

## LA SCOPOLETINE : UN MARQUEUR DE LA CONSERVATION EN FUTS DE CHENE

Ch. TRICARD, Marie-Hélène SALAGÖITY, et P. SUDRAUD

Station Agronomique et Œnologique,  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France)

La conservation en fûts de chêne fait partie des techniques traditionnelles de l'élevage des eaux-de-vie et des vins.

En Armagnac et à Cognac, les eaux-de-vie sont conservées d'un an à plusieurs années en fûts, ce qui leur confère à la fois couleur et certaines qualités organoleptiques.

L'élevage des vins en barriques est d'abord pratiqué pour les caractères gustatifs qu'il apporte et, à cet égard, il est à noter une nouvelle vogue pour les vins ainsi typés. Ce mode d'élevage est également recherché par l'oxydation ménagée qu'il induit : le bois n'est pas un matériau totalement imperméable à l'air ; en barriques, les échanges directs entre le vin et l'air sont importants, du moins pendant la période où les barriques sont « bondes dessus ».

L'origine des bois, le mode de fabrication des barriques, ainsi que leur âge, influent sur les modifications chimiques et organoleptiques que subit le vin. Ce mode d'élevage n'est pas toujours exempt de tout reproche. L'utilisation de barriques trop anciennes et/ou insuffisamment entretenues peut entraîner l'apparition d'odeurs et de goûts désagréables : mauvais boisé, futé, moisi, etc.

La qualité de la barrique est donc prépondérante mais il n'est pas facile de l'apprécier de façon objective.

De nombreux auteurs ont étudié les substances chimiques qui donnent le caractère de boisé. JOSEPH et MARCHÉ (1972), en particulier, ont identifié dans les eaux-de-vie vieilles en fût un certain nombre d'éléments caractéristiques du bois de chêne : ce sont des aldéhydes aromatiques mais aussi de nombreux autres composés de la même famille chimique (aldéhydes-cétones).

PUECH (1978) a montré que les aldéhydes aromatiques sont des produits de dégradation de la lignine. Il note un rapport relativement constant entre la syringaldéhyde et la vanilline (PUECH, 1982) et il explique

la formation de ces deux aldéhydes par oxydation de la sinapaldéhyde et de la coniféraldéhyde (coupure au niveau de la double liaison). Il semble que ces aldéhydes monomères se polymérisent dans le temps (GIRARD, 1986) et que, selon le degré d'oxydation du milieu, les oligomères formés colorent la solution.

Le dosage des aldéhydes aromatiques dans les vins est délicat compte tenu de leur concentration (moins de 1 mg par litre) et de leur stabilité relative (polymérisation et oxydation en acides). C'est pourquoi leur dosage ne donne qu'une idée imparfaite de la fraction aromatique de la lignine présente dans les vins.

Dans un travail précédent (SALAGOÏTY et *al.*, 1987) nous avons mis au point une méthode de dosage de la scopolétine. Cette substance est présente dans le bois de chêne mais n'existe dans les vins qu'à l'état de traces (1 à 5  $\mu$ g par litre). Aussi il nous a semblé intéressant de déterminer dans quelle mesure cette substance passe du bois dans le vin et s'il était possible, en fonction de sa teneur, de porter sur un vin donné un jugement objectif concernant son mode d'élevage.

## MATERIELS ET METHODES

### I. — MATERIELS.

Nous avons analysé différents vins de Bordeaux blancs et rouges, provenant des appellations Médoc, Pauillac et Sauternes et conservés en barriques neuves ou usagées. Des échantillons sont prélevés après le premier soutirage (3 mois), le second (6 mois) et le troisième (9 mois).

Le dosage des aldéhydes aromatiques et de la scopolétine est effectué sur 10 cognacs ayant séjourné de 0 à 38 ans en fûts de chêne.

### II. — METHODE ANALYTIQUE.

La méthode analytique utilisée dans ce travail, mise au point par SALAGOÏTY et *al.* (1987), permet d'évaluer simultanément les aldéhydes aromatiques et les coumarines en utilisant deux détecteurs successifs. Il s'agit d'une méthode par chromatographie liquide haute performance, utilisant une colonne de silice greffée C 18 et une double détection : un spectrofluorimètre (excitation 340 nm, émission 425 nm) pour la détection des coumarines et un spectrophotomètre UV réglé à 313 nm.

Les vins ou les eaux-de-vie sont ajustés à pH 7 et on effectue une extraction à l'éther. L'extrait étheré est évaporé sous vide partiel, repris par le méthanol, puis injecté dans le chromatographe. Un gradient d'élu-tion permet de séparer les différentes familles chimiques.

L'extraction par l'éther est indispensable pour doser les aldéhydes. Par contre, le dosage de la scopolétine seule, peut être réalisé sur un

échantillon simplement filtré car la détection par fluorescence est très spécifique et très sensible. A titre d'exemple, nous donnons les chromatogrammes des aldéhydes et des coumarines du cognac ayant séjourné 10 ans en barrique de chêne neuve (figure 1).

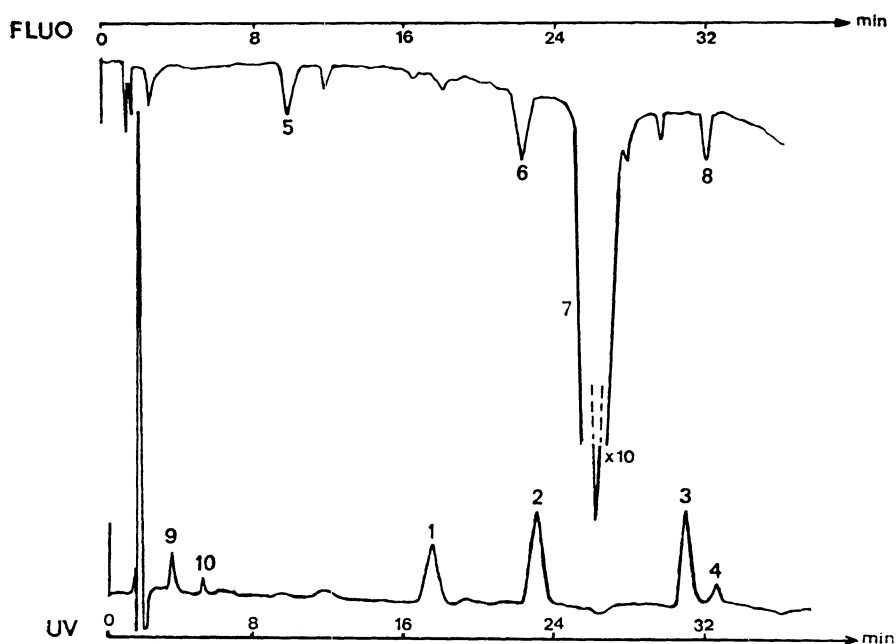


Fig. 1. — Chromatogramme de l'extrait à l'éther d'un cognac élevé en fûts de chêne.  
 1 : vanilline; 2 : syringaldéhyde; 3 : coniféraldéhyde; 4 : sinapaldéhyde; 5 : œsculétine;  
 6 : ombelliféronne; 7 : scopolétine, 8 : méthylombelliféronne; 9 : hydroxyméthylfurfural; 10 : furfural.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### I. — LA SCOPOLETINE DANS LES VINS CONSERVES EN BARRIQUES DE CHENE.

Dans un premier temps, nous avons dosé la scopolétine dans un vin blanc liquoreux (Sauternes, 1985) conservé pendant 9 mois soit en barriques, soit en cuve en acier inoxydable. Le vin en cuve en acier inoxydable présente une teneur en scopolétine très faible ( $1 \mu\text{g}$  par litre). En barriques de trois ans la teneur est de  $16 \mu\text{g}$  par litre et en barriques neuves de  $57 \mu\text{g}$  par litre.

Nous avons ensuite suivi l'évolution de la dissolution de la scopolétine, pendant la conservation en barriques, sur un autre vin blanc liquoreux de même origine et du même millésime. Ce vin a été élevé dans des barriques provenant d'un même fournisseur, neuves et âgées d'un an. Nous avons dosé simultanément la scopolétine, la vanilline et la syringaldéhyde (Tableau I).

Pour les deux types de barriques, la concentration de la scopolétine dans le vin augmente au cours du vieillissement. Cependant, les barriques d'un an en cèdent proportionnellement moins. En ce qui concerne la syringaldéhyde, l'évolution est semblable ; les vins en barriques neuves en sont plus riches. Pour la vanilline, l'accroissement en fonction du temps est moins net.

**TABLEAU I**

**Teneur en vanilline, syringaldéhyde et scopolétine dans un vin blanc liquoreux conservé en barriques de chêne.**

	Durée de conservation	Barriques	
		d'un an	neuves
Vanilline (mg/l)	3 mois	0,26	0,22
	6 mois	0,42	0,41
	9 mois	0,36	0,41
Syringaldéhyde (mg/l)	3 mois	0,20	0,51
	6 mois	0,31	1,27
	9 mois	0,57	1,44
Scopolétine ( $\mu$ g/l)	3 mois	17	38
	6 mois	38	66
	9 mois	53	73

Une expérimentation semblable à la précédente est conduite dans deux propriétés du Médoc, sur des vins rouges. Les teneurs en scopolétine sont données dans le tableau II.

**TABLEAU II**

**Teneur en scopolétine de vins rouges conservés en barriques de chêne.**

Les chiffres représentent des  $\mu$ g par litre.

Durée de conservation	Château n° 1		Château n° 2
	Barriques neuves	Barriques d'un an	Barriques neuves
Témoin	6,5	6,5	4,2
3 mois	17	12,5	25
6 mois	32	18,5	54

Dans les deux cas, l'élevage en barriques entraîne une augmentation de la scopolétine dans les vins. L'évolution de la dissolution est d'allure logarithmique comme pour le vin blanc. Cependant, on observe que les teneurs des vins en scopolétine varient, pour une même durée de conservation en barriques neuves, très nettement d'une propriété à l'autre. On peut penser que ces différences sont liées à l'origine des bois et à la technologie de fabrication des barriques qui diffèrent selon les fournisseurs.

**TABLEAU III**

**Teneur en scopolétine dans un vin rouge  
élevé dans des barriques de chêne d'origines diverses.**

Les chiffres représentent des  $\mu\text{g}$  par litre.

Durée de conservation	Barriques neuves	Barriques 1 an	Barriques 2 ans	Vieilles barriques
3 mois	9,5	11,5	7,5	5
6 mois	27	23	21	8
9 mois	33	34	27	9,7

Cette remarque explique d'ailleurs les résultats du tableau III. Ils correspondent à des échantillons, prélevés au hasard, d'un même vin conservé dans des barriques dont les bois sont de trois origines (Allier, Limousin et Nièvre). On peut noter que les différences analytiques sont moins marquées que dans les essais précédents. Les vins présentent des teneurs en scopolétine proches, pour une même durée de conservation, quel que soit l'âge de la barrique, hormis pour les vieilles barriques. Par contre, la teneur en coumarine suit une courbe de dissolution du même type que celles précédemment décrites.

**II. — LA SCOPOLETINE DANS LES COGNACS.**

Le cognac est conservé dans des fûts de chêne pendant plusieurs années, voir plusieurs dizaines d'années. Nous avons dosé la vanilline, la syringaldéhyde, la scopolétine et l'extrait sec dans 10 cognacs âgés de 0 à 38 ans (tableau IV). Ils ont été conservés un an en barriques neuves puis dans des barriques anciennes.

Ces résultats nous permettent de suivre la dissolution de la scopolétine pour une durée de conservation plus longue que celle pratiquée sur les vins et dans un milieu différent.

L'extrait sec permet de connaître globalement la quantité de tanins et de lignine solubilisés dans ces alcools. La vanilline et la syringaldéhyde sont formées par dégradation de la lignine progressivement au cours de la con-

ervation ; mais ces substances aromatiques ne représentent pas le seul stade de dégradation. Elles s'oxydent partiellement en acides vanillique et syringique et une partie se polymérise en composés colorés. Leur dosage ne donne qu'une indication partielle de l'importance des composés aromatiques extraits du bois ; les précurseurs et les dérivés ne sont pas quantifiés.

**TABLEAU IV**

**Teneur en vanilline, syringaldéhyde, scopolétine et extrait sec de cognacs conservés en barriques de chêne.**

	Vanilline (mg/l)	Syringaldéhyde (mg/l)	Scopolétine ( $\mu$ g/l)	Extrait sec (g/l)
1986	0	0	0	0,03
1985	0,37	0,86	11	0,23
1984	1,30	2,81	40	0,85
1980	1,65	2,38	131	1,69
1976	3,32	6,24	99	1,42
1972	2,95	6,11	117	1,06
1966	3,53	6,16	138	1,92
1960	3,18	8,00	163	2,28
1955	2,28	6,60	109	2,52
1948	2,10	4,80	104	2,72

La scopolétine augmente les premières années, ensuite son évolution n'est plus significative tandis que l'augmentation de l'extrait sec se poursuit lentement. Une grande partie de la lignine et des tanins est extraite du bois durant la conservation en barriques neuves. Ensuite le bois sert essentiellement à assurer une oxydation ménagée de l'eau-de-vie. Dans l'interprétation des chiffres, il faudrait tenir compte de la concentration du produit due à l'évaporation d'éthanol.

Nous pouvons penser que selon la nature du bois, sa densité, les traitements qu'il subit (séchage naturel ou artificiel, brûlage, etc.), la lignine et les tanins sont extraits par la solution hydroalcoolique sur une épaisseur plus ou moins importante : ce qui explique partiellement l'hétérogénéité d'une fabrication à l'autre. Au cours du vieillissement en fûts, les phénomènes de dégradation de la lignine et de polymérisation modifient la nature des composés présents. Il y a peut-être aussi ré-arrangement des polymères de tanins galliques.

### III. — LA SCOPOLETINE DANS LES EXTRAITS DE BOIS ET LES COPEAUX DE CHENE.

La scopolétine dans les eaux-de-vie peut provenir aussi de l'addition d'extrait de chêne. La teneur en scopolétine de ces produits varie de 2 à 15 mg par litre selon la concentration en chêne. Il est bien évident que l'ajout de ces substances dans les eaux-de-vie, aux doses habituelles d'utilisation (0,2 p. 100) apporte une quantité de scopolétine équivalente à un séjour en barriques mois.

L'utilisation d'extrait ou de copeaux de chêne pour donner au vin le caractère boisé caractéristique, sans utiliser de récipient en bois de chêne onéreux, ne peut évidemment pas être décelé par le dosage de la scopolétine.

#### CONCLUSION

Nous avons dosé la scopolétine qui est une coumarine rencontrée fréquemment dans des végétaux, dans des vins et eaux-de-vie conservés en fûts de chêne.

Il semble que parallèlement à la dissolution d'une fraction de la lignine et des tanins, la teneur en scopolétine dans ces produits augmente progressivement pendant la conservation ; la nature des fûts et notamment leur âge, influent sur la quantité de scopolétine solubilisée. Le dosage de quelques aldéhydes aromatiques ainsi que la mesure de l'extrait sec effectués parallèlement à la détermination de la scopolétine sur une série de cognacs, permet de mettre en évidence quelques phénomènes :

- la première observation est une relative corrélation entre la dissolution des tanins et de la fraction soluble de la lignine avec l'évolution de la scopolétine dans les vins et alcools ;
- une deuxième remarque consiste à noter une relation entre l'augmentation des aldéhydes aromatiques (éléments de l'arôme « boisé » des vins et des alcools) et celle de la scopolétine pendant les premiers temps de l'élevage en fûts ;
- ensuite, la concentration en scopolétine n'évolue plus alors que, d'une part la fraction tanins-lignine continue à passer en solution car l'extrait sec augmente, et que d'autre part des phénomènes de dégradation de la lignine induisent une augmentation des teneurs en aldéhydes.

Enfin, il faut noter que la présence de scopolétine dans les vins et eaux-de-vie n'est pas obligatoirement due à leur conservation en barriques mais elle peut être le fait d'une addition d'extrait ou de copeaux de chêne.

*Travail effectué avec la collaboration technique de M. DVORKIN.*

## Remerciements.

Nous remercions bien vivement les Etablissements MESTREZAT pour la fourniture des échantillons de vins et la Société HINE qui a mis à notre disposition les échantillons de cognac.

Manuscrit reçu le 6 janvier 1987 ; accepté pour publication le 27 février 1987.

## RESUME

La scopolétine est un composé phénolique du bois de chêne, présent à l'état de traces dans le raisin. La conservation des vins en barriques entraîne une dissolution progressive de cette substance dans le milieu. Pendant la période d'élevage, l'évolution de cette dissolution suit un rythme analogue à la libération dans les vins d'aldéhydes aromatiques. Pour une même durée d'élevage les vins conservés en barriques neuves sont plus riches en scopolétine et en aldéhydes aromatiques que ceux conservés en barriques plus âgées.

## SUMMARY

Scopoletin is a phenolic compound of oak wood, only traces are present in grapes. Wine storage in oak barrels induces a gradual dissolution of this compound in the medium. During storage period, this dissolution follows the same variations as aromatic aldehydes concentrations. For the same storage time, wines in new barrels have higher scopoletin and aromatic aldehydes concentrations than wines in old barrels.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Scopoletin ist eine Karbolzusammensetzung aus Eichenholz, die in einigen Spuren in der Traube gegenwärtig ist. Die Aufbewahrung der Weine in Fässern bringt eine fortschreitende Zersetzung der Substanz dieses Milieus mit sich. Während der Lagerungszeit hat die Entwicklung der Zersetzung einen Rhythmus, der dem der Freisetzung in Weinen mit aromatischen Aldehyden. Bei einer vergleichbar langen Lagerungsdauer entwickeln sich Weine in jungen Fässern an Scopoletin als solche, die in älteren Fässern aufbewahrt werden.

## RIASSUNTO

La scopoletina é un composto fenolico del legno di quercia presente allo stato di tracce nell'uva. La conservazione dei vini in boti dá una dissoluzione progressiva di questa sostanza nell'ambiente. Durante il periodo dell'allevamento, l'evoluzione di questa dissoluzione segue un ritmo analogo alla liberazione nei vini di aldeidi aromatici. Per una stesa durata d'allevamento i vini conservati in botti nuove sono più ricchi in scopoletina e in aldeidi aromatici che quelli conservati in botti più anziane.

## RESUMEN

La escopoletina es un componente fenólico de la madera del roble, las uvas contienen únicamente indicios de escopoletina. La conservación de los vinos en barricas de roble produce una disolución progresiva de esta sustancia en el medio. Durante el período de conservación en barricas, esta disolución sigue las



mismas variaciones que los concentraciones en aldehidos aromáticos. Para un mismo tiempo de conservación, los vinos en barricas nuevas son más ricos en escopoletina y aldehidos aromáticos que los que se han quedado en barricas usadas.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- GIRARD P., 1986. Chimie et photochimie de modèles de lignine monomères. *Thèse Doctorat, Université de Bordeaux I.*
- JOSEPH E. et MARCHÉ M., 1972. Contribution à l'étude du vieillissement du cognac. *Connaissance Vigne Vin*, **6**, n° 3, 273-330.
- PUECH J.-L., 1978. Vieillissement des eaux-de-vie en fûts de chêne. *Thèse Doctorat, Université de Toulouse.*
- PUECH J.-L. et JOURET C., 1982. Dosage des aldéhydes aromatiques des eaux-de-vie conservées en fûts de chêne. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **75**, n° 805, 81-90.
- SALAGOÏTY M.-H., TRICARD Ch., SUDRAUD P., 1987. Dosage simultané des aldéhydes aromatiques et des coumarines par CLHP. *J. Chromatogr.*, n° 392, 379-387.