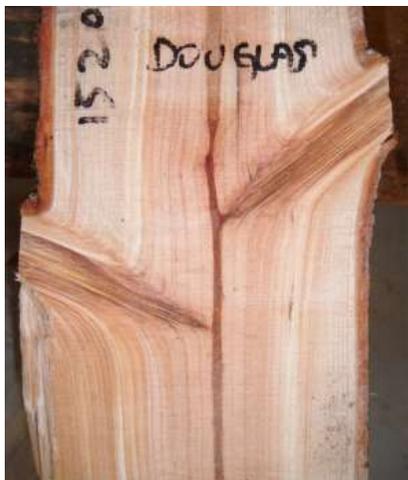




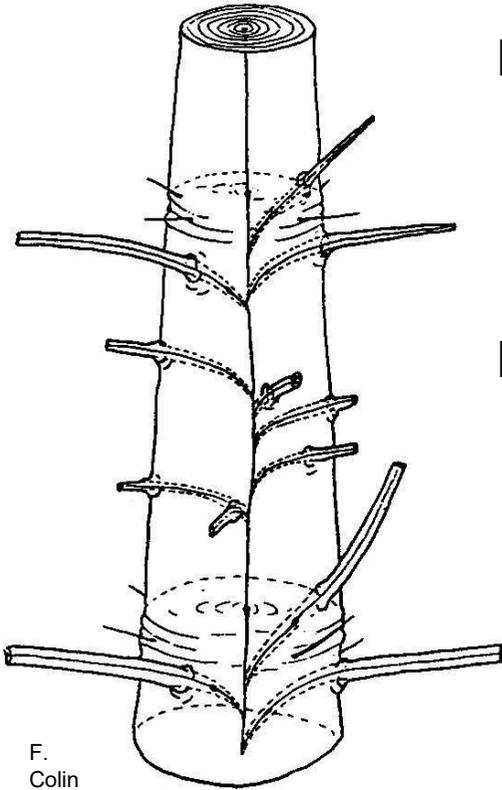
# Les Noeuds – Composition chimique et valorisation

S. Dumarçay



# CONTEXTE

## Caractéristiques du nœud



**Base de la branche incrustée dans le tronc**  
**Soutien mécanique de la branche**  
**Circulation de la sève**  
**Barrière contre l'entrée de pathogènes**

**Défaut majeur du matériau bois**  
**Diminution des propriétés mécaniques**  
**Difficulté de défibrage et altération de la qualité des produits**  
**Esthétique**

# CONTEXTE

## **Scientifique**

**Depuis 2000's, recherches autour de la composition chimique des nœuds**

## **Economico-environnemental**

**Essor de la chimie verte**

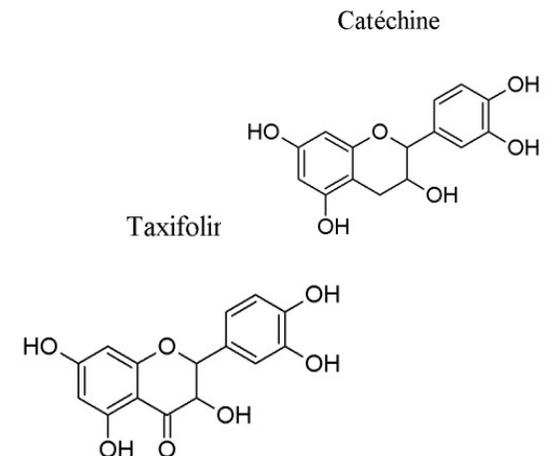
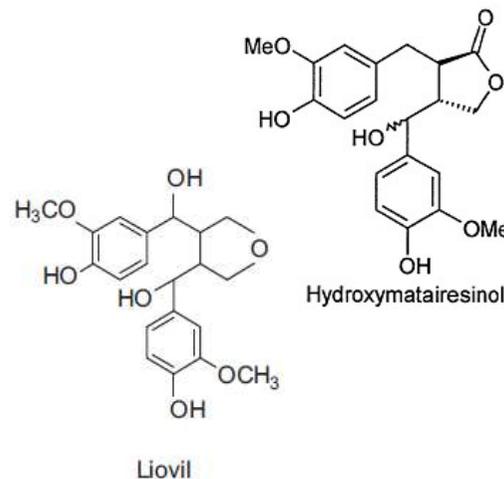
**Réduire/valoriser les co-produits des industries du bois**

**Déclin du papier**

**Développement des bioraffineries**

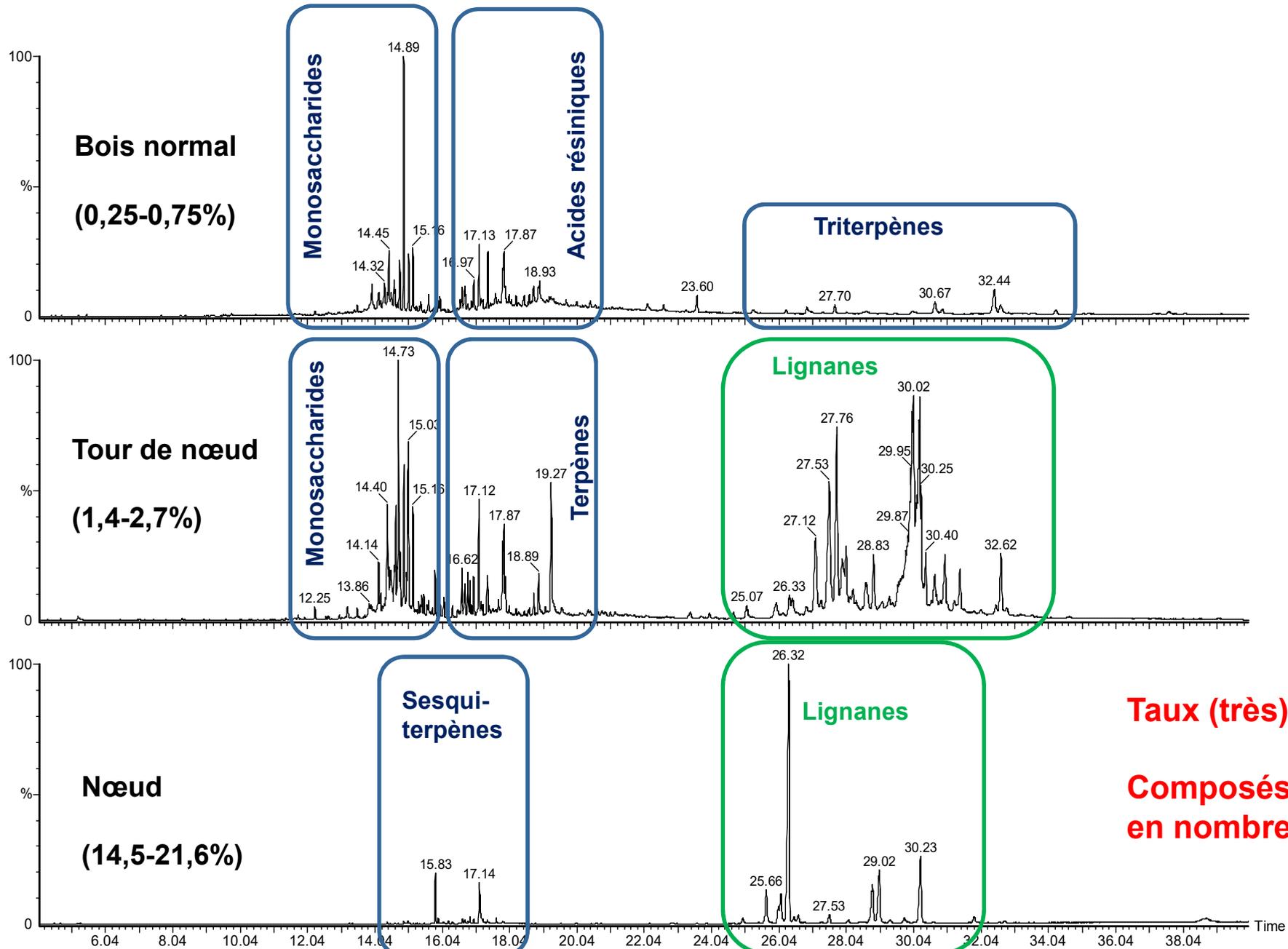
Espèce	Provenance	Lignanes (mg/g)		Flavonoïdes (mg/g)
		Nœuds	Duramen	
<i>Picea abies</i>	Finlande et France	35 – 244	0 – 12	
<i>P. Glauca</i>	USA	37 – 83	0,1 – 0,5	Traces
<i>P. Mariana</i>	Finlande	14 – 52	0,5 – 1,5	Traces
<i>P. Sitchensis</i>	Royaume Uni	6,2 – 10	0,9 – 3,3	0,2 -0,5
<i>P. Omorika</i>	Finlande	22 – 28	1,4	Traces
<i>P. Koraiensis</i>	Finlande	107 – 122	3,9	
<i>P. Pungens</i>	Finlande	7,7 – 22	0,6 – 3,3	Traces

Willför et al. 2003, 2004



# CONTEXTE

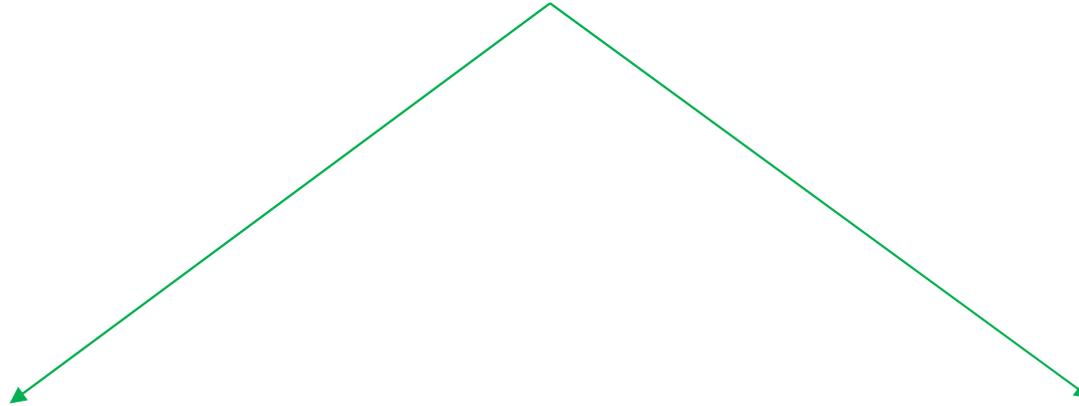
## Extraits acétoniques de plaquettes NSG en GC-MS (taux d'extraits) - M2 Vernier 2011



**Taux (très) élevés**

**Composés spécifiques  
en nombre restreint**

## Poursuite des recherches dans 2 directions



**Extraction et valorisation  
de produits naturels  
issus de co-produits  
de l'industrie papetière  
(2012-2015)**

**Thèse Z. Kebbi-Benkedder (2013-2015)**

**1. Présence dans les nœuds de molécules  
particulières en quantités importantes :**

- Vrai pour tous les résineux ?
- Vrai également pour les feuillus ?
- Pourquoi ?

**2. Variations :**

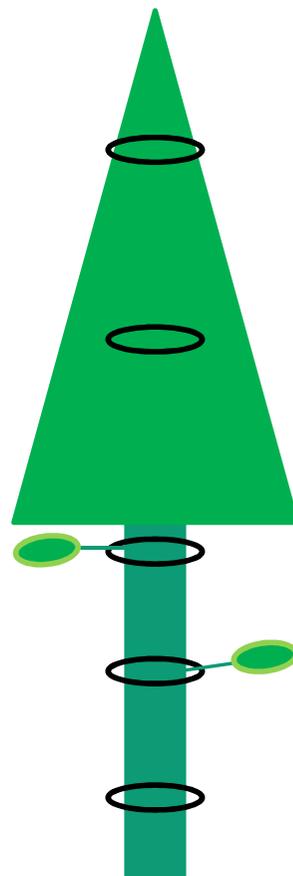
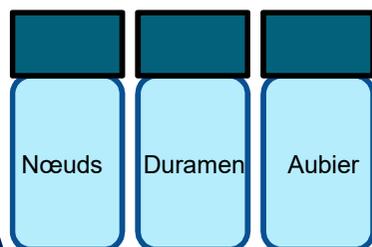
- entre les individus d'une même essence ?
- à différentes hauteurs dans un même individu ?



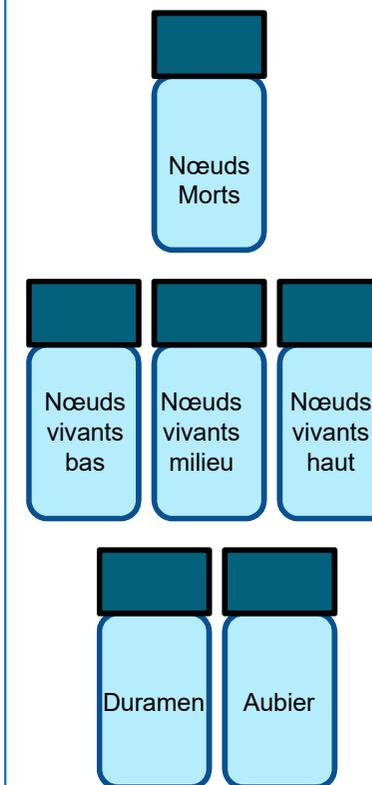
# 1. Screenings larges : les nœuds de 23 essences à comparer au duramen et l'aubier

## 1<sup>er</sup> lot : 12 essences

Mélèze  
Pin sylvestre  
Epicéa  
Sapin  
Douglas  
Chêne  
Hêtre  
Aulne  
Merisier  
Robinier  
Frêne  
Charme



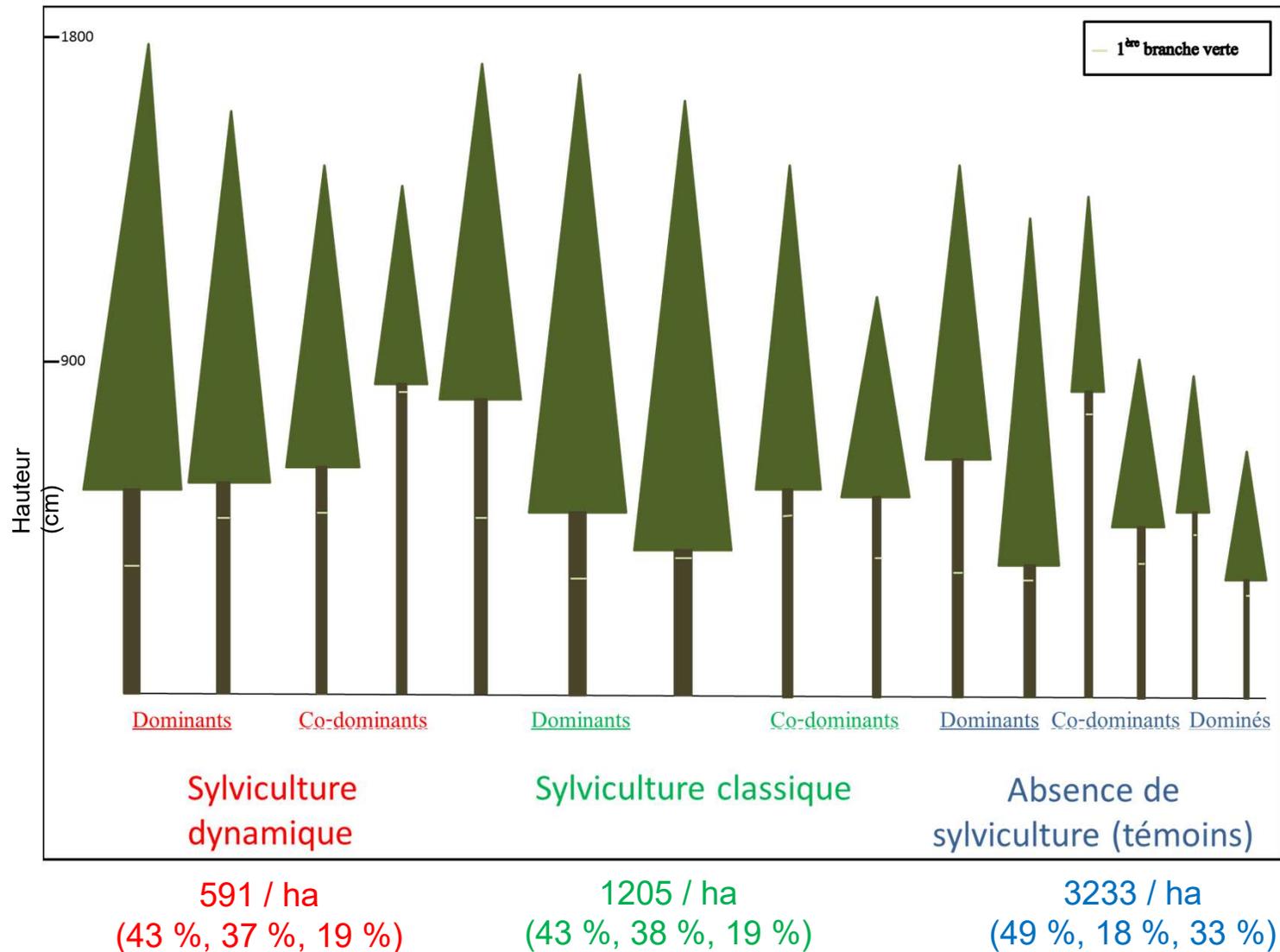
## 2<sup>ème</sup> lot : 11 essences



Pin maritime  
Cèdre de l'Atlas  
If  
Metasequoia  
Cyprés chauve  
Ginkgo biloba  
Chêne vert  
Noyer  
Châtaignier  
Houx  
Buis

## 2. Focalisation sur une essence : le sapin pectiné

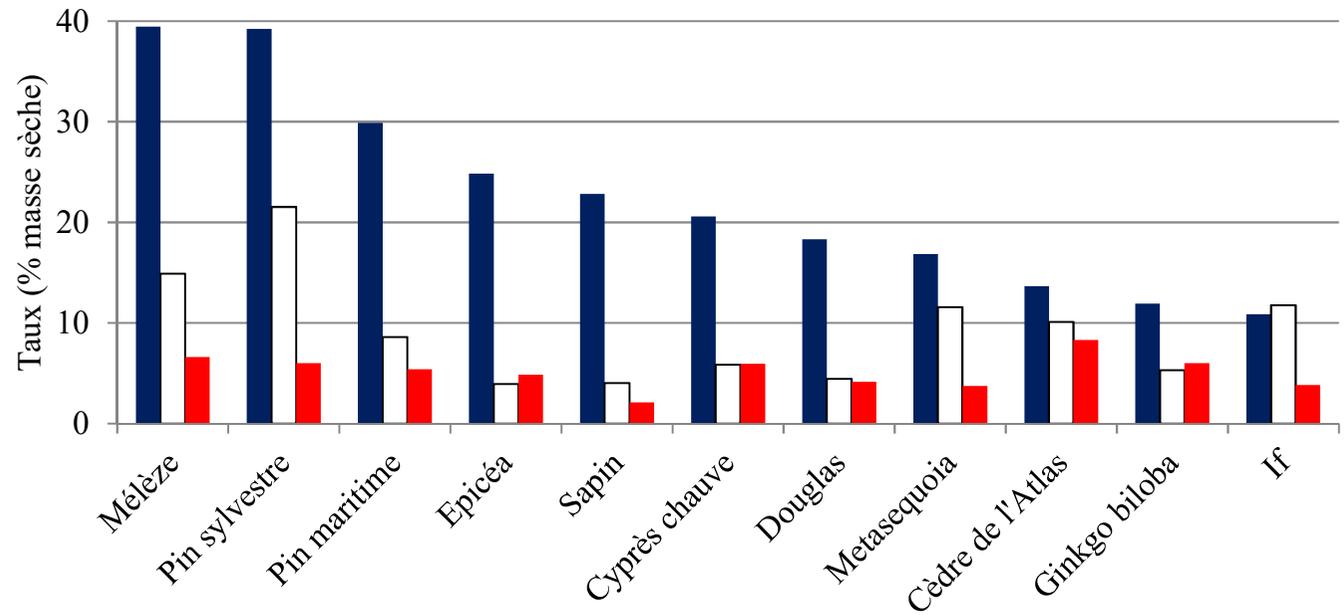
15 arbres - dispositif ONF Mont-Sainte-Marie (Doubs)  
3 modalités sylvicoles et 3 statuts sociaux



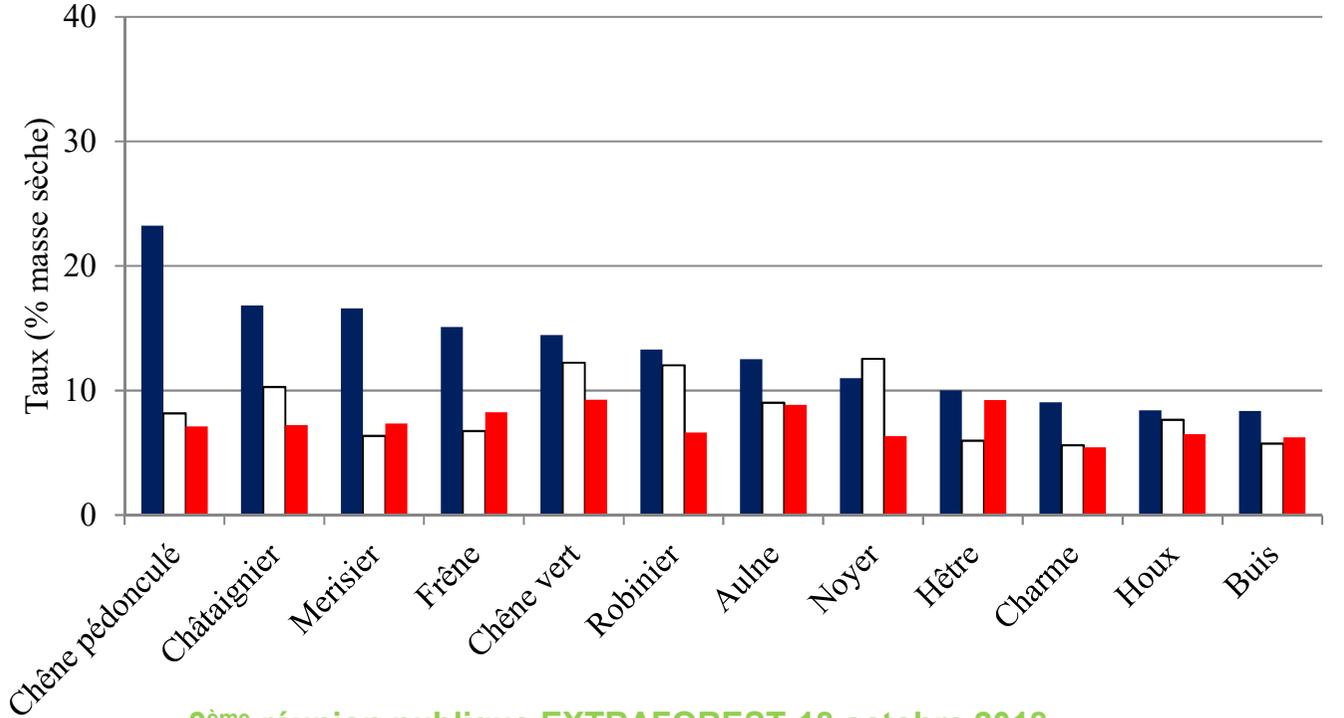
# 1. Taux massiques d'extractibles

■ Nœuds □ Duramen ■ Aubier

**Résineux**



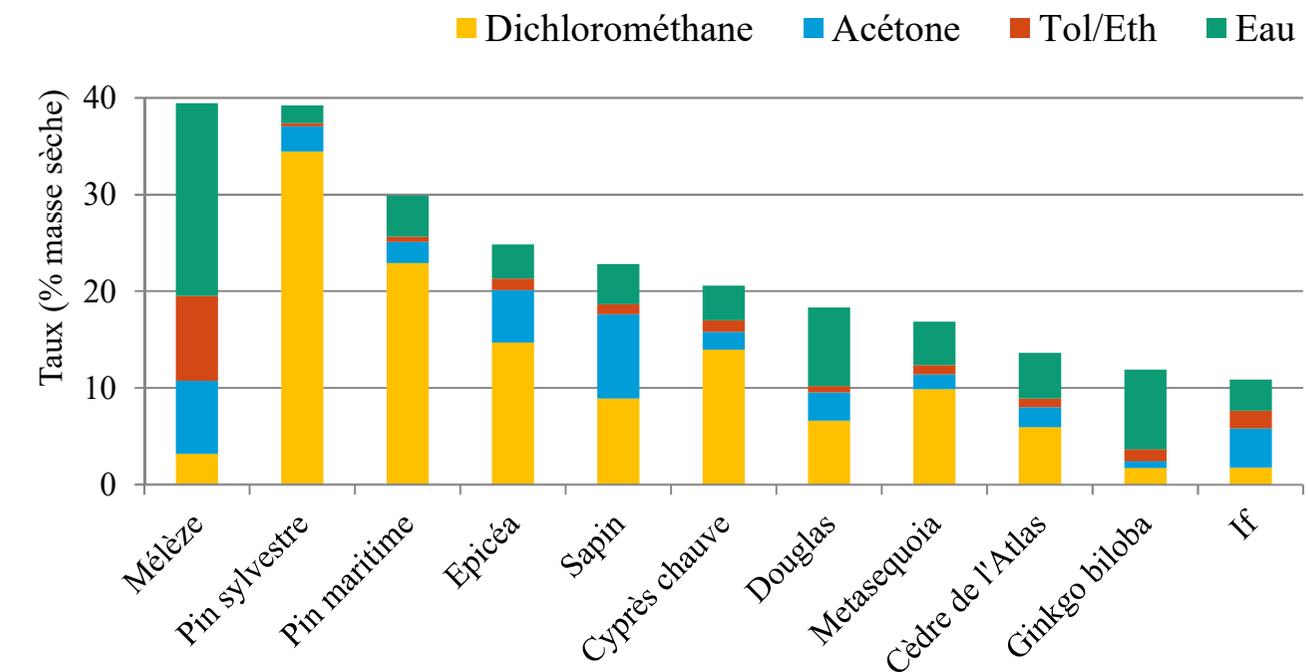
**Feuillus**



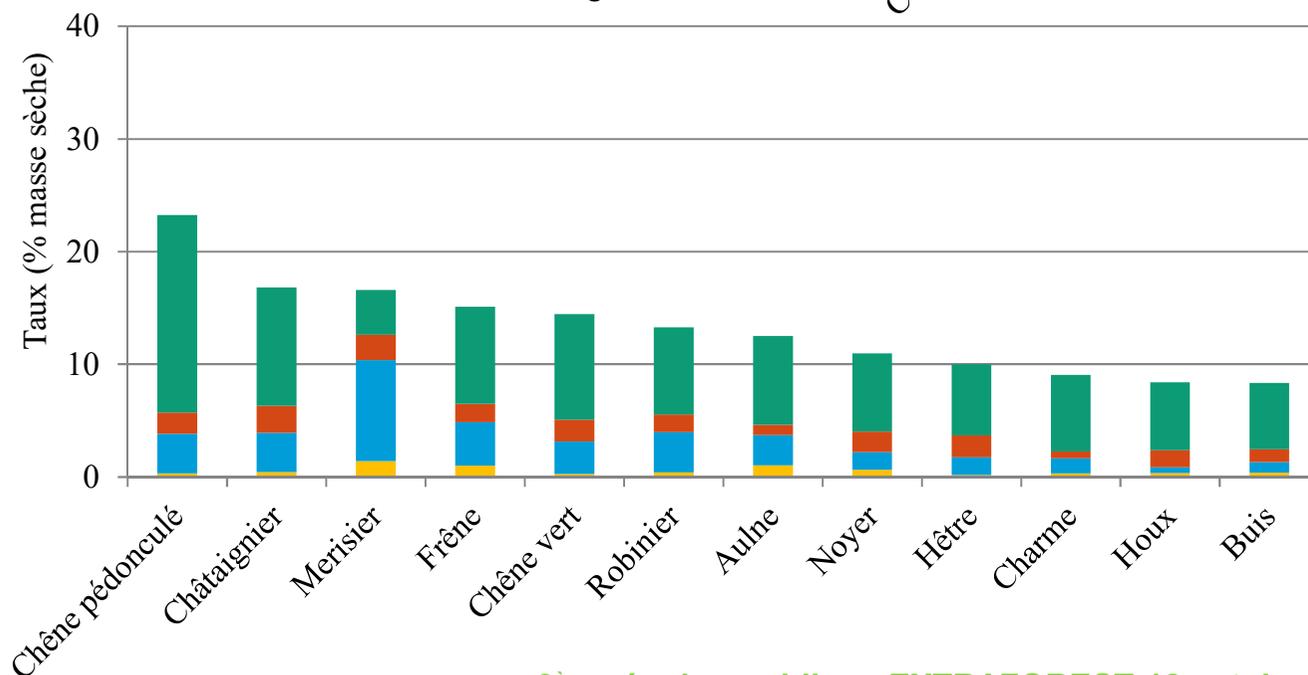
✓ Les nœuds contiennent plus d'extractibles que duramen et aubier

✓ Les nœuds de résineux sont plus riches que ceux des feuillus

# 1. Taux massiques d'extractibles nodaux – extractions successives pour fractionner les familles de molécules

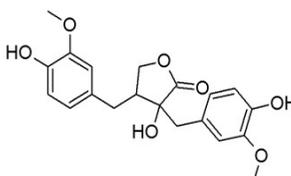
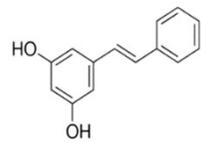
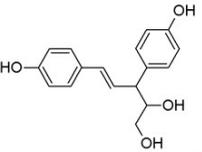
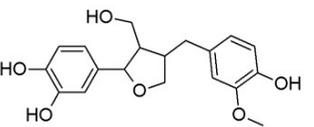
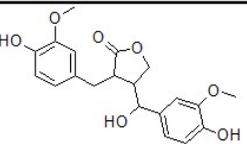
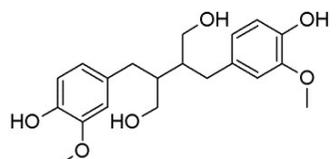
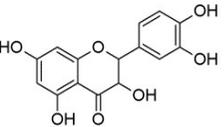


✓ Résineux riches en composés peu polaires

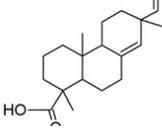
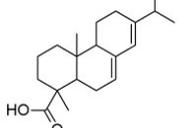
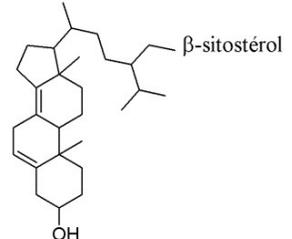
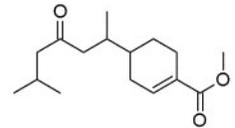
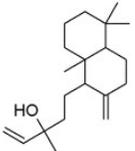
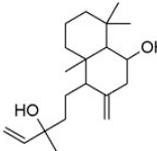
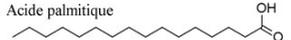
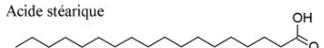
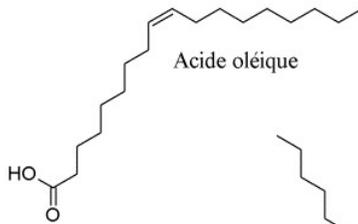
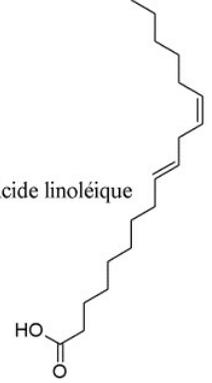
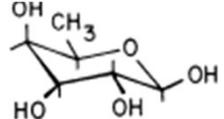
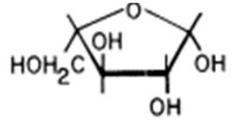
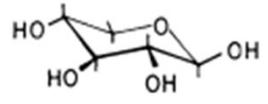
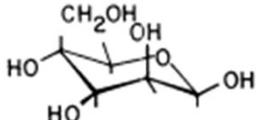


✓ Feuillus riches en molécules hydrophiles

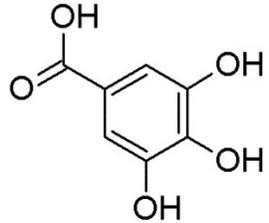
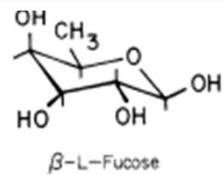
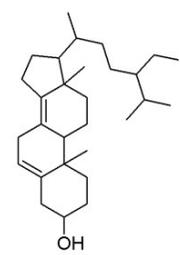
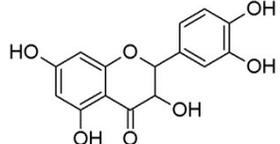
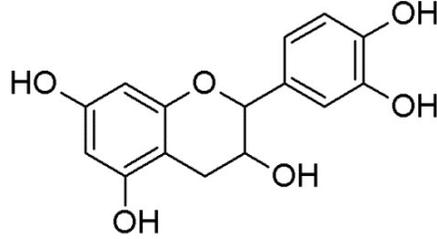
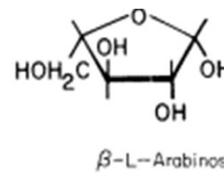
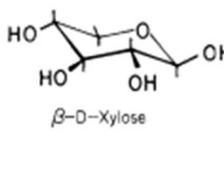
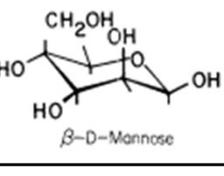
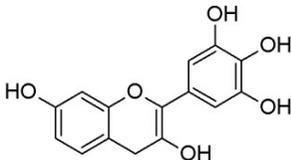
## 1. Résineux : les phénols majoritaires

Essence	Lignanes	Flavonoïdes	Stilbènes
Pin sylvestre	Nortrachelogénine 		Pinosylvine 
Pin maritime			
Cèdre de l'Atlas			
Métasequoia	Agatharésinol 		
Cyprès chauve			
If	Taxirésinol 		
Epicéa	Hydroxymatairésinol 		
Sapin	Secoisolaricirésinol 	Taxifoline 	
Douglas			
Mélèze			

# 1. Résineux : autres composés

Essence	Terpènes	Composés à chînes longues	Sucres
Pin sylvestre	<p><b>Acides résiniques</b></p> <p>Acide pimarique  Acide abiétique </p> <p><b>Stérols</b></p> <p> <math>\beta</math>-sitostérol</p> <p><b>Juvabione</b></p> <p></p> <p><b>Alcool</b></p> <p>Epimanol  Larixol </p>	<p><b>Acides et alcools</b></p> <p>Acide palmitique </p> <p>Acide stéarique </p> <p>Docosanol </p> <p>Acide oléique </p> <p>Acide linoléique </p>	<p> <math>\beta</math>-L-Fucose</p> <p> <math>\beta</math>-L-Arabinose</p> <p> <math>\beta</math>-D-Xylose</p> <p> <math>\beta</math>-D-Mannose</p>
Pin maritime			
Cèdre de l'Atlas			
Metasequoia			
Cyprès chauve			
If			
Ginkgo biloba			
Épicéa			
Sapin			
Douglas			
Mélèze			

# 1. Feuillus : molécules identifiées (extraits acétoniques principalement)

Essence	Flavonoïdes	Acide gallique	Sucres	Stérols	
Chêne pédonculé			 <p><i>β-L-Fucose</i></p>		
Châtaignier	Quercétine 				
Chêne vert	Catéchine 		 <p><i>β-L-Arabinose</i></p>		
Merisier			 <p><i>β-D-Xylose</i></p>		
Aulne					 <p><i>β-D-Mannose</i></p>
Noyer					
Hêtre					
Robinier	Robinétine 				

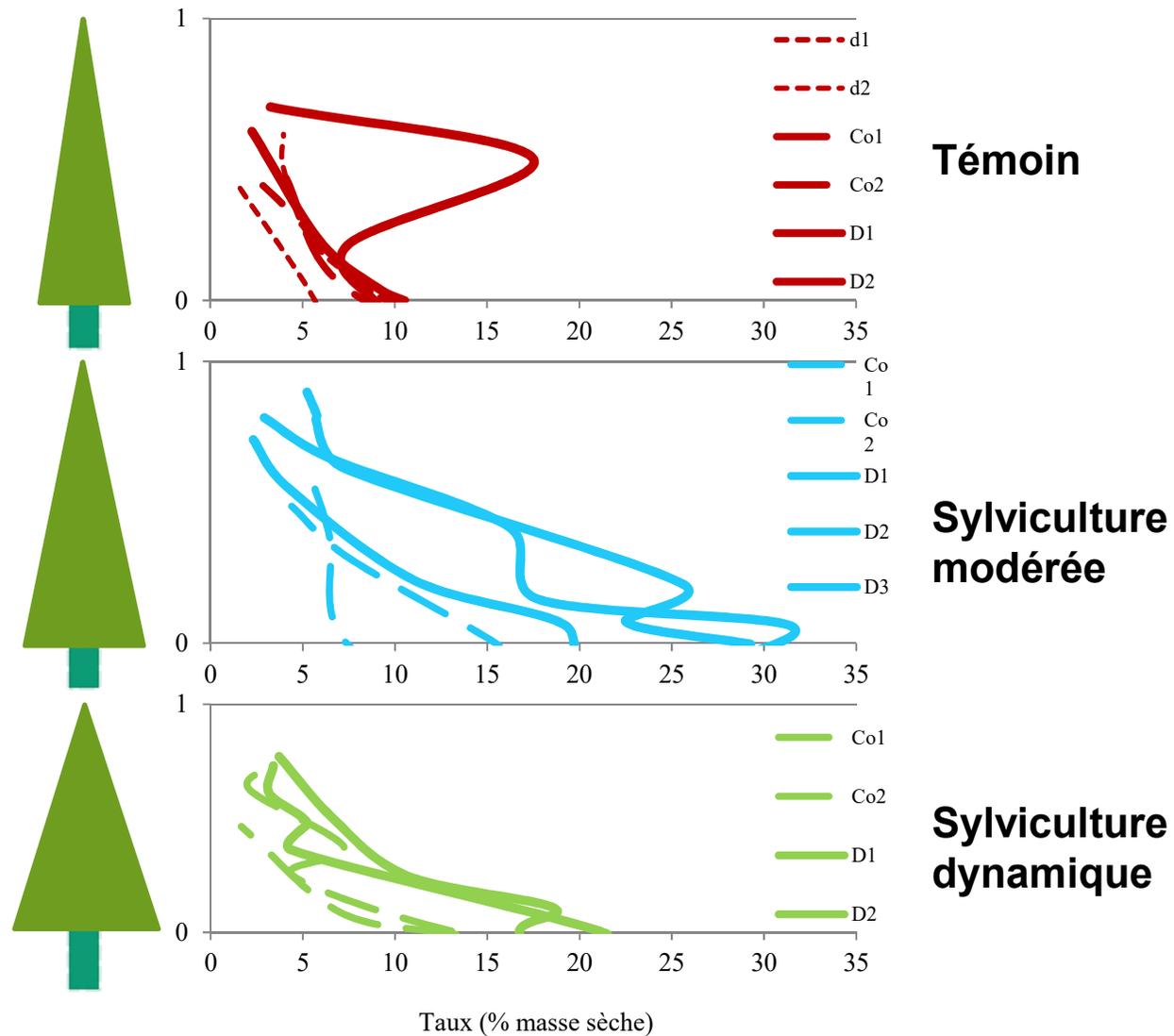
Fractions les plus abondantes = mélanges très complexes = caractérisation hardue

# 1. Tendances entre nœud et duramen :

molécules majoritaires **différentes pour les résineux**, **identiques pour les feuillus**

Species	Knotwood		Heartwood	
	Compound	Amount (%)	Compound	Amount (%)
Larch	Taxifolin	45.2	Taxifolin	36.4
	Secoisolariciresinol	22.4		
	Nortrachelogenin	3.8		
Scots pine	Pinosylvin	34.0	Pinosylvin	39.1
	Pinosylvin -monomethyl ether	42.0	Pinosylvin-monomethyl ether	29.1
	Nortrachelogenin	19.0		
Norway spruce	Hydroxymatairesinol, mixture of diastereomers	64.3	$\alpha$ -conidendrin	13.2
Silver fir	Secoisolariciresinol	26.6		
Douglas fir	Taxifolin	5.8		
	Secoisolariciresinol	9.0	Juvabione	20.9
Oak	Gallic acid	53.0	Gallic acid	17.6
Cherry	Catechin	47.5	Dihydrochrysin	29.0
			Sakuranin	24.3
Ash	Cinnamaldehyde	2.7		
	$\beta$ -sitosterol	2.0	Resin acids <sup>c</sup>	18.6
Black locust	Dihydrorobinetin	49.3	Dihydrorobinetin	63.8
Alder	Catechin	5.9	Catechin	3.0
Beech	Catechin	2.0		
Hornbeam	$\beta$ -sitosterol	4.1		

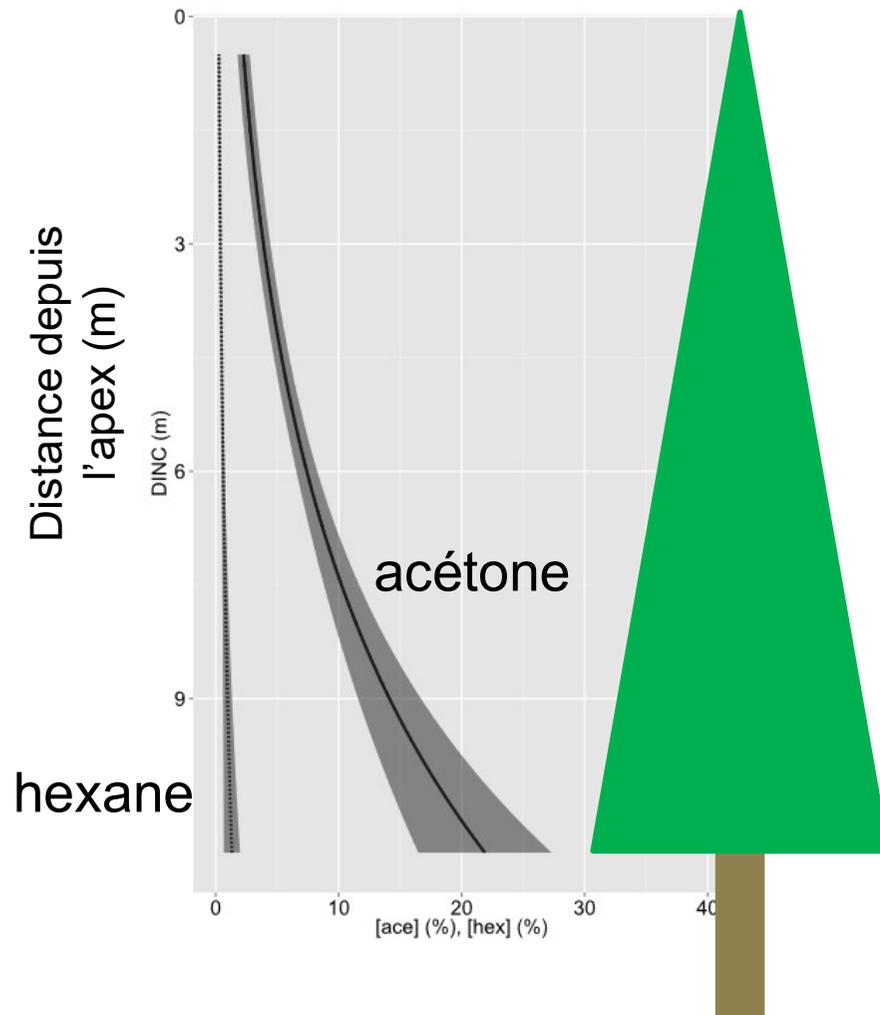
## 2. Concentrations verticales dans les nœuds du sapin pectiné



✓ Augmentation depuis la cime de l'arbre vers la base du houppier

✓ Effet intéressant de la sylviculture

## 2. Concentrations verticales dans les nœuds du sapin pectiné



- Pas d'évolution pour les terpènes
- Augmentation vers la base du houppier pour les lignanes
- Profils chromatographiques (= composition) identiques dans chaque extrait

## Valorisation des lignanes

Biological activity	Reference
Antiviral	(Charlton, 1998; Cos et al., 2008; McRae & Towers, 1984; Yousefzadi et al., 2010)
Anticancer	(McRae & Towers, 1984; Pan et al., 2009; Saleem et al., 2005; Yousefzadi et al., 2010)
Cancer prevention	(Huang et al., 2010; Webb & McCullough, 2005)
Anti-inflammatory	(Saleem et al., 2005)
antimicrobial	(Saleem et al., 2005)
antioxidant	(Fauré et al., 1990; Pan et al., 2009; Saleem et al., 2005)
immunosuppressive	(Saleem et al., 2005)
Hepatoprotective	(Negi et al., 2008)
Osteoporosis prevention	(Habauzit & Horcajada, 2008)

**Compléments alimentaires réduisant les risques de différents cancers ainsi que de maladies cardiovasculaires**



## **Valorisation des polyphénols simples**

- . Acide gallique, catéchine, etc ... = puissants antioxydants hydrosolubles**
- . Etudes actuelles sur l'utilisation d'extraits brut (mélanges complexes)**
- . Activités biologiques très diverses**

- Les résineux plus intéressants que les feuillus ?

taux et originalité des composés

- Disponibilité de la ressource ?
- Avantage des feuillus : pas de nécessité de séparer les nœuds
- Meilleure caractérisation des fractions polaires des feuillus indispensable

**MERCI aux nombreux participants à ces projets,  
aux organismes financeurs  
et  
à l'assemblée pour son attention**

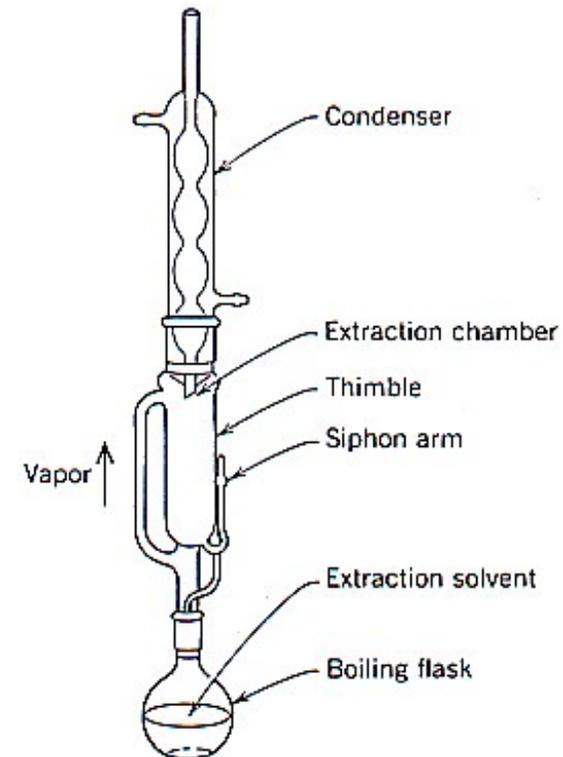
→ Extraction au soxhlet via 5 solvants de polarités différentes

→ Evaporation et séchage

→ Quantification:

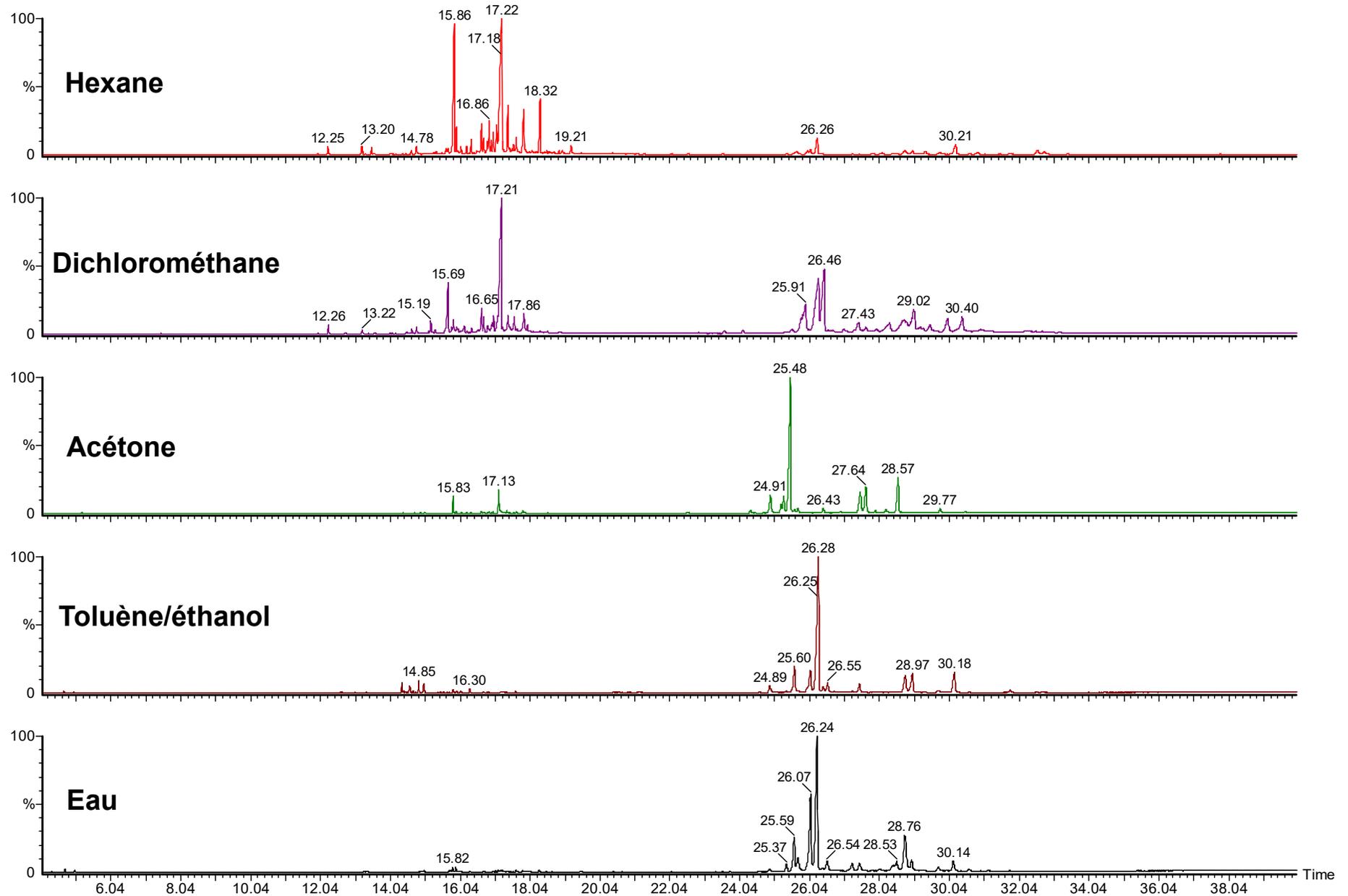
-méthode directe

-méthode indirecte



**Figure 3 : schéma d'un soxhlet**

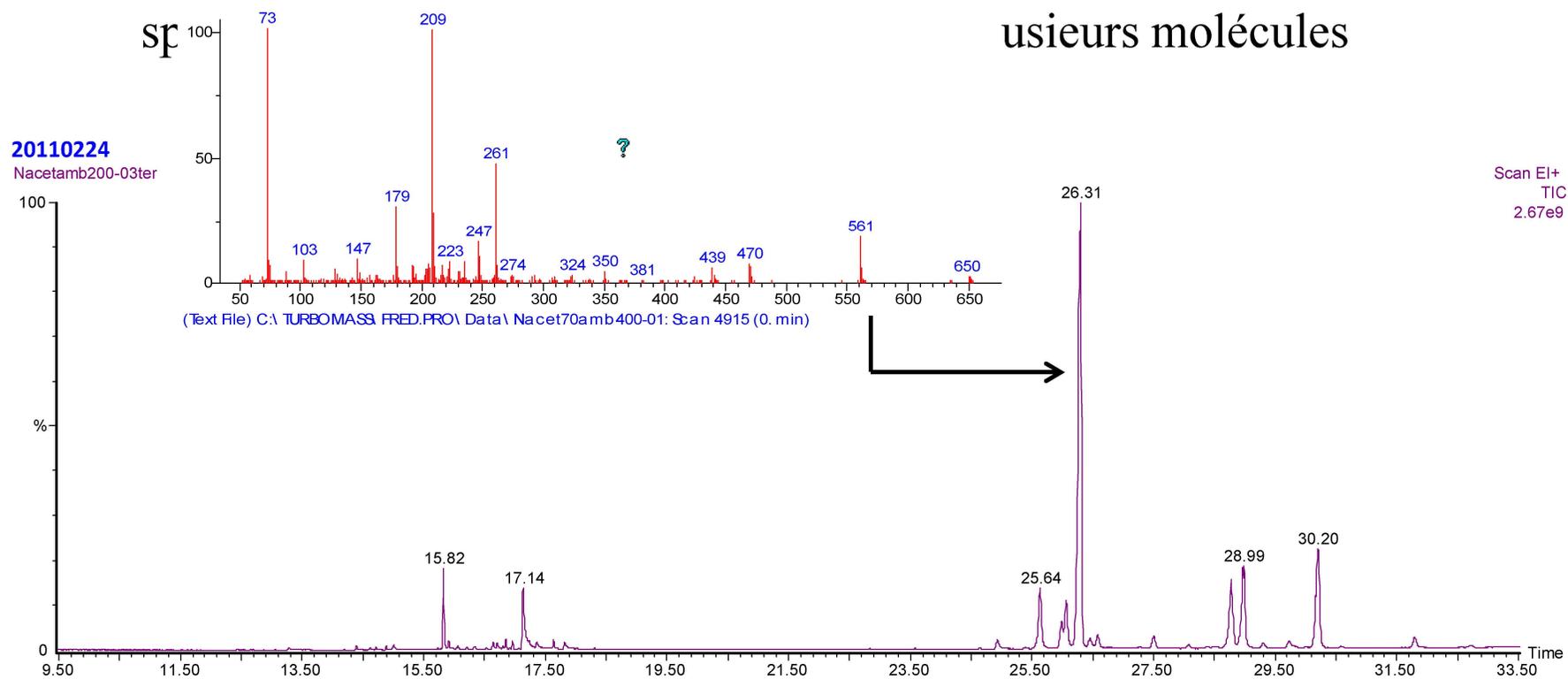
# Fractionnement des extraits de plaquettes NSG en fonction du solvant (en GC-MS)



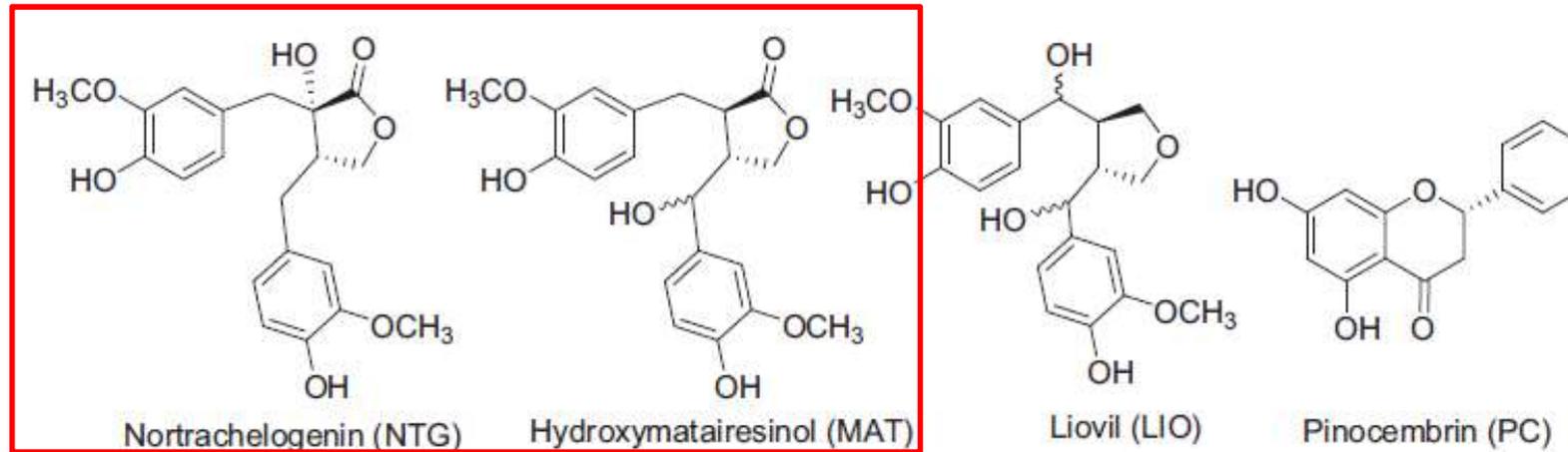
- **Caractérisation**

→ via un **GC-MS PERKIN ELMER CLARUS 500**, piloté par le logiciel TurboMass disposant d'une base de données NIST MS Search 2.0

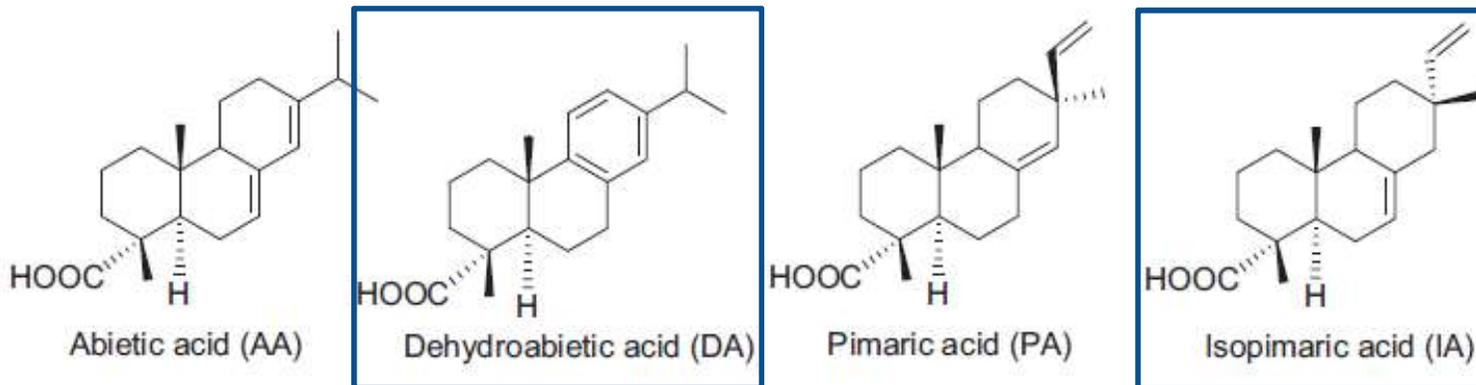
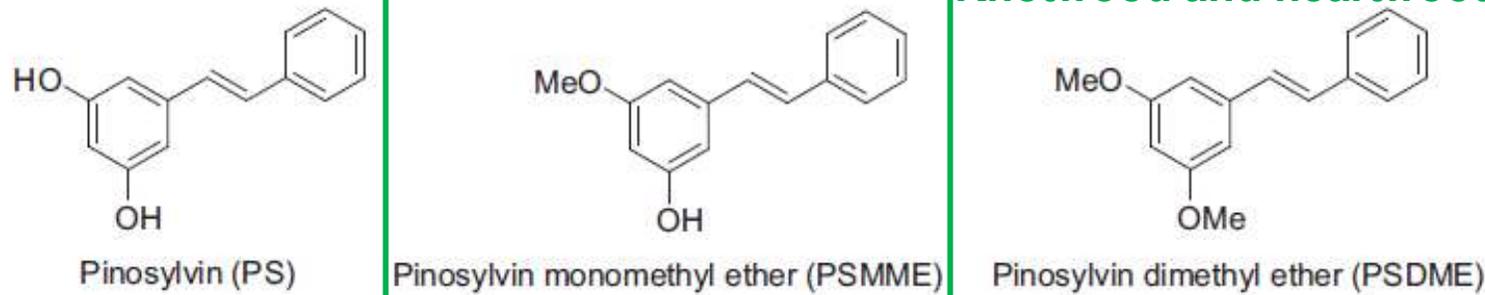
→ obtention de chromatogramme où chaque pic correspond à un usieurs molécules



antifungal, antioxidant



Knotwood and heartwood - antifungal



Relationships between chemical composition and properties  
Valuable compounds for many uses ?