

Clément Fritsch¹, Maree Brenan¹, Sylvain Cosgun¹, Stéphane Dumarçay¹, Francis Colin², Philippe Gérardin¹

¹Université de Lorraine, INRA, LERMAB, Faculté des Sciences et Technologies, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

²INRA, AgroParisTech, Université de Lorraine, SILVA, Route d'Amance, 54280, Champenoux, France

clement.fritsch@univ-lorraine.fr

Poster C18

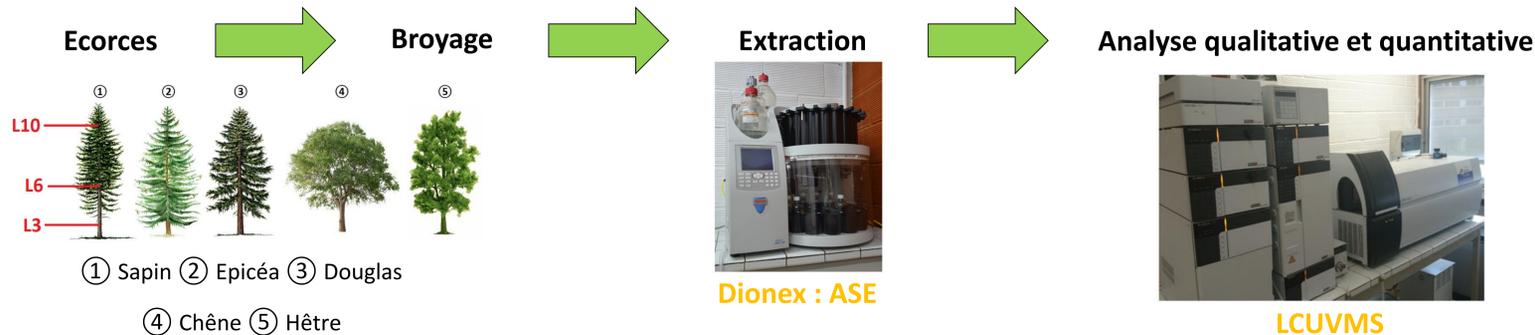
Mots-clés : valorisation, bois, connexes, écorces, chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse, analyse chimique variabilité, polyphénols

Contexte

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.

Méthodes et ressources

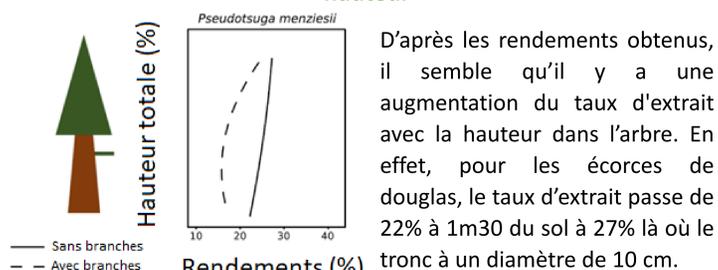
Les écorces de 5 essences sont étudiées, à savoir le sapin (*Abies alba*), l'épicéa (*Picea abies*), le douglas (*Pseudotsuga menziesii*), le chêne (*Quercus robur*) et le hêtre (*Fagus sylvatica*). Pour chaque essence, 8 arbres sont sélectionnés dont 4 correspondants à une sylviculture dynamique (DYN) 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 par ASE (Accelerated Solvent Extraction) avec un mélange eau/éthanol (50/50, v/v) et le taux d'extrait est calculé après évaporation de l'éthanol et lyophilisation de la phase aqueuse résiduelle, grâce au calcul de la différence de masse entre l'écorce avant extraction et après extraction (l'humidité n'a pas été pris en compte dans ce calcul). 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).



Résultats et discussion

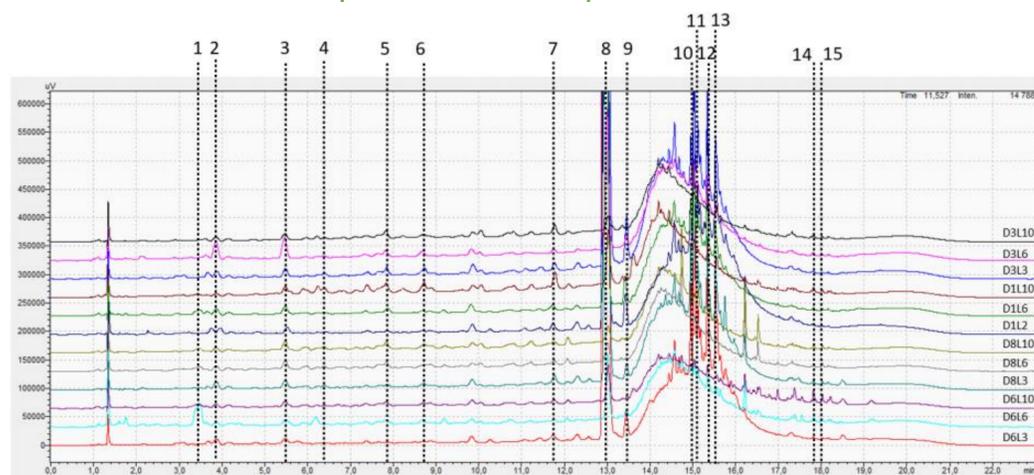
L'exemple du douglas a été choisi pour discuter des résultats obtenus mais ces derniers sont similaires pour l'ensemble des essences étudiées.

Rendement obtenu après extraction à l'eau / éthanol (50/50) de l'écorce de douglas en fonction de la hauteur



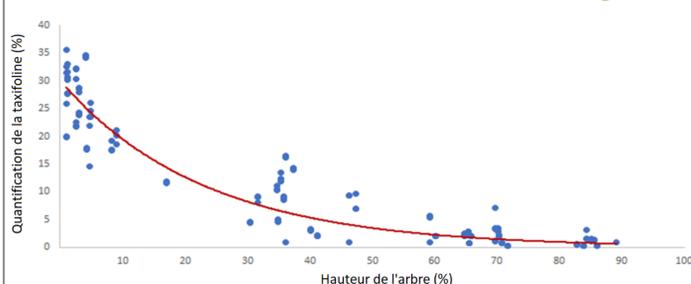
La raison de cette variation du taux d'extrait en fonction de la hauteur dans l'arbre semble être liée à l'âge des tissus constitutifs de l'écorce, les tissus jeunes renfermant plus de sucres que les tissus plus âgés. Ceci a également pu être confirmé par la RMN (Brennan *et al.*, 2020). Par ailleurs, 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.

Analyses en LC-UV-MS de l'ensemble des douglas à différentes hauteurs et sélection des composés identifiables et quantifiables



Lorsque l'on compare la nature des produits identifiés à plusieurs hauteurs des douglas étudiés, 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.

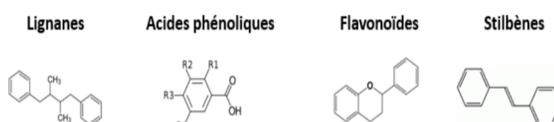
Analyse quantitative de chaque composé (ici la taxifoline) en fonction de la hauteur dans les écorces de douglas



On s'aperçoit qu'il existe tout de même des différences importantes en fonction de la hauteur pour certains composés spécifiques, comme la taxifoline dans les écorces de douglas où son taux est de 30% à 1m30 du sol et avoisine les 2% où le tronc a un diamètre de 10 cm.

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 tanins, 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.



Analyse qualitative des composés sélectionnés dans 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	ND	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-methoxyphényl)-1,3,3a,4,6,6a-hexahydrofuro[3,4-c]furan-3-yl]-2-methoxyphénol	15.42	281	358
13	ND	15.61	288	272/660/546/604
14	Isorhamnetine-3-O-glucuronide glucoside	17.91	291	654
15	ND	18.08	250,298	ND

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.