



Inspiring innovation.

CARATTERISTICHE DEL LEGNO DI QUERCIA IN FUNZIONE DEL SUO UTILIZZO IN ENOLOGIA

MOUTOUNET Michel – Consulente scientifico

I recipienti di legno di quercia, utilizzati un tempo solo come semplici contenitori per lo stoccaggio e il trasporto, sono stati in tempi più recenti associati all'affinamento dei vini e alla loro longevità in bottiglia; inoltre il loro impiego è indispensabile per l'elaborazione di acqueviti prestigiose.

Già gli studi di RIBEREAU-GAYON (1931) hanno attribuito alla barrique un'influenza chiaramente benefica all'evoluzione dei vini durante la fase di maturazione.

Più di recente, in particolare, nei paesi che non hanno una forte tradizione viticola, si è tentato di sfruttare in modo diverso l'impiego del legno nelle pratiche enologiche, ideando varie forme d'applicazione: trucioli, polvere di legno, frammenti, doghe. Queste alternative all'uso della barrique, certamente impiegate con le stesse finalità d'uso del «legno» per le acqueviti, si sono abbondantemente diffuse da quando è stata svelata l'importanza enologica dei recipienti in legno. Gli alternativi sono stati inizialmente sviluppati per rispondere a categorie di consumatori attratti da vini dagli aromi facilmente identificabili; tuttavia questa tendenza si è gradualmente affievolita. Oggi, in linea con i progressi della ricerca e in particolare con

gli studi sempre più fini sulla composizione del legno di quercia, l'incorporazione del legno nel vino in fase di fermentazione o di affinamento è diventata una pratica disponibile per gli enologi; queste tecniche offrono loro la possibilità di costruire tipologie di vino sempre più perfezionate, anche grazie agli sforzi compiuti da alcuni produttori che si sono dedicati all'elaborazione di «legni alternativi di quercia».

Le caratteristiche anatomiche del legno di quercia e la sua composizione chimica contribuiscono a spiegare l'interesse per l'uso del legno di quercia nella filiera enologica.

La presentazione che seguirà, in un'impostazione più definitiva che descrittiva, si concentrerà sull'esame delle conseguenze tecnologiche indotte dal fenomeno della duramificazione, termine che indica la formazione del legno permanente nel corso della vita dell'albero, prima del suo abbattimento.

LA FORMAZIONE DEL LEGNO E IL FENOMENO DI DURAMIFICAZIONE

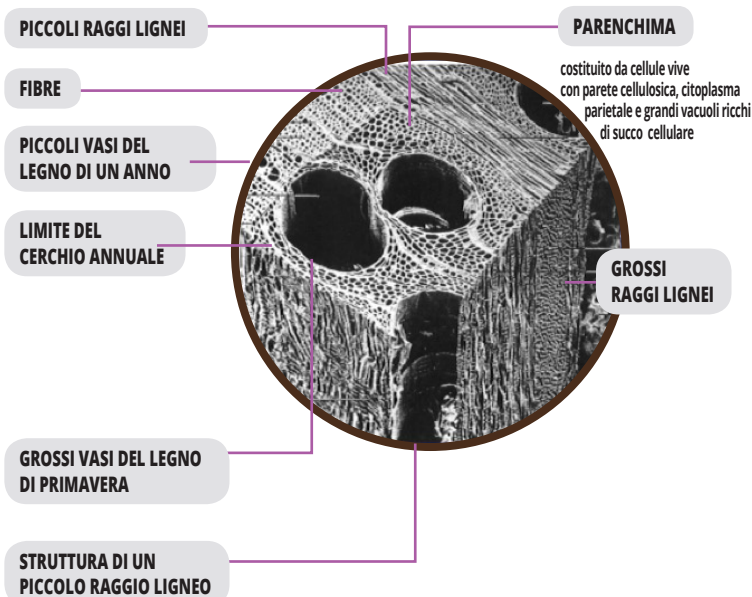
Il legno di quercia è costituito da diversi tessuti che sono disposti in modo complesso nelle tre dimensioni dello spazio. Possiamo distinguere, schematicamente, gli elementi conduttori della linfa (vasi), quelli di sostegno (fibre) e gli organi di immagazzinaggio (parenchima e raggi). La presenza di fibre tracheali e tracheidi vasicentriche che sono considerate elementi di transizione tra vasi e fibre, completano la descrizione dei tessuti del legno. Le cellule comunicano mediante "punteggiature" che sono un'interruzione simmetrica della parete secondaria di due cellule adiacenti; nelle querce le punteggiature intercellulari hanno conformazioni diverse: semplici, areolate o semiareolate.

I vasi, le fibre e il parenchima longitudinale sono posizionati verticalmente nell'architettura dell'albero, mentre i raggi legnosi costituiti da cellule di parenchimi sono disposti orizzontalmente. I raggi legnosi si presentano sotto forma di una sola fila di cellule (raggi legnosi uniseriati) o di 15-20 cellule che formano placche di diversi centimetri (raggi legnosi pluriseriati).

La crescita dell'albero avviene all'interno della base generatrice cambiale libro-legnosa (cambium), con il posizionamento annuale di questi diversi tessuti. Il legno più vecchio si trova quindi al centro del tronco, ed è stato costituito quando l'albero era giovane.

Le querce utilizzate per botti e barrique sono specie delle regioni temperate in cui il cambium cessa di funzionare in inverno.

I LEGNI DELLE QUERCE Dettagli in vicinanza del cerchio annuale



Anatomia del legno di quercia, immagine al microscopio elettronico a scansione

I LEGNI DELLE QUERCE I tessuti del legno in sezione trasversale



All'inizio del ciclo vegetativo, durante la primavera, la crescita è forte e il cambium dà origine a grandi vasi che hanno un ruolo di conduzione della linfa grezza; sono circondati da una piccola quantità di cellule parenchimali. Questa zona è denominata "legno iniziale" o "legno primaverile"; si distingue dai tessuti che compaiono alla fine del ciclo vegetativo, chiamati "legno finale" o "legno estivo", caratterizzati dalla presenza di vasi di piccolo diametro, fibre e parenchima longitudinale. Ogni anno, lo sviluppo della quercia produce un nuovo strato di legno, chiamato "cerchio" di accrescimento. La successione dei cicli vegetativi permette di individuare, su una sezione trasversale del tronco, i limiti di crescita annuale e definisce la larghezza dei cerchi (compresa fra circa 1 e 4 mm) che corrisponde allo sviluppo dell'albero in un anno. Questa successione di distinzioni anatomiche permette di determinare l'età dell'albero, contando il numero di cerchi; determinano anche nella nozione di "grana" del legno: un tronco a "grana fine" ha una larghezza dei cerchi ridotta, mentre il legno detto a "grani grossi" corrisponde a uno spessore dei cerchi annuali elevato. Tuttavia si deve tener presente che il termine "grana" applicato al legno può assumere anche altri significati (FEUILLAT et al. 1992).

A partire da una decina d'anni di crescita dell'albero si verificano cambiamenti fisiologici di importanza capitale; essi sono alla base della costituzione fisico-chimica e chimica del legno utilizzati in tonnellerie. È il processo di DURAMIFICAZIONE, inesistente negli alberi giovani. L'ultimo cerchio formato nell'albero adulto si trasforma in cerchio duramificato, sembra che questo fenomeno, le cui cause sono poco note, avvenga nel tardo ciclo vegetativo durante la fine dell'estate ed è possibile che prosegua durante la stagione morta. Queste trasformazioni portano con il passare degli anni alla formazione del cuore di legno o durame.

Fenomeni citologici e biochimici della duramificazione

Le cellule del parenchima dove sono immagazzinate le sostanze di riserva (soprattutto amido), sono la sede di profondi cambiamenti metabolici che hanno, inoltre, ripercussioni sui tessuti adiacenti. Queste cellule perdono la loro vitalità, il loro metabolismo viene riorientato e indirizzato alla loro morte. A partire dalle sostanze di riserva vengono sintetizzate molecole che diventeranno una parte, certamente maggioritaria, dei composti estraibili del legno di quercia, primi per importanza i composti fenolici. A seguito dell'aumento della permeabilità cellulare, le sostanze elaborate, in particolare i polifenoli, diffondono nei tessuti attigui, dove impregnano le pareti cellulari delle cellule che hanno perduto la loro vitalità. I composti sono di natura molto varia, alcuni conferiscono al legno una colorazione rosa giallo chiaro, giallo brunastra o bruna più o meno scura, altri sono odorosi. Inoltre, questi fenomeni di impregnazione svolgono un ruolo fondamentale per l'indurimento del legno, soprattutto a causa dell'incrostazione parietale dei costituenti polifenolici.

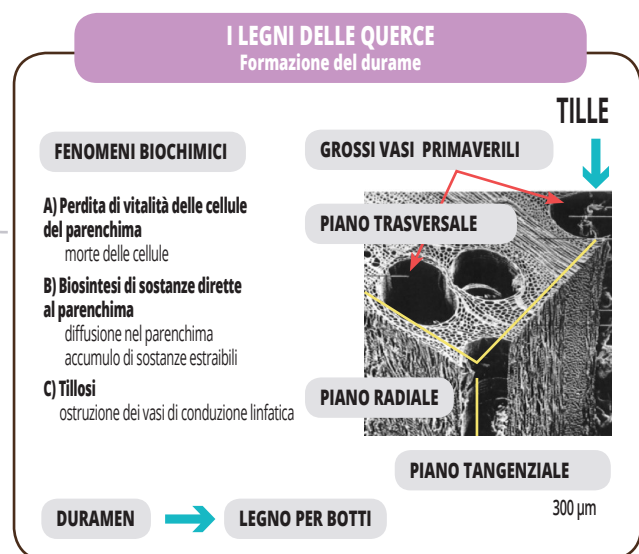
La tillosi

Attraverso la punteggiatura (piccoli fori cellulari), le cellule del parenchima longitudinale e verticale vicine ai vasi immettono in questi ultimi una protuberanza membranosa chiamata "tille". Questa escrescenza, derivata dal citoplasma della cellula madre di un raggio legnoso e ricoperta da una struttura esterna microfibrillare, ostruisce i vasi, che si erano precedentemente formati e che non sono più funzionali per la conduzione della linfa.

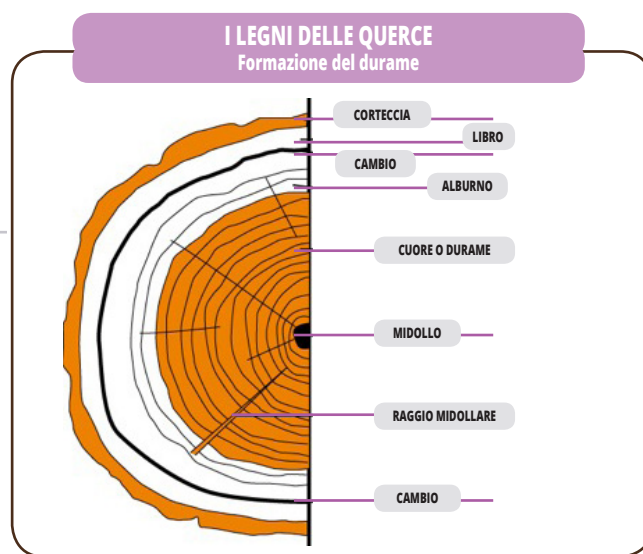
L'insieme di questi fenomeni costituisce nel corso degli anni il durame che si distingue perciò dall'alburno che resta la parte funzionale del legno.

La progressività della necrobiosi cellulare e dei fenomeni complessi ad essa associati –incrostazioni delle pareti cellulari e tillosi- rendono difficile fissare un limite netto tra parenchima vivo e morto. L'intreccio del processo è talmente vario che la duramificazione corrisponde molto raramente ad un preciso cerchio annuale. Tuttavia, al momento dell'abbattimento dell'albero si visualizza facilmente l'alburno (anello chiaro) e il durame più intensamente colorato. Le querce utilizzate per la produzione di legno enologico superano i 120 anni d'età e possono arrivare ad oltre 200 anni. A questo punto, la sezione trasversale del tronco rivela in successione, percorrendo un raggio che va dal midollo fino alla corteccia:

- il midollo, nella parte centrale del tronco;
- i cerchi duramificati, in numero di 100-130, costituenti il durame o legno perfetto o, in linguaggio corrente, cuore del legno;
- i cerchi non duramificati, attivi dal punto di vista fisiologico (variabili da 10 a 20 secondo la specie e gli individui), che costituiscono la corona periferica del legno o alburno;
- la corteccia inerte protettiva detta, in alcuni casi, sughero.



Rappresentazione di una tilla al microscopio elettronico a scansione: *Quercus petraea*



Taglio trasversale di un tronco di *Quercus petraea*

Tra l'alburno e il durame, HILIS (1987) identifica una zona di transizione ampia da 1 a 2 cerchi annuali, che sarebbe la zona di trasformazione effettiva dei cerchi in cuore di quercia. Tra l'alburno e la corteccia si trova la base generatrice libro-ligneo molto sottile, all'origine del legno e del libro, il libro (complesso di tessuti caratterizzato dalla presenza di vasi cribrosi attraverso i quali circola la linfa elaborata, ricca di sostanze nutritive), il felloderma, la base generatrice suberofellodermica.

Le parti dell'albero utilizzate per ottenere i merrains (doghe grezze) e i loro derivati (doghe, fondi delle barrique e «frammenti di legno») sono estratti esclusivamente dalla zona duramificata; solo il duramen, infatti, presenta le caratteristiche meccaniche e compositive richieste per la fabbricazione delle botti. L'alburno costituisce la zona funzionale del legno in tutti i suoi aspetti: conduzione ascendente della linfa grezza, resistenza meccanica e fenomeni fisiologici e chimici, è la parte più giovane. La zona duramificata è stata modificata chimicamente da cambiamenti a livello del metabolismo del parenchima e a livello anatomico da parte della tillosi; mantiene nell'albero soltanto un ruolo di resistenza meccanica. La differenza fondamentale tra l'alburno e il cuore del legno risiede nella presenza o nell'assenza di cellule parenchimali vive. La caratteristica principale del legno di quercia enologico è proprio il fatto di essere costituito esclusivamente da cellule morte.

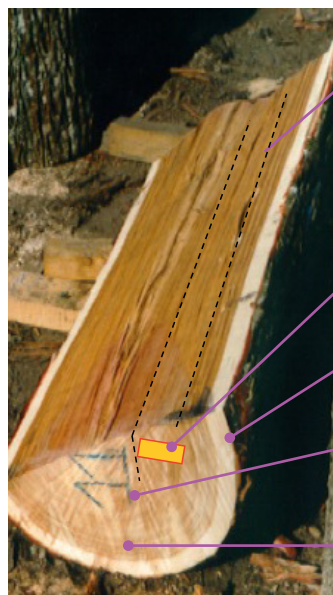
Le principali proprietà del legno: resistenza alle aggressioni fisiche e biologiche, composizione in sostanze estraibili, permeabilità, porosità, derivano dal fenomeno della duramificazione.

Le caratteristiche del legno di querce diverse presentano una notevole variabilità, di cui è assolutamente necessario tener conto, dato che essa determina la straordinaria difformità dei comportamenti tecnologici del legno, che l'utilizzatore dovrà ponderare. Infatti, le proporzioni, le dimensioni, la quantità degli elementi che costituiscono i tessuti del legno possono essere molto diversi (KELLER 1987, HUBER 1993). Le fluttuazioni della struttura anatomica dipendono dall'origine genetica fra le specie (DERET-VARCIN 1983), dalla marcata variabilità individuale tra gli alberi di una stessa specie (POLGE e KELLER 1973) e delle condizioni di silvicoltura (POLGE 1984). Queste varie fonti di variabilità hanno ripercussioni sulle proprietà fisico-chimiche e chimiche del legno, che sono i criteri di scelta qualitativa del legname in funzione del suo utilizzo. I vari aspetti legati alla diversità sono stati oggetto di ampi studi (DUPOUEY et al. 1990, KLUMPERS 1994, MASSON 1996, FEUILLAT 1996, FEUILLAT et al. (1997).

IMPORTANZA DELLE CARATTERISTICHE DEL DURAME PER IL TAGLIO DEI MERRAIN E LA PERMEABILITÀ DELLE DOGHE

LAVORAZIONE DEL LEGNO PER L'ENOLOGIA

Asciatura del tronco



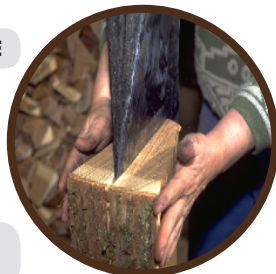
PIANO RADIALE

TAGLIO
DA ESEGUIRE

ALBURNO

DURAME

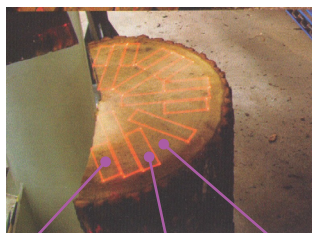
PIANO
TRASVERSALE



Taglio longitudinale di un tronco di *Quercus petraea*

LAVORAZIONE DEL LEGNO PER L'ENOLOGIA

Selezione del merrain e del legno per alternativi



MERRAIN

ALTERNATIVI

Spaccatura e definizione della dogha grezza (merrain) e degli alternativi

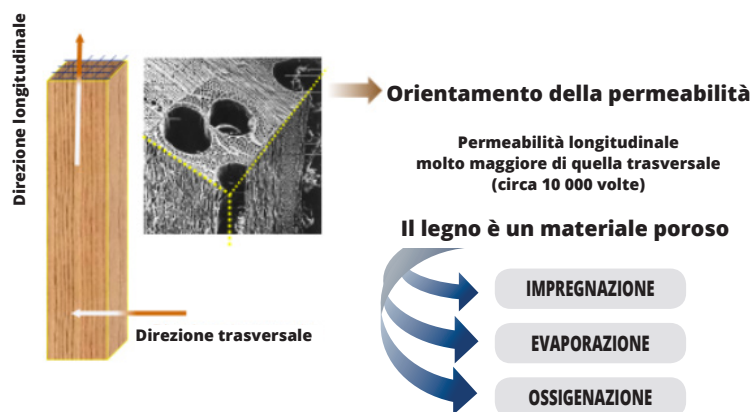
Gli alberi scelti per la preparazione dei merrain (doghe grezze) hanno il fusto dritto e sono privi di nodi e di forellini sparsi. I tronchi della quercia, abbattuta e potata, vengono trasportati allo stabilimento di produzione dei merrain, dove sono tagliati normalmente in pezzi di 110 cm o di altra lunghezza a seconda delle dimensioni dei recipienti da costruire.

Tradizionalmente, nelle merranderie francesi i tronchi vengono spaccati per mezzo di un cuneo che affonda nel legno seguendo i raggi midollari. I pezzi di legno spaccati sono mondati dalla corteccia e dall'alburno sul lato esterno, nonché dalla parte più antica del cuore di quercia all'altra estremità. Dopo una cernita minuziosa per eliminare le irregolarità, le quattro facce sono "rifilate" alla sega a nastro per ottenere il tipico merrain a forma di parallelepipedo rettangolare.

I cerchi compaiono alle estremità del merrain sul suo piano trasversale; sono fra 20 e 40 a seconda della larghezza, il che significa che il merrain (e la dogha che ne sarà ricavata dal bottaio) corrisponde a 20-40 anni di edificazione e di metabolismo annuale dell'albero. Questo trancio di legno è, di conseguenza, di grande eterogeneità sia a livello anatomico che a livello della composizione chimica. I vini e gli alcolici saranno a contatto con il piano di taglio radiale, mentre il piano tangenziale dell'ex albero sarà la parte che si interfaccia con le altre doghe utilizzate per l'assemblaggio delle botti e delle barrique.

La presenza e la frequenza delle tille (ostruzioni dei vasi vecchi) conferisce al legno proprietà di tenuta e determina la capacità del legno di contenere liquidi. Le querce rosse del Nord America non sono utilizzate dai bottai a causa della mancanza o rarità delle tille nei grandi vasi del durame. Per contro, la quercia bianca d'America (*Quercus alba*) e le specie assimilate possiedono un gran numero di tille; secondo lo studio dello STAMM (1973) lo spazio medio fra le tille determinato sulla lunghezza dei grandi vasi è dell'ordine del millimetro.

LAVORAZIONE DEL LEGNO PER L'ENOLOGIA Conseguenze della struttura anatomica del legno



Orientamento della permeabilità

LAVORAZIONE DEL LEGNO PER L'ENOLOGIA Le forme del legno non recipiente



Gli alternativi alla barrique

Questa caratteristica anatomica permette di segare i tronchi per ricavare direttamente i merrain. Le querce europee (la quercia rovere o sessile *Quercus petraea* e la quercia pedunculata *Quercus robur*) hanno, da questo punto di vista, una struttura intermedia che impone che il tronchi siano preventivamente spaccati rispettando l'orientamento del filo del legno per preservare la tenuta ai liquidi. Le variazioni di permeabilità longitudinale tra i legni delle querce europee e americane impiegate in enologia derivano dalla differente frequenza di tillo, che ostruiscono i grandi vasi del legno primaverile. In assenza di casualità (filo interrotto o nodi) o di crepe provocate dalle operazioni dei bottai, gli scambi che compaiono all'estremità della doga sono imputabili alla variabilità anatomica relativa alla tillosi (FOGLIA 1996). La permeabilità longitudinale è molto più elevata della permeabilità trasversale (SIAU 1984, BOEGLIN et al. 1993). D'altro canto, la deposizione sulle membrane di punteggiatura e sulle pareti cellulari delle sostanze prodotte durante il processo di duramificazione riduce fortemente la permeabilità del legno (ROSEN 1978).

A partire da una identica quantità di legname con la tecnica di segatura si ottiene un volume doppio di merrain rispetto al metodo di spaccatura. Per questo motivo le botti di quercia bianca americana si trovano sul mercato a prezzi inferiori a quelli delle botti di querce europee. A partire da un tronco di quercia, solo un quarto della cubatura serve alla costituzione delle barrique; rimane quindi materiale sufficiente per la diversificazione dei settori merceologici e l'approvvigionamento dei produttori dei vari «alternativi per l'enologia» che devono provenire esclusivamente dal durame, senza l'impiego dell'alburno o della corteccia.

INFLUENZA DELLA DURAMIFICAZIONE SULLA COMPOSIZIONE CHIMICA DEL LEGNO DI QUERCIA

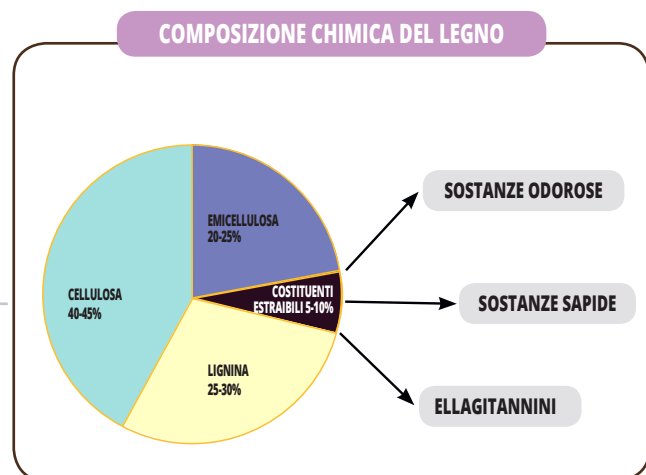
La duramificazione condiziona la composizione chimica del legno di quercia utilizzato per l'affinamento dei vini e per la maturazione delle acqueviti.

Il durame, da un punto di vista chimico, è composto da:

- i costituenti delle pareti delle cellule del legno;
- le sostanze d'impregnazione, biosintetizzate durante la duramificazione;
- i residui dei metaboliti cellulari rimasti dopo la morte delle cellule.

La natura chimica dei costituenti del legno di quercia è pertanto molto variabile. I composti chimici del legno sono usualmente suddivisi in due gruppi di molecole: le macromolecole costitutive delle pareti cellulari e i composti definiti "estraibili". Le pareti cellulari del durame sono rielaborate da quelle primarie, dalle quali si distinguono essenzialmente per la presenza di lignina e per un'elevata percentuale di cellulosa in forma microcristallina. A causa del processo di formazione del "cuore del legno", la porzione di macromolecole parietali è quantitativamente dominante, di modo che il legno di quercia è ricco in cellulosa (dal 40 al 45 % della massa totale) emicellulose (dal 20 al 25 %) e lignina (dal 25 al 30 %). HALUK e IRMOULI (1998) hanno elaborato un aggiornamento dettagliato di tali strutture molecolari, che è perciò opportuno consultare.

Il legno contiene una serie di composti comuni a qualsiasi prodotto ottenuto da materiale vegetale. Vi si trovano infatti, in concentrazione relativamente bassa amminoacidi, zuccheri semplici (VIRIOT 1995), acidi grassi (NISHIMURA et al. 1983, NYKANEN et al. 1985), idrocarburi (WIESMAN et al. 1989), composti terpenici (NABETA et al. 1986), carotenoidi (MASSON et al. 1997), vari minerali (CUTTER et al. 1980, MASSON 1996).



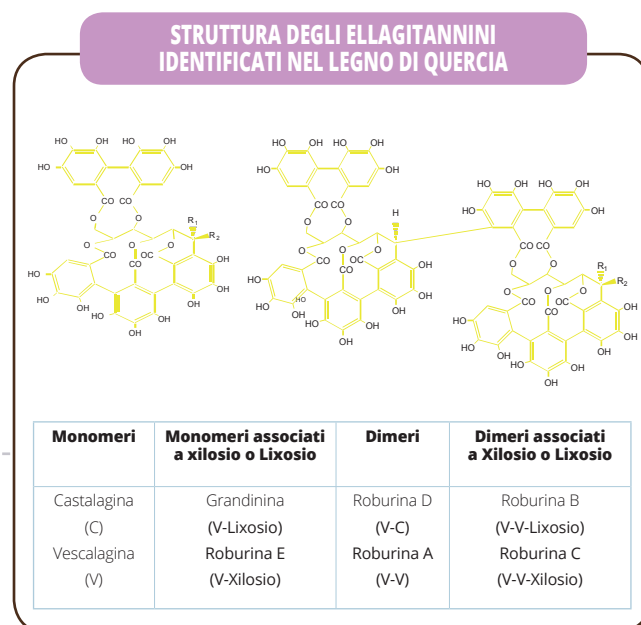
Composizione chimica generale del legno di quercia

Tuttavia, i composti organici estraibili più rappresentati del legno di quercia appartengono alla famiglia dei composti fenolici: lignani, cumarine, acidi fenolici e tannini. La descrizione dei composti fenolici è sempre presa in considerazione nelle analisi bibliografiche riguardanti i composti estraibili del legno di quercia, tenuto conto della loro importanza sia qualitativa che quantitativa (dal 5 al 10 %). La composizione del legno di quercia si qualifica per il suo contenuto in tannini e in sostanze odorose.

I composti sapidi

I tannini di quercia

I tannini del legno di quercia sono ellagitani, che sono stati ampiamente descritti fin dai lavori di MAYER et al. (1967). Sono state identificate otto strutture molecolari distinte: castalagina (C), vescalagina (V), grandinina, roburina A, B, C, D ed E (HERVE DE PENHOAT et al. 1991); si tratta di 4 monomeri e 4 dimeri. La grandinina corrisponde alla vescalagina sostituita con un pentoso, il lixosio (V-lixosio), mentre la denominazione Roburina E spetta alla vescalagina sostituita con lo xilosio (V-xilosio); I dimeri identificati sono: la roburina A (V-V), la roburina D (V-C) la roburina B e C corrispondono ai dimeri sostituiti rispettivamente con il lixosio e lo xilosio (VIRIOT et al. 1994).



I tannini ellagici identificati nel legno di quercia

Le roburine sembrano essere caratteristiche della quercia: la castalagina e il suo isomero la vescalagina sono le strutture più abbondantemente rappresentate. Accanto a questi ellagitannini identificati, facilmente estraibili con soluzioni idroalcoliche (MOUTOUNET et al. 1989) coesistono altre strutture molecolari che rilasciano acido ellagico per idrolisi e, per questa loro caratteristica, possono essere considerati ellagitannini (PUECH et al. 1990) anche se questa classificazione non è supportata da altre argomentazioni analitiche. Si suppone che si tratti di strutture polimeriche formate per via ossidativa durante l'invecchiamento del legno in campo (KRUMPERS et al. 1994). È da notare che questi ellagitannini allo stato polimerico sono quantitativamente più abbondanti nel legno di quercia che la somma degli otto ellagitannini a strutture definite.

La valutazione dell'incidenza tecnologica o organolettica dei tannini di quercia non può quindi limitarsi alla sola analisi degli otto ellagitannini a struttura nota. La frazione quantitativamente più importante di polimeri che corrisponde alla definizione di ellagitannini dovrebbe certamente essere presa in considerazione negli studi dell'incidenza organolettica.

I triterpenoidi

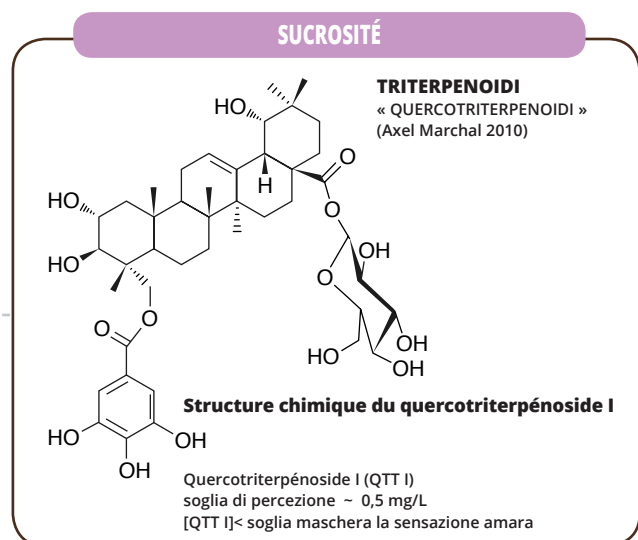
Nuove sostanze appartenenti alla famiglia dei triterpeni sono state recentemente identificate nel corso della tesi di Axel MARCHAL (2010). Si tratta di una serie di isomeri galloilati e glicosilati denominati quercotriterpenosidi (QTT I, II, ...).

Alcuni di questi isomeri contribuiscono direttamente o indirettamente alla percezione della «dolcezza» dei vini (Marchal 2010), in particolare i quercotriterpenosidi I e II (Marchal et al. 2011) trasmettono, a partire da una certa concentrazione, una sensazione dolce; la soglia di percezione è molto bassa rispetto alle molecole dolcificanti più comuni, è dell'ordine di mezzo milligrammo per il QTT I (MARCHAL 2010). I lavori di MARCHAL et al (2015b) hanno messo in evidenza una serie di triterpeni e mostrano che l'acido bartogenico glicosilato, identificato nel legno di quercia da ARRAMON et al. (2002), ha un sapore non dolce ma amaro.

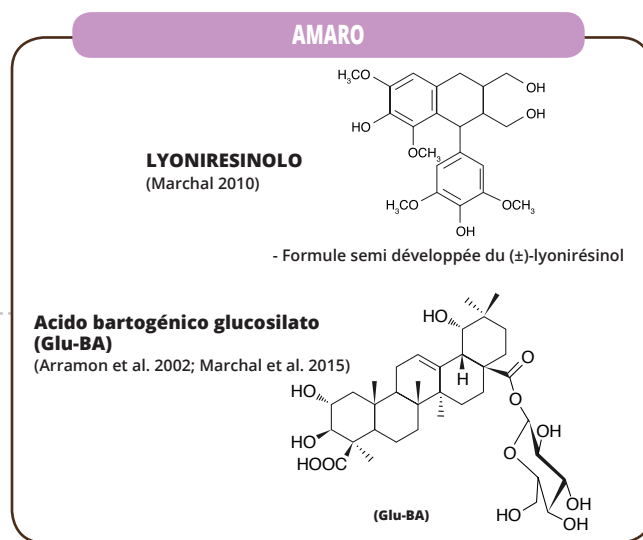
La determinazione di quattro strutture di triterpeni (quercotriterpenosidi, QTT I, QTT II, QTT III e acido bartogenico glicosilato) presenti nel legno di quercia consente di distinguere i legni di quercia sessile da quelli di quercia pedunculata, la quercia sessile è più ricca di quercotriterpenosidi e meno dotata di acido bartogenico (MARCHAL et al. 2016) indipendentemente dall'elevata variabilità di concentrazione inter-individuale osservata all'interno della stessa specie.

I lignani

Dopo la scoperta del lyoniresinolo nel legno di quercia (NABETA et al. 1987), e la presenza di tale lignano nei vini che sono stati a contatto con il legno di quercia (MOUTOUNET et al. 1989), i lavori di MARCHAL (2010) hanno rivelato che il lyoniresinolo è una sostanza amara.



I Quercotriterpenosidi alla base della sucrosité



Le sostanze responsabili delle sensazioni amare nel legno di quercia

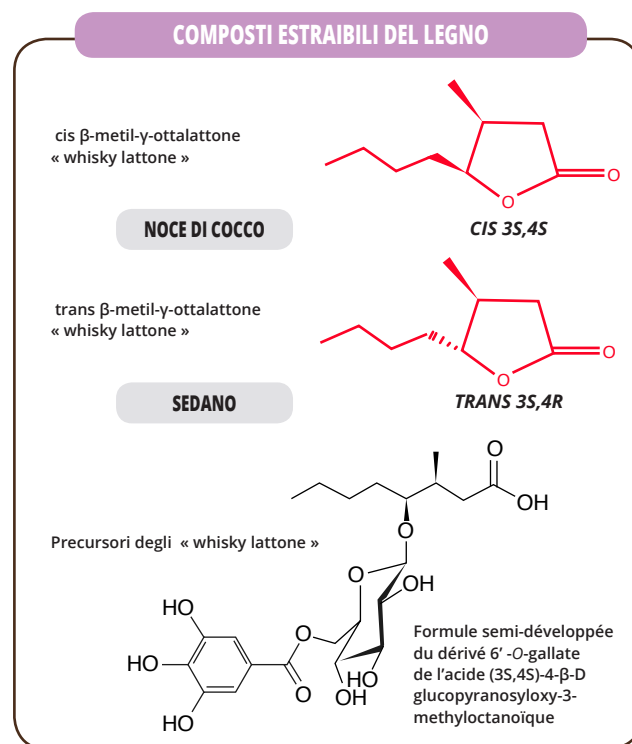
Successivamente sono stati isolati e identificati del legno di quercia una serie di lignani (MARCHAL et al 2015a), contemporaneamente rivelati anche in vini affinati in barrique; fra questi, quattro sono amaricanti; il lyoniresinolo è il più abbondante ed amaro fra i lignani del legno di quercia. In particolare il (+)-lyoniresinolo è l'enantiomero che sostiene il sapore amaro (CRETIN et al., 2016) ed è in grado di comunicare amaro anche solo per concentrazioni di pochi milligrammi (MARCHAL 2010); questo autore ha anche mostrato l'effetto di mascheramento dei quercotriterpenosidi sull'amaro conferito dal lyoniresinolo.

I composti odorosi del legno di quercia

Il legno di quercia contiene numerosi composti volatili, molto vari nella loro natura chimica e nella loro origine, i ricercatori hanno catalogato oltre un centinaio di sostanze. Il cis (3S, 4S) e il trans (3S, 4R) β -metil- γ -ottalattone sono le molecole odorifere più caratteristiche del legno di quercia, al punto da essere definite con i nomi comuni di "querco lattone" e di "whisky lattone"; queste molecole sono state infatti scoperte da MASUDA e NISHIMURA (1971) mentre analizzavano dei whisky. L'isomero cis è il più odoroso, la sua soglia di percezione è più bassa e ha un caratteristico odore di cocco; mentre l'isomero trans emana una più variegata percezione olfattiva che ricorda, fra l'altro, il sedano.

La loro concentrazione, che può raggiungere un centinaio di microgrammi per grammo di legno secco, sono significativamente più elevati nei legni di quercia americani e la percentuale di isomeri cis (più odorosi) è quasi sempre vicina al 90%. I legni provenienti da quercia pedunculata contengono in genere quantità di β -metil- γ -ottalattone basse o addirittura prossime a zero.

I legnami di quercia sessile (comunemente detta rovere) sono generalmente ricchi in whisky lattoni, ma in alcuni casi presentano tenori altrettanto bassi di quelli del legno di quercia pedunculata (MASSON et al. 1995).



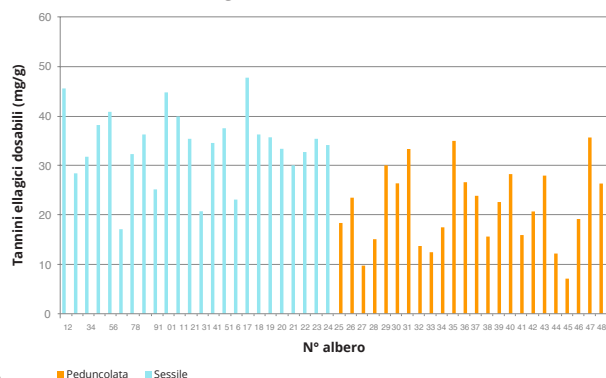
I composti odorosi del legno di quercia, le forme cis e trans del metil-ottalattone

La variabilità del rapporto fra molecole cis/trans è elevata nei legni di quercia europei (OTSUKA et al. 1974, CHATONNET 1991, ABBOTT et al. 1995). I legni contenenti un'alta percentuale di isomeri cis hanno un potere odorante superiore, ma ciò non significa un'incidenza sistematicamente favorevole per la qualità aromatica dei prodotti invecchiati a contatto con tali legni. L'esistenza nel legno di precursori di queste sostanze spiega perché si siano ritrovate concentrazioni di lattoni più elevate nel legno dopo l'essiccazione in parco di stoccaggio, rispetto al legno fresco campionato al momento dell'abbattimento degli alberi (MASSON et al. 2000)

Anche altre molecole influenzano la percezione aromatica del legno di quercia. L'eugenolo, responsabile dell'aroma del chiodo di garofano, è, a differenza di altre sostanze odoranti, in concentrazione più elevata nell'alburno che nel cuore di quercia (MASSON et al.1997). La vanillina (4-idrossi-3-metossibenzaldeide) ben nota per il suo odore di vaniglia è, dal punto di vista aromatico, un componente importante del legno di quercia, la sua presenza in quantità sufficiente può trasmettere al legno odori qualificati come "pasticceria", "pane da toast".

VARIABILITÀ INTERINDIVIDUALE

**Variabilità della concentrazione in tannini ellagici dosabili
In un campione di tronchi della foresta Tronçais
(Progetto «Tonnellerie 2000»)**



Variabilità del tenore in ellagitannini su diversi campioni di legno di quercia della foresta Tronçais (Francia)

I norisoprenoidi contribuiscono anche alla percezione olfattiva del legno; essi provengono dai carotenoidi. SEFTON et al. (1990) hanno identificato 31 norisoprenoidi differenti nei legni di quercia di varie origini.

Non tutti i costituenti odorigeni del legno svolgono un ruolo positivo sulla sua qualità aromatica. Tra gli attributi negativi che possono essere comunicati ai vini, CHATONNET e DUBOURDIEU (1998) hanno determinato le sostanze responsabili dell'odore di "segheria"; la (E)-2-nonenale è la principale sostanza incriminata, al carattere "segatura" sono state associate anche altre molecole: (E)-2-ottanolo e decanale. Questi autori attribuiscono al 3-ottene-1-one odori di muffa. L'analisi olfattometrica ha permesso a MASSON (1996) di individuare una frazione aromatica con nota dominante "erbacea-vegetale" che potrebbe essere in relazione con il 4 nonanolo. L'alterazione del legno a seguito di attacchi di insetti o dello sviluppo di microrganismi può essere all'origine di odori estranei; MASSON (1996) ha segnalato un odore che ricorda l'oliva che corrisponde alla presenza dell'acido cicloesano carbossilico.

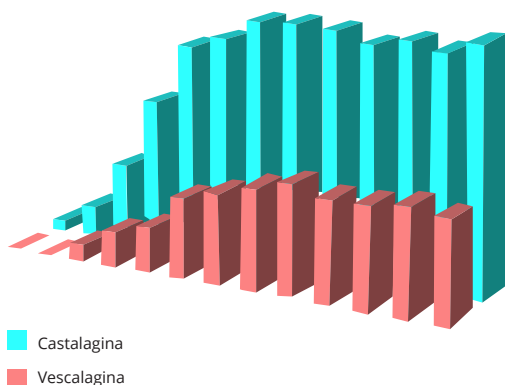
Per quanto riguarda la composizione del legno di quercia, è molto importante notare che esiste una grande variabilità a seconda della specie e dell'origine geografica (MASSON 1996, FEUILLAT 1996). Anche nello stesso albero, l'altezza del prelievo, l'orientamento e l'età sono tutti fattori che influenzano la composizione chimica del legno. Inoltre, la distribuzione dei vari costituenti del legno di quercia non è omogenea nei tessuti che lo compongono (MASSON et al. 1994).

INFLUENZA DEI TRATTAMENTI TERMICI SULLA COMPOSIZIONE CHIMICA DEL LEGNO DI QUERCIA

I termotrattamenti che vengono applicati al legno durante le operazioni di formazione della barrique e il riscaldamento durante la "tostatura" dei frammenti legnosi sono una fonte di profonde modifiche nella composizione della sostanza estraibile. Gli ellagitani sono composti termosensibili, per tale motivo durante la formazione della barrique quasi il 75% della vascalagina e il 25% della castalagina presenti nello strato superficiale delle doghe vengono degradati per via pirolitica. Questi composti possono anche scomparire completamente nei primi due millimetri quando viene applicato un «riscaldamento forte» (MOUTOUNET et al. 1992).

Altri componenti sono influenzati dal livello di temperatura raggiunto o dalla durata temporale della sua applicazione. Ad esempio, i termotrattamenti riducono notevolmente la presenza di molecole responsabili del carattere "segheria" (CHATONNET e DUBOURDIEU 1998).

CONCENTRAZIONE DEGLI ELLAGITANNINI



Tenore in ellagitannini in profondità di una doga dopo un trattamento di tostatura forte

È stato dimostrato che il trattamento termico influisce solo in minima parte sul lyoniresinolo, anche quando la temperatura viene elevata fino a 250°C (SARNI et al. 1990).

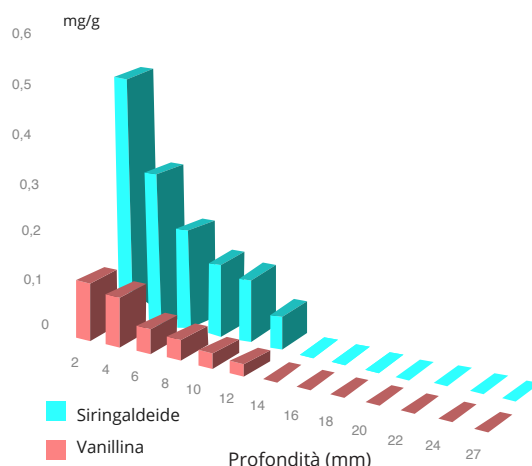
I termotrattamenti hanno la capacità di formare un gran numero di sostanze che possono influenzare le qualità organolettiche dei vini e delle acquaviti. Le trasformazioni chimiche del legno hanno essenzialmente come origine l'effetto pirolitico dei termotrattamenti sui costituenti parietali del legno: in particolare lignina ed emicellulosa, poiché la cellulosa microcristallina non è praticamente coinvolta (HALUK e IRMOULI 1998).

La presenza di gruppi acetilati sulle catene delle emicellulose porta ad una modifica del pH tramite la produzione di acido acetico che può contribuire ad aumentare l'acidità volatile dei vini.

Tra le sostanze volatili, le aldeidi fenoliche e furaniche sono quelle formate in quantità maggiori. La neoformazione della vanillina è stata la più studiata (PUECH 1987, DUBOIS 1989, CHATONNET e BOIDRON 1990, RABIER e MOUTOUNET 1991, SARNI et al. 1991); contribuisce ad intensificare fortemente le note "pasticceria" "frutta secca" all'analisi sensoriale.

A seguito dei lavori di BOIDRON et al. (1988) e CHATONNET et al. (1990) si attribuiscono ai fenoli volatili (guaiacono, 4-metil-guaiacono, siringolo) il carattere speziato comunicato dal legno. Mentre i numerosi composti furanici, generati alle temperature più elevate, sarebbero piuttosto responsabili degli odori di fumo e incenso.

CONCENTRAZIONI DELLE ALDEIDI FENOLICHE



Tenore in aldeidi fenoliche in profondità di una doga dopo un trattamento di tostatura forte

La sintesi termica dei furani richiede l'intervento dei composti azotati del legno, lo stesso vale per le molecole con odore di caramello che trasmettono note tostate (maltolo, ciclopentene, diidromaltolo, furanolo) il cui impatto olfattivo è stato precisato da CUTZACH et al. (1997).

Aggiungiamo che i termotrattamenti necessari alla formazione della barrique, le operazioni di riscaldamento o di tostatura possono modificare l'organizzazione ultrastrutturale del legno favorendo così l'accessibilità dei liquidi idroalcolici ai siti di estrazione (RABIER e MOUTOUNET 1991, MONETE 1992).

EVOLUZIONE DELLE SOSTANZE ESTRATTE DAL LEGNO DURANTE LA VINIFICAZIONE E L’AFFINAMENTO

Gli ellagitannini estratti partecipano ai fenomeni di ossidazione di cui il vino è sede durante l'affinamento; hanno la capacità di reagire per addizione nucleofila con i composti tiolici, gli antociani e altre molecole fenoliche; interagiscono con le pareti delle cellule dei microrganismi e le proteine dei mosti, contribuendo alla formazione di aggregati sovramolecolari (Saucier et al. 2006, Michel et al. 2011, Jourdes M et al. 2011).

I composti con gruppo funzionale aldeidico (vanillina, siringaldeide, 2-furfuraldeide, etc.) possono essere trasformati negli alcoli corrispondenti durante la fermentazione, contribuendo ad attenuare l'intensità della sensazione olfattiva "legno" (SPILLMAN et al. 1997, SPILLMAN et al. 1998). Le aldeidi furaniche reagendo in presenza del solfuro di idrogeno possono apportare al vino aromi di «café» o di sfumature torrefatte, in particolare se il legno interagisce al termine della fermentazione alcolica o durante la fermentazione malolattica; anche la presenza di fecce è piuttosto favorevole all'apparizione di questi caratteri olfattivi.

Questi composti a funzione aldeidica intervengono nella formazione di nuovi pigmenti del vino per vie reattive identiche a quelle dell'acetaldeide. Questa classe di reazioni porta ad un miglioramento della stabilità della materia colorante dei vini rossi.

Durante l'affinamento dei vini a contatto con il legno di quercia si può verificare un aumento del metil-ottalattone (il cui isomero cis comunica l'odore caratteristico della noce di cocco) che viene liberato a partire dai suoi precursori.

La fermentazione malo-lattica può favorire la liberazione di composti di aromi a partire dai precursori glicolisi del legno, come nel caso della vanillina; tuttavia la ricchezza di vanillina originata dai termotrattamenti del legno è proporzionalmente più abbondante di quella che si trova sotto forma di precursori glicosidici (BLOEM e REVEL (2007).

EFFETTO DELLA DURAMIFICAZIONE SUGLI SCAMBI GASSOSI E SULLA DETERMINAZIONE DI UNA ZONA DI REAZIONE DEFINITA QUANDO SI USA LA BARRIQUE: POROSITÀ E PERMEABILITÀ

Durante la duramificazione il contenuto cellulare dei parenchimi è stato sostituito da un vuoto circoscritto alle pareti cellulari. Questi vuoti, oltre a quelli dei vasi funzionali preesistenti e limitati ora delle tili, costituiscono la porosità del legno; questa terminologia, che va distinta dalla permeabilità (FEUILLAT et al. 1993) è definita come la proporzione di vuoto in un materiale (volume di vuoto rispetto al volume totale). Il legno per enologia (duramen) è costituito essenzialmente da uno scheletro corrispondente alle pareti cellulari che delimitano le cavità (lumen delle varie cellule). Data la complessità dell'organizzazione dei vari tessuti nelle tre dimensioni dello spazio e la natura delle sostanze chimiche che compongono le pareti il legno di quercia è un materiale poroso, eterogeneo, fortemente anisotropo e igroscopico.

Queste proprietà portano ad osservare i seguenti fenomeni, quando si pongono i vini in barrique:

- l'impregnazione con il vino degli strati superficiali delle doghe,
- una perdita in volume di vino (denominato: «consumo»). Nel caso di aggiunta di legno a serbatoi, si deve considerare invece l'assorbimento del vino.

I fenomeni di impregnazione e di diffusione di umidità nel legno sono stati studiati da FEUILLAT (1996). Questi lavori hanno dimostrato il ruolo svolto dalle differenze anatomiche del durame, in funzione della specie e dell'origine geografica degli alberi, sulla penetrazione del vino e la migrazione dalla fase liquida a quella vapore nel legno.

Nella barrique, quando il liquido entra in contatto con il legno, il vino entra negli strati superficiali per imbibizione capillare. L'adsorbimento superficiale è seguito dalla penetrazione del liquido più in profondità nella struttura porosa. I vasi dovrebbero costituire una via privilegiata di penetrazione, che si effettua inizialmente nelle cavità cellulari, prima di impregnare le pareti dei tessuti adiacenti (fibre, parenchimi, raggi legnosi), che possono essere raggiunti mediante la "punteggiatura" cellulare.

I meccanismi coinvolti nei fenomeni di evaporazione dipendono dal gradiente di umidità o dalla tensione di vapore. La diffusione dell'umidità avviene mediante movimenti di vapore nelle cavità cellulari; circola da una cavità all'altra attraverso la parete cellulare o i micropori delle membrane a livello delle punteggiature ed è favorita dai movimenti delle molecole d'acqua allo stato adsorbito sulle pareti cellulari. Quando questi diversi fenomeni sono in equilibrio dinamico si trova dunque nello spessore della doga una zona di legno impregnata di vino; FEUILLAT (1996) ha stabilito che la profondità della zona imbibita è di circa 4-5 mm e RIBEREAU-GAYON et al. (1976) hanno stimato che corrisponde ad un volume di vino di circa 4-5 litri per barrique.

Questa zona delimita un'interfaccia liquido/aria all'interno del legno e potrebbe avere un'importanza capitale per spiegare l'evoluzione dei vini conservati in barrique. Questo strato di vino, infatti, si trova a contatto con l'ossigeno dell'aria, in una parte della doga ricca di ellagitannini. Questa constatazione potrebbe indurre a riconsiderare l'efficienza, all'interno della massa del vino, dei concetti legati alle ipotesi avanzate in enologia per quanto riguarda la penetrazione dell'ossigeno attraverso la barrique (RIBEREAU-GAYON 1931) da un lato e l'intervento degli ellagitannini nei fenomeni di ossidoriduzione dimostrata in soluzioni modello (VIVAS e GLORIES 1996) dall'altro.

Infatti, i dati seguenti hanno suscitato interrogativi quanto ai meccanismi evocati nella letteratura enologica:

• le misure accurate dell'ossigeno disciolto hanno confermato i risultati rilevati da RIBEREAU-GAYON (1931), ossia il tenore di ossigeno disciolto nei vini in barrique è molto basso dell'ordine di 50 microlitri per litro, lo stesso ordine di grandezza rinvenuto nei vini immagazzinati in cisterne; tali valori si ritrovano in bottiglia quando la concentrazione di ossigeno disciolto è stabilizzata, dopo che è stato consumato l'ossigeno disciolto al momento dell'imbottigliamento, in circa un mese nel caso di vini rossi piuttosto ricchi di costituenti polifenolici;

- nelle acqueviti, che contengono soltanto i composti fenolici del legno, si trova sempre ossigeno disciolto ad una concentrazione superiore ad almeno il 50 % della saturazione, che corrisponde ad un valore medio di una decina di milligrammi per litro, in funzione del titolo alcolometrico;
- gli ellagitannini (la cui struttura chimica è nota) sono spesso assenti dai vini, dove la concentrazione di ellagitannini totali si limita nel migliore dei casi a un centinaio di milligrammi per litro (MOUTOUNET et al. 1992);
- i trattamenti termici (formazione della barrique, riscaldamento) riducono fortemente il tenore di ellagitannini sulla superficie interna delle doghe, in particolare nei primi due millimetri, riducendo notevolmente il potenziale arricchimento del vino,
- negli esperimenti in fusti modello, si è constatato che il bilancio del tenore delle facce esterne e interne rispetto al contenuto della soluzione è fortemente deficitario (FEUILLAT et al. 1997).

Si può quindi prevedere che sul fronte della zona di impregnazione del legno con il vino possano essere indotte reazioni specifiche dovute alla presenza simultanea dell'ossigeno molecolare, all'interfaccia liquido/gas, contenuto nella porosità del legno e degli ellagitani in concentrazione molto più elevata rispetto alla superficie interna delle doghe. L'ossigeno dell'aria sarebbe, di conseguenza, consumato in questa zona, quindi non ci sarebbe realmente una penetrazione di ossigeno attraverso il legno nel vino al di là di questa zona, come suggerisce FEUILLAT (1996). Le reazioni chimiche iniziate in questa parte della doga si propagherebbero lentamente all'interno dell'ambiente grazie ad un gradiente di potenziale chimico; tale meccanismo giustificerebbe, la necessità di un affinamento di durata sufficiente a garantire la riuscita di tale maturazione. Questa ipotesi concettuale, formulata qui sopra, conferirebbe all'affinamento in barrique una peculiarità che lo differenzia dall'utilizzazione dei vari prodotti di quercia attualmente proposti per essere aggiunti ai vini (MOUTOUNET et al. 1998).

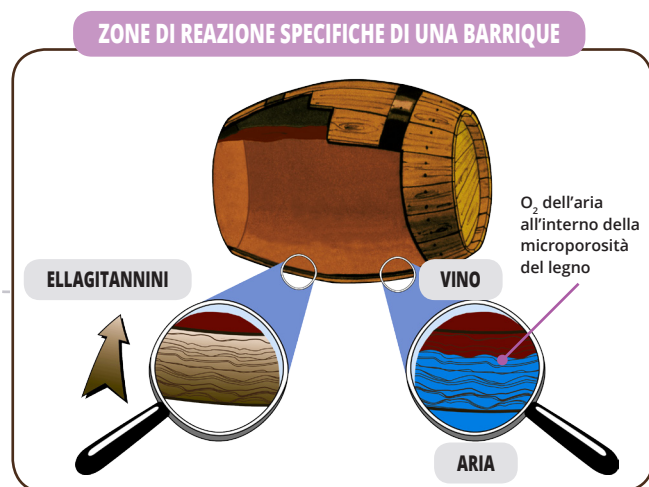
Proprio a causa della porosità del legno, che è ovviamente occupata dall'aria, l'introduzione dei legni alternativi nel vino apporta ossigeno che, entrando in reazione, potrà partecipare ai fenomeni di ossidazione. Tenendo conto della percentuale di ossigeno nell'aria pari al 21%, della porosità media del legno per enologia valutata al 63% (FEUILLAT 1996) e della massa volumica dell'aria (1,2 Kg/m³), la quantità di ossigeno che può essere ceduta al vino è pari a 0,28 mg per grammo di legno (PRIDA 2012). La dissoluzione dell'ossigeno è relativamente rapida poiché oltre l'80% della sua concentrazione massima viene raggiunta entro 48 ore (PONS et al. 2014).

Questi autori mostrano che l'apporto di ossigeno ha un impatto sensibile sulla diminuzione del tenore di anidride solforosa libera quando i dosaggi di legno sono elevati, cosa di cui l'enologo dovrà tener conto, adeguando la solfitazione.

In barrique, dove la parte del legno in contatto con il vino è quella meno permeabile (direzione perpendicolare ai vasi), la penetrazione del liquido comporta una lenta estrazione dei composti della quercia durante l'affinamento. La diffusione dei composti del legno verso il vino segue una legge di trasferimento di massa che è direttamente proporzionale alla superficie di contatto legno/vino (PRIDA e VERDIER 2013)

Nel caso degli «alternativi» alle botti, che prendono diverse denominazioni quali doghe, chips, domino, staves, mini-staves, schegge di legno, inserti o stick, l'immersione nel vino rende disponibili altre vie di penetrazione del vino nel legno, in conseguenza delle sue caratteristiche anisotrope la massima permeabilità è nella direzione longitudinale, pertanto la cinetica di impregnazione del legno da parte del vino è più rapida. Con gli alternativi le condizioni di estrazione dei composti del legno sono molto diverse da quelle osservate durante l'affinamento in barrique. In pratica, queste considerazioni fanno sì che l'applicazione degli «alternativi» alle botti sia intrinsecamente collegata dalla quantità di legno impiegato rispetto ai volumi di vino elaborato.

Le perdite di vino dovute all'imbibizione nella microporosità della struttura tissutale del legno di quercia si aggirano intorno allo 0,2-0,3 %, nelle condizioni d'impiego più comuni.



Schema delle zone specifiche di reazione nella barrique

CONCLUSIONI

I fenomeni fisiologici che determinano la duramificazione sono all'origine delle proprietà meccaniche (idoneità alla curvatura) fisiche (tenuta ai liquidi, permeabilità ai gas, porosità) e chimiche del legno di quercia utilizzato in enologia. Dal punto di vista chimico, la specificità del legno di quercia è dovuta al suo contenuto in ellagitannini, quercotriterpenosidi e metil-ottaltoni. Il legname utilizzato nelle produzioni di doghe grezze e successivamente dai bottai e anche per gli alternativi alla barrique, provengono esclusivamente dal duramen (cuore di quercia), che si forma anno per anno fino a raggiungere al momento del taglio un'età superiore a cento anni. Il legno più giovane è quello periferico, più vicino all'alburno, mentre il più antico è nel cuore del tronco. La successione annuale dei metabolismi, soggetti alle condizioni ambientali, spiega la grande variabilità dell'organizzazione dei tessuti del legno e della sua composizione; a sua volta fortemente influenzata dall'età del legno. Nonostante questa variabilità tra gli alberi all'interno di ogni specifica zona forestale, l'origine botanica (*Quercus petrae*, *Quercus robur*, *Quercus alba*) resta un basilare fattore discriminante di distinzione.

Il trattamento termico del legno che ha la sua origine antica nell'operazione di curvatura (formatura termica delle doghe per la costruzione delle barrique) modifica in modo sostanziale la frazione estraibile del legno (neoformazione di sostanze aromatizzanti, pirolisi di sostanze che portano difetti sensoriali). Accanto alla curvatura e ai riscaldamenti (leggeri, medi e forti) al fuoco di legna, che sono le pratiche tradizionali delle operazioni di tonnelleria, si sono sviluppati vari tipi di termotrattamenti (forni, torrefattori) che utilizzano varie modalità di trasferimento termico (convezione, conduzione, radiazione). Queste diverse opzioni tecniche, associate alla molteplicità delle forme dei frammenti di legno trattati (merrains, staves, domino, frammenti), hanno aperto una vasta gamma di possibilità di diversificazione, e messo in evidenza il savoir faire delle imprese produttrici.

L'affinamento in barrique è tipico dei grandi vini; le aziende viticole che hanno saputo perpetuare la tradizione attraverso i secoli e codificare le conoscenze ancestrali, hanno rafforzato il loro posizionamento internazionale tra i vini più rinomati e ricercati dai grandi intenditori. I decreti di alcune denominazioni d'origine richiedono una permanenza minima in recipienti di legno. Gli «alternativi» e le barrique hanno numerose similitudini: l'origine della materia prima, i parametri dei trattamenti termici e a grandi linee le tecniche di tostatura. Differiscono invece nella velocità di diffusione degli estraibili e nelle condizioni dello svolgimento dei fenomeni di ossidoriduzione. Si rivolgono quindi a strategie di vinificazione e strategie tecnologiche con obiettivi diversi, consentendo di raggiungere con maggiore razionalità le tipologie di vini desiderati. Questi due approcci operativi non sono necessariamente in contrasto, al contrario, possono integrarsi in assoluta sinergia. La decisione di utilizzare il legno in enologia, sotto qualsiasi forma, mira ad un miglioramento qualitativo, generatore di plusvalore dei vini immessi sul mercato, il contatto con il legno si aggiunge alla complessità aromatica e gustativa dei vini.

L'estensione dell'utilizzo del legno in enologia agli "alternativi" della barrique permette una migliore utilizzazione degli alberi e consente di ottimizzare le rese nel taglio degli alberi. Lo sviluppo della filiera degli alternativi è più sostenibile e favorisce la manutenzione e il rinnovamento delle foreste di quercia. Queste considerazioni sensibilizzano il mondo del vino sul futuro delle foreste nel contesto del cambiamento climatico.

BIBLIOGRAPHIES

Abbott N, Puech J-L, Bayonove C, Beaumes R (1995). Determination of the aroma threshold of the cis and trans racemic forms of β -methyl- γ -octalactone by gas chromatography-sniffing analysis. *Am J Enol Vitic*, 46, 3 : 292-294.

Arramon G, Saucier C, Colombani D, Glories Y (2002) Identification of triterpene saponins in *Quercus robur* L; *Q. petraea* Liebl. Heartwood by LC-ESI/MS and RMN. *Phytochem Anal* 13:305310.

Bloem A, de Revel G (2007) Fermentation malolactique en barriques. Le rôle des bactéries lactiques dans la libération de l'arôme boisé; *Revue des Oenologues* 25-27.

Boeglin N, Kuzara S, Duchanois G, Masson G (1993). Etude du chêne en tonnellerie : perméabilité et cintrage. *Rev. Fr. Oeno.*, 144: 35-40.

Boidron J.N, Chatonnet P, Pons M (1988). Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Conn. Vigne et Vin*, 22 : 275-294.

Boidron J.N, Chatonnet P, Pons M (1988). Elevage des vins rouges en fûts de chêne : évolution de certains composés volatils et de leur impact aromatique. *Sci. Aliments*, 10 : 565-587.

Boidron J.N, Chatonnet P, Pons M (1989). Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2^{ème} partie : Evolution de certains composés en fonction de l'intensité du brûlage. *Conn. Vigne et Vin*, 23 : 4, 223-250.

Chatonnet P (1991). Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins. Applications technologiques. *Mémoire DER*, Université de Bordeaux II.

Chatonnet P, Dubourdieu D (1998). Identification of substances responsible for the « sawdust » aroma in oak wood. *J. Sci. Food Agric.*, 76 : 179-188.

Cretin BN, Marchal A, Dubourdieu D (2016) Development of a quantitation method to assay both lyoniresinol enantiomers in wine, spirits and oak wood by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 408 : 3789-3799.

Cutter B, Mc Ginnes E, Mc Kown D (1980). Inorganic concentrations in selected woods and charcoals measured using NAA, *Wood and Fiber*, 12 : 2, 72-79.

Cutzach I, Chatonnet P, Henry R, Dubourdieu D. (1997). Identification of volatile compounds with a « toasty » aroma in heated used in barrelmaking. *J.Agric. Food Chem.*, 45, 2217-2224

Deret-Varcin E (1983). Etude comparative de la qualité de trois types de chênes (rouvres, pédonculés, intermédiaires) en forêt de Morimond. *Ann Sci For*, 40 : 373-398.

Dubois P (1989). Apports du fût de chêne neuf à l'arôme des vins. *Rev Fr Oenol*, 120 : 19-24.

Feuillat F, Huber F, Keller R (1992). Mise au point sur la notion de "grain" utilisée pour le classement des merrains de chêne. *Rev Fr Oenol*, 139 : 65-69.

Feuillat F, Huber F, Keller P (1993). La porosité du bois de chêne (*Quercus petraea* Liebl. Et *Quercus robur* L. utilisé en tonnellerie. Relations avec la variabilité de quelques caractéristiques physiques et anatomiques du bois. *Rev Fr Oenol*, 142 : 5-19.

Feuillat F (1996). Contribution à l'étude des 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 *Q. petraea* Liebl.). Thèse de Doctorat ès Sciences de l'ENGREF, Nancy.

Feuillat F, Dupouey J-L, Sciamia D, Keller R (1997). A new attempt of discrimination between *Quercus petraea* and *Quercus robur* based on wood anatomy, *Can J For Res*, 27 : 343-351.

Haluk J-P, Irmouli M (1998). Les constituants fixes du chêne de tonnellerie : cellulose, hémicellulose et lignine. *J Sci Techn Tonnellerie*, 4 : 1-41.

Hervé du Penhoat C, Michon V, Peng S, Viriot C, Scalbert A, Gage D (1991). Structural elucidation of new dimeric ellagitannins from *Quercus robur* L. Roburins A-E, *J Chem Soc Perkin Trans*, 1 : 1653-1660.

Hillis W-E (1987). *Heartwood and tree exudates*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York.

Huber F (1993). Déterminisme de la surface des vaisseaux du bois des chênes indigènes (*Quercus robur* L, *Quercus petraea* Liebl) : effet individuel, effet de l'appareil foliaire, des conditions climatiques et de l'âge de l'arbre. *Ann Sci For*, 50 : 509-524.

Jourdes M, Michel J, Saucier C, Quideau S, Teissedre PL (2011) Identification, amounts and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitanins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401 (5) 1535-1543.

Keller R (1987). Différentes variétés de chêne et leur répartition dans le monde. *Conn Vigne et Vin*, 21 : 191-229.

Klumpers J (1994). Le déterminisme de la couleur du bois de chêne. Etude sur les relations entre la couleur et des propriétés physiques, chimiques et anatomiques ainsi que des caractéristiques de croissance. Thèse de Doctorat de l'ENGREF, Nancy.

Klumpers J, Scalbert A, Janin G (1994). Ellagitanins in european oak wood: polymerization during wood ageing. *Phytochemistry*, 36: 1249-1252.

Marchal A., (2010) Les bases moléculaires de la saveur sucrée des vins secs. Thèse Université Victor Segalen Bordeaux 2.

Marchal A, Waffo-Tégou P, Génin E, Mérillon, Dubourdieu D (2011) Identification of new natural sweet compounds in wine using centrifugal partition chromatography-gustatometry and Fourier transform mass spectrometry. *Anal Chem* 83 :9629-9637.

Marchal A, Cretin BN, Sindt L, Waffo-Tégou P, Dubourdieu D (2015a) Contribution of oak lignans to wine taste : Chemical identification, sensory characterization and quantification. *Tetrahedron* 71 :3148-3156.

Marchal A, Génin E, Waffo-Tégou P, Bibés A, Da Costa G, Mérillon, Dubourdieu D (2015b) Development of an analytical methodology using Fourier transform mass spectrometry to discover new structural analogs of wine natural sweeteners. *Anal Chim Acta* 853 :425-434.

Marchal A, Prida A, Dubourdieu D (2016) New approach for Differentiating Sessile and Pedunculate Oak : Development of a LC-HRMS Method To Quantitate Triterpenoids in Wood. *J Agric Food Chem* 64 :618-626.

Masson G, Puech J-L, Moutounet M (1994). Localization of the ellagitannins in the tissues of *Quercus robur* and *Quercus petraea* woods. *Phytochemistry*, 37 : 1245-1249.

Masson G, Guichard E, Fournier N, Puech J-L (1995). Stereoisomers of β -méthyl- γ -octalactone. II. Contents in the wood of French (*Quercus robur* and *Quercus petraea*) and American (*Quercus alba*) oaks. *Am J Enol Vitic*, 46: 424-428.

Masson G (1996). Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. Essai de discrimination des espèces et des forêts. Thèse de doctorat ès sciences, université de Montpellier II.

Masson G, Puech J-L, Moutounet M (1996). Composition chimique du bois de tonnellerie. *Bull OIV*, 69 : 634-657.

Masson G (1997). Demonstration of the presence of carotenoids in wood : quantitative study of cooperage oak. *J Agric Food Chem*, 45 : 1649-1652.

Masson E., Baumes R., Le Guernevé C., Puech J.L. (2000). Identification of a precursor of β -méthyl- γ -octalactone in the wood of sessile oak (*Quercus petraea* Liebl.) *J. Agric. Food Chem.* 48, 4306-4309.

Masuda M, Nishimura K (1971). Branched nonalactones from some *Quercus* species. *Phytochem*, 10: 1401-1402.

Mayer W, Gabler W, Riestler A, Korerger H (1967). Die Isolierung von Castalagin, Vescalagin, Castalin und Vescalin. *Liebigs Ann Chem*, 707: 177-181.

Michel J, Jourdes M, Silva M, Giordanengo T, Mourey N, Teissedre PL (2011) Impact of Concentration of Ellagitanins in Oak Wood on their Levels and Organoleptic Influence in Red Wine *J. Agric. Food Chem.*, 59 (10) 5677-5683.

Monties B (1992). 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. *Conn Vigne et vin*, numéro spécial, 59-72.

Moutounet M, Rabier P, Puech J-L, Verette E, Barillere J-M (1989). Analysis by HPLC of extractable substances in oak wood. Applications to a chardonnay wine. *Sci aliments*, 9 : 35-51.

Moutounet M, Rabier P, Sarni F, Scalbert A (1992). Les tannins du bois de chêne : les conditions de leur présence dans les vins. Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie. *J Int Sci Vigne Vin*, (n° Hors série) : 75-79.

Moutounet M, Mazauric JP, Saint-Pierre B, Hanock JF (1998). Gaseous exchange in wines stored in barrels. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 4, 131-145.

Nabeta K, Yonekubo J, Miyake M (1986). Analysis of volatile constituents of European and Japanese oaks, *Mokuzai Gakkaishi*, 32: 921-927.

Nabeta K, Yonekubo J, Miyake M (1986). Phenolics compounds from the heartwood of European oak (*Quercus robur* L. and brandy. *Mokuzai Gakkaishi*, 32: 921-927.

Nishimura K, Ohnishi M, Masuda M, Koga K, Matsuyama R. Reactions of wood components during maturation. In : Piggot J (1983). *Flavour of distilled beverages*. Ellis Horwood, Chichester, England, 241-255.

Nykänen L, Nykänen I, Moring M (1985). Aroma compounds dissolved from oak chips by alcohol . In : Adda J *Progress in flavour research*. Elsevier, Amsterdam, 339-346.

Otsuka K, Sato K, Yamashita T (1980). Structure of a precursor of β -methyl- γ -octalactone, an aging flavor compound of distilled liquors. *J Ferment Technol*, 58 : 395-398.

Polge H, Keller R (1973). Qualité du bois et largeur d'accroissement en forêt de Tronçais. *Ann Sci For*, 30 : 91-125.

Pons A., Prida A., Verdier B., Darriet P., Dubourdieu D. - 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 (2014) *Revue des Oenologues* n° 153 S 31-35.

Prida A., Verdier B. (2013) Mise en oeuvre des douelles œnologiques. Reflexion sur le calcul de la dose. *Revue des Oenologues*, N°141 hors série.

Prida A. 2012. Communication personnelle

Puech J-L (1987). Influence du bois de chêne sur les caractéristiques analytiques et gustatives des eaux-de-vie. Numéro spécial *Conn Vigne Vin*. 151-162.

Puech J-L, Rabier P, Bories-Azeau J., Sarni F, Moutounet M (1990) Determination of ellagitannins in extracts of oak wood and in distilled beverages matured in oak barrels. *J Assoc Off Anal Chem*, 73 : 498-501.

Puech J-L, Feuillat F, Mosedale J-R, Puech C (1997). Extraction of ellagitannins from oak wood of model casks. *Vitis*, 35 : 211-214.

Rabier P., Moutounet M. (1991) Evolution d'extractibles du bois de chêne dans une eau-de-vie de vin. Incidence du thermotraitement des barriques. In « Les eaux-de-vie traditionnelles d'origine viticole » Bertrand A. ed. Lavoisier Tech & doc Paris

Ribéreau-Gayon J (1931). Contribution à l'étude des oxydations et réductions dans les vins. Thèse Université de Bordeaux. Delmas ed.

Ribéreau-Gayon J, Peynaud E, Ribéreau-Gayon P, Sudraud P (1976). Vieillesse des vins : conservation en fûts de bois. In "*Sciences et Techniques du vin*", T III, Dunod, Paris : 702-719.

Rosen H-N (1978). Interactions of alcohol and organic acids with wood. *Wood Sci Tech*, 10 : 151-157.

Sarni F, Moutounet M, Puech JL Rabier P (1990) Effect of heat treatment of wood extractable compounds. *Holzfor-schung*. 44, 461-466.

Saucier C, Jourdes M, Glories Quideau S. (2006) Extraction, detection, and quantification of flavanol-ellagitannins and ethyl-vescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels. *J. Agric. Food Chem*, 54 7349-7354.

Sefton M, Francis I, Williams P (1990). Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak wood used in wine and spirit maturation. *J. Agric. Food Chem*, 38: 2045-2049.

Siau J-F (1984). *Transport Processes in Wood*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, London, Paris, Tokyo, 245 p.

Spillman PJ, Pollnitz AP, Liacopoulos D, Skouroumounis GK, Sefton MA (1997). Accumulation of vanillin during barrel aging of white, red and model wines. *J. Agric. Food Chem*, 45:2584-2589.

Spillman PJ, Pollnitz AP, Liacopoulos D, Pardon Sefton MA (1998) Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol and their ethyl esters in barrel aged wines. *J. Agric Food Chem*, 46:657-663.

Stamm A (1973). Penetrations of hard-wood by liquids. *Wood Sci Tech*, 7 : 285-296.

Vivas N, Glories Y (1996). Rôle of oak wood ellagitannins in the oxydation process of red wines during aging. *Am J Enol Vitic*, 47 : 103-107.

Vivas N (1997). Recherches sur la qualité du chêne français de tonnellerie (*Q. petraea* Liebl, *Q. robur* L) et sur les mécanismes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques. Thèse Université de Bordeaux II.

Viriot C (1995). Polyphénols et polyosides du bois de chêne. Contribution au vieillissement des cognacs en fût. Thèse Institut National Agronomique de Paris-Grignon.

Viriot C, Scalbert A, Hervé de Penhoat C, Moutounet M, (1994) Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chesnut dimerization and hydrolysis during wood ageing. *Phytochemistry* : 36,1253-1260.

Wiessman G, Kubel H, Lange W (1989). Untersuchungen zur Cancerogenität von Holzstaub, Die Extraktstoffe von Eichenholz (*Quercus robur* L.), *Holzforschung* 43 : 75-82.



Inspiring innovation.

ESSECO S.R.L. - DIVISIONE ENARTIS

Via San Cassiano, 99 | 28069 San Martino, Trecate NO

Tel +39 0321 790 300 | Fax +39 0321 790 347

vino@enartis.it | www.enartis.com