

Valorisation des extractibles présents dans les écorces d'essences du Nord-Est de la France

FRITSCH Clément¹, BRENNAN Marea¹, COSGUN Sylvain¹, DUMARCAY Stéphane¹,
COLIN Francis², GERARDIN Philippe¹

¹ Université de Lorraine, INRAE, LERMAB, Nancy

² INRAE, AgroParisTech, Université de Lorraine, SILVA, Nancy
clement.fritsch@univ-lorraine.fr

Mots-clés : valorisation, bois, connexes, écorces, chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse, analyse chimique, variabilité, polyphénols

Contexte et objectifs :

L'industrialisation du bois engendre aujourd'hui de grosses quantités de connexes notamment des écorces. Elles sont utilisées principalement pour des applications en horticulture ou pour de l'énergie. L'un des objectifs de ce travail est d'apporter une plus-value aux écorces en étudiant les polyphénols présents dans ces dernières, ce qui permettrait leurs utilisations dans plusieurs domaines comme l'agroalimentaire, la cosmétique, l'agrochimie ou encore la pharmaceutique. Pour se faire, il est essentiel de mieux connaître la ressource, notamment sa disponibilité, mais aussi sa composition chimique, aussi bien d'un point de vue qualitatif que quantitatif.

Matériel et méthode

Les écorces de 5 essences sont étudiées, à savoir le sapin (*Abies alba*), l'épicéa (*Picea abies*), le douglas (*Pseudotsuga menziesii*), le chêne (*Quercus robur*) et le hêtre (*Fagus sylvatica*). Pour chaque essence, 8 arbres sont sélectionnés dont 4 correspondants à une sylviculture dynamique (DYN) avec différentes éclaircies et 4 à une sylviculture témoin (TEM) sans intervention humaine. Pour chaque arbre, 11 à 13 échantillons d'écorce sont sélectionnés. Ces échantillons sont broyés avec une granulométrie maximale de 0,4 mm et sont extraits (grâce à l'ASE signifiant « Accelerated Solvent Extraction ») avec un mélange eau/éthanol (50/50, v/v) et le taux d'extrait est calculé (grâce au rapport gravimétrique entre l'écorce avant extraction et après extraction) après évaporation de l'éthanol et lyophilisation de la phase aqueuse résiduelle. En parallèle, les extraits prélevés à 3 hauteurs différentes, à savoir à 1m30 du sol (L3), à la base du houppier (L6) et où le tronc à un diamètre de 10 cm (L10) ont été analysés par LC-UV-MS. La chromatographie liquide (LC) permet à la fois d'identifier les extractibles grâce à la spectrométrie de masse (MS) et de les quantifier grâce à l'absorption aux rayons ultra-violet (UV) à 280 nm (il s'agit de la longueur d'onde optimale d'absorption pour les extractibles de type polyphénols) (Fig. 1).

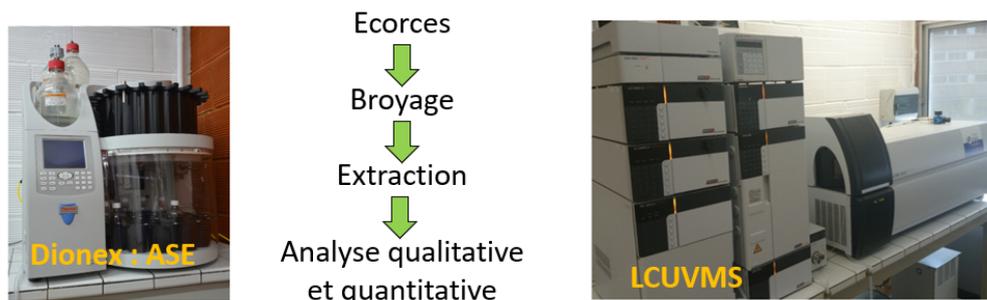


Fig. 1 : Processus d'extraction et d'analyse des écorces

D'autres méthodes analytiques complémentaires comme les spectroscopies à résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et infra-rouge (IR) ou encore la chromatographie à exclusion stérique (SEC) sont également envisagées afin d'apporter des informations supplémentaires de la composition des écorces.

Résultats

Pour les extractions, nous avons obtenu un rendement en extractibles pour chaque hauteur analysée. Les résultats pour les essences résineuses sont présentés en Fig. 2.

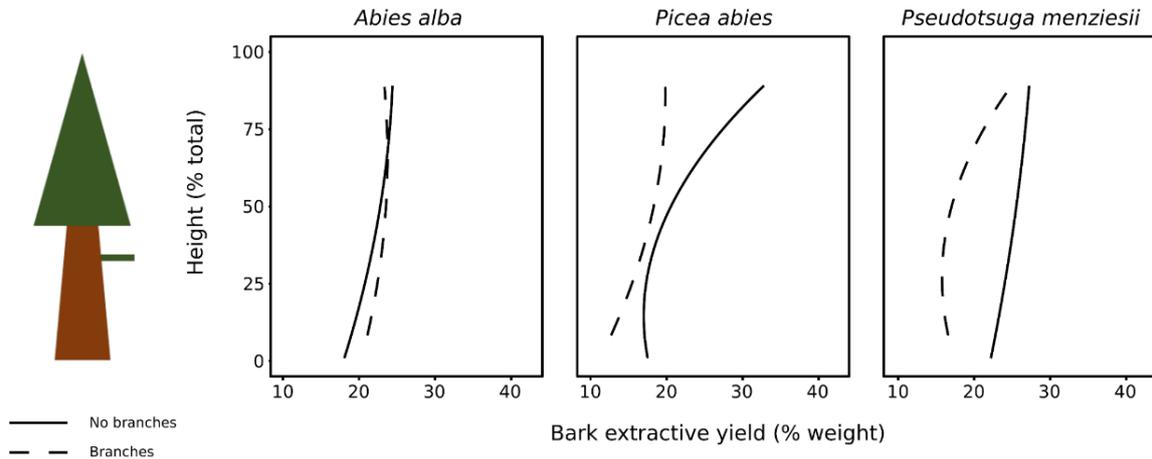


Fig. 2 : Evolution de la teneur en extractibles obtenue après l'extraction de l'écorce pour 3 espèces différentes en fonction de la hauteur de prélèvement de l'écorce

Concernant les identifications des extractibles, l'ensemble des essences a été analysé par chromatographie liquide couplée à de la spectroscopie UV et de la spectrométrie de masse (plusieurs essences d'arbres ont été étudiées et le douglas est présenté ici en raison son cas particulier qu'est la présence de taxifoline dans ses écorces) (Fig. 3).

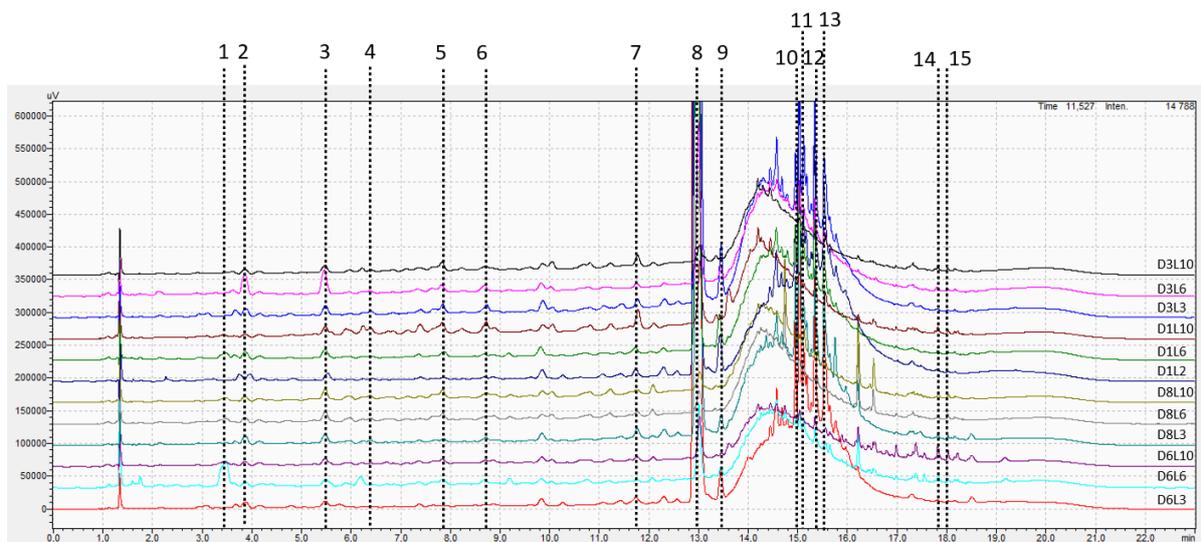


Fig. 3 : Chromatogrammes d'écorces de douglas prélevées à différentes hauteurs dans différents arbres : L3 (1m30 du sol), L6 (base du houppier), L10 (diamètre de tronc de 10cm)

L'identification des différents constituants présents dans les écorces de douglas a été réalisé grâce à la spectrométrie de masse et par recoupement avec des données de la littérature ¹ ainsi que l'utilisation de différents standards tel que la catéchine, l'épicatéchine, l'acide protocatéchique et la taxifoline (Tab. 1).

Tab. 1 : Identification des pics identifiés pour les écorces de douglas

Pic	Composé	RT moyen	λ max (nm)	Masse molaire
1	Syringaldéhyde	3.51	220,281	182
2	Acide protocatéchique	3.88	259,291	154
3	Aldéhyde protocatéchique	5.5	276	138
4	Catéchine	6.33	277	290
5	Non déterminé	7.85	278	284/418/578
6	Epicatéchine	8.77	279	290
7	Taxifoline hexoside	11.69	281	466
8	Taxifoline	13	287	304
9	Isomère de taxifoline/ +additif inconnu	13.5	281	304/548,5
10	Eriodictyol	14.95	278	288
11	Lutéoline + Quercétine	15.1	287	286/302
12	5-[6-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)-1,3,3a,4,6,6a-hexahydrofuro[3,4-c]furan-3-yl]-2-methoxyphenol	15.42	281	358
13	Non déterminé	15.61	288	272/660/546/604
14	Isorhamnetine-3-O-glucuronide glucoside	17.91	291	654
15	Non déterminé	18.08	250,298	Non déterminé

Un aspect peu étudié dans la littérature concerne la variabilité de la teneur des extractibles en fonction de la hauteur de prélèvement, c'est pourquoi plusieurs hauteurs sont étudiées dans ce travail. La variabilité de la taxifoline dans le douglas est présentée en Fig. 4.

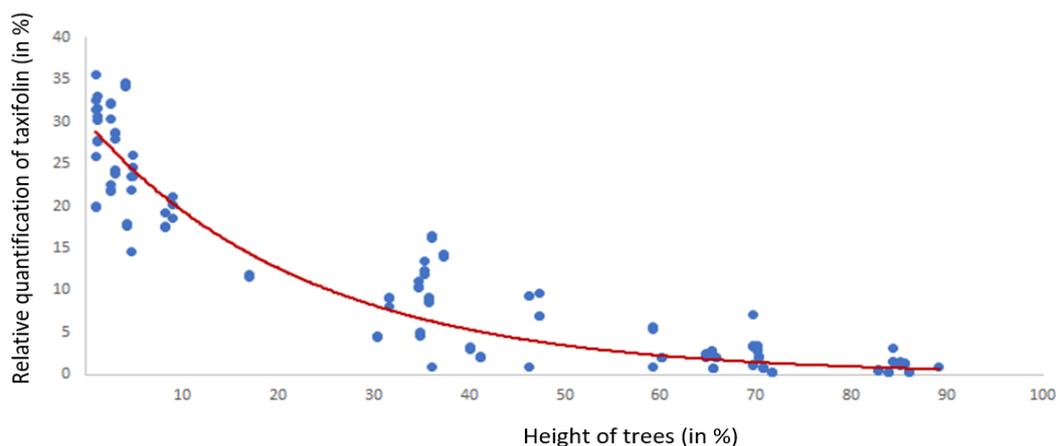


Fig. 4 : Variation de la taxifoline dans le douglas en fonction de la hauteur de l'arbre

Discussion et perspectives

Dans un premier temps, il est observé une augmentation du taux d'extrait avec la hauteur dans l'arbre. En effet, pour les écorces de sapin, le taux d'extrait passe de 18% (à 1m30) à 25% (à 10 cm de diamètre du tronc), pour les écorces d'épicéa de 18% à 34% et enfin pour les écorces de douglas de 22% à 27% (Fig. 1). La raison de cette variation du taux d'extrait avec la hauteur

de l'arbre semble être liée à l'âge des tissus constitutifs de l'écorce, les tissus jeunes renfermant plus de sucres que les tissus plus âgés comme cela a pu être démontré par RMN ². Par ailleurs, il est possible que des molécules phénoliques présentes dans les extraits s'oxydent au cours du temps (en raison d'un laps de temps plus ou moins conséquent entre la préparation de l'échantillon et son passage en chromatographie liquide), pouvant ainsi altérer les quantifications du fait de l'obtention de composés insolubles qui ne sont plus pris en compte dans le taux d'extrait calculé par chromatographie liquide.

Lorsque l'on compare la nature des produits identifiés à différentes hauteurs des différents douglas (Fig. 2), on s'aperçoit qu'il n'y a pas de différences majeures d'un point de vue de la nature chimique des molécules présentes. Les chromatogrammes sont très similaires, avec des pics apparaissant aux mêmes temps de rétention, présentant des mêmes spectres de masse et des intensités relativement proches (sauf exception, comme la taxifoline), caractéristiques d'une composition chimique assez similaire. Certains produits semblent toutefois être présents en quantités plus ou moins importantes en fonction de la hauteur étudiée. C'est le cas par exemple de la taxifoline. On s'aperçoit effectivement qu'il y a une différence à 1m30 où le taux est de 30% et là où le diamètre du tronc est à 10 cm, où la taxifoline avoisine les 2% (Fig. 4). Dans tous les cas les produits identifiés appartiennent principalement à la famille des flavonoïdes pouvant être présents sous forme libre ou glycosylée, des lignanes et autres acides phénoliques (Fig. 5). En plus de ces produits, les analyses indiquent la présence d'un ou plusieurs massifs mal résolus correspondant aux tannins, et ce, quelle que soit l'essence étudiée.

Concernant les comparaisons interspécifiques entre toutes les essences étudiées, on retrouve également de même type d'extractibles à savoir des lignanes, acides phénoliques, tanins, flavonoïdes ou encore des stilbènes.



Fig. 5 : Exemples du type d'extractibles retrouvés dans les écorces

En conclusion, la valorisation des extractibles provenant des écorces est un sujet de recherche d'intérêt. Malgré la possibilité d'identifier, grâce à la chromatographie liquide, les extractibles de types polyphénols constituant les écorces, il semble difficile de purifier un composé précis en raison de la complexité de la composition des mélanges. L'idée de valoriser des mélanges de polyphénols, dont on pourrait identifier et quantifier la composition, semble davantage plausible comparée à une purification onéreuse et difficile de molécules cibles.

Remerciements

Cette étude fait partie du projet ExtraForest, soutenu par le Ministère français de l'Agriculture, le Lorraine-FEDER, l'ADEME et la Région Grand-Est.

Bibliographie

Bianchi S. (2016) Extraction and characterization of bark tannins from domestic softwood species, PhD, <https://ediss.sub.uni-hamburg.de/bitstream/ediss/7058/1/Dissertation.pdf>

Brennan M., Fritsch C., Cosgun, S. Dumarcay S., Colin F., Gérardin, P. (2020) Quantitative and qualitative composition of bark polyphenols changes longitudinally with bark maturity in *Abies alba* Mill. *Annals of Forest Science* 77(1). <https://doi.org/10.1007/s13595-019-0916-x>.