



AGENCE FRANÇAISE  
DE SÉCURITÉ SANITAIRE  
DES ALIMENTS

**Etat des connaissances relatives aux traitements  
des matériaux en bois au contact du vin et des  
boissons alcoolisées**  
**Perspectives pour une évaluation des risques**

22 août 2006

**Coordination scientifique et éditoriale**

S. DESOBRY, ENSAIA

E. BARTHÉLÉMY, AFSSA

## **LISTE DES PARTICIPANTS AU GROUPE DE RÉFLEXION**

---

### **Président**

**Professeur Stéphane DESOBRY**  
Laboratoire de Science et Génie Alimentaires  
ENSAIA – Institut National Polytechnique de Lorraine  
Vice-président du Comité d'Experts Spécialisé (CES)  
« Matériaux au Contact des Denrées Alimentaires »  
(MCDA)

### **Experts**

**Bernard DESCHAMPS**  
Expert extérieur  
Ingénieur du Génie Rural des Eaux et des Forêts  
Directeur du Lycée viticole et agricole d'Amboise

**Dr Alexandre FEIGENBAUM**  
Directeur de recherche à l'INRA  
Président du CES MCDA

**Professeur Nathalie GONTARD**  
UMR 1208 Ingénierie des Agropolymères et  
Technologies Emergentes  
Membre du CES MCDA

**Dr Michel LARROQUE**  
Laboratoire de Chimie Analytique ; Faculté de  
Pharmacie  
Membre du CES MCDA

**Dr Daniel RIBERA**  
Bio-Tox  
Membre du CES MCDA

### **Coordinateur Afssa**

**Dr Eric BARTHELEMY**  
Coordinateur du CES MCDA  
Unité d'évaluation des risques physico-chimiques

### **Personnel Afssa ayant contribué à l'élaboration du rapport**

**Dr Jean-Marc FREMY**  
Directeur de recherche  
Responsable de l'Unité d'évaluation des risques  
physico-chimiques

## **AUDITIONS DE REPRÉSENTANTS DE LA PROFESSION**

---

Des représentants de la Profession ont été auditionnés à deux reprises en novembre 2003 et février 2004. Les membres du groupe, le président du CES MCDA et l'Afssa remercient pour leurs interventions :

**Catherine BAUDRY**

Déléguée générale de la Fédération Française de la Tonnellerie

**Jean-Luc BERGER**

Président de la Commission Œnologique de l'Organisation Internationale de la Vigne et du Vin

**Michel HOVART**

Président de la Commission technique de la Fédération Française de la Tonnellerie

**Gérard MICHEL**

Directeur scientifique du laboratoire C-traces

**Jean-Claude RUF**

Secrétaire scientifique de la Commission Œnologique de l'Organisation Internationale de la Vigne et du Vin

## **CONSULTATION DE REPRÉSENTANTS DE LA PROFESSION SUR LE DOCUMENT**

---

Les représentants de la Profession cités ci-dessous ont été consultés sur le document provisoire le 23 mai 2006. Les membres du groupe, le président du CES MCDA et l'Afssa remercient les professionnels consultés de l'intérêt porté à la lecture de ce document et de la qualité des commentaires recueillis. Ces commentaires ont fait l'objet d'une attention particulière.

**Catherine BAUDRY**

Déléguée générale de la Fédération Française de la Tonnellerie

**Jean Paul BONNEL**

Directeur de la Confédération des Coopératives Vinicoles Françaises

**Gérard DEROUBAIX**

Responsable Environnement, Centre Technique du Bois et de l'Ameublement

**Patrick DUCOURNAU**

Président du Syndicat des Producteurs de Bois pour l'Oenologie

**Didier FAGES**

Président de l'Union Française des Laboratoires et Industries Œnologiques

**Michel LEGUAY**

Sous-Directeur aux actions techniques, Office National Interprofessionnel des Vins

**François RONCIN**

Secrétaire de la Commission technique de l'Institut National des Appellations d'Origine

**Jean-Claude RUF**

Secrétaire scientifique de la Commission Œnologique de l'Organisation Internationale de la Vigne et du Vin

# SOMMAIRE

---

<b>GLOSSAIRE ET DÉFINITIONS</b> .....	<b>IV</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>VI</b>
<b>VALIDATION DU RAPPORT</b> .....	<b>VI</b>
<b>1 INTRODUCTION : OBJECTIFS ET RÉSULTATS ATTENDUS</b> .....	<b>1</b>
<b>2 CONTEXTES ET ENJEUX DU BOIS AU CONTACT DES VINS ET SPIRITUEUX</b> .....	<b>3</b>
2.1 CONTEXTE SOCIO-ÉCONOMIQUE.....	3
2.1.1 <i>Production de vins en France</i> .....	3
2.1.2 <i>Utilisation du bois au contact du vin</i> .....	3
2.2 CONTEXTE TECHNOLOGIQUE.....	4
2.2.1 <i>Les fûts pour l'élevage des vins</i> .....	4
2.2.2 <i>Les copeaux de chêne</i> .....	6
2.2.3 <i>Le cintrage des fûts et l'aromatisation des bois par traitement thermique</i> .....	8
<b>3 ETAT DES CONNAISSANCES ET ANALYSE CRITIQUE</b> .....	<b>9</b>
3.1 COMPOSÉS NATURELS DU BOIS DE CHÊNE .....	9
3.1.1 <i>Composés principaux du bois</i> .....	9
3.1.2 <i>Variabilité des concentrations moléculaires inter- et intra-espèces</i> .....	11
3.1.3 <i>Bilan</i> .....	13
3.2 COMPOSÉS LIÉS AUX TRAITEMENTS DU BOIS .....	13
3.2.1 <i>Composés liés aux traitements antifongiques</i> .....	13
3.2.2 <i>Composés formés dans le bois par traitements thermiques</i> .....	16
3.2.3 <i>Bilan</i> .....	20
3.3 MIGRATION DES COMPOSÉS DU BOIS DANS LE VIN .....	21
3.3.1 <i>Nature des composés migrants</i> .....	21
3.3.2 <i>Variabilité des concentrations et des migrations</i> .....	24
3.3.3 <i>Cinétique de migration des composés du bois</i> .....	25
3.3.4 <i>Cinétique de migration à partir de copeaux de bois de chêne</i> .....	26
3.3.5 <i>Bilan</i> .....	28
3.4 RISQUES ASSOCIÉS AUX MIGRATIONS DE SUBSTANCES À PARTIR DU BOIS .....	28
3.4.1 <i>Identification préliminaire des dangers</i> .....	29
3.4.2 <i>Caractérisation du danger d'extrait de bois</i> .....	30
3.4.3 <i>Conclusion et perspectives en termes d'évaluation des risques</i> .....	31
<b>4 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS</b> .....	<b>32</b>
4.1 MATIÈRE PREMIÈRE ET PROCÉDÉS .....	32
4.2 MIGRANTS NATURELS DU BOIS DE CHÊNE.....	32
4.3 MIGRANTS LIÉS AUX TRAITEMENTS DU BOIS DE CHÊNE (FÛTS ET COPEAUX).....	32
4.4 MORCEAUX OU COPEAUX DE BOIS .....	33
4.5 LES SPIRITUEUX .....	33
4.6 RECOMMANDATIONS POUR L'ÉVALUATION DU RISQUE .....	33
<b>5 SUITE À DONNER À CETTE ÉVALUATION</b> .....	<b>34</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>35</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>40</b>
ANNEXE 1 : RÉSOLUTION SUR L'EMPLOI DES COPEAUX DE CHÊNE (OENO 9/2001).....	40
ANNEXE 2 : PROJET DE RÉSOLUTION SUR L'EMPLOI DES COPEAUX DE CHÊNE (OIV 2002) – DOCUMENT NON ADOPTÉ PAR L'OIV .....	41
ANNEXE 3 : RÉSOLUTION SUR L'EMPLOI DES COPEAUX DE CHÊNE (OIV 2005) .....	45
ANNEXE 4 : COMPOSÉS EXTRAITS DU CHÊNE PÉDONCULÉ FRANÇAIS (D'APRÈS GUILLEN ET AL, 2001).....	46
ANNEXE 5 : SUBSTANCES POUVANT ÊTRE EXTRAITES DU BOIS LORS D'UN CONTACT ALIMENTAIRE .....	47

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 1 : Zones de production de bois de chênes en France (Source ONF) .....	4
Figure 2 : Fabrication des douelles pour fûts de chêne (à gauche et au centre, [site Internet de la tonnellerie Dargaud et Jaegle]) et différents types de contenants en bois pour le vins et les boissons alcoolisées (à droite, [site Internet de la tonnellerie Radoux ]).....	5
Figure 3 : Brûlage du bois par brasero pour la fabrication de fût de chêne (chauffe < 230°C) [à gauche, site Internet de la tonnellerie Dargaud et Jaegle ; à droite, site Internet de la tonnellerie Demptos].....	5
Figure 4 : Copeaux de bois plus ou moins chauffés utilisés dans la production des vins. ....	7
Figure 5 : Structure et variabilité de la lignine .....	9
Figure 6 : Structure de certains composés phénoliques .....	10
Figure 7 : Structure de huit ellagitanins identifiés dans le bois de chêne .....	10
Figure 8 :Extrait hydroalcoolique de bois de chêne français analysé par GC-MS. IS = Standard interne ; 1= trans- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone ; 2= cis- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone ; 3= eugénol ; 4= vanilline ; 5=Syringaldéhyde. (d'après Perez-Coello et al, 1999) .....	11
Figure 9 : Variabilité de la teneur en $\beta$ -méthyl- $\gamma$ -octalactone de 23 chênes rouvres différents issus d'un même peuplement (d'après Doussot et al, 2000).....	12
Figure 10 : Composés phénoliques chlorés .....	14
Figure 11 : Dosage de PCP, TeCP et leur dérivés et leurs dérivés dans le bois de chêne par CPG Détecteur ECD (Rapport d'analyse non publié, laboratoire C-traces).....	14
Figure 12 : Furfural et ses dérivés.....	16
Figure 13 : Motifs structuraux de la lignine, précurseur du sinapaldéhyde et de l'acide correspondant .....	17
Figure 14 : Quantités (p/p) de dérivés du gaïacol et du syringol formés en fonction de la température de chauffage du bois de chêne et extrait (d'après Garcia-Berro Montilla et al (2003)) .....	17
Figure 15 : Exemple d'analyse d'extrait de bois de chêne traité thermiquement (Rapport d'analyse non publié, laboratoire C-traces).....	18
Figure 16 : Exemples de composés issus de la dégradation de la lignine .....	18
Figure 17 : Chromatogrammes HPLC d'un extrait de bois de châtaignier (A) et d'un Brandy vieilli 2 ans dans un fût du même bois (B), à 280 nm (trait plein) et 320 nm (pointillé). (Canas, 1999).....	22
Figure 18 : Chromatogrammes HPLC d'un extrait bois de chêne (A) et d'un vin Chardonnay vieilli 2 ans dans un fût du même bois (B), à 280 nm (trait plein) et 320 nm (pointillé). D'après Moutonet et al. (1989) .....	24
Figure 19 : Chromatogrammes de Brandies conservés (a) 6 mois, (b) 1 an et (c) 3 ans. D'après Barosso et al. (1996) .....	26
Figure 20 : Evolution de la concentration de quelques molécules durant la maturation en fût de chêne américain pour deux vins : Cabernet Sauvignon (traits pleins) et Merlot (pointillés) (d'après Garde Cerdan et al., 2004) .....	26
Figure 21 : Cinétique de migration de quelques constituants de copeaux de chêne dans une solution alcoolique à 12 % (v/v) et pH 3.2. D'après Moutonet et al. (1989) .....	27
Figure 22 : Migration, dans une solution alcoolique à 11,5 % volume et pH=3, du furfural issu de copeaux traités thermiquement 2 h à 200 °C en fonction de leur taille. ●: 40 g/L de gros copeaux (3,4cm x 2cm x 1cm) ; x : 5g/l de petits copeaux (1 cm x 1 cm x 0,1 cm) (Arapitsas et al., 2004) .....	27

## **LISTE DES TABLEAUX**

---

Tableau 1 : Répartition de la forêt de chêne française (source ONF) .....	3
Tableau 2 : Nature du bois au contact des différents alcools .....	4
Tableau 3 : Description des dimensions des fûts.....	6
Tableau 4 : Composés naturels du bois (d'après Chatonnet, 1993).....	11
Tableau 5 : Teneur et formules développées de quelques composés du bois de chêne (mg/kg) en fonction du lieu de culture. (Perez-Coello et al, 1999) .....	12
Tableau 6 : Composés naturels du bois de chêne.....	13
Tableau 7 : Composés présents dans le bois (fût) issus des traitements antifongiques et identifiés dans la littérature .....	20
Tableau 8 : Composés présents dans le bois (fûts) après traitements thermiques et identifiés dans la littérature .....	21
Tableau 9 : Teneur (mg/l) en principaux constituants du bois de chêne ayant migré dans une solution à 12 % d'éthanol et dans du vin Chardonnay après 12 mois de conservation à 15 °C, en fût de chêne neuf (d'après Moutonet et al., 1989) .....	23
Tableau 10 : Concentration (mg/l) de quelques composés avant et après vieillissement en fût de chêne (Fernandez de Simon et al., 2002) .....	25
Tableau 11 : Concentration de composés volatils en µg/l dans du vin conservé dans six fûts de chêne blanc américain (US1, US2, US3) et sésille français (FR1, FR2, FR3). D'après Garde Cerdan et al. (2002).....	25
Tableau 12 : Liste de HAP classés selon le CIRC (1983).....	30

## GLOSSAIRE ET DÉFINITIONS

---

**Additif alimentaire** : « Toute substance habituellement non consommée comme aliment en soi, et habituellement non utilisée comme ingrédient caractéristique dans l'alimentation, possédant ou non une valeur nutritive, et dont l'adjonction intentionnelle aux denrées alimentaires dans un but technologique, au stade de leur fabrication, transformation, préparation, traitement, conditionnement, transport, ou entreposage a pour effet, ou peut raisonnablement être estimée avoir pour effet, qu'elle devient elle-même, ou que ses dérivés deviennent, directement ou indirectement, un composant de ces denrées alimentaires », Directive du Conseil de l'Europe du 21/12/1988 (89/107/CE).

**AOC** : Appellation d'Origine Contrôlée.

**Arôme** : Au sens de la directive du Conseil du 22 juin 1988 qui concerne les arômes employés ou destinés à être employés dans ou sur des denrées alimentaires pour leur donner une odeur et/ou un goût, ainsi que les matériaux de base utilisés pour la production des arômes, une substance aromatisante est une substance chimique définie ayant des propriétés aromatisantes et

i) obtenue par des procédés physiques appropriés ... à partir d'une matière d'origine végétale ..., soit en l'état, soit transformée pour la consommation humaine par des procédés traditionnels de préparation de denrées alimentaires ...;

ii) obtenue par synthèse chimique ou isolée par des procédés chimiques et identique chimiquement à une substance présente naturellement dans une matière d'origine végétale ou animale telle que décrite sous i);

iii) obtenue par synthèse chimique mais non identique chimiquement à une substance présente naturellement dans une matière d'origine végétale ou animale telle que décrite sous i).

**Auxiliaire technologique** : « Toute substance non consommée comme ingrédient alimentaire en soi et volontairement utilisé dans la fabrication des matières premières, des denrées alimentaires, ou de leurs ingrédients pour répondre à un objectif technologique déterminé pendant le traitement ou la transformation, et pouvant avoir pour résultat la présence non intentionnelle de résidus techniquement inévitables de cette substance ou de ses dérivés dans le produit fini, et à condition que ces résidus ne présente pas de risque sanitaire et n'aient pas d'effets technologiques sur le produit fini », Décret n° 2001-725 du 31/07/2001.

**Copeaux de bois** : Morceaux de bois.

**CPG/MS** : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse.

**CPP** : Comité de la Prévention et de la Précaution – France ([www.ecologie.gouv.fr/](http://www.ecologie.gouv.fr/)).

**CSHPPF** : Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France.

**CSTEE** : Comité Scientifique sur la Toxicité, l'Ecotoxicité et l'Environnement – Europe ([http://europa.eu.int/comm/food/index\\_en.htm](http://europa.eu.int/comm/food/index_en.htm)).

**Emballage actif** : « Les matériaux et objets actifs destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires sont conçus de manière délibérée pour contenir des constituants "actifs" destinés à être libérés dans les denrées alimentaires ou à absorber des substances provenant des denrées alimentaires. Il convient de les distinguer des matériaux et objets traditionnellement utilisés pour libérer leurs ingrédients naturels dans des types particuliers de denrées alimentaires au cours de leur fabrication, comme les fûts en bois », Règlement 1935/2004 du 27 octobre 2004.

**EPA** : Environmental Protection Agency – Etats Unis d'Amérique ([www.epa.gov/](http://www.epa.gov/)).

**FFT** : Fédération Française de la Tonnellerie – France.

**Fûts** : Contenant ou récipient en bois au contact ou destinés au contact du vin et des boissons alcoolisées (comprend cuve, foudre, barrique).

**HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

**HSDB** : Hazardous Substances DataBank – USA ([www.toxnet.nlm.nih.gov/](http://www.toxnet.nlm.nih.gov/)).

**IARC** : International Agency for Research on Cancer – OMS ([www.iarc.fr](http://www.iarc.fr)).

**INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques – France ([www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)).

**INRS** : Institut National de Recherche et de Sécurité – France ([www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)).

**INSERM** : Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale – France ([www.inserm.fr](http://www.inserm.fr)).

**IPCS** : International Program on Chemical Safety-OMS ([www.inchem.org/](http://www.inchem.org/)).

**NTP** : National Toxicology Program – USA (<http://ntp-server.niehs.nih.gov/>).

**OIV** : Organisation Internationale de la Vigne et du Vin.

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé.

**ONF** : Office National des Forêts – France.

**ONIVINS** : Office National Interprofessionnel des Vins – France.

**PCDD** : Polychlorodibenzodioxines.

**PCDF** : Polychlorodibenzofuranes.

**RIVM** : Institut national de la santé et de l'hygiène publique – Pays Bas ([www.rivm.nl/en/](http://www.rivm.nl/en/)).

**VQPRD** : Vin de Qualité Produit dans une Région Déterminée.

## RÉSUMÉ

---

Les fûts de chêne sont utilisés pour l'élaboration et le stockage des vins. Depuis quelques années, des morceaux de bois de chêne (copeaux) traités ou non thermiquement sont utilisés en vinification (Australie, USA) ou en expérimentation en France depuis 1996. Le principe de l'utilisation en vinification de ces copeaux a été admis par l'Organisation Internationale du Vin (O.I.V.) en 2001, et le conseil de l'Union européenne en a également autorisé le principe en décembre 2005. Il reste à présent à définir les modalités d'application qui autorisent leur emploi dans les vins. Par ailleurs, les conditions de traitements thermiques sont de plus en plus poussées pour permettre le développement d'arômes boisés.

L'objectif de ce rapport est de dresser un état des connaissances disponibles sur les composés présents dans le bois, qu'ils soient naturels ou apportés par des traitements (thermiques ou phytosanitaires) et d'évaluer les dangers potentiels liés à l'emploi du bois au contact du vin et des boissons alcoolisées, plus particulièrement lorsqu'il est traité et/ou utilisé sous forme de copeaux.

Après avoir précisé le contexte et les objectifs, le rapport synthétise les informations collectées.

### 1. Au niveau chimique sur la nature et la concentration des substances dans le bois

Ce rapport recense les données disponibles sur :

- les molécules composantes du bois,
- les contaminants comme les produits phytosanitaires,
- les composés pouvant être formés au cours des procédés thermiques que subit le bois.

Les substances qui ne représentent pas d'intérêt pour l'élevage du vin sont peu étudiées et les traitements thermiques ne sont pas évalués au regard des composés formés. Les données quantitatives sont peu nombreuses et les variabilités peu considérées dans les études comparatives.

### 2. Au niveau physique sur la migration du bois vers le vin

Il ressort de cette analyse bibliographique que de nombreuses substances chimiques naturelles ou issues des traitements thermiques ou phytosanitaires des bois sont susceptibles d'être retrouvées dans les vins et spiritueux. Les transferts moléculaires du bois vers le vin sont lents dans le cas des fûts, mais sont très rapides dans le cas des copeaux où les transferts s'apparentent à une extraction des substances présentes dans le bois.

### 3. Au niveau toxicologique sur les extraits de bois

Les substances chimiques susceptibles de migrer et leur concentration dans le vin sont peu caractérisées sur les plans quantitatifs et toxicologiques. Il convient donc de caractériser le danger représenté par ces substances.

En conclusion, l'Afssa recommande la réalisation d'une évaluation précise des risques associés à l'utilisation de copeaux et aux traitements thermiques intenses du bois. Dans cette optique, l'Afssa a établi une liste de recommandations pouvant contribuer à une meilleure connaissance du bois pour le contact alimentaire et permettant de caractériser les dangers et de ce fait d'évaluer et mieux maîtriser les risques.

## VALIDATION DU RAPPORT

---

Ce rapport a été validé par le Comité d'Experts Spécialisé « Matériaux au Contact des Denrées Alimentaires » le 5 avril 2006.

# 1 INTRODUCTION : OBJECTIFS ET RÉSULTATS ATTENDUS

---

Une grande diversité de bois est employée en contact alimentaire direct de nombreux aliments (vin et spiritueux, fromage, fruits et légumes, viandes, volailles) ou en tant qu'ustensiles de cuisine (Offen et Becker, 2002). L'élaboration du vin dans les fûts de chêne en constitue une application importante. En 2001, la résolution OENO 9/2001 rédigée par l'Organisation Internationale de la Vigne et du Vin (OIV) (annexe 1) admet l'utilisation de morceaux (ou copeaux) de bois de chêne dans l'élaboration des vins. Suite au projet de résolution de 2002 relatif à l'établissement de la monographie sur les morceaux de bois de chêne visant à compléter le codex œnologique, le Comité d'experts spécialisé « Matériaux au contact des denrées alimentaires » de l'AFSSA a souhaité examiner les données disponibles relatives à l'aptitude du bois à être en contact avec les vins et spiritueux et ses conséquences sur la qualité et la sécurité du produit final.

La réglementation cadre des matériaux au contact alimentaire (règlement (CE) n°1935/2004) impose que « les matériaux et objets, y compris les matériaux actifs et intelligents, soient élaborés conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que, dans les conditions prévisibles de leur emploi, ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible de présenter un danger pour la santé humaine, d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées ou d'entraîner une altération des caractères organoleptiques de celles-ci. ». Le bois appartient à la liste de groupes de matériaux et objets susceptibles d'être soumis à des mesures spécifiques, cependant aucune mesure n'est à ce jour disponible. La réglementation spécifique « bois » appliquée en France est donc celle du 15 novembre 1945<sup>1</sup>.

Les fûts en bois sont un exemple de matériau actif qui, par la migration de composés, modifie le goût et éventuellement masque des défauts organoleptiques du vin. Leur usage traditionnel les exonère de demande d'autorisation d'emploi.

Depuis quelques années, l'emploi de copeaux de bois de chêne traités thermiquement ou non s'intensifie en dehors de l'Europe. En Europe, l'usage de copeaux pour les vins de table et de pays est autorisé uniquement en France, à titre expérimental, depuis 1996. Cependant, leur utilisation est actuellement en phase d'autorisation au niveau européen. En effet, le règlement (CE) n°2165/2005 du 20 décembre 2005 introduit les morceaux de bois de chêne dans la liste des pratiques et des traitements œnologiques autorisés pour l'élaboration des vins<sup>2</sup>. Avant autorisation, le règlement n°1622/2000 définissant les modalités d'application du règlement (CE) n°1493/1999 devra être modifié. Il est, en août 2006, en cours de modification.

Les copeaux peuvent être considérés comme des auxiliaires technologiques car ils sont éliminés après action. Mais considérant qu'ils relarguent des molécules dans le vin, ils se situent à l'interface des législations des additifs alimentaires, des arômes et des matériaux au contact, comme c'est le cas pour les emballages actifs.

Outre les molécules extractibles naturelles du bois, l'attention a porté notamment dans cette étude sur les molécules issues de l'emploi de procédés visant à modifier fortement les caractéristiques aromatiques et/ou à accélérer les échanges moléculaires. Il importe de savoir si toutes ces molécules cédées par le bois ne présentent pas de risque sanitaire pour le consommateur.

Lors de la mise en contact du bois et du vin, plusieurs types de molécules sont susceptibles de migrer :

- les molécules naturelles du bois,
- les molécules formées suite au traitement thermique du bois,
- les produits de traitement, notamment antifongiques, parfois présents à l'état de résidus.

Cette étude a pour objet de dresser un état des connaissances sur les composés présents dans le bois, qu'ils soient naturels ou générés par des traitements, leur migration dans les boissons alcoolisées et d'identifier les dangers potentiels liés à l'emploi du bois au contact du vin et des boissons alcoolisées, plus particulièrement lorsqu'il est traité ou mis en contact sous forme de copeaux. Bien que l'utilisation obligatoire de bois pour le vieillissement des eaux-de-vie en AOC (Cognacs, Armagnacs, Calvados, *etc.*) entraîne une

---

<sup>1</sup> Arrêté fixant la liste des matériaux susceptibles d'être utilisés, [...] dans la fabrication des instruments de mesure : « Les [...] matières dont l'emploi est autorisé, [...] pour la fabrication [...] des récipients-mesure qui sont en contact direct avec les denrées [...] sont les suivants : 1° pour toutes denrées alimentaires et boissons [...] - les bois de chêne, de châtaignier, de frêne, de charme ou de robinier ».

<sup>2</sup> Annexe 4 du règlement (CE) n°1493/1999 portant organisation commune du marché vitivinicole modifié par le règlement (CE) n°2165/2005

utilisation importante du bois, les données scientifiques récentes disponibles portent principalement sur le vin.

Les aspects microbiologiques liés à la conservation de vins et boissons alcoolisées au contact du bois ne seront pas abordés pour deux raisons principales :

- Un guide des bonnes pratiques d'hygiène dans la filière vinicole a été édité en 2000, aux éditions des journaux officiels (N° 5909), traitant notamment des aspects microbiologiques et de l'approche HACCP.
- Le rapport sur les « Matériaux bois et contact alimentaire » de Gallucci et Tillement (2002), élaboré à la demande du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, a abordé les aspects microbiologiques pour les boissons alcoolisées au contact du bois.

Les aspects relatifs aux molécules d'intérêt nutritionnel extraites du bois et retrouvées dans le vin ne sont par ailleurs pas abordés dans ce rapport. Les aspects relatifs aux effets de l'alcool du vin et des boissons alcoolisées sont également exclus de ces travaux.

## 2 CONTEXTES ET ENJEUX DU BOIS AU CONTACT DES VINS ET SPIRITUEUX

### 2.1 CONTEXTE SOCIO-ÉCONOMIQUE

#### 2.1.1 Production de vins en France

S'il y a en France 183 600 personnes déclarant une récolte (source DGI citée par ONIVINS stats 22 /09/2005) pour une superficie totale de 850 000 ha de vigne environ, seuls un peu plus de 110 000 producteurs commercialisent du vin à partir de 820 000 ha de vignes.

Cette production qui se situe, pour la dernière décennie, entre 50 et 60 millions d'hectolitres (hl) se répartit, selon les années entre :

- 21 et 25 millions d'hl de V.Q.P.R.D. (principalement AOC),
- 8 à 11 millions d'hl de vins pour la production de cognac,
- 12 à 16 millions d'hl de vins de pays,
- et 5 à 9 millions d'hl d'autres vins.

#### 2.1.2 Utilisation du bois au contact du vin

La durée moyenne d'utilisation des fûts neufs est de 4 ans selon les pratiques professionnelles les plus répandues. Cependant, si l'on considère les contacts avec des contenants en bois plus âgés, avec ou sans remise en état, l'estimation est plus difficile et entachée d'une plus grande incertitude.

L'élevage des vins en fûts ou en foudre dure majoritairement 6 à 18 mois. Le vieillissement d'une durée supérieure ne se pratique que sur les eaux-de-vie, et certains vins doux naturels ou vin de liqueur. 13 à 20 % en moyenne des vins d'Appellation d'Origine Contrôlée (A.O.C.) selon les années sont élevés sous bois (source INAO).

A raison de 230 000 fûts ou équivalents vendus en France chaque année pour les vins et eaux-de-vie (source Fédération Française de la tonnellerie), soit 1/3 d'une production annuelle de 700 000 fûts (le reste étant exporté), les vins élevés dans des fûts neufs représentent un peu plus de 500 000 hL. Considérant la durée moyenne d'utilisation des fûts neufs de 4 ans et un élevage moyen de 12 mois, les 230 000 fûts ou équivalents vendus en France chaque année seront au contact de 2 millions d'hectolitres de vin.

#### *Forêt française de chênes*

En France, la forêt de chênes représente près de 5 millions d'hectares (Tableau 1). 700 000 fûts de chêne sont produits chaque année, à partir de 70.000 m<sup>3</sup> de douelles qui ont nécessité la fente de 350 000 m<sup>3</sup> de bois. La France est un gros exportateur de fûts puisque les 2/3 de la production sont exportés, vers les Etats-Unis, l'Australie et l'Afrique du Sud essentiellement. Le secteur de la tonnellerie représente 1500 emplois en France pour 50 entreprises environ.

**Tableau 1 : Répartition de la forêt de chêne française (source ONF)**

Propriétaire	Surface de forêt de chêne (ha)
<b>Forêt publique</b>	
Forêt domaniale	0,65 million
Forêt communale	1,2 million
<b>Forêt privée</b>	2,9 millions
<b>Total</b>	4,75 millions

Le bois de chêne fendu (appelé merrain ou douelle), utilisé pour la fabrication des fûts, provient des chênes sessile ou rouvre (*Quercus patraea*) et pédonculé (*Quercus robur*), qui sont les deux essences feuillues les

plus répandues en France (Figure 1), ou de chêne blanc américain (*Quercus alba*). Le chêne pédonculé représente 19 % de la surface boisée française totale, le chêne rouvre 14 %. Les tonnelleries françaises sont installées en grande majorité dans le grand Sud-Ouest et la Bourgogne. Les sources de bois concurrentes au chêne français se situent surtout dans l'arrivée, sur les marchés, de chênes blancs d'Amérique et plus récemment de chênes des pays de l'Est.

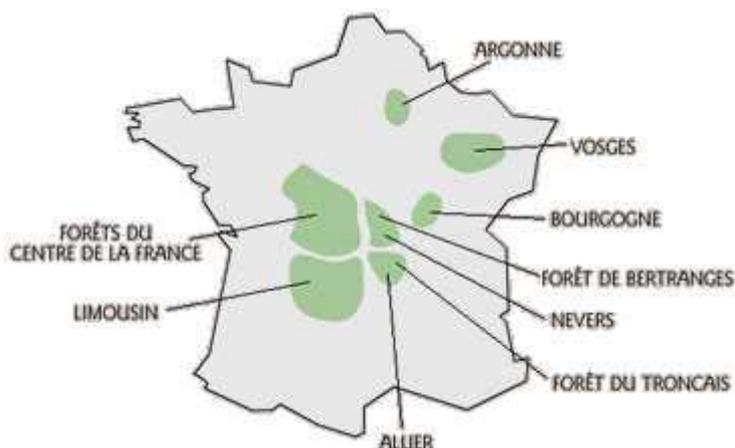


Figure 1 : Zones de production de bois de chênes en France (Source ONF)

## 2.2 CONTEXTE TECHNOLOGIQUE

### 2.2.1 Les fûts pour l'élevage des vins

Dans ce rapport, le « fût » dénomme l'ensemble des contenants en bois au contact des vins et spiritueux. Ces récipients en bois, principalement de chêne mais aussi de châtaignier ou acacia, sont employés pour des raisons de développement technologique et organoleptique dans l'élaboration, le stockage et le transport des vins et spiritueux (bennes à vendanges, cuves de fermentation, foudres, pièces et fûts aux contenances diverses selon les régions, fûts de transport, etc.). Le tableau 2 présente les types de bois utilisés pour les fûts, par type de vin, ou spiritueux.

Tableau 2 : Nature du bois au contact des différents alcools

Degré d'alcool	Nature	Type de bois utilisé en France
Alcool léger	Vin	Chêne rouvre (FR) Croisement rouvre-pédonculé (chêne blanc, importé US, rare)
Alcool fort	Eaux-de-vie de vin, brandy, Cognac, Armagnac, Calvados	Chêne pédonculé (FR) (chêne rouvre rare)
	Rhum vieux	Chêne blanc ayant servi à l'élevage du bourbon
	Brandy	Châtaignier

Cependant l'utilisation des fûts a évolué au fil des dernières décennies : après un certain repli dû au développement de contenants d'autres natures (inox, matières plastiques), un retour du bois a été constaté dans les années 1980 et 1990. Mais cette utilisation concerne principalement certains Vins de Qualité Produits dans une Région Déterminée (V.Q.P.R.D.) et en particulier les vins d'AOC.

La résolution OENO 8/2001 de l'OIV définit l'élevage de la manière suivante : « L'élevage en récipients en bois de faible capacité, pendant une période de temps déterminée, d'un vin apte à suivre un processus d'évolution naturelle, selon les pratiques en usage dans chaque région viticole a pour objectifs :

- d'obtenir un processus évolutif naturel du vin, avec épanouissement de ses caractéristiques sensorielles par voie oxydative et/ou biologique ou par diffusion, selon les pratiques usuelles pour chaque vin,
- de favoriser les mécanismes physiques et chimiques naturels par oxygénation ménagée et continue et l'apport progressif de substances cédées par le bois,
- d'obtenir une stabilisation physico-chimique totale ou partielle du vin. »

En tonnellerie, il faut 5 m<sup>3</sup> de grumes pour faire 1 m<sup>3</sup> de merrain par fendage et 1 m<sup>3</sup> de merrain permet la fabrication de 10 tonneaux. Aussi, les grumes récoltées doivent-elles avoir des dimensions précises pour permettre la fabrication des douelles (Figure 2) : un diamètre minimum de 45 à 60 cm, une longueur de 1,10 m (ou multiple).



**Figure 2 : Fabrication des douelles pour fûts de chêne (à gauche et au centre, [site Internet de la tonnellerie Dargaud et Jaegle]) et différents types de contenants en bois pour le vins et les boissons alcoolisées (à droite, [site Internet de la tonnellerie Radoux ])**

Le merrain est empilé en plein air de façon à ce que l'air et l'eau puissent circuler de tous côtés entre les douelles pour faire subir au bois toutes les intempéries (pluie, soleil, gel). Le stockage en plein air se prolonge pendant 12 mois au moins, souvent davantage (cf. cahier des charges « fût certifié de tradition française »). Les douelles sont façonnées pour le montage des fûts par une série d'opérations effectuées par des machines : écourtage à la bonne longueur, dolage, jointage et calibrage. Après avoir été contrôlées et appareillées entre elles, les douelles sont assemblées. Cette opération s'appelle en tonnellerie « la mise en roses », c'est à dire l'assemblage des douelles l'une contre l'autre à l'intérieur d'un cercle en fer qui sert de gabarit de montage. Ensuite, d'autres cercles sont enfoncés sur la « rose », par coups de marteau. La rose est alors prête à passer dans la salle de chauffe.

Les bois sont traités thermiquement (brûlage, chauffage ou « toasting ») pour deux raisons (Figure 3) :

- d'une part pour faciliter la courbure des planches, ou cintrage, et permettre une meilleure mise en forme du tonneau (traitement léger suffisant) ;
- d'autre part, pour modifier la structure et la composition chimique du bois (traitement intense pour augmenter l'aromatisation du bois).



**Figure 3 : Brûlage du bois par brasero pour la fabrication de fût de chêne (chauffe < 230 °C) [à gauche, site Internet de la tonnellerie Dargaud et Jaegle ; à droite, site Internet de la tonnellerie Demptos]**

Le chauffage du fût est une opération fondamentale pendant laquelle les actions de la chaleur, de l'humidité et de tractions contrôlées transforment lentement le fût sous sa forme définitive.

Une fois la forme du tonneau obtenue, d'autres opérations interviennent (rognage, fonçage, échaudage), puis les finitions (rabotage, ponçage).

Les fonds peuvent avoir été chauffés au four ou non.

Le chauffage du bois conduit aussi à l'augmentation de la perméabilité du bois par la fragmentation des cellules de structure et la réorganisation du réseau ligno-cellulosique. L'accessibilité de l'alcool aux sites d'extraction des substances est ainsi favorisée, ce qui accélère la migration moléculaire (Gallucci et Tillement, 2002). L'utilisation de bois chauffé peut également masquer des molécules présentes dans le bois et indésirables au niveau organoleptique.

#### **Contrôles** (exemples non exhaustifs)

Depuis plusieurs années, les tonneliers ont mis en place des dispositifs permettant d'assurer la traçabilité entre leurs achats de merrains (numéros de lots, code livraison fournisseur, numéros de palettes) et leurs ordres de fabrication de fûts.

##### A réception :

Les caractéristiques contrôlées sur les merrains sont les dimensions des pièces, leurs défauts visuels éventuels et l'humidité du bois, et également la radioactivité, les teneurs en métaux lourds (cf. annexe 2) et les composés organochlorés.

##### En cours de fabrication :

Les contrôles peuvent aussi porter sur l'humidité des fonds et des douelles ; lors du chauffage, il s'agira de la durée et de la température.

Le tableau 3 présente les caractéristiques dimensionnelles de fûts de bois. Un même vin peut séjourner dans un fût pendant des durées très variables mais qui dépassent rarement 18 mois. Il est démontré que le fût cède une quantité importante de tanins et molécules d'arômes boisés aux vins et fixe, en échange, une grande partie des substances colorantes et de l'acide tartrique qu'ils contiennent. On considère en général qu'après 4 ans d'utilisation au contact du vin un fût ne peut plus fournir d'apport aromatique significatif. La plupart des parois de fûts ont 27 mm d'épaisseur, certaines 22 mm ; les plus grands contenants ont des parois de 45 mm d'épaisseur, parfois davantage selon leur nature ou leur volume. La masse de bois concernée par l'échange avec le vin dans un fût de chêne est variable en fonction de la profondeur de pénétration du vin dans le bois. Trois hypothèses peuvent être formulées : hypothèse minimale de 1 mm, moyenne de 5 mm et maximaliste de 10 mm d'épaisseur. Si l'on retient l'hypothèse maximaliste, cela correspond à environ 14 kg de bois de chêne au contact de 225 l de vin, pour un fût de 40 kg de bois.

**Tableau 3 : Description des dimensions des fûts**

Volume de fût (L)	Masse de bois (kg)	Surface de bois interne (dm <sup>2</sup> )	Surface interne du bois/volume interne du fût (dm <sup>2</sup> /l)
225	40	210	0,93
600	80	400	0,66

Les fûts peuvent être utilisés dès la fermentation alcoolique, mais leur emploi n'intervient parfois qu'ensuite (fermentation malo-lactique, élevage pendant plusieurs mois). Il en va de même pour les morceaux de bois. Le vieillissement des alcools forts peut durer plusieurs décennies dans le même fût.

## **2.2.2 Les copeaux de chêne**

L'utilisation de copeaux ou morceaux de bois de chêne est répandue hors d'Europe (Australie, Etats-Unis). Une résolution de l'Organisation Internationale du Vin (OIV) (référence Oeno/n°9/2001 cf. annexe 1) admet l'utilisation de morceaux de bois de chêne. Une autre résolution de l'OIV (référence Oeno 3/2005 en annexe 3) précise les caractéristiques de ces morceaux de bois de chêne, notamment que 95 % en poids des particules doivent être retenus par un tamis dont les mailles sont de 2 mm et que l'étiquetage doit mentionner l'intensité du chauffage éventuel. Le projet de cette résolution (Annexe 2), non adopté par l'OIV, précisait également les conditions de pureté, de traitement et d'emploi des morceaux de chêne (*Quercus*). La résolution adoptée (annexe 3) retient que le copeaux ne doivent pas avoir subi de combustion y compris en surface mais ne précise plus ces conditions.



**Figure 4 : Copeaux de bois plus ou moins chauffés utilisés dans la production des vins.**

Les copeaux peuvent être chauffés pour conférer un goût « fumé » et des arômes de torrifiés aux vins (Figure 4). L'emploi de copeaux de bois traités thermiquement est autorisé notamment aux USA et en Australie. Aucune information publiée ne précise cependant la teneur des composés présents dans les copeaux chauffés. Sur Internet, les fabricants indiquent seulement « des niveaux élevés de tanins du bois, de 5-hydroxyméthylfurfural, de 5-méthylfurfural, de vanilline, de 4-méthylgâïacol et un niveau faible de gâïacol ».

Dans le rapport d'information n° 349 des affaires économiques du Sénat (2003), concernant l'avenir de la viticulture française, dans le paragraphe relatif à la question de l'utilisation des copeaux de chêne dans la fabrication du vin, les rapporteurs précisent :

*« Ces copeaux servent à donner un goût boisé au vin, très apprécié par les nouveaux consommateurs. Votre rapporteur est bien conscient que le recours à ces copeaux est largement une question de mode. En outre, si l'utilisation des copeaux était, à l'origine, inspirée par la volonté d'imiter les caractéristiques des grands crus de Bordeaux, en particulier le goût boisé que leur donne l'élevage en fût de chêne, force est de constater que les fûts ne sont eux-mêmes plus utilisées aujourd'hui comme contenant mais bien pour les effets organoleptiques qu'ils apportent. Les deux méthodes visent donc, pour un coût très différent, à atteindre le même objectif. Il est d'ailleurs aujourd'hui bien difficile de différencier, sur le plan analytique comme sur le plan organoleptique, un vin boisé avec des copeaux d'un vin boisé par vieillissement en fût de chêne puisque la structure des composés issus du bois reste la même. Quant à la mode, elle pourrait bien passer. Certains producteurs australiens prendraient ainsi soin de préciser désormais que leur vin est fabriqué sans utilisation de copeaux. L'OIV a néanmoins admis, lors de son assemblée générale à Adélaïde (Australie) à l'automne 2001, l'utilisation de « morceaux de bois de chêne » pour l'élaboration du vin. Cette prise de position conduira vraisemblablement l'Union européenne et la France à s'interroger sur l'opportunité d'autoriser cette pratique. Il convient de souligner que si elle reste interdite en Europe, les États Membres ne pourront toutefois pas s'opposer à l'entrée sur leur territoire de vins élaborés selon cette méthode. Dans ce contexte, il semble raisonnable, pour la nouvelle catégorie de vins « compétitifs » dont la création est proposée de laisser, à terme, le choix à chaque producteur d'utiliser ou non les copeaux. Votre rapporteur souhaite toutefois que cette autorisation soit assortie :*

- d'une définition précise des copeaux et du stade de fabrication auquel ils sont incorporés
- d'un étiquetage permettant l'information des consommateurs. ».

En France, l'utilisation de copeaux n'a, jusqu'à ce jour, fait l'objet que d'expérimentations sur des vins de pays. Les copeaux (conditionnés en sacs de fibre alimentaire de moins de 10 kg) sont souvent ajoutés au vin et permettent leur aromatisation par « infusion ».

Les principaux éléments d'information technique proviennent d'essais réalisés en France en 1998-1999 et en 2000-2001 (rapports « Expérimentations copeaux de chêne »<sup>3</sup>). Dans la campagne 2000-2001, les morceaux de bois de chêne utilisés ont été de 3 catégories :

- granulats (particules < 2 mm) pour 19,5 % des essais ;
- copeaux (particules de quelques mm) pour 68 % des essais ;
- pièces de bois (de taille supérieure au cm) pour 12,5 % des essais.

<sup>3</sup> Rapports remis par l'Union interprofessionnelle des vins de Pays d'Oc à l'ONIVINS, l'Union Française des Œnologues et la DRCCRF. Le 27 août 1996, l'Union Interprofessionnelle des Vins de Pays d'Oc et le Syndicat des Producteurs des Vins de Pays des Jardins de la France ont effectivement été désignés par la DGCCRF afin de coordonner et suivre, à partir de la campagne 1996, les essais copeaux de chêne effectués sur les Vins de Pays et les Vins de Table, avec les partenaires régionaux.

La chauffe : 3 types de traitement ont été mis en œuvre : morceaux de bois non chauffés, morceaux de bois avec une chauffe dite moyenne et morceaux de bois avec une chauffe dite forte. Les températures de chauffe ne sont pas indiquées.

Origine des bois : dans 74 % des essais les morceaux provenaient de bois de chêne français, dans 11,5 % des essais de bois de chêne américain et dans les autres essais d'un mélange des deux.

Quantités : le plus souvent, elles sont comprises entre 2 et 7 g<sub>copeaux</sub>/l<sub>vin</sub> pour les vins blancs et rouges.

Temps de contact : le plus souvent entre 15 jours et 3 mois.

En 2005 le texte de l'OIV (annexe 3) normalise la taille des « morceaux de bois ». 95 % en poids des particules doivent être retenues par un tamis dont les mailles sont de 2 mm.

L'utilisation des copeaux est aujourd'hui une alternative ou un complément à l'utilisation des fûts en chêne. Les copeaux peuvent être utilisés à deux moments distincts de la transformation vinicole :

- au moment de la fermentation : pour les vins rouges, les copeaux sont mélangés avec le raisin dans la cuve de fermentation. Les tanins du chêne aident à la stabilisation de la couleur du vin par les liaisons qui se créent avec les anthocyanes ;
- pendant la phase d'élevage pour leur apport d'arôme boisé.

### 2.2.3 Le cintrage des fûts et l'aromatisation des bois par traitement thermique

Le niveau maximum de traitement thermique applicable n'est pas normalisé, ce qui pose des problèmes de maîtrise du traitement notamment vis-à-vis des composés formés. Un article dans une revue technologique précise que les traitements sont développés au four entre 160 et 220 °C selon la chauffe [Réussir Vigne, mars 2003, N°85]. D'autres sources (Internet) mentionnent des durées de traitement de 2h à 2h30 à une température maximale de 250 °C. Globalement, peu d'informations sont disponibles sur les conditions de chauffage des copeaux. La résolution de l'OIV relative à l'emploi de copeaux de chêne [OENO 3/2005, cf. annexe 3] précise simplement que les copeaux « peuvent être...chauffés de manière qualifiée de légère, moyenne ou forte mais ils ne doivent pas avoir subi de combustion, y compris en surface, ne pas être charbonneux, friables au toucher », la couleur du bois faisant office de référence.

La chauffe des fûts est traditionnellement réalisée en plaçant un brasero au centre du fût. Plusieurs types de chauffages du bois sont appliqués (chauffage > ou < 230 °C ; avec ou sans rétention de l'air chaud ; temps de chauffe et humidité variables). Dubois (1989) a relevé la température des fûts en fonction de la hauteur sur la douelle au cours des étapes de cintrage et de chauffe. La température maximale lors du cintrage se situe autour de 200 °C. Durant la phase suivante (appelée bousinage, correspondant à l'aromatisation), la chauffe peut être légère, moyenne ou forte. L'auteur a mesuré une température maximale de 200 °C et 250 °C pour les chauffes légères et moyennes. Dans le cas d'une chauffe forte, l'auteur a relevé une température moyenne supérieure à 250 °C, voire 390 °C pendant quelques secondes. Il apparaît que la carbonisation est caractéristique de la chauffe forte et demande de dépasser les 250 °C.

Lors de la consultation de la Profession sur ce document, la FFT précise qu'une enquête sur les chauffes utilisées en tonnellerie, auprès des adhérents de la FFT, et à laquelle ont répondu 21 tonnellerie sur 46 interrogées (représentant la majorité des fûts produits en France) montre que le temps moyen d'exposition au feu est de 58 minutes (maximum 90 minutes – minimum 20 minutes) et la température moyenne 170 °C (Température maxi 300 °C- Température minimum 40 °C) et que des contrôles par pistolet laser, pyromètre, laser informatisé, sonde laser sont quasi-systématiquement effectués. Cette enquête n'est certes qu'informatrice puisque les entreprises ont répondu volontairement mais elle est révélatrice des pratiques du secteur.

Les paramètres à considérer sont le barème de traitement thermique (couple temps/température<sup>4</sup>) et l'humidité du bois.

---

<sup>4</sup> Les couples temps/températures sont peu connus pour des raisons de secret de fabrication industrielle.

### 3 ETAT DES CONNAISSANCES ET ANALYSE CRITIQUE

L'essentiel des travaux relatifs à la composition des bois utilisés au contact des vins et à la migration moléculaire publiés dans la littérature internationale concerne presque exclusivement les modifications sensorielles des vins élevés en fût de chêne. Les autres boissons alcoolisées vieillies en fûts de chêne n'ont fait l'objet que d'un nombre très limité de communications. Les autres bois n'ont quasiment pas été étudiés.

Les composés susceptibles d'être présents dans le bois peuvent être classés en trois catégories :

1. les composés naturels du bois,
2. les composés liés aux traitements antifongiques du bois,
3. les composés liés aux traitements thermiques du bois.

#### 3.1 COMPOSÉS NATURELS DU BOIS DE CHÊNE

Peu de données bibliographiques existent sur la composition précise en composés naturels du bois de chêne susceptibles de migrer dans les vins. Parmi des centaines d'articles traitant du vins, une trentaine d'articles seulement a été retenue. Ils portent sur l'identification et le dosage de composés chimiques présents dans le chêne et extractibles par les boissons alcoolisées ( $\geq 10\%$  alcool). Dans ces articles, les composés volatils sont très souvent étudiés en raison de la recherche systématique des composés d'arôme. Ceux sans impact organoleptique sont souvent ignorés.

##### 3.1.1 Composés principaux du bois

Dans une synthèse bibliographique, Masson *et al.* (1996) donne la composition chimique du bois de chêne utilisé en tonnellerie. Ces données sont en accord avec celles de Chatonnet (1993). Sont distinguées ici deux types de molécules : les macromolécules (90 %) peu susceptibles de migrer en l'état, et les molécules extractibles (10 %), volatiles ou non, sujettes à migration et plus particulièrement intéressantes dans le cadre de cette étude.

###### 3.1.1.1 Les macromolécules non extractibles

Les **macromolécules** non extractibles sont la **cellulose**, les **hémicelluloses** et la **lignine**, dans des proportions respectives de 40 %, 25 % et 25 % du bois sec. La lignine est le précurseur de bon nombre de molécules retrouvées dans le bois après traitement thermique (voir paragraphe 3.2).

Les lignines sont constituées de trois unités monomères phénylpropanes : **p-hydroxyphényle (H)**, **gäicacyle (G)** et **syringyle (S)**.

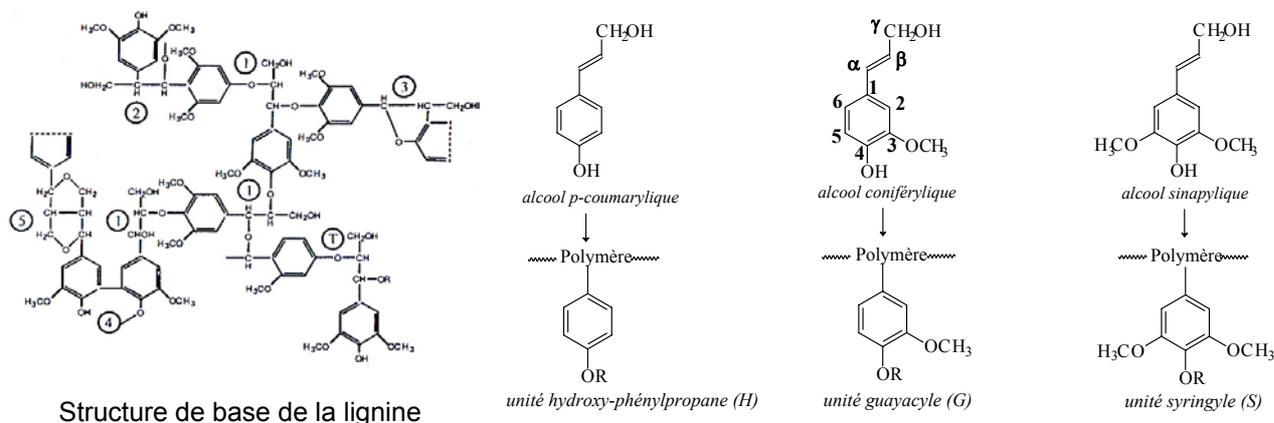


Figure 5 : Structure et variabilité de la lignine

Les lignines possèdent une structure complexe hautement hétérogène (Figure 5). Des facteurs tels que la fréquence en motifs monomères (H,G,S), la nature et la quantité en fonctions hydroxyles, les modes de liaisons intra-lignine et les modes de liaisons avec d'autres polymères expliquent cette **grande variabilité structurale** des lignines. Cette variabilité peut être liée à des origines botaniques, des stades de maturation de la plante, mais aussi à des modes d'extraction différents.

### 3.1.1.2 Les molécules extractibles

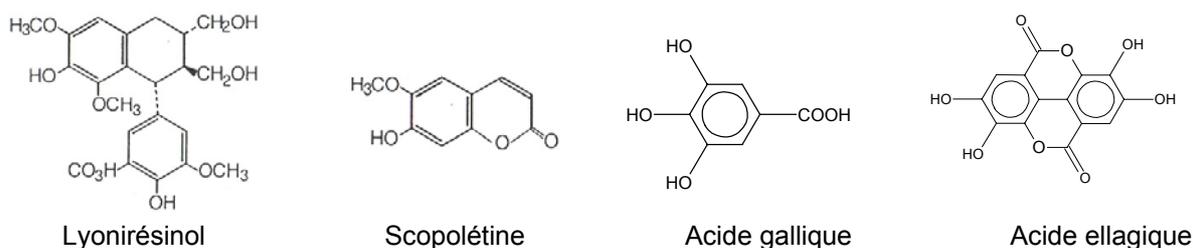
Les molécules **extractibles** (extraites par une solution alcoolique à 12 %) comprennent majoritairement des composés phénoliques et en moindre proportion des composés aliphatiques, des terpènes, des lactones, des stéroïdes et des caroténoïdes.

a/ Les principaux composés phénoliques :

Les **lignanes** sont très présentes dans les bois de chêne. Par exemple, le lyonirésinol est une lignane dont les teneurs peuvent atteindre 40 mg/kg dans le chêne pédonculé.

Les **coumarines** sont présentes en plus faibles quantités. La scopolétine est caractéristique du chêne américain. Sa teneur est comprise entre quelques mg/kg dans le chêne français et 18 à 25 mg/kg dans le chêne américain.

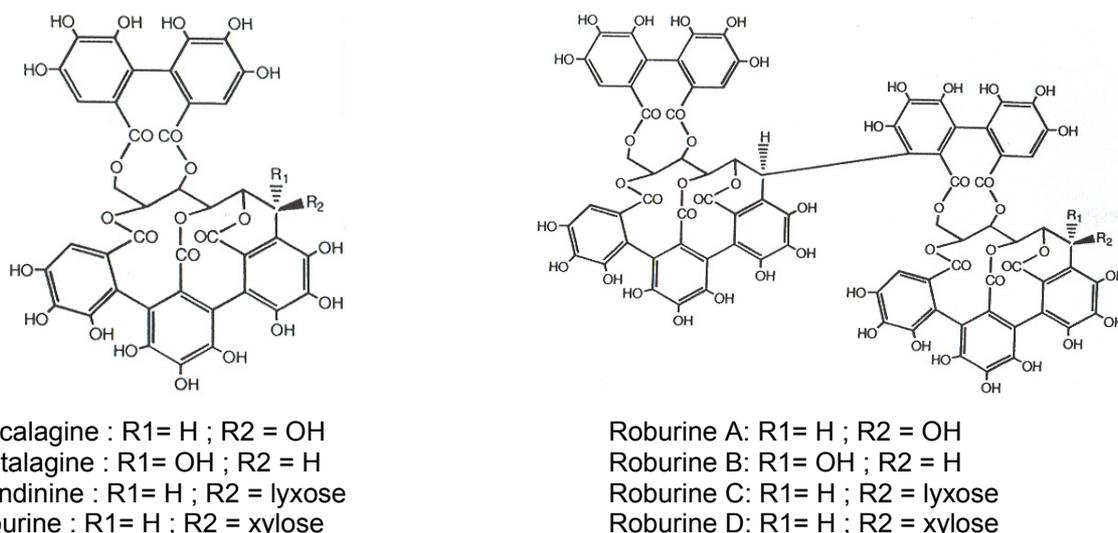
D'autres **phénols** multifonctionnels (« acides, alcools, aldéhydes », cf. Figure 6) se retrouvent dans le chêne français (acides ellagique et gallique) ou américain (acide férulique).



**Figure 6 : Structure de certains composés phénoliques**

Une analyse et identification par CPG/MS menée par Guillen et Manzanos (2001) sur des extraits au dichlorométhane du bois de chêne a montré la présence de composés phénoliques (gaiacol, syringol ainsi que leurs dérivés) à des concentrations mesurables et représentant 4,1 % de l'extrait. Le tableau complet intégrant les composés à l'état de trace est donné en annexe 4.

Des **tanins** sont également présents principalement sous la forme d'ellagitanins dont les teneurs peuvent représenter de 8 à 42 g/kg de bois sec, et dont huit (Figure 7) ont été principalement identifiés par Masson *et al* (1996). Bien que ces concentrations soient élevées, ces valeurs sont peut-être sous estimées car les teneurs en tanins ellagiques identifiés par Chatonnet (1993) sont de l'ordre de 35 et 49 g/kg.



**Figure 7 : Structure de huit ellagitanins identifiés dans le bois de chêne**

b/ Des **composés aliphatiques** (hydrocarbures, acides gras et esters), des composés terpéniques, aromatiques et furaniques ainsi que des lactones, norisoprénoïdes, stéroïdes et caroténoïdes sont également rencontrés dans le bois de chêne à des concentrations variant de 0 à 40 mg/kg. Guillen et Manzanos (2001) ont montré que ces composés peuvent représenter une proportion non négligeable (5,4 % de l'extrait de bois de chêne au dichlorométhane).

c/ Ces auteurs ont également mis en évidence la présence de **triterpénoïdes** (35 % de l'extrait au dichlorométhane), comme le squalène, la vitamine E, le  $\beta$ -sitostérol, le cholestérol, dont les propriétés antioxydantes sont connues.

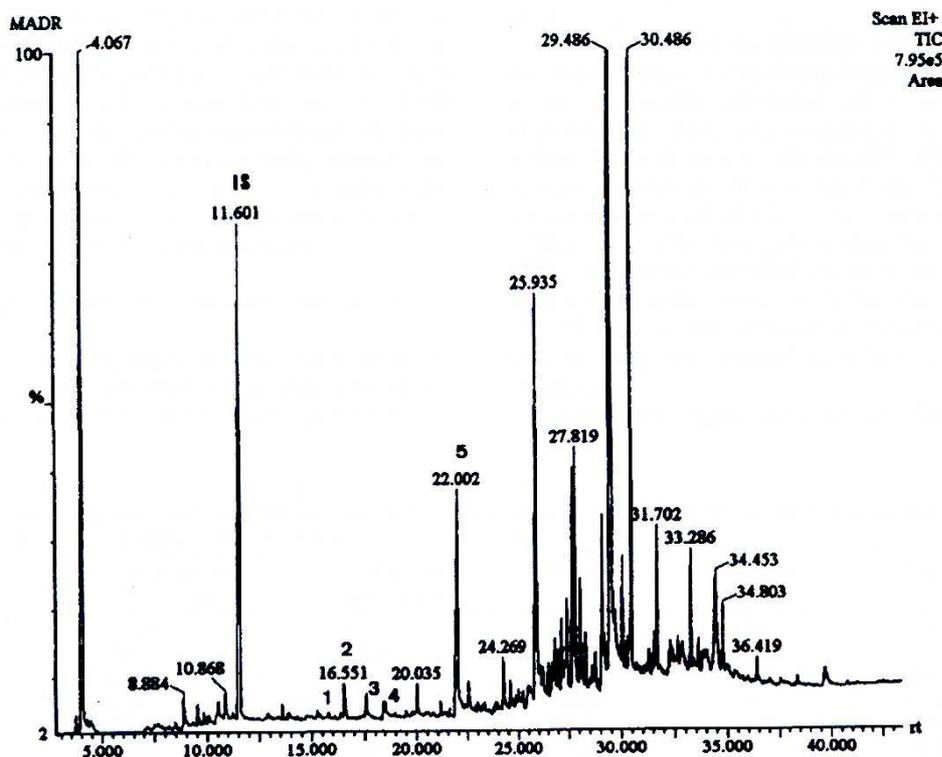
Dans un autre document de synthèse (Chatonnet, 1993), en accord avec les données de Masson *et al.* (1996), les valeurs moyennes de quantités extractibles du chêne rouvre et du chêne pédonculé sont respectivement évaluées à 105 mg/g et 147 mg/g. Le tableau 4 présente, de façon synthétique, les différents types de composés naturels du bois de chêne. Ces composés sont extraits à l'aide de solvants organiques après déstructuration totale des bois. Seule une très faible partie de ces composés dits extractibles sont susceptibles de migrer dans les alcools.

**Tableau 4 : Composés naturels du bois (d'après Chatonnet, 1993)**

<b>Non Extractibles</b>	Polysaccharides	Cellulose	40 %
		Hémicellulose	25 %
	Polyphénols	Lignines	25 %
<b>Extractibles</b>	Composés phénoliques	lignane	10 %
		Coumarine	
		Phénols	
		Tannins	
	Aliphatiques		
	Terpéniques aromatiques		
Lactones, stéroïde, caroténoïdes			

### 3.1.2 Variabilité des concentrations moléculaires inter- et intra-espèces

#### 3.1.2.1 Influence de l'origine géographique sur la concentration des composés du bois



**Figure 8 :Extrait hydroalcoolique de bois de chêne français analysé par GC-MS.**

IS = Standard interne ; 1= trans- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone ; 2= cis- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone ; 3= eugénol ; 4= vanilline ; 5=Syringaldéhyde. (d'après Perez-Coello *et al.*, 1999)

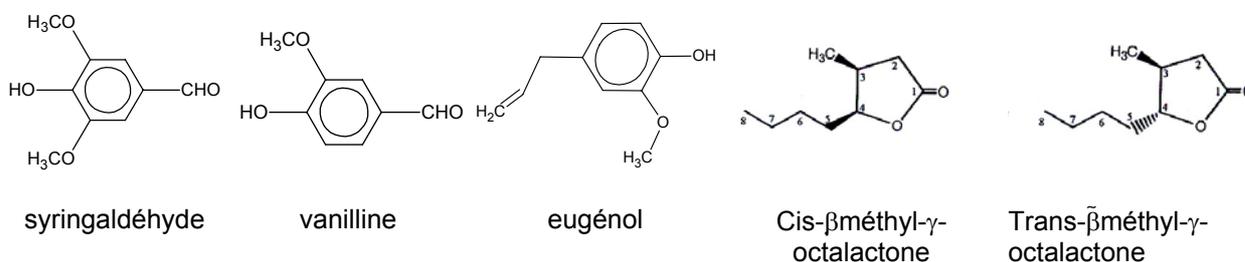
Dans un contexte de recherche du potentiel aromatique des bois, Perez-Coello *et al.* (1999) ont extrait, à l'alcool 12 %, les composés volatils présents dans les chênes français et américain et ont réalisé une analyse de ces extraits. Ces auteurs ont détecté plus de 40 composés (Figure 8) mais n'ont identifié que 5 composés dont la migration est recherchée pour des raisons d'aromatization des vins.

Une forte variation des composés présents dans les bois est observée. La variabilité des concentrations de ces 5 composés du chêne est mise en évidence dans le tableau 5. On peut ainsi remarquer que la concentration en trans-β-méthyl-γ-octalactone varie du simple au quintuple entre le chêne français du centre de la France et le chêne américain (respectivement 22,58 mg/kg et 4,07 mg/kg).

D'après les résultats, la variabilité observée pourrait être liée à l'origine géographique (intra-espèce) et à l'espèce de chêne, cependant sans connaissance de la variabilité intra-espèce pour une même origine, ils ne permettent pas de conclure de manière formelle à l'un ou l'autre de ces facteurs.

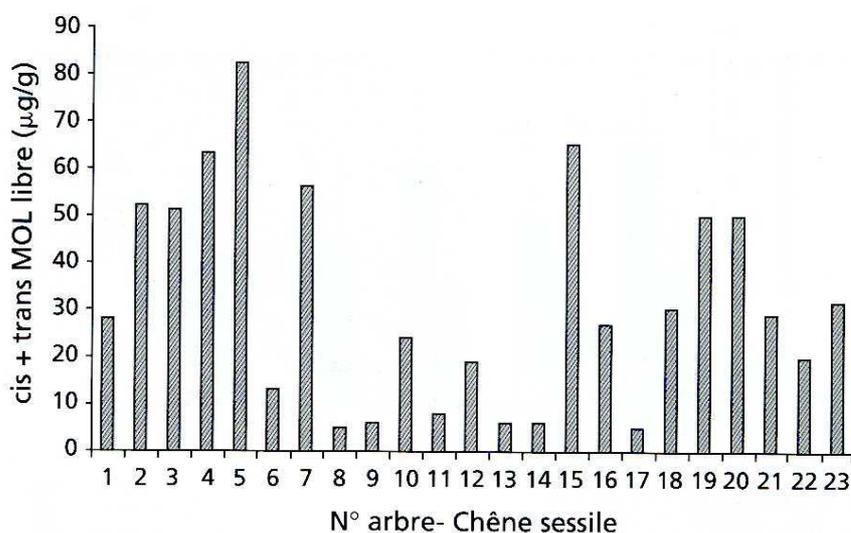
**Tableau 5 : Teneurs et formules développées de quelques composés du bois de chêne (mg/kg) en fonction du lieu de culture. (Perez-Coello et al, 1999)**

Composés	Chêne américain	Chêne français		
		Allier	Centre	Vosges
Trans-β-méthyl-γ-octalactone	4,07	4,82	22,58	11,77
Cis-β-méthyl-γ-octalactone	37,02	27,82	25,36	44,51
Eugénol	1,93	2,46	5,14	2,78
Vanilline	9,84	4,82	5,46	8,99
Syringaldéhyde	23,97	14,12	13,16	22,68
<b>TOTAL</b>	<b>76,83</b>	<b>54,04</b>	<b>71,7</b>	<b>90,73</b>



### 3.1.2.2 Variabilité de la concentration des composés du bois au sein d'une même population d'arbres : même espèce de bois cultivée dans un même lieu géographique

Si les teneurs en composés extractibles sont variables entre les espèces et les origines géographiques, cette variabilité est également démontrée au sein d'une même population d'arbres (Figure 9). Ainsi, Cantagrel *et al.* (2003) constatent des variations importantes de concentrations en molécules volatiles dans un même peuplement de bois. Sur 300 lots étudiés, les teneurs en phénols totaux varient de 8 à 48 g/kg<sub>MS</sub><sup>5</sup>, avec une moyenne autour de 30 g/kg<sub>MS</sub>. Bien que ces études aient principalement été réalisées pour des molécules aromatiques recherchées, cela confirme les travaux de Perez-Coello *et al.* (1999) et il est probable que cette même variabilité existe pour d'autres molécules non étudiées.



**Figure 9 : Variabilité de la teneur en β-méthyl-γ-octalactone de 23 chênes rouvres différents issus d'un même peuplement (d'après Doussot et al, 2000)**

<sup>5</sup> MS : Matière sèche.

### 3.1.3 Bilan

Si la nature des composés identifiés est proche pour une espèce de chêne donnée, la concentration des composés naturels du bois varie en fonction de l'espèce, de l'origine géographique, mais aussi de l'individu. La teneur moyenne des différents composés dans un lot d'arbres peut cependant permettre de connaître l'origine géographique du bois.

**Tableau 6 : Composés naturels du bois de chêne  
(familles de molécules entre parenthèses ; molécule particulière sans parenthèse)**

(caroténoïdes)	castalagine	hydroxybenzaldéhyde
(coumarines)	cellulose	isoamyl acetate
(hémicelluloses)	cholestérol	lignine
(lactones)	cis- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone	lyonirésinol
(lignanes)	ellagitanins	méthyl ombélliférone
(polyphénols)	esculétine	norisoprénolides
(polysaccharides)	ethyl butyrate	ombélliférone
(stéroïdes)	ethyl decanoate	quercétine-3-galactoside
(terpènes)	ethyl hexanoate	roburine
(triterpénoïdes)	ethyl lactate	scopolétine
acide ellagique	ethyl octanoate	squalène
acide férulique	eugénol	syringaldéhyde
acide gallique	gaïacol	syringol
acide syringique	$\gamma$ -Butyrolactone	trans- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -octalactone
$\beta$ -ionone	$\gamma$ -Nonalactone	vanilline
$\beta$ -sitostérol	grandinine	vescalagine
		vitamine E
		xylose

De nombreuses molécules ont été identifiées dans la littérature mais sans pour autant permettre de se faire une idée précise des concentrations. Les conditions d'extractions moléculaires sont très sévères (pouvoir d'extraction et de solubilisation des composés du bois très supérieur à celui du vin). Ce transfert est donc beaucoup plus intense qu'un transfert lié au contact avec le vin. Ces études permettent d'identifier les principales molécules présentes (tableau 6 et annexe 5), mais ne donnent pas d'information sur leur niveau potentiel de migration.

Par ailleurs, il est à noter que de nombreux composés n'ont pas été détectés et/ou identifiés, car le contexte des études publiées n'est pas toxicologique mais davantage lié à une analyse des composés intéressants, pour leurs caractéristiques organoleptiques. Les composés indésirables n'ont souvent pas été recherchés.

## 3.2 COMPOSÉS LIÉS AUX TRAITEMENTS DU BOIS

Le bois de chêne, depuis sa production jusqu'à sa préparation pour la mise en forme des tonneaux, peut subir différents traitements ou contaminations.

Ces traitements peuvent consister en : (1) des **traitements phytosanitaires** pour éviter le pourrissement et/ou les parasites du bois, et (2) un séchage du bois suivi de **traitements thermiques** pour la mise en forme des tonneaux et/ou pour l'aromatisation des vins.

### 3.2.1 Composés liés aux traitements antifongiques

L'essentiel des études réalisées à la demande de la profession tonnelière concerne la recherche et le dosage de composés modifiant les propriétés organoleptiques des vins (2,4,6-trichloroanisole (TCA) et 2,3,4,6-tétrachloroanisole principalement (TeCA)) ou la présence de produits de traitement antifongique ou de contamination des grumes, tels que le pentachlorophénol (PCP) et dérivés (2,3,4,6 tétrachlorophénol).

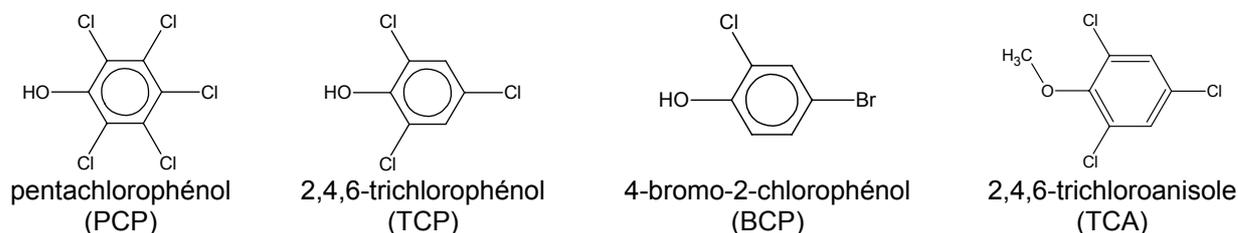
### 3.2.1.1 Chlorophénols

La directive 91/173/CE du 21 mars 1991 réglementant l'emploi du pentachlorophénol et de ses composés a donné lieu à la publication en France du décret 94-647 du 27 juillet 1994 (Ministère de l'Environnement) qui interdit (sauf dérogation à des fins de recherche, de développement ou d'analyse) la mise sur le marché de substances (produits de préservation des bois le plus souvent) contenant plus de 0,1 % de PCP.

Bien que l'usage du PCP soit interdit sur les matériaux au contact alimentaire, compte tenu de la rémanence dans l'environnement et d'après les informations transmises par les professionnels, il n'est pas rare d'en retrouver dans les grumes qui seront exploitées en tonnellerie ou dans les caves vinicoles. Cette situation les oblige à des contrôles réguliers. Ce PCP serait présent suite à des contaminations accidentelles en forêt ou lors de l'entreposage du bois.

Selon l'INRS (1997), les préparations commerciales de PCP contiendraient au moins 82 % de la substance. Les principales impuretés seraient le tétrachlorophénol (4 à 12 %), des polychlorophénoxyphénols (1 à 5 %), des polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofuranes (dans les deux cas, surtout des dérivés octa- et heptachlorés), des polychlorobiphényléthers et de l'hexachlorobenzène. Il est également précisé que le pentachlorophénol et ses sels doivent avoir une teneur totale en hexachlorodibenzo-p-dioxine inférieure à 4 ppm. Ces impuretés seraient donc aussi présentes dans les bois traités.

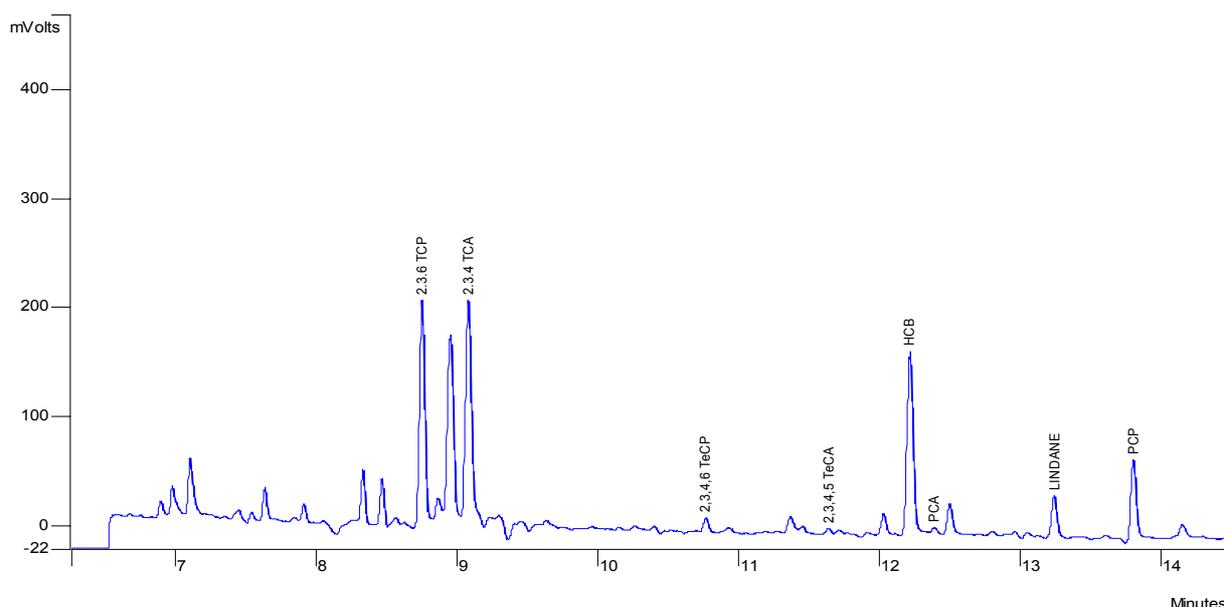
Au niveau communautaire, le PCP est classé en catégorie 3<sup>6</sup> (substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles) par la directive 67/548/CEE relative à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.



**Figure 10 : Composés phénoliques chlorés**

Ces dernières années, la Fédération Française de Tonnellerie a développé une série d'études sur la détection de traces de PCP, TeCP et de leurs dérivés dans le bois de merrain et veut aussi appréhender le problème du « contact alimentaire » à travers ces molécules (Figures 10 et 11). Ces études et d'autres menées par l'OIV ont abouti à :

- l'établissement de seuils de concentration en phénols et anisoles chlorés dans les futailles (projet de résolution de l'OIV, cf. annexe 2),
- le contrôle systématique des matières premières.



**Figure 11 : Dosage de PCP, TeCP et de leur dérivés dans le bois de chêne par CPG Détecteur ECD (Rapport d'analyse non publié, laboratoire C-traces)**

<sup>6</sup> Annexe 4 de la directive 67/548/CEE, Cancérogène de catégorie 3 : Substance préoccupante pour l'Homme en raison d'effets cancérigènes possibles mais pour lesquelles les informations disponibles ne permettent pas une évaluation satisfaisante (preuves insuffisantes).

La concentration de PCP dans les bois à l'entrée des tonnellerie s peut atteindre 1 mg/kg<sub>bois humide</sub> lors de contaminations accidentelles (source FFT 2004). La fréquence de ces contaminations accidentelles n'a pu être quantifiée. Lors de la consultation de la Profession sur ce document, la FFT précise que les bases de données des laboratoires travaillant depuis plusieurs années sur le contrôle des bois de chêne destinés à la fabrication de fûts neufs, ne font apparaître que de très faibles teneurs en PCP toujours inférieures à 100 ng/g. Ces données de la profession ainsi que les méthodes d'analyses devront être communiquées par la FFT et analysées pour tout travail complémentaire de l'Afssa ou d'un autre organisme.

Bien que le traitement au PCP soit interdit pour des matériaux en bois destinés au contact alimentaire, la contamination par des chlorophénols peut provenir de contact accidentel direct ou indirect avec du bois traité. En effet, les produits commercialisés pour le traitement des bois destinés à un usage non alimentaire (bois de construction, charpente, plancher, etc.) peuvent contenir du PCP, du tétrachlorophénol et des quantités plus faibles de trichlorophénol.

Les chlorophénols ont cependant différentes origines liées soit à une contamination environnementale soit à une synthèse chimique ou biologique.

### **Autres origines possibles des chlorophénols dans le bois**

Maarse et Nijssen (1988) ont recensé les sources potentielles de chlorophénols. Ils peuvent être formés *in situ* par différentes voies :

#### **- chloration de phénols par l'eau chlorée**

Le chlore présent dans l'eau peut réagir spontanément avec le phénol pour produire du 2,4 et du 2,6 dichlorophénol ainsi que du 2,4,6-trichlorophénol. La source principale de chlore est le traitement de l'eau ainsi que les produits de désinfection chlorés. Le phénol peut être un contaminant de l'eau (Montiel *et al.*, 1987) ou, dans le cas du bois, proviendrait de la dégradation des lignines. Dans ce dernier cas, la chloration peut se faire par traitements de bois à l'eau de javel. Dans cette voie de synthèse, l'absence de PCP pourrait la différencier d'une contamination chimique.

#### **- par dégradation d'autres composés**

Le pentachlorophénol fait partie des métabolites de l'hexachlorobenzène par déhalogénéation réductive (Ruckdeschel et Renner, 1986 ; Sponholz et Muno, 1993) et du pentachloronitrobenzène (Ruckdeschel et Renner, 1986). Enfin, le lindane peut être transformé en trichlorophénol par deshydrohalogénéation puis hydroxylation (Sponholz et Muno, 1993) par voie microbiologique.

Les polychlorophénols peuvent provenir de la combustion du bois, selon Lampi *et al.* (1992). Le chauffage du bois, même exempt de chlorophénol à des températures supérieures à 200 °C peut également conduire à la formation de dioxines ; les chlorophénols sont susceptibles d'être des intermédiaires de ces réactions (voir 3.2.2.2).

### **3.2.1.2 Chloroanisoles**

Les chloroanisoles peuvent être formés par biométhylation par des microorganismes à partir des chlorophénols présents dans le bois. Il a été en effet montré que la biométhylation était un des mécanismes employés par les microorganismes pour la détoxification d'un milieu contaminé en chlorophénols. Montiel *et al.* (1987) indiquent plusieurs genres et espèces de moisissures capables de métaboliser les chlorophénols en chloroanisoles.

Les chloroanisoles sont très facilement détectables sensoriellement lors de la dégustation du vin, notamment le tri- et le tétrachloroanisole. Le seuil de perception du TCA est très bas ce qui conduit la profession des tonneliers à rechercher des concentrations inférieures au ng/g dans le bois humide, au-delà desquelles le consommateur perçoit un goût ou une odeur de moisi dans le vin (pour TCA : 4 ng/L dans le vin blanc).

### **3.2.1.3 Autres produits de traitement**

La présence d'autres produits de traitement antifongique n'a pas été mise en évidence dans les limites de la recherche bibliographique. L'INERIS (2000) mentionne cependant que les bois (issus de l'industrie du bois<sup>7</sup>) peuvent être traités notamment par :

- des produits en solutions organiques contenant plusieurs matières actives (pesticides) fongicides (pentachlorophénol, etc.) associés à des insecticides (lindane, aldrine, thiodane, etc.). Ces produits sont en solution dans un solvant représentant 90 à 95 % en poids de la préparation et divers adjuvants permettant de fixer et de stabiliser les matières actives dans le bois afin d'assurer une meilleure durabilité de la protection dans le temps. Ces dernières années de nouveaux produits de remplacement du pentachlorophénol sont apparus sur le marché : furmecycloxy, azaconazole, etc. ;

<sup>7</sup> Bois de coupe, déchets de fabrication, de démolition et en fin de vie dont les emballages (palettes, cagettes), etc.

- les sels hydrosolubles sont des solutions aqueuses contenant des matières actives tels que des sels d'arsenic, de bore, de fluor, de cuivre et de zinc qui nécessitent d'être fixés dans le bois. Un sel de chrome est utilisé à cet effet. Parmi ces sels hydrosolubles, le plus couramment utilisé est le C.C.A. (chrome-cuivre-arsenic). Du fait de la toxicité de l'arsenic, des produits à base de bore (C.C.B.) en substitution de l'arsenic sont apparus sur le marché.

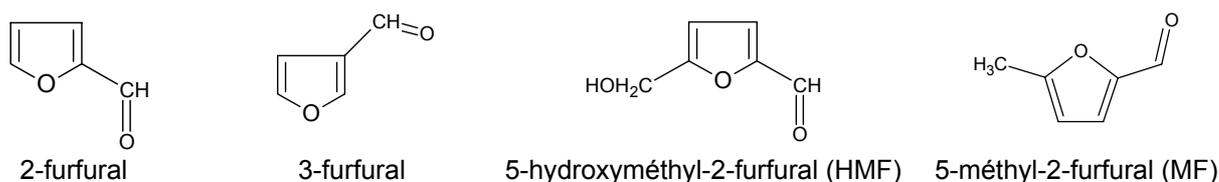
L'emploi de ces substances vise pour la plupart d'entre elles à limiter ou contrôler le développement de moisissures. Un grand nombre de moisissures sont susceptibles de produire des mycotoxines. Il n'a pas été retrouvé de publication faisant état de la recherche de mycotoxines. Cette absence témoignerait-elle de l'emploi d'antifongiques ou de l'absence de souches productrices de ces toxines ?

L'emploi de telles substances sur des bois destinés au contact alimentaire devrait être pris en compte pour l'évaluation, soit des produits phytosanitaires (n°91/414/CEE) soit des produits biocides (directive « biocide » n°98/8/CE).

### 3.2.2 Composés formés dans le bois par traitements thermiques

Lors du chauffage du bois, des composés glucidiques (cellulose, hémicellulose) et polyphénoliques (lignines, tanins) sont dégradés, libérant des molécules aromatiques qui pourront ensuite migrer dans les alcools. Le traitement thermique du bois :

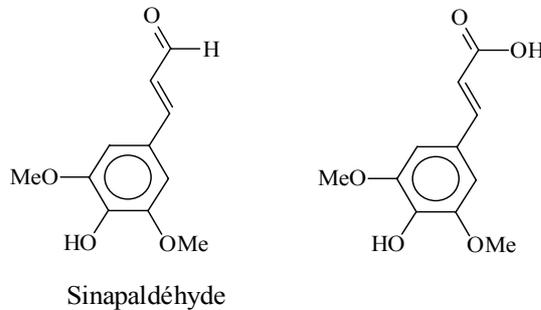
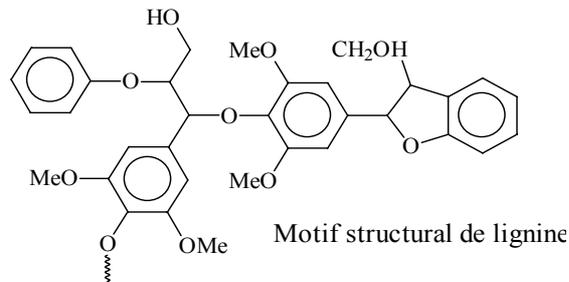
- augmente notamment les concentrations de certains composés déjà présents dans le bois non chauffé comme les acides ellagique, gallique et vanillique,
- conduit à la formation de substances spécifiques au traitement thermique telles que le 5-(hydroxyméthyl)-2-furfural (HMF) ou le 5-méthylfurfural (Figure 12).



**Figure 12 : Furfural et ses dérivés**

Sous l'effet de la chaleur, une décarboxylation et une rupture des liaisons aryl-ether de la **lignine** entraînent la formation d'aldéhydes cinnamiques comme le guaiacylpropane (coniferaldéhyde) ou le syringilpropane (sinapaldéhyde). A température plus élevée, une rupture oxydante des doubles liaisons C=C de ces aldéhydes peut entraîner la formation des aldéhydes benzoïques correspondantes : la vanilline (à partir du guaiacylpropane) et le syringaldéhyde (à partir du syringilpropane). Après passage dans le milieu alcoolique, les aldéhydes cinnamiques peuvent également être dégradés en aldéhydes benzoïques par simple oxydation lors de la maturation des alcools.

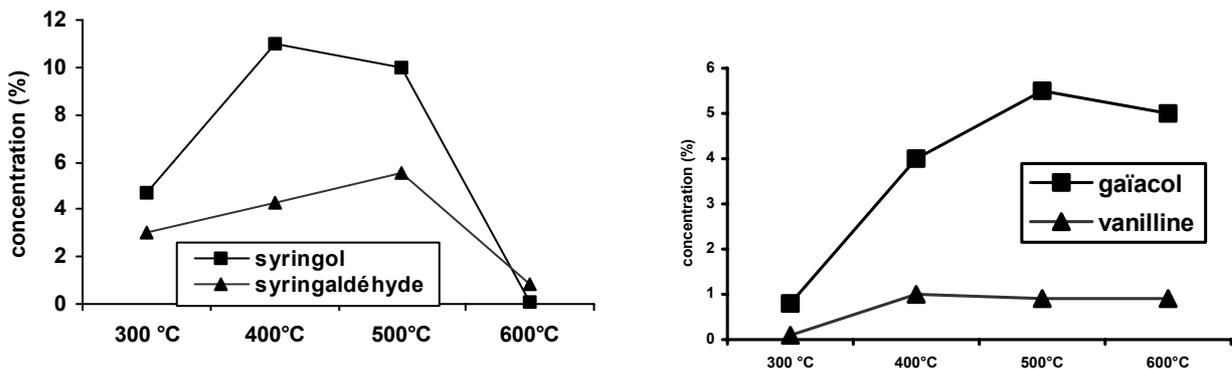
L'essentiel des informations accessibles concerne les molécules sensoriellement détectables, mais d'autres composés non détectables sensoriellement peuvent être formés. A titre d'exemple, la formation d'aldéhydes de type sinapaldéhyde est présentée Figure 13.



**Figure 13 : Motifs structuraux de la lignine, précurseur du sinapaldéhyde et de l'acide correspondant**

Garcia-Berro Montilla *et al.* (2003) a comparé deux types de « chauffe » du bois, et a montré que les évaluations sensorielles des vins conservés dans ces deux types de cuves sont très différentes. Le caractère boisé lié à la concentration en lactones est plus poussé dans le cas du vin conservé dans des fûts type Bordeaux. Il est par ailleurs connu que dans le cas du whisky, certains industriels utilisent des bois très fortement chauffés pour donner un maximum de goût boisé au produit. La question de la synthèse de molécules indésirables (néoformées) lors du traitement thermique est ici très largement posée.

Pour des températures supérieures à 300 °C, il existe une évolution quantitative des produits formés, comme le montre la Figure 14. Nous observons une augmentation de la quantité de molécules néoformées avec la température de chauffage jusqu'à un maximum au-delà duquel ces molécules sont elles même dégradées.



**Figure 14 : Quantités (p/p) de dérivés du gaïacol et du syringol formés en fonction de la température de chauffage du bois de chêne et extrait (d'après Garcia-Berro Montilla *et al.* (2003))**

### 3.2.2.1 Dégradation thermique des macromolécules non extractibles du bois

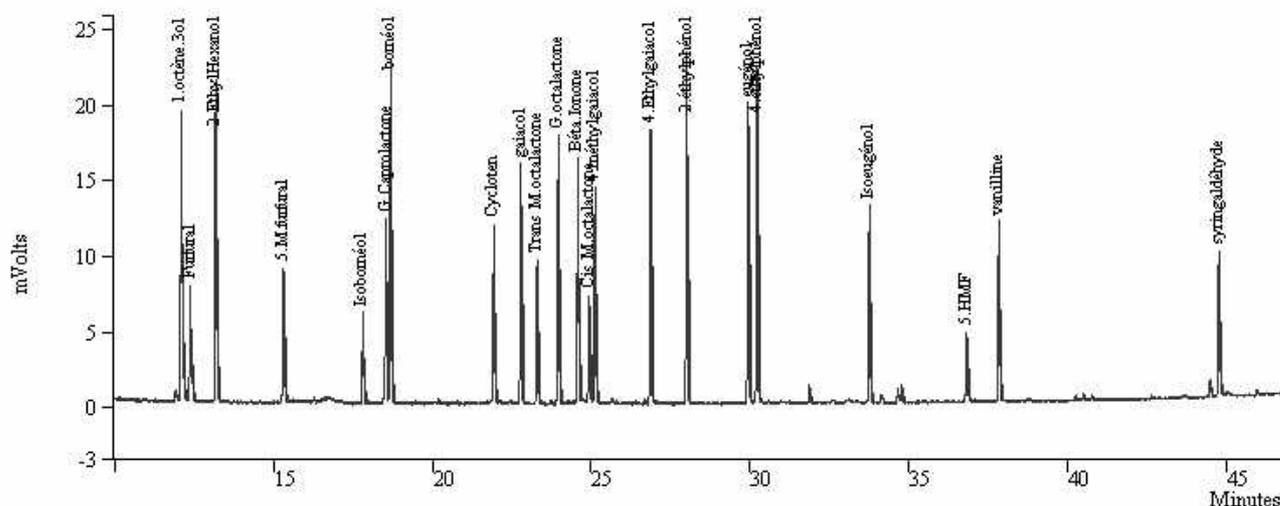
#### a/ Principales molécules néoformées par dégradation de la lignine

Globalement, les principaux produits issus de la lignine formés lors du brûlage du bois de chêne sont :

- la vanilline (odeur de vanille),
- l'eugénol (odeur de clou de girofle),
- le gaïacol (fumé), 4-méthylgaïacol (épicé), 4-éthylgaïacol,
- le syringol (intense odeur de fumée),

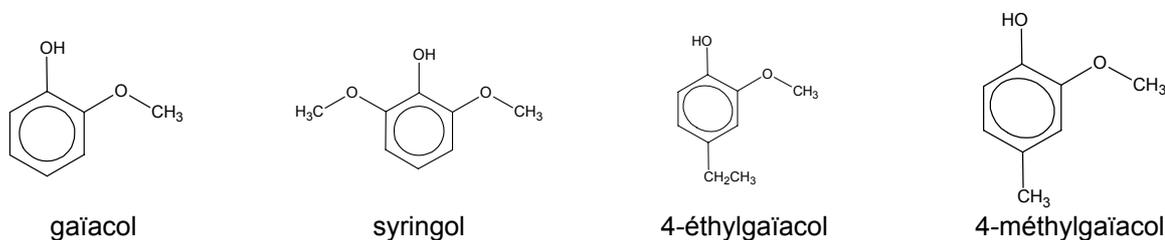
- l'acétosyringone,
- les « whisky » lactones,
- le syringaldéhyde, le coniféraldéhyde, le sinapaldéhyde, le crésol (Guillard et Grondin, 2003).

L'augmentation de la température du grillage produit une augmentation significative des concentrations en vanilline, syringaldéhyde, sinapaldéhyde et coniféraldéhyde dans les alcools (Figure 16).



**Figure 15 : Exemple d'analyse d'extrait de bois de chêne traité thermiquement (Rapport d'analyse non publié, laboratoire C-traces)**

Les arômes responsables du goût global « fumé » sont principalement les suivants : 4-ethylgaïacol, gaïacol, 4-methylgaïacol, phénol, le o-crésol, le p-crésol, le m-crésol, l'eugénol, le syngol et les isomères de l'iso-eugénol (Figure 15).



**Figure 16 : Exemples de composés issus de la dégradation de la lignine**

*b/ Principales molécules néoformées par dégradation de la cellulose et de hémicelluloses*

Au cours du traitement thermique, les polysaccharides se dégradent principalement en :

- des dérivés provenant de la dégradation des pentoses des hémicelluloses : le 2-furfural, le 3-furfural (odeur d'amande fraîche), les cis- et trans-β-méthyl-γ-octalactone (odeur de noix de coco), le 2-furanemethanethiol (café torréfié), 2,5-furanedicarbaldéhyde, la furylhydroxyméthyl cétone, l'hydroxymaltol (Cutzak *et al.*, 1999),
- des dérivés provenant de la dégradation des hexoses de la cellulose : le 5-hydroxyméthyl-2-furfural (HMF) (odeur de caramel) et le méthyl-5-furfural (MF) (odeur d'amande grillée),
- ainsi que des dérivés du type énonone provenant de la réaction de Maillard : le cyclotène, le maltol... (odeur de grillé).

L'HMF et le MF proviennent des hexoses de la cellulose, contrairement au furfural issu des pentoses, constituants principaux des hémicelluloses. Les teneurs en aldéhydes phénoliques sont également sensibles à la température et présentent des variations similaires à celles du HMF et du MF.

### 3.2.2.2 Autres composés issus de la dégradation thermique du bois

D'autres composés peuvent provenir directement de la combustion intrinsèque du bois ou de la dégradation thermique de contaminants présents dans le bois.

Ainsi, la **combustion du bois** peut conduire à la formation de composés indésirables. L'INERIS (2000) a réalisé une étude sur les produits de la combustion du bois. Cette étude a porté à la fois sur les suies et les fumées. Elle montre que la production de dioxines et furanes mais aussi celle d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dépend de l'installation de combustion (four industriel, cheminée, foyer fermé...), de l'essence de bois et des traitements reçus. La formation de dioxines est favorisée par la présence d'ions métalliques et notamment de cuivre. L'US-EPA (2000) montre également que des dioxines et furanes peuvent être générés lors de la combustion du bois. Elle montre par ailleurs que les dioxines peuvent commencer à se former à partir de 200 °C. Dès lors, il est raisonnable de pouvoir suspecter la formation de dioxine pendant l'étape de chauffe du bois.

Par ailleurs, l'INRS (1997) indique qu'à partir de 200 °C, le **PCP** peut conduire à la formation de polychlorodibenzo-p-dioxines (surtout octa- et heptachlorées). Hansen (2000) a également montré qu'un bois contaminé notamment par du PCP conduit à la formation de dioxines :

- Bois non contaminé : 1 µg I-TEQ<sup>8</sup>/t
- Bois légèrement contaminé (sans PCP) : 50 µg I-TEQ/t
- Bois fortement contaminé (PCP) : 500 µg I-TEQ/t

Le PCP présent dans le bois chauffé est donc susceptible de représenter une source additionnelle de dioxines.

La formation de dioxines lors du grillage des copeaux ne peut donc pas être exclue. Il n'a pas été identifié d'étude dans la bibliographie scientifique sur ce sujet. Pour mieux caractériser la possible présence de ces substances, il faudrait pouvoir disposer de données sur :

- les températures auxquelles les dioxines commencent à se former dans le bois,
- la nature des dioxines formées (toutes les dioxines n'ont pas le même potentiel toxique),
- la formation de dioxines en fonction de la composition du bois, de la présence de métaux, de phénols libres, des conditions de chauffage du bois ...

La filière Tonnellerie effectue des vérifications sur les taux d'HAP et de résidus de pesticides organochlorés. Pourtant, dans les études portées à la connaissance de l'Afssa, d'autres composés issus de la combustion du bois comme les furanes ou les dioxines ne sont pas recherchés. Aucun résultat n'est disponible, ne serait-ce que pour démontrer l'absence de ces contaminants.

### 3.2.2.3 Composés présents dans les fumées

Les techniques de chauffe comme le brasero utilisé pour la fabrication et l'aromatization des fûts peuvent mener à la formation de charbons et au dépôt de particules et de composés provenant des fumées. Les produits de combustion cités ci-dessus sont alors susceptibles d'être présents dans les fumées et de se déposer sur le fût.

Par ailleurs, compte tenu du petit nombre de travaux disponibles sur les composés formés par les traitements du bois, ces fumées peuvent également constituer une source d'information sur les décompositions ou réactions lors de la combustion des bois. Ainsi Simoneit *et al.* (2000) ont analysé les fumées d'un feu de pin. Les échantillons étaient collectés à une distance de 3 à 5 m. Seules les particules les plus fines (< 2,5 µm) ont été analysées. Ce travail a permis d'identifier 142 composés différents appartenant aux familles suivantes :

- hydrocarbures aliphatiques (34 composés),
- hydrocarbures aromatiques (39 composés dont le benzo(a)pyrène),
- acides carboxyliques (32 composés),
- cétones (8 composés),
- alcools (20 composés),
- phénols (5 composés),
- dérivés monosaccharidiques (4 composés).

<sup>8</sup> I-TEQ: Quantité d'équivalent toxique : cette unité permet de rendre compte de la toxicité d'un mélange de molécule. Elle est établit par rapport à une molécule de référence (pour les dioxines, il s'agit de la 2,3,7,8-TCDD ou dioxine de Séveso).

Lors de la consultation de la Profession sur ce document, le Syndicat des Producteurs de Bois pour l'œnologie indique que des contrôles systématiques de composés organochlorés et du benzo(a)pyrène sont mis en place depuis 1997. Un contrôle supplémentaire de dioxines – polychlorofuranes – polychlorobiphényle dioxine like - devrait également être mis en place sur les bois les plus chauffés. Ces données de la profession ainsi que les méthodes d'analyses et les conditions de contrôle devront être communiquées par le syndicat et analysées pour tout travail complémentaire de l'Afssa ou d'un autre organisme.

### 3.2.3 Bilan

Les traitements phytosanitaires/biocides et thermiques peuvent être responsables de la présence de composés absents du bois non traité.

Concernant les **traitements antifongiques**, le PCP, ses dérivés et ses produits de réactions de type anisole font l'objet d'une surveillance par les professionnels (dosages sur chaque lot de bois à l'entrée de la grande majorité des entreprises de tonnellerie, source FFT et OIV). Présents suite à leur utilisation passée en tant que pesticides antifongiques ou par contamination accidentelle, ils sont aujourd'hui interdits mais néanmoins persistants et pourraient être considérés comme des contaminants environnementaux.

L'ensemble des substances issues de traitements antifongiques et recensées dans ce travail sont à mettre en relation avec la présence du pentachlorophénol. La recherche bibliographique et la sollicitation des organisations professionnelles n'ont pas permis d'identifier d'autres composés recherchés issus du traitement des bois.

Les contaminants les plus représentatifs de cette contamination sont les suivants (tableau 7) :

**Tableau 7 : Composés présents dans le bois (fût) issus des traitements antifongiques et identifiés dans la littérature**

(anisoles chlorés)	(phénols)	pentachlorophénol
tétrachloroanisole	bromo-2-chlorophénol	tétrachlorophénol
trichloroanisole	dichlorophénol	trichlorophénol

Le projet de résolution non adopté par l'OIV (Annexe 2) précise les conditions de pureté (par exemple 100 µg PCP/kg bois). La fixation de critère de pureté ne doit pas s'appuyer sur les seuls seuils de détection organoleptiques mais également sur les effets toxicologiques des substances.

Concernant **le chauffage**, les bois de chêne sont historiquement traités thermiquement pour la mise en forme des fûts. En raison d'une demande forte du consommateur, les traitements sont de plus en plus poussés pour permettre le développement d'arômes boisés et fumés. Un grand nombre de molécules ont été identifiées dans des bois traités thermiquement (tableau 8). Parmi ces molécules, certaines sont déjà présentes dans le bois non traité (eugénol, gaïacol, syringaldéhyde, syringol, vanilline). Il convient de souligner que ces études sont orientées vers les aspects sensoriels et non sous l'angle de l'évaluation sanitaire. Il est à noter également que la nature et la concentration des substances formées lors des traitements thermiques n'ont pas été mises en relation avec les conditions de traitements correspondant.

Aucune information relative à la présence de HAP ou de dioxines ni à la formation de chlorophénols dans les bois chauffés n'a été trouvée dans la littérature. Nous savons seulement que ces composés peuvent se former lors du traitement thermique du bois.

La réelle maîtrise des traitements thermiques ainsi que l'identification et le dosage des composés présents en dehors des composés sensoriellement détectables restent à ce stade l'objet d'interrogations. Cette remarque concerne les fûts et, bien sûr, les copeaux de chêne traités assez fortement pour donner un arôme puissant au vin.

**Tableau 8 : Composés présents dans le bois (fûts) après traitements thermiques et identifiés dans la littérature**

acétosyringone	furylhydroxyméthylcétone	5-méthyl-2-furfural
acide vanillique	gaïacol	méthyl gaïacol
coniferaldéhyde	guaiacylpropane	o-crésol
crésol	hydroxymaltol	p-crésol
cyclotène	5-hydroxyméthyl-2-furfural	sinapaldéhyde
éthyl gaïacol	iso-eugénol	syrincol
eugénol	maltol	syringaldéhyde
furaldéhyde	m-crésol	syringilpropane
furanedicarbaldéhyde		Vanilline
furanemethanethiol	5-ethoxymethyl furfural	a. ellagique
furfural	5-hydroxyméthyl-2-furfural	a. gallique

La « chauffe » du bois peut conduire à la formation de substances de petite taille susceptibles de migrer (voir chapitre suivant). L'emploi de bois chauffé est une étape critique dans le processus d'élevage du vin qui nécessite d'être mieux décrite pour que l'on puisse s'assurer de sa maîtrise et évaluer l'impact sanitaire du procédé.

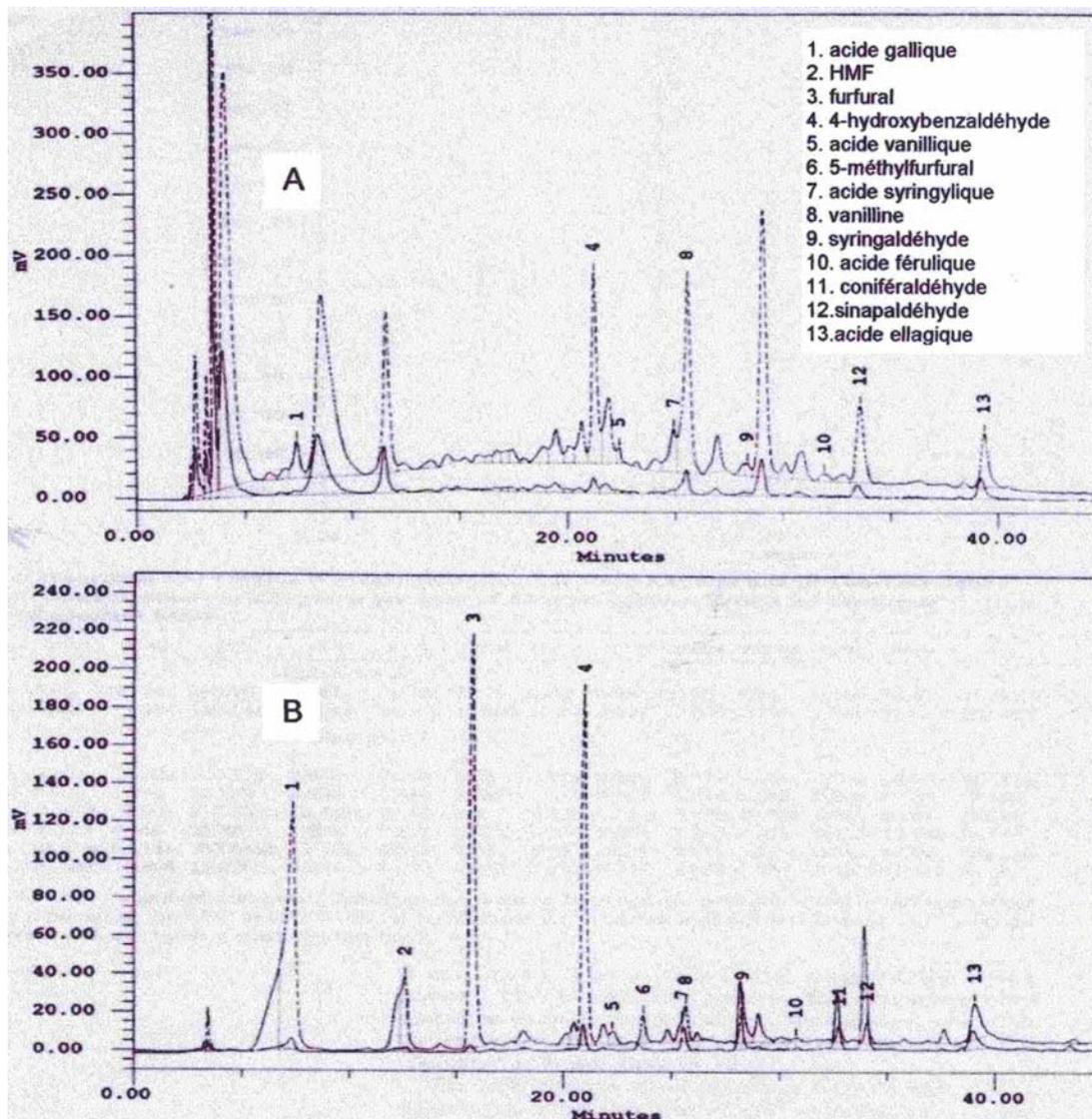
### 3.3 MIGRATION DES COMPOSÉS DU BOIS DANS LE VIN

#### 3.3.1 Nature des composés migrants

Durant l'élevage des vins ou des alcools, en plus des tanins, des molécules naturellement présentes dans le bois migrent dans le vin et donnent des propriétés sensorielles « boisées » appréciées des consommateurs : arôme bois vert, fumé, épicé, clou de girofle (gaïacol, eugénol), vanille (vanilline, syringaldéhyde). Les coumarines (esculétine, scopolétine, ombelliférone et méthyl ombelliférone) sont également des constituants naturels du bois et migrent de façon notable dans les vins et les eaux-de-vie.

D'autres sont liées au « toasting » des fûts (furfural, 5-methylfurfural) (Perez-Coello *et al.*, 1997). Ainsi, l'ensemble des composés extractibles sont des migrants potentiels. Les composés issus des traitements thermiques et antifongiques migrent vraisemblablement également.

A titre d'illustration, la Figure 17 présente des chromatogrammes obtenus par analyse HPLC-MS d'un extrait de bois de châtaignier et d'un Brandy (30°-40°) vieilli 2 ans dans un fût du même bois.



**Figure 17 : Chromatogrammes HPLC d'un extrait de bois de châtaignier (A) et d'un Brandy vieilli 2 ans dans un fût du même bois (B), à 280 nm (trait plein) et 320 nm (pointillé). (Canas, 1999)**

### 3.3.1.1 Molécules fortement aromatisantes

Dans une thèse (Cutzach-Billard, 1999), l'analyse sensorielle des différents composés migrants montre que les molécules les plus perçues sont le furfural (amande grillée), le 5-éthoxyméthyl furfural (cannelle, noix, fruits secs), le 4,5-diméthyl-3-hydroxy-2(5H)-furanone (figue sèche), la vanilline (vanille) et les isomères *cis*- et *trans*- de la méthyl- $\gamma$ -octalactone. Leur faible seuil de perception par le consommateur et leur concentration généralement au-dessus de ce seuil en font des molécules particulièrement étudiées du point de vue sensoriel.

Bien que ces données ne nous informent pas sur les teneurs en migrants, la similitude des deux profils permet de visualiser la migration moléculaire entre le bois et le spiritueux (figure 17) et entre le bois et le vin (figure 18). Ces analyses montrent la migration de nombreux composés naturels du bois ou néoformés provenant du bois.

Quelques travaux nous renseignent cependant sur les niveaux de migration. Ainsi, Moutonet *et al.* (1989) ont identifié la majorité des composés volatils présents dans le bois de chêne et migrant dans une solution alcoolique à 12 % ou dans le vin Chardonnay (tableau 9). Il ressort que l'extraction des composés du bois est plus intense dans le cas d'une solution alcoolique à 12 % que dans le cas du vin notamment sur quelques composés (ex : castalagine, tanin ellagique et vescalagine). Pour les autres composés, le niveau de migration dans le simulant alcoolique est voisin de celui du vin.

**Tableau 9 : Teneur (mg/l) en principaux constituants du bois de chêne ayant migré dans une solution à 12 % d'éthanol et dans du vin Chardonnay après 12 mois de conservation à 15 °C, en fût de chêne neuf (d'après Moutonet et al., 1989)**

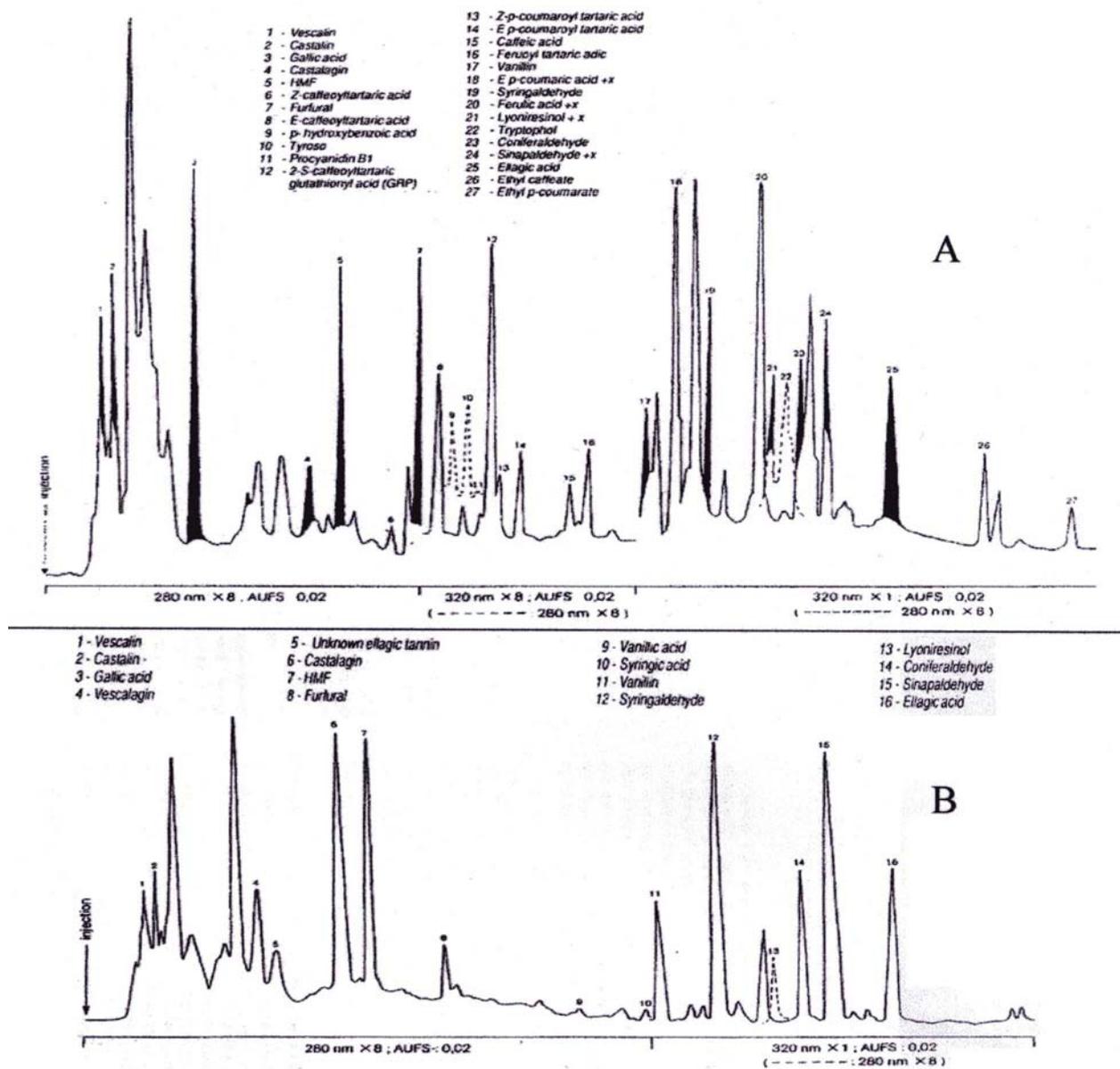
	Solution alcoolique 12 %		Vin Chardonnay	
	Copeaux 4g/l (1 à 2 mm, 48 h)	Fût (12 mois)	Copeaux 4g/l (1 à 2 mm, 48 h)	Fût (12 mois)
acide ellagique	2,2	1,2	3,9	1,1
acide gallique	7,2	5,2	5,4	7,3
acide syringique	0,0	Traces	0,0	Non Déterminé
acide vanillique	0,0	Traces	0,0	Non Déterminé
castalagine	37,4	21,0	36,7	5,0
coniféraldéhyde	Tr	0,2	ND	0,1
furfural	0,0	0,3	0,0	1,5
hydrogénomethylfurfural	0,0	1,6	0,0	1,6
lyonirésinol	1,2	2,6	0,7	2,8
scopolétine (coumarine)	0,0092	0,00144	0,0092	0,00305
sinapaldéhyde	Traces	0,3	ND	0,1
syringaldéhyde	0,06	0,5	ND	0,4
tanin ellagique	58,2 (éq a.ellagique)	27,4 (éq a.ellagique)	55,2 (éq a.ellagique)	7,6 (éq a.ellagique)
vanilline	0,04	0,3	ND	0,2
Vescalagine	66,6	25,5	65,0	0,0
TOTAL	173,9	86,1	166,9	27,7

### 3.3.1.2 Autres composés susceptibles de migrer

Le paragraphe 3.1 présente les substances qui ont été identifiées dans le bois ou dans le vin. A partir des chromatogrammes disponibles, il est clair que d'autres composés naturels du bois notamment insipides n'ont été ni identifiés ni quantifiés. La Figure 18 ci-après présente des chromatogrammes HPLC d'un extrait de bois de chêne (A) et d'un vin Chardonnay (12 % alcool) vieilli 2 ans dans un fût du même bois (B). Elle montre que peu de molécules sont identifiées par les chercheurs qui s'intéressent surtout aux composés d'arômes.

D'autres substances sont également susceptibles d'être retrouvées dans le bois destiné au contact avec le vin, notamment, des produits phytosanitaires de préservation du bois (paragraphe 3.2.1), ou des produits issus d'une chauffe excessive (paragraphe 3.2.2.2 et 3.2.2.3). Dès lors qu'elles sont présentes dans le bois, il est en effet raisonnable de supposer qu'elles peuvent également migrer.

Les publications traitant de la migration présentent des analyses qualitatives de molécules migrant du bois vers le vin ou un simulant alcoolique. On peut regretter le manque de données quantitatives réellement exploitables. Ceci constitue une limite forte à l'évaluation des migrations bois/vin et boissons alcoolisées.



**Figure 18 : Chromatogrammes HPLC d'un extrait bois de chêne (A) et d'un vin Chardonnay vieilli 2 ans dans un fût du même bois (B), à 280 nm (trait plein) et 320 nm (pointillé). D'après Moutonet et al. (1989)**

### 3.3.2 Variabilité des concentrations et des migrations

Les effets de l'espèce et de l'origine du bois sur la migration de molécules témoins ont été étudiés par Fernandez de Simon *et al.* (2002) qui ont élevé un même vin dans trois fûts différents (tableau 10). Cette étude ne concerne que les molécules ayant un impact organoleptique, mais des variations de concentration très significatives apparaissent d'un bois à l'autre. En effet, la composition du bois varie selon l'espèce du bois, la géographie de la culture et même la population (*cf.* paragraphe 3.1). Certaines substances chimiques présentes dans le vin après maturation proviennent du bois, certaines molécules initialement présentes dans le vin voient leur concentration diminuer durant la maturation. Par exemple, la quercétine-3-galactoside voit sa teneur initiale divisée par trois après vieillissement en fût de chêne blanc américain ou au contraire multipliée par 2 en fût de chêne pédonculé français. Certaines molécules comme l'acide ellagique sont absentes du vin avant mise en fût et atteignent des valeurs importantes (8 mg/l) après maturation en fût de chêne pédonculé.

La cause de la diminution de concentration de certaines molécules du vin peut être l'absorption par le bois de ces substances, leur complexation à d'autres molécules présentes dans le vin ou la transformation des molécules en composés néoformés (oxydation, réduction, rupture de chaîne).

**Tableau 10 : Concentration (mg/l) de quelques composés avant et après vieillissement en fût de chêne (Fernandez de Simon et al., 2002)**

Composé	Vin initial	Fût de Chêne pédonculé espagnol	Fût de chêne pédonculé français	Fût de chêne blanc américain
Acide Syringique	5,55	3,32	3,53	4,49
Acide Ellagique	0,00	8,10	8,26	1,90
Quercetine-3-galactoside	8,55	10,72	15,13	3,09
Gaïacol	0,00	0,64	0,70	nd
Hydroxymethylfurfural	0,00	0,05	0,02	0,14

Les travaux de Garde Cerdan *et al.* (2002) montrent des différences importantes de teneurs en composés migrants en fonction du fût utilisé pour l'élevage du vin (tableau 11 ; 3 fûts français de chêne rouvre et 3 fûts américains de chêne blanc). Ainsi, la vanilline peut présenter des concentrations très différentes suivant le fût considéré (9 µg/l pour US1 et 35 µg/l pour FR3), il en va de même pour la majorité des composés étudiés comme le gaïacol (209 µg/l pour US1 et 306 µg/l pour FR3).

Pour d'autres composés, comme le 2-phényl éthanol, la concentration est stable quel que soit le bois considéré, sachant qu'il provient essentiellement de la fermentation des sucres du raisin.

**Tableau 11 : Concentration de composés volatils en µg/l dans du vin conservé dans six fûts de chêne blanc américain (US1, US2, US3) et sessile français (FR1, FR2, FR3). D'après Garde Cerdan et al. (2002)**

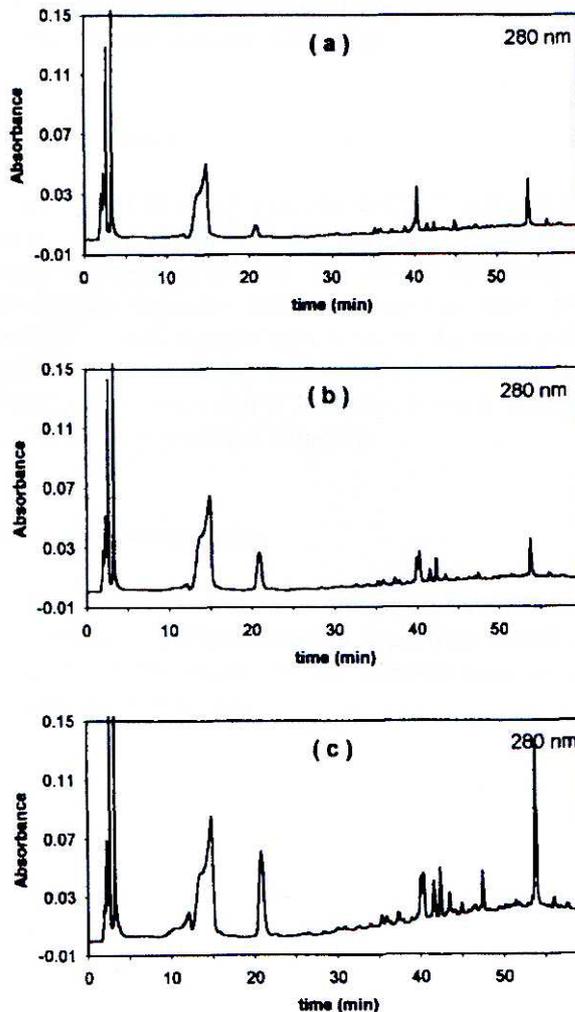
	US1	US2	US3	FR1	FR2	FR3
<b>Vanillin</b>	9.0±0.5	12.0±0.6	25±1	30±2	25±1	35±2
<b>Syringaldehyde</b>	1.00±0.05	2.0±0.1	4.0±0.2	5.0±0.3	7.0±0.4	7.0±0.4
<b>Coniferaldehyde</b>	15.0±0.8	16.0±0.8	18.0±0.9	17.0±0.9	18.0±0.9	20±1
<b>Acetovanillone</b>	114±6	113±6	116±6	177±9	145±7	159±8
<b>β-Ionone</b>	0.20±0.01	0.20±0.01	0.30±0.02	0.20±0.01	0.30±0.02	0.30±0.02
<b>Guaïacol</b>	7.0±0.4	5.0±0.3	7.0±0.4	5.0±0.3	5.0±0.3	6.0±0.3
<b>4-Methyl guaïacol</b>	0.060±0.003	0.040±0.002	0.050±0.003	0.030±0.002	0.030±0.002	0.030±0.002
<b>Eugenol</b>	17.0±0.9	25±1	18.0±0.9	18.0±0.9	13.0±0.7	22±1
<b>4-Ethyl guaïacol</b>	209±10	272±14	274±14	302±15	271±14	306±15
<b>4-Ethyl phenol</b>	1160±116	1590±159	1450±145	1580±158	1540±154	1850±185
<b>Phenol</b>	5.0±0.3	6.0±0.3	8.0±0.4	5.0±0.3	7.0±0.4	6.0±0.3
<b>p-Cresol</b>	0.060±0.003	0.060±0.003	0.050±0.003	0.050±0.003	0.050±0.003	0.060±0.003
<b>m-Cresol</b>	0.100±0.005	0.70±0.04	1.00±0.05	1.00±0.05	1.00±0.05	2.0±0.1
<b>2-Phenyl ethanol</b>	3320±332	2780±278	3210±321	3170±317	3470±347	3290±329
<b>Furanic compounds</b>						
<b>Furfural</b>	110±6	70±4	90±5	89±4	150±8	206±10
<b>5-Methyl Furfural</b>	7.0±0.4	5.0±0.3	13±0.7	4.0±0.2	5.0±0.3	5.0±0.3
<b>5-Hydroxymethyl Furfural</b>	a	a	a	a	a	a
<b>Furfuryl Alcohol</b>	115±6	447±22	435±22	620±31	595±30	516±26
<b>Lactone compounds</b>						
<b>Cis-oak lactone</b>	136±7	100±5	151±8	89±4	44±2	64±3
<b>Trans-oak lactone</b>	21±1	37±2	20±1	51±3	28±1	44±2
<b>γ-Butyrolactone</b>	18,100±1810	18,100±1810	17,900±1790	18,200±1820	18,800±1880	19,300±1930
<b>γ-Nonalactone</b>	2.6±0.1	2.2±0.1	1.8±0.1	1.8±0.1	1.6±0.1	2.6±0.1
<b>Esters</b>						
<b>Ethyl butyrate</b>	246±12	255±13	272±14	247±12	270±14	225±11
<b>Ethyl hexanoate</b>	292±15	313±16	294±15	264±13	294±15	267±13
<b>Ethyl octanoate</b>	345±17	355±18	348±17	349±17	351±18	353±18
<b>Ethyl decanoate</b>	91±5	97±5	106±5	85±4	87±4	89±4
<b>Isoamyl acetate</b>	245±12	338±17	290±15	276±14	291±15	296±15
<b>Ethyl lactate</b>	17,500±1750	14,700±1470	17,200±1720	26,200±2620	27,700±2770	34,500±3450

### 3.3.3 Cinétique de migration des composés du bois

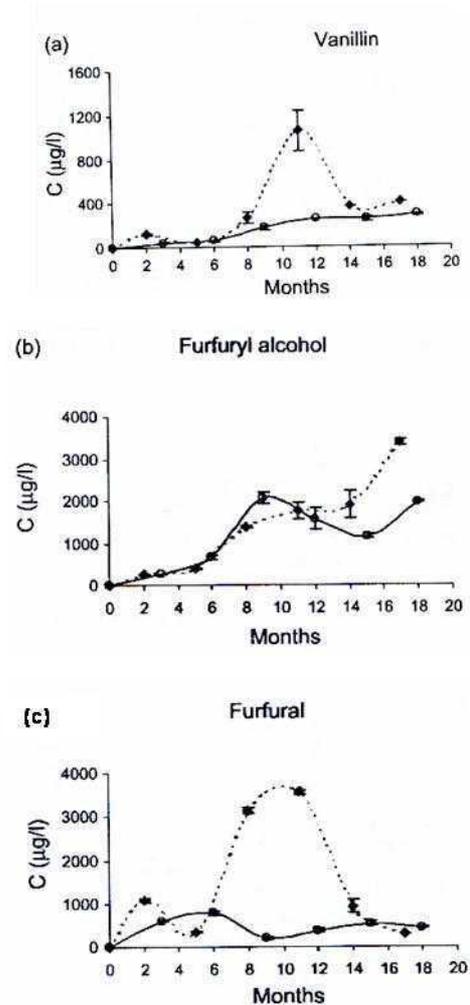
Dans la majorité des publications, une augmentation progressive de la teneur en migrants au cours du temps est observée. Les travaux de Barosso *et al.* (1996) illustrent bien l'augmentation de la teneur en migrants du bois dans un alcool fort. Les chromatogrammes présentés Figure 19, bien que n'identifiant ni ne dosant les migrants, permettent de visualiser très facilement l'augmentation progressive de la teneur en

migrant dans le vin. Les échelles restant identiques, il est observé une augmentation nette de l'aire des pics, même si tous les pics n'augmentent pas dans le même rapport.

Les travaux de Garde Cerdan *et al.* (2004) apportent un autre éclairage. En effet, la Figure 20 présente l'évolution de la concentration de trois composés du bois de chêne dans le vin. Pour le furfural ou la vanilline, il apparaît un pic de concentration à 10 mois de stockage avec des concentrations respectivement de 4 mg/kg et 1,2 mg/kg. Ces deux composés voient ensuite leurs concentrations diminuer par des réactions d'oxydo-réduction d'origine biologique et chimique. Pour connaître l'évolution des migrants, il est donc indispensable de suivre des cinétiques sur des durées très longues.



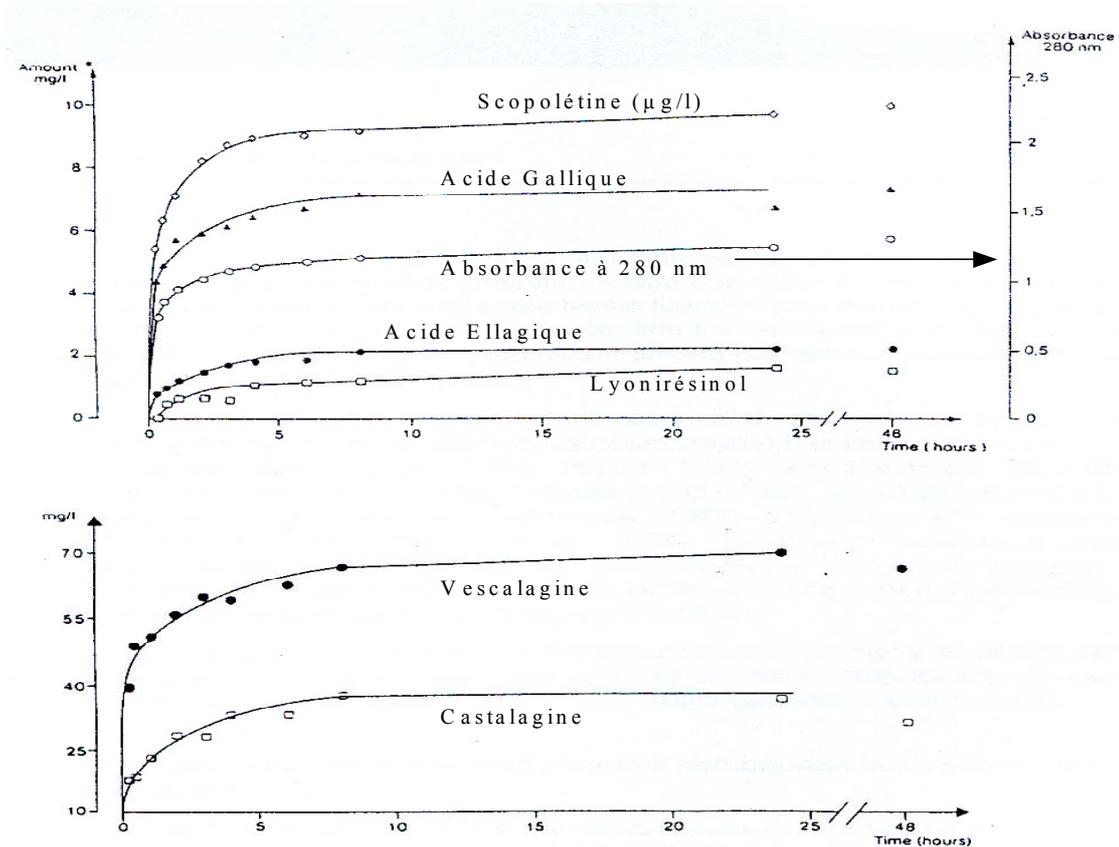
**Figure 19 :** Chromatogrammes de Brandies conservés (a) 6 mois, (b) 1 an et (c) 3 ans. D'après Barosso *et al.* (1996)



**Figure 20 :** Evolution de la concentration de quelques molécules durant la maturation en fût de chêne américain pour deux vins : Cabernet Sauvignon (traits pleins) et Merlot (pointillés) (d'après Garde Cerdan *et al.*, 2004)

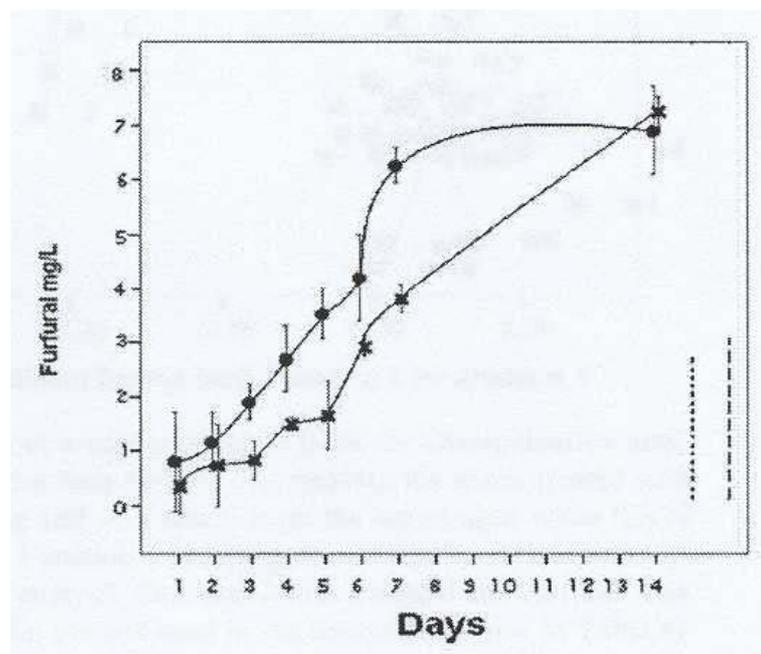
### 3.3.4 Cinétique de migration à partir de copeaux de bois de chêne

L'emploi de copeaux permet une extraction complète des composés présents dans le bois en un temps très court (de quelques heures à deux mois) contrairement à la maturation en fût, où la migration s'opère sur des durées beaucoup plus longues (Tableau 9). De plus, les fûts peuvent être réutilisés alors que les copeaux sont remplacés à chaque campagne, ce qui maximise les migrations.



**Figure 21 : Cinétique de migration de quelques constituants de copeaux de chêne dans une solution alcoolique à 12 % (v/v) et pH 3.2. D'après Moutonet et al. (1989)**

La Figure 21 montre la cinétique d'extraction de quelques composés présents dans des copeaux de bois de chêne (dimension non précisée) par une solution alcoolique à 12 %. Le ratio copeau/solution a été déterminé par Moutonet *et al.* (1989) pour permettre une coloration de la solution alcoolique identique à celle obtenue par un stockage de 12 mois en fût. Les cinétiques de relargage de molécules observées sont extrêmement rapides et l'équilibre de partage est presque atteint en 24 h de macération.



**Figure 22 : Migration, dans une solution alcoolique à 11,5 % volume et pH=3, du furfural issu de copeaux traités thermiquement 2 h à 200 °C en fonction de leur taille. ● : 40 g/L de gros copeaux (3,4cm x 2cm x 1cm) ; x : 5g/l de petits copeaux (1 cm x 1 cm x 0,1 cm) (Arapitsas et al., 2004)**

La figure 22 montre l'influence de l'épaisseur et de la surface d'échange des copeaux, pour deux types de copeaux : de 0,1 et de 1 cm d'épaisseur. La masse de copeaux utilisée est ajustée pour que la surface d'échange entre les copeaux et le vin soit la même dans les deux expériences. Avec les copeaux fins, l'équilibre (sans doute une extraction complète) semble atteint au bout de 7 jours, avec une concentration de 7 mg furfural/ litre. Avec les copeaux épais, cette concentration est atteinte en 13 jours. On peut regretter que les auteurs n'aient pas poursuivi la cinétique de migration avec les copeaux épais jusqu'à l'équilibre, ce qui aurait permis de mesurer des vitesses de migration et de proposer des modèles permettant d'extrapoler les résultats pour d'autres dimensions, voire de concevoir des tests accélérés.

### 3.3.5 Bilan

Des substances naturelles du bois et d'autres identifiées comme issues des traitements thermiques sont retrouvées dans le vin.

Les travaux trouvés dans la littérature concernent essentiellement les aspects organoleptiques et non ceux relatifs à la santé du consommateur. Les molécules les plus recherchées portent alors naturellement sur les composés aromatisants. Une forte variabilité des concentrations de composés migrants a été mise en évidence d'un lot de bois à l'autre.

Du point de vue des quantités migrantes, il apparaît que, pour une même coloration des vins, les quantités ayant migré sont globalement plus importantes dans le cas des copeaux que pour un élevage en fût. Par ailleurs, une différence notable d'intensité de migration est observée entre le simulat et le vin dans le cas d'un stockage d'un an en fût ; aucune différence n'apparaît en revanche dans le cas des copeaux. Ce résultat est sans doute à rapprocher des travaux de Garde Cerdan *et al.* (2004) cités précédemment qui montrent une réduction chimique de certains composés dans le vin. Il est donc probable que l'extraction rapide des composés du bois à partir des copeaux ne permette pas leur réduction (réactions d'oxydo-réduction lentes) et conduise à l'augmentation de leur concentration dans le vin. Il apparaît ici que le dosage des composés ayant migré dans les vins en fin de conservation (plusieurs années, *cf.* figure 20) peut conduire à une sous-estimation importante des niveaux de la migration en raison de la dégradation ou de la complexation de certains composés recherchés comme témoin de migration. Dans ce cas, les contrôles de niveau de migration devraient être réalisés à la fin du vieillissement en fût.

## 3.4 RISQUES ASSOCIÉS AUX MIGRATIONS DE SUBSTANCES À PARTIR DU BOIS

Les travaux présentés ci-dessus sur la composition du bois montrent la présence d'un grand nombre de substances susceptibles de migrer dans le vin et les boissons alcoolisées en contact selon leur origine :

- Composés naturels du bois (Tableau 6),
- Composés provenant d'un traitement chimique du bois (cas des pesticides antifongiques, Tableau 7),
- Composés d'intérêt œnologique (arômes) issus d'un traitement thermique du bois (Tableau 8).

Toutefois, ces tableaux ne citent que les molécules ayant été clairement identifiées. Un nombre important d'autres substances sont susceptibles d'être retrouvées mais en l'absence de caractérisation chimique, elles n'ont pas été mentionnées.

En effet, ces travaux ont principalement concerné les aspects technologiques et organoleptiques des bois et de leurs traitements. Aucune de ces publications ne concerne une évaluation sanitaire des usages du bois. Ainsi dans les études citées dans le paragraphe 3.1, l'accent a été mis sur les pics (et donc les composés) connus pour avoir un effet organoleptique, alors que d'autres pics n'ont pas été identifiés. L'identification des dangers sur la base des connaissances actuelles n'est alors pas possible car ces données sont trop peu exhaustives.

Pour répondre à notre objectif de protection des consommateurs, cette étude a été complétée par une approche plus globale<sup>9</sup>.

<sup>9</sup> Une recherche bibliographique a été réalisée sur les moteurs : « Biblioscience » et « Toxnet » ainsi que sur les métamoteurs : « google » et « copernic » avec les mots clés suivants : [Wood or oak or extract or charcoal or smoke] and \*toxic\*. Les charbons (charcoal) et fumées (smoke) sont en effet des produits issus du chauffage ou de la combustion du bois.

### 3.4.1 Identification préliminaire des dangers

#### 3.4.1.1 Composés naturels issus du bois

Un grand nombre de substances a été identifié au travers de la littérature (Tableau 6). De nombreux composés présents dans les bois n'ont pas été identifiés dans les études publiées et la majorité des études ne concernent que le chêne bien que d'autres bois puissent entrer au contact des boissons alcoolisées.

Compte tenu du nombre important de composés naturels du bois susceptibles de migrer, il n'a pas été retenu une évaluation toxicologique substance par substance des composés naturels du bois, mais une approche d'évaluation plus globale (cf. paragraphe 3.4) pour compléter les études du chapitre 3.

#### 3.4.1.2 Composés issus des traitements de préservation du bois

Cette recherche préliminaire a été limitée aux composés identifiés (Tableau 7) ou fortement susceptibles d'être retrouvés dans les bois.

Comme indiqué ci-dessus, le pentachlorophénol (PCP) est interdit pour les matériaux destinés au contact alimentaire. Des impuretés potentielles des produits de traitement ont également été identifiées : tétrachlorophénol, polychlorophénoxyphénols, et des polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofuranes (INRS 1997). Par ailleurs, on ne peut pas exclure, sur la base des données disponibles, que des composés de ces familles soient formés lors du traitement thermique.

Le pentachlorophénol est classé en catégorie 3 par l'Union Européenne (substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles) en groupe 2B par l'IARC (le PCP pourrait être cancérigène pour l'homme) et en groupe B2 par l'US-EPA (substance probablement cancérigène pour l'homme) (INERIS, 2003).

Les effets du tétrachlorophénol ont été mis en évidence au cours d'une étude par gavage chez le rat pendant 90 jours. Les résultats montrent qu'à la plus forte dose testée (200 mg/kg/jour), le tétrachlorophénol provoque une diminution du poids corporel, des atteintes hépatiques et rénales et des modifications hématologiques et de la biochimie sanguine. Sur la base de cette étude, l'US-Environmental Protection Agency (US-EPA) a déterminé que la dose sans effet est de 25 mg/kg/jour et a dérivé une dose de référence pour l'homme (RfD) de 0,03 mg/kg/jour par voie orale. Les polychlorophénoxyphénols sont des composés ayant généralement une action antibactérienne (HSDB, 2004).

Les dioxines : polychloro-dibenzo dioxines (PCDD) et les furanes : polychloro-dibenzo furanes (PCDF), sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés polysubstitués regroupant une série de congénères. Les PCDD regroupent 75 molécules différentes dont la 2,3,7,8-Tétra-Chloro-Dibenzo *para*-Dioxine (TCDD) et les PCDF sont au nombre de 135. Parmi les nombreux congénères de dioxines et furanes, seuls les congénères considérés comme les plus toxiques et les plus présents dans l'environnement sont régulièrement dosés : 7 PCDD et 10 PCDF. Ces congénères ont été retenus par l'OMS pour leur attribuer des facteurs d'équivalence toxique permettant d'estimer la quantité de dioxines et furanes avec une métrique unique [OMS, 1998].

Les effets les plus pertinents en terme de risque pour l'homme sont les effets sur la reproduction et le développement et les effets immunologiques observés chez les petits de rattes exposées à la 2,3,7,8-TCDD. Un certain nombre d'observations rapportées par des études épidémiologiques (même si celles-ci restent encore discutées) sur l'augmentation du nombre de certains cancers chez des personnes exposées, ainsi que l'activité cancérigène observée chez l'animal, sont à l'origine du classement de la 2,3,7,8 TCDD en tant que "cancérigène pour l'homme" (groupe 1) par le Centre International de Recherche sur le Cancer en 1997 [IARC, 1997].

En 2001, l'OMS a fixé une dose mensuelle tolérable provisoire (DMTP) pour les PCDD/F (et les PCB-DL) à 70 pg TEQ<sub>OMS</sub>/kg p.c./mois (soit 2,3 pg TEQ<sub>OMS</sub>/kg p.c./j).

#### 3.4.1.3 Composés caractérisés dans la littérature comme étant issus du traitement thermique du bois

Comme indiqué dans le Tableau 8, une trentaine de substances produites lors des traitements thermiques du bois ont été recensées.

Cette liste n'est pas exhaustive, car les conditions de chauffe du bois sont mal documentées. Ainsi, alors que l'OIV<sup>10</sup> précise qu'il ne doit pas y avoir combustion et que le bois ne doit pas être charbonneux, la chauffe forte est caractérisée par la carbonisation du bois à plus de 250 °C (cf. paragraphe 2.2.3).

La recherche bibliographique globale ne montre pas de résultats spécifiques au chauffage du bois de chêne. Par contre, Simoneit *et al.* (2000) ont analysé les fumées d'un feu de pin et ont caractérisé 34 hydrocarbures

<sup>10</sup> Commission 2 Œnologie, sous-Commission « Méthodes d'analyses et d'appréciation des vins », fiche Codex du 23-26 mars 2004

aliphatiques, 39 hydrocarbures aromatiques (dont du benzo[a]pyrène), 32 acides carboxyliques, 8 cétones, 20 alcools, 5 phénols et 4 monosaccharides.

Parmi ces substances, une attention particulière doit être portée sur les hydrocarbures aromatiques dont certains sont classés comme cancérogènes. Un certain nombre d'HAP, pris individuellement ou en mélange complexe, se sont montrés cancérogènes chez l'animal de laboratoire, génotoxiques et mutagènes dans des essais *in vitro* et *in vivo*. Dès 1983, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC/IARC) avait évalué le potentiel cancérogène de 33 HAP et en avait classé 12 en groupe 2A<sup>11</sup> ou 2B<sup>12</sup> et 8 en groupe 3<sup>13</sup> (IARC 1983). En 1998, l'IPCS a repris toutes les études disponibles et a identifié 8 HAP pour lesquels le potentiel cancérogène peut être fortement suspecté. En 2001, le CSTEE a repris ces études et les a actualisées confirmant les conclusions précédentes. Enfin, en 2005, le JECFA a évalué le risque lié à la présence de HAP dans les aliments.

**Tableau 12 : Liste de HAP classés selon le CIRC (1983)**

HAP	Classement CIRC <sup>(8)</sup>
anthracène	3
benzo(a)anthracène	2A
benzo(b)fluoranthène	2B
benzo(j)fluoranthène	2B
benzo(k)fluoranthène	2B
benzo(g,h,i)pérylène	3
<b>benzo(a)pyrène</b>	<b>2A</b>
chrysène	3
dibenzo(a,h)anthracène	2A
fluoranthène	3
fluorène	3
indéno(1,2,3,-c,d)pyrène	2B
phénanthrène	3
pyrène	3

### 3.4.2 Caractérisation du danger d'extrait de bois

Comme précédemment indiqué, compte tenu (1) du nombre très important de substances susceptibles de migrer vers le vin et les boissons alcoolisées, et (2) du fait que la nature et la quantité de ces substances sont fonction de l'essence et du traitement appliqué, il ressort, qu'en première intention, une approche de type mélange de substances<sup>14</sup> permettrait de caractériser le danger. En effet, une telle approche tiendrait compte des interactions toxicologiques (additivité, synergie, antagonismes, etc.).

Nous retenons ici un résultat de cette recherche bibliographique qui porte notamment sur le bois de chêne. Zhou *et al.* (1995) ont évalué les effets génotoxiques d'un extrait alcoolique de poussière de chêne (à leur connaissance non traité par des pesticides) par mesure des aberrations chromosomiques sur cellules pulmonaires embryonnaires humaines en culture (souche MRC-5). Cette étude a été menée avec ou sans activation métabolique. 50 g de poussière de bois de chêne ont été extraits par 500 ml d'éthanol pendant 30 mn. Les résultats collectés ne montrent aucun effet clastogène en présence de S9. *A contrario*, en l'absence d'activation métabolique, l'extrait alcoolique induit une augmentation dose-dépendante des cassures. Les auteurs concluent à la présence de substances génotoxiques dans les poussières de chêne.

<sup>11</sup> Groupe **2A** : L'agent (le mélange) est probablement cancérogène pour l'Homme. Les circonstances d'exposition donnent lieu à des expositions qui sont probablement cancérogènes pour l'Homme.

<sup>12</sup> Groupe **2B** : L'agent (le mélange) est peut-être cancérogène pour l'Homme. Les circonstances d'exposition donnent lieu à des expositions qui sont peut-être cancérogènes pour l'Homme.

<sup>13</sup> Groupe **3** : L'agent (le mélange, les circonstances d'exposition) ne peut être classé quant à sa cancérogénicité pour l'Homme.

<sup>14</sup> Une approche de type mélange correspond à une évaluation globale d'un mélange de substance identifiées ou non par opposition à une évaluation spécifique substance par substance.

### 3.4.3 Conclusion et perspectives en terme d'évaluation des risques

Ce travail a permis de collecter des données sur les composés susceptibles d'être extraits à partir des matériaux en chêne utilisés en élevage du vin ou des alcools et d'inventorier certaines substances présentes en raison d'un traitement chimique du bois ou produites au cours de procédés thermiques liés à la fabrication des tonneaux et des copeaux. Dans des études qui ne sont pas dédiées au bois à usage œnologique (paragraphe 3.2.2.2 et 3.2.2.3), nous avons recensé d'autres composés susceptibles d'être présents dans des bois traités thermiquement. Parmi ces composés, certains sont toxiques ou même cancérigènes (pour mémoire, il peut être suspecté la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, de dioxines, de furanes, et de certains chlorophénols).

Des études analytiques semblent indispensables pour confirmer voire infirmer ces hypothèses. Le protocole expérimental devra tenir compte des sources de variabilité identifiées, susceptibles d'influencer la nature et la quantité de substances susceptibles de migrer :

- origines géographiques de production du bois,
- variabilité au sein d'une même population,
- conditions des traitements thermiques...

Si des molécules dangereuses citées dans le paragraphe 3.4 étaient détectées, une caractérisation spécifique des risques devrait être envisagée au regard de leur teneur, de leur exposition et des valeurs toxicologiques de référence. Une telle évaluation pourrait conduire à la fixation de valeurs limites des substances dangereuses dans les bois destinés à entrer au contact des vins et boissons alcoolisées.

Comme nous l'avons montré dans ce chapitre, seule une publication a pu être collectée sur les effets d'extraits de bois n'ayant subi aucun traitement par des pesticides. Cette étude montre que les extraits sont génotoxiques. Au regard de notre problématique bois et vins, le travail de Zhou *et al.* (1995) indique un tel potentiel pour des extraits alcooliques de poussières de chêne. Le faible nombre d'études disponibles est en soi préoccupant.

## 4 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

---

L'assemblée générale de l'OIV a examiné le projet de résolution sur les morceaux de bois de chêne en 2005 et a émis une nouvelle résolution (résolution OENO 3/2005, Annexe 3) très nettement simplifiée par rapport à la version de 2002 à l'origine de cette saisine. Dans ce document, il est précisé que « les morceaux de bois ne doivent pas libérer de substances dans des concentrations qui pourraient induire d'éventuels risques pour la santé » et il est clairement recommandé que des « travaux d'évaluation des risques relatifs aux contaminants soient développés d'ici 2007 en vue de la fixation d'éventuelles limites ». Ces recommandations sont confortées par les conclusions de l'étude de l'Afssa. Toutefois, l'Afssa estime que d'autres aspects doivent être développés avant que les copeaux de chêne ne soient autorisés pour le contact alimentaire. Ces aspects sont développés ci-dessous.

### 4.1 MATIÈRE PREMIÈRE ET PROCÉDÉS

***Recommandations** : Un contrôle des bois (origine, espèce, qualité) et de leur traçabilité est nécessaire pour une utilisation sous forme de fûts ou de copeaux.*

*Dans le cas des fûts, un complément au guide des bonnes pratiques de fabrication des fûts de tradition française intégrant un volet « migration des composés présents dans le bois au contact du vin » serait souhaitable ciblant notamment les composés liés aux traitements des bois (cf. 4.3). Dans le cas des copeaux, l'élaboration d'un guide des bonnes pratiques de fabrication des copeaux intégrant également ce volet est nécessaire. Des moyens de maîtriser le chauffage (instrumentation du procédé) devraient être mis en place.*

### 4.2 MIGRANTS NATURELS DU BOIS DE CHÊNE

Le bois employé pour la fabrication de fûts et copeaux de bois peut être considéré comme un matériau actif et traditionnel. Ce rapport met en évidence une grande variabilité de concentration et de nature des composés présents dans le bois de chêne en fonction de l'origine et de l'espèce du bois. Dans la littérature analysée, les molécules peu perçues au niveau organoleptique car insipides mais parfois en concentrations notables n'ont été étudiées ni du point de vue physico-chimique (migration) ni du point de vue toxicologique. Par ailleurs, dans la plupart des travaux de caractérisation des bois, seules des analyses qualitatives des migrants potentiels vers le vin ou un simulant alcoolique sont disponibles. Les données quantitatives exploitables font défaut.

***Recommandations** : L'Afssa recommande que soient réalisées à court terme des analyses qualitatives et quantitatives aussi exhaustives que possible des composés issus du bois de chêne (fûts et copeaux) pour caractériser le risque sanitaire (ou l'absence de risque) lié à l'utilisation des bois en complément des aspects technologiques et organoleptiques.*

### 4.3 MIGRANTS LIÉS AUX TRAITEMENTS DU BOIS DE CHÊNE (FÛTS ET COPEAUX)

Les **traitements antifongiques** (accidentels mais constatés sur le marché) peuvent être source de contaminants résiduels dans le bois ; les traitements thermiques dégradent les macromolécules du bois et l'enrichissent en composés néoformés de faible masse moléculaire.

***Recommandations** : Afin de maîtriser tout risque lié aux substances issues des traitements antifongiques (PCP, etc.), le contrôle par dosage systématique de ces substances dans le bois destiné à entrer en contact avec des vins et boissons alcoolisées avant utilisation (selon une hiérarchisation à déterminer) est recommandé. Des limites d'acceptabilité sont à envisager en se fondant notamment sur la toxicologie de ces substances. L'OIV et la Fédération Française de Tonnellerie travaillent en ce sens. Les lots de bois contaminés par des substances interdites ou de toxicité reconnue devraient être écartés de la filière vinicole.*

Concernant le **traitement thermique** des bois, il est démontré dans la littérature que des molécules issues à la fois du bois et de son traitement thermique sont largement retrouvées dans les vins. L'objectif industriel est l'aromatization des vins et des alcools. Cependant, il est vraisemblable que lors de l'élevage en fût ou au contact de copeaux, beaucoup d'autres molécules migrent dans le vin. La méconnaissance des molécules présentes (composés néoformés) et de leurs cinétiques de formation en fonction des conditions de

traitement thermique soulève des interrogations quant à la garantie de la sécurité du consommateur. L'effet du traitement thermique est donc mal connu et les documents disponibles ne permettent pas de conclure à une maîtrise des procédés au regard des molécules sensibles sur le plan sanitaire. Le risque sanitaire semble insuffisamment caractérisé. Par conséquent, il est nécessaire de mettre en œuvre des moyens analytiques pour mieux connaître les molécules ingérées par le consommateur.

***Recommandations** : Des barèmes de traitement thermique maximum (couple temps/température ; température maximale...) devraient être définis sur la base d'analyses de l'impact de ces barèmes sur la formation de composés néoformés.*

*Les techniques de chauffe devraient être évaluées et validées au regard de la formation potentielle de composés néoformés. Des doses maximales de composés potentiellement toxiques tels que Hydrocarbures Aromatique Polycycliques (HAP) ou dioxines devraient être définies dans les bois traités.*

#### 4.4 MORCEAUX OU COPEAUX DE BOIS

Les travaux récents de l'OIV concernant les copeaux dans les vins montrent que ce procédé ne peut pas être considéré comme traditionnel, contrairement aux fûts. Un comportement différent de celui du fût traditionnel est mis en évidence dans la littérature. En effet, l'utilisation de copeaux accélère les migrations et conduit à une extraction très rapide (quelques jours) de la quasi totalité des molécules libérables du bois. La surface spécifique, liée à la taille des copeaux, la dégradation de structure et l'extraction massive des composés du bois nécessiteraient de s'assurer de l'absence de conséquence en terme sanitaire. En outre, aucune mention n'apparaît dans la littérature quant à la formation de composés liés au chauffage des copeaux.

***Recommandations** : Les études recommandées au point 4.1 et 4.2 devront tenir compte des spécificités liées aux copeaux de bois notamment de leurs tailles et de leurs structures.*

*Une attention toute particulière doit être portée à l'emploi des copeaux de bois en raison de la fonction technologique attendue (aromatisation) et des traitements thermiques, notamment aux fortes températures de chauffe (méconnaissance des traitements thermiques appliqués, nature et concentration des substances présentes dans le bois traités, cinétique d'extraction des composés).*

*Pour ces produits, il est indispensable de s'assurer, avant tout usage industriel, que le procédé d'aromatisation par trempage de copeaux de bois **soit apte au contact alimentaire** dans le cadre si nécessaire d'une demande d'autorisation spécifique.*

#### 4.5 LES SPIRITUEUX

L'usage du bois est peu abordé dans ce rapport. Comme cela a été souligné lors de la consultation de la Profession, d'une part l'élevage sous bois est obligatoire pour le vieillissement des eaux-de-vie (Cognac, Armagnac, Calvados, etc.) ce qui entraîne une utilisation importante de ce matériau, et d'autre part, le titre alcoolique, le temps de contact et les conditions de chauffe qui pourraient aller jusqu'à la carbonisation sont de nature à créer des spécificités différentes de celles des vins. Outre ces différences avec les vins, des pratiques comme le boisage (infusion de copeaux dans de l'eau) sont également spécifiques de certains spiritueux.

***Recommandations** : Il apparaît indispensable de caractériser ces spécificités afin que ces usages garantissent l'aptitude au contact alimentaire.*

#### 4.6 RECOMMANDATIONS POUR L'ÉVALUATION DU RISQUE

L'Afssa recommande la réalisation d'une évaluation précise des risques associés à l'utilisation de copeaux et aux traitements thermiques intenses du bois.

Il importe que les pratiques de fabrication des fûts et copeaux soient clairement définies. En particulier, il convient de faire la distinction entre les pratiques traditionnelles et d'autres plus récentes faisant appel à de nouvelles technologies (essences de bois autres que le chêne, utilisation de colle, copeaux).

Les substances qui devraient être évaluées en priorité sont celles qui migrent dans le vin et non pas l'ensemble des substances présentes dans le bois.

A partir de travaux analytiques et toxicologiques, une évaluation des risques pourrait être réalisée en trois étapes :

- *Une caractérisation chimique complète et exhaustive des substances extraites ou migrantes du bois vers les vins et alcools.* Des méthodes d'évaluation des migrations sont à envisager. Il serait judicieux qu'elles reposent sur des conditions d'utilisation réelles de maturation (temps, température, degré d'alcool, pH). La question du degré alcoolique du simulant restant à préciser : par exemple, 12 % pour les vins, vrai degré d'alcool pour les 'eaux-de-vie', avec éventuellement des facteurs de correction.
- *Une étude des produits formés dans le bois à plusieurs températures,* inférieures et supérieures à la température d'obtention des bois à usage œnologique. Cette étude serait réalisée par extraction alcoolique et analyse chromatographique, en se focalisant sur les pics augmentant avec la température.
- *Au vu des résultats précédents, une évaluation toxicologique* (une priorité sera donnée aux essais de génotoxicité). En effet, le faible nombre d'études publiées pose un problème de non connaissance des risques toxicologiques posés par toutes les molécules migrantes (natives du bois, ajoutées, néoformées).

Idéalement, cette évaluation devrait être réalisée pour chaque production ou selon un scénario du pire des cas.

La problématique « bois au contact des boissons alcoolisées » pourrait être un cas d'application de l'évaluation de la toxicité globale des migrants.

## **5 SUITE À DONNER À CETTE ÉVALUATION**

---

L'Afssa souhaite, au décours de cet état des lieux, que l'ensemble des organisations professionnelles concernées et les autorités sanitaires <sup>15</sup> puissent apporter des données complémentaires afin de pouvoir mener à terme l'évaluation du risque engagée et de pouvoir statuer sur les risques éventuels liés à l'usage des copeaux de bois et des bois traités.

---

<sup>15</sup> Note d'information DGCCRF n°2006-58

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- AMON J.M., VANDEPEER J.M. & SIMPSON R.F., (1989). Compounds responsible for cork taint in wine. The Australian wine research Institute, *Australian & New Zealand Wine Industry Journal*, 4 : 62-69.
- ANONYMOUS., (2001). Final report on the safety assessment of *juniperus communis* extract, *juniperus oxycedrus* extract, *juniperus oxycedrus* tar, *juniperus phoenicea* extract, and *juniperus virginiana* extract. *International Journal of Toxicology*, 20 (Suppl 2) : 41-56.
- ARAPITSAS P., ANTONOPOULOS A., STEPHANOU E. & DOURTOGLOU VG., (2004). Artificial aging of wine using oak chips. *Food Chemistry*, In Press.
- ATLAS E., SULLIVAN K. & GIAM C. S., (1986). Widespread occurrence of polyhalogenated aromatic ethers in the marine atmosphere. *Atmospheric environment*, 20 ( 6) : 1217-1220.
- BAYONOVE C. & LEROY F., (1993). Etude d'une méthode de dosage des chlorophénols dans les vins et les bouchons dans "Il sughero in enologia", Atti del 5<sup>ème</sup> simposio internazionale sul vino, Istituto di enologia Università cattolica del sacro cuore. PIACENZA, *Chiriotti editori Pinerolo* : 92-99.
- BRUGEL P., (1981). Dosage du pentachlorophénol dans les gélatines alimentaires, *Annales de falsification de l'expertise chimique*, 74 (794) : 61-65.
- BUSER H-R, ZANIER C. & TANNER H., (1982). Identification of 2,4,6 trichloroanisole as a potent compound causing cork taint in wine. *Journal of agricultural and food chemistry*, 30 : 359-362.
- CANAS S., LEANDRO M.C., SPRANGER M.I. & BELCHIOR A.P., (1999). Low molecular weight organic compounds of chestnut nuts wood (*Castanea sativa* L.) and corresponding aged brandies. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47 (12) : 5023-5030.
- CANTRAGREL R., SNAKKERS G., NEPVEU G. & KELLER R., (2003). Quelques caractéristiques des merrains en fin de maturation en Charentes – Variabilité rencontrée, différences entre tonnelleries, corrélation entre caractéristiques. *Revue des Œnologues*, 84 : 7-11.
- CHATONNET P., (2003). Maîtrise de l'interaction entre vins et bois par l'appréciation du potentiel œnologique du bois de chêne, application à la sélection et au contrôle des merrains. Séguin Moreau France, Rencontres scientifiques 20 ans de recherche pour le vin « Le vin et le bois » : 6-20 ; <http://www.seguin-moreau.fr/>.
- COMMISSION des COMMUNAUTÉS EUROPEENNES, Directive 91/173/CEE du Conseil du 21 mars 1991, portant neuvième modification de la directive 76/769/CEE concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des Etats membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses. *Journal officiel des Communautés européennes*, L 85 du 5/4/1991, p. 34-36.
- COMMISSION des COMMUNAUTÉS EUROPEENNES, Directive 91/414/CEE du Conseil du 15 juillet 1991, concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques. *Journal officiel des Communautés européennes*, L 230 du 19/8/1991, p. 1.
- COMMISSION des COMMUNAUTÉS EUROPEENNES, Note de consultation sur la prochaine révision de la politique communautaire en ce qui concerne le pentachlorophénol (PCP). *Journal officiel des Communautés européennes*, C 315 du 12/11/1994, p. 4.
- COMMISSION des COMMUNAUTÉS EUROPEENNES, Décision de la Commission du 14 septembre 1994 relative à l'interdiction du pentachlorophénol (PCP) notifiée par l'Allemagne. *Journal officiel des Communautés européenne*, L 316 du 09/12/1994, p. 43-48.
- COMMISSION des COMMUNAUTÉS EUROPEENNES, (1997a). Règlement CE n° 258/97 du parlement européen et du conseil du 27 janvier 1997 relatif aux nouveaux aliments et nouveaux ingrédients alimentaires. *Journal officiel des Communautés européennes*, L 43 du 14/2/1997, p. 1-6.
- COMMISSION des COMMUNAUTÉS EUROPEENNES, (1997a) Recommandation 97/168/CE concernant les aspects scientifiques relatifs à la présentation des informations requises pour étayer des demandes d'autorisation de mise sur le marché de nouveaux aliments et de nouveaux ingrédients alimentaires. *Journal officiel des Communautés européennes*, L 253 du 16/09/1997, p. 1-36.
- COMITÉ DE LA PRÉVENTION ET DE LA PRÉCAUTION, (2004). Les incinérateurs d'ordures ménagères : quels risques ? quelles politiques ? Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, 54 p.
- COLLET S., (2000). Facteurs d'émission, Emissions de dioxines, de furanes et d'autres polluants liées à la combustion de bois naturels et adjuvantés. Rapport de l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, INERIS - DRC-n°00/60-MAPA-SCo-25420, 69 p.

- CUARTERO M., GAHERY R., VAN DOORN M., L'HER E. & DECLERCQ B., (1993). Détermination du pentachlorophénol dans les cuirs par chromatographie liquide avec détection électrochimique et par chromatographie gazeuse -spectrométrie de masse. *Annales de falsification de l'expertise chimique*, 86 (923) : 379-386.
- CUTZACH-BILLARD I., (1999). Etude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés au cours de leur élevage et de leur vieillissement, son origine, sa formation. Thèse de Doctorat, Œnologie-Ampélogie, Université de Bordeaux 2, 144 p.
- DIETZ F. & TRAUD J., (1978). Odor and taste threshold concentrations of phenolic compounds. *GWF Wasser Abwasser*, 119 : 318-332.
- DOUSSOT F., PARDON P., DEDIER J. & DE JESO B., (2000). Individual, species and geographic origin influence on cooperage oak extractable content (*Quercus robur* Liebl. and *Quercus petraea* Liebl.). *Analisis-Imprime*, 28 (10) : 960-965.
- DUBOIS P., (1994). Les arômes des vins et leurs défauts troisième partie. *Revue française d'œnologie*, N° 146 : 39-50.
- FERNANDEZ DE SIMON B., HERNANDEZ T., CADAHIA E., DUENAS M. & ESTRELLA I., (2002). Phenolic compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and American oak wood. *European Food research and Technology*, 216 (2) : 150-156.
- GALLUCCI E. ET TILLEMENT O., (2002). Matériau bois et contact alimentaire : état des connaissances scientifiques. Rapport du ministère de l'agriculture et de la pêche, 53 p.
- GARCIA-BERRO MONTILLA J., MOUREY M., TORRES MACZASSEK M. & BOBET R., (2003). Comparaison de deux types de chauffe de barriques de chêne français sur du Chardonnay. *Revue Française d'œnologie*, 202 : 15-19.
- GIBSON S.A. & SUFLITA J.M., (1990). Anaerobic biodegradation of 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid in samples from a methanogenic aquifer : stimulation by short-chain organic acids and alcohols. *Applied and environmental microbiology*, 56 (6) : 1825-1832.
- GIBSON S.A. & SUFLITA J.M., (1993). Role of electron-donating cosubstrates in the anaerobic biotransformation of chlorophenoxyacetates to chlorophenols by a bacterial consortium enriched on phenoxyacetate, Biodegradation. *Kluwer Academic Publishers*, , 4 ; 51-57.
- GIMENEZ MARTINEZ R., LOPEZ GARCIA DE LA SERRANA H., VILLALON MIR M., NAVARRO ALARCON M., OLALLA HERRERA M., CABRERA VIQUE C. & LOPEZ MARTINEZ M.C., (2001). Study of vanillin, syringaldehyde and gallic acid content in oak wood and wine spirit mixtures : influence of heat treatment and chip size. *Journal of Wine Research*, 12 (3) : 175-182.
- GUIDE DES BONNES PRATIQUES HYGIÉNIQUES, (2000). Filières vins. *Editions des Journaux officiels*, 126 p. ; N°5909 ISSN 0767-4538 ISBN 2-11-074822-1.
- GUILLARD AS. & GRONDIN C., (2003). Etude des composés phénoliques de l'arôme des saucisses fumées par micro-extraction en phase solide (SPME). *Bulletin de liaison du CTSCCV*, 13 (5) : 13-17.
- GUILLEN M.D. & MANZANOS M.J., (2001). Some compounds detected for the first time in oak wood extracts by GC/MS. *Sciences des aliments*, 21 : 65-70.
- HANSEN E., (2000). Substance flow analysis for dioxins in Denmark Environmental project 570, *Miljøstyrelsen*, 103 p.
- Hazardous Substances DataBank , (2004).Triclosan, CASRN: 3380-34-5. Number: 7194, Last revision 5/13/2004 (<http://www.toxnet.nlm.nih.gov/>).
- HEISTERKAMP SH & VEEN MP VAN, (1997). Exposure of xenobiotics in food. Example compounds : Butyl benzyl phtalate (BBP), Benzo(a)pyrene and Fluoranthene. RijksInstituut voor Volksgezondheid en Milieu/National Institute for Public Health and the Environment, *RIVM report* no. 604502 002, 45 p. ; <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/604502002.html>.
- INGRAM L.L., MCGINNIS G.D. & GJOVIK L.R., (1986). Studies on the vaporization of pentachlorophenol from treated wood. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 15 : 669-676.
- INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES, (2002). Guide Méthodologique INERIS, Effets sur la Santé liés aux ICPE. Projet Version 3.0, 180 p.
- INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES, (2003). Pentachlorophénol, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Version N°2-1, INERIS-DRC-01-25590-ETSC-API/SD -N°00df299, 33 p.
- INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ, (1997). Pentachlorophénol et sel de sodium. Fiche toxicologique FT 11 : 5 p ; <http://www.inrs.fr/>.
- INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ, (2004). Le point des connaissances sur dioxines et furanes. ED 5024, 4 p. ; <http://www.inrs.fr/>.
- INSTITUT NATIONAL DE LA SANTÉ ET DE LA RECHERCHE MÉDICALE, (2000). Dioxines dans l'environnement, Quels risques pour la santé - Expertise collective. Editions INSERM, Paris, 406 p.

- INSTITUT NATIONAL DE VEILLE Sanitaire, (2000). Guide pour l'analyse du volet sanitaire des études d'impact, 50 p.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, (1983). Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1 : Chemical, Environmental and Experimental Data. Monographs 32, 477 p. ;ISBN 92 832 1532 X.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, (1997). Evaluation of carcinogenic risks to humans, Polychlorinated Dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. Monographs 69, 666 p. ; ISBN 92 832 1269 X.
- ISAACSON KERKVLIT N., BRAUNER J.A. & MATLOCK J.P., (1985). Humoral immunotoxicity of polychlorinated diphenyls ethers, phenoxyphenols, dioxins and furans present as contaminants of technical grade pentachlorophenol. *Toxicology*, 36 : 307-324.
- JENSEN S., ERIKSSON G. & KYLIN H., (1992). Atmospheric pollution by persistent organic compounds : Monitoring with pine needles. *Chemosphere*, 24 (2) : 229-245
- KROYER G., WASHUTTL J., SCHORGMAYER W., STEINER I. & WINKER N., (1982). Modellversuche über die Kontamination von Lebensmitteln mit Bioziden flüchtigen Stoffen aus Holzschutzmitteln. *Lebensmittel Wissenschaft und Technology*, 15 : 111-112.
- LAMPI P., TOLONEN K., VARTIAINEN T. & TUOMISTO J., (1992). Chlorophenols in lake bottom sediments : a retrospective study of drinking water contamination. *Chemosphere*, 24 (12) : 1805-1824.
- LECLERCQ A., (1977). Efficacité fongicide du pentachlorophénol et du tétrachlorophénol dans la protection du bois. *Bulletin des Recherches Agronomiques de Gembloux*, 12 (3) : 215-222
- MAARSE H., (1987). Flavour and authenticity studies at the TNO-CIVO food analysis institute. *Perfumer and Flavourist*, 12 : 45-56.
- MAARSE H. & NIJSSEN L., (1988). Halogenated phenols and chloroanisoles : occurrence, formation and prevention, in Characterization production and application of food flavours. *Rothe M. Edition*, N° 2 : 43-61.
- MAC NEIL J.D., PATTERSON J.R., FESSER A.C. & MARTZ V.K., (1990). Determination of pentachlorophenol in animal tissues : a canadian perspective. *Journal - Association of Official Analytical Chemists*, 73 (6) :838-41.
- MALEYSSON F. & MICHELS S., (1994). Le PCP empoisonne nos fruits, Test Fruits et fongicide. Union Fédérale des Consommateurs - *Que Choisir*, N° 310 : 40-42.
- MASSON G., PUECH JL. & MOUTONET M., (1996). Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bulletin de l'OIV*, 69 : 634-657.
- MONEDERO L., OLALLA M., GIMENEZ R., VILLALON M., LOPEZ H. & LOPEZ MC., (2001). Changes which affect physicochemical parameters of table wines submitted to a technique of accelerated aging in oak wood. *Alimentacion, Equipos y Tecnologia*, 20 (164) : 45-54.
- MONTIEL A., OUVARD J., RIGAL S. & BOUSQUET G., (1987). Formation de composés sapides responsables de goûts de moisi dans les eaux distribuées. *Techniques Sciences Méthodes Génie urbain Génie rural*, N° 2 : 73-83.
- MOUTONET M., RABIER P., PUECH JL., VERETTE E. & BARILLERE JM., (1989). Analysis by HPLC of extractable substances in oak wood : application to a Chardonnay wine. *Sciences des aliments*, 9 : 35-51.
- OFFEN C. & BECKER P., (2002). Collation and review of information on the use of unusual and non-traditional types of wood used as food contact materials. *Food standards Agency A03024/25* ; <http://www.food.gov.uk/science/research/researchinfo/contaminantsresearch/contactmaterials/a03prog/a03projlist>.
- ORGANISATION INTERNATIONALE DE LA VIGNE ET DU VIN, (2001). Elevage en récipients en bois de faible capacité. Résolution N° 8 du 20 novembre 2001 ; [http://news.reseau-concept.net/images/oiv/client/Resolution\\_Oeno\\_FR\\_2001\\_08.pdf](http://news.reseau-concept.net/images/oiv/client/Resolution_Oeno_FR_2001_08.pdf).
- ORGANISATION INTERNATIONALE DE LA VIGNE ET DU VIN, (2001). Utilisation de morceaux de bois de chêne dans l'élaboration des vins, Résolution N° 9 du 20 novembre 2001, OENO 9/2001 ; [http://news.reseau-concept.net/images/oiv/client/Resolution\\_Oeno\\_FR\\_2001\\_09.pdf](http://news.reseau-concept.net/images/oiv/client/Resolution_Oeno_FR_2001_09.pdf).
- ORGANISATION INTERNATIONALE DE LA VIGNE ET DU VIN, (2005). Morceaux de bois de chêne. Résolution N°3 du 20 juillet 2005, OENO 3/2005 ; [http://news.reseau-concept.net/images/oiv/Client/Resolution\\_Oeno\\_FR\\_2005\\_03%20V2.pdf](http://news.reseau-concept.net/images/oiv/Client/Resolution_Oeno_FR_2005_03%20V2.pdf).
- PEREZ-COELLO M.S., SANZ J. & CABEZUDO M.D., (1999). Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. *American -journal of oenology and viticulture*, 50 (2) : 162-165.
- PONTIUS F.W., (1992). A current look at the Federal Drinking Water Regulations. *Journal American water works association*, 84 (3) : 36-50.

- REIGNER B.G., BOIS F.Y. & TOZER T.N., (1993). Pentachlorophenol carcinogenicity : extrapolation of risk from mice to humans. *Human & experimental toxicology*, 12 : 215-225.
- REPUBLIQUE FRANCAISE, Ministère de la solidarité, de la santé et de la protection sociale, Décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles. *Journal officiel de la République Française* du 4 janvier 1989, p. 125-131.
- REPUBLIQUE FRANCAISE, Ministère de l'Environnement, Décret N° 94-647 du 27 juillet 1994 relatif à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi du pentachlorophénol, du cadmium et de leurs composés. *Journal officiel de la République Française* du 28 juillet 1994, p. 10917-10920.
- REPUBLIQUE FRANCAISE, Décret du 19 août 1921 portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 1er août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des falsifications des denrées alimentaires et des produits agricoles, en ce qui concerne les vins, les vins mousseux et les eaux-de-vie. *Journal officiel de la République Française* du 21 août 1921, p. 41-48.
- RIGAUD J., ISSANCHOU S., SARRIS J. & LANGLOIS D., (1984). Effect of volatiles originated from cork on cork taint of wine. *Science des aliments*, 4 : 81-93.
- ROSNER G., (1987). Gesundheitsgefährdung durch PCP und PCP-spezifische Dioxine. *Staub Reinhaltung der Luft Band*, 47 : 198-203.
- RUCKDESCHEL G. & RENNER G., (1986). Effects of pentachlorophenol and some of its known and possible metabolites on fungi. *Applied and Environmental Microbiology*, 51 , (6) : 1370-1372.
- SALAGOITY-AUGUSTE MH., TRICARD C. & SUDRAUD P., (1987). Dosage simultané des aldéhydes aromatiques et des coumarines par chromatographie liquide haute performance : Application aux vins et eaux-de-vie vieillis en fut de chêne. *Journal of Chromatography A*, 392 : 379-387.
- SARNI F., MOUTONET B., PUECH J.L. & RAPIER P., (1990). Effect of heat treatment of oak wood extractable compounds. *Holzforschung*, 44 : 461-466.
- SCIENTIFIC COMMITTEE FOR TOXICITY, ECOTOXICITY AND THE ENVIRONMENT, (2001). Opinion on : Position paper on ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons 1011 (PAH). Version 4, February 2001, Opinion expressed at the 24th CSTEE plenary meeting, Brussels, 12 June 2001 ; [http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out108\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/food/fs/sc/sct/out108_en.html).
- SIMONEIT B.R.T., ROGGE W.F., LANG Q. & JAFFE R., (2000). Molecular characterization of smoke from campfire burning of pine wood (*Pinus eliottii*). *Chemosphere : global change science*, 2 : 107-122.
- SPONHOLZ WR. & MUNO M., (1993). Corkiness-a microbiological problem ? In "Il sughero in enologia", Atti del 5<sup>e</sup> simposio internazionale sul vino, Istituto di enologia Università cattolica del sacro cuore. PIACENZA, *Chiriotti editori Pinerolo* : 100-106.
- SUFLITA J.M. & MILLER G.D., (1985). Microbial metabolism of chlorophenolic compounds in ground water aquifers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 4 : 751-758.
- TINDALE C.R., WHITFIELD F.B., LEVINGSTON S.D. & LY NGUYEN T.H., (1989). Fungi isolated from packaging materials : their role in the production of 2,4,6 trichloroanisole. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 49 : 437-447.
- US-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (2000). Dioxin Reassessment Science NAS Review Draft, Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin (TCDD) and Related Compounds, Part I : Estimating Exposure to Dioxin-Like Compounds, Volume 2 : Sources of Dioxin-Like Compounds in the United States, Chapter 2 : Mechanisms of formation of dioxin-like compounds during combustion of organic materials. Exposure Assessment and Risk Characterization Group, National Center for Environmental Assessment - Washington Office. Office of Research and Development, Washington DC, EPA/600/P-00/001Bb, Draft Final Report, 600 p. ; <http://www.epa.gov/ncea/pdfs/dioxin/part1/volume2/chap2.pdf>.
- US-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM, (2002). 2,3,4,6-Tetrachlorophenol-CASRN: 58-90-2. <http://www.epa.gov/IRIS/subst/0108.htm>.
- US-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (2004). Dioxin : Summary of the Dioxin Reassessment Science. NAS Review Draft, Information Sheet 1, 2 p ; <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recorddisplay.cfm?deid=87843>.
- US-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, (2004). Dioxin : Scientific Highlights from Dioxin Reassessment. NAS Review Draft, Information Sheet 2, 6 p. ; <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recorddisplay.cfm?deid=87843>.
- US-NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, (2000). Toxicology and carcinogenesis studies of Naphthalene (CAS No. 91-20-3) in F 344-N rats (inhalation studies). NTP Technical Report 500, National Institutes of Health 01-4434, Triangle Park, NC: U.S, Department of Health and Human Services, Public Health Service ; <http://ntp-server.niehs.nih.gov/index.cfm?objectid=070B11C5-E886-F5B8-EF6D941ABEAC489D>.

- WORLD HEALTH ORGANISATION/FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATION, (2005). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 64<sup>th</sup> meeting of the Joint Expert Committee on Food Additives, 8-17 February 2005.
- WORLD HEALTH ORGANISATION, (1987). Principles for the safety assessment of food additives and contaminants in food. International programme on chemical safety, *Environmental Health Criteria 70*, World Health Organisation, Geneva, Switzerland ; <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc70.htm>.
- WORLD HEALTH ORGANISATION, (1998). Polycyclic aromatic hydrocarbons, selected non-heterocyclic, International programme on chemical safety. *Environmental Health Criteria 202*, World Health Organisation, Geneva, Switzerland ; <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>.
- WORLD HEALTH ORGANISATION European Centre for Environment and Health International Programme, (1999). Assessment of the health risk of dioxins ; re-evaluation of the tolerable daily intake (TDI). Executive Summary, 25-29 may 1998, World Health Organisation, Geneva, Switzerland ; [www.who.int/entity/ipcs/publications/en/exe-sum-final.pdf](http://www.who.int/entity/ipcs/publications/en/exe-sum-final.pdf)
- WONG A.S. & CROSBY D.G., (1981). Photodecomposition of pentachlorophenol in water. *Journal of agricultural and food chemistry*, 29 (1) : 125-130.
- ZHOU ZC., NORPOTH KH. & NELSON E., (1995). Genotoxicity of wood dust in a human embryonic lung cell line. *Archives of Toxicology*, 70 (1) : 57-60.

# ANNEXES

---

## ANNEXE 1 : RÉSOLUTION SUR L'EMPLOI DES COPEAUX DE CHÊNE (OENO 9/2001)



RESOLUTION OENO 9/2001

UTILISATION DE MORCEAUX DE BOIS DE CHENE DANS L'ELABORATION DES VINS

L'ASSEMBLEE GENERALE,

ayant pris connaissance des travaux du groupe d'experts « Code international des pratiques œnologiques »,

DECIDE :

sur proposition de la Commission II « Œnologie », d'introduire dans la Partie II dudit « Code international » les pratiques et traitements œnologiques suivants :

PARTIE II

Chapitre 3: Vins

**Utilisation de morceaux de bois de chêne dans l'élaboration des vins**

*Définition:*

Utilisation de morceaux de bois de chêne dans l'élaboration des vins

*Objectif:*

Transmettre au vin certains constituants issus du bois de chêne.

*Prescriptions :*

- a) Les morceaux de bois (provenant des espèces du *Quercus*) devront être de taille appropriée,
- b) Les morceaux de bois de chêne peuvent être grillés ou brûlés mais non carbonisés, y compris en surface,
- c) La quantité de morceaux de bois de chêne pouvant être ajoutée au vin est laissée à la discrétion du vinificateur,
- d) Les morceaux de bois de chêne devront répondre aux prescriptions du Codex œnologique international.

*Recommandation de l'O.I.V.*

Admis.

« Déclaration de l'Assemblée générale :

*L'Assemblée générale demande qu'au plus tard pour sa réunion de 2003 :*

- La fiche du Codex œnologique international relative aux prescriptions auxquelles devront répondre les morceaux de bois de chêne soit établie,
- et que la Commission III « Economie vitivinicole » soit en mesure de proposer les modalités d'information du consommateur pour les vins concernés. »

*Exemplaire certifié conforme  
Paris, le 20 novembre 2001  
Le Directeur Général de l'OIV  
Secrétaire de l'Assemblée Générale*

1/1

*Georges DUTRUC-ROSSET*

ANNEXE 2 : PROJET DE RÉSOLUTION SUR L'EMPLOI DES COPEAUX DE CHÊNE (OIV 2002) –  
DOCUMENT NON ADOPTÉ PAR L'OIV

AVANT-PROJET DE RESOLUTION OENO/SCMA/02/237/Et. 3

MORCEAUX DE BOIS DE CHENE

L'ASSEMBLEE GENERALE,

Vu l'article 2 paragraphe 2 iv de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'organisation internationale de la vigne et du vin

Sur proposition de la Sous-Commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins,

DECIDE de compléter le Codex œnologique international par la monographie suivante

**MORCEAUX DE BOIS DE CHENE**

**1. OBJET, ORIGINE ET DOMAINE  
D'APPLICATION**

Morceaux de bois de chêne utilisés pour l'élaboration des vins et pour transmettre au vin certains constituants issus du bois dans les conditions fixées par la réglementation.

Les morceaux de bois doivent provenir exclusivement des espèces du *Quercus*

Ils peuvent être naturels c'est à dire non chauffés ou bien être éventuellement chauffés de manière qualifiée de légère, moyenne ou forte mais ils ne doivent pas avoir subi de combustion y compris en surface, ne pas être charbonneux, friables au toucher.

Ils ne doivent pas être additionnés d'un quelconque produit destiné à augmenter leur pouvoir aromatisant naturel ou leurs composés phénoliques extractibles.

Ils ne doivent pas avoir subi de traitements chimique, enzymatique ou physique autres que le chauffage.

**2. ETIQUETAGE**

L'étiquette doit mentionner l'origine de la ou des espèces botaniques de chêne et l'intensité du chauffage éventuel, les conditions de conservation et les consignes de sécurité

**3. DIMENSIONS.**

Les dimensions de ces particules doivent être telles qu'au moins 95 % en poids soit retenues par le tamis dont les mailles sont de 2 mm (soit 9 mesh). L'épaisseur de ces morceaux de bois (la plus petite dimension) doit être statistiquement supérieure à 1 mm (au seuil de 95 %).

#### **4. PURETE**

Les morceaux de bois doivent contenir moins de : (voir annexe explicative)

##### **Benzo[a]pyrène**

Procéder au dosage selon la méthode décrite au Chapitre II du Codex/du Recueil  
La teneur en benzo[a]pyrène doit être inférieure ou égale à 7 ng/g

##### **Hydrocarbures polycycliques**

Procéder au dosage des hydrocarbures polycycliques suivant : benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène et dibenzo(a,h)anthracène. Chaque hydrocarbure est dosé individuellement selon la méthode décrite au Chapitre II du Codex/du Recueil.  
la somme de leur concentration doit être inférieure à 50 ng/g.

##### **2,4,6-trichloroanisole**

Procéder au dosage selon la méthode décrite au Chapitre II du Codex/du Recueil  
La teneur en 2,4,6-trichloroanisole doit être inférieure à 0,4 ng/g

##### **2,3,4,6-tétrachloroanisole**

Procéder au dosage selon la méthode décrite au Chapitre II du Codex/du Recueil  
La teneur en 2,3,4,6-tétrachloroanisole doit être inférieure à 1 ng/g

##### **Pentachloroanisole**

Procéder au dosage selon la méthode décrite au Chapitre II du Codex/du Recueil  
La teneur en pentachloroanisole doit être inférieure à 100 ng/g

##### **2,4,6-de trichlorophénol**

Procéder au dosage selon la méthode décrite au Chapitre II du Codex/du Recueil  
La teneur en 2,4,6- trichlorophénol doit être inférieure à 4 ng/g

##### **2,3,4,6-tétrachlorophénol**

Procéder au dosage selon la méthode décrite au Chapitre II du Codex/du Recueil  
La teneur en 2,3,4,6-tétrachlorophénol doit être inférieure à 20 ng/g

##### **pentachlorophénol**

Procéder au dosage selon la méthode décrite au Chapitre II du Codex/du Recueil  
La teneur en pentachlorophénol doit être inférieure à 100 ng/g

Toutefois, la détermination des polychloroanisoles et des polychlorophénols ne sera effectuée que si une solution hydroalcoolique à 12 % vol dans laquelle ont macéré des morceaux de chêne à raison de 10 g/l pendant 2 heures, présente une odeur de moisi.

#### **5. ESSAIS**

##### **5.1 préparation des cendres**

dans une capsule de silice de 70 mm de diamètre, incinérer 2 g de morceaux de bois de chêne au four à moufle à 600-650 °c jusqu'à l'obtention de cendre blanches.

##### **5.2 Préparation de la solution pour essais**

Après la pesée, dissoudre les cendres dans 2 ml d'acide chlorhydrique concentré (R) et 10 ml d'eau. Chauffer pour activer la dissolution et ajouter de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un volume de 50 ml.

### 5.3 Fer

10 ml de la solution préparée pour essais (5.2) sont additionnés de 1 ml d'acide chlorhydrique concentré(R), d'une goutte de permanganate de Potassium à 1 p.100 (R) et de 2 ml de thiocyanate de potassium à 5 p. 100 (R).

Si une coloration rouge apparaît elle doit être inférieure à celle d'un témoin préparé avec 4,2 ml de solution de fer(III) à 0, 010 g/l, 5,8 ml d'eau et les mêmes volumes d'acide chlorhydrique concentré(R) et de thiocyanate de potassium à 5 p.100 La teneur en fer doit être inférieure à 100 mg/kg.

Il est également possible de procéder au dosage du fer par photométrie d'absorption atomique (voir méthode figurant au chapitre II du Codex œnologique international)

### 5.4 Arsenic

Doser l'arsenic dans la solution pour essais selon la méthode figurant au chapitre II du Codex œnologique international. La teneur en arsenic doit être inférieure à 2 mg/kg.

### 5.5 Plomb

Doser le plomb dans la solution pour essais selon la méthode figurant au chapitre II du Codex œnologique international. La teneur en plomb doit être inférieure à 5 mg/kg.

### 5.6 Mercure

Doser le mercure selon la méthode figurant au chapitre II du Codex œnologique international. La teneur en mercure doit être inférieure à 1 mg/kg

### 5.7 Cadmium

Doser le cadmium dans la solution pour essais selon la méthode figurant au chapitre II du Codex œnologique international. La teneur en cadmium doit être inférieure à 0,5 mg/kg.

## 6. CONTROLE MICROBIOLOGIQUE

Germes aérobie mésophiles	<10 <sup>4</sup> UFC/g
Salmonelles :	absence sur 25 g
Coliformes	<2 UFC/g
Levures	<10 UFC/g
Moississures	< 10 <sup>4</sup> UFC/g.

## 7. CONSERVATION

les morceaux de bois de chêne doivent être conservés dans des Locaux suffisamment secs et exempts d'odeurs susceptibles de les contaminer.

## Annexe explicative

The level of PAHs in the typical U.S. diet is less than 2 parts of total PAHs per billion parts of food (ppb), or less than 2 micrograms per kilogram of food ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Il existe un avis de l'OMS (1996) qui préconise un maximum de 1  $\mu\text{g}/\text{l}$  de benzo[a]pyrène (B[a]P) dans l'eau de consommation.

De même, il existe un avis du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France du 23/10/79 qui propose de limiter la teneur maximale en benzo(a)pyrène à 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dans les seules denrées alimentaires fumées.

Aux Etats-Unis, l'EPA recommande que le niveau de B[a]P dans l'eau de boisson soit zéro  $\text{ng}/\text{l}$  avec un seuil d'intervention obligatoire fixé à 200  $\text{ng}/\text{l}$ .

En France l'arrêté du 11/07/91 relatif à l'établissement de critères généraux de qualité et de pureté pour les arômes alimentaires fixe une teneur maximale en B[a]P de 0,03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dans les denrées alimentaires et les boissons consommées en l'état, lorsque leur contamination est due à l'utilisation d'arômes (arômes de fumée).

Si l'on devait respecter cette dernière limite, et sachant qu'un litre de vin extrait environ 4 g de bois, les 30 ng de B[a]P apportés par 4 g feraient que la limite en B[a]P serait fixée à 7  $\text{ng}/\text{g}$  ou 7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Mais dans ce cas la limite en B[a]P du vin serait bien plus contraignante que celle de l'eau de boisson.

Par ailleurs, sur la base des recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), une liste de 6 composés ayant de quatre à six cycles benzéniques que l'on qualifie habituellement de HAP lourds a été établie : benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3-c,d)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène. Ces substances ont été sélectionnées sur la base de leur potentiel toxique dans l'alimentation humaine. L'OMS propose une estimation du potentiel toxique de ces composés en prenant comme référence les plus toxiques à savoir le benzo(a)pyrène et le dibenzo(a,h)anthracène (Tableau 1).

En conséquence, la somme de ces 6 composés doit rester inférieure à 50  $\text{ng}/\text{g}$  de morceaux de bois de chêne.

Tableau 1

### Evaluation du potentiel de toxicité des HAP selon OMS, (WHO, 2000)

Composés	Potentiel toxique par rapport au B(a)P
Fluoranthène	0,001-0,01
Benzo(a)anthracène	0,014-0,145
Chrysène	0,001-0,1
Benzo(b)fluoranthène	0,1-0,141
Benzo(k)fluoranthène	0,01-0,1
Benzo(a)pyrène (B(a)P)	1
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,067-0,232
Dibenzo(a,h)anthracène	0,89-5
Benzo(g,h,i)pyrène	—

## ANNEXE 3 : RÉSOLUTION SUR L'EMPLOI DES COPEAUX DE CHÊNE (OIV 2005)

### RESOLUTION OENO 3/2005

#### MORCEAUX DE BOIS DE CHENE

##### L'ASSEMBLEE GENERALE,

Vu l'article 2 paragraphe 2 iv de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'organisation internationale de la vigne et du vin

Sur proposition de la Sous-Commission des méthodes d'analyse et d'appréciation des vins,

DECIDE de compléter le Codex oenologique international par la monographie suivante

DEMANDE que les travaux d'évaluation des risques relatifs aux contaminants soient développés d'ici 2007 en vue de la fixation d'éventuelles limites.

#### MORCEAUX DE BOIS DE CHENE

##### 1. OBJET, ORIGINE ET DOMAINE D'APPLICATION

Morceaux de bois de chêne utilisés pour l'élaboration des vins et pour transmettre au vin certains constituants issus du bois dans les conditions fixées par la réglementation.

Les morceaux de bois doivent provenir exclusivement des espèces du *Quercus* Ils sont soit laissés à l'état naturel, soit chauffés de manière qualifiée de légère, moyenne ou forte mais ils ne doivent pas avoir subi de combustion y compris en surface, ne pas être charbonneux, friables au toucher.

Ils ne doivent pas être additionnés d'un quelconque produit destiné à augmenter leur pouvoir aromatisant naturel ou leurs composés phénoliques extractibles.

Ils ne doivent pas avoir subi de traitements chimique, enzymatique ou physique autres que le chauffage.

##### 2. ETIQUETAGE

L'étiquette doit mentionner l'origine de la ou des espèces botaniques de chêne et l'intensité du chauffage éventuel, les conditions de conservation et les consignes de sécurité

##### 3. DIMENSIONS.

Les dimensions de ces particules doivent être telles qu'au moins 95 % en poids soit retenues par le tamis dont les mailles sont de 2 mm (soit 9 mesh).

##### 4. PURETE

Les morceaux de bois de chêne ne doivent pas libérer de substances dans des concentrations qui pourraient induire d'éventuels risques pour la santé.

##### 5. CONSERVATION

Les morceaux de bois de chêne doivent être conservés dans des locaux suffisamment secs et exempts d'odeurs susceptibles de les contaminer.

*Exemplaire certifié conforme  
Paris, le 20 juillet 2005  
Le Directeur Général de l'OIV  
Secrétaire de l'Assemblée Générale  
Federico CASTELLUCCI*

ANNEXE 4 : COMPOSÉS EXTRAITS DU CHÊNE PÉDONCULÉ FRANÇAIS (D'APRÈS GUILLEN ET AL, 2001)

**Phenolic derivatives (4.1%):** phenol\* (tr); 2-methoxyphenol (guaiacol)\* (tr); 4-methyl-2-methoxyphenol\* (tr); 4-ethyl-2-methoxyphenol\* (tr); 2,6-dimethoxyphenol (syringol)\* (tr); 4-(2-propenyl)-2-methoxyphenol\* (tr); 4-propyl-2-methoxyphenol\* (tr); 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde\* (0.1%); 4-methyl-2,6-dimethoxyphenol\* (tr); 4-(1-propenyl)-2-methoxyphenol (or isomer)\* (tr); 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanal (tr); 4-(2-propenyl)-2,6-dimethoxyphenol\* (tr); 4-hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde\* (tr); methyl 2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoate (or isomer) (tr); 6-methyl-2,4-di-*tert*-butyl-phenol (or isomer) (tr); di-*tert*-butyl-hydroxytoluene (BHT)\* (tr); 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyde (0.1%); octadecyl 3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate\* (2.1%); *o*-trimethylallic acid (1.2%); AF [446(59), 194(100), 177(30)] (tr); AF [446(65), 194(100), 177(53), 150(23), 145(16), 137(25)] (tr); AF [474(57), 194(100), 177(53)] (tr); AF [474(67), 194(100), 177(60), 150(23), 137(26)] (0.4%); AF [502(82), 194(100), 177(70)] (tr); AF [502(73), 194(100), 177(68), 150(26), 145(16)] (0.2%)

**Aromatic hydrocarbons (traces):** (1-pentylhexyl)-benzene (tr); (1-butylheptyl)-benzene (tr); (1-propyloctyl)-benzene (tr); (1-pentylheptyl)-benzene (tr); (1-butylloctyl)-benzene (tr); (1-propylnonyl)-benzene (tr); (1-ethyldecyl)-benzene (nq); (1-methylundecyl)-benzene (tr); (1-pentylloctyl)-benzene (tr); (1-butylnonyl)-benzene (tr); (1-propyldecyl)-benzene (nq); (1-methyldodecyl)-benzene (tr); 2-methylnaphthalene\* (tr); 1-methylnaphthalene\* (tr); dimethylnaphthalene (tr); phenanthrene\* (tr)

**Oxygen aromatic derivatives (traces):** benzenethanol (tr); 2-phenyl ethyl acetate (tr); methyl 2-methoxybenzoate (tr); methyl 3-phenyl-2-propenoate\* (tr); 4-(2-propenyl)-1,2-dimethoxybenzene\* (tr); ethyl 4-ethoxybenzoate (tr); 5-methoxy-6,7-dimethylbenzofuran (tr); diphenylmethanone (tr)

**Fatty acids and esters (5.4%):** dodecanoic acid\* (tr); tetradecanoic acid\* (0.1%), isopropyl tetradecanoate (tr); methyl hexadecanoate (tr); hexadecanoic acid\* (1.4%); 1-methylethyl hexadecanoate (0.1%); 9,12-octadecadienoic acid (1.2%); 9-octadecenoic acid\* (1.2%); octadecanoic acid (0.5%); eicosanoic acid (0.1%); 1-heneicosyl formiate (0.1%); docosanoic acid (0.2%); tetracosanoic acid (0.5%)

**Aldehydes (0.2%):** nonanal (tr); *cis,trans*-2,4-decadienal\* (tr); *trans,trans*-2,4-decadienal\* (tr); eicosanal (0.1%); docosanal (0.1%)

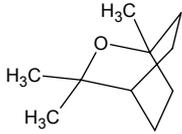
**Linear hydrocarbons (1.2%):** pentadecane\* (tr); hexadecane\* (0.1%); heptadecane\* (tr); 1-octadecene (tr); octadecane\* (0.1%); nonadecane\* (tr); 1-eicosene (nq); eicosane\* (0.1%); 1-heneicosene (0.1%); heneicosane\* (0.1%); docosane\* (0.1%); 1-tricosene (0.1%); tricosane\* (0.1%), 1-pentacosene (0.1%); pentacosane\* (tr); hexacosane\* (0.1%); octacosane\* (0.2%)

**Triterpenoids and related compounds (35.1%):** squalene\* (1.1%); cholesterol (0.6%); vitamin E\* (0.9%); campesterol\* (0.6%); stigmasterol\* (1.5%);  $\beta$ -sitosterol\* (11.1%); 23-ethylcholestanol (or isomer) (2.4%);  $\beta$ -amyirin (3.7%); 5 $\alpha$ -stigmast-3-one (or isomer) (2.0%);  $\alpha$ -amyirin (2.6%);  $\beta$ -sitostenone (5.5%); friedelin (or isomer) (3.1%)

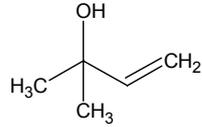
**Other compounds (0.2%):** *cis*-caryophyllene (or isomer) (tr); 4-isopropenyl-3-carene (tr); 2,6-bis-(1,1-dimethylethyl)-2,5-cyclohexadiene-1,4-dione\* (tr); 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-2(4H)-benzofuranone (tr); 6,10,14-trimethyl-2-pentadecanone (0.2%)

## ANNEXE 5 : SUBSTANCES POUVANT ÊTRE EXTRAITES DU BOIS LORS D'UN CONTACT ALIMENTAIRE

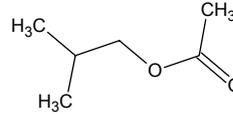
### COMPOSÉS DU BOIS



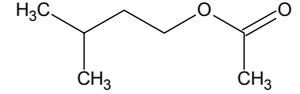
1,8-cineol



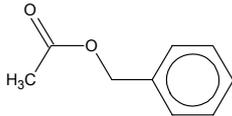
3-méthylbuten-3-ol



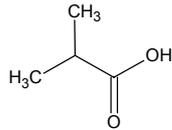
acétate d'isobutyle



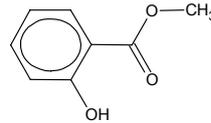
acétate d'isopentyle



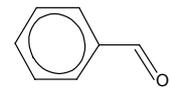
acétate de benzyle



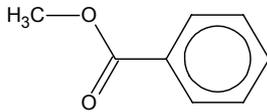
acide isobutyrique



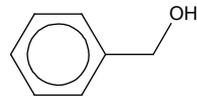
méthyle salicylate



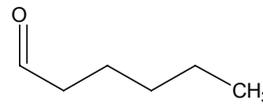
Benzaldéhyde



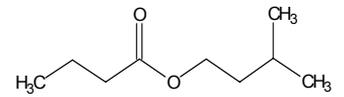
benzoate de méthyle



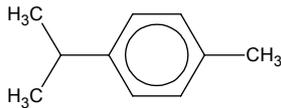
alcool de benzyle



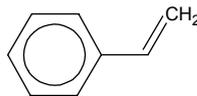
Hexanal



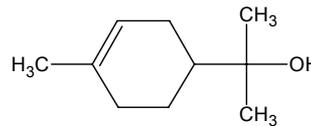
isopentyl butyrate



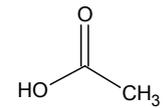
p-cymène



phényl éthylène (styrène)



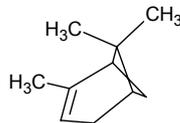
α-terpinéol



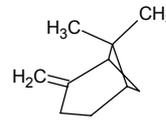
Acide acétique



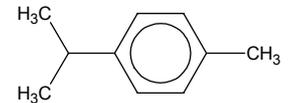
naphthalène



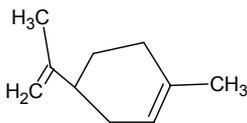
α-pinène



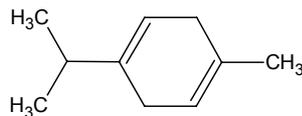
β-pinène



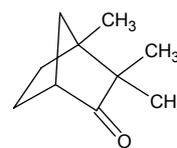
p-cymène



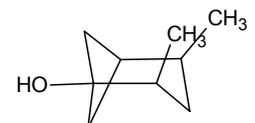
Limonène



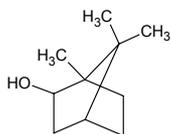
γ-terpinène



fenchone

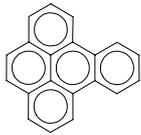


pinocarvéol

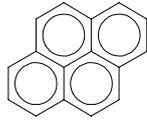


α-bornéol

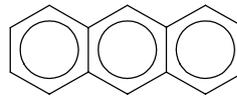
**PRODUITS ISSUS DE LA COMBUSTION DU BOIS A HAUTE TEMPERATURE :  
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)**



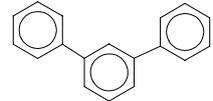
Benzopyrènes



dérivés pyréniques



dérivés anthracéniques



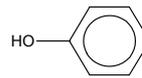
dérivés terphényliques



dérivés fluoanthéniques



dérivés furaniques

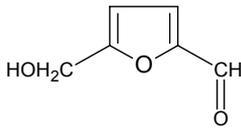


dérivés phénoliques

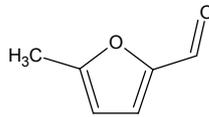


dérivés pyridiniques

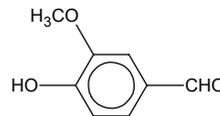
**PRODUITS ISSUS DE LA PYROLYSE MODEREE DU BOIS**



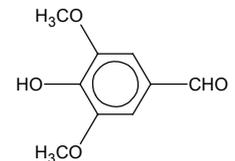
5-(hydroxyméthyl)-furfural



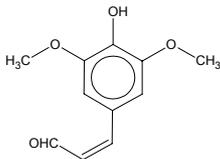
5-méthyl-2-furfural (MF)



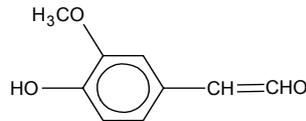
vanilline



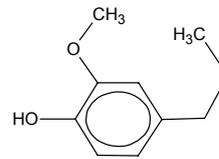
syringaldéhyde



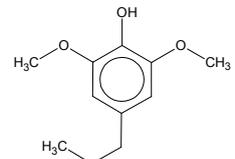
sinapaldéhyde



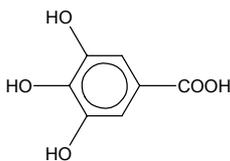
conifèraldéhyde



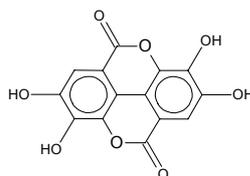
guaiacylpropane



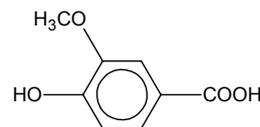
syringilpropane



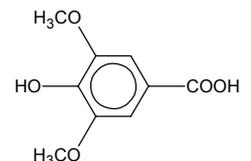
acide gallique



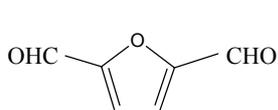
acide ellagique



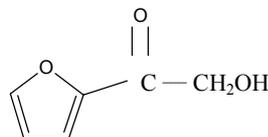
acide vanillique



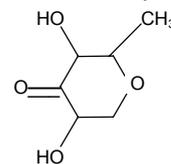
acide syringique



2,5-furanedicarbaldéhyde

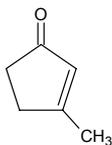


furylhydroxyméthyl  
cétone

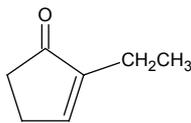


hydroxymaltol

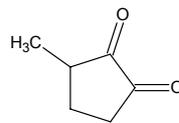
**PRINCIPALES SUBSTANCES AROMATIQUES DU BOIS THERMOTRAITE**



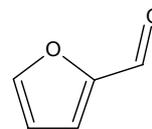
3-méthyl-2-cyclopentèn-1-one



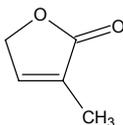
2-éthyl-2-cyclopentèn-1-one



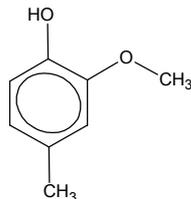
3-méthyl-1,2-cyclopentanedione



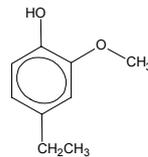
2-furancarboxaldéhyde



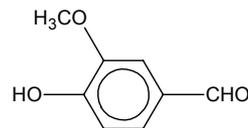
3-méthyl-2(5H)-furanone



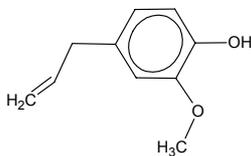
4-méthylguaiacol



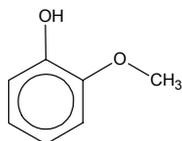
4-éthylguaiacol



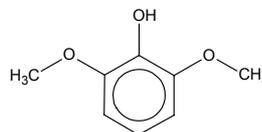
vanilline



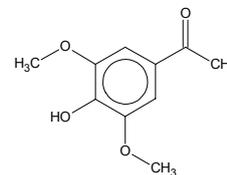
eugénol



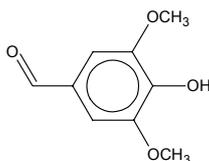
Gaïacol



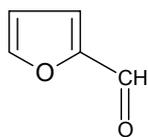
syringol



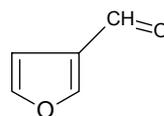
acétosyringone



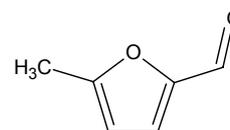
syringaldéhyde



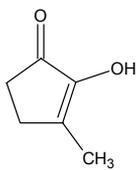
2-furaldéhyde



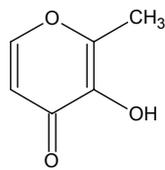
3-furaldéhyde



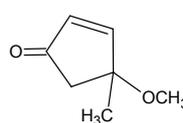
5-méthyl-2-furancarboxaldéhyde



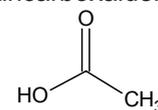
cyclotène



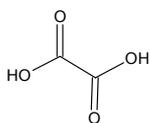
maltol



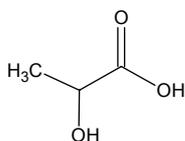
3-hydroxy-3-méthyl-cyclopentèn-1-one



acide acétique



acide diacétique



acide lactique