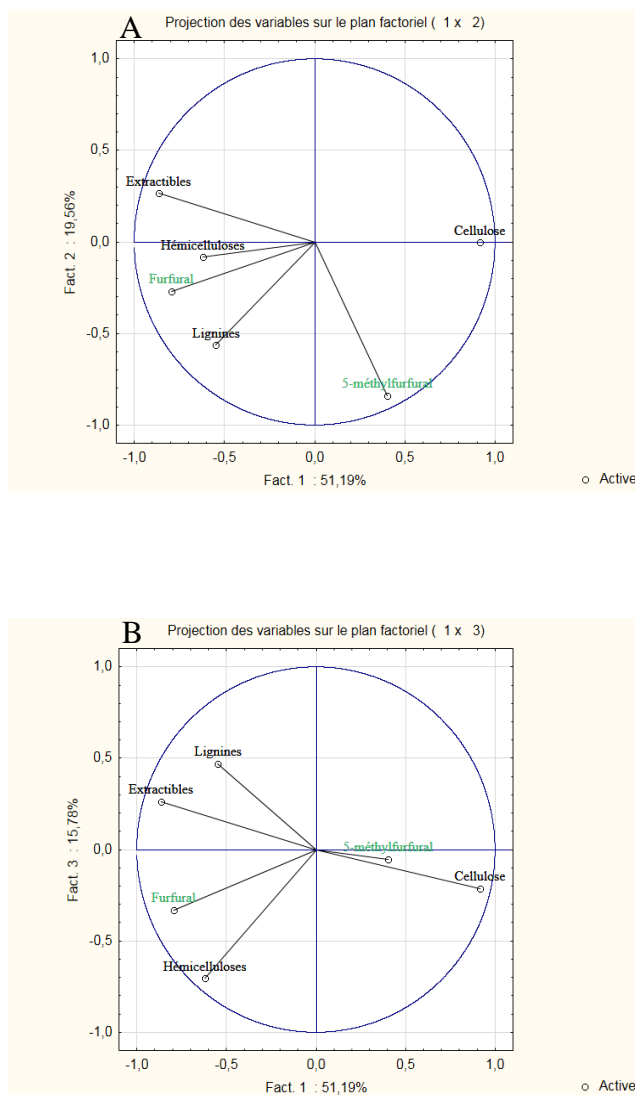


Figure 75. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées sur bois et les arômes furfural et 5-méthylfurfural analysés sur vins

Les pourcentages d'inertie expliqués par les différents axes, 1,2 et 3 sont respectivement de 51.19, 19.56 et 15.78%. L'étude des corrélations entre les variables des composés du bois est décrite dans le paragraphe 3.3.2.2. L'origine des composés volatils furfural et 5-méthylfurfural est souvent associée à la dégradation des polysaccharides, cellulose et hémicellulose<sup>193, 1, 224, 17, 225</sup>. Au vu des corrélations obtenues entre les composés macromoléculaires du bois et les composés volatils du vin, il apparaît que le furfural est particulièrement corrélé aux hémicelluloses tandis que le 5-méthylfurfural l'est avec la cellulose. Cependant, bien que la fraction cellulosique soit la plus importante (40 à 45% de la masse du bois), on observe généralement une formation de furfural très supérieure à celle des 5-méthylfurfural. La fraction

hémicellulosique est donc préférentiellement dégradée<sup>1</sup>. Cela est probablement dû à la nature cristalline de la cellulose, qui lui confère une très grande stabilité.

#### 4.1.6.3 INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE SUR L'EXTRACTION DES AROMES LORS DE L'ELEVAGE

Les concentrations moyennes obtenues pour les trois temps de séchage étudiés sont listées dans le Tableau 52.

Tableau 52. Concentrations en composés volatils du vin ( $\mu\text{g/L}$ ) selon différents temps de séchage du bois de chêne en contact avec le vin (Merlot) après 3 mois d'élevage

Composés	Témoin non boisé	Temps de séchage des bois		
		12 mois	18 mois	24 mois
<b>Furfural</b>	54,03	3506,70	3443,47	3740,94
<b>5-méthylfurfural</b>	0,39	481,39	439,91	473,39
<b>Gaïacol</b>	2,38	5,53	5,38	5,77
<b>Trans-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	2,54	12,57	12,01	12,70
<b>Cis-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,00	14,94	14,36	13,67
<b>Eugénol</b>	6,66	14,59	13,72	15,17
<b>Syringol</b>	0,00	4,67	4,24	4,92
<b>Isoeugénol</b>	0,00	7,46	6,83	7,65
<b>4-Allylsyringol</b>	0,00	9,36	8,74	9,81
<b>Vanilline</b>	51,18	71,55	67,34	72,62
<b>Acétovanillone</b>	7,52	160,73	159,21	157,22
<b>Syringaldéhyde</b>	1,99	214,83	231,38	186,06
<b>Acétosyringone</b>	24,34	41,09	40,49	42,52

Au vu des résultats il apparaît que le temps de séchage n'impacte pas les teneurs en composés libérés lors de l'élevage du vin. Cependant si l'on observe l'évolution des concentrations entre les 3 temps de séchage en fonction des structures chimiques des tendances se dégagent.

Une analyse en composante principale (ACP) a été réalisée à partir des données obtenues après analyse des arômes. Les pourcentages d'inertie expliqués par les axes 1, 2 et 3 sont respectivement de 35.96, 32.96 et 16.82%. Les cercles de corrélation des variables selon les axes 1, 2 et 1, 3 et la projection des individus par temps de séchage sont représentés dans les Figure 76 et Figure 77.

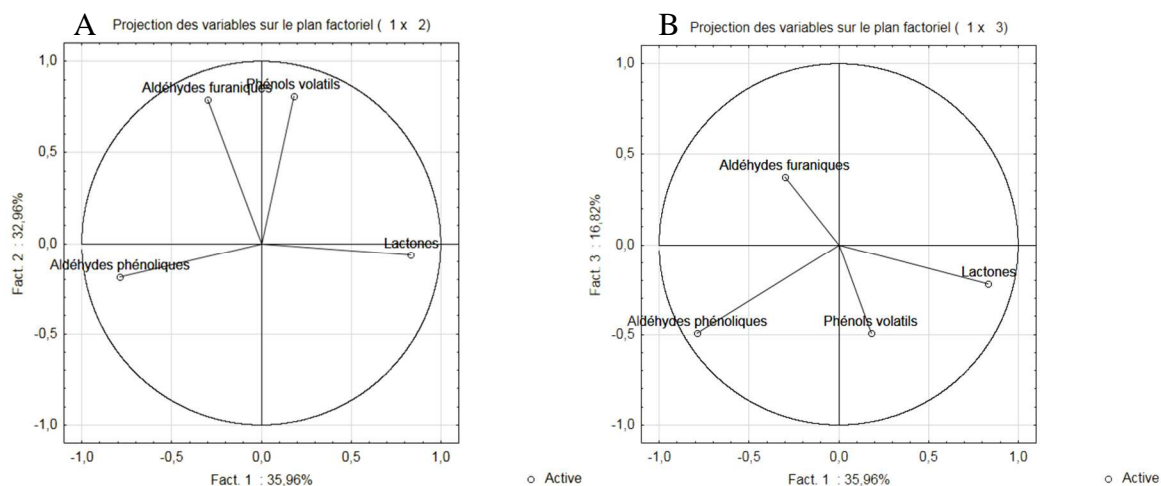


Figure 76. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les différentes structures chimiques des arômes étudiés

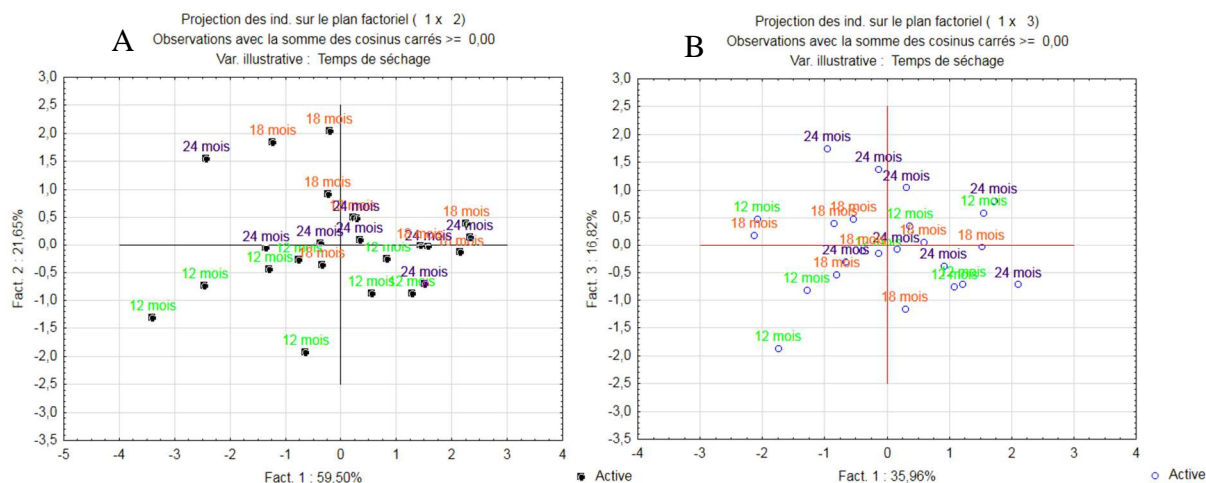


Figure 77. Représentation des individus dans le plan (1, 2) (A) et (1, 3) (B) de l'ACP des données centrées réduites selon trois temps de séchage

Regroupés par structure chimique, on observe une corrélation positive des aldéhydes furaniques (furfural et 5-méthylfurfural) et des phénols volatils avec des temps de séchage de 18 et 24 mois et une corrélation positive des aldéhydes phénoliques avec un temps de séchage plus court (12 mois).



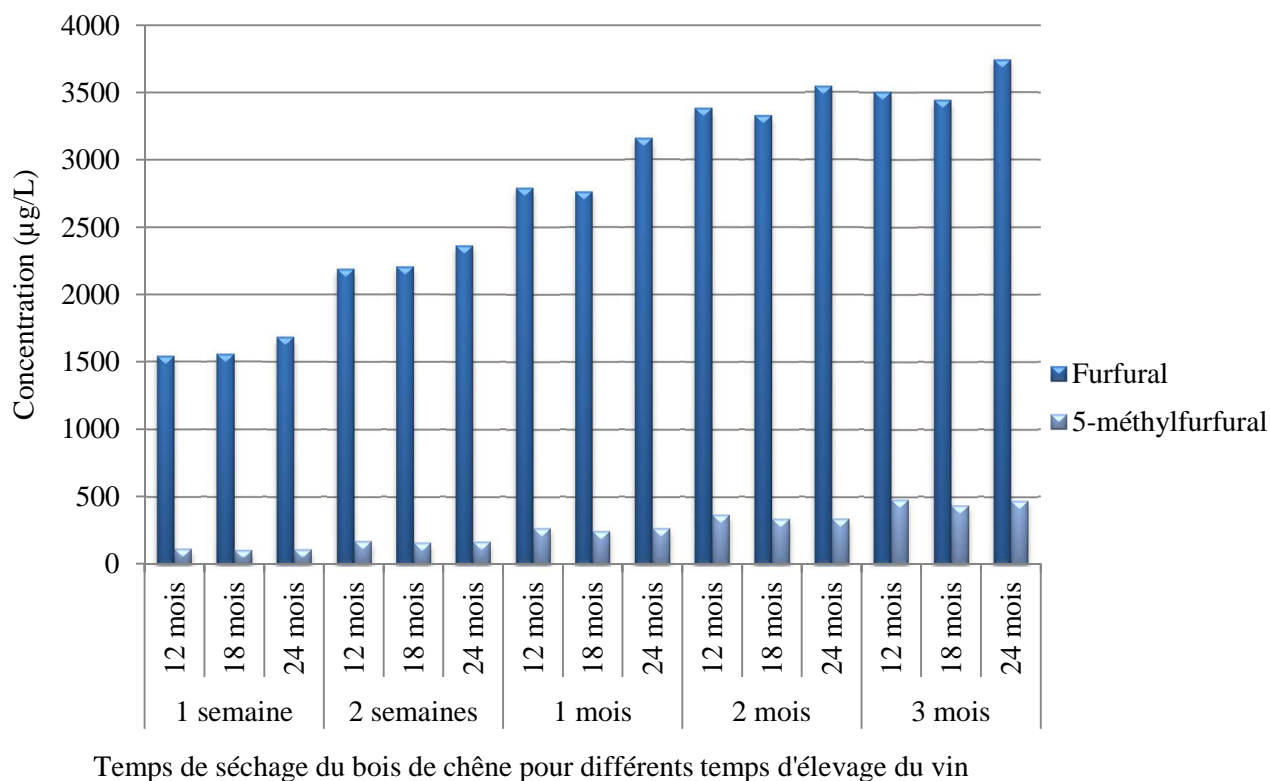


Figure 78. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon 3 temps de séchage des bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

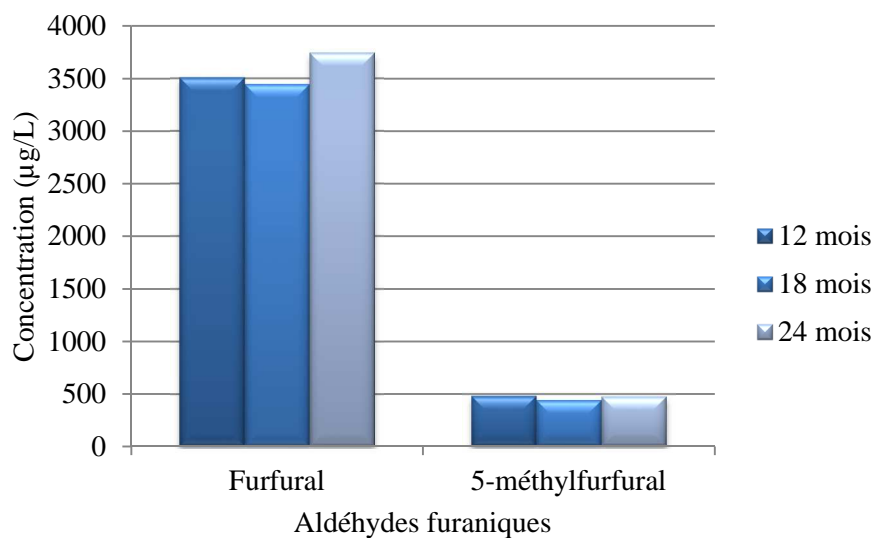
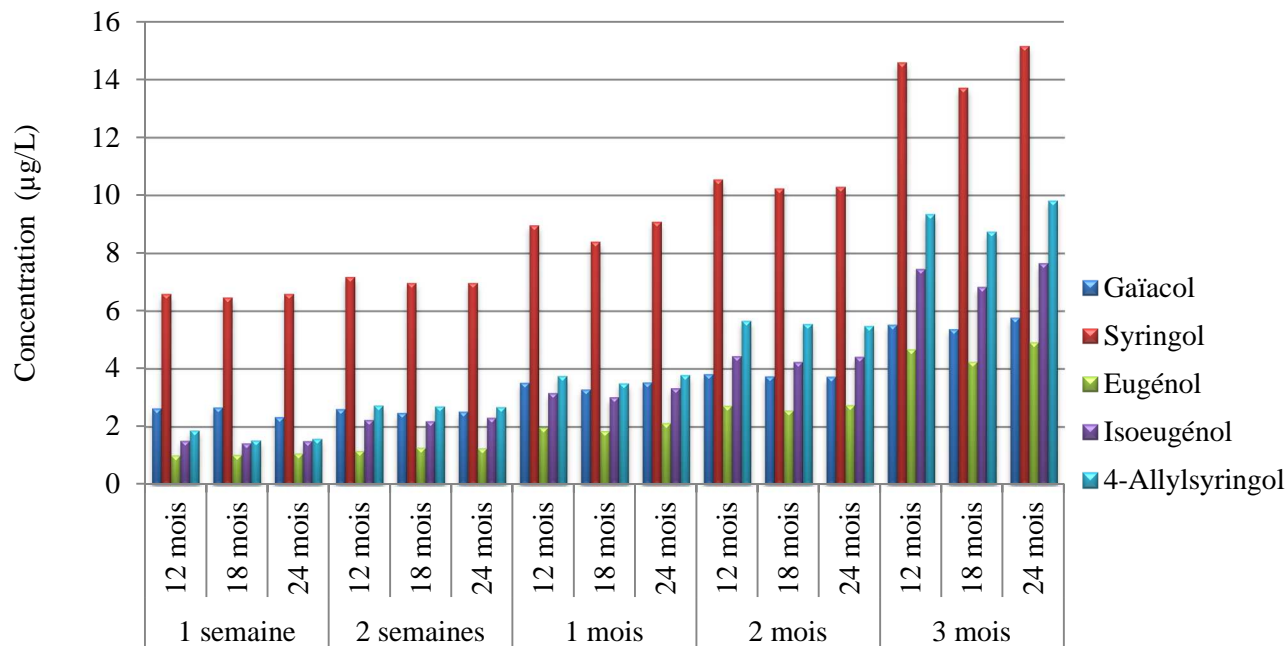


Figure 79. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon les temps de séchage des bois après 3 mois d'élevage



Temps de séchage du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin

Figure 80. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon 3 temps de séchage des bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

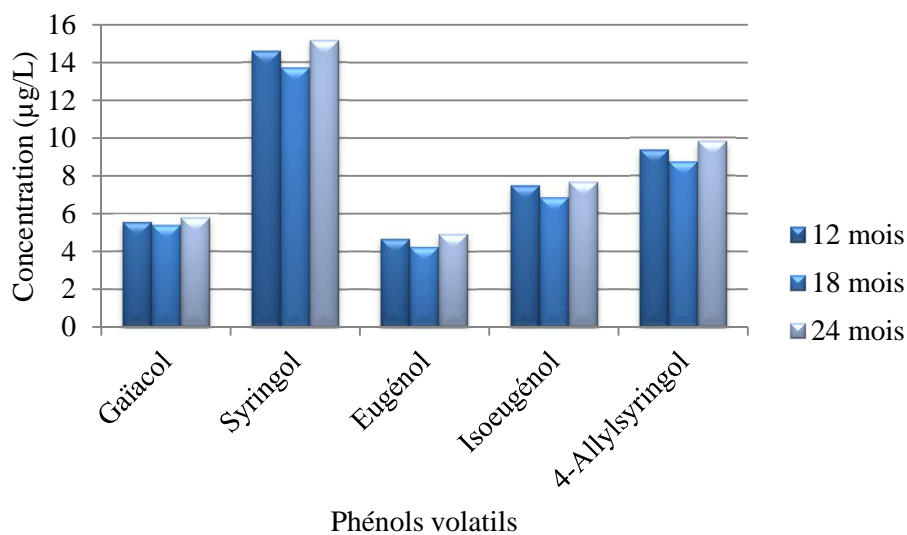


Figure 81. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon les temps de séchage des bois après 3 mois d'élevage

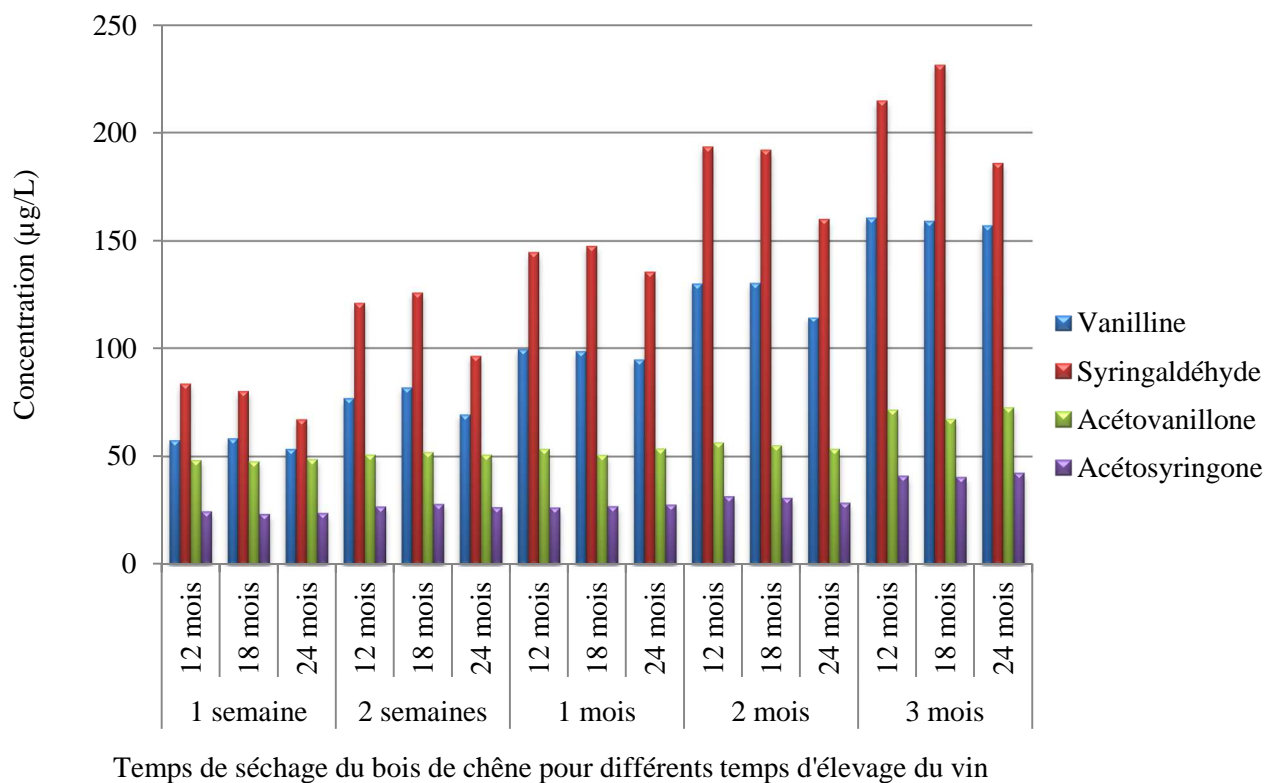


Figure 82. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon 3 temps de séchage des bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

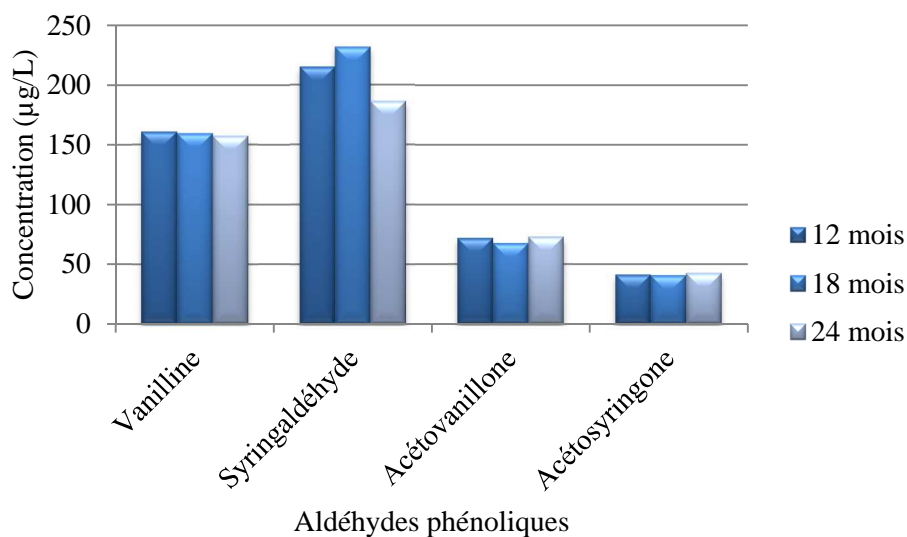
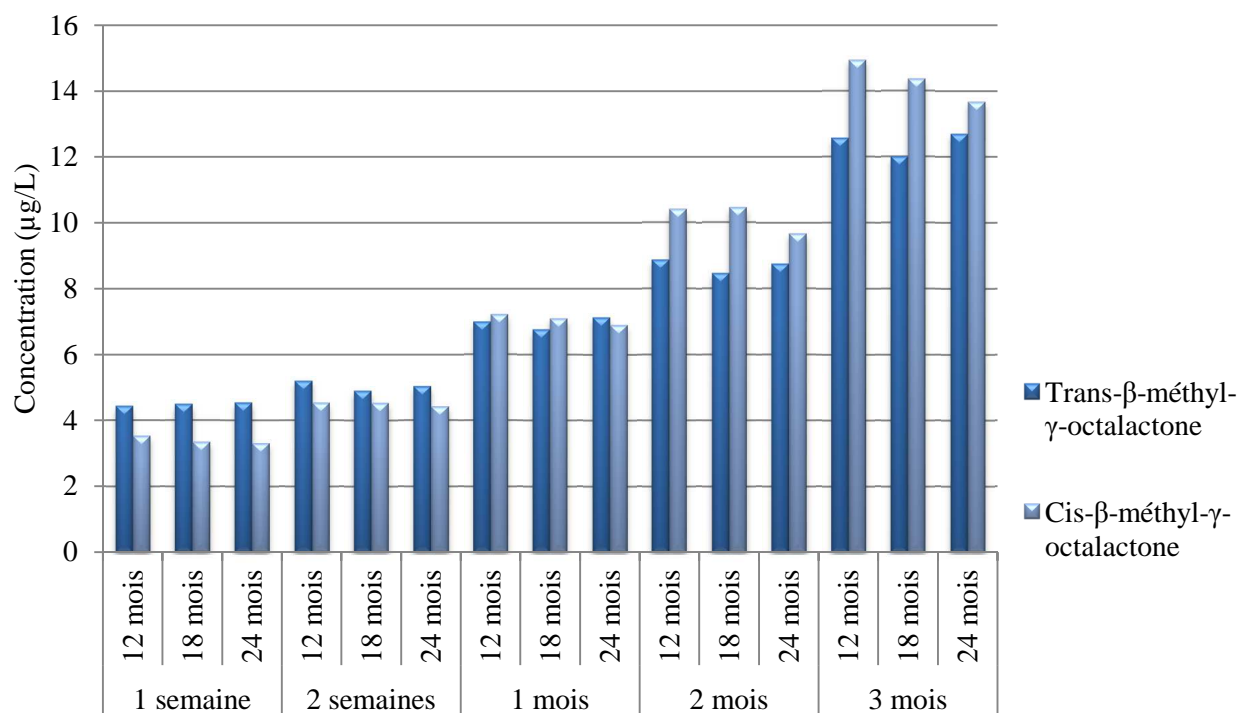


Figure 83. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon les temps de séchage des bois après 3 mois d'élevage



Temps de séchage du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin

Figure 84. Evolution des teneurs en lactones des vins selon 3 temps de séchage des bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

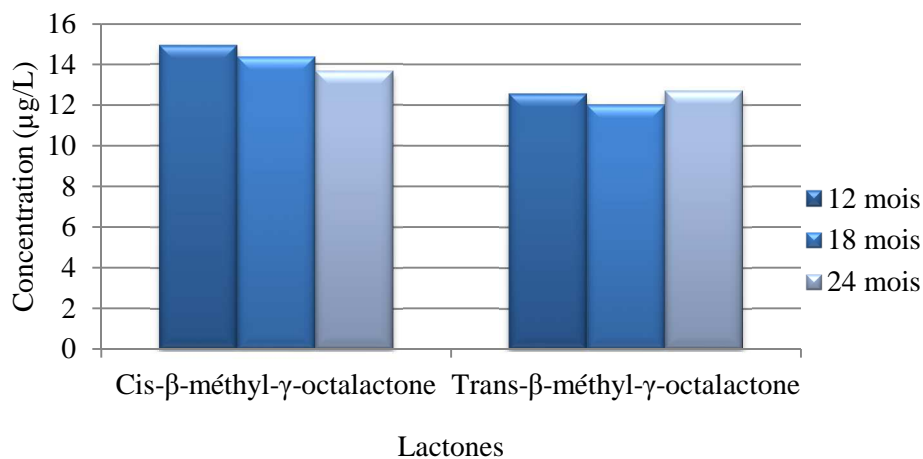


Figure 85. Evolution des teneurs en lactones des vins selon les temps de séchage des bois après 3 mois d'élevage

Les corrélations observées sont confirmées par les représentations graphiques des teneurs en composés volatils du vin dans les Figure 79 à Figure 85.

Concernant les aldéhydes furaniques, le furfural (aldéhyde furanique majoritaire) présente une concentration moyenne qui augmente avec le temps de séchage. Il en est de même pour les concentrations en phénols volatils qui augmentent toutes avec le temps de séchage. La tendance est inversée pour les principaux aldéhydes phénoliques ainsi que pour les lactones.

En somme ces résultats mettent en évidence un lien entre les proportions en macromolécules du bois de chêne, leurs évolutions au cours du séchage à l'air libre et les teneurs en composés volatils retrouvées dans les vins élevés au contact de bois selon des modalités similaires. Cela semble vrai pour les aldéhydes furaniques qui proviennent de la dégradation des polysaccharides et sont majoritaires dans des vins au contact de bois dont le séchage a duré plus longtemps. Il en est de même pour les aldéhydes phénoliques qui proviennent de la dépolymérisation des lignines, majoritaires dans les vins au contact de bois qui ont séchés 12 mois, bois que nous avons analysés comme plus riches en lignines à 12 mois de séchage. Ces résultats sont en accord avec les résultats observés par Hale<sup>193</sup> qui montrent le même type de corrélation entre les temps de séchage (similaires aux temps de séchage que nous avons choisis) et les teneurs en composés volatils dosés dans les mêmes bois après séchage Figure 86.

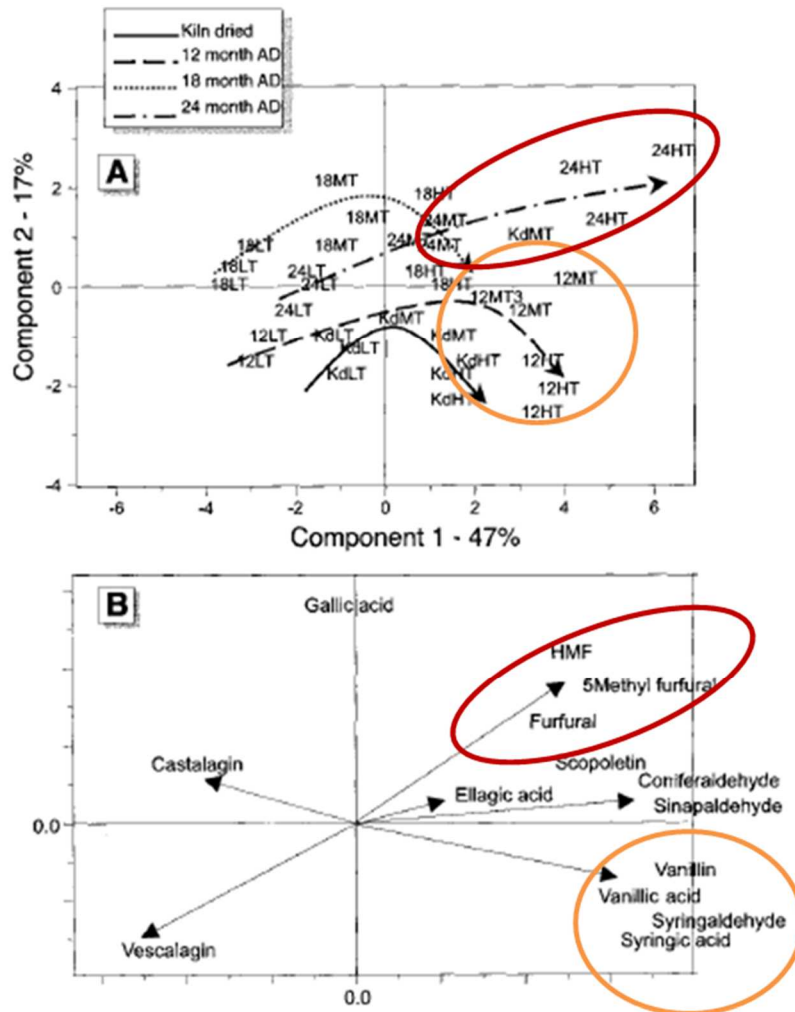


Figure 86. Analyse en composante principale de 36 échantillons selon différents temps de séchage<sup>193</sup>

#### 4.1.6.4 INCIDENCE DU TYPE DE GRAIN SUR L'EXTRACTION DES AROMES LORS DE L'ELEVAGE

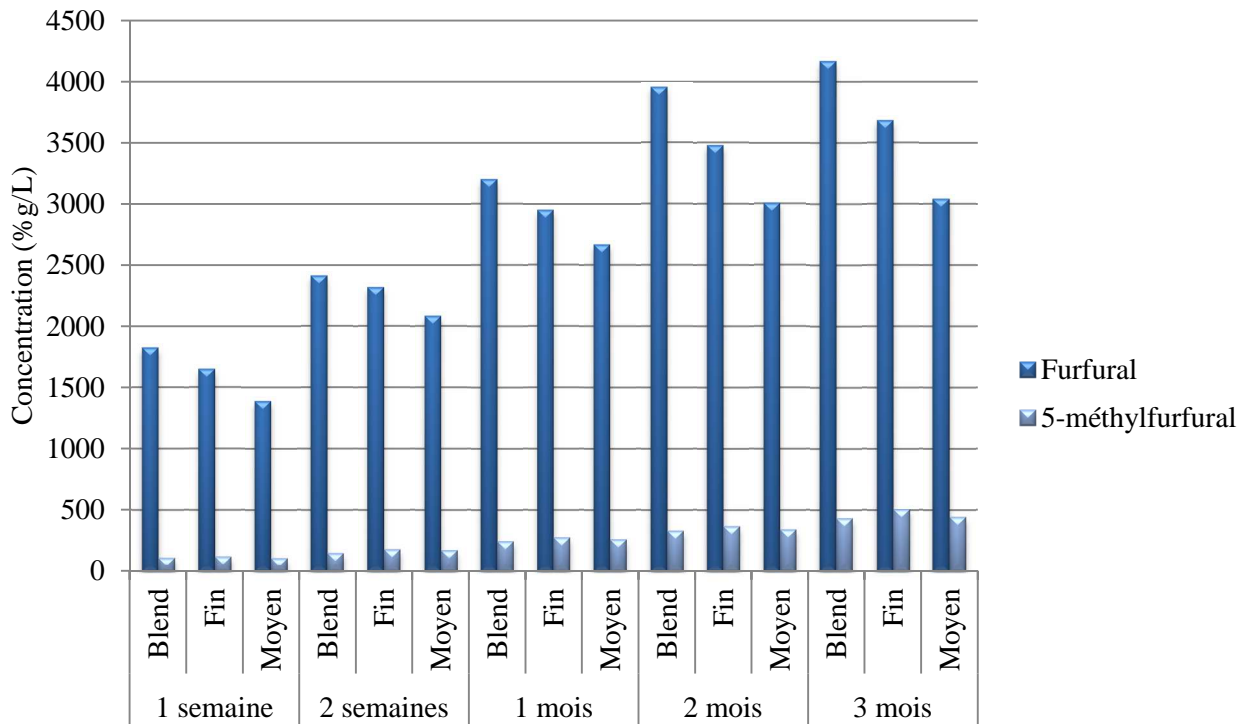
Les résultats des analyses classés par type de grain sont regroupés dans le Tableau 53.

Tableau 53. Concentrations en composés volatils du vin ( $\mu\text{g/L}$ ) selon le type de grain du bois de chêne en contact avec le vin

Composés	Témoin non boisé	Type de grain des bois		
		Blend	Fin	Moyen
<b>Furfural</b>	32,66	3110,50	2813,63	2436,82
<b>5-méthylfurfural</b>	0,31	253,93	290,52	265,60
<b>Gaïacol</b>	1,98	3,69	3,52	3,54
<b>Trans-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	2,26	5,58	9,29	7,05
<b>Cis-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,03	1,87	14,26	5,54
<b>Eugénol</b>	5,64	9,63	9,29	9,50
<b>Syringol</b>	0,00	3,99	4,61	4,95
<b>Isoeugénol</b>	0,24	1,72	2,47	2,53
<b>4-Allylsyringol</b>	0,05	3,49	3,78	3,80
<b>Vanilline</b>	6,42	110,66	97,55	102,98
<b>Acétovanillone</b>	2,24	160,98	137,48	143,00
<b>Syringaldéhyde</b>	46,82	56,44	54,36	56,00
<b>Acétosyringone</b>	21,55	29,73	29,55	30,57

Grain : B = Blend (< 1.5 mm), F = fin (< 2 mm), M = moyen (< 3 mm)

Le classement des arômes par structure chimique dans les Figure 88, Figure 90, Figure 92 et Figure 94 permet d'apprécier les tendances liées au type de grain.



Type de grain du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin

Figure 87. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon 3 types de grains de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

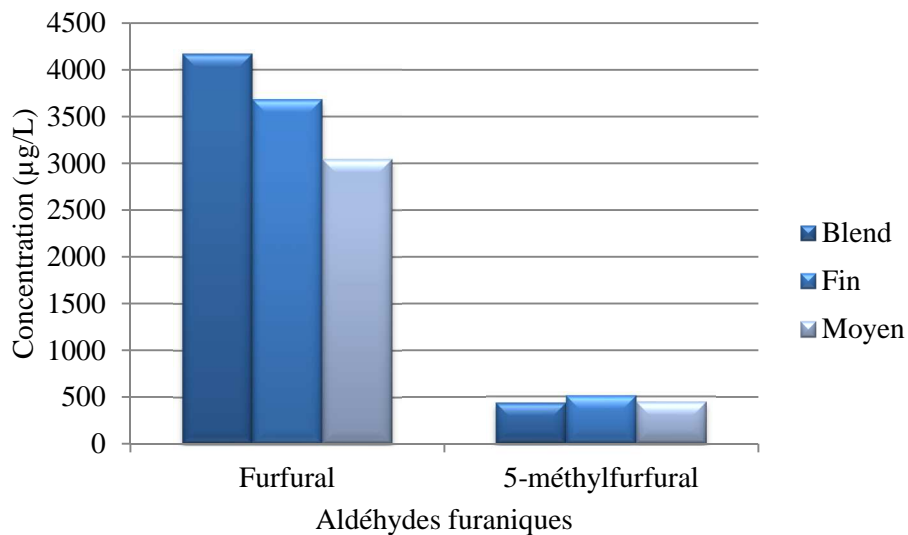
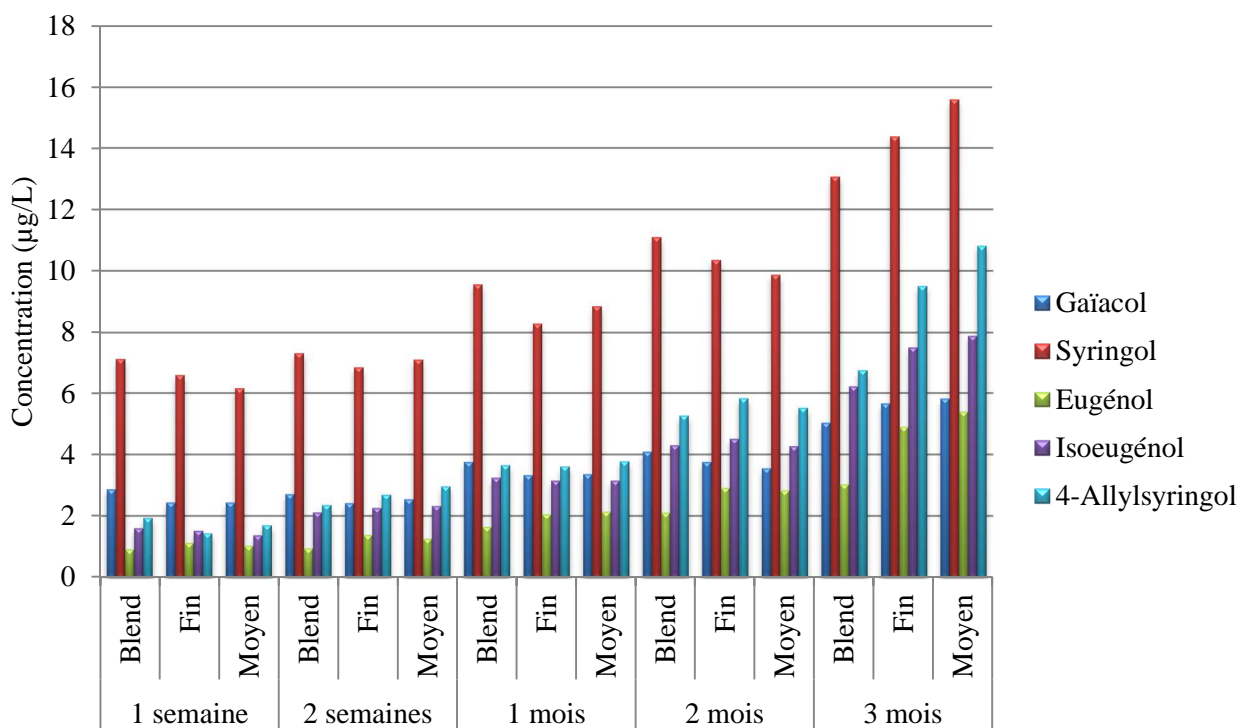


Figure 88. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon le type de grain des bois après 3 mois d'élevage





Type de grain du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin

Figure 89. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon 3 types de grains de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

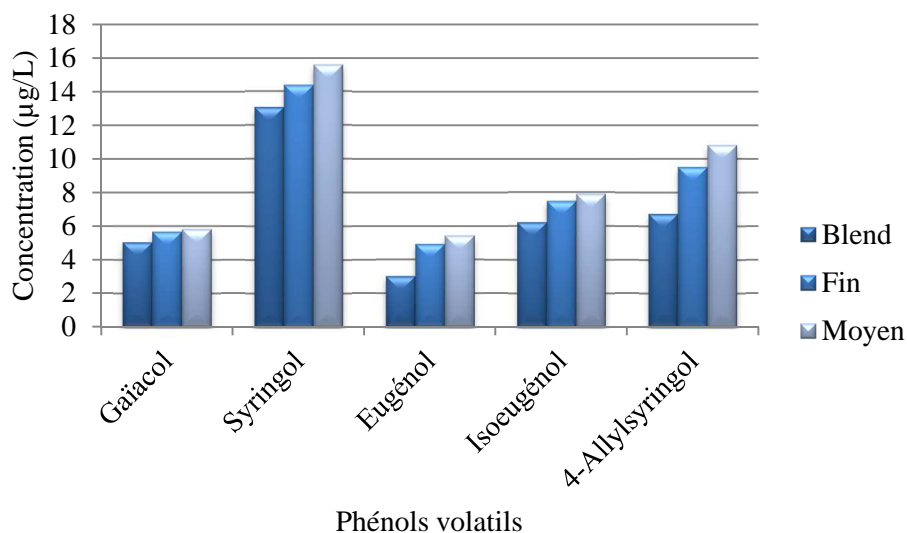


Figure 90. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon le type de grain des bois après 3 mois d'élevage

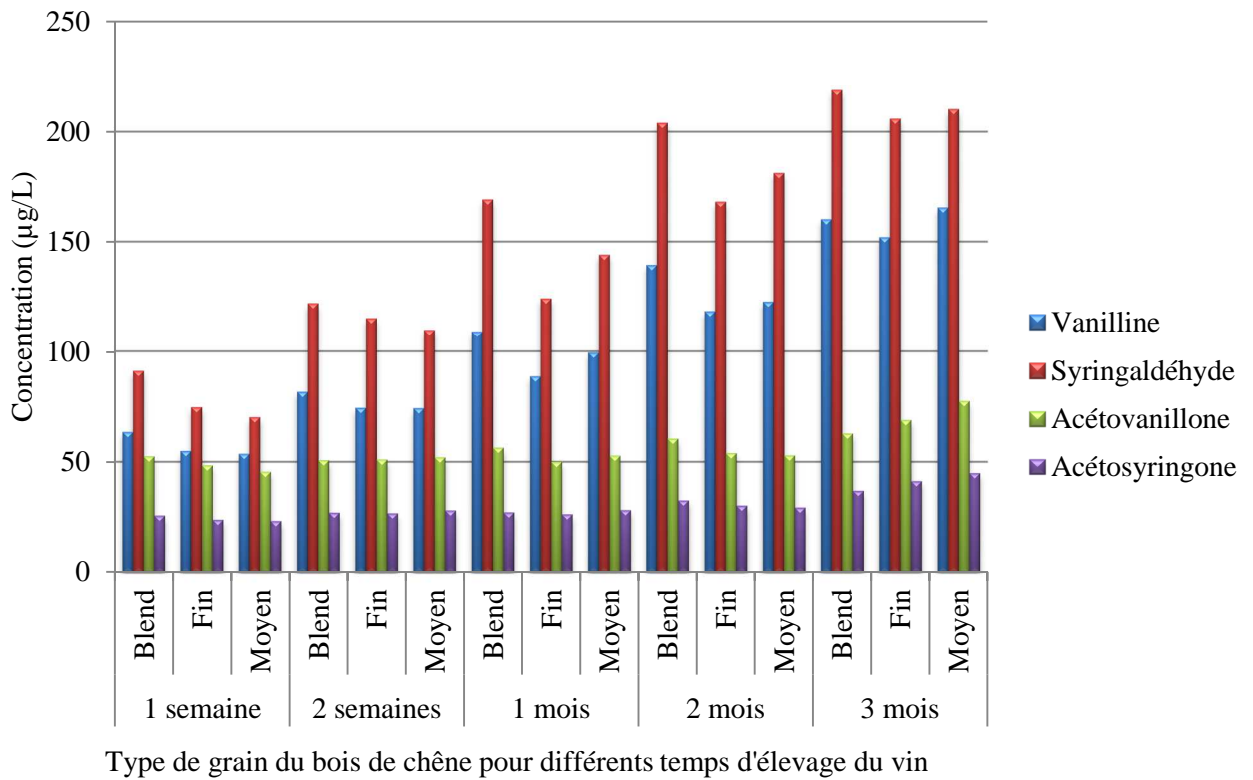


Figure 91. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon 3 types de grains de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

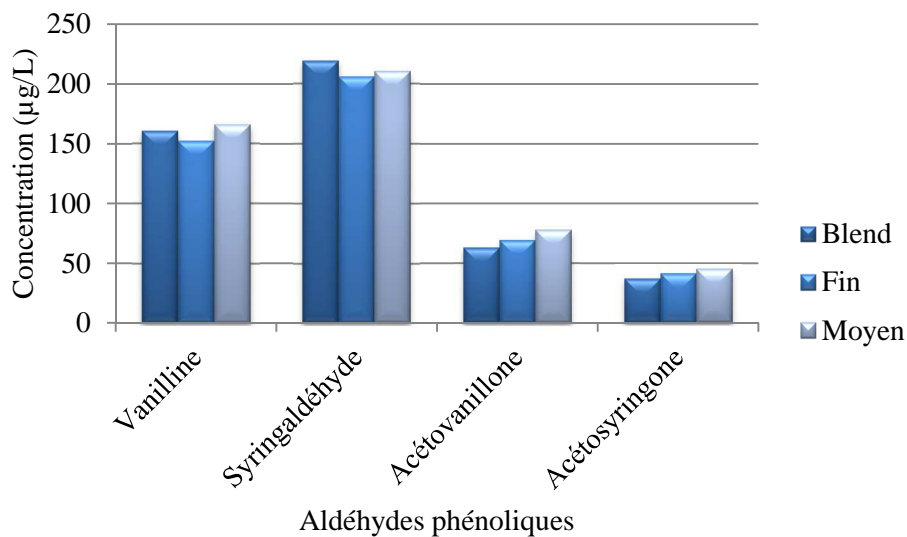


Figure 92. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon le type de grain des bois après 3 mois d'élevage

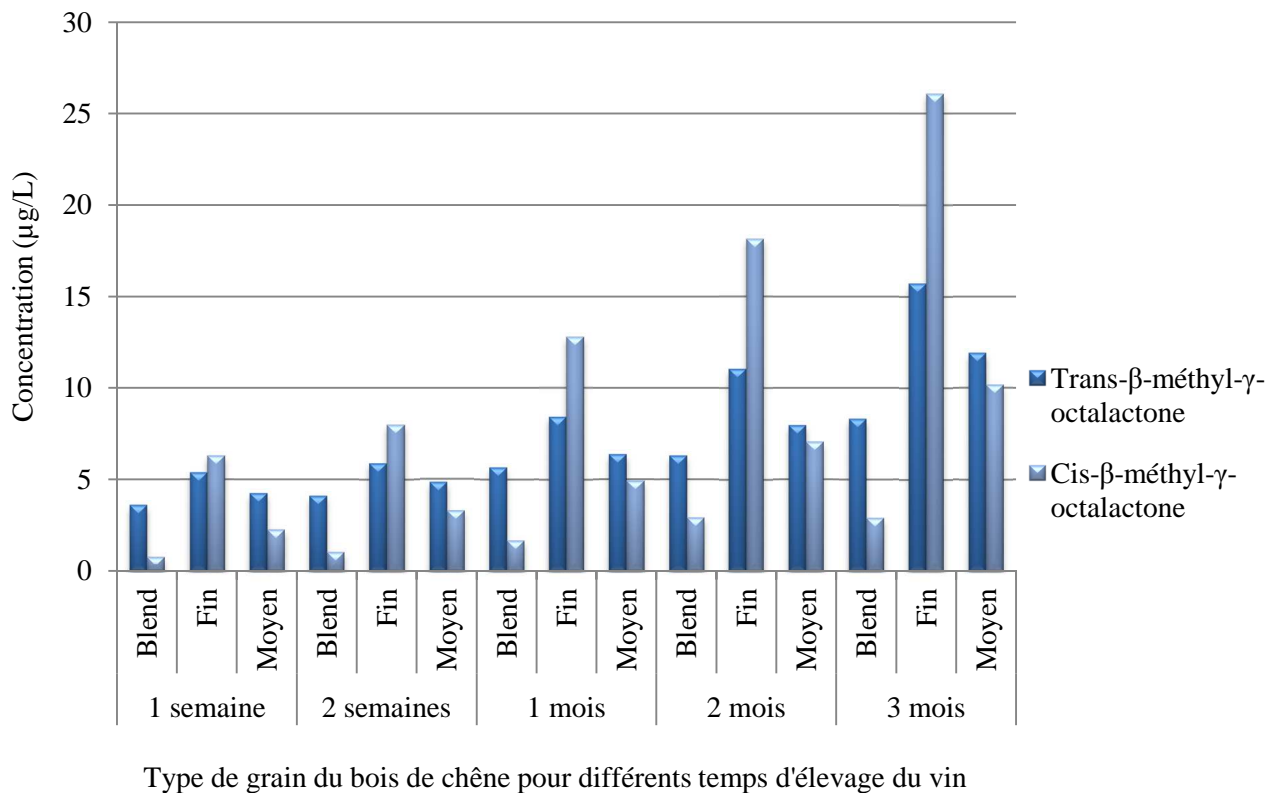


Figure 93. Evolution des teneurs en lactones des vins selon 3 types de grains de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

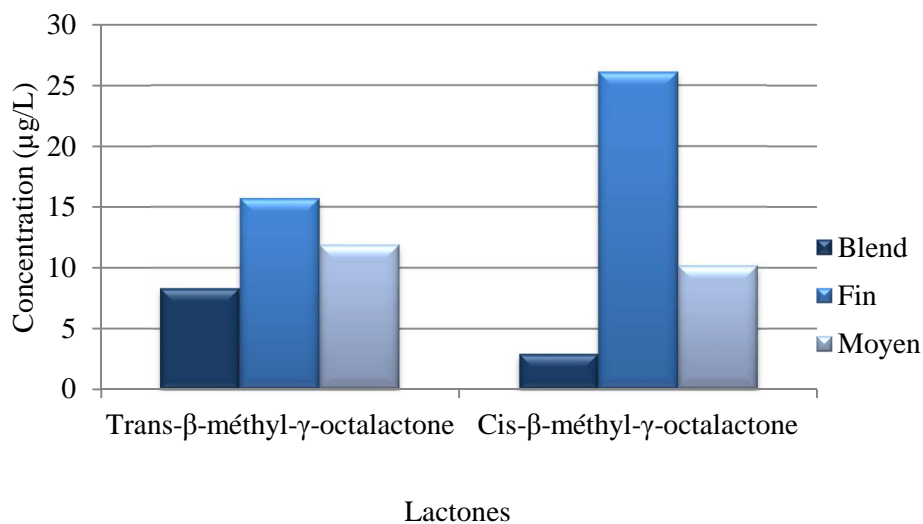


Figure 94. Evolution des teneurs en lactones des vins selon le type de grain des bois après 3 mois d'élevage

Il est généralement admis que le type de grain reflète les caractéristiques de l'espèce du chêne. Le chêne pédonculé est une espèce dont la croissance est rapide, son grain est en général de moyen à grossier. Au contraire, le chêne sessile présente une croissance plus lente et un grain moyen à fin avec des teneurs en arômes généralement plus importantes que celles du chêne pédonculé. De manière indirecte, la sélection des bois par le type de grain permet de sélectionner, en partie une espèce de chêne. De par la régénération naturelle de ces espèces en forêt, il est aujourd'hui impossible de sélectionner les arbres selon leur espèce autrement que par la réalisation de tests ADN. C'est pourquoi les tonneliers ne peuvent garantir une utilisation exclusive de chêne sessile.

Notre étude repose sur un mélange des deux espèces de chênes, en majorité des chênes sessiles (*Quercus petraea*). Ainsi, les résultats obtenus sur les relations entre grains et arômes du bois peuvent être imputées aux différences entre espèces.

Les résultats montrent que les composés aldéhydes furaniques, notamment le furfural, composé majoritaire, présentent des teneurs supérieures dans les vins élevés au contact de bois aux grains fins (Figure 88). Notre étude ne présente pas la modalité « grain blend, IP bas », il est donc probable que la concentration importante obtenue sur le grain blend (dans le cas du furfural) soit liée au fait qu'il n'y ait pas d'IP bas dans notre modalité blend alors que les grains fin et moyens présentent les 3 classe d'IP. Ceci dit, les grains moyens apportent vraisemblablement des teneurs en furfural inférieures à celles apportées par les grains de type fin. Cela n'est pas en accord avec ce que nous avons observé lors des analyses du plan d'essai sur bois. En effet les proportions en hémicelluloses étaient majoritaires pour les bois aux grains blend. En revanche cela concorde pour les teneurs en 5-méthylfurfural qui sont corrélées aux proportions de cellulose obtenues dans les bois. Les bois aux grains moyens présentaient des proportions supérieures en cellulose et la formation de 5-méthylfurfural apparaît légèrement plus importante pour ce type de grain également.

En ce qui concerne les composés qui proviennent de la dépolymérisation des lignines, à savoir les phénols volatils et les aldéhydes phénoliques, les résultats montrent des concentrations supérieures dans les vins élevés au contact de grains moyens, à l'exception de la syringaldéhyde. L'absence d'IP bas dans les modalités blend ici n'influence pas les tendances de nos résultats dans la mesure où l'étude des IP nous montre dans le paragraphe 4.1.6.5 que l'IP bas est généralement le moins riche en composés aromatiques. Les résultats observés sur les analyses du bois montraient une proportion supérieure en lignines dans les bois aux grains

les plus fins. C'est également ce qui est d'ordinaire observé dans le chêne. En effet, lors de la duraminisation, les cellules du parenchyme se lignifient et forment tanins et composés aromatiques en quantité importante. Le parenchyme se situant au niveau de la zone initiale poreuse du bois, les grains les plus poreux<sup>226</sup> (donc les plus fins) présentent plus de parenchyme et forment ainsi plus de composés aromatiques. D'après l'observation des cinétiques, l'extraction des composés volatils n'apparaît pas totalement terminée, il se peut donc que l'accessibilité à l'extraction soit facile avec des grains moyens et que l'extraction des composés aromatiques des grains fins se déroule dans un second temps dans le cas des composés provenant de la dégradation des lignines.

Dans le cas des lactones, leurs teneurs pour la modalité blend sont susceptibles d'être influencées par l'absence d'IP bas (d'après les résultats du paragraphe 4.1.6.5). Nous pouvons donc comparer les grains fins et moyens. Il s'avère que les vins élevés au contact de bois à grains fins contiennent des concentrations supérieures en lactones.

4.1.6.5 INCIDENCE DE LA CLASSE D'INDICE POLYPHENOLIQUE SUR L'EXTRACTION DES AROMES  
LORS DE L'ELEVAGE

Les résultats sur les teneurs en composés volatils en lien avec les différentes classes d'IP sont présentés dans le Tableau 54.

Tableau 54. Concentrations en composés volatils du vin ( $\mu\text{g/L}$ ) selon la classe d'Indice Polyphénolique du bois de chêne en contact avec le vin (Merlot)

Composés	Témoin non boisé	Indice Polyphénolique (IP) des bois		
		Bas	Moyen	Haut
<b>Furfural</b>	32,66	2162,26	2864,66	3017,95
<b>5-méthylfurfural</b>	0,31	304,33	264,42	258,10
<b>Gaïacol</b>	1,98	3,18	3,68	3,72
<b>Trans-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	2,26	6,45	12,66	3,10
<b>Cis-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,03	12,31	9,86	2,97
<b>Eugénol</b>	5,64	8,47	9,51	10,05
<b>Syringol</b>	0,00	4,42	4,82	4,45
<b>Isoeugénol</b>	0,24	2,34	2,41	2,18
<b>4-Allylsyringol</b>	0,05	4,07	3,86	3,34
<b>Vanilline</b>	6,42	99,66	101,68	106,19
<b>Acétovanillone</b>	2,24	139,52	146,14	148,65
<b>Syringaldéhyde</b>	46,82	53,82	56,13	55,98
<b>Acétosyringone</b>	21,55	29,08	29,95	30,60

IP : Bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ )

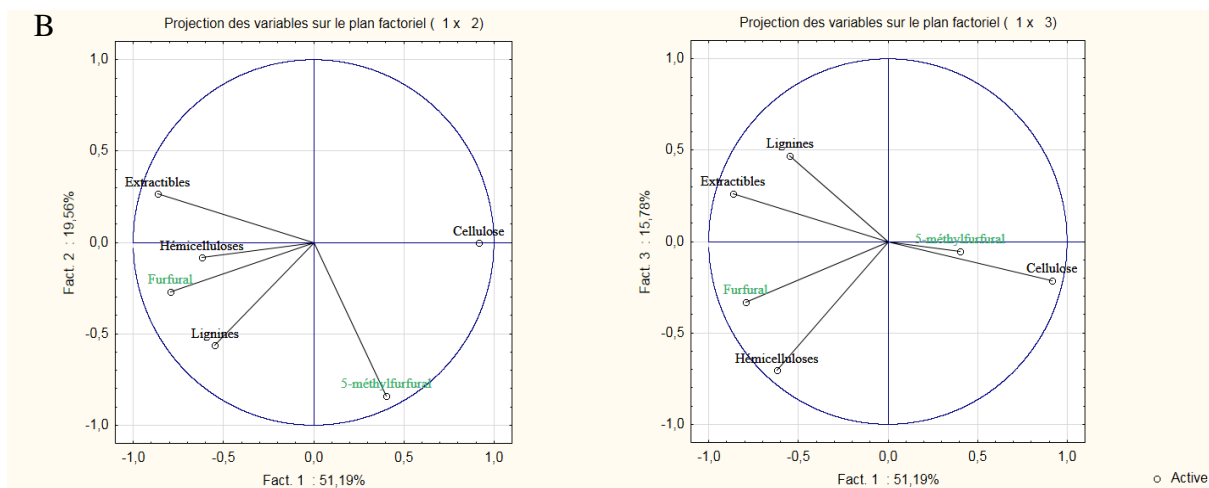


Figure 95. Cercle de corrélation dans le plan (1,2) (A) et (1,3) (B) des données centrées réduites sur les 4 variables analysées sur bois et les arômes furfural et 5-méthylfurfural analysés sur vins

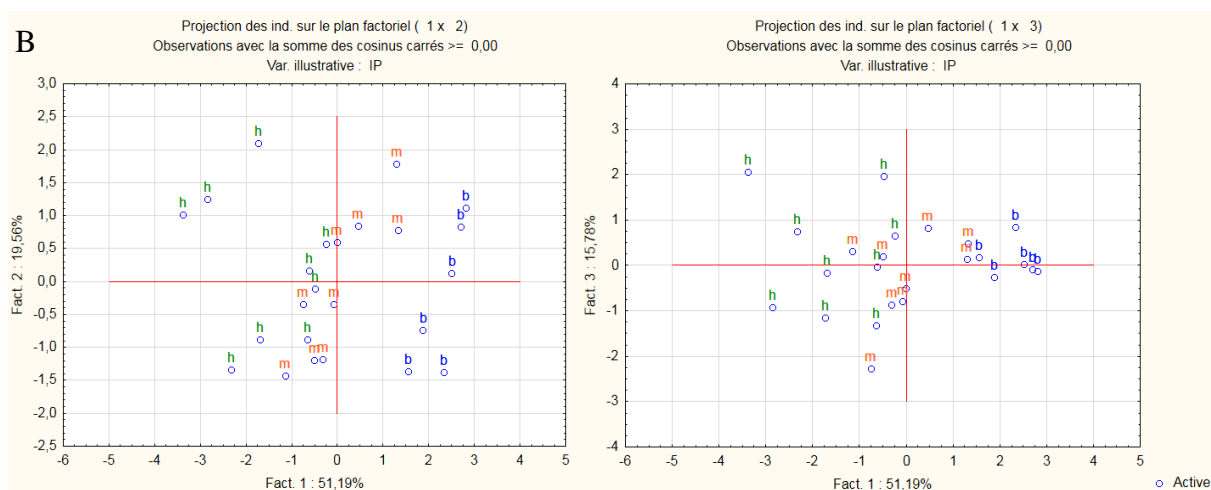


Figure 96. Représentation des individus dans le plan (1, 2) (A) et (1, 3) (B) de l'ACP des données centrées réduites selon trois classes d'Indice Polyphénolique

La représentation des individus dans les plans de l'ACP (Figure 95 et Figure 96) montre une corrélation des aldéhydes furaniques avec les classes d'IP. Le furfural, corrélié avec les hémicelluloses du bois de chêne l'est aussi avec les vins au contact de bois classés IP haut. Le 5-méthylfurfural est corrélié avec la cellulose du bois de chêne et avec les vins au contact de bois dont les IP sont classés bas. Les aldéhydes furaniques furfural et 5-méthylfurfural sont corréliés une fois de plus aux proportions en polysaccharides desquels ils proviennent respectivement, les hémicelluloses et la cellulose. La Figure 98 représente les concentrations obtenues selon les trois classes d'IP après 3 mois d'élevage.

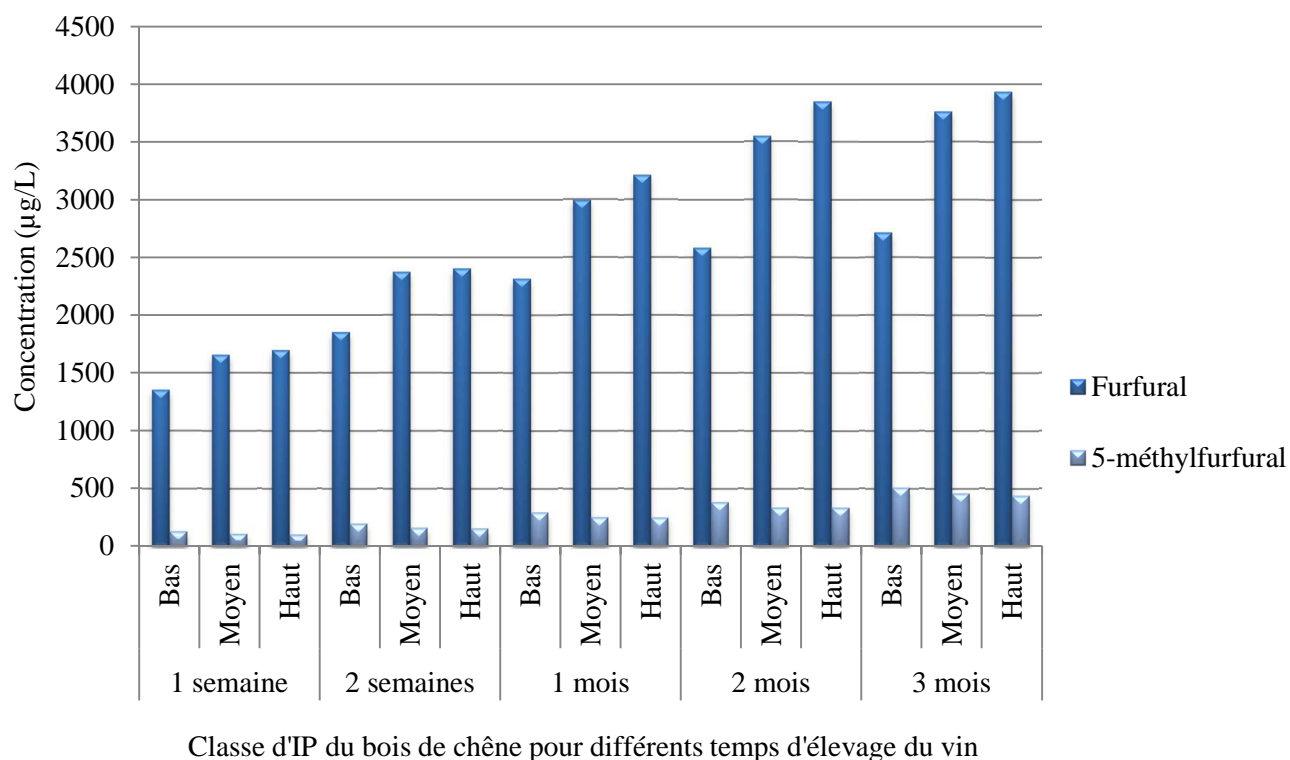


Figure 97. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon 3 classes d'Indice Polyphénolique (IP) du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

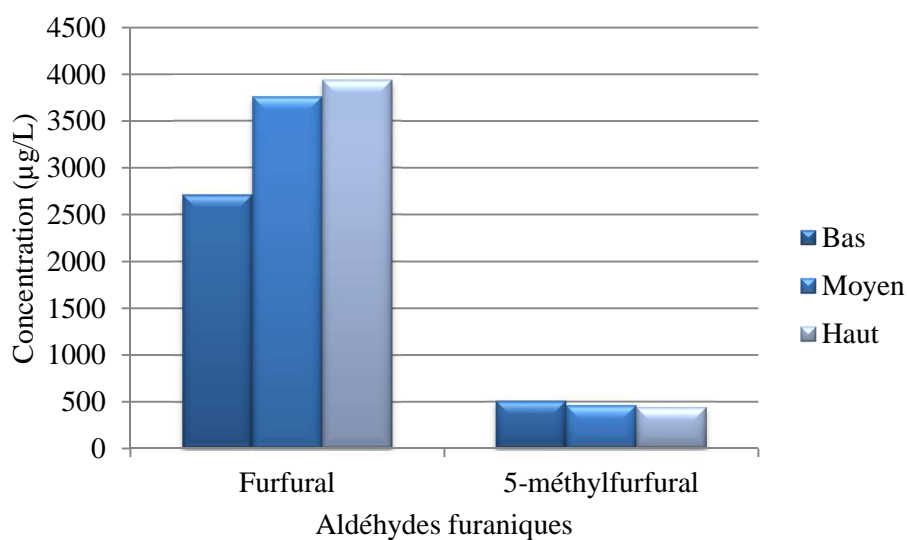


Figure 98. Evolution des teneurs en aldéhydes furaniques des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique après 3 mois d'élevage



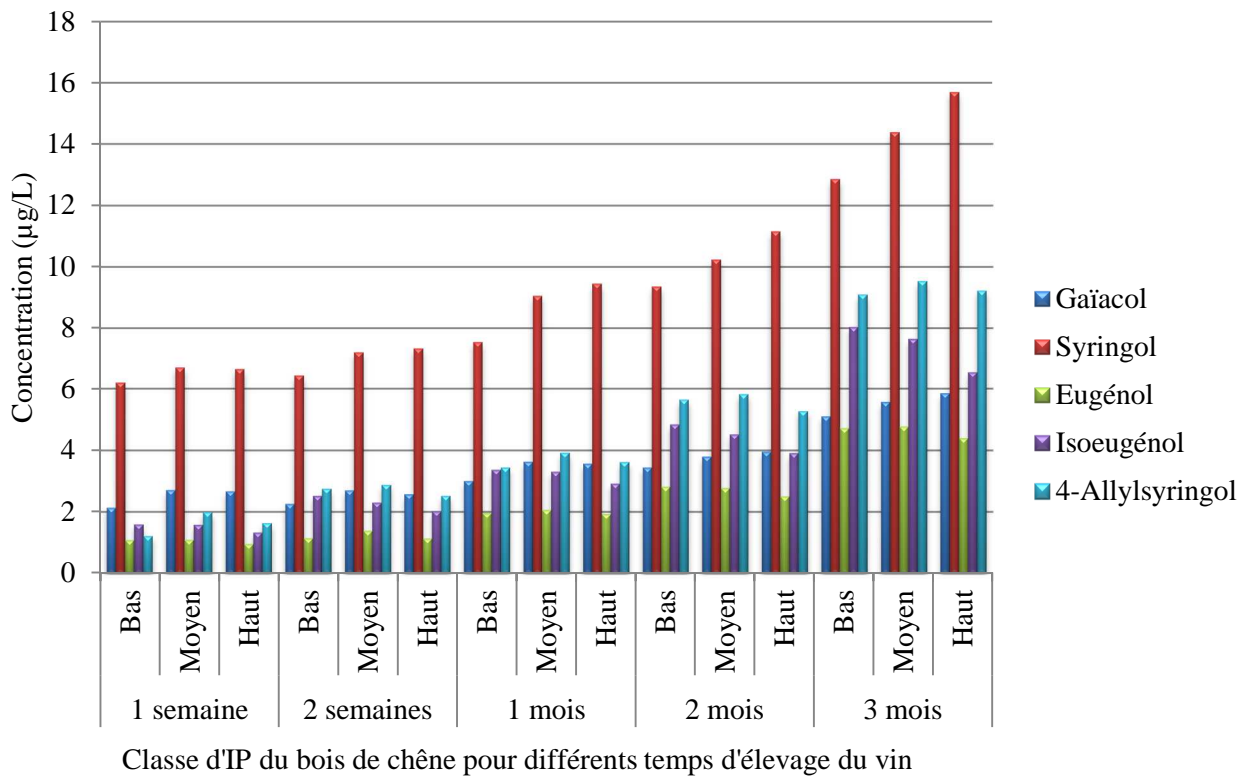


Figure 99. Evolution des teneurs en phénols volatils des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique (IP) du bois de chêne pour différents temps d'élèvement du vin de Merlot

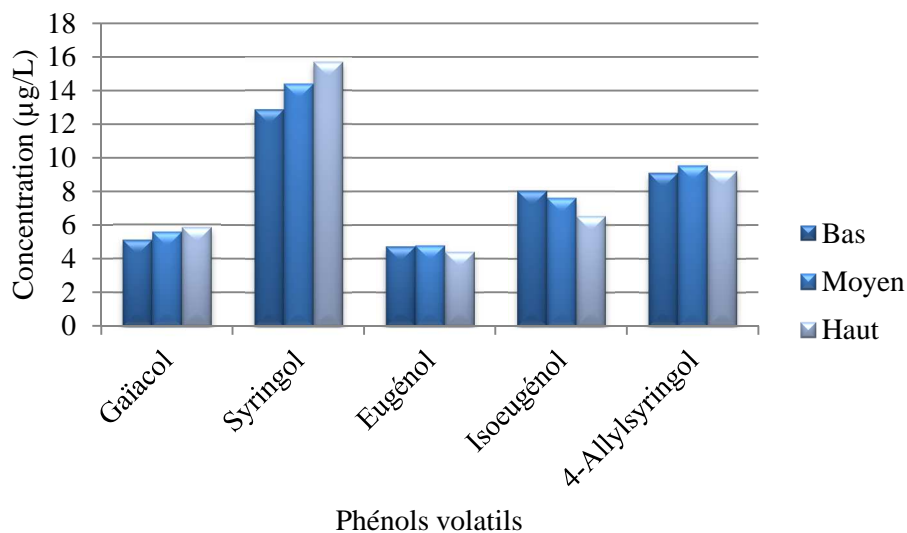


Figure 100. Evolution des teneurs phénols volatils des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique après 3 mois d'élèvement

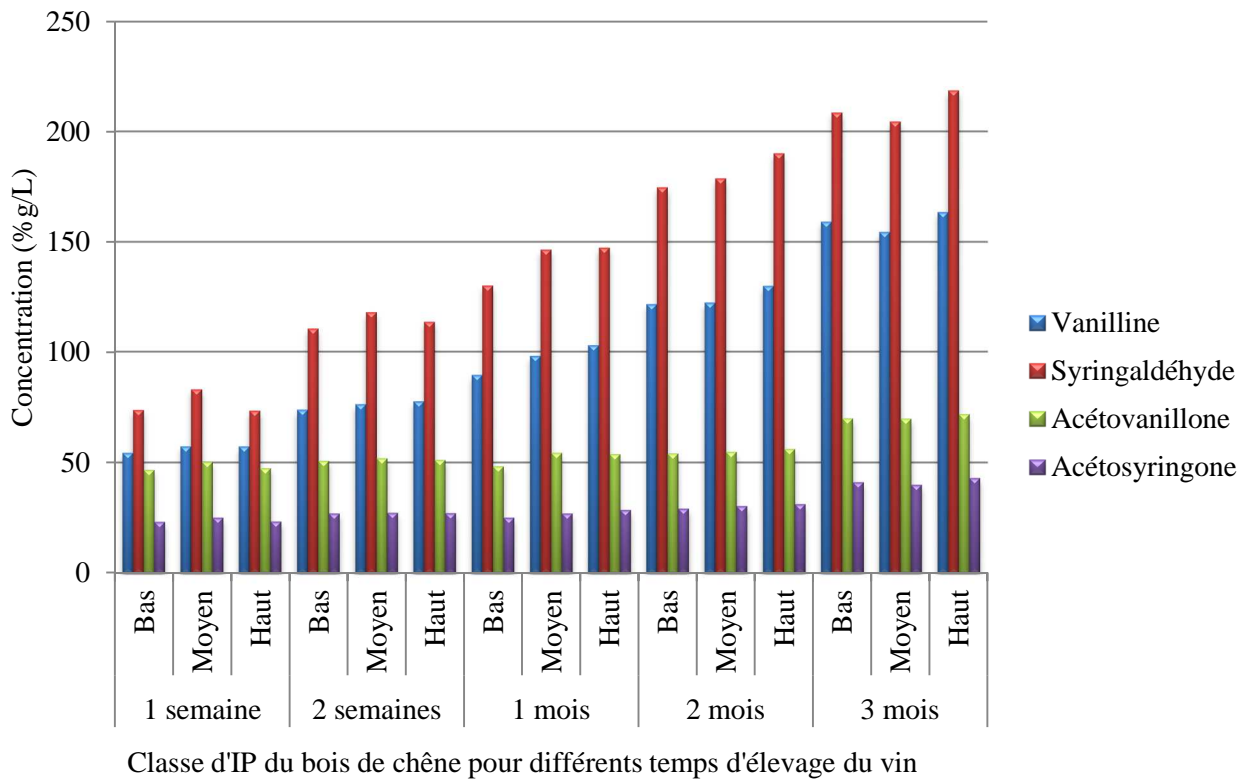


Figure 101. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon 3 classes d'Indice Polyphénolique (IP) du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

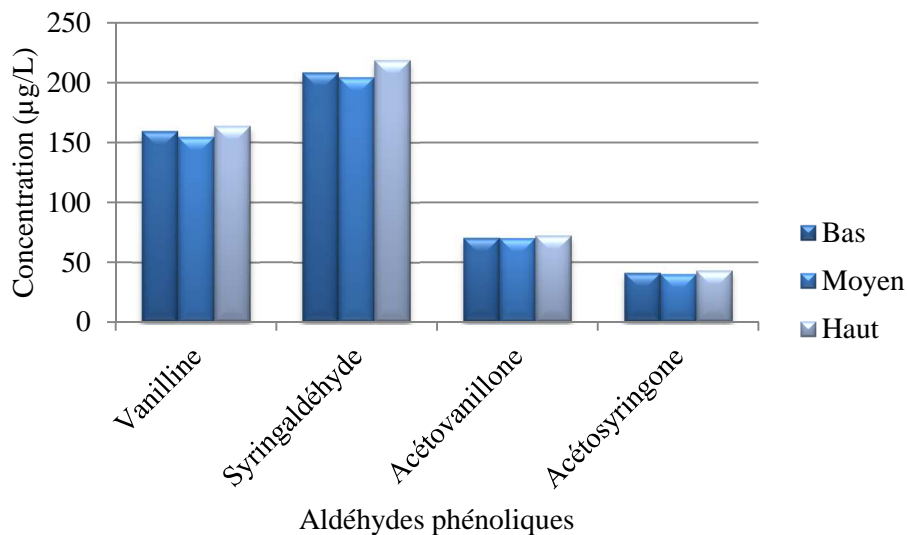


Figure 102. Evolution des teneurs en aldéhydes phénoliques des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique après 3 mois d'élevage

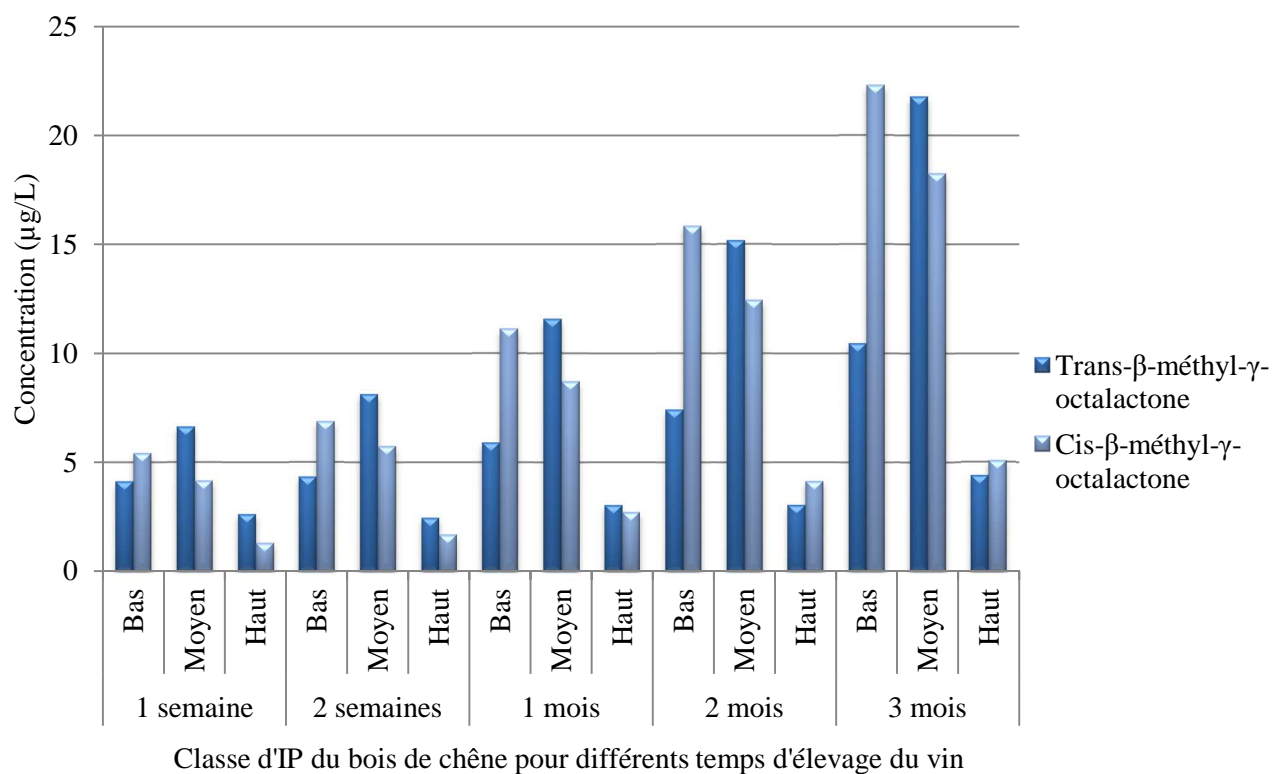


Figure 103. Evolution des teneurs en lactones des vins selon 3 classes d'Indice Polyphénolique (IP) du bois de chêne pour différents temps d'élevage du vin de Merlot

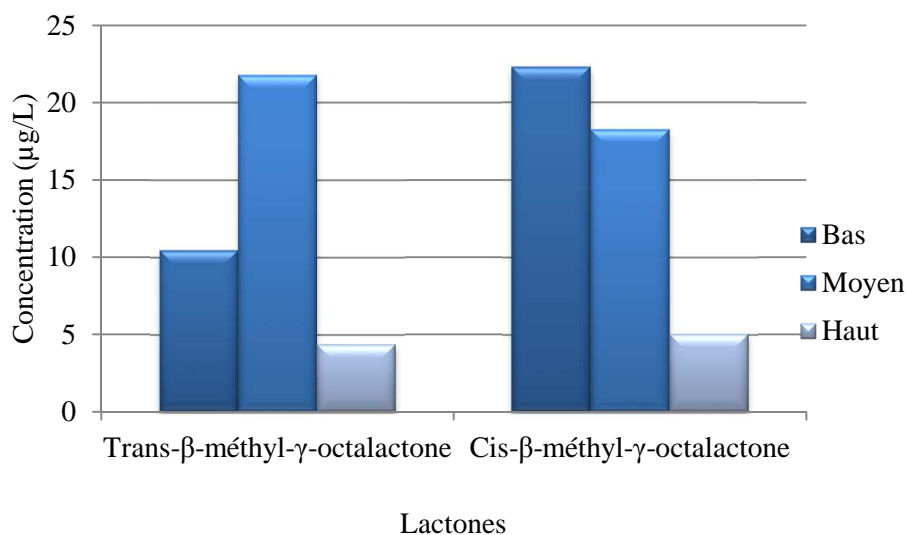


Figure 104. Evolution des teneurs en lactones des vins selon la classe d'Indice Polyphénolique après 3 mois d'élevage

Les composés qui résultent de la dégradation des lignines voient leurs concentrations généralement augmenter avec la classe d'IP. Tous les aldéhydes phénoliques ainsi que le gâïacol et le syringol présentent des teneurs supérieures dans les vins au contact de bois dont les IP sont classés haut (Figure 100 et Figure 102). Les concentrations en eugénol et isoeugénol au contraire ont tendance à diminuer avec la classe d'IP.

La formation des lactones apparaît majoritaire dans les vins au contact de bois classés IP moyen pour la forme *trans*, et pour les IP bas dans le cas de la forme *cis*, qui présente un pouvoir odoriférant plus important grâce à un seuil de perception beaucoup plus bas que celui de la forme *trans*.

## 4.2 CONCLUSION

La deuxième partie de notre étude a concerné l'analyse chimique d'un vin de Merlot élevé au contact de segments de bois de chêne selon différentes modalités. Ce plan d'essai sur vin a permis l'étude de trois différents temps de séchage de bois de chêne différents : 12 mois, 18 mois et 24 mois. Deux facteurs de sélection ont également été pris en compte dans cet essai : le type de grain ainsi que la classe d'Indice Polyphénolique mesurée par Oakscan®.

Les résultats mettent en évidence des teneurs en anthocyanes supérieures de 23% en moyenne dans le vin témoin que dans les vins dits boisés (élevés avec les segments de bois de chêne). Cela impliquerait la présence d'oxygène à l'intérieur des fibres du bois de chêne favorisant des réactions de combinaison des anthocyanes entre elles ou avec des tanins catéchiques voire des ellagitanins. Le DPM du vin témoin apparaît supérieur à celui des vins boisés. La présence de bois de chêne pourrait induire la formation de nouvelles formes de tanins, ce qui impacterait le degré de polymérisation moyen.

Il a été montré que le temps de séchage des bois de chêne ne présentait aucune incidence significative sur les concentrations en anthocyanes, tanins totaux, composés phénoliques, polysaccharides totaux ainsi que sur le DPM. Les teneurs en ellagitanins moléculaires (totaux) du vin présentent cependant une baisse non négligeable de 7.8% entre les modalités de séchage 12 et 24 mois.

En revanche des différences significatives ont été mises en évidence sur les facteurs de sélection. Un lien semble exister entre le type de grain et les teneurs en anthocyanes des vins élevés avec les segments de bois de chêne. Les concentrations en anthocyanes les plus faibles (après 3 mois d'élevage) apparaissent dans les vins élevés au contact de segments de bois de

chêne qui présentent les grains plus grossiers. Il semblerait que l'oxygène, plus présent dans les bois les plus poreux et plus fins, soit plus accessible pour les grains les plus gros.

Le type de grain présente également une incidence sur les concentrations en ellagitanins moléculaires du vin et particulièrement sur les dimères non glycosylés (roburine B et C) et sur la roburine D, dont les teneurs sont significativement plus importantes pour les grains de type blend.

L'IP impacte de façon significative les concentrations en tanins totaux et le DPM. Il est possible que ces résultats soient directement liés avec la méthode de dosage des tanins totaux qui prendrait en compte certains tanins du bois de chêne. Les résultats des dosages d'ellagitanins moléculaires du vin sont corrélés avec les classes d'IP déterminées par Oakscan®, en accord avec les résultats obtenus par Michel<sup>50</sup>. Les concentrations en ellagitanins moléculaires totaux dans les vins élevés avec des bois classés en IP haut apparaissent 2.5 fois plus élevées que celles mesurées dans les vins élevés avec des bois classés en IP bas (+150%).

L'analyse dans le vin des composés aromatiques issus du bois de chêne a permis de mettre en évidence des corrélations entre les composés macromoléculaires du bois de chêne et certains composés aromatiques.

Le furfural apparaît corrélé positivement avec la proportion en hémicelluloses du bois de chêne, tandis que le 5-méthylfurfural est corrélé positivement avec la proportion en cellulose. Il était considéré jusqu'alors que ces deux composés provenaient de la dégradation des polysaccharides et principalement de la dégradation des hémicelluloses. Nos résultats montrent que le furfural, aldéhyde furanique majoritaire proviendrait de la dégradation des hémicelluloses, tandis que le 5-méthylfurfural proviendrait de la dégradation de la cellulose. Ce dernier reste minoritaire de par la structure cristalline de la cellulose qui lui confère une très grande stabilité.

Le temps de séchage du bois de chêne présente une influence sur les concentrations en composés aromatiques retrouvés dans les vins élevés sous bois. Nous avons observé une corrélation positive des aldéhydes furaniques avec des temps de séchage long (18 et 24 mois) et une corrélation positive des aldéhydes phénoliques avec un temps de séchage plus court (12 mois). Ces résultats s'accordent avec ceux mis en évidence par Hale *et al.*<sup>193</sup>.

Concernant l'incidence des facteurs de sélection sur les composés aromatiques du vin issus du bois de chêne, il apparaît que les teneurs en furfural sont supérieures pour des types de grains blend. Les phénols volatils sont en revanche majoritaires dans les vins élevés au contact de bois à grain moyen. Les *Trans* et *Cis*- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -lactones sont en majorité présentes pour des grains

de type fin. Les résultats obtenus sur le type de grain peuvent être imputés aux différences entre les deux espèces de chêne sessile et pédonculé.

L'impact de l'IP sur les concentrations en composés aromatiques montre des corrélations pour les aldéhydes furaniques : le furfural est corrélé de façon positive avec la classe IP haut et le 5-méthylfurfural avec la classe IP bas. Concernant la composition chimique du bois de chêne, aucun effet significatif de l'IP n'a été observé pour les proportions en hémicelluloses. En revanche les bois classés en IP bas présentaient des proportions en cellulose significativement plus élevées, ce qui explique la corrélation entre les concentrations plus élevées en 5-méthylfurfural du vin lors de l'élevage avec des segments de bois classés en IP bas.

A l'exception de l'eugénol et de l'isoeugénol, les composés aromatiques qui proviennent de la dégradation des lignines présentent des concentrations dans les vins qui augmentent avec la classe d'IP des bois de chêne. Cela est en accord avec les corrélations observées lors de l'analyse de la composition chimique du bois, les proportions en lignines apparaissaient supérieures pour les bois à IP hauts.

## **CHAPITRE 5 ETUDE DE L'IMPACT ORGANOLEPTIQUE DES DIFFERENTS FACTEURS D'ETUDE : ANALYSES SENSORIELLES DU VIN**

L'analyse de la composition chimique du bois de chêne ainsi que des vins de l'essai sur Merlot élevé au contact de segments de bois de chêne ont montré qu'il existait des corrélations entre les macromolécules du bois et certains arômes du vin. Dans ce chapitre nous nous intéressons à l'aspect organoleptique des modifications mises en évidence lors de l'étude de la composition chimique des plans d'essais sur bois et sur le vin de Merlot. Pour cela plusieurs dégustations ont été organisées. Elles concernent les perceptions olfactives et gustatives.

### **5.1 EPREUVES SENSORIELLES : INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE DU BOIS DE CHENE UTILISE EN TONNELLERIE SUR LES CARACTERISTIQUES ORGANOLEPTIQUES D'UN VIN DE MERLOT**

#### **5.1.1 EPREUVES DISCRIMINATIVES : TESTS TRIANGULAIRES**

Pour chaque test triangulaire, trois échantillons de 50mL ont été présentés de manière codée aux sujets (NF EN ISO 4120 : 2007). Deux échantillons étaient identiques et le troisième différent, le sujet devait repérer l'échantillon différent. Chaque juge devait noter, pour chaque test, l'échantillon qu'il percevait comme différent et donner une réponse même s'il n'en était pas certain. La composition et l'ordre de présentation des échantillons de chaque triade ont été équilibrés sur le jury. Six présentations étaient possibles suivant la nature du produit répété (A ou B) et la position de l'échantillon unique : AAB, ABA, BAA (poste 1), BBA, BAB, ABB (poste 2)<sup>227</sup>. La fiche de dégustation type présentée aux sujets est fournie en annexe 1.

L'influence du temps de séchage du bois a été évaluée après 3 mois d'élevage à travers 16 tests triangulaires au total, dont les modalités et les résultats sont présentés dans le Tableau 55. Pour chacune des modalités grain/IP du plan d'essai sur vin, les échantillons suivants ont été comparés par le panel de dégustateurs :

- Les vins au contact de bois qui ont séchés 12 et 24 mois (test 1 à 8 du Tableau 55),
- Les vins au contact de bois qui ont séchés 18 et 24 mois (test 9 à 16 du Tableau 55).

Tableau 55. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les caractéristiques organoleptiques d'un vin de Merlot élevé avec des segments de bois de chêne

Test	Grain	IP	Echantillons comparés	Différence observée (seuil de significativité)
1	Blend	Median	12 vs 24 mois de séchage	***
2	Blend	Haut	12 vs 24 mois de séchage	**
3	Fin	Bas	12 vs 24 mois de séchage	**
4	Fin	Median	12 vs 24 mois de séchage	*
5	Fin	Haut	12 vs 24 mois de séchage	**
6	Moyen	Bas	12 vs 24 mois de séchage	*
7	Moyen	Median	12 vs 24 mois de séchage	**
8	Moyen	Haut	12 vs 24 mois de séchage	**
9	Blend	Median	18 vs 24 mois de séchage	-
10	Blend	Haut	18 vs 24 mois de séchage	-
11	Fin	Bas	18 vs 24 mois de séchage	-
12	Fin	Median	18 vs 24 mois de séchage	-
13	Fin	Haut	18 vs 24 mois de séchage	-
14	Moyen	Bas	18 vs 24 mois de séchage	-
15	Moyen	Median	18 vs 24 mois de séchage	-
16	Moyen	Haut	18 vs 24 mois de séchage	**

Seuil de significativité : \*\*\* $p < 0.01$ , \*\* $p < 0.05$ , \* $p < 0.1$ , - absence de différence significative ; IP : Indice polyphénolique ; Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm) ; IP : Bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ )

Le panel a fait la distinction entre les vins élevés au contact de bois de chêne séchés 12 mois et les vins élevés au contact de bois de chêne séchés 24 mois pour chacune des modalités. En revanche la distinction n'est pas observée de manière significative entre les échantillons de vins élevés au contact de bois de chêne séchés 18 mois et les échantillons de vins élevés au contact de bois de chêne séchés 24 mois à l'exception de la modalité grain moyen/IP haut. Sur les trois temps de séchage étudiés, la différence au niveau sensoriel apparaît donc beaucoup plus nette entre des temps de séchage de 12 et 24 mois plutôt qu'entre des temps de séchage de 18 et 24 mois dans nos conditions d'expérimentation.



### 5.1.1.1 EPREUVES DESCRIPTIVES : ETABLISSEMENT DE PROFILS SENSORIELS

Des profils sensoriels ont également été établis après 3 mois d'élevage. Leurs résultats nous permettent d'attribuer l'origine des différences perçues par le panel lors des tests triangulaires à un ou plusieurs descripteurs.

#### ENTRAINEMENT DU PANEL

Deux séances d'entraînement aux descripteurs typiques du caractère boisé des vins rouges ont été organisées au préalable afin d'accorder notre panel de dégustateurs aux descripteurs choisis pour les profils sensoriels. Le panel a été entraîné sur des échelles d'intensité pour certains descripteurs olfactifs (bois frais, grillé/fumé) et gustatifs (astringence, amertume, perception sucrée, rondeur/volume). Les juges ont été invités à évaluer sur des échelles d'intensité de 1 à 7 un vin rouge de Merlot sur les descripteurs listés dans le Tableau 56 ainsi que l'intensité de solutions du même vin de Merlot additionné de composés qui accentuent l'intensité de chacun des descripteurs.

Tableau 56. Composition des solutions utilisées pour l'entraînement du panel de dégustateurs aux descripteurs boisés d'un vin rouge de Merlot





<b>Echantillon</b>	<b>Solution de base</b>	<b>Composé additionné</b>	<b>Descripteur intensifié</b>
1	Vin rouge Merlot	-	-
2	Vin rouge Merlot	Copeaux de bois de chêne français non torréfiés	Bois frais
3	Vin rouge Merlot	Copeaux de bois de chêne français torréfiés (chauffe forte)	Grillé/fumé
4	Vin rouge Merlot	Sulfate d'aluminium (3g/L)	Astringence
5	Vin rouge Merlot	Sulfate de quinine (0,25g/L)	Amertume
6	Vin rouge Merlot	Sucres solubles (3g/L)	Perception sucrée
7	Vin rouge Merlot	Gomme arabique (600mg/L)	Rondeur/volume

Tous les participants ont correctement évalué les solutions qui leur étaient présentées.

## PROFILS SENSORIELS

Une modalité grain/IP a été analysée pour chaque séance de dégustation, soit un poste de dégustation comprenant un verre de vin témoin non boisé, deux verres de vin de même modalité grain/IP mais qui diffèrent par les temps de séchage des bois avec lesquels ils étaient en contact : 12 et 24 mois ou 18 et 24 mois selon les séances (Tableau 57).

Tableau 57. Modalités des séances pour l'établissement de profils sensoriels sur les vins de Merlot élevés au contact de segments de bois de chêne

Séance	Modalité grain/IP	Echantillons présentés	
1	Grain blend/IP moyen		
2	Gain blend/IP haut		
3	Grain fin/IP bas		
4	Grain fin/IP moyen	Modalité 12 mois séchage	Modalité 24 mois séchage
5	Grain fin/IP haut		
6	Grain moyen/IP bas		
7	Grain moyen/IP moyen		
8	Grain moyen/IP haut		
9	Grain blend/IP moyen		
10	Gain blend/IP haut		
11	Grain fin/IP bas		
12	Grain fin/IP moyen	Modalité 18 mois séchage	Modalité 24 mois séchage
13	Grain fin/IP haut		
14	Grain moyen/IP bas		
15	Grain moyen/IP moyen		
16	Grain moyen/IP haut		

Grain : blend (< 1.5 mm), fin (< 2 mm), moyen (< 3 mm) ; IP : Indice polyphénolique : bas ( $\leq 26$ ), moyen (26-38), haut ( $\geq 38$ )

5.1.1.1.1 COMPARAISON DES MODALITES 12 ET 24 MOIS DE SECHAGE

Les valeurs des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées pour les vins élevés avec des morceaux de bois de chêne qui ont séchés 12 mois et 24 mois sont rassemblées dans les Tableau 59 et Tableau 60. Ces tableaux concernent les résultats obtenus pour les séances de profils sensoriel 1 à 8 (Tableau 57) pour les composés et descripteurs relatifs à la composante non volatile des vins.

Pour la modalité 12 mois de séchage (Tableau 59), les descripteurs amertume, qualité tannique et rondeur en bouche présentent des corrélations positives avec le descripteur astringence (respectivement 0.501, 0.573 et 0.526). Aucune corrélation n'est observée entre ces descripteurs et les différentes variables chimiques analysées.

Concernant la perception sucrée, aucune corrélation n'est mise en évidence avec les autres descripteurs, cependant une corrélation négative avec les analyses des anthocyanes est observée (-0.528). Il est possible que cette corrélation soit liée à la relation que nous avons observée dans le paragraphe 4.1.2.2, entre le type de grain et un apport d'oxygène différent qui entrainerait la diminution des anthocyanes dans le cas d'élevage avec des bois aux grains plus grossiers.

De nombreuses corrélations sont mises en évidence pour la modalité 24 mois de séchage en plus de celles observées pour la modalité 12 mois de séchage (Tableau 60). Les corrélations positives des descripteurs amertume, qualité tannique et rondeur en bouche avec l'astringence sont à nouveau observées, avec une corrélation beaucoup plus forte dans le cas de la qualité tannique (0.809). L'évaluation de la qualité tannique est probablement la plus difficile à apprécier par le panel puisqu'elle comprend un subtil équilibre entre divers descripteurs qui traduit in fine les réarrangements moléculaires entre tanins du bois et d'autres composés. Les valeurs des coefficients de Pearson montrent que les descripteurs associés à la qualité tannique par notre panel sont l'amertume, l'astringence et la perception sucrée. Le plus fort coefficient est observé avec le descripteur astringence (0.573 pour la modalité 12 mois de séchage et 0.809 pour la modalité 24 mois de séchage). Cela est lié à l'échelle de notation utilisée par le panel pour l'évaluation de la qualité tannique qui propose une note élevée pour un excès de tanins perçus et une note basse pour l'absence de perception tannique. Le panel semble donc bien évaluer le descripteur qualité tannique dans sa composante astringence.

De la même façon que pour la modalité 12 mois de séchage, la perception sucrée apparaît corrélée négativement avec les analyses d'anthocyanes du vin (0.691) mais également avec les dosages de DPM (-0.551).

Les dosages d'ellagitanins moléculaires totaux montrent pour cette modalité 24 mois de séchage de très fortes corrélations avec les descripteurs astringence et amertume (respectivement 0.787 et 0.683). La matrice des coefficients de corrélation de Pearson (Tableau 58) entre ces descripteurs et chacun des ellagitanins moléculaires montre que cette forte corrélation est observée pour la majorité des ellagitanins. L'amertume est corrélée de façon très positive avec les roburine A, roburine D, castalagine, vescalagine, et roburine B + C. La corrélation est moins forte avec les monomères glycosylés (grandinine et roburine E). L'astringence est corrélée positivement avec tous les ellagitanins moléculaire et de façon particulièrement forte avec les dimères non glycosylés, avec des coefficients de corrélation de 0.958 pour la roburine A et 0.930 pour la roburine D.

Tableau 58. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables ellagitanins moléculaires et les descripteurs astringence et amertume mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc

	Amertume	Astringence	Roburine A	Roburine D	Castalagine	Vescalagine	Roburine B + C	grandinine	Roburine E
Amertume	1,000	0,464	0,607	0,735	0,696	0,690	0,690	0,244	0,192
Astringence	0,464	1,000	0,958	0,930	0,754	0,731	0,748	0,644	0,751
Roburine A	0,607	0,958	1,000	0,958	0,706	0,712	0,724	0,553	0,594
Roburine D	0,735	0,930	0,958	1,000	0,844	0,846	0,813	0,607	0,610
Castalagine	0,696	0,754	0,706	0,844	1,000	0,976	0,767	0,612	0,788
Vescalagine	0,690	0,731	0,712	0,846	0,976	1,000	0,712	0,644	0,726
Roburine B + C	0,690	0,748	0,724	0,813	0,767	0,712	1,000	0,527	0,512
Grandinine	0,244	0,644	0,553	0,607	0,612	0,644	0,527	1,000	0,608
Roburine E	0,192	0,751	0,594	0,610	0,788	0,726	0,512	0,608	1,000

Tableau 59. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 12 mois de séchage naturel sur parc (composante non volatile pour les séances 1 à 8)

	Amertume	Astringence	Perception sucrée	Qualité tannique	Rondeur en bouche	Tanins totaux	Anthocyanes	DPm	Composés phénoliques totaux	Polysacch arides totaux	Ellagitanins totaux
Amertume	1,000	0,501	-0,127	0,337	0,150	0,141	0,101	-0,019	-0,385	-0,088	0,123
Astringence	0,501	1,000	-0,106	0,573	0,526	-0,029	-0,155	-0,169	-0,029	-0,366	0,206
Perception sucrée	-0,127	-0,106	1,000	0,103	0,124	-0,133	-0,528	-0,383	0,009	0,038	0,057
Qualité tannique	0,337	0,573	0,103	1,000	-0,065	-0,054	-0,398	-0,265	-0,003	-0,070	0,034
Rondeur en bouche	0,150	0,526	0,124	-0,065	1,000	0,229	0,060	0,258	-0,385	0,114	0,240
Tanins totaux	0,141	-0,029	-0,133	-0,054	0,229	1,000	-0,155	0,570	-0,171	0,028	0,339
Anthocyanes	0,101	-0,155	-0,528	-0,398	0,060	-0,155	1,000	0,113	-0,358	-0,036	-0,300
DPm	-0,019	-0,169	-0,383	-0,265	0,258	0,570	0,113	1,000	-0,144	0,485	0,396
Composés phénoliques totaux	-0,385	-0,029	0,009	-0,003	-0,385	-0,171	-0,358	-0,144	1,000	-0,329	-0,043
Polysaccharides totaux	-0,088	-0,366	0,038	-0,070	0,114	0,028	-0,036	0,485	-0,329	1,000	-0,040
Ellagitanins totaux	0,123	0,206	0,057	0,034	0,240	0,339	-0,300	0,396	-0,043	-0,040	1,000

Tableau 60. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante non volatile pour les séances 1 à 8)

	Amertume	Astringence	Perception sucrée	Qualité tannique	Rondeur en bouche	Tanins totaux	Anthocyanes totales	DPm	Composés phénoliques totaux	Polysaccharides totaux	Ellagitanins totaux
Amertume	1,000	0,464	-0,232	0,508	-0,164	0,266	-0,246	0,204	-0,201	-0,112	0,683
Astringence	0,464	1,000	0,464	0,809	0,500	-0,037	-0,618	-0,273	0,154	-0,332	0,787
Perception sucrée	-0,232	0,464	1,000	0,414	0,370	-0,304	-0,691	-0,551	0,599	-0,063	-0,009
Qualité tannique	0,508	0,809	0,414	1,000	0,130	0,145	-0,615	-0,507	-0,088	-0,493	0,433
Rondeur en bouche	-0,164	0,500	0,370	0,130	1,000	0,130	-0,187	0,308	0,203	0,437	0,428
Tanins totaux	0,266	-0,037	-0,304	0,145	0,130	1,000	-0,222	0,457	-0,156	0,249	0,116
Anthocyanes	-0,246	-0,618	-0,691	-0,615	-0,187	-0,222	1,000	0,381	-0,615	0,286	-0,349
DPm	0,204	-0,273	-0,551	-0,507	0,308	0,457	0,381	1,000	-0,191	0,718	0,266
Composés phénoliques totaux	-0,201	0,154	0,599	-0,088	0,203	-0,156	-0,615	-0,191	1,000	0,101	0,031
Polysaccharides totaux	-0,112	-0,332	-0,063	-0,493	0,437	0,249	0,286	0,718	0,101	1,000	-0,089
Ellagitanins totaux	0,683	0,787	-0,009	0,433	0,428	0,116	-0,349	0,266	0,031	-0,089	1,000

#### *5.1.1.1.1.1 Comparaison des modalités 18 et 24 mois de séchage*

Les tests triangulaires n'ont pas mis en évidence de différences significatives entre les vins élevés au contact de morceaux de bois qui ont séchés 18 et 24 mois. Les profils sensoriels ont tout de même été établis pour ces modalités dans les séances 9 à 16 (Tableau 57). Les matrices de corrélation des coefficients de Pearson relatives à ces modalités sont présentées dans les Tableau 61 et Tableau 62.

Tableau 61. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 18 mois de séchage naturel sur parc (composante non volatile pour les séances 9 à 16)

	Amertume	Astringence	Perception sucrée	Qualité tannique	Rondeur en bouche	Tanins totaux	Anthocyanes	Composés phénoliques totaux	Polysaccharides totaux
Amertume	1,000	0,191	0,752	0,148	-0,050	0,064	-0,792	0,645	-0,066
Astringence	0,191	1,000	0,375	0,808	0,252	0,429	-0,534	-0,023	-0,194
Perception sucrée	0,752	0,375	1,000	0,327	0,224	0,178	-0,688	0,238	-0,255
Qualité tannique	0,148	0,808	0,327	1,000	0,576	-0,046	-0,363	-0,027	-0,490
Rondeur en bouche	-0,050	0,252	0,224	0,576	1,000	-0,039	0,163	-0,339	-0,239
Tanins totaux	0,064	0,429	0,178	-0,046	-0,039	1,000	-0,223	-0,073	0,119
Anthocyanes	-0,792	-0,534	-0,688	-0,363	0,163	-0,223	1,000	-0,645	0,152
Composés phénoliques totaux	0,645	-0,023	0,238	-0,027	-0,339	-0,073	-0,645	1,000	-0,283
Polysaccharides totaux	-0,066	-0,194	-0,255	-0,490	-0,239	0,119	0,152	-0,283	1,000



Tableau 62. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante non volatile pour les séances 9 à 16)

	Amertume	Astringence	Perception sucrée	Qualité tannique	Rondeur en bouche	Tanins totaux	Anthocyanes	DPm	Composés phénoliques totaux	Polysaccharides totaux	Ellagitanins totaux
Amertume	1,000	0,887	0,135	0,731	0,107	-0,131	-0,695	-0,401	0,185	-0,297	0,494
Astringence	0,887	1,000	0,292	0,875	0,126	-0,156	-0,706	-0,410	0,390	-0,291	0,390
Perception sucrée	0,135	0,292	1,000	0,561	0,634	-0,016	-0,285	-0,156	0,189	-0,508	0,632
Qualité tannique	0,731	0,875	0,561	1,000	0,123	-0,137	-0,600	-0,104	0,461	-0,176	0,686
Rondeur en bouche	0,107	0,126	0,634	0,123	1,000	0,280	-0,405	-0,350	0,037	-0,371	0,306
Tanins totaux	-0,131	-0,156	-0,016	-0,137	0,280	1,000	-0,222	0,457	-0,156	0,249	0,116
Anthocyanes	-0,695	-0,706	-0,285	-0,600	-0,405	-0,222	1,000	0,381	-0,615	0,286	-0,349
DPm	-0,401	-0,410	-0,156	-0,104	-0,350	0,457	0,381	1,000	-0,191	0,718	0,266
Composés phénoliques totaux	0,185	0,390	0,189	0,461	0,037	-0,156	-0,615	-0,191	1,000	0,101	0,031
Polysaccharides totaux	-0,297	-0,291	-0,508	-0,176	-0,371	0,249	0,286	0,718	0,101	1,000	-0,089
Ellagitanins totaux	0,494	0,390	0,632	0,686	0,306	0,116	-0,349	0,266	0,031	-0,089	1,000

L'analyse statistique des résultats sur la composante non volatile des vins montre que le panel de dégustateurs ne perçoit pas de différence significative entre les vins élevés au contact de morceaux de bois de chêne séchés 12 mois ou 24 mois pour les descripteurs relatifs à la perception en bouche : amertume, astringence, perception sucrée, rondeur en bouche et qualité tannique (Tableau 63 et Figure 105).

Tableau 63. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur la perception des paramètres gustatifs non volatils des vins (Merlot) élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 12 ou 24 mois sur parc

Modalité de séchage des bois de l'élevage	Amertume	Astringence	Perception sucrée	Rondeur en bouche	Qualité tannique
<b>Témoin non boisé</b>	1,9 ± 0,25 a	2,07 ± 0,18 a	2,05 ± 0,26 a	2,4 ± 0,24 a	2,02 ± 0,12 a
<b>12 mois</b>	2,10 ± 0,24 a	2,80 ± 0,31 b	2,51 ± 0,3 a	2,59 ± 0,22 a	2,97 ± 0,27 b
<b>24 mois</b>	2,21 ± 0,25 a	2,87 ± 0,12 b	2,49 ± 0,26 a	2,70 ± 0,24 a	2,84 ± 0,14 b

ANOVA facteur temps de séchage; valeur moyenne des n échantillons ± écart type ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ )

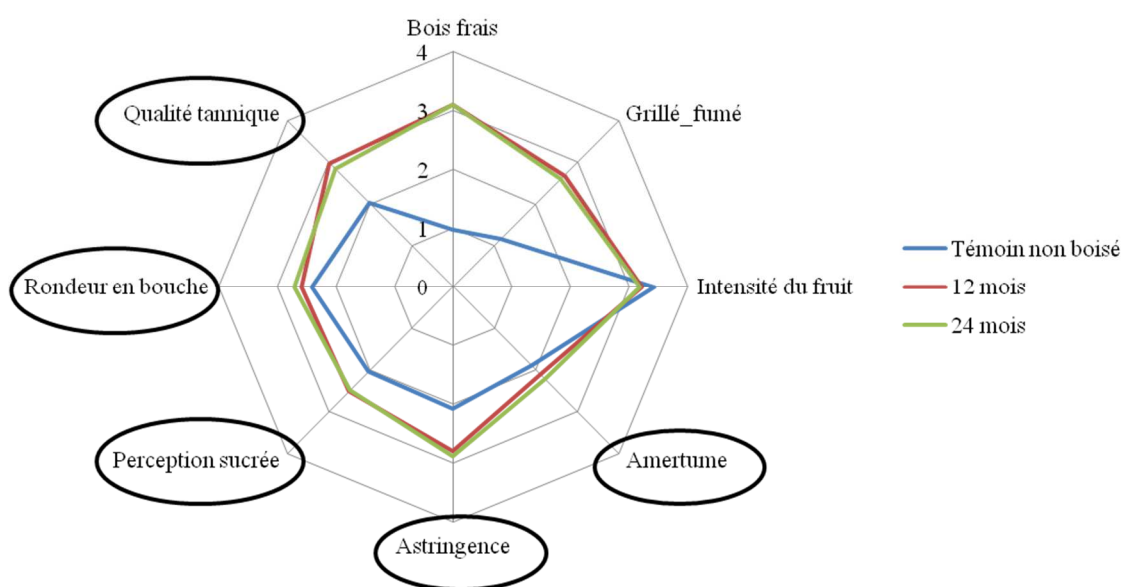


Figure 105. Impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne sur la perception gustative des composés non volatils des vins élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 12 ou 24 mois sur parc

Tableau 64. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur la perception gustative des composés non volatils des vins élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 18 ou 24 mois sur parc

Modalité de séchage des bois de l'élevage	Amerume	Astringence	Perception sucrée	Rondeur en bouche	Qualité tannique
<b>Témoin non boisé</b>	1,9 ± 0,25 <b>a</b>	2,07 ± 0,18 <b>a</b>	2,05 ± 0,26 <b>a</b>	2,4 ± 0,24 <b>a</b>	2,02 ± 0,12 <b>a</b>
<b>18 mois</b>	2,22 ± 0,21 <b>a</b>	2,71 ± 0,18 <b>b</b>	2,49 ± 0,14 <b>a</b>	2,76 ± 0,23 <b>a</b>	2,90 ± 0,21 <b>b</b>
<b>24 mois</b>	2,48 ± 0,11 <b>a</b>	2,85 ± 0,15 <b>b</b>	2,27 ± 0,16 <b>a</b>	2,53 ± 0,13 <b>a</b>	3,00 ± 0,25 <b>b</b>

ANOVA facteur temps de séchage; valeur moyenne des n échantillons ± écart type ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ )

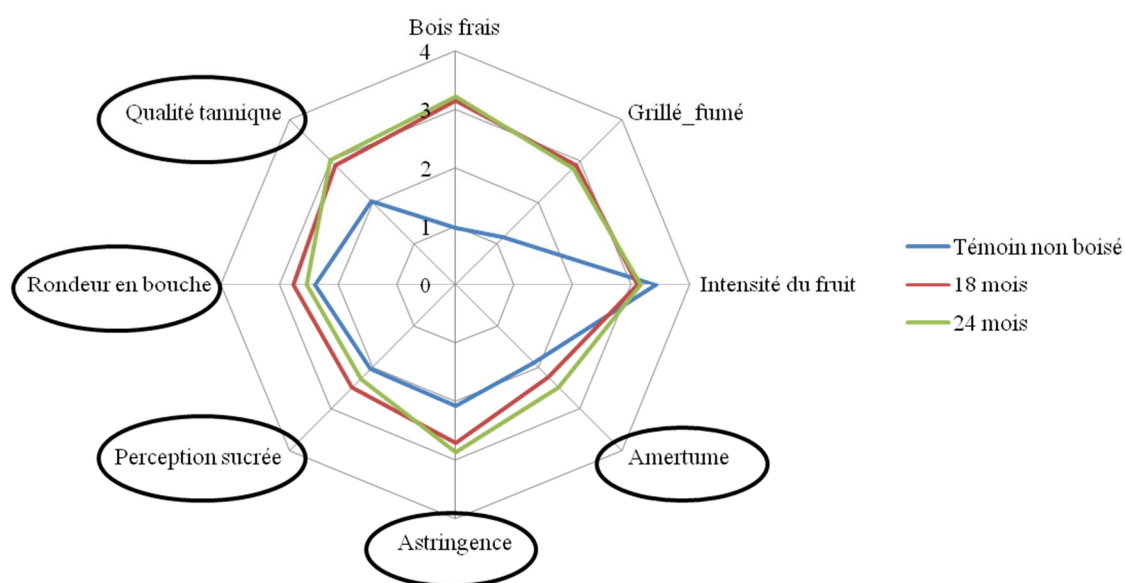


Figure 106. Impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne sur la perception gustative non volatile des vins élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 18 ou 24 mois sur parc

5.1.1.1.1.2 COMPARAISON DES MODALITES 12 ET 24 MOIS DE SECHAGE

L'analyse de la composante volatile des vins a été effectuée par l'établissement des matrices de corrélation des coefficients de Pearson dans le Tableau 71 pour la modalité 12 mois de séchage et dans le Tableau 72 pour la modalité 24 mois de séchage. Ces résultats concernent les séances 1 à 8 (décrites dans le Tableau 57).

Les résultats obtenus pour les modalités 12 et 24 mois de séchage sont relativement similaires.

Les descripteurs relatifs à l'odeur boisée des vins, bois frais et grillé/fumé apparaissent fortement corrélés avec des coefficients de corrélation de Pearson de 0.917 pour la modalité 12 mois de séchage et 0.733 pour la modalité 3 mois de séchage.

L'intensité du fruit en revanche est corrélée négativement avec ces deux descripteurs, particulièrement dans la modalité 24 mois de séchage. Les coefficients obtenus sont de -0.319 et -0.214 avec les descripteurs respectifs bois frais et grillé fumé pour la modalité 12 mois de séchage et -0.466 et -0.601 pour la modalité 24 mois de séchage. Le panel a donc fait une distinction entre les arômes typiques boisés et les arômes fruités du vin rouge. Ces résultats sont en accord avec les travaux réalisés par Atanasova *et al.*, qui mettent en évidence un effet masquant des arômes boisés sur les notes fruitées du vin rouge<sup>228</sup>. Cet effet apparaît de façon plus importante dans la modalité 24 mois de séchage (la valeur absolue du coefficient de corrélation est augmentée de 14.7 et 38.7% pour la modalité 24 mois entre l'intensité du fruit et les descripteurs respectifs bois frais et grillé/fumé par rapport à la modalité 12 mois de séchage).

Les corrélations entre les analyses chimiques de la plupart des composés volatils (aldéhydes furaniques, phénols volatils, aldéhydes phénoliques) et des descripteurs bois frais et grillé/fumé sont toutes fortement positives, ce qui ne nous permet pas d'associer ces descripteurs à un ou plusieurs composés chimiques volatils analysés dans les vins. La complexité aromatique boisée des vins présentés au panel n'a pas permis de différencier pour le boisé, les notes bois frais de grillé/fumé.

Les *trans*- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone et *cis*- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone en revanche ne présentent pas de corrélations avec les descripteurs étudiés.

Tableau 65. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 12 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile pour les séances 1 à 8)

	Bois frais	Grillé_fumé	Intensité du fruit	Furfural	5-méthylfurfural	Gaïacol	Syringol	4-Allylsyringol	Eugénol	Isoeugénol	Vanilline	Syringaldéhyde	Acétovanillone	Acétoxyringone	Trans- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone	Cis- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone
<b>Bois frais</b>	1,000	0,917	-0,319	0,903	0,866	0,857	0,883	0,940	0,888	0,920	0,916	0,862	0,474	0,929	0,258	0,294
<b>Grillé_fumé</b>	0,917	1,000	-0,214	0,844	0,874	0,813	0,809	0,946	0,869	0,936	0,910	0,836	0,452	0,879	0,440	0,315
<b>Intensité du fruit</b>	-0,319	-0,214	1,000	-0,430	0,077	-0,413	-0,554	-0,231	-0,192	-0,031	-0,304	-0,359	-0,273	-0,359	0,398	0,602
<b>Furfural</b>	0,903	0,844	-0,430	1,000	0,768	0,950	0,956	0,850	0,766	0,808	0,944	0,944	0,565	0,920	0,346	0,222
<b>5-méthylfurfural</b>	0,866	0,874	0,077	0,768	1,000	0,749	0,700	0,897	0,785	0,949	0,827	0,779	0,433	0,829	0,436	0,404
<b>Gaïacol</b>	0,857	0,813	-0,413	0,950	0,749	1,000	0,978	0,867	0,802	0,827	0,902	0,931	0,763	0,960	0,312	0,195
<b>Syringol</b>	0,883	0,809	-0,554	0,956	0,700	0,978	1,000	0,849	0,795	0,778	0,902	0,925	0,676	0,949	0,175	0,097
<b>4-Allylsyringol</b>	0,940	0,946	-0,231	0,850	0,897	0,867	0,849	1,000	0,945	0,966	0,851	0,797	0,566	0,912	0,433	0,329
<b>Eugénol</b>	0,888	0,869	-0,192	0,766	0,785	0,802	0,795	0,945	1,000	0,894	0,743	0,671	0,476	0,825	0,439	0,491
<b>Isoeugénol</b>	0,920	0,936	-0,031	0,808	0,949	0,827	0,778	0,966	0,894	1,000	0,870	0,812	0,576	0,906	0,468	0,431
<b>Vanilline</b>	0,916	0,910	-0,304	0,944	0,827	0,902	0,902	0,851	0,743	0,870	1,000	0,981	0,565	0,944	0,288	0,228
<b>Syringaldéhyde</b>	0,862	0,836	-0,359	0,944	0,779	0,931	0,925	0,797	0,671	0,812	0,981	1,000	0,656	0,948	0,213	0,126
<b>Acétovanillone</b>	0,474	0,452	-0,273	0,565	0,433	0,763	0,676	0,566	0,476	0,576	0,565	0,656	1,000	0,741	0,142	-0,038
<b>Acétoxyringone</b>	0,929	0,879	-0,359	0,920	0,829	0,960	0,949	0,912	0,825	0,906	0,944	0,948	0,741	1,000	0,219	0,171
<b>Trans-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,258	0,440	0,398	0,346	0,436	0,312	0,175	0,433	0,439	0,468	0,288	0,213	0,142	0,219	1,000	0,715
<b>Cis-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,294	0,315	0,602	0,222	0,404	0,195	0,097	0,329	0,491	0,431	0,228	0,126	-0,038	0,171	0,715	1,000

Tableau 66. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile pour les séances 1 à 8)

	Bois frais	Grillé_fumé	Intensité du fruit	Furfural	5-méthylfurfural	Gaiacol	Syringol	4-Allylsyringol	Eugénol	Isoeugénol	Vanilline	Syringaldéhyde	Acétovanillone	Acétosyringone	<i>Trans</i> - $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone	<i>Cis</i> - $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone
<b>Bois frais</b>	1,000	0,733	-0,466	0,789	0,963	0,726	0,828	0,946	0,885	0,968	0,903	0,918	0,688	0,885	0,337	0,388
<b>Grillé_fumé</b>	0,733	1,000	-0,601	0,743	0,770	0,670	0,608	0,729	0,555	0,734	0,703	0,698	0,533	0,701	0,023	-0,073
<b>Intensité du fruit</b>	-0,466	-0,601	1,000	-0,529	-0,414	-0,662	-0,627	-0,556	-0,356	-0,419	-0,581	-0,547	-0,625	-0,640	0,118	0,482
<b>Furfural</b>	0,789	0,743	-0,529	1,000	0,870	0,893	0,902	0,833	0,640	0,803	0,866	0,904	0,636	0,796	0,289	0,161
<b>5-méthylfurfural</b>	0,963	0,770	-0,414	0,870	1,000	0,720	0,803	0,906	0,808	0,967	0,883	0,939	0,581	0,806	0,323	0,421
<b>Gaiacol</b>	0,726	0,670	-0,662	0,893	0,720	1,000	0,958	0,871	0,686	0,728	0,834	0,800	0,890	0,915	0,433	-0,072
<b>Syringol</b>	0,828	0,608	-0,627	0,902	0,803	0,958	1,000	0,922	0,794	0,804	0,887	0,873	0,858	0,941	0,428	0,135
<b>4-Allylsyringol</b>	0,946	0,729	-0,556	0,833	0,906	0,871	0,922	1,000	0,930	0,940	0,877	0,869	0,853	0,966	0,499	0,273
<b>Eugénol</b>	0,885	0,555	-0,356	0,640	0,808	0,686	0,794	0,930	1,000	0,875	0,709	0,694	0,759	0,868	0,588	0,501
<b>Isoeugénol</b>	0,968	0,734	-0,419	0,803	0,967	0,728	0,804	0,940	0,875	1,000	0,892	0,904	0,651	0,838	0,486	0,433
<b>Vanilline</b>	0,903	0,703	-0,581	0,866	0,883	0,834	0,887	0,877	0,709	0,892	1,000	0,971	0,691	0,862	0,307	0,166
<b>Syringaldéhyde</b>	0,918	0,698	-0,547	0,904	0,939	0,800	0,873	0,869	0,694	0,904	0,971	1,000	0,626	0,824	0,253	0,235
<b>Acétovanillone</b>	0,688	0,533	-0,625	0,636	0,581	0,890	0,858	0,853	0,759	0,651	0,691	0,626	1,000	0,937	0,494	-0,111
<b>Acétosyringone</b>	0,885	0,701	-0,640	0,796	0,806	0,915	0,941	0,966	0,868	0,838	0,862	0,824	0,937	1,000	0,413	0,082
<b><i>Trans</i>-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,337	0,023	0,118	0,289	0,323	0,433	0,428	0,499	0,588	0,486	0,307	0,253	0,494	0,413	1,000	0,451
<b><i>Cis</i>-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,388	-0,073	0,482	0,161	0,421	-0,072	0,135	0,273	0,501	0,433	0,166	0,235	-0,111	0,082	0,451	1,000

#### *5.1.1.1.2.1 Comparaison des modalités 18 et 24 mois de séchage*

Les tests triangulaires n'ont pas mis en évidence de différences significatives entre les vins élevés au contact de morceaux de bois qui ont séchés 18 et 24 mois. Les profils sensoriels ont tout de même été établis pour ces modalités dans les séances 9 à 16 (Tableau 57). Les matrices de corrélation des coefficients de Pearson relatives à ces modalités sont présentées dans les Tableau 67 et Tableau 68.

Tableau 67. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 18 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile pour les séances 9 à 16)

	Bois frais	Grillé_fumé	Intensité du fruit	Furfural	5-méthylfurfural	Gaïacol	Syringol	4-Allylsyringol	Eugénol	Isoeugénol	Vanilline	Syringaldéhyde	Acétovanillone	Acétoxyringone	Trans- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone	Cis- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone
<b>Bois frais</b>	1,000	0,841	-0,435	0,794	0,873	0,871	0,795	0,918	0,933	0,939	0,886	0,903	0,531	0,800	0,529	0,553
<b>Grillé_fumé</b>	0,841	1,000	-0,513	0,968	0,905	0,935	0,871	0,866	0,785	0,872	0,902	0,867	0,628	0,830	0,388	0,299
<b>Intensité du fruit</b>	-0,435	-0,513	1,000	-0,473	-0,524	-0,473	-0,414	-0,579	-0,617	-0,405	-0,248	-0,212	-0,197	-0,471	-0,468	-0,443
<b>Furfural</b>	0,794	0,968	-0,473	1,000	0,852	0,964	0,930	0,846	0,722	0,813	0,883	0,827	0,729	0,870	0,293	0,167
<b>5-méthylfurfural</b>	0,873	0,905	-0,524	0,852	1,000	0,886	0,801	0,918	0,877	0,956	0,888	0,846	0,662	0,868	0,325	0,366
<b>Gaïacol</b>	0,871	0,935	-0,473	0,964	0,886	1,000	0,981	0,926	0,832	0,855	0,920	0,868	0,813	0,951	0,235	0,187
<b>Syringol</b>	0,795	0,871	-0,414	0,930	0,801	0,981	1,000	0,870	0,755	0,751	0,880	0,812	0,884	0,953	0,106	0,059
<b>4-Allylsyringol</b>	0,918	0,866	-0,579	0,846	0,918	0,926	0,870	1,000	0,951	0,923	0,883	0,877	0,690	0,934	0,380	0,295
<b>Eugénol</b>	0,933	0,785	-0,617	0,722	0,877	0,832	0,755	0,951	1,000	0,896	0,774	0,787	0,527	0,812	0,427	0,506
<b>Isoeugénol</b>	0,939	0,872	-0,405	0,813	0,956	0,855	0,751	0,923	0,896	1,000	0,911	0,919	0,553	0,813	0,460	0,432
<b>Vanilline</b>	0,886	0,902	-0,248	0,883	0,888	0,920	0,880	0,883	0,774	0,911	1,000	0,981	0,738	0,889	0,308	0,192
<b>Syringaldéhyde</b>	0,903	0,867	-0,212	0,827	0,846	0,868	0,812	0,877	0,787	0,919	0,981	1,000	0,625	0,828	0,404	0,237
<b>Acétovanillone</b>	0,531	0,628	-0,197	0,729	0,662	0,813	0,884	0,690	0,527	0,553	0,738	0,625	1,000	0,897	-0,281	-0,274
<b>Acétoxyringone</b>	0,800	0,830	-0,471	0,870	0,868	0,951	0,953	0,934	0,812	0,813	0,889	0,828	0,897	1,000	0,125	0,041
<b>Trans-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,529	0,388	-0,468	0,293	0,325	0,235	0,106	0,380	0,427	0,460	0,308	0,404	-0,281	0,125	1,000	0,728
<b>Cis-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,553	0,299	-0,443	0,167	0,366	0,187	0,059	0,295	0,506	0,432	0,192	0,237	-0,274	0,041	0,728	1,000



Tableau 68. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile pour les séances 9 à 16)

	Bois frais	Grillé_fumé	Intensité du fruit	Furfural	5-méthylfurfural	Gaïacol	Syringol	4-Allylsyringol	Eugénol	Isoeugénol	Vanilline	Syringaldéhyde	Acétovanillone	Acétosyringone	Trans-β-méthyl-γ-octalactone	Cis-β-méthyl-γ-octalactone
<b>Bois frais</b>	1,000	0,725	-0,168	0,836	0,904	0,757	0,871	0,867	0,741	0,895	0,970	0,975	0,622	0,827	0,251	0,288
<b>Grillé_fumé</b>	0,725	1,000	-0,472	0,934	0,801	0,825	0,810	0,772	0,631	0,785	0,784	0,790	0,544	0,691	0,501	0,289
<b>Intensité du fruit</b>	-0,168	-0,472	1,000	-0,499	-0,495	-0,494	-0,418	-0,540	-0,493	-0,444	-0,195	-0,307	-0,503	-0,482	-0,355	-0,108
<b>Furfural</b>	0,836	0,934	-0,499	1,000	0,870	0,893	0,902	0,833	0,640	0,803	0,866	0,904	0,636	0,796	0,289	0,161
<b>5-méthylfurfural</b>	0,904	0,801	-0,495	0,870	1,000	0,720	0,803	0,906	0,808	0,967	0,883	0,939	0,581	0,806	0,323	0,421
<b>Gaïacol</b>	0,757	0,825	-0,494	0,893	0,720	1,000	0,958	0,871	0,686	0,728	0,834	0,800	0,890	0,915	0,433	-0,072
<b>Syringol</b>	0,871	0,810	-0,418	0,902	0,803	0,958	1,000	0,922	0,794	0,804	0,887	0,873	0,858	0,941	0,428	0,135
<b>4-Allylsyringol</b>	0,867	0,772	-0,540	0,833	0,906	0,871	0,922	1,000	0,930	0,940	0,877	0,869	0,853	0,966	0,499	0,273
<b>Eugénol</b>	0,741	0,631	-0,493	0,640	0,808	0,686	0,794	0,930	1,000	0,875	0,709	0,694	0,759	0,868	0,588	0,501
<b>Isoeugénol</b>	0,895	0,785	-0,444	0,803	0,967	0,728	0,804	0,940	0,875	1,000	0,892	0,904	0,651	0,838	0,486	0,433
<b>Vanilline</b>	0,970	0,784	-0,195	0,866	0,883	0,834	0,887	0,877	0,709	0,892	1,000	0,971	0,691	0,862	0,307	0,166
<b>Syringaldéhyde</b>	0,975	0,790	-0,307	0,904	0,939	0,800	0,873	0,869	0,694	0,904	0,971	1,000	0,626	0,824	0,253	0,235
<b>Acétovanillone</b>	0,622	0,544	-0,503	0,636	0,581	0,890	0,858	0,853	0,759	0,651	0,691	0,626	1,000	0,937	0,494	-0,111
<b>Acétosyringone</b>	0,827	0,691	-0,482	0,796	0,806	0,915	0,941	0,966	0,868	0,838	0,862	0,824	0,937	1,000	0,413	0,082
<b>Trans-β-méthyl-γ-octalactone</b>	0,251	0,501	-0,355	0,289	0,323	0,433	0,428	0,499	0,588	0,486	0,307	0,253	0,494	0,413	1,000	0,451
<b>Cis-β-méthyl-γ-octalactone</b>	0,288	0,289	-0,108	0,161	0,421	-0,072	0,135	0,273	0,501	0,433	0,166	0,235	-0,111	0,082	0,451	1,000

Malgré les différences perçues par le panel lors des tests triangulaires entre les modalités 12 et 24 mois, l'analyse statistique des résultats sur la composante volatile des vins montre que le panel de dégustateurs ne perçoit pas de différence significative entre les vins élevés au contact de morceaux de bois de chêne séchés 12 mois ou 24 mois pour les descripteurs bois frais, grillé/fumé et intensité du fruit (Tableau 69 et Figure 107).

Tableau 69. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur la perception olfactive des composés volatils des vins (Merlot) élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 12 ou 24 mois sur parc

Modalité de séchage des bois de l'élevage	Intensité du fruit	Bois frais	grillé/fumé
<b>Témoin non boisé</b>	3,42 ± 0,11 a	0,97 ± 0,12 a	1,15 ± 0,15 a
<b>12 mois</b>	3,22 ± 0,27 a	3,09 ± 0,18 b	2,68 ± 0,17 b
<b>24 mois</b>	3,18 ± 0,14 a	3,09 ± 0,26 b	2,60 ± 0,45 b

ANOVA facteur temps de séchage; valeur moyenne des n échantillons ± écart type ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ )

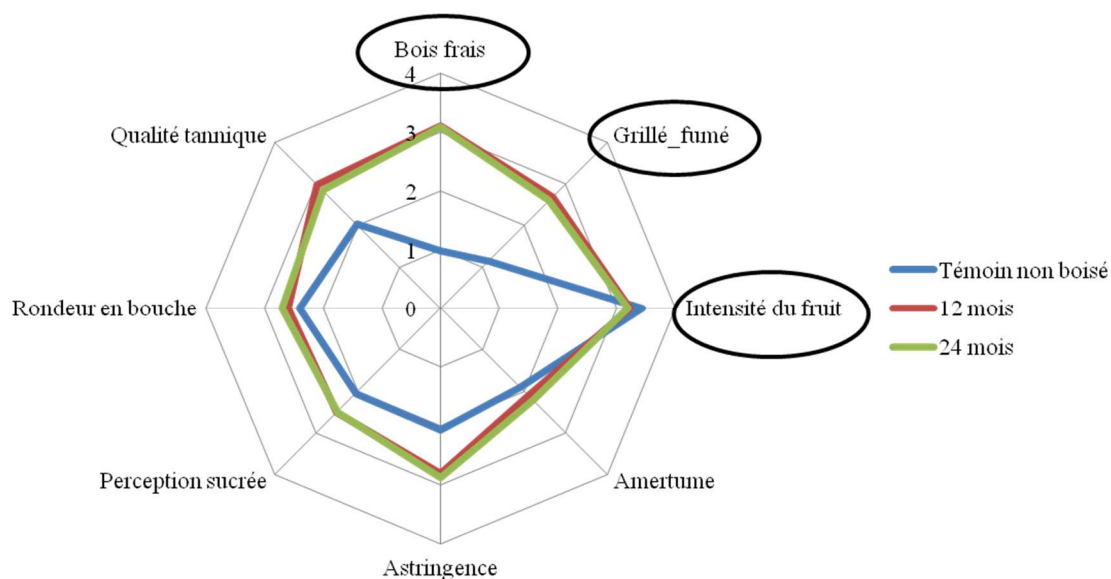


Figure 107. Impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne sur la perception aromatique volatile des vins de Merlot élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 12 ou 24 mois sur parc

Les résultats des statistiques de la comparaison entre les modalités 18 et 24 mois (séances de dégustation 9 à 16) ne montrent aucune différence significative perçue par le panel pour les descripteurs bois frais, grillé/fumé et intensité du fruit (Tableau 70 et Figure 108). Cela confirme les résultats obtenus lors des tests triangulaires effectués pour ces mêmes modalités.

Tableau 70. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur la perception olfactive des composés volatils des vins (Merlot) élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 18 ou 24 mois sur parc

Modalité de séchage des bois de l'élevage	Intensité du fruit	Bois frais	grillé/fumé
Témoin non boisé	3,42 ± 0,11 a	0,97 ± 0,12 a	1,15 ± 0,15 a
12 mois	3,11 ± 0,25 a	3,14 ± 0,27 b	2,90 ± 0,26 b
24 mois	3,16 ± 0,29 a	3,22 ± 0,21 b	2,82 ± 0,38 b

ANOVA facteur temps de séchage; valeur moyenne des n échantillons ± écart type ; a, b, c pour chaque colonne indiquent les différences significatives entre les groupes de moyennes ( $p \leq 0,05$ )

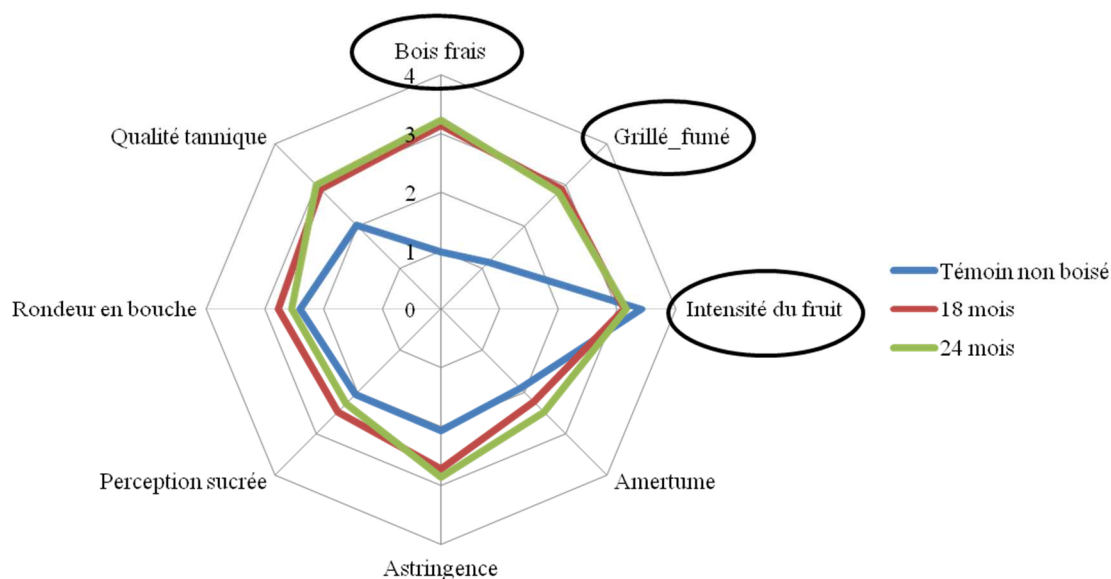


Figure 108. Impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne sur la perception aromatique volatile des vins de Merlot élevés au contact de segments de bois qui ont séchés 18 ou 24 mois sur parc

Tableau 71. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 12 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile)

	Bois frais	Grillé_fumé	Intensité du fruit	Furfural	5-méthylfurfural	Gaïacol	Syringol	4-Allylsyringol	Eugénol	Isocugénol	Vanilline	Syringaldéhyde	Acétovanillone	Acétosyringone	Trans- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone	Cis- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone
<b>Bois frais</b>	1,000	0,917	-0,319	0,903	0,866	0,857	0,883	0,940	0,888	0,920	0,916	0,862	0,474	0,929	0,258	0,294
<b>Grillé_fumé</b>	0,917	1,000	-0,214	0,844	0,874	0,813	0,809	0,946	0,869	0,936	0,910	0,836	0,452	0,879	0,440	0,315
<b>Intensité du fruit</b>	-0,319	-0,214	1,000	-0,430	0,077	-0,413	-0,554	-0,231	-0,192	-0,031	-0,304	-0,359	-0,273	-0,359	0,398	0,602
<b>Furfural</b>	0,903	0,844	-0,430	1,000	0,768	0,950	0,956	0,850	0,766	0,808	0,944	0,944	0,565	0,920	0,346	0,222
<b>5-méthylfurfural</b>	0,866	0,874	0,077	0,768	1,000	0,749	0,700	0,897	0,785	0,949	0,827	0,779	0,433	0,829	0,436	0,404
<b>Gaïacol</b>	0,857	0,813	-0,413	0,950	0,749	1,000	0,978	0,867	0,802	0,827	0,902	0,931	0,763	0,960	0,312	0,195
<b>Syringol</b>	0,883	0,809	-0,554	0,956	0,700	0,978	1,000	0,849	0,795	0,778	0,902	0,925	0,676	0,949	0,175	0,097
<b>4-Allylsyringol</b>	0,940	0,946	-0,231	0,850	0,897	0,867	0,849	1,000	0,945	0,966	0,851	0,797	0,566	0,912	0,433	0,329
<b>Eugénol</b>	0,888	0,869	-0,192	0,766	0,785	0,802	0,795	0,945	1,000	0,894	0,743	0,671	0,476	0,825	0,439	0,491
<b>Isocugénol</b>	0,920	0,936	-0,031	0,808	0,949	0,827	0,778	0,966	0,894	1,000	0,870	0,812	0,576	0,906	0,468	0,431
<b>Vanilline</b>	0,916	0,910	-0,304	0,944	0,827	0,902	0,902	0,851	0,743	0,870	1,000	0,981	0,565	0,944	0,288	0,228
<b>Syringaldéhyde</b>	0,862	0,836	-0,359	0,944	0,779	0,931	0,925	0,797	0,671	0,812	0,981	1,000	0,656	0,948	0,213	0,126
<b>Acétovanillone</b>	0,474	0,452	-0,273	0,565	0,433	0,763	0,676	0,566	0,476	0,576	0,565	0,656	1,000	0,741	0,142	-0,038
<b>Acétosyringone</b>	0,929	0,879	-0,359	0,920	0,829	0,960	0,949	0,912	0,825	0,906	0,944	0,948	0,741	1,000	0,219	0,171
<b>Trans-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,258	0,440	0,398	0,346	0,436	0,312	0,175	0,433	0,439	0,468	0,288	0,213	0,142	0,219	1,000	0,715
<b>Cis-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,294	0,315	0,602	0,222	0,404	0,195	0,097	0,329	0,491	0,431	0,228	0,126	-0,038	0,171	0,715	1,000

Tableau 72. Matrice des coefficients de corrélation de Pearson entre les variables chimiques et sensorielles mesurées sur les vins (Merlot) élevés 3 mois avec des segments de bois de chêne qui ont subi 24 mois de séchage naturel sur parc (composante volatile)

	Bois frais	Grillé_fumé	Intensité du fruit	Furfural	5-méthylfurfural	Gaiacol	Syringol	4-Allylsyringol	Eugénol	Isoeugénol	Vanilline	Syringaldéhyde	Acétovanillone	Acétoxyringone	Trans- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone	Cis- $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone
<b>Bois frais</b>	1,000	0,733	-0,466	0,789	0,963	0,726	0,828	0,946	0,885	0,968	0,903	0,918	0,688	0,885	0,337	0,388
<b>Grillé_fumé</b>	0,733	1,000	-0,601	0,743	0,770	0,670	0,608	0,729	0,555	0,734	0,703	0,698	0,533	0,701	0,023	-0,073
<b>Intensité du fruit</b>	-0,466	-0,601	1,000	-0,529	-0,414	-0,662	-0,627	-0,556	-0,356	-0,419	-0,581	-0,547	-0,625	-0,640	0,118	0,482
<b>Furfural</b>	0,789	0,743	-0,529	1,000	0,870	0,893	0,902	0,833	0,640	0,803	0,866	0,904	0,636	0,796	0,289	0,161
<b>5-méthylfurfural</b>	0,963	0,770	-0,414	0,870	1,000	0,720	0,803	0,906	0,808	0,967	0,883	0,939	0,581	0,806	0,323	0,421
<b>Gaiacol</b>	0,726	0,670	-0,662	0,893	0,720	1,000	0,958	0,871	0,686	0,728	0,834	0,800	0,890	0,915	0,433	-0,072
<b>Syringol</b>	0,828	0,608	-0,627	0,902	0,803	0,958	1,000	0,922	0,794	0,804	0,887	0,873	0,858	0,941	0,428	0,135
<b>4-Allylsyringol</b>	0,946	0,729	-0,556	0,833	0,906	0,871	0,922	1,000	0,930	0,940	0,877	0,869	0,853	0,966	0,499	0,273
<b>Eugénol</b>	0,885	0,555	-0,356	0,640	0,808	0,686	0,794	0,930	1,000	0,875	0,709	0,694	0,759	0,868	0,588	0,501
<b>Isoeugénol</b>	0,968	0,734	-0,419	0,803	0,967	0,728	0,804	0,940	0,875	1,000	0,892	0,904	0,651	0,838	0,486	0,433
<b>Vanilline</b>	0,903	0,703	-0,581	0,866	0,883	0,834	0,887	0,877	0,709	0,892	1,000	0,971	0,691	0,862	0,307	0,166
<b>Syringaldéhyde</b>	0,918	0,698	-0,547	0,904	0,939	0,800	0,873	0,869	0,694	0,904	0,971	1,000	0,626	0,824	0,253	0,235
<b>Acétovanillone</b>	0,688	0,533	-0,625	0,636	0,581	0,890	0,858	0,853	0,759	0,651	0,691	0,626	1,000	0,937	0,494	-0,111
<b>Acétoxyringone</b>	0,885	0,701	-0,640	0,796	0,806	0,915	0,941	0,966	0,868	0,838	0,862	0,824	0,937	1,000	0,413	0,082
<b>Trans-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,337	0,023	0,118	0,289	0,323	0,433	0,428	0,499	0,588	0,486	0,307	0,253	0,494	0,413	1,000	0,451
<b>Cis-<math>\beta</math>-méthyl-<math>\gamma</math>-octalactone</b>	0,388	-0,073	0,482	0,161	0,421	-0,072	0,135	0,273	0,501	0,433	0,166	0,235	-0,111	0,082	0,451	1,000

## 5.2 EPREUVES SENSORIELLES : INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE SELON LES FACTEURS DE SELECTION DU BOIS DE CHENE, TYPE DE GRAIN ET CLASSE D'INDICE POLYPHENOLIQUE SUR LES CARACTERISTIQUES ORGANOLEPTIQUES D'UN VIN

L'analyse des profils sensoriels a montré que le panel de dégustateur n'a pas discriminé de façon significative les modalités de séchage étudiées dans le vin de Merlot élevé au contact de segments de bois de bois chêne. Des différences significatives pour certaines modalités grain/IP sur certains descripteurs ont cependant été observées entre les modalités de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois. Les Figure 109 à Figure 116 représentent les résultats obtenus pour chacune des modalités grain/IP.

En ce qui concerne la comparaison des vins élevés au contact de bois de chêne séchés 12 et 24 mois, les résultats des profils sensoriels font apparaître des différences significatives sur des perceptions gustatives et olfactives :

Le panel met en évidence des différences significatives de la perception « sucrée » pour les modalités grain blend/IP haut ( $p=0.011$ ) et grain fin/IP bas ( $p=0.038$ ) (Figure 110 et Figure 111). Les vins au contact de bois qui ont séchés 12 mois sont perçus comme plus sucrés par le panel que ceux qui ont séchés 24 mois. Pour la modalité grain blend/IP haut, une perception d'amertume est également observée comme étant significativement plus forte pour un élevage au contact de bois qui ont séchés 24 mois ( $p=0.04$ ) (Figure 110).

Au nez, le descripteur grillé/fumé discrimine les modalités 12 et 24 mois de séchage pour les vins élevés avec des bois de type grain fin/IP haut ( $p=0.01$ ) (Figure 113) et grain moyen/IP moyen ( $p=0.01$ ) (Figure 115). L'odeur grillé/fumé apparaît dominante dans les vins, pour un temps de séchage du bois de 24 mois dans la modalité grain fin/IP haut et pour un temps de séchage de 12 mois dans la modalité grain moyen/IP haut.

Ces différences, notamment de la perception sucrée et des notes grillé/fumé ne permettent pas au panel de s'accorder sur l'existence d'une différence globale et significative entre les modalités de séchage 12 et 24 mois. Elles contribuent cependant à expliquer les différences mises en évidence lors des tests triangulaires pour ces modalités de séchage.

La comparaison des vins élevés au contact de bois de chêne séchés 18 et 24 mois, révèle aussi certaines différences significatives, principalement sur la perception gustative :

Les vins de modalité grain blend/IP moyen et grain fin/IP moyen sont perçus par le panel comme plus ronds en bouche pour des temps de séchage de bois de chêne de 18 mois (respectivement,  $p=0.02$  et  $p=0.01$ ) (Figure 109 et Figure 112). Enfin, la modalité grain moyen/IP bas est évaluée comme étant significativement plus astringente dans le cas où le bois de chêne a séché 24 mois ( $p=0.01$ ) (Figure 114).

Le Tableau 73 rassemble les différences observées par le panel lors de l'établissement des profils sensoriels.

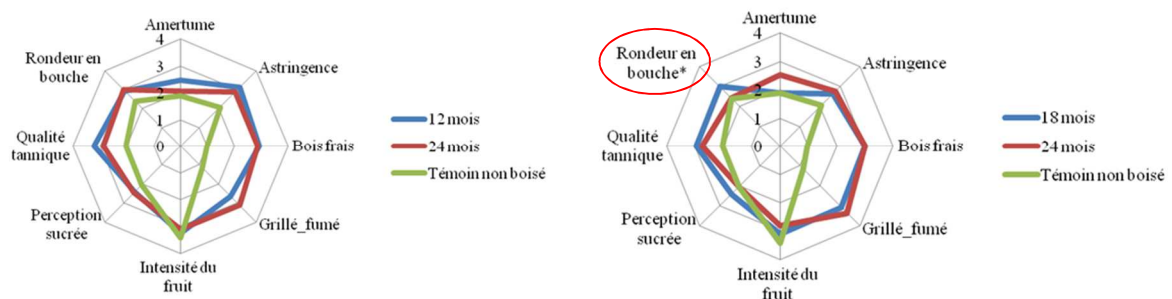


Figure 109. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain blend/IP moyen

\* : différence significative au seuil  $p<0.005$  entre les modalités de séchage; IP : Indice Polyphénolique

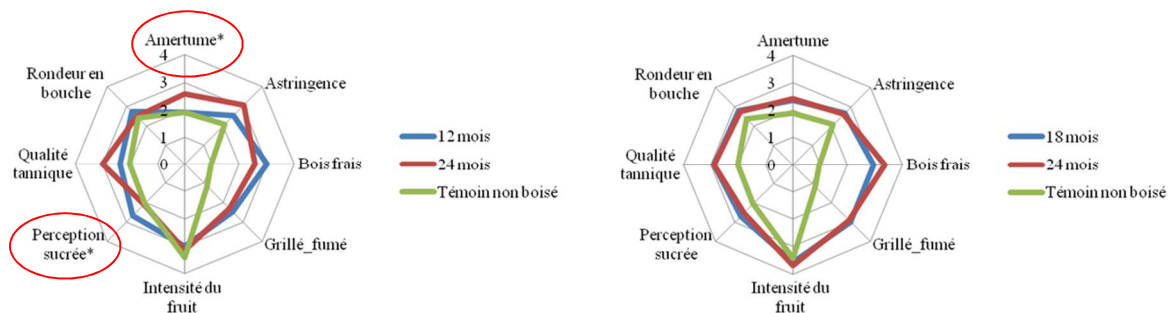


Figure 110. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain blend/IP haut

\* : différence significative au seuil  $p<0.005$  entre les modalités de séchage; IP : Indice Polyphénolique

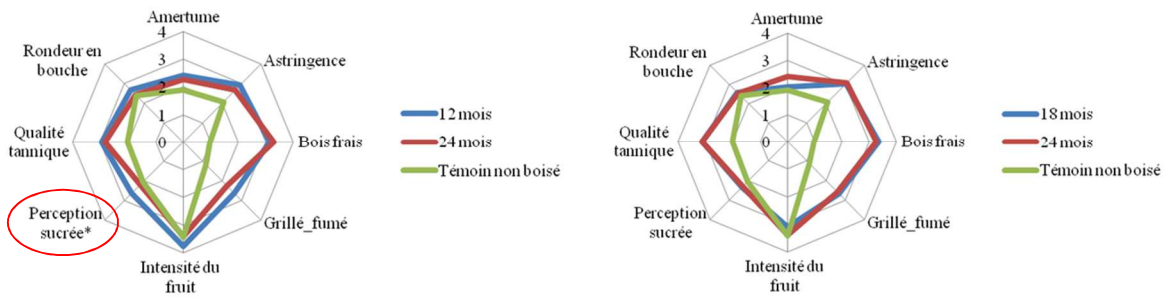


Figure 111. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain fin/IP bas

\* : différence significative au seuil  $p < 0.005$  entre les modalités de séchage; IP : Indice Polyphénolique

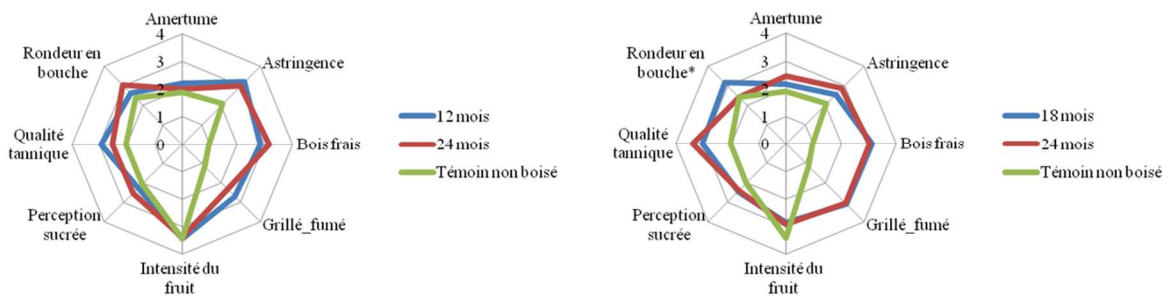


Figure 112. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain fin/IP moyen

\* : différence significative au seuil  $p < 0.005$  entre les modalités de séchage; IP : Indice Polyphénolique

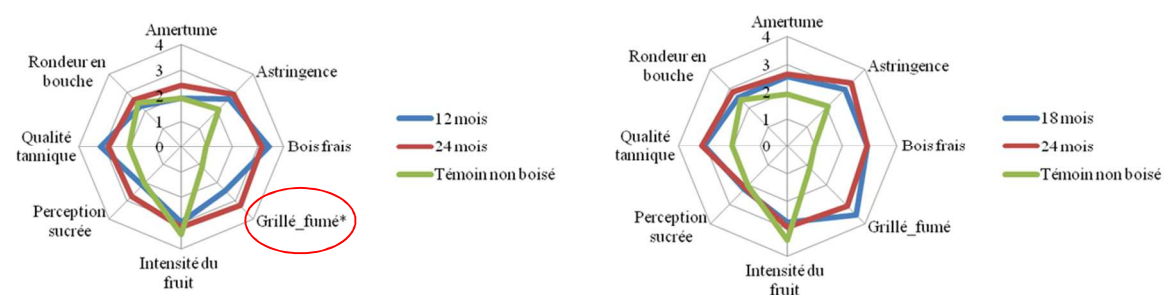


Figure 113. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain fin/IP haut

\* : différence significative au seuil  $p < 0.005$  entre les modalités de séchage; IP : Indice Polyphénolique



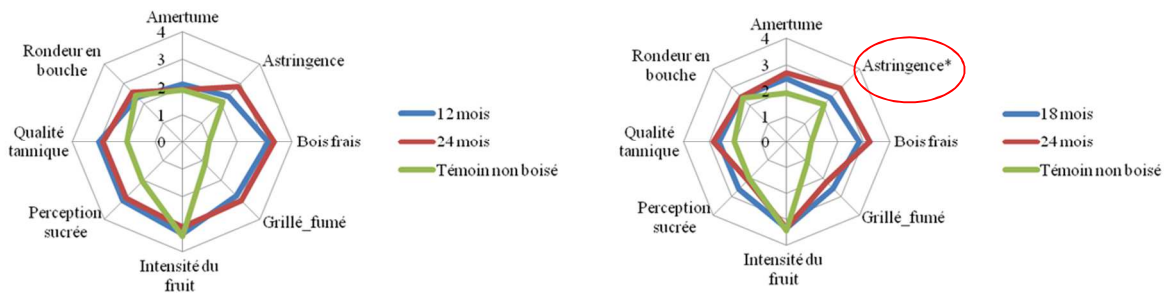


Figure 114. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain moyen/IP bas

\* : différence significative au seuil  $p < 0.005$  entre les modalités de séchage; IP : Indice Polyphénolique

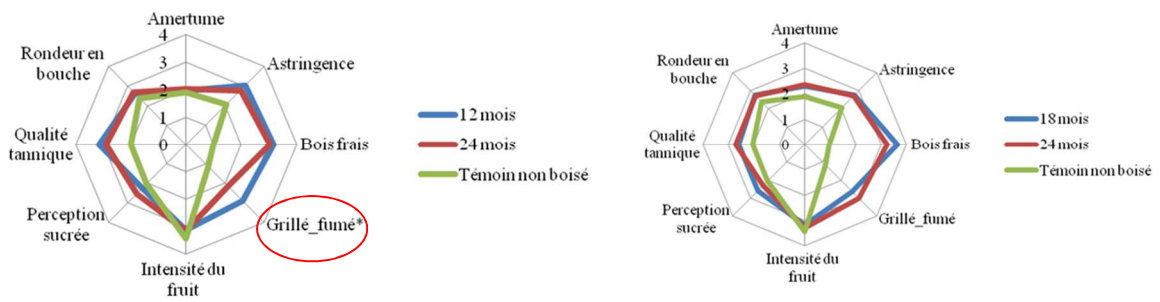


Figure 115. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain moyen/IP moyen

\* : différence significative au seuil  $p < 0.005$  entre les modalités de séchage; IP : Indice Polyphénolique

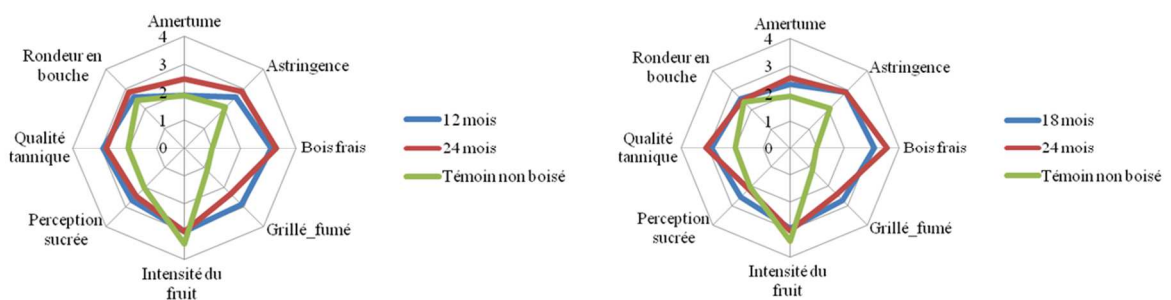


Figure 116. Impact du temps de séchage du bois de chêne sur les qualités organoleptiques du vin élevé avec des morceaux de bois de chêne : comparaison des temps de séchage 12 et 24 mois et 18 et 24 mois pour la modalité grain moyen/IP haut

\* : différence significative au seuil  $p < 0.005$  entre les modalités de séchage; IP : Indice Polyphénolique

Tableau 73. Incidence du temps de séchage du bois de chêne sur un vin rouge de Merlot pour différentes modalités grain/Indice Polyphénolique

Séance	Modalité grain/IP	Echantillons présentés au panel*		Différence sensorielle observée significative	p
1	Grain blend/IP moyen	12 mois	24 mois	-	-
2	Gain blend/IP haut	12 mois	24 mois	Amertume Perception sucrée	0,0384 0,0119
3	Grain fin/IP bas	12 mois	24 mois	Perception sucrée	0,0383
4	Grain fin/IP moyen	12 mois	24 mois	-	-
5	Grain fin/IP haut	12 mois	24 mois	Grillé/fumé	0,0056
6	Grain moyen/IP bas	12 mois	24 mois	-	-
7	Grain moyen/IP moyen	12 mois	24 mois	Grillé/fumé	0,0109
8	Grain moyen/IP haut	12 mois	24 mois	-	-
9	Grain blend/IP moyen	18 mois	24 mois	Rondeur en bouche	0,0201
10	Gain blend/IP haut	18 mois	24 mois	-	-
11	Grain fin/IP bas	18 mois	24 mois	-	-
12	Grain fin/IP moyen	18 mois	24 mois	Rondeur en bouche	0,0062
13	Grain fin/IP haut	18 mois	24 mois	-	-
14	Grain moyen/IP bas	18 mois	24 mois	Astringence	0,0077
15	Grain moyen/IP moyen	18 mois	24 mois	-	-
16	Grain moyen/IP haut	18 mois	24 mois	-	-

- : aucune différence observée ; IP : Indice Polyphénolique ; \*temps de séchage des bois en contact avec le vin lors de l'élevage

### 5.3 EPREUVES SENSORIELLES : TESTS HEDONIQUES. INCIDENCE DU TEMPS DE SECHAGE DU BOIS DE CHENE SUR LES CARACTERISTIQUES ORGANOLEPTIQUES D'UN VIN

Lors de chaque séance de profils sensoriels, un test hédonique a été proposé au panel afin d'évaluer la préférence des dégustateurs pour les vins qui leurs étaient présentés. Pour les séances 1 à 8, entre les modalités de séchage 12 et 24 mois, les préférences sont partagées avec 49% de préférence pour les vins au contact de bois de chêne qui ont séchés 24 mois et 51% de préférence pour la modalité 12 mois de séchage (Tableau 74). Au cours des séances 9 à 16, 55% des dégustateurs ont exprimés leur préférence pour la modalité 18 mois de séchage. C'est la modalité pour laquelle rondeur en bouche a été perçue significativement plus prononcée par le panel lors de l'établissement des profils sensoriels (Tableau 73). La perception de rondeur en bouche apparaît comme un paramètre sensoriel en faveur des préférences exprimées par le panel.

Tableau 74. Préférences exprimées par le panel de dégustateurs entre deux modalités de séchage, lors de tests hédoniques sur vin rouge de Merlot élevé trois mois au contact de segments de bois de chêne

Séance	Modalité grain/IP	Modalité de séchage présenté		Préférence du panel (%)
1	Grain blend/IP moyen	12 mois	24 mois	50-50
2	Gain blend/IP haut	12 mois	24 mois	74-26
3	Grain fin/IP bas	12 mois	24 mois	58-42
4	Grain fin/IP moyen	12 mois	24 mois	26-74
5	Grain fin/IP haut	12 mois	24 mois	45-55
6	Grain moyen/IP bas	12 mois	24 mois	40-60
7	Grain moyen/IP moyen	12 mois	24 mois	58-42
8	Grain moyen/IP haut	12 mois	24 mois	56-44
<b>Moyenne</b>				12 mois : 49% 24 mois : 51%
9	Grain blend/IP moyen	18 mois	24 mois	77-24
10	Gain blend/IP haut	18 mois	24 mois	42-58
11	Grain fin/IP bas	18 mois	24 mois	64-36
12	Grain fin/IP moyen	18 mois	24 mois	59-41
13	Grain fin/IP haut	18 mois	24 mois	62-38
14	Grain moyen/IP bas	18 mois	24 mois	41-59
15	Grain moyen/IP moyen	18 mois	24 mois	41-59
16	Grain moyen/IP haut	18 mois	24 mois	53-47
<b>Moyenne</b>				18 mois : 45% 24 mois : 55%

## 5.4 CONCLUSION

La dernière étape de notre travail a tenté d'appréhender l'impact organoleptique du temps de séchage du bois de chêne à travers la mise en place d'analyses sensorielles sur les vins de notre plan d'essai.

La réalisation de tests triangulaires a montré que le panel de dégustateurs distinguait significativement les modalités de séchage 12 et 24 mois mais ne faisait pas de différence entre les modalités 18 et 24 mois.

Des épreuves descriptives ont ensuite été organisées afin d'établir les profils sensoriels des vins pour tenter d'associer les différences observées par le panel lors des tests triangulaires à un ou plusieurs descripteurs. Un entraînement de notre panel de dégustateur a été réalisé préalable et s'est déroulé sur deux séances de dégustation. Pour cet entraînement les individus ont été invités à évaluer l'intensité de solutions d'un vin de Merlot additionné de composés qui accentuent l'intensité de différents descripteurs boisés. Pour ces entraînements tous les participants ont correctement évalué les solutions qui leur étaient présentées.

Les modalités de séchage 12 et 24 mois du bois de chêne n'ont pas été discriminées pour les descripteurs choisis malgré les différences retenues lors de la réalisation des tests triangulaires. Les modalités de séchage 18 et 24 mois n'ont également pas été discriminées par l'établissement de profils, en accord avec les résultats des tests triangulaires.

L'analyse de la composante non volatile des vins a mis en évidence une corrélation négative entre la perception sucrée et les teneurs en anthocyanes des vins. Par ailleurs, de fortes corrélations positives ont été observées entre les descripteurs qualité tannique et astringence, particulièrement pour la modalité 24 mois de séchage. Le panel semble associer la qualité tannique à l'astringence des vins.

Pour la modalité 24 mois de séchage de fortes corrélations positives ont été mises en évidence entre les teneurs en ellagitanins moléculaires totaux et les descripteurs astringence et amertume (0.787 et 0.683 respectivement). Ces corrélations ont été observées avec la majorité des ellagitanins moléculaires. L'amertume est fortement corrélée avec les roburine A, roburine D, castalagine, vescalagine, roburine B et roburine C. L'astringence est fortement corrélée avec tous les ellagitanins et de façon particulièrement forte avec les dimères non glycosylés (coefficient de Pearson de 0.958 pour la roburine A et 0.930 pour la roburine D). Ces résultats révèlent l'implication des ellagitanins dans la sensation d'astringence et le goût amer des vins.

En ce qui concerne la composante volatile des vins, son analyse a montré que notre panel distingue parfaitement les notes fruitées des notes boisées des vins (bois frais et grillé/fumé). Cependant, malgré l'entraînement qui a été proposé, les jurys distinguent mal les nuances boisées : bois frais et grillé/fumé.

Ces résultats ne nous permettent pas d'associer les différences observées lors des tests triangulaires à un ou plusieurs descripteurs choisis pour l'établissement des profils sensoriels.

L'analyse des résultats selon les facteurs de sélection du bois de chêne a mis en évidence des différences significatives pour certains descripteurs sur certaines modalités. Les différences observées entre les modalités de séchage 12 et 24 mois l'ont été sur des perceptions olfactives et gustatives. La perception sucrée apparaît plus importante par exemple pour les modalités grain blend/IP haut et grain fin/IP bas dans les vins élevés au contact de bois qui ont séchés 12 mois. La modalité grain blend/IP haut est jugée plus amère pour un élevage avec des bois qui ont séchés 24 mois. Au nez des différences ont été retenues pour deux modalités grain/IP, elles ont toutes deux concernées l'odeur grillé/fumé.

Entre 18 et 24 mois de séchage, les différences perçues pour certaines modalités grain/IP par notre panel ont concernées l'aspect gustatif seulement. Sur la modalité grain blend/IP moyen la rondeur en bouche a été notée comme supérieure pour les vins élevés avec des bois qui ont séchés 18 mois. La modalité grain moyen/IP bas apparaît plus astringente dans le cas d'un séchage de 24 mois.

Ces différences ne permettent pas au panel de s'accorder sur l'existence d'une différence globale et significative entre les modalités de séchage 12 et 24 mois. Elles contribuent cependant à expliquer les différences mises en évidence lors des tests triangulaires pour ces modalités de séchage.

Enfin, l'épreuve des tests hédoniques n'a pas fait apparaître de préférence nette d'une modalité de séchage particulière.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Notre travail nous a permis dans un premier temps d'apprécier l'évolution des proportions en macromolécules du bois de chêne utilisé en tonnellerie selon quatre facteurs : le temps de séchage, l'âge, le type de grain ainsi que la classe d'Indice Polyphénolique (IP) mesurée par Oakscan®. Pour cela un large plan d'essai a été mis en place et des analyses chimiques du bois de chêne ont été réalisées à quatre stades de séchage : bois frais, 12 mois, 18 mois et 24 mois.

La proportion en composés extractibles du bois de chêne diminue de façon significative au cours de la première année de séchage et reste stable pour les temps de séchage 18 et 24 mois. Ces composés sont en majorité lessivés au cours de la première année de maturation sur parc du bois de chêne. L'analyse des ellagitanins moléculaires (principaux composés extractibles du bois de chêne) a montré également une baisse de leurs teneurs entre les temps de séchage 12 et 24 mois.

Une corrélation négative a été observée entre les variables extractibles et cellulose (coefficient de Pearson de -0.61 en moyenne). Le matériel cellulosique, de par sa structure cristalline qui lui confère une très grande stabilité ne serait pas dégradé par l'action du séchage naturel du bois de chêne.

Les proportions en hémicelluloses et en lignines, composés à l'origine de la libération de composés aromatiques lors de la chauffe, sont maximales pour les temps de séchage respectifs de 12 et 18 mois. Résultats en accord avec les travaux de Hale *et al.*<sup>193</sup> qui avaient montrés que les teneurs en certains composés aromatiques qui proviennent de la dégradation des lignines étaient corrélées à un temps de séchage de 12 mois. Les aldéhydes furaniques, qui proviennent de la dégradation des chaînes d'hémicelluloses étaient corrélés dans leur étude à des temps de séchage plus long (18 et 24 mois). Nous avons pu mettre en évidence qu'il existe vraisemblablement un lien entre les proportions en macromolécules du bois de chêne avant chauffe et les teneurs en certains composés aromatiques après chauffe. Le dosage de composés aromatiques du bois de chêne après chauffe nous permettrait, lors de notre étude sur bois séché 36 mois de confirmer ce lien.

Les facteurs de sélection ont également montré des incidences sur la composition chimique du bois de chêne dans notre étude.

L'âge du bois impacte les proportions en composés extractibles, qui apparaissent plus importantes dans le bois jeune, près de l'écorce (16%), que pour le bois vieux, situé au cœur de

l'arbre (13%). Cela a été aussi mis en évidence pour les teneurs en ellagitanins moléculaires, qui présentent un déclin de près de 40% en moyenne entre les classes d'âge A (0-50 ans) et C (100-150 ans). Cependant l'écart de proportions en composés extractibles entre ces deux catégories d'âge diminue au cours du séchage du bois. La poursuite de l'étude du temps de séchage à 36 mois nous permettra de définir si cet écart est toujours maintenu ou différencié pour un temps de maturation très long. L'âge du bois influence également les proportions en lignines, qui sont plus importantes au cœur de l'arbre.

Le type de grain ne présente pas d'influence significative sur les proportions en composés extractibles. Bien que les bois aux grains les plus grossiers ont tendance à renfermer des parts d'extractibles supérieures à celles de bois aux grains fins, il apparaît que cet effet devient de plus en plus faible au cours du séchage. En revanche les parts de cellulose sont significativement plus importantes pour des grains moyens tandis que les proportions en hémicelluloses et en lignines le sont pour les grains les plus fins.

L'Indice Polyphénolique a une incidence sur les proportions en extractibles et en lignine, qui sont plus élevées dans des bois de chêne classés IP haut. La part de cellulose pour cette classe est la plus faible (36% pour les bois classés IP haut contre 33% pour ceux classés IP bas). La corrélation entre la mesure effectuée par Oakscan® et les teneurs en ellagitanins moléculaires a bien été établie, confirmant les travaux de Michel<sup>50</sup>.

La deuxième partie de notre étude s'est attachée à l'incidence des différences observées sur la composition en macromolécules et en extractibles du bois de chêne sur la composition chimique d'un vin rouge de Merlot élevé au contact de morceaux de bois de chêne caractérisés. Un plan d'essai sur vin a permis l'étude de trois temps de séchage de bois (12, 18 et 24 mois) et de deux facteurs de sélection : le type de grain ainsi que la classe d'Indice Polyphénolique mesurée par Oakscan®.

Concernant l'étude des facteurs de sélection des bois, les résultats ont soulignés un lien entre le type de grain du bois de chêne et les teneurs en anthocyanes retrouvées dans les vins lors de l'élevage au contact de segments de bois de chêne. Les teneurs en anthocyanes sont supérieures de 23 % en moyenne dans le vin témoin non boisé. Mais dans les vins boisés, elles apparaissent plus faibles pour les vins élevés au contact de segments de bois de chêne qui possèdent les grains les plus grossiers. Cela conduit à penser à la possibilité d'un apport d'oxygène présent à l'intérieur des fibres du bois et particulièrement disponible pour les segments de bois de chêne avec les grains les plus gros. Le type de grain influence également les concentrations en

ellagitannins moléculaires du vin, notamment pour les dimères non glycosylés (roburine B et C) et la roburine D, dont les teneurs sont significativement plus élevées dans les grains de type blend. Une baisse globale de 31% a été observée sur les concentrations en ellagitannins moléculaires entre les modalités grain blend et grain moyen.

L'IP est corrélé avec les teneurs en ellagitannins moléculaires du vin, en accord avec les résultats obtenus par Michel<sup>50</sup>. Les concentrations en ellagitannins moléculaires totaux dans les vins élevés avec des bois classés en IP haut apparaissent 2.5 fois plus élevées que celles obtenues dans les vins élevés avec des bois classés en IP bas.

L'analyse dans le vin des composés aromatiques issus du bois de chêne a permis de mettre en évidence des corrélations entre les composés macromoléculaires du bois de chêne et certains composés aromatiques.

Nos résultats ont mis en évidence que le furfural, (aldéhyde furanique majoritaire) proviendrait de la dégradation des hémicelluloses, tandis que le 5-méthylfurfural proviendrait de la dégradation de la cellulose. Jusqu'alors il était considéré que ces deux composés provenaient principalement de la dégradation des hémicelluloses.

Le temps de séchage du bois de chêne présente une influence sur les concentrations en composés aromatiques (appréciées dans les vins) issus du bois de chêne. Une corrélation positive a été observée entre les aldéhydes furaniques et des temps de séchage long (18 et 24 mois) et une corrélation positive des aldéhydes phénoliques avec un temps de séchage plus court (12 mois). Ces résultats concordent avec les observations mises en évidence lors de l'étude sur la composition chimique du bois de chêne.

Le type de grain influence principalement les teneurs en furfural, plus élevées dans les grains blend et les phénols volatils, qui apparaissent majoritaires dans les vins élevés au contact de bois à grain moyen.

L'impact de l'IP sur les concentrations en composés aromatiques montre des corrélations pour les aldéhydes furaniques : le furfural est corrélé de façon positive avec la classe IP haut et le 5-méthylfurfural avec la classe IP bas. Sur la composition chimique du bois de chêne aucun effet significatif de l'IP n'a été observé pour les proportions en hémicelluloses, en revanche les bois classés en IP bas présentent des proportions en cellulose significativement plus élevées. Il existe alors un lien entre les proportions en cellulose retenues dans le bois de chêne et les teneurs en 5-méthylfurfural du vin élevé avec des bois pour cette classe d'IP.



A l'exception de l'eugénol et de l'isoeugénol, les composés aromatiques qui proviennent de la dégradation de la lignine présentent des concentrations dans les vins qui augmentent avec la classe d'IP des bois de chêne. Cela est en accord avec les corrélations observées lors de l'analyse de la composition chimique du bois, où les proportions en lignines apparaissaient supérieures pour des IP hauts.

La troisième partie de notre étude s'est focalisée sur l'impact, au niveau sensoriel, du temps de séchage du bois de chêne sur les vins de Merlot de notre plan d'essai.

La réalisation de tests triangulaires a montré que le panel de dégustateurs distinguait significativement les modalités de séchage 12 et 24 mois mais ne faisait pas de différence entre les modalités 18 et 24 mois.

Lors de l'établissement de profils sensoriels, les modalités de séchage 12 et 24 mois du bois de chêne n'ont pas été discriminées pour les descripteurs boisés (proposés au panel pour l'établissement des profils) malgré les différences retenues lors de la réalisation des tests triangulaires.

Les modalités de séchage 18 et 24 mois n'ont également pas été discriminées par l'établissement de profils sensoriels, en accord avec les résultats des tests triangulaires.

L'analyse de la composante non volatile des vins a mis en évidence une corrélation négative entre la perception sucrée et les teneurs en anthocyanes des vins. Par ailleurs, de fortes corrélations positives ont été observées entre les descripteurs qualité tannique et astringence, particulièrement pour la modalité 24 mois de séchage. Le panel associe la qualité tannique à l'astringence des vins.

Pour la modalité 24 mois de séchage de fortes corrélations positives ont été mises en évidence entre les teneurs en ellagitanins moléculaires totaux et les descripteurs astringence et amertume (0.787 et 0.683 respectivement). Ces corrélations ont été observées avec la majorité des ellagitanins moléculaires. L'amertume est fortement corrélée avec les roburine A, roburine D, castalagine, vescalagine, roburine B et roburine C. L'astringence est fortement corrélée avec tous les ellagitanins et de façon particulièrement forte avec les dimères non glycosylés (coefficient de Pearson de 0.958 pour la roburine A et 0.930 pour la roburine D). Ces résultats révèlent l'implication des ellagitanins dans la sensation d'astringence et le goût amer des vins.

En ce qui concerne la composante volatile des vins, son analyse a montré que notre panel distingue parfaitement les notes fruitées des notes boisées des vins (bois frais et grillé/fumé). Cependant, malgré l'entraînement qui a été proposé, les jurys distinguent mal les nuances boisées : bois frais et grillé/fumé.

Ces résultats ne nous permettent pas d'associer les différences observées lors des tests triangulaires à un ou plusieurs descripteurs choisis pour l'établissement des profils sensoriels.

Les différences observées entre les modalités de séchage 12 et 24 mois portent sur des perceptions olfactives et gustatives. L'analyse des résultats selon les facteurs de sélection du bois de chêne a mis en évidence des différences significatives pour les descripteurs grillé/fumé, perception sucrée et amertume sur certaines modalités.

Entre 18 et 24 mois de séchage, les différences perçues pour certaines modalités grain/IP par notre panel concernent l'aspect gustatif seulement sur les descripteurs rondeur en bouche et astringence.

Cependant ces différences ne permettent pas au panel de s'accorder sur l'existence d'une différence globale et significative entre les modalités de séchage 12 et 24 mois. Elles contribuent néanmoins à expliquer les différences mises en évidence lors des tests triangulaires pour ces modalités de séchage.

Enfin, l'épreuve des tests hédoniques n'a pas fait apparaître de préférence nette d'une modalité de séchage particulière.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Chatonnet, P. Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fûts de chêne. Université de Bordeaux II, 1995.
2. Chatonnet, P.; Boidron, J. N.; Dubourdiou, D.; Pons, M., Evolution des composés polyphénoliques du bois de chêne au cours de son séchage. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **1994 a**, 28 (4), 337-357.
3. Chatonnet, P.; Boidron, J. N.; Dubourdiou, D.; Pons, M., Evolution de certains composés volatils du bois de chêne au cours de son séchage-premiers résultats. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **1994 b**, 28 (4), 359-380.
4. Cadahía, E.; Varea, S.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B.; García-Vallejo, M. C., Evolution of ellagitannins in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, 49 (8), 3677-3684.
5. Vivas, N.; Bourgeois, G.; Saint-Cricq de Gaulejac, N.; Glories, Y., Arômes et précurseurs d'arômes du bois de chêne de tonnellerie: L'analyse des arômes et des parfums par couplage CPG/SM. *Analisis* **1997b**, 25 (6), M19-M23.
6. Vivas, N., *Manuel de tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille*. Éditions Féret ed.; 2002.
7. Monties, B., Les lignines. In *Les polymères végétaux. Polymères pariétaux et alimentaires non azotés*, Bordas, Ed. Monties, B.: Paris, 1980; pp 122-155.
8. Mosedale, J. R., Effects of oak wood on the maturation of alcoholic beverages with particular reference to whisky. *Forestry* **1995**, 68 (3), 203-230.
9. Nicolas, V., *Manuel de tonnellerie*. Éditions Féret ed.; 2002.
10. Petit, R. J.; Bodénès, C.; Ducouso, A.; Roussel, G.; Kremer, A., Hybridization as a mechanism of invasion in oaks. **2004**, 161, 151-164.
11. Graff, R. H.; Tchelistcheff, A., La production et le vieillissement du vin dans la petite futaille de chêne. *Wines Vines* **1969**, 1, 13.
12. Venet, J., Identification et classement des bois Français. *ENGREF Nancy* **1986**, 2.
13. Aiken, J. W.; Noble, A. C., Comparison of the Aromas of Oak- and Glass-Aged Wines. *American Journal of Enology and Viticulture* **1984**, 35 (4), 196-199.
14. Aiken, J. W.; Noas, A. N. N. C., Composition and sensory properties of Cabemet Sauvignon wine aged in French versus American oak barrels. *Vitis* **1984**, 23, 27-36.
15. Guichard, E.; Fournier, N.; Masson, G.; Puech, J. L., Stereoisomers of  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Octalactone. I. Quantification in Brandies as a Function of Wood Origin and Treatment of the Barrels. *American Journal of Enology and Viticulture* **1995**, 46 (4), 419-423.
16. Masson, G.; Guichard, E.; Fournier, N.; Puech, J. L., Stereoisomers of  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Octalactone. II. Contents in the Wood of French (*Quercus robur* and *Quercus petraea*) and American (*Quercus alba*) Oaks. *American Journal of Enology and Viticulture* **1995**, 46 (4), 424-428.
17. Guymon, J. F.; Crowell, E. A., GC-separated brandy components derived from French and American oaks. *American Journal of Enology and Viticulture* **1972**, 23 (3), 114-120.
18. Marco, J.; Artajona, J.; Larrechi, M. S.; Rius, F. X., Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *American Journal of Enology and Viticulture* **1994**, 45 (2), 192-200.
19. Vivas, N., Chapitre III - Le chêne, un arbre noble et complexe. In *Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille*, Féret, Ed. Bordeaux, 2002; pp 43-130.
20. Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Conde, E.; García-Vallejo, M. C., Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oak woods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1996**, 44 (6), 1507-1511.
21. Simón, B. F. D.; Cadahía, E.; Conde, E.; García-Vallejo, M. C., Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung* **1999**, 53 (2), 147-150.
22. Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Conde, E.; García-Vallejo, M. C., Evolution of phenolic compounds of Spanish oak wood during natural seasoning. First results. *Journal of agricultural and food chemistry* **1999**, 47 (4), 1687-1694.

23. Cadahía, E.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B.; García-Vallejo, M. C., Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of agricultural and food chemistry* **2001**, *49* (4), 1790-1798.
24. Cadahía, E.; Fernández de Simón, B.; Jalocho, J., Volatile compounds in Spanish, French, and American oak woods after natural seasoning and toasting. *Journal of agricultural and food chemistry* **2003**, *51* (20), 5923-5932.
25. Fernández de Simón, B.; Sanz, M.; Cadahía, E.; Poveda, P.; Broto, M., Chemical characterization of oak heartwood from Spanish forests of *Quercus pyrenaica* (Wild.). Ellagitannins, low molecular weight phenolic, and volatile compounds. *Journal of agricultural and food chemistry* **2006**, *54* (21), 8314-8321.
26. Hernández, T.; Estrella, I.; Dueñas, M.; De Simón, B. F.; Cadahía, E., Influence of wood origin in the polyphenolic composition of a Spanish red wine aging in bottle, after storage in barrels of Spanish, French and American oak wood. *European Food Research and Technology* **2007**, *224* (6), 695-705.
27. Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Jalocho, J., Volatile compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French, and American oak wood. *Journal of agricultural and food chemistry* **2003**, *51* (26), 7671-7678.
28. Lacroix, J.-P., *Bois de tonnellerie: De la forêt à la vigne et au vin*. Gerfaut ed.; Aix-en-Provence, 2006; Vol. 3, p 155.
29. Salagoity-Auguste, M.-h.; Tricard, C.; Marsal, F.; Sudraud, P., Preliminary Investigation for the Differentiation of Enological Tannins According to Botanical Origin: Determination of Gallic Acid and Its Derivatives. *American Journal of Enology and Viticulture* **1986**, *37* (4), 301-303.
30. Peng, S.; Scalbert, A.; Monties, B., Insoluble ellagitannins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry* **1991**, *30* (3), 775-778.
31. Viriot, C.; Scalbert, A.; du Penhoat, C. L. H.; Moutounet, M., Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut dimerization and hydrolysis during wood ageing. *Phytochemistry* **1994**, *36* (5), 1253-1260.
32. De Rosso, M.; Cancian, D.; Panighel, A.; Dalla Vedova, A.; Flamini, R., Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols. *Wood science and technology* **2009**, *43* ((5-6)), 375-385.
33. Keller, R., Les chênes dans le monde. Les chênes de tonnellerie en France : *Quercus petraea* et *Quercus robur*. *Connaissance Vigne et Vin* **1992**, *numéro spécial*, 7-28.
34. Feuillat, F.; Dupouey, J. L.; Sciamia, D.; Keller, R., A new attempt at discrimination between *Quercus petraea* and *Quercus robur* based on wood anatomy. *Canadian Journal of Forest Research* **1997**, *27* (3), 343-351.
35. Bakour, R. Influence de l'espèce et de la provenance des deux principaux chênes français (*Quercus robur* L. ; *Quercus petraea* Liebl.) sur la structure anatomique et les propriétés physiques du bois de merrain. École Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Centre de Nancy, 2003.
36. Vivas, N., Chapitre IV - Le bois : une matière première précieuse. In *Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille*, Féret, Ed. Bordeaux, 2002; pp 131-168.
37. Josephe, E.; Marché, M., Contribution à l'étude du vieillissement du cognac. Identification de la scopolétine, de l'aesculétine, de l'ombelliférone, de la  $\beta$ -methyl-ombelliférone, de l'aesculine et de la scopoline, hétérosides provenant du bois. *Connaissance de la vigne et du vin* **1972**, (6), 273-330.
38. Vivas, N.; Glories, Y., Étude et optimisation des phénomènes impliqués dans le séchage naturel du bois de chêne. *Revue française d'oenologie* **1996**, *158*, 28-35.
39. Martínez, J.; Cadahía, E.; Fernández de Simón, B.; Ojeda, S.; Rubio, P., Effect of the seasoning method on the chemical composition of oak heartwood to cooperage. *Journal of agricultural and food chemistry* **2008**, *56* (9), 3089-3096.
40. Chatonnet, P.; Dubourdiou, D., Identification of substances responsible for the 'sawdust' aroma in oak wood. *J. Sci. Food Agric.* **1998**, *76* (2), 179-188.
41. Petruzzi, L.; Bevilacqua, A.; Ciccarone, C.; Gambacorta, G.; Irlante, G.; Pati, S.; Sinigaglia, M., Use of microfungi in the treatment of oak chips: possible effects on wine. **2010**, *90*, 2617-2626.

42. Jourez, B. C., S. Quin, J. P., Propriétés des merrains affinés dans une solution d'enzymes naturels et destinés à la tonnellerie. *Annals of Forest Science : a Multidisciplinary and International Journal* **2003**, *60*, 123-130.
43. Nomdedeu, L.; Leaute, R.; GrandChamp, B.; Bonnichon, C.; Laurichesse, D.; Trichet, P., Brulage des barriques de chene et qualite des vins de medoc. *Progrés Agricole et Viticole* **1998**, *105*, 505-514.
44. Chatonnet, P.; Boidron, J. N.; Pons, M., 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. *Connaiss. Vigne Vin* **1989**, *23* (4), 223-250.
45. Cutzach, I.; Chatonnet, P.; Henry, R.; Dubourdieu, D., Identification of volatile compounds with a "toasty" aroma in heated oak used in barrelmaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1997**, *45* (6), 2217-2224.
46. Cutzach, I.; Chatonnet, P.; Henry, R.; Dubourdieu, D., Identifying new volatile compounds in toasted oak. *Journal of agricultural and food chemistry* **1999**, *47* (4), 1663-1667.
47. Sarni, F.; Moutounet, M.; Puech, J. L.; Rabier, P., Effect of heat treatment of oak wood extractable compounds. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1990**, *44* (6), 461-466.
48. Mosedale, J. R.; Ford, A., Variation of the Flavour and Extractives of European Oak Wood from Two French Forests. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1996**, *70* (3), 273-287.
49. Vivas, N., Chapitre V - Travail et traitement du bois en tonnellerie. In *Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille*, Féret, Ed. Bordeaux, 2002; pp 169-179.
50. Michel, J. Classification et influences des polyphénols du bois de chêne sur la qualité sensorielle des vins (Application du procédé OakScan®). Bordeaux 2, 2012.
51. Michel, J.; Jourdes, M.; Le Floch, A.; Giordanengo, T.; Mourey, N.; Teissedre, P.-L., Influence of Wood Barrels Classified by NIRS on the Ellagitannin Content/Composition and on the Organoleptic Properties of Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2013**, *61* (46), 11109-11118.
52. Giordanengo, T.; Michel, J.; Gauthier, P.; Charpentier, J. P.; Jourdes, M.; Teissedre, P. L.; Mourey, N., Application du procédé oakscan® aux bois pour l'œnologie: sélection et influence de la teneur en polyphénols du chêne sur le profil aromatique et structurant du vin. *Revue française d'œnologie* **2012**, *255*, 16-24.
53. Masson, G.; Moutounet, M.; Puech, J. L., Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. *American journal of enology and viticulture* **1995**, *46* (2), 262-268.
54. Bertrand, D.; Dufour, E., La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. 2000; p 566.
55. Canelas, L. Mise au point sur les différentes techniques infrarouges utilisées dans les industries de santé. Université Bordeaux 2 - Victor Segalen, Bordeaux, 2004.
56. Lemaitre, N. Développement d'une méthode de dosage par proche infrarouge d'un principe actif dans un comprimé nu. Université Bordeaux 2 - Victor Segalen, Bordeaux, 2005.
57. Gristi, C. Les intérêts et les diverses applications de la Spectroscopie Proche Infra Rouge (SPIR) dans les industries agroalimentaires et pharmaceutiques. Université Bordeaux 2 - Victor Segalen, Bordeaux, 2003.
58. Hamon, M.; Pellerin, F.; Guernet, M.; Mahuzier, G., *Abrégés de chimie analytique - tome 3 : Méthodes Spectrales et Analyses Organiques*. 1986; Vol. 2<sup>ème</sup> édition.
59. Rouessac, A.; Rouessac, F., *Analyses chimique : méthodes et techniques modernes*. 1997; Vol. 3<sup>ème</sup> édition.
60. Andrews, D. L., *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy*. 1990; Vol. 1<sup>ère</sup> édition; Ingle, J. D. J.; Crouch, S. R., *Spectrochemical Analysis*. 1988; Vol. 1<sup>ère</sup> édition; Osborne, B. G.; Fearn, T.; Hindle, P. H., *Practical Nir spectroscopy with application in food and beverage analysis*. 1993.
61. Bertrand, D., La spectroscopie proche infrarouge et ses application dans les industries de l'alimentation animale. *Inra Prod. Anim.* **2002**, *15* (3), 209-219; Lachenal, G., Analyse par spectroscopie proche infrarouge (PIR) et applications aux polymères. *Analisis Magazin* **1998**, *26* (4), 20-29.

62. Willis, H. A.; Van Der Maas, J. H.; R.G.J., M., *Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy*. New York, 1987.
63. Brimmer, P. J.; Griffiths, P. R.; Harrick, N. J., Angular Dependence of Diffuse Reflectance Infrared Spectra. Part I: FT-IR Spectrogoniophotometer. *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40* (2), 258-265.
64. Brimmer, P. J.; Griffiths, P. R., Angular Dependence of Diffuse Reflectance Infrared Spectra. Part II: Effect of Polarization. *Appl. Spectrosc.* **1987**, *41* (5), 791-797.
65. Brimmer, P. J.; Griffiths, P. R., Angular Dependence of Diffuse Reflectance Infrared Spectra. Part III: Linearity of Kubelka-Munk Plots. *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42* (2), 242-247.
66. Moradi, K. Spectrométrie de réflexion en infrarouge moyen: apports à l'analyse des poudres et des interfaces. Université des sciences et technologies de Lille, Lille, 1993.
67. Giordanengo, T.; Charpentier, J. P.; Boizot, N.; Roussel, S.; Roger, J. M.; Chaix, G.; Robin, C.; Mourey, N., OAKSCAN™ : Procédé de mesure rapide et non destructif des polyphénols du bois de chêne de tonnellerie. *Rev. Fr. CEnol.* **2009**, *234*, 10-15.
68. Masson, G.; Puech, J. L.; Moutounet, M., Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bulletin de l'OIV* **1996**, *69* (785-86), 634-657.
69. Prida, A.; Boulet, J. C.; Ducouso, A.; Nepveu, G.; Puech, J. L., Effect of species and ecological conditions on ellagitannin content in oak wood from an even-aged and mixed stand of *Quercus robur* L. and *Quercus petraea*. *Annals of forest science*, **2006**, *63* (4), 415-424.
70. Mayer, W.; Seitz, H.; Jochims, J. C.; Schauerte, K.; Schilling, G., Über die gerbstoffe aus dem holz der edelkastanie und der eiche, IV. Die struktur des castalagins. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1971**, *751* (1), 60-68.
71. Glabasnia, A.; Hofmann, T., Sensory-directed identification of taste-active ellagitannins in American (*Quercus alba* L.) and European oak wood (*Quercus robur* L.) and quantitative analysis in bourbon whiskey and oak-matured red wines. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (9), 3380-3390.
72. Glabasnia, A.; Hofmann, T., Identification and sensory evaluation of dehydro- and deoxy-ellagitannins formed upon toasting of oak wood (*Quercus alba* L.). *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55* (10), 4109-4118.
73. Stark, T.; Wollmann, N.; Wenker, K.; Lösch, S.; Glabasnia, A.; Hofmann, T., Matrix-calibrated LC-MS/MS quantitation and sensory evaluation of oak ellagitannins and their transformation products in red wines. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58* (10), 6360-6369.
74. Puech, J.-L.; Jouret, C.; Deibner, L., *Ind. Aliment. Agric.* **1978**, *15*, 13.
75. Kollmann, F.; Fengel, D., Changes in chemical composition of wood by thermal treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff* **1965**, *23* (12), 461.
76. Bednar, H.; Fengel, D., *Holz als Roh- und Werkstoff* **1974**, *32* (3), 99-107.
77. Wagenführ, R.; Scheiber, C., *Hanser, Carl GmbH + Co.* Hanser, Carl GmbH + Co ed.; 1974.
78. Herrera, R.; Erdocia, X.; Llano-Ponte, R.; Labidi, J., Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, *107* (0), 256-266.
79. Rowell, R., *The chemistry of solid wood*. Washington (D.C.) : American chemical society: 1984; p 614.
80. Wise, L. E.; Ratliff, E. K., Quantitative Isolation of Hemicelluloses and Summative Analysis of Wood. *Analytical Chemistry* **1947**, *19* (7), 459-462.
81. Goring, D. A. I.; Timell, T. E., *TAPPI* **1962**, *45* (6), 454-460.
82. O'Dwyer, M. H., The hemicelluloses of the wood of English oak: The composition and properties of hemicellulose A, isolated from samples of wood dried under various conditions. *Biochemical Journal* **1934**, *28* (6), 2116-2224.
83. Bridgwater, A., Biomass fast pyrolysis. In *Thermal Science*, Bio-Energy Research Group, Aston University, United Kingdom, 2004; Vol. 8, pp 21-50.
84. Glasser, W. G.; Glasser, H. R., Simulation of reactions with lignin by computer (Simrel). II. A model for softwood lignin. In *Holzforschung*, 1974; Vol. 28, pp 5-11.

85. Monties, B., Chemical composition of oak wood: Phenolic compounds and their relation with physical and chemical properties related to quality of wines and spirits. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **1992**, (special), 59-74.
86. Mohan, D.; Pittman, C. U.; Steele, P. H., Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* **2006**, *20* (3), 848-889.
87. Haslam, E., Gallic acid derivatives and hydrolyzables tannins. In *Natural Products of Woody Plants: Chemicals Extraneous to the Lignocellulosic Cell Wall*, Rowe, J. W., Ed. Springer Verlag: Berlin, 1989; Vol. 1, pp 399-438.
88. Jourdes, M. Réactivité, synthèse, couleur et activité biologique d'ellagitannins C-glycosidiques et flavano-ellagitannins. Université Bordeaux I, Bordeaux, 2003.
89. Okuda, T.; Yoshida, T.; Hatano, T., Classification of oligomeric hydrolysable tannins and specificity of their occurrence in plants. *Phytochemistry* **1993**, *32* (3), 507-521.
90. Prida, A.; Boulet, J. C.; Ducouso, A.; Nepveu, G.; Puech, J. L., Effect of species and ecological conditions on ellagitannin content in oak wood from an even-aged and mixed stand of *Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl. *Ann. Sci. Forest.* **2006**, *63* (4), 415-424.
91. Saucier, C.; Jourdes, M.; Glories, Y.; Quideau, S., Extraction, detection, and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (19), 7349-7354.
92. Vivas, N.; Glories, Y., Role of Oak Wood Ellagitannins in the Oxidation Process of Red Wines During Aging. *American Journal of Enology and Viticulture* **1996**, *47* (1), 103-107.
93. Mayer, W.; Gabler, W.; Riester, A.; Korger, H., Über die gerbstoffe aus dem holz der edelkastanie und der eiche, II. Die isolierung von castalagin, vescalagin, castalin und vescalin. *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *707*, 177-181.
94. Herve du Penhoat, C. L. M.; Michon, V. M. F.; Peng, S.; Viriot, C.; Scalbert, A.; Gage, D., Structural elucidation of new dimeric ellagitannins from *Quercus robur* L. roburins A-E. *Journal of the Chemical Society* **1991**, 1653-1660.
95. Masson, G.; Puech, J. L.; Moutounet, M., Localization of the ellagitannins in the tissues of *Quercus robur* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry* **1994**, *37* (5), 1245-1249.
96. Scalbert, A.; Monties, B.; Favre, J. M., Polyphenols of *Quercus robur* : adult tree and in vitro grown calli shoots. *Phytochemistry* **1988**, *27*, 3483-3488.
97. Nabeta, K.; Yonekubo, J.; Miyake, M., Phenolic compounds from the heartwood from European oak (*Quercus robur* L) and brandy. *Mokuzai Gakkaishi* **1987**, *33*, 408-415.
98. Puech, J. L.; Rabier, P.; Moutounet, M., Preparative separation by high-performance liquid chromatography of an extract of oak wood and determination of the composition of each fraction. *Journal of Chromatography A* **1988**, (457), 431-436.
99. Vivas, N.; Bourgeois, G.; lories, Y.; Vitry, C.; Benoist, F., Sur l'analyse in situ des macromolécules du bois de cœur de chêne Q. Robur L. par pyrolyse-spectrométrie de masse. *Matériaux et techniques* **1997**, *85* (1-2), 36-38.
100. Seikel, M. K.; Hostettler, F. D.; Niemann, G. J., Phenolics of *Quercus rubra* wood. *Phytochemistry* **1971**, *10* (9), 2249-2251.
101. Monties, B., 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. In *Le bois et la qualité des vins et eaux-de-vie*, Guimberteau, G., Ed. Vigne et vin publications internationales: Martillac, 1992; pp 59-72.
102. Monties, B.; Mestres, C.; Baghdadi, K., Chemical and physical properties of a brittle culm lignin rich mutant of rice. In *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, Grignon, I. P., Ed. Stockholm, 1981; Puech, J. L., Characteristics of oak wood and biochemical aspect of Armagnac ageing. *Am. J. Enol. Vitic.* **1984**, *35*, 77-81.
103. Arramon, G. Les triterpènes et lignanes des bois de chêne Européen *Quercus robur* L. et *Quercus petraea* Liebl. Quantification et apports qualitatifs aux eaux de vie d'armagnac. Doctorant, Université de Bordeaux 2, Bordeaux, 2001.

104. Chen, C. L., Constituents of *Quercus alba*. *Phytochemistry* **1970**, *9* (5), 1149; Scalbert, A.; Monties, B.; Dupouey, J. L.; Becker, M., Polyphénols extractibles du bois de chêne : variabilité interspécifique, interindividuelle et effet de la duraminisation. *Bulletin de Liaison du groupe polyphenol* **1986**, *13*, 617-619.
105. Puech, J. L., Extraction and evolution of lignin products in Armagnac matured in oak. *Am. J. Enol. Vitic.* **1981**, *32*, 111-114.
106. Nabeta, K.; Yonekubo, J.; Miyake, M., Analysis of volatile constituent of European and Japanese oaks. *Mokuzai Gakkaishi* **1986**, *32*, 921-927.
107. Chatonnet, P.; Dubourdiou, D., Identification of substances responsible for the 'sawdust' aroma in oak wood. *J. Sci. Food Agric.* **1998**, *76*, 179-188.
108. Mosedale, J. R.; Feuillat, F.; Baumes, R.; Dupouey, J. L.; Puech, J. L., Variability of wood extractives among *Quercus robur* and *Quercus petraea* trees from mixed stands and their relation to wood anatomy and leaf morphology. *Canadian journal of forest research* **1998**, *28* (7), 994-1006.
109. Wiessmann, G.; Kubel, H.; Lange, W., Untersuchungen zur Cancerogenität von Holzstaub Die Extraktstoffe von Eichenholz (*Quercus robur* L.). *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1989**, *43* (2), 75-82.
110. Suomalainen, H.; Nykänen, L., Composition of whisky flavour. *Process Biochem* **1970**, *5*, 13-18.
111. Masuda, M.; Nishimura, K., Branched nonalactones from some *Quercus* species. *Phytochemistry* **1971**, *10*, 1401-1402.
112. Otsuka, K. I.; Zenibayashi, Y.; Itoh, M.; Totsuka, A., Presence and significance of two diastereomers of  $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone in aged distilled liquors. *Agricultural and Biological Chemistry* **1974**, *38* (3), 485-490.
113. Kepner, R. E.; Webb, A. D.; Muller, C. J., Identification of 4-Hydroxy-3-Methyloctanoic Acid Gamma-Lactone [5-Butyl-4-Methyldihydro-2-(3H)-Furanone] as a Volatile Component of Oak-Wood-Aged Wines of *Vitis Vinifera* Var. 'Cabernet Sauvignon'. *American Journal of Enology and Viticulture* **1972**, *23* (3), 103-105.
114. Masuda, M.; Nishimura, K. I. C., Absolute configurations of *Quercus* lactones, (3S, 4R)- and (3S, 4S)-3-methyl-4-octanolide, from oak wood and chiroptical properties of mono-cyclic  $\gamma$ -lactones. *Chemistry letters* **1981**, *10* (10), 1333-1336.
115. Gunther, C.; Mosandl, A., Stereoisomere Aromastoffe XV. Chirospezifische Analyse natürlicher Aromastoffe: 3-Methyl-4-octanolid-'*Quercus*, Whiskylacton'. *Z. Lebensm. Unters. Forsch* **1987**, *185*, 1-4.
116. Masson, G.; Guichard, E.; Fournier, N.; Puech, J. L., Stereoisomers of  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Octalactone. II. Contents in the Wood of French (*Quercus robur* and *Quercus petraea*) and American (*Quercus alba*) Oaks. *American Journal of Enology and Viticulture* **1995a**, *46* (4), 424-428.
117. Chatonnet, P. Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins: Applications technologiques. Bordeaux 2, 1991.
118. Abbott, N.; Puech, J. L.; Bayonove, C.; Baumes, R., Determination of the Aroma Threshold of the cis and trans Racemic Forms of  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Octalactone by Gas Chromatography-Sniffing Analysis. *American Journal of Enology and Viticulture* **1995**, *46* (3), 292-294.
119. Otsuka, K.; Sato, K.; Kawamatsu, M., Purification and properties of a precursor of  $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone, an aging flavor compound of distilled liquors. *Hakkokogaku* **1980**, *58*, 369-375.
120. Arramon, G.; Saucier, C.; Tijou, S.; Glories, Y., Estimation of triterpenes in wines, spirits, and oak heartwoods by LC-MS. *Liquid chromatography, gas chromatography North America* **2003**, *21*, 910-918.
121. Arramon, G.; Saucier, C.; Colombani, D.; Glories, Y., Identification of triterpene saponins in *Quercus robur* L. and *Q. petraea* Liebl. heartwood by LC-ESI/MS and NMR. *Phytochemical Analysis* **2002**, *13* (6), 305-310.
122. Marchal, A.; Waffo-Tégou, P.; Génin, E.; Méridon, J. M.; Dubourdiou, D., Identification of new natural sweet compounds in wine using centrifugal partition chromatography-gustatometry and Fourier transform mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2011**, *83* (24), 9629-9637.



123. Masson, G.; Baumes, R.; Puech, J. L.; Razungles, A., Demonstration of the presence of carotenoids in wood: quantitative study of cooperage oak. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1997a**, *45* (5), 1649-1652.
124. Sefton, M. A.; Francis, I. L.; Williams, P. J., Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak woods used in wine and spirit maturation. *Journal of agricultural and food chemistry* **1990**, *38* (11), 2045-2049.
125. Crouzet, J.; Seck, S., L'arôme de tomate, mécanismes de formation des constituants par voies biochimiques et chimiques. *Parfums, cosmétiques, arômes* **1982**, *44*, 71-84.
126. Slocum, D. H.; McGinnes Jr, E. A.; McKown, D. M., Elemental analysis of oak and hickory charcoal using neutron activation analysis. *Wood and fiber* **1978**, *10* (3), 200-209.
127. Cutter, B. E.; McGinnes Jr, E. A.; McKown, D. H., Inorganic concentrations in selected woods and charcoals measured using NAA. *Wood and Fiber* **1980**, *12* (2), 72-79.
128. Chun, L.; Hui-yi, H., Tree-ring element analysis of Korean pine (*Pinus koraiensis* Sieb. et Zucc.) and Mongolian oak (*Quercus mongolica* Fisch. ex Turcz.) from Changbai Mountain, north-east China. *Trees, structure and Function* **1992**, *6*, 103-108.
129. Long, R. P.; Davis, D. D., Major and trace element concentrations in surface organic layers, mineral soil, and white oak xylem downwind from a coal-fired power plant. *Canadian Journal of Forest Research* **1989**, *19* (12), 1603-1615.
130. Masson, G.; Cabanis, M. T.; Cabanis, J. C.; Puech, J. L., The amounts of inorganic elements in cooperage oak. *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1997b**, *51* (6), 497-502.
131. Biau, S. Etude de la matière colorante des vins blancs de Bordeaux. Bordeaux 2, 1996.
132. Chira, K.; Suh, J. H.; Saucier, C.; Teissèdre, P. L., Les polyphénols du raisin. *Phytothérapie* **2008**, *6* (2), 75-82.
133. Galvin, C. Étude de certaines réactions de dégradation des anthocyanes et de leur condensation avec les flavanols; conséquences sur la couleur des vins. Bordeaux 2, 1993.
134. Ribéreau-Gayon, J., Les acides phénols de *Vitis vinifera* C. R. *Académie des Sciences* **1963**, *256*, 4108-4111.
135. Weidner, S.; Amarowicz, R.; Karamać, M.; Frączek, E., Changes in endogenous phenolic acids during development of *Secale cereale* caryopses and after dehydration treatment of unripe rye grains. *Plant Physiology and Biochemistry* **2000**, *38* (7), 595-602.
136. Cheynier, V.; Basire, N.; Rigaud, J., Mechanism of trans-caffeoyltartaric acid and catechin oxidation in model solutions containing grape polyphenoloxidase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1989a**, *37* (4), 1069-1071.
137. Cheynier, V.; Rigaud, J.; Souquet, J. M.; Barillere, J. M.; Moutounet, M., Effect of pomace contact and hyperoxidation on the phenolic composition and quality of Grenache and Chardonnay wines. *American Journal of Enology and Viticulture* **1989b**, *40* (1), 36-42.
138. Ribeiro de Lima, M. T.; Waffo-Téguo, P.; Teissèdre, P. L.; Pujolas, A.; Vercauteren, J.; Cabanis, J. C.; Mérillon, J. M., Determination of stilbenes (trans-astringin, cis-and trans-piceid, and cis-and trans-resveratrol) in Portuguese wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1999**, *47* (7), 2666-2670.
139. Jeandet, P.; Bessis, R.; Gautheron, B., The Production of Resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilbene) by Grape Berries in Different Developmental Stages. *American Journal of Enology and Viticulture* **1991**, *42* (1), 41-46.
140. Stervbo, U.; Vang, O.; Bonnesen, C., A review of the content of the putative chemopreventive phytoalexin resveratrol in red wine. *Food Chemistry* **2007**, *101* (2), 449-457.
141. Vitrac, X.; Borner, A.; Vanderlinde, R.; Valls, J.; Richard, T.; Delaunay, J. C.; Teissèdre, P. L., Determination of stilbenes ( $\delta$ -viniferin, trans-astringin, trans-piceid, cis-and trans-resveratrol,  $\epsilon$ -viniferin) in Brazilian wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2005**, *53* (14), 5664-5669.

142. Guebailia, H. A.; Chira, K.; Richard, T.; Mabrouk, T.; Furiga, A.; Vitrac, X.; Mérillon, J. M., Hopeaphenol: the first resveratrol tetramer in wines from North Africa. *Journal of agricultural and food chemistry* **2006**, *54* (25), 9559-9564.
143. Ribéreau-Gayon, P.; Gautheret, R. J., *Les composés phénoliques des végétaux*. Dunod ed.; Paris, 1968.
144. Cotoras, M.; Garcia, C.; Lagos, C.; Folch, C.; Mendoza, L., Antifungal activity on *Botrytis cinerea* of flavonoids and diterpenoids isolated from the surface of *Pseudognaphalium* spp. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química* **2001**, *46* (4), 433-440.
145. Prasad, K. N.; Yang, B.; Dong, X.; Jiang, G.; Zhang, H.; Xie, H.; Jiang, Y., Flavonoid contents and antioxidant activities from *Cinnamomum* species. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2009**, *10* (4), 627-632.
146. Wang, C. Y.; Chen, C. T.; Wang, S. Y., Changes of flavonoid content and antioxidant capacity in blueberries after illumination with UV-C. *Food Chemistry* **2009**, *117* (3), 426-431.
147. Pecket, R. C.; Small, C. J., Occurrence, location and development of anthocyanoplasts. *Phytochemistry* **1980**, *19* (12), 2571-2576.
148. Amrani Joutei, K.; Glories, Y., Tanins et anthocyanes: localisation dans la baie de raisin et mode d'extraction. *Revue française d'œnologie* **1995**, *35* (153), 28-31.
149. Darné, G. Recherches sur la composition en anthocyanes des grappes et des feuilles de vigne. Bordeaux 1, 1991.
150. Ortega-Regules, A.; Romero-Cascales, I.; Ros-García, J. M.; López-Roca, J. M.; Gómez-Plaza, E., A first approach towards the relationship between grape skin cell-wall composition and anthocyanin extractability. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *563* (1), 26-32.
151. Leone, A. M.; Gambacorta, G., Gli antociani nelle fasi di macerazione e di elaborazione del vino. L'influenza della tecnica diffusiva sulla loro estrazione. *Vignevini*. **1984**, *4*, 17-25.
152. Pérez-Magariño, S.; González-San José, M. L., Polyphenols and colour variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade. *Food Chemistry* **2006**, *96* (2), 197-208.
153. Roby, G.; Harbertson, J. F.; Adams, D. A.; Matthews, M. A., Berry size and vine water deficits as factors in winegrape composition: anthocyanins and tannins. *Australian Journal of Grape and Wine Research* **2004**, *10* (2), 100-107.
154. Mori, K.; Sugaya, S.; Gemma, H., Decreased anthocyanin biosynthesis in grape berries grown under elevated night temperature condition. *Scientia Horticulturae* **2005**, *105* (3), 319-330.
155. Pirie, A.; Mullins, M. G., Changes in anthocyanin and phenolics content of grapevine leaf and fruit tissues treated with sucrose, nitrate, and abscisic acid. *Plant physiology* **1976**, *58* (4), 468-472.
156. Delgado, R.; Martín, P.; del Álamo, M.; González, M. R., Changes in the phenolic composition of grape berries during ripening in relation to vineyard nitrogen and potassium fertilisation rates. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2004**, *84* (7), 623-630.
157. de Gaulejac, N. V.; Monier, M. F.; Absalon, C.; Vivas, N., Identification of procyanidin A2 in grape and wine of *Vitis vinifera* L. cv: Merlot noir and Cabernet sauvignon. *Journal international des sciences de la vigne et du vin= International journal of vine and wine sciences* **2001**, *35* (1), 51-56.
158. Mori, K.; Goto-Yamamoto, N.; Kitayama, M.; Hashizume, K., Loss of anthocyanins in red-wine grape under high temperature. *Journal of Experimental Botany* **2007**, *58* (8), 1935-1945.
159. Fong, R. A.; Kepner, R. E.; Webb, A. D., Acetic-acid-acylated anthocyanin pigments in the grape skins of a number of varieties of *Vitis vinifera*. *American Journal of Enology and Viticulture* **1971**, *22* (3), 150-155.
160. Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D., In *Traité d'œnologie 2. Chimie du vin Stabilisation et traitements*, Dunod ed.; Paris, 1998.
161. Brouillard, R.; Delaporte, B.; Dubois, J. E., Chemistry of anthocyanin pigments. 3. Relaxation amplitudes in pH-jump experiments. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100* (19), 6202-6205.
162. Glories, Y., La couleur des vins rouges. 2 partie Mesure, origine et interprétation. *Conn. de la vigne et du vin* **1984**, *18*, 253-271.

163. Brouillard, R., & Lang, J., The hemiacetal-cis-chalcone equilibrium of malvin, a natural anthocyanin. *Canadian journal of chemistry* **1990**, *68* (5), 755-761.
164. Hemingway, R.; Foo, L. Y.; Porter, L. J., Linkage Isomerism in Trimeric and Polymeric 2,3-cis Procyanidins. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 1209-1216.
165. Haslam, E., In vino veritas : oligomeric procyanidins and the ageing of red wines. *Phytochemistry* **1980**, *19*, 2577-2582.
166. Chira, K. Structures moléculaire et perception tannique des raisins et des vins (Cabernet-Sauvignon, Merlot) du Bordelais. Bordeaux 2, 2009.
167. Ricardo Da Silva, J. M.; Rosec, J. P.; Bourzeix, M.; Mourgues, J.; Moutounet, M., Dimer and Trimer Procyanidins in Carignan and Mourvedre Grape and Wines. *Vitis* **1992**, *31*, 55-63.
168. Amrani, J.; Mercierz, M., Localisation des tanins dans la pellicule de baie de raisin. *Vitis* **1994**, *33*, 133-138.
169. Thorngate, J. H.; Singleton, V. L., Localization of procyanidins in grape seeds. *American Journal of Enology and Viticulture* **1994**, *45* (2), 259-262.
170. Gagné, S.; Saucier, C.; Gény, L., Composition and cellular localization of tannins in Cabernet Sauvignon skins during growth. *Journal of agricultural and food chemistry* **2006**, *54* (25), 9465-9471.
171. Geny, L.; Saucier, C.; Bracco, S.; Daviaud, F.; Glories, Y., Composition and cellular localization of tannins in grape seeds during maturation. *Journal of agricultural and food chemistry* **2003**, *51* (27), 8051-8054.
172. Souquet, J. M.; Cheynier, V.; Broussaud, F.; Moutounet, M., Polymeric Proanthocyanidins from Grape Skins. *Phytochemistry* **1996**, *43*, 509-512; Prieur, C.; Rigaud, J.; Cheynier, V.; Moutounet, M., Oligomeric and Polymeric Procyanidins from Grape Seeds. *Phytochemistry* **1994**, *36*, 781-784.
173. Chira, K.; Schmauch, G.; Saucier, C.; Fabre, S.; Teissedre, P. L., Grape variety effect on proanthocyanidin composition and sensory perception of skin and seed tannin extracts from Bordeaux wine grapes (Cabernet Sauvignon and Merlot) for two consecutive vintages (2006 and 2007). *Journal of agricultural and food chemistry* **2008**, *57* (2), 545-553.
174. Lorrain, B.; Chira, K.; Teissedre, P. L., Phenolic composition of Merlot and Cabernet-Sauvignon grapes from Bordeaux vineyard for the 2009-vintage: Comparison to 2006, 2007 and 2008 vintages. *Food Chem.* **2011**, *126* (4), 1991-1999.
175. Chira, K.; Lorrain, B.; Ky, I.; Teissedre, P. L., Tannin composition of cabernet-sauvignon and merlot grapes from the bordeaux area for different vintages (2006 to 2009) and comparison to tannin profile of five 2009 vintage mediterranean grapes varieties. *Molecules* **2011**, *16* (2), 1519-1532.
176. Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D., *Traité d'oenologie 2. Chimie du vin Stabilisation et traitements*. Ed. Dunod: Paris, 1998.
177. Saucier, C. Les tanins du vin : étude de leur stabilité colloïdale. Bordeaux 2,, Bordeaux, 1997.
178. Sud-Ouest, I. F. V., SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA FILTRATION DES VINS. **2003**.
179. Llaubères, R. M.; Dubourdieu, D.; Villettaz, J. C., Exocellular polysaccharides from *Saccharomyces* in wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1987**, *41* (3), 277-286.
180. Charpentier, C.; Van Long, T. N.; Bonaly, R.; Feuillat, M., Alteration of cell wall structure in *Saccharomyces cerevisiae* and *Saccharomyces bayanus* during autolysis. *Applied microbiology and biotechnology* **1986**, *24* (5), 405-413.
181. Dubourdieu, D.; Ribereau-Gayon, P., *Carbohydr. Res.* **1981**, *93* (2), 294-299.
182. Stahmann, K. P.; Monschau, N.; Sahn, H.; Koschel, A.; Gawronski, M.; Conrad, H.; Kopp, F., Structural properties of native and sonicated cinerean, a  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3)(1 $\rightarrow$ 6)-d-glucan produced by *Botrytis cinerea*. *Carbohydrate research* **1995**, *66* (1), 115-128.
183. Peyron, D.; Boukharta, M.; Cuby, A.; Feuillat, M., Polysaccharides determination in red wines. Interactions with phenolic compounds. *Sciences des Aliments* **1993**, *13* (4), 761-767.
184. Faurie, B. Les sucres et l'astringence: effet des polysaccharides présents dans le vin sur les interactions tanins-protéines. Bordeaux, Bordeaux, 2014.

185. Marchal, A.; Cretin, B. N.; Sindt, L.; Waffo-Téguo, P.; Dubourdieu, D., Contribution of oak lignans to wine taste: chemical identification, sensory characterization and quantification. *Tetrahedron* **2015**, *71* (20), 3148-3156.
186. Frangipane, M. T.; De Santis, D.; Ceccarelli, A., Influence of oak woods of different geographical origins on quality of wines aged in barriques and using oak chips. *Food Chemistry* **2007**, *103* (1), 46-54.
187. Biau, S. Thèse de Doctorat Oenologie-Ampélogie. Université de Bordeaux II, 1996.
188. Doussot, F.; De Jéso, B.; Quideau, S.; Pardon, P., Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting; influence of trees species, geographic location, and single-tree effects. *Journal of Agricultural and food chemistry* **2002**, *50* (21), 5955-5961.
189. Pérez-Coello, M. S.; Sanz, J.; Cabezudo, M. D., Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. *American Journal of Enology and Viticulture* **1999**, *50* (2), 162-165.
190. Díaz-Plaza, E. M.; Reyero, J. R.; Pardo, F.; Alonso, G. L.; Salinas, M. R., Influence of oak wood on the aromatic composition and quality of wines with different tannin contents. *Journal of agricultural and food chemistry* **2002**, *50* (9), 2622-2626.
191. Chatonnet, P.; Barbe, C.; Canal-Llauberes, R. M.; Dubourdieu, D.; Boidron, J. N.; Pons, M., Incidences de certaines préparations pectolytiques sur la teneur en phénols volatils des vins blancs. *J. Int. Sci. Vigne Vin* **1992b**, *26* (4), 253-269.
192. Chatonnet, P.; Dubourdieu, D.; Boidron, J. N.; Lavigne, V., Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1993**, *62* (2), 191-202.
193. Hale, M. D.; Mccafferty, K.; Larmie, E.; Newton, J.; Swan, J. S., The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of wine. *American Journal of Enology and Viticulture* **1999**, *50* (4), 495-502.
194. Doussot, F.; De Jéso, B.; Quideau, S.; Pardon, P., Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting; influence of tree species, geographic location, and single-tree effects. *Journal of Agricultural and food chemistry* **2002**, *50* (21), 5955-5961.
195. Ribéreau-Gayon, P.; Pontallier, P.; Glories, Y., Some interpretations of colour changes in young red wines during their conservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **1983**, *34* (5), 505-516.
196. Cozzolino, D.; Kwiatkowski, M. J.; Damberg, R. G.; Cynkar, W. U.; Janik, L. J.; Skouroumounis, G.; Gishen, M., Analysis of elements in wine using near infrared spectroscopy and partial least squares regression. *Talanta* **2008**, *74* (4), 711-716.
197. Thammasouk, K.; Tandjo, D.; Penner, M. H., Influence of extractives on the analysis of herbaceous biomass. *Journal of agricultural and food chemistry* **1997**, *45* (2), 437-443.
198. Malki, R. E. Architecture génétique des caractères cibles pour la culture du peuplier en taillis à courte rotation. Agricultural sciences. Université d'Orléans, 2013.
199. Theander, O.; Aman, P.; Westerlund, E.; Andersson, R.; Pettersson, D., Total dietary fiber determined as neutral sugar residues, uronic acid residues, and Klason lignin (the Uppsala method): collaborative study. *Journal of AOAC International* **1995**, *78* (4), 1030-1044.
200. Gomez, L.; Rubio, E.; Auge, M., A new procedure for extraction and measurement of soluble sugars in ligneous plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture* **2002**, *82* (4), 360-369.
201. Michel, J.; Jourdes, M.; A. Silva, M.; Giordanengo, T.; Mourey, N.; Teissedre, P.-L., Impact of Concentration of Ellagitannins in Oak Wood on Their Levels and Organoleptic Influence in Red Wine. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59* (10), 5677-5683.
202. Singleton, V. L.; Rossi, J. A., Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.* **1965**, *16*, 144-158.
203. Bate-Smith, E. C.; Swain, T., Recent developments in the chemotaxonomy of flavonoid compounds. *Lloydia* **1965**, *28*, 313-331; Ribéreau-Gayon, P.; Stonestreet, E., Dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure. *Annales de Chimie* **1966**, *48* (4), 188-196.

204. Ribereau-Gayon, P.; Stonestreet, E., Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, *9*, 2649-2652.
205. Kennedy, J. A.; Hayasaka, Y.; Vidal, S.; Waters, E. J.; Jones, G. P., Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2001**, *49* (11), 5348-5355.
206. Peyrot des Gachons, C.; Kennedy, J. A., Direct method for determining seed and skin proanthocyanidin extraction into red wine. *Journal of agricultural and food chemistry* **2003**, *51* (20), 5877-5881.
207. Drinkine, J.; Glories, Y.; Saucier, C., (+)-Catechin-aldehyde condensations: competition between acetaldehyde and glyoxylic acid. *Journal of agricultural and food chemistry* **2005**, *53* (19), 7552-7558.
208. Jourdes, M.; Michel, J.; Saucier, C.; Quideau, S.; Teissedre, P. L., Identification, amounts, and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *401* (5), 1535-1543.
209. de Freitas, V. A.; Glories, Y.; Bourgeois, G.; Vitry, C., Characterisation of oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds by liquid secondary ion mass spectrometry. *Phytochemistry* **1998**, *49* (5), 1435-1441.
210. Mirabel, M. *Caractéristiques chimiques et organoleptiques des tanins des raisins de Vitis vinifera var. Merlot et Cabernet Sauvignon issus de différents terroirs bordelais*. Bordeaux 2, 2000.
211. Le Floch, A.; Jourdes, M.; Teissedre, P. L., Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: composition, interest, assays: a review. *Carbohydrate Research* **2015**.
212. Marchal, A. *Recherches sur les bases moléculaires de la saveur sucrée des vins secs: approches analytique et sensorielle*. Bordeaux 2, 2010.
213. P., C.; J.N., B.; D., D.; M., P., Evolution des composés polyphénoliques du bois de chêne au cours de son séchage, premiers résultats. *J. Int. de la vigne et du vin* **1994 b**, *28* (4), 337-357.
214. Klumpers, J.; Scalbert, A.; Janin, G., Ellagitannins in European oak wood: polymerization during wood ageing. *Phytochemistry* **1994**, *36* (5), 1249-1252.
215. Charrier, B.; Haluk, J. P.; Metche, M., Characterization of European oakwood constituents acting in the brown discolouration during kiln drying. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1995**, *49* (2), 168-172.
216. Charrier, B.; Janin, G.; Haluk, J. P.; Mosedale, J. R., Colour and chemical characteristics of moon rings in oakwood. *Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood* **1995**, *49* (4), 287-292.
217. Timberlake, C. F.; Bridle, P., Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture* **1976**, *27* (3), 97-105.
218. Atanasova, V.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutounet, M., Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Analytica Chimica Acta* **2002**, *458* (1), 15-27.
219. Pons, A.; Prida, A.; Benoit, V., Etude de la contribution des " morceaux de bois de chêne " à l'apport d'oxygène dans les vins au cours de l'élevage sous bois de chêne. *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques: magazine trimestriel d'information professionnelle* **2014**, *41* (153), 45-48.
220. Mirabel, M.; Teissier du Cros, R.; de Beauregard, D.; Balu, F.; Giraud, W.; Comtat, M., Aging wine in barrels: is there a link between oak wood grain size and porosity ? In *Actes de colloques du 9e symposium international d'oenologie de Bordeaux*, Dunod ed.; Bordeaux, 2011.
221. Boidron J.N.; P., C.; M., P., Influence du bois de chêne sur certaines substances odorantes des vins. *Connaissance de la Vigne et du Vin* **1988**, *22*, 275-294.
222. Moyano, L.; Chaves, M.; Zea, L. A., A Technical Alternative to Aging Sherry Wine. *Journal of Agricultural Science and Applications* **2012**, *1*, 116-121.

223. Pascal, C. Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fût de chêne. Bordeaux 2, 1995.
224. Domburg, G. E., In *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter ed.; Fengel and G. Wegener: Berlin, 1984; p 329.
225. Cerdán, T. G.; Goñi, D. T.; Azpilicueta, C. A., Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *Journal of Food Engineering* **2004**, *65* (3), 349-356.
226. Badel, E. *Détermination des propriétés élastiques et du retrait d'un cerne annuel de chêne dans le plan transverse: Description de la morphologie, mesures des propriétés microscopiques et calculs d'homogénéisation*. ENGREF (AgroParisTech), 1999.
227. Martin, N.; de Revel, G., Sensory evaluation : scientific bases and oenological applications. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* **1999**, (Special issue), 81-93.
228. Atanasova, B.; Thomas-Danguin, T.; Chabanet, C.; Langlois, D.; Nicklaus, S.; Etiévant, P., Perceptual Interactions in Odour Mixtures: Odour Quality in Binary Mixtures of Woody and Fruity Wine Odorants. *Chemical Senses* **2005**, *30* (3), 209-217.

# ANNEXES





## Annexe 1

Tableau 75. Proportions en extractibles, cellulose ; hémicelluloses et lignines obtenues sur les échantillons du plan d'essai sur bois de chêne\*

Echantillons	Stade de séchage	Grain	IP	Catégorie d'âge	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>Bois 1</b>	Frais	F	h	B	17,22	35,27	24,45	18,34
<b>Bois 2</b>	Frais	F	m	C	19,80	32,15	24,79	21,16
<b>Bois 2</b>	Frais	M	h	A	22,69	30,31	30,38	20,99
<b>Bois 2</b>	Frais	M	h	B	21,25	33,59	27,20	17,62
<b>Bois 3</b>	Frais	F	m	A	19,82	31,68	29,05	21,81
<b>Bois 3</b>	Frais	F	m	B	17,24	33,07	29,10	21,52
<b>Bois 3</b>	Frais	F	m	C	12,66	40,05	28,86	20,26
<b>Bois 4</b>	Frais	F	h	A	14,32	39,32	28,25	20,47
<b>Bois 4</b>	Frais	F	h	B	14,21	38,20	29,63	20,96
<b>Bois 4</b>	Frais	F	h	C	11,85	37,62	26,98	21,99
<b>Bois 5</b>	Frais	F	m	A	19,71	33,95	28,95	18,99
<b>Bois 5</b>	Frais	F	m	B	14,51	35,95	28,75	20,48
<b>Bois 5</b>	Frais	F	m	C	9,91	40,55	27,22	19,93
<b>Bois 6</b>	Frais	M	m	A	14,62	28,18	25,95	16,99
<b>Bois 6</b>	Frais	M	m	B	16,31	36,02	28,82	19,07
<b>Bois 6</b>	Frais	M	m	C	12,47	35,15	31,04	20,84
<b>Bois 7</b>	Frais	M	m	A	17,80	34,71	27,38	19,63
<b>Bois 7</b>	Frais	M	m	B	16,59	40,48	23,70	15,82
<b>Bois 7</b>	Frais	M	m	C	13,33	40,26	27,75	19,87
<b>Bois 8</b>	Frais	F	b	A	18,88	31,87	29,45	18,84
<b>Bois 8</b>	Frais	F	b	B	15,70	35,19	30,19	20,44
<b>Bois 8</b>	Frais	F	b	C	13,25	35,98	31,05	18,86
<b>Bois 9</b>	Frais	B	m	C	19,96	31,11	25,74	20,09
<b>Bois 9</b>	Frais	B	h	A	23,31	27,48	28,41	21,08
<b>Bois 9</b>	Frais	B	h	B	16,34	31,62	29,23	22,66
<b>Bois 10</b>	Frais	B	m	A	18,48	36,17	27,43	19,30
<b>Bois 10</b>	Frais	B	m	C	12,07	40,68	27,47	17,64
<b>Bois 11</b>	Frais	B	m	B	13,66	38,15	27,72	20,84
<b>Bois 11</b>	Frais	B	m	C	17,89	31,81	31,14	22,62
<b>Bois 13</b>	Frais	M	h	A	14,39	41,67	25,71	18,25
<b>Bois 13</b>	Frais	M	h	B	13,01	39,59	27,78	19,96
<b>Bois 14</b>	Frais	M	h	A	17,93	37,36	26,20	18,95
<b>Bois 14</b>	Frais	M	h	B	15,08	40,44	27,85	18,52
<b>Bois 15</b>	Frais	M	h	A	19,19	34,91	28,92	19,58
<b>Bois 15</b>	Frais	M	h	B	14,71	35,46	30,09	21,14
<b>bois 16</b>	Frais	B	b	A	13,07	35,37	32,45	21,48
<b>bois 16</b>	Frais	B	b	B	15,58	34,29	27,41	20,28
<b>bois 16</b>	Frais	B	b	C	14,06	41,00	25,87	20,32
<b>Bois 17</b>	Frais	B	b	A	13,74	34,62	29,68	23,20

Echantillons	Stade de séchage	Grain	IP	Catégorie d'âge	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>Bois 17</b>	Frais	B	b	B	14,48	33,11	31,66	20,25
<b>Bois 17</b>	Frais	B	b	C	14,49	38,39	24,59	20,17
<b>Bois 18</b>	Frais	B	b	B	13,67	36,13	29,91	20,86
<b>Bois 18</b>	Frais	B	b	C	14,71	39,08	27,02	19,88
<b>Bois 19</b>	Frais	B	b	A	13,74	34,44	29,76	21,77
<b>Bois 19</b>	Frais	B	b	B	14,11	36,48	29,13	20,46
<b>Bois 19</b>	Frais	B	b	C	13,00	42,35	25,96	18,99
<b>Bois 20</b>	Frais	F	h	B	18,13	34,37	27,79	20,95
<b>Bois 20</b>	Frais	F	h	C	15,67	35,20	27,40	21,57
<b>Bois 21</b>	Frais	F	h	B	15,32	34,47	30,95	20,82
<b>Bois 21</b>	Frais	F	h	C	13,02	37,07	25,37	21,12
<b>Bois 23</b>	Frais	M	m	A	15,62	40,46	23,73	17,91
<b>Bois 23</b>	Frais	M	m	B	14,21	41,95	23,66	17,17
<b>Bois 24</b>	Frais	M	m	A	14,49	40,53	26,13	18,65
<b>Bois 24</b>	Frais	M	m	B	13,76	41,56	24,25	18,56
<b>Bois 25</b>	Frais	F	m	A	17,78	37,11	28,87	20,15
<b>Bois 25</b>	Frais	F	m	B	17,81	32,76	28,79	19,94
<b>Bois 25</b>	Frais	F	m	C	13,19	35,76	30,26	20,82
<b>Bois 26</b>	Frais	F	m	A	15,75	44,78	23,84	14,84
<b>Bois 26</b>	Frais	F	m	B	14,35	43,58	23,34	14,88
<b>Bois 27</b>	Frais	M	m	A	15,86	41,14	26,42	16,73
<b>Bois 27</b>	Frais	M	m	B	18,81	39,47	22,84	16,68
<b>Bois 27</b>	Frais	M	m	C	12,01	43,11	23,49	17,37
<b>Bois 28</b>	Frais	M	b	B	20,66	28,98	30,37	21,86
<b>Bois 28</b>	Frais	M	b	C	15,03	35,25	25,98	21,87
<b>Bois 1</b>	12 mois	F	h	B	17,59	33,62	26,92	22,39
<b>Bois 2</b>	12 mois	F	m	C	17,50	33,75	23,66	20,85
<b>Bois 2</b>	12 mois	M	h	A	21,06	31,99	27,94	20,48
<b>Bois 2</b>	12 mois	M	h	B	20,23	33,24	23,14	19,43
<b>Bois 3</b>	12 mois	F	b	C	11,59	37,05	32,52	24,75
<b>Bois 3</b>	12 mois	F	m	B	14,53	33,84	30,19	20,77
<b>Bois 3</b>	12 mois	F	h	A	17,08	30,11	29,89	22,41
<b>Bois4</b>	12 mois	F	b	B	13,04	36,11	27,73	23,91
<b>Bois4</b>	12 mois	F	b	C	10,63	38,02	29,70	22,09
<b>Bois4</b>	12 mois	F	m	A	14,70	44,25	35,53	19,75
<b>Bois 5</b>	12 mois	F	b	C	9,59	39,85	29,49	21,48
<b>Bois 5</b>	12 mois	F	m	A	14,68	34,72	28,98	23,73
<b>Bois 5</b>	12 mois	F	m	B	14,04	35,15	26,10	22,06
<b>Bois 6</b>	12 mois	M	b	C	9,66	37,41	31,33	24,94
<b>Bois 6</b>	12 mois	M	m	A	16,59	34,08	27,71	21,99
<b>Bois 6</b>	12 mois	M	m	B	11,02	39,70	27,36	24,09
<b>Bois 7</b>	12 mois	M	b	C	10,65	40,71	27,47	22,12
<b>Bois 7</b>	12 mois	M	m	A	13,75	39,18	27,94	22,51

Echantillons	Stade de séchage	Grain	IP	Catégorie d'âge	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>Bois 7</b>	12 mois	M	m	B	13,28	38,19	26,12	20,57
<b>Bois 8</b>	12 mois	F	b	C	12,85	35,50	30,58	23,10
<b>Bois 8</b>	12 mois	F	m	A	12,93	36,42	28,84	23,47
<b>Bois 8</b>	12 mois	F	m	B	14,34	33,78	27,01	24,50
<b>Bois 9</b>	12 mois	B	b	C	13,63	36,32	28,54	22,16
<b>Bois 9</b>	12 mois	B	m	B	16,40	33,35	28,84	23,18
<b>Bois 9</b>	12 mois	B	h	A	21,37	27,79	27,94	22,90
<b>Bois 10</b>	12 mois	B	b	C	10,14	39,40	29,17	23,23
<b>Bois 10</b>	12 mois	B	m	A	15,88	35,13	26,92	23,00
<b>Bois 11</b>	12 mois	B	b	C	14,94	32,81	27,15	20,74
<b>Bois 11</b>	12 mois	B	m	B	17,56	31,75	29,05	23,27
<b>Bois 13</b>	12 mois	M	b	B	10,46	41,01	27,58	21,56
<b>Bois 13</b>	12 mois	M	m	A	13,43	40,84	26,06	20,32
<b>Bois 13</b>	12 mois	M	h	A	17,75	40,00	25,71	15,58
<b>Bois 14</b>	12 mois	M	b	B	13,13	40,69	29,86	21,13
<b>Bois 14</b>	12 mois	M	m	B	15,31	39,09	28,36	21,76
<b>Bois 15</b>	12 mois	M	m	A	16,52	34,84	28,89	21,88
<b>Bois 15</b>	12 mois	M	m	B	12,93	37,47	30,19	20,30
<b>bois 16</b>	12 mois	B	b	C	16,10	35,89	26,50	19,94
<b>bois 16</b>	12 mois	B	m	A	13,79	35,62	28,51	24,24
<b>bois 16</b>	12 mois	B	m	B	16,31	35,61	28,16	20,78
<b>Bois 17</b>	12 mois	B	b	A	14,20	34,69	27,22	22,58
<b>Bois 17</b>	12 mois	B	b	B	12,13	39,25	29,36	19,58
<b>Bois 17</b>	12 mois	B	b	C	11,04	40,68	27,06	23,55
<b>Bois 18</b>	12 mois	B	b	B	12,99	38,68	27,62	20,58
<b>Bois 18</b>	12 mois	B	b	C	12,83	37,58	28,26	18,43
<b>Bois 18</b>	12 mois	B	m	B	20,90	28,74	28,83	19,89
<b>Bois 19</b>	12 mois	B	b	A	11,94	36,90	31,09	21,35
<b>Bois 19</b>	12 mois	B	b	C	12,37	37,68	26,79	20,53
<b>Bois 19</b>	12 mois	B	m	B	11,76	36,08	29,26	24,92
<b>Bois 20</b>	12 mois	F	b	C	14,95	36,93	29,92	19,44
<b>Bois 20</b>	12 mois	F	m	B	16,42	33,24	30,43	21,80
<b>Bois 21</b>	12 mois	F	b	B	13,33	35,90	30,38	24,59
<b>Bois 21</b>	12 mois	F	b	C	12,75	37,79	29,88	21,94
<b>Bois 21</b>	12 mois	F	m	B	15,88	32,45	30,59	18,81
<b>Bois 23</b>	12 mois	M	b	A	15,78	39,25	26,16	17,45
<b>Bois 23</b>	12 mois	M	b	B	12,70	42,35	22,65	20,52
<b>Bois 24</b>	12 mois	M	m	A	14,11	39,97	25,24	17,98
<b>Bois 24</b>	12 mois	M	m	B	12,85	44,30	22,57	16,57
<b>Bois 25</b>	12 mois	F	b	C	12,54	36,30	27,82	20,77
<b>Bois 25</b>	12 mois	F	m	A	15,16	32,79	25,94	19,65
<b>Bois 25</b>	12 mois	F	m	B	15,35	32,73	27,99	20,76
<b>Bois 26</b>	12 mois	F	b	A	13,14	39,33	25,07	17,06

Echantillons	Stade de séchage	Grain	IP	Catégorie d'âge	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>Bois 26</b>	12 mois	F	b	B	13,30	42,03	23,49	16,49
<b>Bois 27</b>	12 mois	M	b	C	12,52	41,44	24,48	20,84
<b>Bois 27</b>	12 mois	M	m	A	15,71	38,48	26,49	18,55
<b>Bois 27</b>	12 mois	M	m	B	12,83	41,42	23,70	15,61
<b>Bois 28</b>	12 mois	M	b	C	12,16	35,36	27,89	20,06
<b>Bois 28</b>	12 mois	M	m	B	17,65	30,57	30,25	23,45
<b>Bois 28</b>	12 mois	M	h	B	18,84	37,02	23,78	23,81
<b>Bois 1</b>	18 mois	F	h	B	15,43	41,39	24,79	18,83
<b>Bois 2</b>	18 mois	F	m	A	20,30	37,05	28,24	18,97
<b>Bois 2</b>	18 mois	M	h	B	18,71	36,16	25,03	15,20
<b>Bois 2</b>	18 mois	M	h	C	16,91	37,82	30,91	19,70
<b>Bois 3</b>	18 mois	F	b	A	15,50	35,72	35,30	21,32
<b>Bois 3</b>	18 mois	F	m	B	14,84	36,84	28,35	23,92
<b>Bois 3</b>	18 mois	F	h	C	11,07	39,18	27,60	21,70
<b>Bois4</b>	18 mois	F	b	A	13,21	39,98	27,33	14,64
<b>Bois4</b>	18 mois	F	b	B	11,66	40,28	27,89	19,04
<b>Bois4</b>	18 mois	F	m	C	11,00	40,94	27,67	17,31
<b>Bois 5</b>	18 mois	F	b	A	15,48	36,53	26,93	17,86
<b>Bois 5</b>	18 mois	F	m	B	11,87	44,74	26,99	17,46
<b>Bois 5</b>	18 mois	F	m	C	9,33	44,36	31,13	15,73
<b>Bois 6</b>	18 mois	M	b	A	14,00	43,09	27,31	18,25
<b>Bois 6</b>	18 mois	M	m	B	12,48	41,50	28,46	23,11
<b>Bois 6</b>	18 mois	M	m	C	9,60	43,84	28,89	12,29
<b>Bois 7</b>	18 mois	M	b	A	15,42	36,35	28,14	17,94
<b>Bois 7</b>	18 mois	M	m	B	13,17	40,22	26,53	17,11
<b>Bois 7</b>	18 mois	M	m	C	12,34	41,32	26,64	17,48
<b>Bois 8</b>	18 mois	F	b	A	13,75	37,49	29,75	24,16
<b>Bois 8</b>	18 mois	F	m	B	14,79	40,02	29,74	20,86
<b>Bois 8</b>	18 mois	F	m	C	12,77	27,37	20,49	16,52
<b>Bois 9</b>	18 mois	B	b	A	18,96	31,87	29,80	15,77
<b>Bois 9</b>	18 mois	B	m	B	16,60	34,18	34,33	20,18
<b>Bois 9</b>	18 mois	B	h	C	14,23	37,65	27,51	20,62
<b>Bois 10</b>	18 mois	B	b	A	14,85	39,04	28,12	13,22
<b>Bois 10</b>	18 mois	B	m	C	11,36	41,95	29,71	20,38
<b>Bois 11</b>	18 mois	B	b	A	16,08	34,63	29,29	19,20
<b>Bois 11</b>	18 mois	B	m	B	11,13	38,14	27,26	21,18
<b>Bois 13</b>	18 mois	M	b	A	15,01	38,15	27,52	17,59
<b>Bois 13</b>	18 mois	M	m	A	14,82	40,52	26,63	15,66
<b>Bois 13</b>	18 mois	M	h	B	9,86	41,94	29,74	19,74
<b>Bois 14</b>	18 mois	M	b	B	15,47	41,64	27,14	18,25
<b>Bois 14</b>	18 mois	M	m	B	12,80	41,82	31,49	20,96
<b>Bois 15</b>	18 mois	M	m	A	15,68	38,27	28,76	18,15
<b>Bois 15</b>	18 mois	M	m	B	12,24	39,97	28,15	20,68

Echantillons	Stade de séchage	Grain	IP	Catégorie d'âge	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>bois 16</b>	18 mois	B	b	A	12,80	37,64	30,73	20,36
<b>bois 16</b>	18 mois	B	m	B	15,14	39,39	27,54	17,60
<b>bois 16</b>	18 mois	B	m	C	13,16	34,90	29,17	19,40
<b>Bois 17</b>	18 mois	B	b	A	12,90	38,91	27,25	17,93
<b>Bois 17</b>	18 mois	B	b	B	12,87	39,99	26,44	18,95
<b>Bois 17</b>	18 mois	B	b	C	12,13	41,73	31,92	19,29
<b>Bois 18</b>	18 mois	B	b	B	13,60	37,66	33,31	18,24
<b>Bois 18</b>	18 mois	B	m	C	11,71	39,56	27,20	14,37
<b>Bois 19</b>	18 mois	B	b	A	12,37	40,89	29,51	18,18
<b>Bois 19</b>	18 mois	B	b	C	14,23	38,98	28,15	19,38
<b>Bois 19</b>	18 mois	B	m	B	13,11	40,14	33,40	17,81
<b>Bois 20</b>	18 mois	F	b	B	13,94	36,27	29,83	18,06
<b>Bois 20</b>	18 mois	F	m	C	14,94	39,84	29,01	19,90
<b>Bois 21</b>	18 mois	F	b	B	14,55	38,08	28,64	20,19
<b>Bois 21</b>	18 mois	F	m	C	12,41	38,81	29,44	19,45
<b>Bois 23</b>	18 mois	M	b	A	14,47	42,74	26,98	16,50
<b>Bois 23</b>	18 mois	M	b	B	14,60	42,16	24,07	15,10
<b>Bois 24</b>	18 mois	M	m	A	15,36	36,67	27,59	19,60
<b>Bois 24</b>	18 mois	M	m	B	13,53	42,30	24,96	14,29
<b>Bois 25</b>	18 mois	F	b	C	13,70	37,25	28,61	18,55
<b>Bois 25</b>	18 mois	F	m	A	13,98	38,57	32,56	18,89
<b>Bois 25</b>	18 mois	F	m	B	16,72	34,32	29,88	21,71
<b>Bois 26</b>	18 mois	F	b	A	13,64	46,56	24,93	14,34
<b>Bois 26</b>	18 mois	F	b	B	13,39	47,64	21,85	15,17
<b>Bois 27</b>	18 mois	M	b	A	13,79	42,83	24,76	17,58
<b>Bois 27</b>	18 mois	M	m	B	12,78	47,50	28,53	16,41
<b>Bois 27</b>	18 mois	M	m	C	11,81	45,30	23,18	16,15
<b>Bois 28</b>	18 mois	M	b	B	18,84	31,21	28,68	23,70
<b>Bois 28</b>	18 mois	M	m	B	17,65	33,70	30,74	20,37
<b>Bois 28</b>	18 mois	M	h	C	12,16	38,40	29,17	18,52
<b>Bois 1</b>	24 mois	F	h	B	17,42	31,60	29,85	19,04
<b>Bois 2</b>	24 mois	F	m	C	16,17	39,54	25,53	17,70
<b>Bois 2</b>	24 mois	M	h	A	20,58	36,53	26,31	18,33
<b>Bois 2</b>	24 mois	M	h	B	18,77	35,00	27,93	17,51
<b>Bois 3</b>	24 mois	F	b	C	11,80	40,11	28,13	20,38
<b>Bois 3</b>	24 mois	F	m	B	13,61	35,77	30,73	20,03
<b>Bois 3</b>	24 mois	F	h	A	15,20	34,77	28,36	23,76
<b>Bois4</b>	24 mois	F	b	B	12,05	39,76	29,31	17,86
<b>Bois4</b>	24 mois	F	b	C	11,94	39,53	29,83	16,87
<b>Bois4</b>	24 mois	F	m	A	13,57	39,03	27,48	16,95
<b>Bois 5</b>	24 mois	F	b	C	9,79	40,48	30,30	17,05
<b>Bois 5</b>	24 mois	F	m	A	13,81	40,10	28,61	16,75
<b>Bois 5</b>	24 mois	F	m	B	13,19	40,02	27,88	19,10

Echantillons	Stade de séchage	Grain	IP	Catégorie d'âge	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>Bois 6</b>	24 mois	M	b	C	9,92	44,75	29,72	18,96
<b>Bois 6</b>	24 mois	M	m	A	14,61	37,92	26,43	22,67
<b>Bois 6</b>	24 mois	M	m	B	12,10	39,99	28,03	19,31
<b>Bois 7</b>	24 mois	M	b	C	11,78	42,11	25,33	17,40
<b>Bois 7</b>	24 mois	M	m	A	14,95	41,44	24,99	17,46
<b>Bois 7</b>	24 mois	M	m	B	13,04	43,30	23,68	19,21
<b>Bois 8</b>	24 mois	F	b	C	12,58	40,11	28,14	21,66
<b>Bois 8</b>	24 mois	F	m	A	14,43	37,23	30,18	18,86
<b>Bois 8</b>	24 mois	F	m	B	14,89	40,00	27,88	18,77
<b>Bois 9</b>	24 mois	B	b	C	14,09	39,25	25,93	17,99
<b>Bois 9</b>	24 mois	B	m	B	16,67	33,39	29,80	19,26
<b>Bois 9</b>	24 mois	B	h	A	19,78	30,55	29,56	19,16
<b>Bois 10</b>	24 mois	B	b	C	11,24	41,53	26,24	17,43
<b>Bois 10</b>	24 mois	B	m	A	15,68	36,29	27,38	20,55
<b>Bois 11</b>	24 mois	B	b	C	12,55	40,47	28,65	21,21
<b>Bois 11</b>	24 mois	B	m	B	16,64	39,78	28,79	21,22
<b>Bois 13</b>	24 mois	M	b	B	11,19	42,97	28,19	17,39
<b>Bois 13</b>	24 mois	M	m	A	14,19	41,57	26,89	15,46
<b>Bois 13</b>	24 mois	M	h	A	15,69	40,92	27,40	17,52
<b>Bois 14</b>	24 mois	M	b	B	13,06	40,49	30,08	17,43
<b>Bois 14</b>	24 mois	M	m	B	15,24	40,06	29,86	16,68
<b>Bois 15</b>	24 mois	M	m	A	15,12	38,29	28,47	20,13
<b>Bois 15</b>	24 mois	M	m	B	12,24	38,75	27,92	20,06
<b>bois 16</b>	24 mois	B	b	C	12,46	45,02	23,15	19,18
<b>bois 16</b>	24 mois	B	m	A	13,37	37,09	29,73	18,27
<b>bois 16</b>	24 mois	B	m	B	14,28	41,54	25,15	16,93
<b>Bois 17</b>	24 mois	B	b	A	13,32	41,47	29,09	17,19
<b>Bois 17</b>	24 mois	B	b	B	13,32	42,99	25,98	18,74
<b>Bois 17</b>	24 mois	B	b	C	12,73	40,31	29,00	20,03
<b>Bois 18</b>	24 mois	B	b	B	12,91	41,46	26,00	20,28
<b>Bois 18</b>	24 mois	B	b	C	12,26	41,98	28,20	17,89
<b>Bois 18</b>	24 mois	B	m	B	13,08	37,54	27,91	20,83
<b>Bois 19</b>	24 mois	B	b	A	11,70	40,39	28,83	20,01
<b>Bois 19</b>	24 mois	B	b	C	14,03	38,41	26,59	21,16
<b>Bois 19</b>	24 mois	B	m	B	12,40	40,84	28,16	17,46
<b>Bois 20</b>	24 mois	F	b	C	14,35	34,92	28,34	22,91
<b>Bois 20</b>	24 mois	F	m	B	15,23	36,78	27,77	19,51
<b>Bois 21</b>	24 mois	F	b	B	14,12	38,87	27,68	22,05
<b>Bois 21</b>	24 mois	F	b	C	12,40	41,88	25,01	20,78
<b>Bois 21</b>	24 mois	F	m	B	15,66	35,89	29,82	21,80
<b>Bois 23</b>	24 mois	M	b	A	14,40	42,81	25,61	16,96
<b>Bois 23</b>	24 mois	M	b	B	13,58	44,24	27,23	16,94
<b>Bois 24</b>	24 mois	M	m	A	14,20	41,85	25,94	17,62

Echantillons	Stade de séchage	Grain	IP	Catégorie d'âge	Extractibles (% MS)	Cellulose (% MS)	Hémicelluloses (% MS)	Lignines (% MS)
<b>Bois 24</b>	24 mois	M	m	B	13,15	43,20	23,31	17,64
<b>Bois 25</b>	24 mois	F	b	C	14,07	37,57	27,85	21,85
<b>Bois 25</b>	24 mois	F	m	A	15,54	37,35	27,50	18,06
<b>Bois 25</b>	24 mois	F	m	B	16,13	34,81	30,08	19,40
<b>Bois 26</b>	24 mois	F	b	A	13,65	45,54	23,66	19,73
<b>Bois 26</b>	24 mois	F	b	B	13,53	44,17	25,18	13,89
<b>Bois 27</b>	24 mois	M	b	C	12,05	40,37	28,35	18,92
<b>Bois 27</b>	24 mois	M	m	A	13,15	43,35	25,77	17,43
<b>Bois 27</b>	24 mois	M	m	B	12,04	43,25	24,44	18,63
<b>Bois 28</b>	24 mois	M	b	C	11,13	40,70	27,08	19,77
<b>Bois 28</b>	24 mois	M	m	C	16,22	33,72	27,73	24,71
<b>Bois 28</b>	24 mois	M	h	B	17,73	31,39	29,15	19,22

\*Grain : B = Blend (< 1.5 mm), F = fin (< 2 mm), M = moyen (< 3 mm) ; IP : b = bas ( $\leq 26$ ), m = moyen (26-38), h = haut ( $\geq 38$ ) ; Catégorie d'âge : A = 0-50 ans, B = 50-100 ans, C = 100-150 ans ; MS = Matière Séche

## Annexe 2

Tableau 76. Teneurs en ellagitannins moléculaires (exprimés en mg éq vescalagine/g MS) obtenus sur les échantillons du plan d'essai sur bois de chêne\*

Echantillons	Séchage	Catégorie d'âge	Grain	IP	Roburine A	Roburine B	Roburine C	Grandinine	Roburine D	Vescalagine	Roburine E	Castalagine	Total Ellagitannins
<b>Bois 1</b>	12 mois	A	F	h	5,77	1,57	0,55	3,25	1,73	33,29	8,48	39,03	93,68
<b>Bois 1</b>	12 mois	B	F	h	3,79	2,05	0,24	2,68	1,91	20,14	7,99	38,82	77,61
<b>Bois 1</b>	12 mois	C	F	b	1,23	1,08	0,59	0,74	1,46	9,15	3,64	21,79	39,67
<b>Bois 1</b>	18 mois	A	F	h	4,84	1,69	1,74	10,89	0,00	21,53	4,27	23,85	68,81
<b>Bois 1</b>	24 mois	A	F	h	2,60	0,94	1,04	0,00	0,00	10,35	2,09	11,16	28,18
<b>Bois 1</b>	24 mois	B	F	h	2,69	1,33	2,14	0,00	0,00	10,46	3,29	17,10	37,01
<b>Bois 1</b>	24 mois	C	F	b	0,96	0,72	1,44	0,00	0,00	5,85	1,85	10,41	21,23
<b>Bois 2</b>	12 mois	A	M	h	5,06	1,97	0,74	4,31	1,13	26,24	9,79	38,50	87,74
<b>Bois 2</b>	12 mois	B	M	h	3,18	1,87	1,67	3,22	0,48	15,35	6,95	34,70	67,42
<b>Bois 2</b>	18 mois	A	M	h	5,33	2,74	4,63	16,77	0,00	25,91	5,89	33,65	94,92
<b>Bois 2</b>	18 mois	B	M	h	0,81	0,63	1,48	2,60	0,21	3,91	1,10	7,66	18,40
<b>Bois 2</b>	18 mois	C	F	m	1,05	1,32	2,88	4,18	0,37	5,85	2,40	14,04	32,10
<b>Bois 2</b>	24 mois	A	M	h	1,78	0,73	1,40	0,00	0,00	6,48	1,88	9,31	21,57
<b>Bois 2</b>	24 mois	B	M	h	2,21	1,68	3,84	0,00	0,00	8,25	3,75	18,45	38,19
<b>Bois 2</b>	24 mois	C	F	m	0,65	0,81	1,68	0,00	0,00	2,78	1,07	7,58	14,58
<b>Bois 3</b>	12 mois	B	F	m	1,82	1,72	1,01	1,18	0,46	6,81	4,68	17,70	35,37
<b>Bois 3</b>	12 mois	C	F	b	1,32	1,41	1,07	0,48	0,51	8,99	4,82	21,31	39,92
<b>Bois 3</b>	18 mois	A	F	h	2,22	2,14	3,25	7,99	0,81	9,24	5,74	17,09	48,48
<b>Bois 3</b>	18 mois	B	F	m	1,38	1,47	2,55	3,64	0,67	5,56	2,35	11,23	28,86
<b>Bois 3</b>	18 mois	C	F	b	0,72	0,95	1,90	2,29	0,57	4,68	2,11	8,50	21,72
<b>Bois 3</b>	24 mois	A	F	h	2,49	2,10	3,17	0,00	0,00	9,78	5,89	15,55	38,98
<b>Bois 3</b>	24 mois	B	F	m	1,27	1,18	2,44	0,00	0,00	4,28	2,08	8,45	19,71
<b>Bois 3</b>	24 mois	C	F	b	0,33	0,46	0,72	0,00	0,00	1,62	0,62	3,77	7,52
<b>Bois 4</b>	12 mois	A	F	m	5,85	2,86	1,78	3,96	1,79	30,00	9,02	38,06	93,32
<b>Bois 4</b>	12 mois	B	F	b	2,68	2,43	1,01	2,15	0,88	10,12	8,98	23,14	51,38
<b>Bois 4</b>	12 mois	C	F	b	1,28	1,26	0,71	0,45	0,99	13,49	4,11	22,73	45,01
<b>Bois 4</b>	18 mois	A	F	m	3,77	1,88	1,50	8,61	0,00	17,99	3,69	19,65	57,09
<b>Bois 4</b>	18 mois	B	F	b	1,13	0,89	0,96	2,92	0,29	5,98	1,43	8,00	21,61
<b>Bois 4</b>	18 mois	C	F	b	0,89	0,84	1,05	2,57	0,30	8,02	1,97	11,52	27,15
<b>Bois 4</b>	24 mois	B	F	b	1,09	0,78	1,14	0,00	0,00	5,35	1,39	7,71	17,46
<b>Bois 4</b>	24 mois	C	F	b	0,30	0,27	0,46	0,00	0,00	2,60	0,63	3,79	8,05
<b>Bois 5</b>	12 mois	A	F	m	5,68	2,11	0,61	4,94	1,71	20,65	10,36	34,29	80,36
<b>Bois 5</b>	12 mois	C	F	b	0,73	0,67	0,42	0,20	0,32	6,38	3,81	13,64	26,16
<b>Bois 5</b>	18 mois	B	F	m	1,84	1,10	1,99	4,10	0,42	6,55	2,97	11,64	30,60
<b>Bois 5</b>	18 mois	C	F	b	0,46	0,41	0,90	1,66	0,29	3,46	1,62	6,01	14,81
<b>Bois 5</b>	24 mois	A	F	m	3,39	0,89	2,46	0,00	0,00	13,37	3,71	16,06	39,89
<b>Bois 5</b>	24 mois	B	F	m	1,20	1,65	3,11	0,40	0,00	5,00	1,86	9,69	22,91



Echantillons	Séchage	Catégorie d'âge	Grain	IP	Roburine A	Roburine B	Roburine C	Grandinine	Roburine D	Vescalagine	Roburine E	Castalagine	Total Ellagitannins
<b>Bois 5</b>	24 mois	C	F	b	0,14	0,13	0,34	0,00	0,00	1,16	0,47	1,84	4,07
<b>Bois 6</b>	12 mois	A	M	m	4,85	1,78	0,67	4,04	0,81	21,08	8,50	29,24	70,96
<b>Bois 6</b>	12 mois	C	M	b	0,74	0,63	0,33	0,23	0,27	6,13	2,94	11,40	22,66
<b>Bois 6</b>	18 mois	B	M	m	1,50	1,04	1,80	3,40	0,18	5,05	1,76	10,10	24,83
<b>Bois 6</b>	24 mois	A	M	m	3,53	1,26	2,97	0,00	0,00	11,03	3,85	16,52	39,17
<b>Bois 6</b>	24 mois	B	M	m	0,64	0,57	0,98	0,00	0,00	2,21	1,15	4,71	10,26
<b>Bois 6</b>	24 mois	C	M	b	1,75	0,46	0,87	0,00	0,00	10,63	2,83	10,67	27,21
<b>Bois 7</b>	12 mois	A	M	m	3,16	1,49	0,41	3,45	0,65	14,55	7,33	26,93	57,98
<b>Bois 7</b>	12 mois	C	M	b	1,09	0,95	0,42	0,91	0,30	5,20	3,42	16,49	28,78
<b>Bois 7</b>	18 mois	B	M	m	0,91	0,76	1,21	3,20	0,15	0,43	1,95	9,86	18,49
<b>Bois 7</b>	18 mois	C	M	b	0,84	0,82	1,39	2,79	0,17	4,10	1,97	9,61	21,68
<b>Bois 7</b>	24 mois	A	M	m	1,10	0,53	0,76	3,52	0,00	5,03	2,04	7,50	20,47
<b>Bois 7</b>	24 mois	B	M	m	0,96	0,82	1,20	3,43	0,45	4,05	1,96	9,42	22,28
<b>Bois 7</b>	24 mois	C	M	b	0,35	0,37	0,56	1,37	0,00	1,48	0,82	3,53	8,48
<b>Bois 8</b>	12 mois	A	F	m	3,43	2,22	2,07	2,32	0,95	18,12	10,06	28,78	67,95
<b>Bois 8</b>	12 mois	C	F	b	1,04	0,94	4,05	0,53	0,59	9,97	5,34	18,41	40,86
<b>Bois 8</b>	18 mois	A	F	m	2,16	1,59	3,41	5,48	0,39	10,82	4,93	16,11	44,90
<b>Bois 8</b>	18 mois	B	F	m	0,82	1,26	3,94	3,24	0,54	4,88	4,03	11,48	30,20
<b>Bois 8</b>	24 mois	A	F	m	0,97	0,79	1,90	0,00	0,00	4,71	2,30	7,45	18,12
<b>Bois 8</b>	24 mois	B	F	m	0,33	0,55	1,48	1,77	0,00	1,45	1,43	3,57	10,57
<b>Bois 9</b>	12 mois	A	B	h	3,45	2,08	2,81	3,52	1,71	13,51	10,50	39,13	76,70
<b>Bois 9</b>	12 mois	C	B	b	0,89	0,79	1,00	0,31	0,42	6,22	3,31	15,08	28,01
<b>Bois 9</b>	18 mois	A	B	h	2,40	2,27	2,89	10,05	0,00	8,17	5,41	16,11	47,30
<b>Bois 9</b>	18 mois	B	B	m	1,26	1,62	2,83	7,16	0,00	6,30	4,77	15,81	39,74
<b>Bois 9</b>	24 mois	A	B	h	4,11	1,88	4,66	0,00	0,00	20,71	8,37	30,24	69,98
<b>Bois 9</b>	24 mois	B	B	m	0,70	0,98	1,64	0,00	0,00	3,17	2,74	7,46	16,70
<b>Bois 9</b>	24 mois	C	B	b	0,53	0,61	1,81	0,00	0,00	4,15	2,10	9,56	18,78
<b>Bois 10</b>	12 mois	A	B	m	2,50	1,26	2,22	1,56	0,99	20,34	6,76	25,67	61,31
<b>Bois 10</b>	12 mois	C	B	b	0,82	1,02	3,84	2,00	0,41	10,16	5,13	19,90	43,28
<b>Bois 10</b>	18 mois	C	B	b	1,01	0,70	1,95	3,93	0,14	6,40	2,89	9,97	26,99
<b>Bois 10</b>	24 mois	A	B	m	0,47	0,27	0,63	0,00	0,00	2,96	1,10	3,48	8,91
<b>Bois 10</b>	24 mois	C	B	b	0,12	0,22	0,90	0,00	0,00	1,69	0,87	2,97	6,78
<b>Bois 11</b>	12 mois	C	B	b	0,65	0,76	1,40	1,53	0,26	5,04	3,39	12,96	25,99
<b>Bois 11</b>	18 mois	B	B	m	2,70	1,84	2,40	10,83	0,00	13,33	6,90	22,63	60,63
<b>Bois 11</b>	18 mois	C	B	b	0,50	0,56	1,06	1,80	0,23	3,61	2,15	8,03	17,94
<b>Bois 11</b>	24 mois	B	B	m	1,09	0,81	1,22	0,00	0,00	5,00	3,14	8,67	19,93
<b>Bois 11</b>	24 mois	C	B	b	0,45	0,60	1,46	0,00	0,00	3,68	2,11	8,21	16,50
<b>Bois 12</b>	12 mois	B	B	h	2,09	2,18	2,96	2,99	0,73	15,94	12,30	0,00	39,19
<b>Bois 12</b>	12 mois	C	B	b	0,88	1,09	2,63	1,92	0,38	4,96	3,35	20,64	35,84
<b>Bois 12</b>	18 mois	B	B	h	3,26	3,14	4,53	15,99	0,00	13,96	9,62	29,77	80,26
<b>Bois 12</b>	18 mois	C	B	b	0,62	0,68	2,18	2,70	0,00	3,59	1,88	10,33	21,99
<b>Bois 12</b>	18 mois	C	B	m	0,52	0,74	1,29	1,81	0,24	2,35	1,84	6,43	15,22

Echantillons	Séchage	Catégorie d'âge	Grain	IP	Roburine A	Roburine B	Roburine C	Grandinine	Roburine D	Vescalagine	Roburine E	Castalagine	Total Ellagitannins
<b>Bois 12</b>	24 mois	B	B	h	0,60	0,87	1,72	0,00	0,00	2,58	2,27	6,87	14,91
<b>Bois 12</b>	24 mois	C	B	b	0,46	0,58	1,63	0,00	0,00	2,61	1,52	9,64	16,45
<b>Bois 12</b>	24 mois	C	B	m	2,38	1,99	3,59	0,00	0,00	10,23	7,02	19,11	44,32
<b>Bois 13</b>	12 mois	A	M	h	3,36	1,32	1,18	2,08	0,82	24,96	8,82	33,31	75,85
<b>Bois 13</b>	18 mois	A	M	h	3,14	1,25	2,14	8,61	0,00	16,18	4,51	19,04	54,87
<b>Bois 13</b>	18 mois	B	M	b	1,22	0,97	1,29	3,60	0,18	4,81	2,39	9,40	23,87
<b>Bois 13</b>	24 mois	A	M	h	1,36	0,68	0,98	0,00	0,00	6,35	2,12	8,46	19,95
<b>Bois 13</b>	24 mois	A	M	m	1,03	0,55	1,07	0,00	0,00	4,17	1,76	6,49	15,06
<b>Bois 13</b>	24 mois	B	M	b	0,38	0,38	0,43	1,47	0,00	1,38	0,90	2,88	7,82
<b>Bois 14</b>	12 mois	A	M	m	0,61	0,51	0,60	1,38	0,23	3,52	1,70	8,41	16,97
<b>Bois 14</b>	12 mois	B	M	b	0,51	0,41	0,37	0,42	0,17	2,92	1,36	7,22	13,37
<b>Bois 14</b>	18 mois	A	M	m	3,89	1,38	2,82	10,46	0,00	21,78	5,41	23,36	69,10
<b>Bois 14</b>	24 mois	A	M	m	3,73	1,25	3,09	10,18	0,00	19,14	5,05	21,49	63,95
<b>Bois 14</b>	24 mois	B	M	b	0,66	0,61	1,13	0,00	0,00	2,09	1,14	4,41	10,03
<b>Bois 14</b>	24 mois	B	M	m	1,67	1,02	1,87	0,00	0,00	4,38	2,89	8,85	20,68
<b>Bois 15</b>	18 mois	A	M	m	2,14	1,81	2,50	6,13	0,78	5,00	3,37	13,07	34,80
<b>Bois 15</b>	24 mois	A	M	m	2,71	1,31	2,21	0,00	0,00	10,23	4,11	14,01	34,58
<b>Bois 15</b>	24 mois	B	M	m	0,29	0,49	0,66	0,00	0,00	1,47	1,08	3,20	7,20
<b>bois 16</b>	12 mois	A	B	m	1,19	1,24	1,33	2,05	0,66	5,65	5,15	14,80	32,07
<b>Bois 16</b>	12 mois	C	B	b	0,54	0,76	2,21	1,08	0,34	3,34	2,27	14,16	24,70
<b>bois 16</b>	18 mois	A	B	m	0,70	0,85	1,00	4,31	0,00	3,31	2,64	8,67	21,49
<b>Bois 16</b>	18 mois	C	B	b	0,63	0,72	1,83	2,12	0,00	4,14	2,45	10,55	22,44
<b>bois 16</b>	24 mois	A	B	m	0,51	0,60	0,77	0,00	0,00	2,28	1,90	5,00	11,06
<b>Bois 16</b>	24 mois	B	B	m	0,46	0,63	1,06	0,00	0,00	1,86	1,52	4,79	10,31
<b>Bois 16</b>	24 mois	C	B	b	0,17	0,23	0,62	0,00	0,00	1,61	0,77	3,43	6,83
<b>Bois 17</b>	12 mois	A	B	b	1,05	0,97	1,04	1,94	0,52	7,11	5,34	15,70	33,67
<b>Bois 17</b>	18 mois	A	B	b	1,12	1,02	1,17	5,77	0,00	5,52	3,82	11,25	29,67
<b>Bois 17</b>	18 mois	B	B	b	1,00	0,91	1,47	3,07	0,40	4,87	2,59	10,88	25,19
<b>Bois 17</b>	18 mois	C	B	b	0,59	0,63	1,45	1,80	0,41	3,32	1,86	8,13	18,20
<b>Bois 17</b>	24 mois	A	B	b	0,86	0,84	1,11	0,00	0,00	4,96	3,12	9,05	19,94
<b>Bois 17</b>	24 mois	B	B	b	0,92	0,77	1,55	0,00	0,00	5,18	2,44	10,80	21,65
<b>Bois 17</b>	24 mois	C	B	b	0,62	0,62	1,25	1,86	0,36	3,66	1,94	8,63	18,95
<b>Bois 18</b>	12 mois	B	B	m	1,47	1,56	1,66	2,20	0,94	7,58	6,44	18,27	40,11
<b>Bois 18</b>	12 mois	C	B	b	0,52	0,69	1,44	1,30	0,27	3,87	2,27	12,85	23,22
<b>Bois 18</b>	18 mois	C	B	b	0,50	0,62	1,49	1,79	0,37	3,36	2,11	8,54	18,78
<b>Bois 18</b>	24 mois	B	B	b	1,16	1,50	2,95	0,00	0,00	5,81	3,10	14,08	28,59
<b>Bois 18</b>	24 mois	B	B	m	1,39	1,37	1,98	0,00	0,00	5,34	3,94	11,28	25,29
<b>Bois 18</b>	24 mois	C	B	b	0,23	0,30	0,71	0,00	0,00	1,72	0,99	3,86	7,80
<b>Bois 19</b>	12 mois	A	B	b	2,08	2,18	2,17	5,36	0,50	10,25	7,90	23,25	53,68
<b>Bois 19</b>	12 mois	C	B	b	1,21	1,62	3,36	2,22	0,41	5,85	4,57	20,99	40,22
<b>Bois 19</b>	18 mois	B	B	m	0,13	0,18	0,27	0,56	0,08	0,78	0,55	2,36	4,91
<b>Bois 19</b>	24 mois	A	B	b	0,37	0,44	0,55	0,00	0,00	1,83	1,64	3,71	8,54

Echantillons	Séchage	Catégorie d'âge	Grain	IP	Roburine A	Roburine B	Roburine C	Grandinine	Roburine D	Vescalagine	Roburine E	Castalagine	Total Ellagitanins
<b>Bois 19</b>	24 mois	B	B	m	0,46	0,53	0,92	0,00	0,00	2,19	1,22	4,73	10,06
<b>Bois 19</b>	24 mois	C	B	b	0,19	0,33	0,98	0,00	0,00	1,13	0,90	3,49	7,01
<b>Bois 20</b>	12 mois	C	F	b	1,49	1,86	2,03	2,07	0,43	3,95	3,08	18,62	33,52
<b>Bois 20</b>	18 mois	C	F	b	2,38	1,68	2,21	8,37	0,00	7,98	4,92	16,40	43,94
<b>Bois 20</b>	24 mois	B	F	m	1,37	0,98	1,38	0,00	0,00	4,30	2,87	8,29	19,18
<b>Bois 20</b>	24 mois	C	F	b	1,09	1,31	1,67	4,40	0,19	4,10	3,07	11,36	27,20
<b>Bois 21</b>	12 mois	B	F	m	4,12	1,47	1,56	2,05	1,61	23,18	10,48	34,33	78,81
<b>Bois 21</b>	12 mois	C	F	b	0,27	0,36	0,45	0,45	0,09	1,04	0,65	4,44	7,75
<b>Bois 21</b>	18 mois	B	F	b	0,85	1,20	1,70	2,70	0,30	2,34	2,16	9,03	20,28
<b>Bois 21</b>	18 mois	C	F	b	0,56	0,71	1,16	1,39	0,19	2,23	1,15	7,15	14,55
<b>Bois 21</b>	24 mois	B	F	b	1,06	1,27	2,12	0,00	0,00	2,13	2,26	8,74	17,57
<b>Bois 21</b>	24 mois	B	F	m	1,24	0,98	1,22	4,42	0,00	2,74	2,51	7,15	20,27
<b>Bois 21</b>	24 mois	C	F	b	0,29	0,45	0,71	0,00	0,00	1,21	0,68	3,73	7,08
<b>Bois 23</b>	12 mois	A	M	b	3,21	1,34	1,48	1,76	0,93	26,28	7,79	31,63	74,43
<b>Bois 23</b>	18 mois	A	M	b	2,24	1,01	1,17	6,57	0,00	13,57	1,02	5,03	30,63
<b>Bois 23</b>	18 mois	B	M	b	1,31	1,03	1,23	2,99	0,36	4,15	2,05	10,20	23,33
<b>Bois 23</b>	24 mois	A	M	b	0,65	0,45	0,70	0,00	0,00	3,07	1,34	5,31	11,51
<b>Bois 23</b>	24 mois	B	M	b	0,58	0,50	0,75	0,00	0,00	2,00	1,05	4,45	9,32
<b>Bois 24</b>	18 mois	A	M	m	1,64	1,11	1,12	4,68	0,00	0,00	1,87	11,27	21,68
<b>Bois 24</b>	18 mois	B	M	m	0,96	0,85	1,12	2,70	0,35	3,96	1,90	9,39	21,23
<b>Bois 24</b>	24 mois	A	M	m	0,91	0,46	0,49	1,92	0,00	4,99	1,80	6,54	17,12
<b>Bois 24</b>	24 mois	B	M	m	0,42	0,47	0,54	1,66	0,00	1,49	1,02	4,25	9,86
<b>Bois 25</b>	18 mois	A	F	m	2,43	1,49	1,68	8,62	0,00	11,52	5,29	15,52	46,55
<b>Bois 25</b>	18 mois	B	F	m	1,58	1,94	3,02	5,01	0,77	5,07	4,86	11,78	34,04
<b>Bois 25</b>	24 mois	B	F	m	1,60	1,79	3,22	0,00	0,00	4,69	4,74	10,55	26,58
<b>Bois 25</b>	24 mois	C	F	b	0,33	0,49	0,91	0,00	0,00	1,36	1,24	3,25	7,58
<b>Bois 26</b>	18 mois	A	F	b	0,61	0,31	0,49	0,00	0,00	2,87	1,23	4,39	9,90
<b>Bois 26</b>	18 mois	B	F	b	0,56	0,25	0,47	0,00	0,00	2,73	0,89	3,83	8,72
<b>Bois 26</b>	24 mois	A	F	b	1,58	0,79	1,35	0,00	0,00	7,68	3,05	11,28	25,73
<b>Bois 26</b>	24 mois	B	F	b	0,86	0,53	0,81	2,33	0,16	4,05	1,48	7,21	17,43
<b>Bois 27</b>	18 mois	A	M	m	2,05	1,10	1,30	6,41	0,00	10,94	4,22	15,04	41,06
<b>Bois 27</b>	18 mois	B	M	m	0,96	0,75	0,87	2,96	0,48	4,73	2,25	9,55	22,57
<b>Bois 27</b>	18 mois	C	M	b	0,21	0,28	0,38	0,96	0,22	1,16	0,77	3,95	7,94
<b>Bois 27</b>	24 mois	A	M	m	1,00	0,46	0,71	0,00	0,00	5,60	2,18	7,77	17,72
<b>Bois 27</b>	24 mois	B	M	m	1,28	0,88	1,42	0,00	0,00	5,59	2,78	10,98	22,93
<b>Bois 27</b>	24 mois	C	M	b	0,67	0,86	1,05	2,57	0,51	3,21	2,13	9,00	20,00
<b>Bois 28</b>	18 mois	C	M	b	0,47	0,51	0,71	1,35	0,33	2,63	0,78	6,98	13,75
<b>Bois 28</b>	24 mois	B	M	h	3,34	2,25	2,73	0,00	0,00	15,34	6,01	21,01	50,68
<b>Bois 28</b>	24 mois	B	M	m	1,40	1,71	2,42	0,00	0,00	5,26	2,99	11,81	25,59
<b>Bois 28</b>	24 mois	C	M	b	0,36	0,48	0,61	1,06	0,15	2,18	0,62	6,16	11,62

\*Grain : B = Blend (< 1.5 mm), F = fin (< 2 mm), M = moyen (< 3 mm) ; IP : b = bas ( $\leq 26$ ), m = moyen (26-38),

h = haut ( $\geq 38$ ) ; Catégorie d'âge : A = 0-50 ans, B = 50-100 ans, C = 100-150 ans ; MS = Matière sèche



## Annexe 3 : Tests triangulaires

Nom :  
Prénom :  
Date :

### Tests triangulaires

Parmi les 3 échantillons qui vous sont proposés deux sont identiques, veuillez noter le numéro de l'échantillon que vous percevez comme différent.  
Olfactif et gustatif

1

2

### Annexe 4 : Table de significativité du test triangulaire

Nombre de tests réalisés	Nombres critiques		
	Seuil		
	5%	1%	0,1%
<b>5</b>	4	5	5
<b>6</b>	5	6	6
<b>7</b>	5	6	7
<b>8</b>	6	7	8
<b>9</b>	6	7	8
<b>10</b>	7	8	9
<b>11</b>	7	8	9
<b>12</b>	8	9	10
<b>13</b>	8	9	10
<b>14</b>	9	10	11
<b>15</b>	9	10	12
<b>16</b>	10	11	12
<b>17</b>	10	11	13
<b>18</b>	10	12	13
<b>19</b>	11	12	14
<b>20</b>	11	13	14
<b>21</b>	12	13	15
<b>22</b>	12	14	15
<b>23</b>	13	14	16
<b>24</b>	13	14	16
<b>25</b>	13	15	17
<b>26</b>	14	15	17
<b>27</b>	14	16	18
<b>28</b>	15	16	18
<b>29</b>	15	17	19
<b>30</b>	16	17	19
<b>31</b>	16	18	19
<b>32</b>	16	18	20
<b>33</b>	17	19	20
<b>34</b>	17	19	21
<b>35</b>	18	19	21
<b>36</b>	18	20	22
<b>37</b>	18	20	22
<b>38</b>	19	21	23
<b>39</b>	19	21	23
<b>40</b>	20	22	24

Nombre de réponses correctes nécessaires en fonction du nombre total d'observations pour conclure à une différence pour différents risques

## Annexe 5 : Etablissement de profils sensoriels (sur une échelle de notation structurée)

Date  
Nom  
Prenom

### Profils sensoriels



Parmi les échantillons qui vous sont proposés, évaluez l'intensité du descripteur indiqué en cochant la case qui correspond à l'intensité qui vous semble appropriée.

*Infos : Le descripteur "bois frais" comprend les notes vanillées, noix de coco, sciure de bois.*

*Le descripteur "rondeur" : se dit d'un vin qui est charnu et souple en bouche.*

Intensité	0	1	2	3	4	5	6	
-	Néant	Très faible	Faible	Moyen	Assez fort	Fort	Très fort	+

#### Poste 1

Echantillon 205                      0            1            2            3            4            5            6

NEZ	<u>Intensité du fruit</u>	-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	+
	<u>Bois frais</u>	-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	+
	<u>Grillé/fumé</u>	-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	+

BOUCHE	<u>Perception sucrée</u>	-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	+
	<u>Astringence</u>	-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	+
	<u>Amertume</u>	-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	+
	<u>Rondeur en bouche</u>	-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	+

Qualité tannique	0	1	2	3	4	5	6		
-	Amorphe	Creux	Souple	Velouté	Légère astringence	Tannique	Excès	+	
<u>Qualité tannique</u>	-	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	+

*Observations/Remarques*

*Préférence :*





## Résumé

Il est généralement admis que la qualité des vins et des eaux de vie dépend de leur vieillissement au contact du bois de chêne. La sélection du bois de chêne et sa maturation constituent des étapes essentielles dans la fabrication de barriques. Compte tenu des nombreux facteurs impliqués dans le choix de la matière première et dans la phase de séchage naturel du bois de chêne, il est très complexe de déterminer l'impact de la durée de séchage et l'incidence des facteurs de sélection combinés.

Nous avons pu mettre en œuvre un plan d'essai qui nous a permis d'étudier l'évolution de la composition chimique du bois de chêne pour quatre stades de séchage : bois frais, 12 mois, 18 mois et 24 mois. Pour ce plan d'essai, l'échantillonnage a été réalisé en prenant en compte 3 facteurs de sélection d'intérêt en tonnellerie : l'âge du bois, le type de grain et la classe d'Indice Polyphénolique mesurée par Oakscan®.

En plus de la partie extractible (~10%), trois polymères constituent la majeure partie (~90%) du bois de chêne : la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ces composés sont susceptibles de subir des hydrolyses ou des réactions chimiques au cours des différents processus de tonnellerie et notamment lors de la chauffe, libérant ainsi des composés aromatiques ou certains précurseurs aromatiques ayant un véritable intérêt sensoriel pour le vin vieilli en fût ou en contact avec du bois de chêne. Aucune étude n'a, à ce jour, montré un lien entre les proportions de ces composés dans le bois de chêne et l'impact au niveau chimique et organoleptique dans des vins élevés au contact de bois de chêne.

Nous avons pu montrer que leurs proportions évoluent de façon significative au cours du séchage du bois de chêne et nos résultats soulignent l'incidence des différents facteurs de sélection. Respectivement, les proportions en extractibles, lignines, hémicelluloses et cellulose apparaissent majoritaires aux stades bois frais, 12 mois, 18 mois et 24 mois de séchage.

La mise en place d'un plan d'essai sur un vin de Merlot à partir d'un deuxième échantillonnage de bois de chêne, selon les mêmes modalités que le plan d'essai sur bois, nous a permis d'évaluer l'impact du temps de séchage du bois sur la composition chimique d'un vin élevé au contact de morceaux de bois de chêne. Les résultats ont montré entre autres une baisse de près de 8% de teneur en ellagitanins moléculaires du vin entre les modalités 12 et 24 mois de séchage mais aussi des impacts sur les concentrations en composés volatiles du vin : les aldéhydes furaniques sont corrélés positivement à des temps de séchage longs (18 et 24 mois), tandis que les aldéhydes phénoliques le sont avec un temps de maturation plus court (12 mois). Nos résultats soulignent aussi l'influence des facteurs de sélection sur la composition chimique du vin.

Sur le même vin de Merlot, la réalisation d'analyses sensorielles a mis en évidence des différences significatives perçues par notre panel entre les modalités de séchage 12 et 24 mois, tandis que les modalités 18 et 24 mois n'ont pas été distinguées lors de tests triangulaires. Des profils sensoriels ont également été établis pour tenter d'associer les différences perçues à un ou plusieurs descripteurs. Pour cette épreuve les résultats soulignent la difficulté pour notre panel de dégustateurs de s'accorder sur l'existence d'une différence globale et significative entre les modalités 12 et 24 mois. Cependant ils contribuent à expliquer les différences mises en évidence lors des tests triangulaires pour certaines modalités de séchage pour les descripteurs grillé/fumé, amertume, astringence, rondeur en bouche et perception sucrée.

Mots clés : polysaccharides, ellagitanins, bois de chêne, séchage, vin rouge, analyses sensorielles