



# ETUDE DE L'EXTRACTION DES QUERCOTRITERPENOSIDES LORS DE L'ÉLEVAGE DES VINS EN CONTACT AVEC LE BOIS DE CHÊNE : EFFET DE LA FORME DES MORCEAUX DE BOIS SUR LES CINÉTIQUES D'EXTRACTION

Par Andrei Prida<sup>(a)</sup>, Thomas Oui<sup>(b)</sup>, Benoît Verdier<sup>(a)</sup>, Delphine Winstel<sup>(c)</sup>, Axel Marchal<sup>(c)</sup>.....

(a) Tonnellerie Seguin Moreau, Avenue de Gimeux, CS 10225 Merpins.

(b) Groupe ICV Centre œnologique, 6, route de Carpentras, 84190, Beaumes-de-Venise

(c) Université Bordeaux, Bordeaux INP, INRAE, OENO, UMR 1366, ISVV, F-33140 Villenave d'Ornon, France

## INTRODUCTION

Les quercotriterpenosides (QTT) constituent une famille de composés à saveur sucrée (**figure 1**) retrouvés pour la première fois dans le bois de chêne (Marchal, 2011). Ces molécules sont caractérisées par un seuil de détection gustative très bas (590 µg/L pour le QTT I). Leur présence contribue à la sensation de « sucrosité », prise de « gras » et de « volume » dans les vins élevés au contact du bois de chêne (en fûts ou au contact avec des morceaux de bois de chêne).

Les premiers résultats obtenus sur les QTT (Marchal et al., 2011) ont montré que ces molécules sont stables dans le

temps. Ces composés ont été détectés dans des vins élevés en fûts de chêne après plusieurs années de conservation en bouteilles. Cependant, la cinétique d'extraction de ces composés reste méconnue. Pour répondre à cette problématique, le relargage de ces composés à partir de différents morceaux de bois de chêne a été étudié, en comparaison avec des composés du bois déjà connus.

Les molécules de référence suivantes ont été choisies pour l'étude :

- La *cis*-whisky-lactone : composé volatil intrinsèque du bois, qui apporte au vin des nuances douces et, à forte

concentration, des arômes prononcés de noix de coco.

- Le furfural : il s'agit d'un composé formé au cours de la chauffe ; il est ainsi peu présent dans le bois de chêne non-chauffé. Cette molécule n'a pas d'effet sensoriel seule mais il est un précurseur du furfuryl-thiol, composé qui donne au vin une intense odeur de café/toasté (Tominaga et al., 2000). Dans une étude plus récente, il a été démontré que la présence de furfural dans le vin est un marqueur analytique important de l'intensité du « toasté » et du « boisé » perçu dans les vins (Prida et al., 2010).

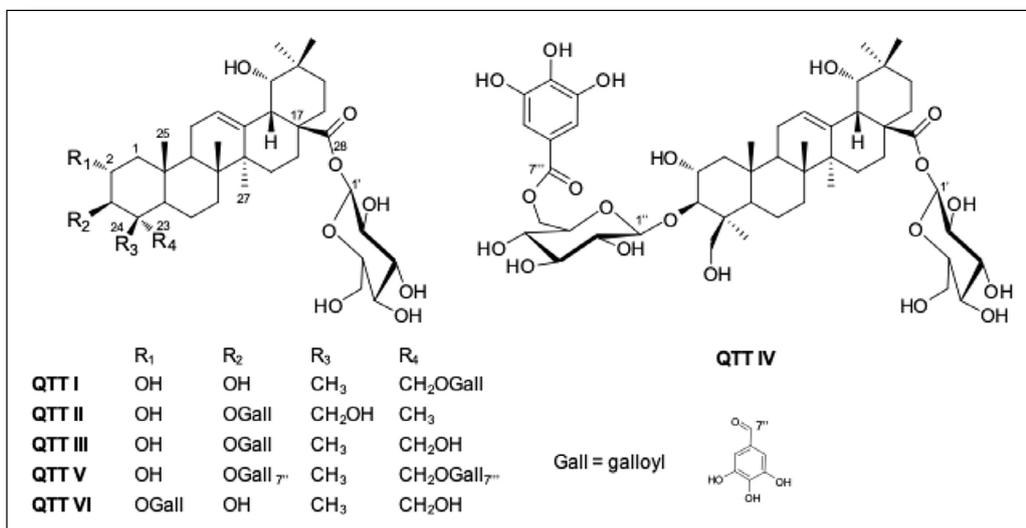


Figure 1 : Les structures des quercotriterpenosides.

# ETUDE DE L'EXTRACTION DES QUERCOTRITERPENOSIDES LORS DE L'ÉLEVAGE DES VINS EN CONTACT AVEC LE BOIS DE CHÊNE : EFFET DE LA FORME DES MORCEAUX DE BOIS SUR LES CINÉTIQUES D'EXTRACTION



## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### Préparation des échantillons de bois de chêne

Il a été démontré que le chêne est caractérisé par la forte variabilité des teneurs en QTT, comme c'est également le cas pour la plupart des composés. Une grande partie de cette variabilité est liée à la variabilité inter-individus (entre les arbres). Ainsi, pour réaliser les comparaisons entre les différentes modalités, nous avons dû utiliser un dispositif spécifique d'échantillonnage pour s'affranchir de cette variabilité naturelle.

Des douelles œnologiques (pièces en bois de 900 mm x 50 mm x 18 mm) non-chauffées ont constitué la matière première de cet essai.

Elles ont été découpées en 3 parties de même masse puis fractionnées en morceaux de taille :

- A – douelles aux dimensions de 300 mm x 50 mm x 18 mm (soit un tiers de la pièce initiale);
- B – cette partie était découpée en morceaux 50 mm x 50 mm x 18 mm pour donner un format de blocs (morceaux de bois de chêne couramment utilisés en œnologie);

### Macération et modalités

Les échantillons de bois sous forme de copeaux, blocs et mini-douelles ont macéré dans un vin de syrah (Vallée du Rhône, millésime 2020; TAV : 14,53% vol. ; pH : 3,81 ; acidité totale : 3,38 g/L en équivalent d'acide sulfurique) dans 6 cuves de 200L, à la dose de 5 g/L, dose commune pour le traitement des vins avec des morceaux de bois de chêne, du 1<sup>er</sup> février au 30 août 2021. On obtient donc :

- une modalité A : cuve avec douelles non-chauffées
- une modalité B : cuve avec blocs non-chauffés
- une modalité C : cuve avec copeaux non-chauffés

• C – cette partie était broyée en copeaux de dimensions irrégulières d'environ 5mm.  
La préparation des échantillons est schématisée dans la **figure 2**. Les parties A, B et C de différentes douelles ont été mélangées afin de former des lots de bois non chauffés de même composition initiale en QTT, mais

avec des granulométries (tailles des morceaux) différentes. Etant donné que le furfural est très peu présent sur les pièces de bois non-chauffées, la même méthodologie a été appliquée pour les pièces chauffées, que nous avons suivies en parallèle pour doser cette molécule.

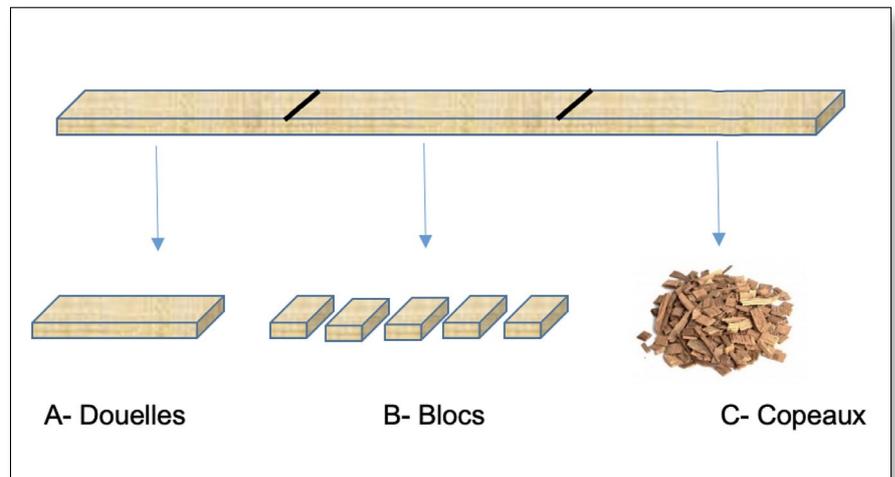


Figure 2 : Schéma de préparation des échantillons.

- une modalité AC : cuve avec douelles chauffées
- une modalité BC : cuve avec blocs chauffés
- une modalité CC : cuve avec copeaux chauffés.

Des prélèvements ont été organisés jusqu'à 7 mois de macération : après 2 semaines d'extraction, 1 mois, 2 mois, 3 mois et 7 mois d'extraction, le volume de prélèvement étant de 100ml de vin chaque fois.

### Analyse chimique

Trois quercotriterpenosides (QTT I, QTT II, QTT III) ont été analysés par chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à la Spectrométrie

de Masse à Transformée de Fourier (LC-FTMS) selon la méthode développée par Marchal (Marchal et al. 2016).

Les composés volatils (whisky-lactones et furfural) ont été dosés en utilisant la chromatographie gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse; la technique headspace microextraction en phase solide était utilisée comme mode de préparation suivie d'une analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (HS-SPME-GCMS) selon la méthode décrite par Diaz-Maroto (Diaz-Maroto et al., 2004).

## ETUDE DE L'EXTRACTION DES QUERCOTRITERPENOSIDES LORS DE L'ÉLEVAGE DES VINS EN CONTACT AVEC LE BOIS DE CHÊNE : EFFET DE LA FORME DES MORCEAUX DE BOIS SUR LES CINÉTIQUES D'EXTRACTION



### RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### Cinétique d'extraction des QTT

Les courbes d'extraction pour la somme des trois QTT (QTT I, QTT II et QTT III) sont présentées à la **figure 3**. Les teneurs en QTT dans les vins varient en fonction de la taille des morceaux de bois utilisés. A la dose de 5 g/L, la concentration en QTT atteint le seuil de détection dès les 15 premiers jours de macération pour la modalité C (copeaux), en fin d'élevage pour la modalité B (blocs) et ne l'atteint pas pour la modalité A (douelles) après les 7 mois de macération.

D'un point de vue cinétique, un plateau de concentration est atteint à partir de 3 mois pour les copeaux. En revanche, l'extraction est plus lente pour les douelles comme pour les blocs, et les concentrations augmentent toujours en fin d'élevage. Ce résultat suggère que l'extraction maximale n'est pas encore atteinte après 7 mois de contact pour ces deux formats.

Si on compare les différentes granulométries (taille des morceaux) mises en œuvre dans cet essai, nous pouvons remarquer que le rapport d'extraction des QTT présente un ratio douelles/blocs/copeaux

approximativement de 1/2/8 en début d'élevage et de 1/2/3,5 en fin d'élevage. Nous pouvons donc conclure que l'extraction est beaucoup plus forte pour les copeaux au début d'élevage, ce qui est assez logique et lié à la surface d'échange vin-bois. En fin d'élevage, l'écart se resserre, mais la teneur en QTT reste largement

supérieure pour les copeaux par rapport aux douelles et même aux blocs. En pratique, cela signifie que l'apport des QTT pour les blocs et les douelles est effectif uniquement après un temps de contact suffisamment long et supérieur à 3 mois. Le résultat est par contre perceptible pour les copeaux dès 1 mois avec un pic d'extraction vers 3 mois.

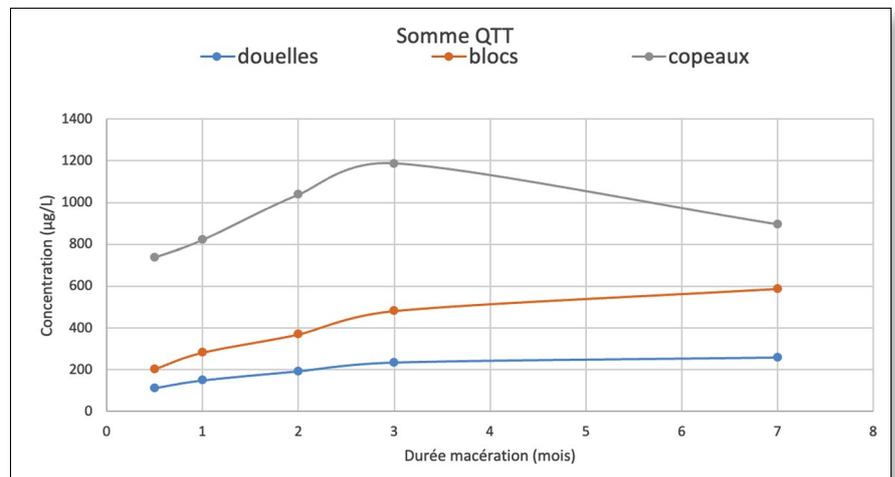


Figure 3 : Evolution des concentrations en QTT dans le vin en fonction du temps de macération.

#### Cinétique d'extraction de la whisky-lactone

L'extraction des QTT a été comparée à celle de la whisky-lactone, sous forme *cis*, qui est majoritaire dans le bois de chêne (**figure 4**). La cinétique d'extraction pour cette molécule ressemble à celle des QTT ; la forme des courbes comme les taux d'extraction, sont comparables pour les trois granulométries différentes. Entre 3 et 7 mois, la concentration de ce composé reste stable pour les copeaux alors que la concentration augmente pour les blocs et les douelles.

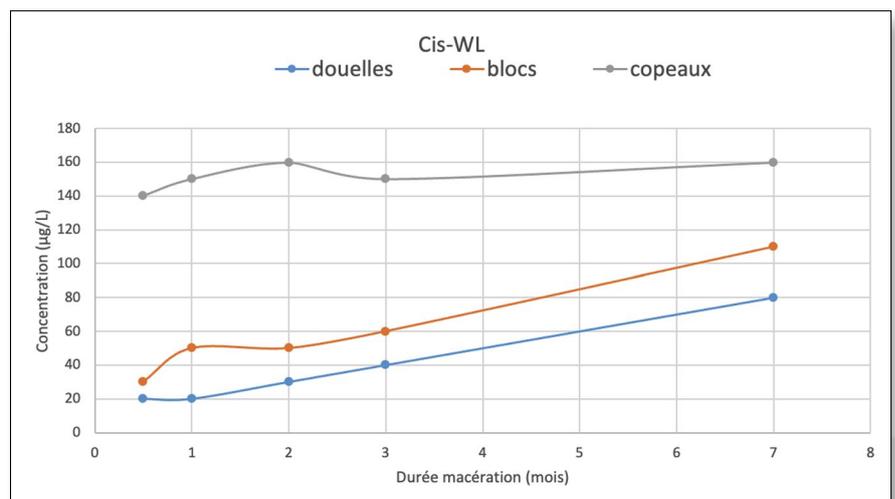


Figure 4 : Evolution des concentrations en cis whisky-lactone dans le vin en fonction du temps de macération.

# ETUDE DE L'EXTRACTION DES QUERCOTRITERPENOSIDES LORS DE L'ÉLEVAGE DES VINS EN CONTACT AVEC LE BOIS DE CHÊNE : EFFET DE LA FORME DES MORCEAUX DE BOIS SUR LES CINÉTIQUES D'EXTRACTION



## RÉSULTATS ET DISCUSSIONS (SUITE)

### Cinétique d'extraction du furfural

La **figure 5** représente la cinétique d'extraction du furfural dans les modalités AC (douelles chauffées), BC (blocs chauffés), CC (copeaux chauffés). Pour cette molécule les trois courbes sont en forme de cloche, avec des différences relatives au temps nécessaire pour atteindre le pic d'extraction : 1 mois pour le cas des copeaux, 3 mois pour les blocs et 5 mois pour les douelles. Au-delà de cette durée les concentrations baissent jusqu'à un niveau comparable en fin d'élevage. En comparaison des QTT et de la cis whisky-lactone, ces résultats montrent une extraction plus rapide mais suggèrent également une transformation de cette molécule dans le milieu vin. En comparant le comportement des différents composés décrits précédemment, on peut constater des différences importantes au niveau de la première phase d'extraction. La cis whisky-lactone et les QTT sont extraits plus progressivement que le furfural, molécule à l'extraction rapide. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les QTT et la cis whisky-lactone sont des molécules natives de bois et

naturellement « liées » à la matrice bois. Par contre, le furfural est une molécule générée par la chauffe et plus facilement « dissociable » du bois. Au cours de la deuxième phase d'extraction, on constate une baisse de la concentration en furfural, liée à des réactions dans la matrice vin. Les lactones et QTT restent

comparativement plus stables dans la durée de l'essai :

- QTT : léger repli pour les copeaux pour 7 mois d'extraction et ralentissement d'accumulation pour les staves et les blocks.
- Cis-whisky-lactone : valeurs stables pour les copeaux et une extraction progressive pour les staves et les blocks.

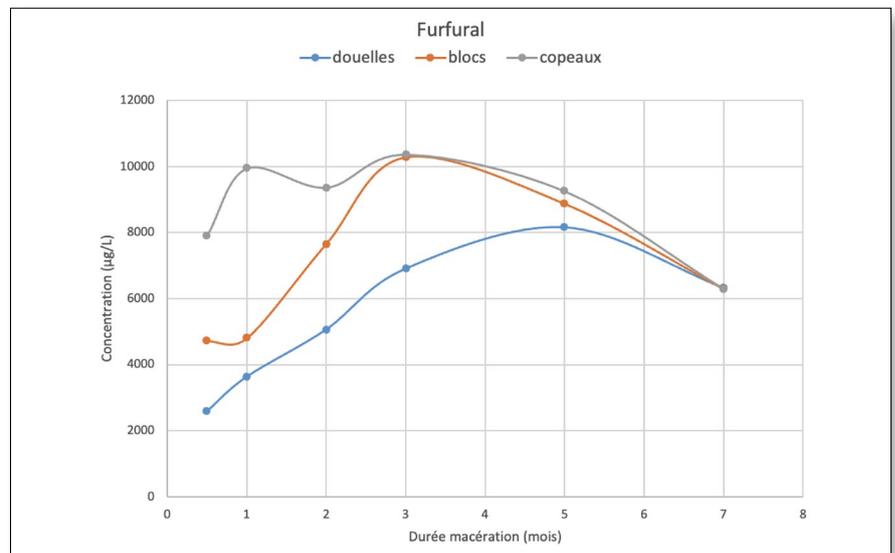


Figure 5 : Evolution des concentrations en furfural dans le vin en fonction du temps de macération.

## CONCLUSION

Ce travail expérimental démontre que les QTT, composés non-volatils contribuant à la saveur sucrée des vins élevés au contact du bois de chêne, suivent une cinétique d'extraction très différente selon la forme des morceaux de bois mise en œuvre dans les caves. La cinétique d'extraction de ces composés est plutôt comparable à celle

de la cis-whisky-lactone, autre composé présent dans les bois non-chauffés. Nous avons pu mettre en évidence l'importance de la prise en compte de la granulométrie pour valoriser pleinement les bois utilisés et atteindre les objectifs d'extraction des composés sapides dans un temps souvent limité par les besoins de la mise en marché des vins élevés

avec les bois œnologiques. Il convient de noter que tous les bois de chêne ne contiennent pas ces composés clés au même niveau et qu'une sélection rigoureuse est un préalable indispensable pour envisager les bénéfices des QTT dans les vins élevés en barriques ou avec des bois œnologiques.

## RÉFÉRENCES

- Marchal, A.; Waffo-Tégou, P.; Génin, E.; Mérillon, J. M.; Dubourdiou, D. 2011 Identification of new natural sweet compounds in wine using centrifugal partition chromatography-gustatory and Fourier transform mass spectrometry. *Anal. Chem.* 83 (24), 9629–9637.
- Prida A., Chatonnet, P., 2010 Impact of chemical composition of oak extractives on the olfactory perception of barrel aged wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 61 (3), 408-413.
- Marchal, A., Génin, E., Waffo-Tégou, P., Bibès, A., Da Costa, G., Mérillon, J.M., Dubourdiou, D. 2015 Development of an analytical methodology using Fourier transform mass spectrometry to discover new structural analogs of wine natural sweeteners *Anal. Chim. Acta*, 853 (1), 425–434.
- M. Diaz-Maroto, Eva Sánchez-Palomo, M Soledad Pérez-Coello, 2004. Fast Screening Method for Volatile Compounds of Oak Wood Used for Aging Wines by Headspace SPME-GC-MS (SIM), *J. Agric. Food Chem.* 52, 6857-6861.
- Tominaga, T., Blanchard, L., Darriet, P., Dubourdiou, D., 2000. A Powerful Aromatic Volatile Thiol, 2-Furanmethanethiol, Exhibiting Roast Coffee Aroma in Wines Made from Several *Vitis vinifera* Grape Varieties. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1799–1802.