

LE TRANSFERT DE COMPOSÉS D'AROME EN VIN A TRAVERS LE BOIS DE CHENE DANS UN SYSTEME DE MINI-FUT MODELE

TRANSFERUL COMPUȘILOR DE AROMĂ ÎN VIN DIN LEMNUL DE STEJAR ÎN SISTEM DE BARIC MODEL

COVACI Ecaterina^{1*}

*Auteur correspondant e-mail: covaci_ecaterina@yahoo.com

Résumé: La modification du profil aromatique du vin durant l'élevage est une conséquence du transfert de composés d'arôme à l'interface bois/vin. On utilise des produits de bois de chêne (morceaux, planchettes, copeaux, etc.) pour accélérer le processus d'élevage des vins. Ces produits excluent les modifications non-souhaitées qui se produisent lors de l'élevage en fûts mais on ne maîtrise le processus d'extractions des molécules odorantes et volatiles du bois. En cas d'un système modèle, simulant les conditions d'élevage des vins en fûts de chêne, à la température de 10°C et avec l'espèce de chêne – *Quercus robur* on a étudié le mécanisme de transfert des composés d'arôme à l'interface bois/vin. L'étude a permis de mettre en évidence le comportement de sorption pour l'ensemble de molécules étudiées vis-à-vis du bois de chêne, avec toutefois une amplitude plus élevée pour le 4-vinylgâicol. Le degré de sorption du composé 4-vinylgâicol à l'équilibre était 3 fois plus important que pour le composé 4-éthylgâicol à un temps de contact de 40 jours. L'incidence de la liaison entre le carbone 1 et 2 en chaîne carbonée de la position para sur le squelette gâicol déterminait le rôle de hydrophobicité des molécules dans les mécanismes de sorption en système modèle mini-fût.

Mots clés: 4-éthylgâicol, 4-vinylgâicol, sorption, système modèle

Rezumat: Modificarea profilului aromatic al vinului în timpul maturării în butoi este un efect al transferului compușilor de aromă la interfața lemn / vin. Produsele pe bază de lemn de stejar (bușteni, plăci, talas, etc.) sunt folosite pentru a accelera procesul de maturare a vinurilor. Aceste produse exclud schimbările nedorite care apar în timpul procesului de maturare în baric, însă procesul de extracție a compușilor odorante și volatile nu este controlat. În condiții de sistem model care simulează mediul de maturare a vinurilor în butoaie de stejar, la temperatura de 10 °C, cu specia de stejar – *Quercus robur* a fost studiat mecanismul de transfer a compușilor de aromă la interfața lemn/vin. Studiul a permis stabilirea tipului de sorbție pentru moleculele studiate provenite di lemnul de stejar, descriind o amplitudă mai mare pentru 4-vinilgâicol. Gradul de sorbție al compusului 4-vinilgâicol la echilibru a fost de 3 ori mai mare față de compusul 4-etilgâicol pentru un timp de contact de 40 de zile. Legătura dintre carbonul 1 și 2 a structurii carbonice din poziția para a structurii gâicolului a determinat în mecanismele de sorbție rolul hidrofob al moleculelor studiate din sistemul model de baric.

Cuvinte cheie: 4-etilgâicol, 4-vinil gâicol, sorbție, sistem model

¹Département d'Enologie, Université Technique de Moldavie, Chișinău, Rép. Moldova, Maître de conférences (MCF)

INTRODUCTION

Un des processus d'amélioration des qualités du vin est l'élevage en fûts de chêne car le bois possède une composition et une texture particulière. De plus le bois de chêne est un matériel complexe, à la fois très hétérogène qui présente une structure ligno-cellulosique organisée, cela confère au bois des propriétés mécaniques et physico-chimiques spécifiques (Bertrand *et al.*, 1995).

Lors de l'élevage du vin en présence de bois (fûts ou copeaux de chêne) s'extrait des substances du bois comme: tanins hydrolysables, substances aromatiques (lactones, phénols volatiles, ellagitannins, etc.) (Jourdes *et al.*, 2011; Garcia-Estévez, *et al.*, 2015). Ces composés dissous ont une influence sur l'arôme, la saveur, l'aspect du vin (Tower et Waterhouse, 1996).

L'extraction des composés volatiles du bois de chêne lors de l'élevage du vin dépend principalement: de la quantité des substances qui sont potentiellement extractibles en bois, de la durée de contact du vin avec le bois, du degré alcoolique du vin et l'acceptabilité des pores du bois (Garde-Cerdan et Ancin-Azpilicueta, 2006). On sait que les zones de la surface du bois sont perméables au transfert des molécules peu solubles et volatiles du bois en vins (Feuillat *et al.*, 1993; Prida, 2004).

La modification du profil aromatique du vin durant l'élevage est une conséquence du transfert de composés d'arôme à l'interface bois/vin. Ces mécanismes de transfert à l'interface bois/vin ont été récemment étudiés. Feuillat F., 1996, Ramirez-Ramirez G., *et al.*, 2001 et Chassagne D., *et al.*, 2003 ont mis en évidence un phénomène de sorption de composés d'arôme vis-à-vis du bois de chêne, en simulant les conditions d'élevage. La quantité sorbée par le bois à l'équilibre semble être dépendante de la structure du composé. Actuellement, on utilise des produits de bois (morceaux, planchettes, copeaux, etc.) pour accélérer le processus d'élevage des vins. Ces produits excluent les modifications non-souhaitées qui pouvaient se produire lors de l'élevage en fûts mais on ne maîtrisait le processus d'extractions des molécules odorantes et volatiles du bois (Hernández-Orte *et al.*, 2014). Comme effet on peut mieux maîtriser le transfert des molécules peu solubles et volatiles du bois de chêne en vins élevés avec copeaux et autres produits de chêne, en influençant la porosité du bois. Cette modulation est plus souhaitable dans l'utilisation des produits de bois car en ce cas la partie transversale du bois qui est la plus poreuse est accessible au transfert des constituants aromatiques du bois vers les vins et on ne peut pas apprécier l'effet réalisé par ces produits (Oberholster *et al.*, 2015).

L'objectif de ce travail est d'étudier les mécanismes de transfert à l'interface bois/vin de deux homologues du gâiacol (4-éthylgâiacol et 4-vinylgâiacol) et autres composés d'arôme. Le comportement de ces composés volatils a été étudié dans les conditions d'un système modèle, simulant les conditions d'élevage des vins en fûts de chêne, à la température de 10 °C et avec une espèce de chêne utilisée en tonnellerie – *Quercus robur*.

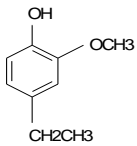

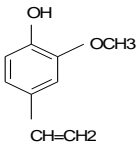
MATÉRIAUX ET MÉTHODES

L'étude a été menée sur l'espèce de chêne - *Quercus robur* ou chêne pédonculéen forme des planchettes. Les échantillons de merrains utilisés ont été fournis par l'Office National de Forêts (ONF) et sont originaires de la forêt de Cîteaux (Côte d'Or, France). Les planchettes de bois rectangulaire (2 x 10 x 20 mm) ont été pesés, les pores de la zone transversale (partie la plus poreuse) ont été bouchés avec une résine Araldite. La quantité de résine déposée sur une planchette a été 0,002 g.

Le milieu liquide a constitué le vin modèle qui représentait une solution hydro alcoolique à 12,5 % (v/v) d'éthanol, le pH de 3,5 unités, 3 g/l acide malique, 1 g/l acide acétique et sulfates de potassium/magnésium. Le vin modèle préalablement aromatisé en 4-éthylgâïacol (10 ppm) et 4-vinylgâïacol (40 ppm) est transposé dans les flacons étanches de 30 ml en quel on a placé les planchettes bouchées (tab. 1).

Tableau 1

Caractéristiques physico-chimiques des composés d'arôme

Composé d'arôme	Note aromatique	Formule moléculaire	Formule développée	Masse molaire (g/mol)	Présentation photo du système d'étude
4-éthylgâïacol	épicé, girofle, fumée	$C_9H_{12}O_2$		152,19	
4-vinylgâïacol	œillet, girofle, poivre	$C_9H_{10}O_2$		150,17	

On a préparé deux systèmes: le premier où les composés d'arôme (4-EG et 4VG) sont seuls en vin modèle et le deuxième système où le vin modèle est enrichi en plusieurs composés d'arôme mélangées (éthylgâïacol; vinylgâïacol, gâïacol, méthylgâïacol, 4-phenol, eugénol, isoeugénol). Ces deux systèmes sont conservés dans une étuve thermostable à la température de 10 °C tout au long de l'expérience. Les quantités des molécules volatiles restant dans la phase liquide sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse (CG) (DelanoëD. *et al.*, 1996; Doneche B., 1993). Le chromatographe en phase gazeuse Trace GC Ultra (Thermo Electron Corporation), avec une colonne capillaire CP-WAX 57CB (Varian), l'épaisseur de la phase stationnaire était 0,2 μ m, un détecteur FID et un injecteur Split/splittes. Le programme du four est un gradient de température allant de 130°C à 190°C où 3°C/min et avec un isotherme final de 21 minutes. Le gaz vecteur est l'hélium avec une pression en tête de colonne fixée à 100 KPa et le rapport du split réglé à 1/30. Le détecteur FID est alimenté avec l'hydrogène à un débit de 35 ml/min, l'air 350 ml/min et le maker up (N_2) de 30 ml/min. Le volume des échantillons injectés était de 2 μ l réalisé en forme automatiquement avec un passeur d'échantillons AI 3000 (Thermo Electron). Les temps de rétention des molécules volatiles étudiées étaient: 10,02 minutes pour 4-EG et 14,1 minutes à 4-VG.

La quantité de composés d'arôme adsorbée a été calculée en tenant compte des différences de concentrations obtenues à l'équilibre avec celles des échantillons sans bois au premier jour (Ramirez-Ramirez *et al.*, 2001).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La sorption des substances d'arôme ajoutées en vin par le bois de chêne simulant les conditions d'élevage du vin en fûts de chêne est décrit par l'évolution des concentrations normalisées du 4-EG et 4-VG et le temps de mise à l'équilibre du système. Des données obtenues et incluses en figure 1, on observe tout d'abord que la concentration de ces composés diminuait légèrement en présence du bois.

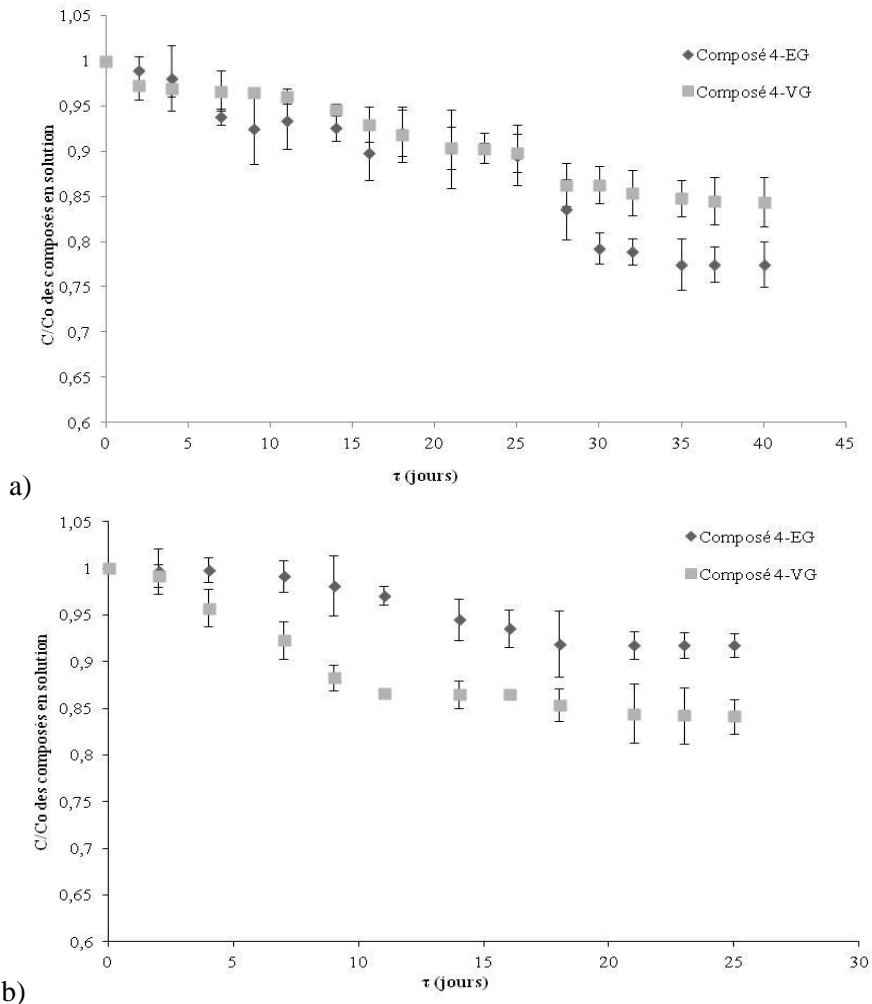


Fig.1 Cinétique d'évolution de la concentration normalisée des composés d'arôme (4-EG et 4-VG) en système "seul" (a) et "mélange" (b) par le bois pédonculé conservé à 10 °C

Pour un temps donné de 27 jours il semblerait que le phénomène de sorption des composés 4-EG et 4-VG est presque identique dans le système "*seul*" (figure 1 a) et le temps de mise à l'équilibre a été atteint à 40 jours de contact.

L'étude de Barrera-Garcia D. *et al.*, 2006 a montré un temps de mis à l'équilibre de 8 à 10 jours dans les mêmes conditions sauf que la partie poreuse des planchettes est „*libre*” à l'absorption. Apparemment le phénomène de sorption en ce cas se réalise plus lentement, car l'obstruction de la porosité transversale du bois diminue 4 fois l'absorption de phénols volatils par le bois. Les sites "*actifs*" de sorption sont étés inactivés par la barrière de résine. La teneur de diminution de la concentration normalisée est de 13 % pour 4-EG et respectivement de 20 % pour 4-VG.

L'évolution de la cinétique de deux phénols volatils 4-EG et 4-VG au contact avec les planchettes de bois en système "*mélange*"(figure 1 b) montrait une diminution de la concentration de 10 % pour le composé 4-EG et de 17 % pour le composé 4-VG à une durée de contact de 25-28 jours.La diminution du processus de sorption est de 2 fois par rapport à lasorption établit par Barrera-Garcia D. *et al.*, 2006 en système"*mélange*". Ça s'exprime par un temps de mise à l'équilibre de 25 jours de contact face à 12 jours de contact en système des pores "*libres*" à la sorption des phénols volatils du vin (Barrera-Garcia *et al.*, 2006).

Pour comprendre mieux le processus de sorption des composés d'arôme 4-éthylgâïacol et 4-vinylgâïacol par le bois de chèneon a effectué des calculs qui pressente la quantité absorbée des composés d'arôme. Graphiquement les données obtenus concernant l'influence de la porosité des planchettes (pores bouchés) sur l'absorption des composés d'arôme dans les conditions de système "*seul*" et "*mélange*"est décrit en figure2. De ces donnees on voit que le composé 4-EG a une valeur de 0,034 mg absorbée à l'équilibre et respectivement de 0,095 mg pour 4-VG. Par des calculs on obtient une sorption de 3 fois plus importante du composé 4-VG que pour le composé 4-EG à un temps de contact de 40 jours. L'épaisseur de la zone d'échange est d'environ 10 x 20 mm et la sorption se réalise par diffusion, mais plutôt rapide au départ à cause des différences de concentration et puis plus lentement quand les concentrations en vin deviennent proches de celles de couche interne des planchettes de bois de chène.

De la présentation en figure 2 (b) on observe que le composé 4-VG présente une quantité absorbée de 0,132 et de 0,07 pour le composé 4-EG comme résultat on obtient une diminution de la quantité absorbe pour 4-VG de 2 fois. Par comparaison aux valeurs obtenues en système "*seul*" on constate une absorption des composés d'arôme en système "*mélange*"plus rapide de 50 % pour le composée 4-EG et de 25 % pour 4-VG. Cette différence d'absorption des composés volatiles (4-EG et 4-VG) peut être attribuée au phénomène de synergie entre les molécules volatiles introduites dans le vin modèle.

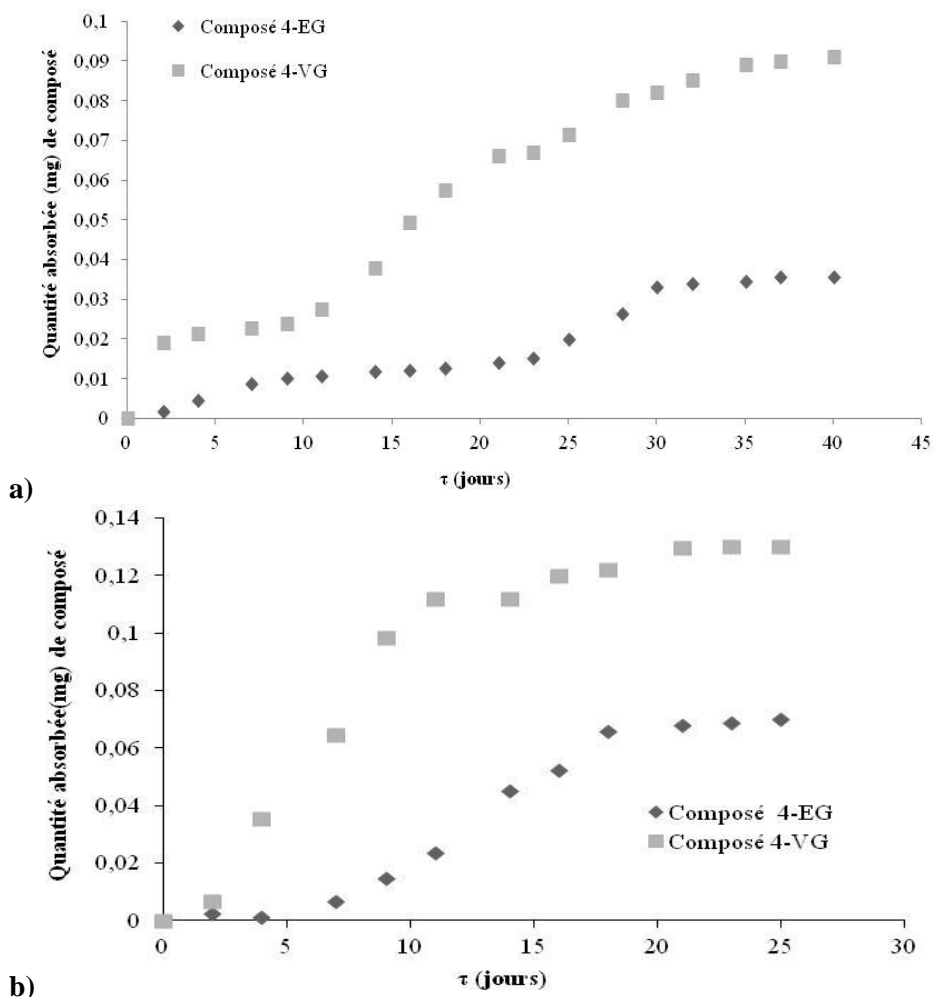


Fig. 2 Cinétique d'évolution de la quantité absorbée (mg) des composés d'arôme (4-EG et 4-VG) en système "seul" (a) et "mélange" (b) par le bois pédonculé conservé à 10 °C.

Si on compare le niveau de sorption du 4-éthylgâïacol avec celui du 4-vinylgâïacol, la quantité absorbée à l'équilibre est significativement plus grand pour ce dernier composé, il semblait que la présence de double liaison en squelette gâïacol soit à l'origine du niveau de sorption plus élevé. De plus, les sites potentiels de sorption des composés d'arôme se situeraient au niveau de la lignine en raison de sa nature hydrophobe.

Les études des phénomènes de sorption sont interprétées à l'aide d'isothermes des composés volatiles (4-EG et 4-VG) (Sing K., *et al.*, 1995). L'isotherme de sorption de 4-éthylgâïacol est de type III et pour 4-vinylgâïacol est de type I, sans arriver au palier de saturation caractéristique de ce type d'isotherme. L'isotherme de III type du 4-EG correspondait à la formation de

plusieurs monocouches sur la surface du solide. Ces molécules se posaient les unes sur les autres pour donner une zone inter-faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules absorbées. En ce qui concerne le composé volatile 4-VG, l'adsorption est limitée par un effet d'encombrement stérique du fait de la présence d'une ou deux couches de molécules au sein des micropores. Ceci on permet d'envisager que la sorption du 4-vinylgâicol par le bois est réalisée au niveau des micropores.

CONCLUSIONS

L'étude a permis de mettre en évidence:

- 1) un comportement de sorption pour l'ensemble de molécules étudiées vis-à-vis du bois de chêne, avec toutefois une amplitude plus élevée pour le composé 4-vinylgâicol;
- 2) l'obstruction des pores "*actifs*" de la partie transversale des planchettes diminuait 4 fois l'absorption des composés d'arôme par le bois;
- 3) le composé 4-vinylgâicol à l'équilibre présente un degré de sorption plus grand que autres composés phénoliques présentés en vin modèle (4-éthylgâicol, eugénol, vanilline etc.);
- 4) deux types d'isothermes de sorption: de type I pour le 4-vinylgâicol et de type III pour le 4-éthylgâicol, ont été observées.
- 5) l'influence de la structure chimique du sorbant sur le processus de sorption, et plus particulièrement, l'incidence d'une liaison entre les carbones 1 et 2 de la chaîne carbonée située en position *paradu* squelette gâicol (rôle de l'hydrophobicité des molécules dans les mécanismes de sorption).

Remerciements: Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) – projet S0446 SAIN (2017 – 2019)

RÉFÉRENCES

1. Barrera-Garcia G., Chassagne D., Régis G., 2006 – Sorption behavior of volatile phenols at the oak wood/wine interface in a model system. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54, p. 3982-3989.
2. Bertrand A., Usseglio-Tomasset L., 1995 – Chimie œnologique. Ed. Tec and DOC, Paris, p. 320-327, p. 345-359.
3. Chassagne D., Ramirez G., Lubbers S., Charpentier C., Feuillat M., Voilley A., 2003 – Sorption of aroma compounds to oak wood in wine ageing conditions. In: Flavour Research at the Dawn of the Twenty-first Century. Ed., Le Quééré J.L. Etievant P.X., Lavoiser, Cachan, France, p. 63-66.
4. Delanoë D., Maillard Chr., Maisondieu D., 1996 – Le vin de l'analyse à l'élaboration. Ed. Tec and DOC, Paris, p. 49-90.
5. Doneche B., 1993 – Les acquisitions récentes en chromatographie du vin. Applications à l'analyse sensorielle des vins. Ed. TecandDoc, Paris, p. 121-149.
6. Feuillat F., Huber F., Keller R., 1993 – La porosité du bois de Chêne (*Quercus robur* L.; *Quercus petraea* L.) utilisé en tonnellerie. Caractéristiques physiques et anatomiques du bois. Cahier Scientifique et Revue Œnologique, 142, p. 5-19.
7. Feuillat F., 1996 – Contribution à l'étude de phénomènes d'échanges bois-vin-atmosphère à l'aide d'un "fût" modèle. Relations avec la structure anatomique du bois de chêne

(*Quercus robur L. et Quercus petraea Liebl.*) Thèse de Doctorat en Sciences, ENGREF, Nancy, France.

8. **García-Estévez I., Alcalde-Eon L., Le Grottaglie J., Rivas-Gonzalo M., Escribano Bailón, 2015**– *Understanding the ellagitannin extraction process from oak wood.* Tetrahedron, 71, p. 3089-3094.
9. **Garde-Cerdan T., Ancin-Azpilicueta C., 2006**– *Review of quality factors on wine ageing in oak barrels.* Trends in food Science & Technology, 17, p. 438-447 Elsevier.
10. **Hernández-Orte P., Franco E., Huerta C., García J., Cabellos M., Suberviola J., Cacho J., 2014**– *Criteria to discriminate between wines aged in oak barrels and macerated with oak fragments.* Food Research International, 57, p. 234-241.
11. **Jourdes M., Michel J., Saucier C., Guideau S., Teissedre P., 2011**– *Identification, amounts, and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips.* Analytical and Bioanalytical Chemistry, 401, p. 1535-1543.
12. **Oberholster A., Elmendorf B., Lerno L., King E., Heymann H., Breneman C., Boulton R., 2015**– *Barrel maturation, oak alternatives and micro-oxygenation: Influence on red wine aging and quality.* Food chemistry, 173, p. 1250-1258.
13. **Prida Andrei, 2004**– *Caracterizare chimică a lemnului de stejar în scopul optimizării folosirii lui în vinificație.* Teză de doctorat în științe tehnice, Chișinău, 212 pp.
14. **Ramirez-Ramirez G., Lubbers S., Voilley A., Charpentier C., Feuillat, M., Chassagne D., 2001** – *Aroma compound sorption by oak wood in model wine.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, p. 3893-3897.
15. **Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniexska T., 1995**– *Reporting physio-sorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity.* Pure and Applied Chemistry, 4, p. 603-619.
16. **Towey J., Waterhouse A., 1996** – *The extraction of volatile compounds from French and American oak barrels in Chardonnay during three successive vintages.* American Journal of Enology and Viticulture, 47, p. 163-172.

SORPTION BEHAVIOR OF VOLATILE PHENOLS AT THE OAK WOOD/WINE INTERFACE IN A MODEL SYSTEM

Abstract: *The Changes of wine aromatic profile during ageing in the wood barrel is an effect of the flavor compounds transfer at the wood / wine interface. The oak-products (pieces, plates, chips, etc.) are used to speed up the ageing process of wines. These products exclude undesirable changes that occur during the wine barrel maturation process, but the extraction of flavoring and volatile compounds is not controlled. Under laboratory conditions of a model system that simulates the wine oak ageing conditions at 10 °C and with oak species – Quercus robur was established the mechanism of aroma compounds transfer to the wood/wine interface. The study has determined the type of sorption for the studied molecules from oak wood, describing a higher amplitude for 4-vinylguaiacol. At the equilibrium, the sorption rate of the compound 4-vinylguaiacol was 3 times higher than the corresponding 4-ethylguaiacol for a 40 days contact time. The sorption 4-vinylguaiacol and the balance was 3 times higher than the. The bond between carbon 1 and 2 of the carbon in the para position of the guaiacol structure determined in the sorption mechanisms the hydrophobic role of the studied molecules in the oak barrel model system.*

Keywords: 4-ethylguaiacol, 4-vinylguaiacol, sorption, model system