



Structure des écorces

Composition chimique et valorisation

Philippe Gérardin

UMR
Silva

AgroParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET INDUSTRIES DU VÉGÉTAL ET DE L'ENVIRONNEMENT
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY FOR LIFE, FOOD AND ENVIRONMENTAL SCIENCES

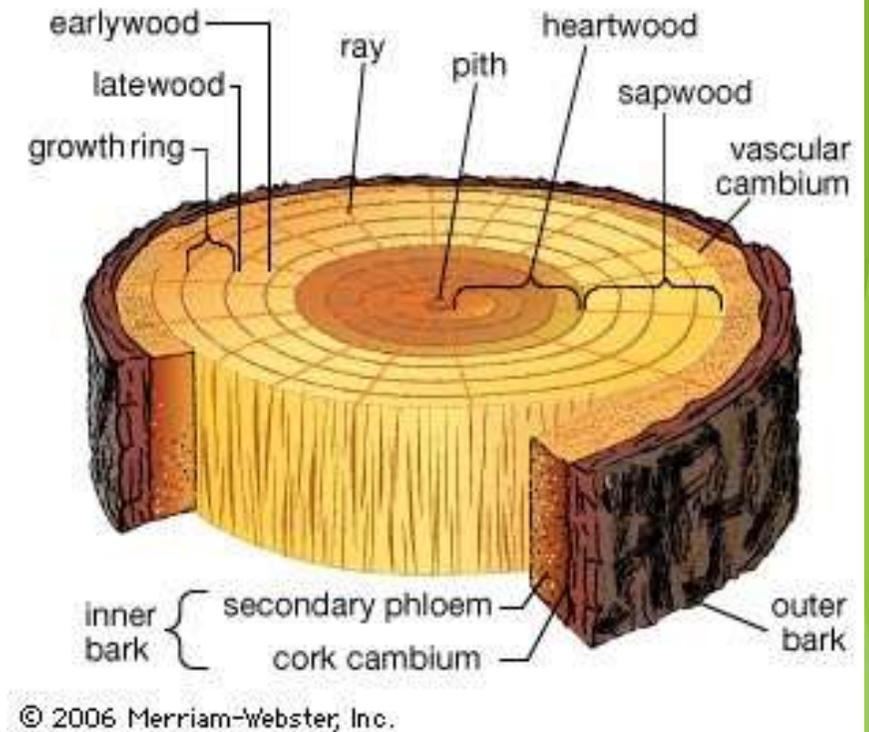
 **INRA**
SCIENCE & IMPACT

 **UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

lermab


Généralités

- ✓ 10 à 20% du bois
- ✓ Anatomie : différentes zones
- ✓ Rôle de protection des arbres contre les agressions extérieures (eau, soleil, feu, insectes, champignons)
- ✓ Composition légèrement différente de celle du bois
 - Teneur moins importante en polysaccharides
 - Teneur élevée en extractibles
 - Présence importante de polyphénols et de subérine
 - Teneur importante d'éléments minéraux

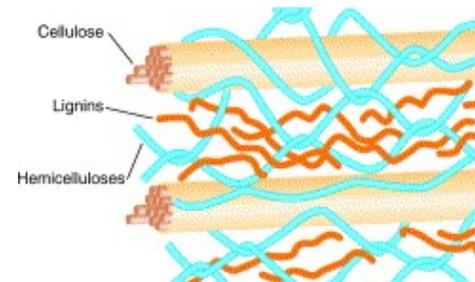
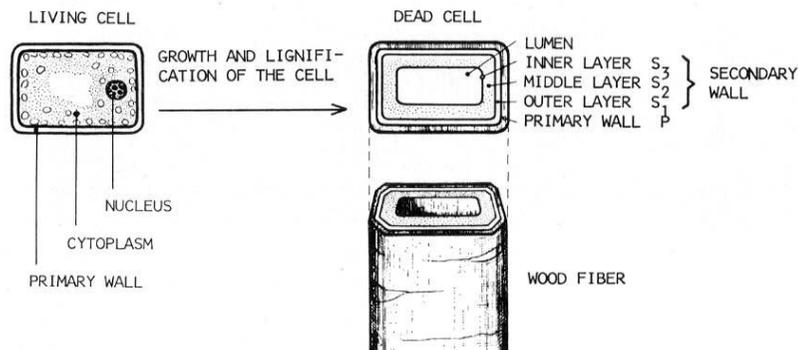


✓ Polysaccharides

- Cellulose présente sous forme cristalline ou non (15 à 40%)
- Hémicellulose (10%)

✓ Lignine

- Structure assez proche de la lignine présente dans le bois
- Teneur en groupements hydroxyles plus importante



✓ Extractibles

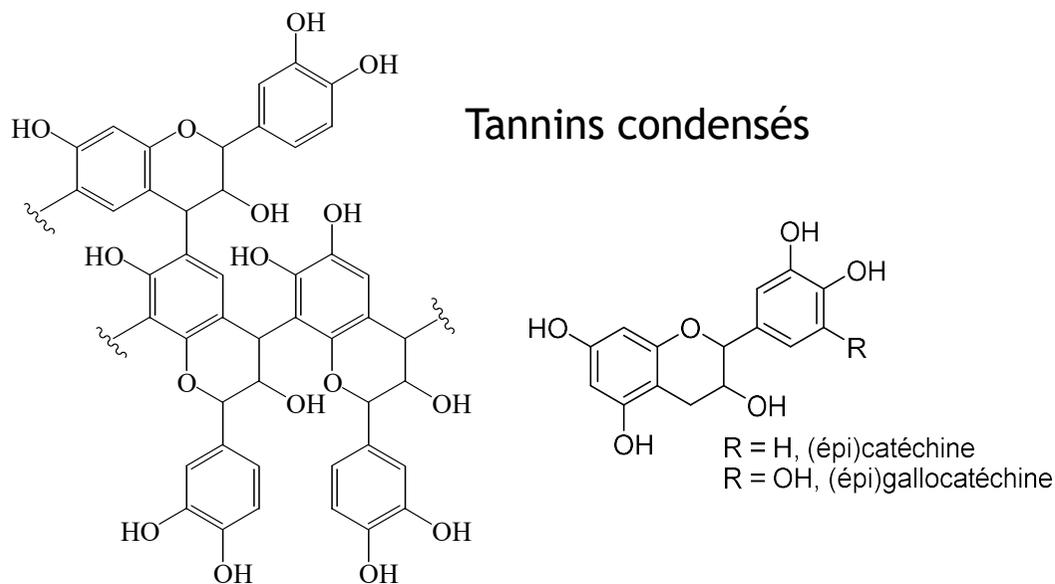
- Quantités plus importantes que dans le bois
- Diversité dans les familles de composés rencontrés
- Composition différente en fonction de la localisation

Composants	Ecorce interne %	Ecorce externe %	Ecorce %
Total acides gras	3,6	0,65	0,99
Acides résiniques	0,44	0,23	0,25
Glycérol (saponification)	0,39	0,15	0,17
Alcools gras	0,07	0,20	0,19
Stérols	0,40	0,26	0,27
Autres composants benzéniques solubles	1,8	1,9	1,9
Sucres et acide polygalacturonique	8,0		0,88
Autres composés solubles dans un mélange eau/éthanol*	17,9	6,3	7,6
Extractibles additionnels**		6,8	6,1
Subérine		2,0	1,8
Polysaccharides	39,5	28,7	29,9
Acides phénoliques, lignine, etc*	27,9	52,8	50,0

*Par différence, **Avec de l'eau et du méthanol

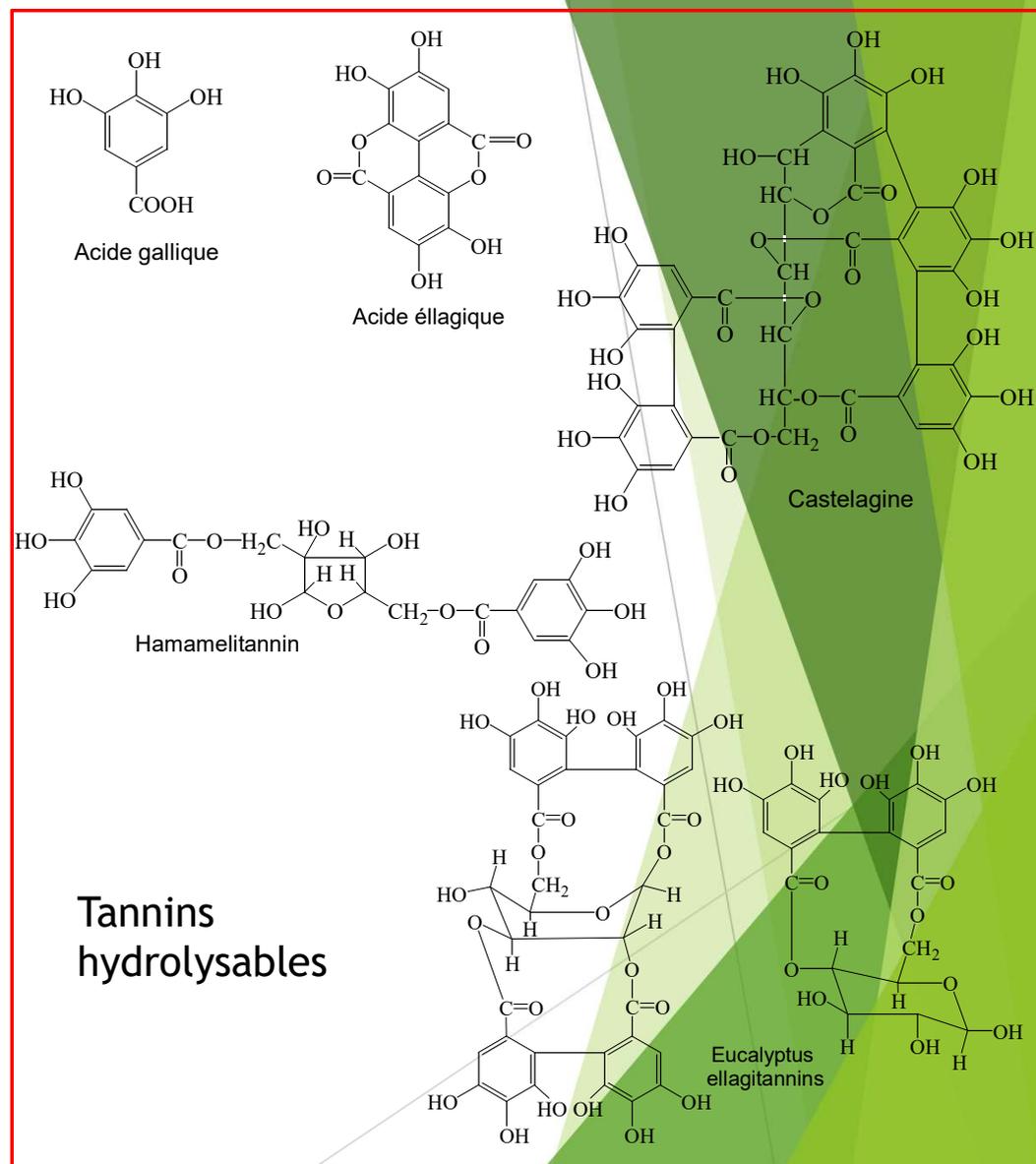
✓ Polyphénols

Tannins condensés et tannins hydrolysables



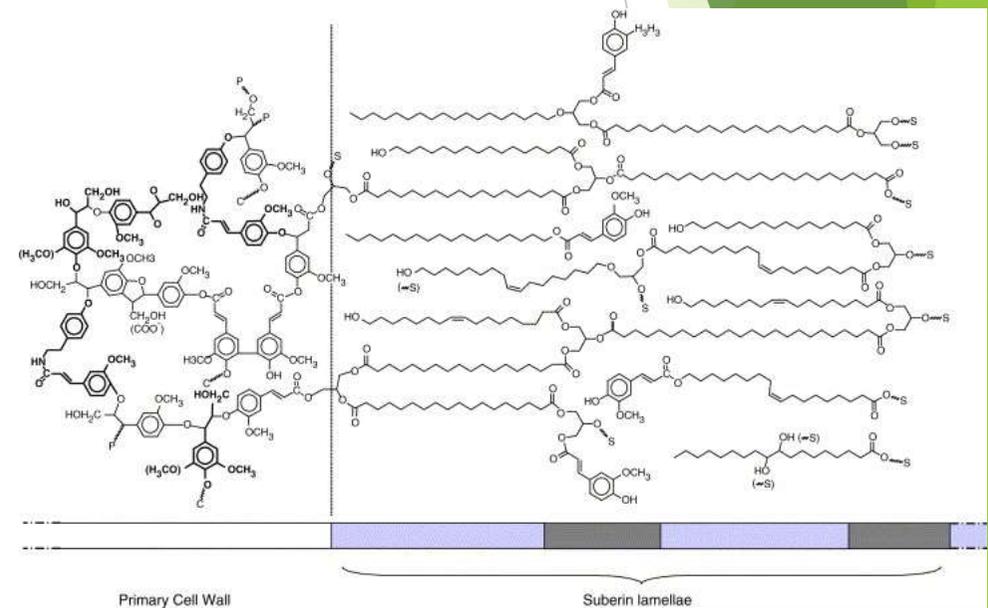
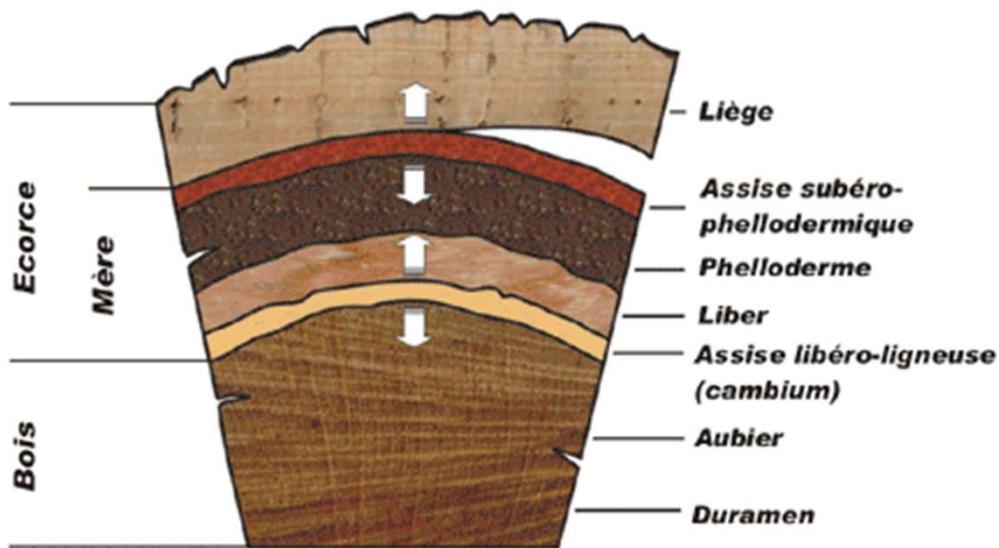
- Procyanidines : dimères ou trimères solubles dans les alcools, l'acétate d'éthyle et l'eau chaude

- Tannins condensés : structures similaires aux précédents allant de quatre à onze unités flavonoïdes, solubles dans l'eau chaude



✓ Subérine

- Constituant insoluble localisé dans l'écorce externe (40 à 45 % de l'écorce du chêne liège)
- Polyester caractérisable après saponification formé de différents alcools et acides gras



Variabilité inter et intra-spécifique

Espèce	Extractibles	Holocellulose	Cellulose	Polyoses	Lignine	Subérine	Cendres	Références
<i>Picea abies</i>	21,0	65,3	47,9	17,4	37,8		2,1	Dietrichs et al. 1978
<i>Pinus sylvestris</i>	20,7	54,6	37,0	15,6	44,7		1,1	Dietrichs et al. 1978
<i>Larix sibirica</i>		51,6	24,6	18,3*	39,9	2,7		Gvozdeva et al. 1979
<i>Fagus sylvatica</i>	11,4	61,6	38,1	23,1	39,0		7,3	Dietrichs et al. 1978
	20,3	83,4	23,8	16,9**	43,0	4,3	6,3	Kramar, Ebringerova 1976
<i>Quercus robur</i>	15,7	63,2	53,9	9,3	38,1		2,2	Dietrichs et al. 1978

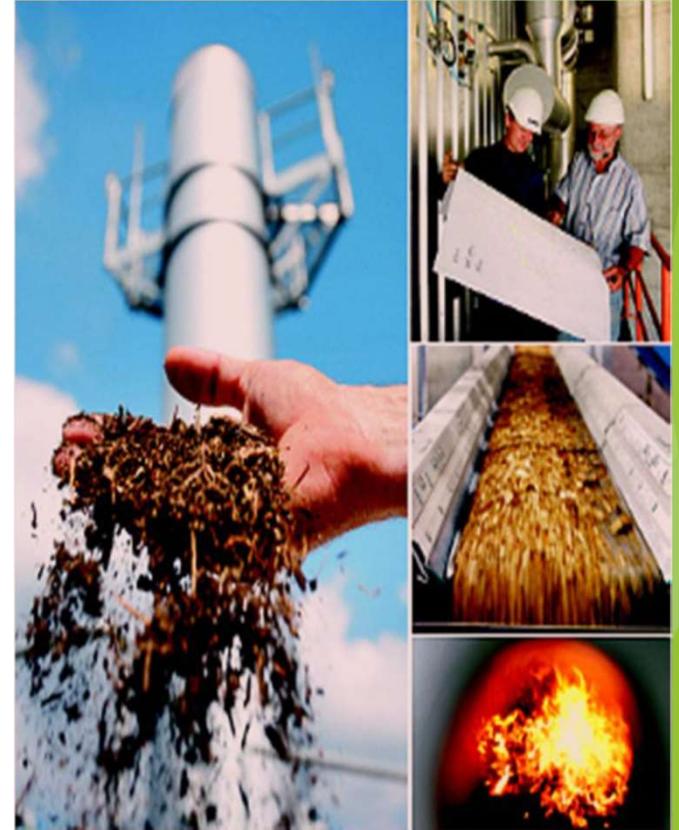
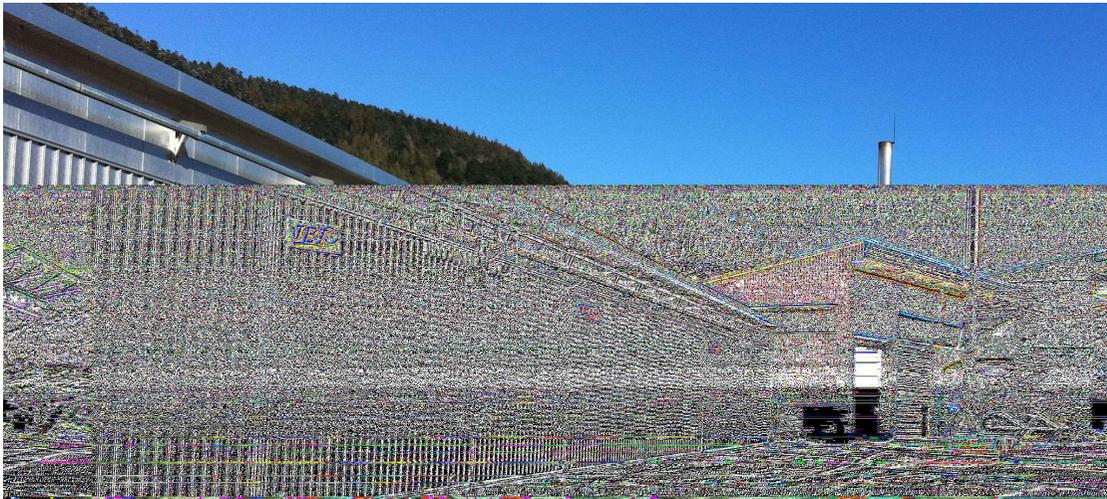
* Carbohydrates hydrolysables

** Pentosanes seulement



Les valorisations actuelles

➤ L'énergie



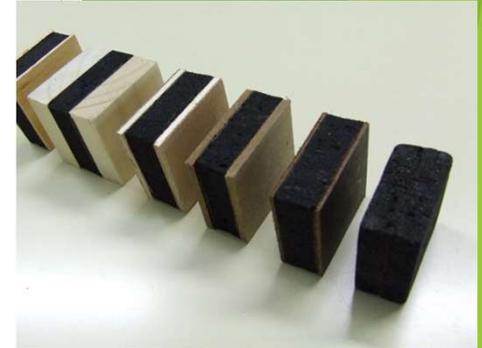
Les valorisations actuelles

- L'énergie
- L'agriculture



Les valorisations actuelles

- L'énergie
- L'agriculture
- Les matériaux
 - À l'état natif
 - Pour la préparation de différents matériaux à partir des tannins (colles, mousses isolantes, résines thermodurcissables...)



Les valorisations actuelles

- L'énergie
- L'agriculture
- Les matériaux
- **La filtration**



www.pearl-sas.com

Les valorisations actuelles

- L'énergie
- L'agriculture
- Les matériaux
- La filtration
- L'industrie agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique



Premiers résultats de recherche

Cas du sapin

Sedat COSGUN, Maree BRENNAN



Différentes hauteurs échantillonnées pour chacun des 8 sapins

Echantillon	sapin 1	sapin 2	sapin 3	sapin 4	sapin 5	sapin 6	sapin 7	sapin 8
30 cm	30	30	30	30	30	30	30	30
80 cm	80	80	80	80	80	80	80	80
130 cm	130	130	130	130	130	130	130	130
MILAB	480		265		600	697	435	685
MILSB	490	330	277		605		445	
DEC20AB			465			1350	870	1318
DEC20SB	955		479			1365	885	1340
H1BVAB	1130	1136	950	947	720	495	515	703
H1BVSB	1140	1150	965	958	732	505	525	713
HBHAB	1365	1350	1095		780	795	765	890
HBHSB	1375	1361	1107		793	800	775	905
DEC10AB	1685	617	1509		1147	1745	1540	1720
DEC10SB	1705	629	1523		1154	1765	1525	1740
Hauteur (cm)	2240	1575	2050	1360	1699	2140	2010	2120
Modalité	C (TEM)	C	C	C	D (DYN)	D	D	D
DBH (cm)	28.0	13.9	22.6	10.4	19.6	41.2	29.5	38.9

MILAB Mi-hauteur, bois d'œuvre avec branche

MILSB Mi-hauteur, bois d'œuvre sans branche

DEC20AB Limite bois œuvre, avec branche

DEC20SB Limite bois œuvre, sans branche

H1BVAB 1^{ere} branche verte, avec branche

H1BVSB 1^{ere} branche verte, sans branche

HBHAB Bas du houppier, avec branche

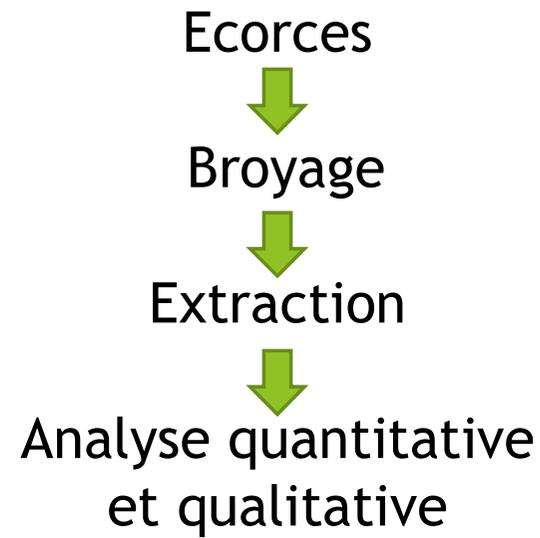
HBHSB Bas du houppier, sans branche

DEC10AB Bois d'industrie, avec branche

DEC10SB Bois d'industrie, sans branche

C : control stand
D : dynamic stand
DBH : diamètre à 1m30

Protocole d'extraction

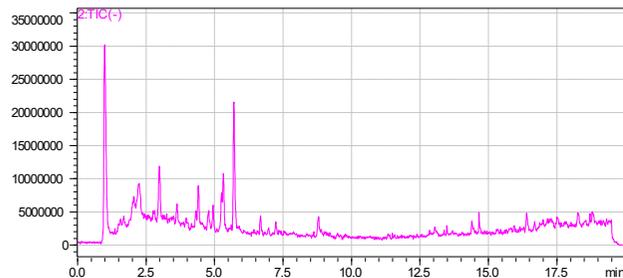


$$\text{Rdt (\%)} = \text{masse d'extraits secs} / \text{masse d'écorces sèches} \times 100$$

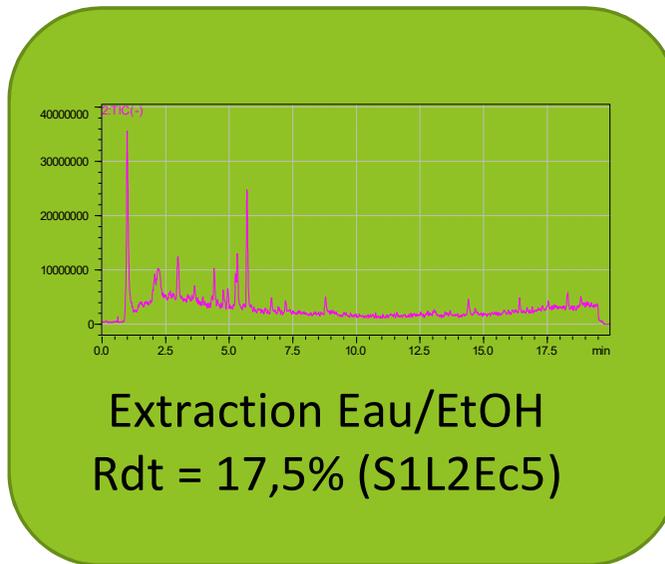
Choix du solvant d'extraction

✓ En vue d'applications industrielles

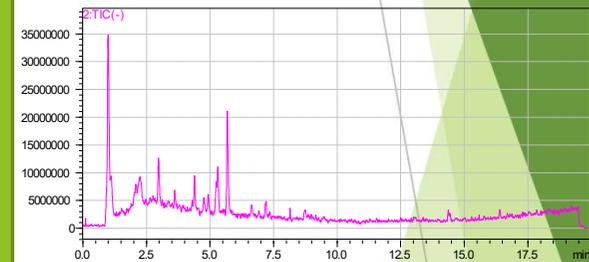
Utilisation de différents solvants pour éviter le colmatage



Extraction EtOH
Rdt = 18% (S1L2Ec5)



Extraction Eau/EtOH
Rdt = 17,5% (S1L2Ec5)



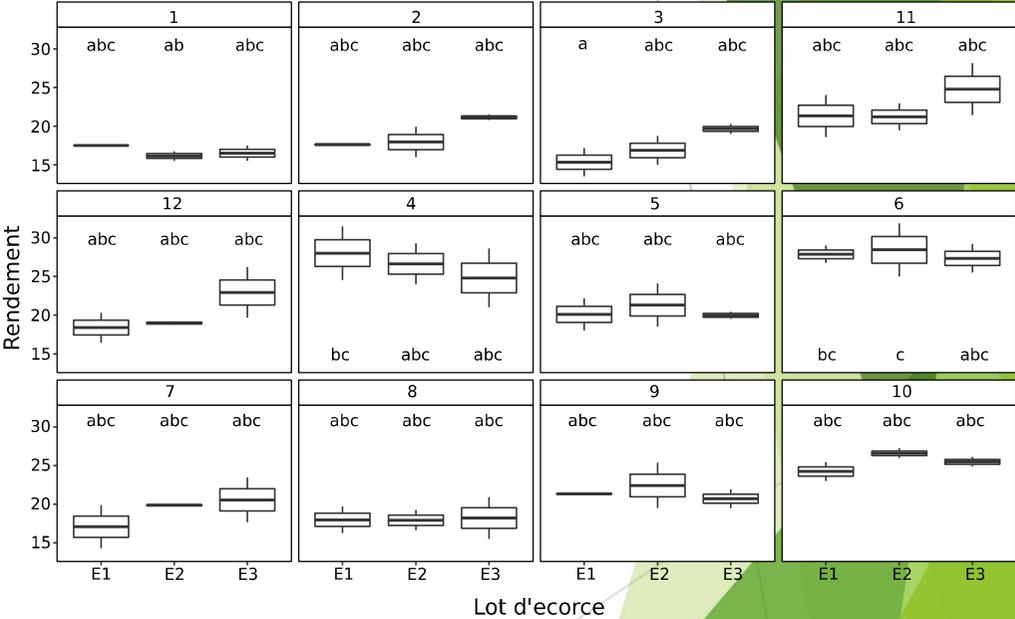
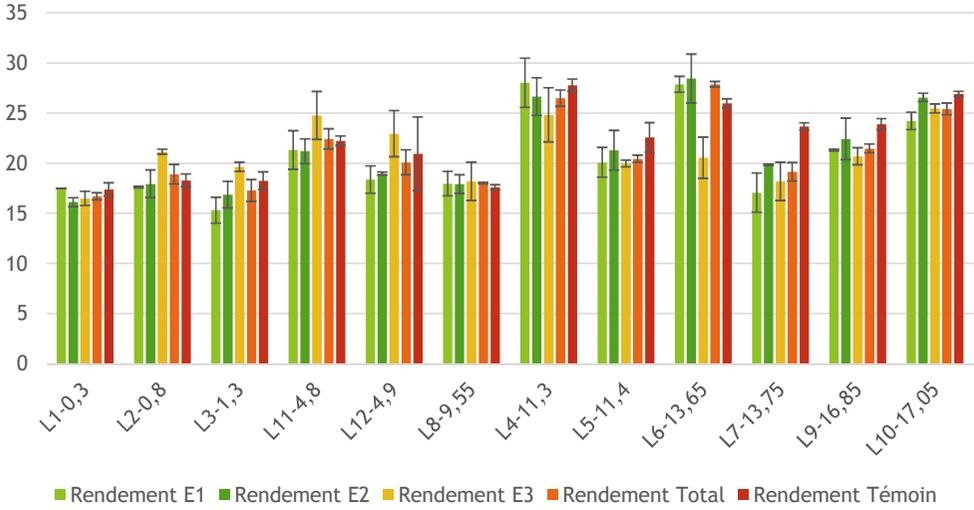
Extraction Eau
Rdt = 15,5% (S1L2Ec5)

✓ A des fins analytiques

Extractions successives avec différents solvants: hexane, acétone, puis toluène / éthanol

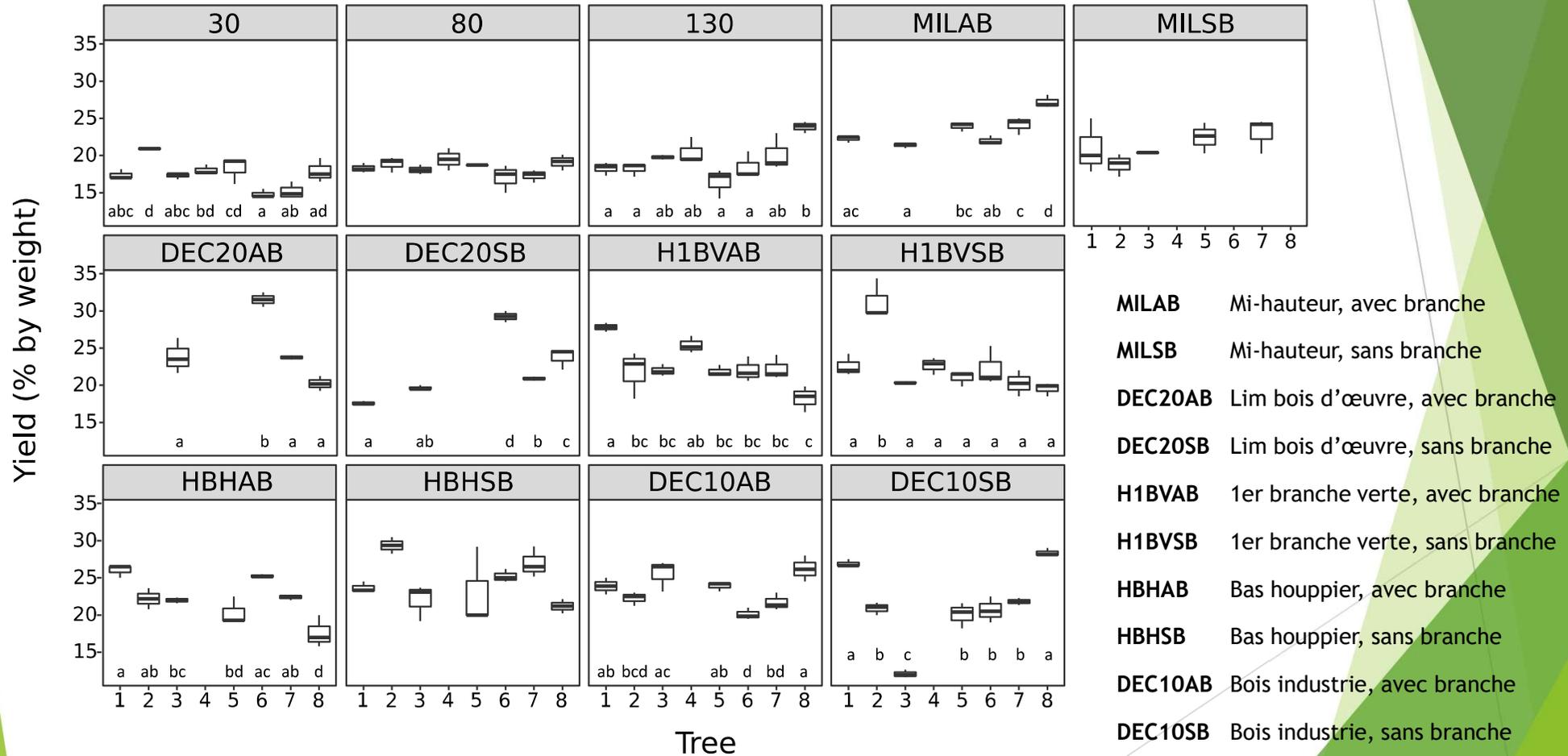
Variation de la teneur en extractibles (%) en fonction de la position de l'écorce pour une même rondelle (Amélia Gomis et Coline Lebreton)

- ✓ 3 lots d'écorces pour chaque rondelle
- ✓ Extraction avec un mélange éthanol/eau

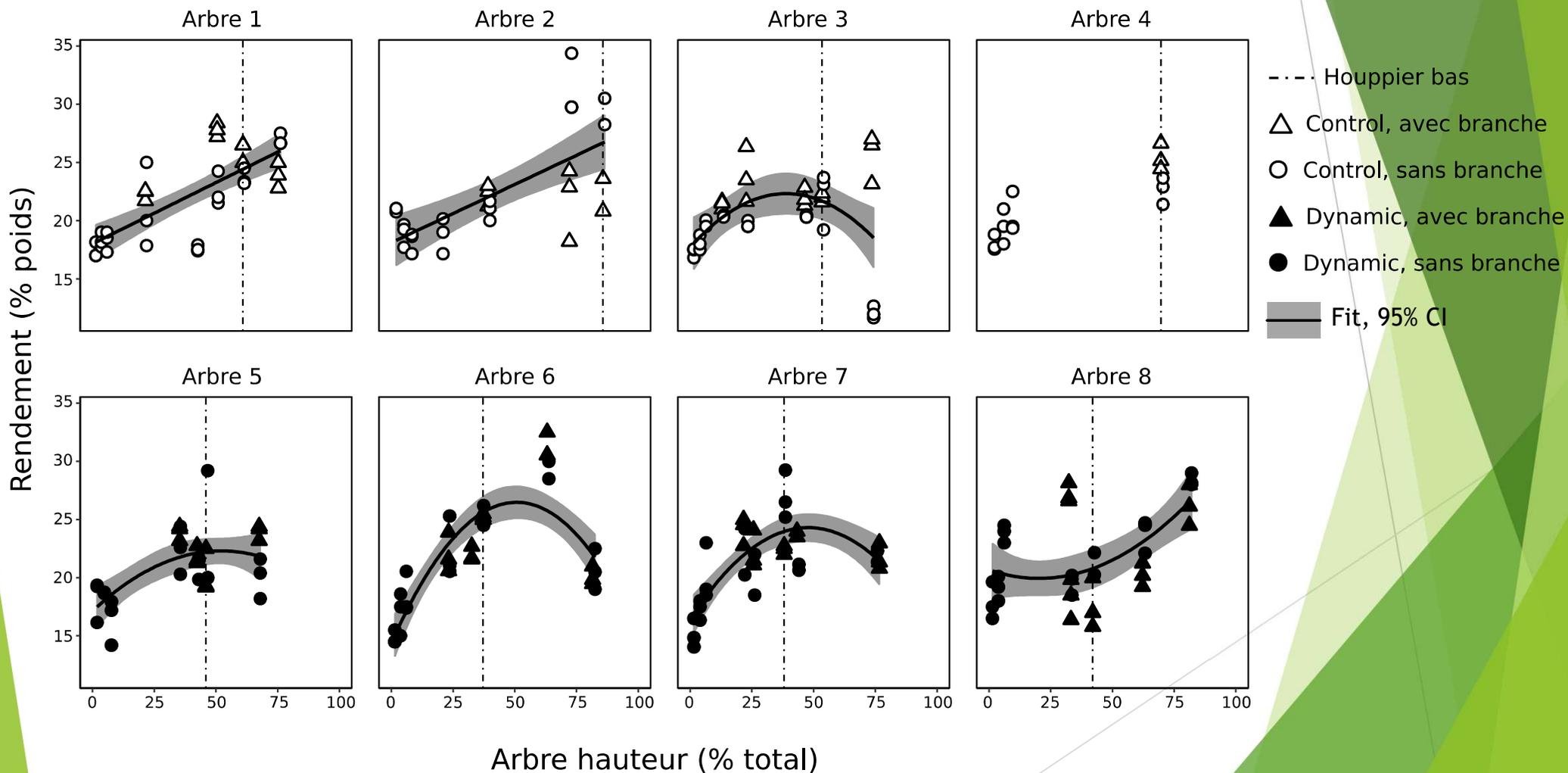


Pas de différences significatives → Un seul lot d'écorce sera échantillonné par la suite

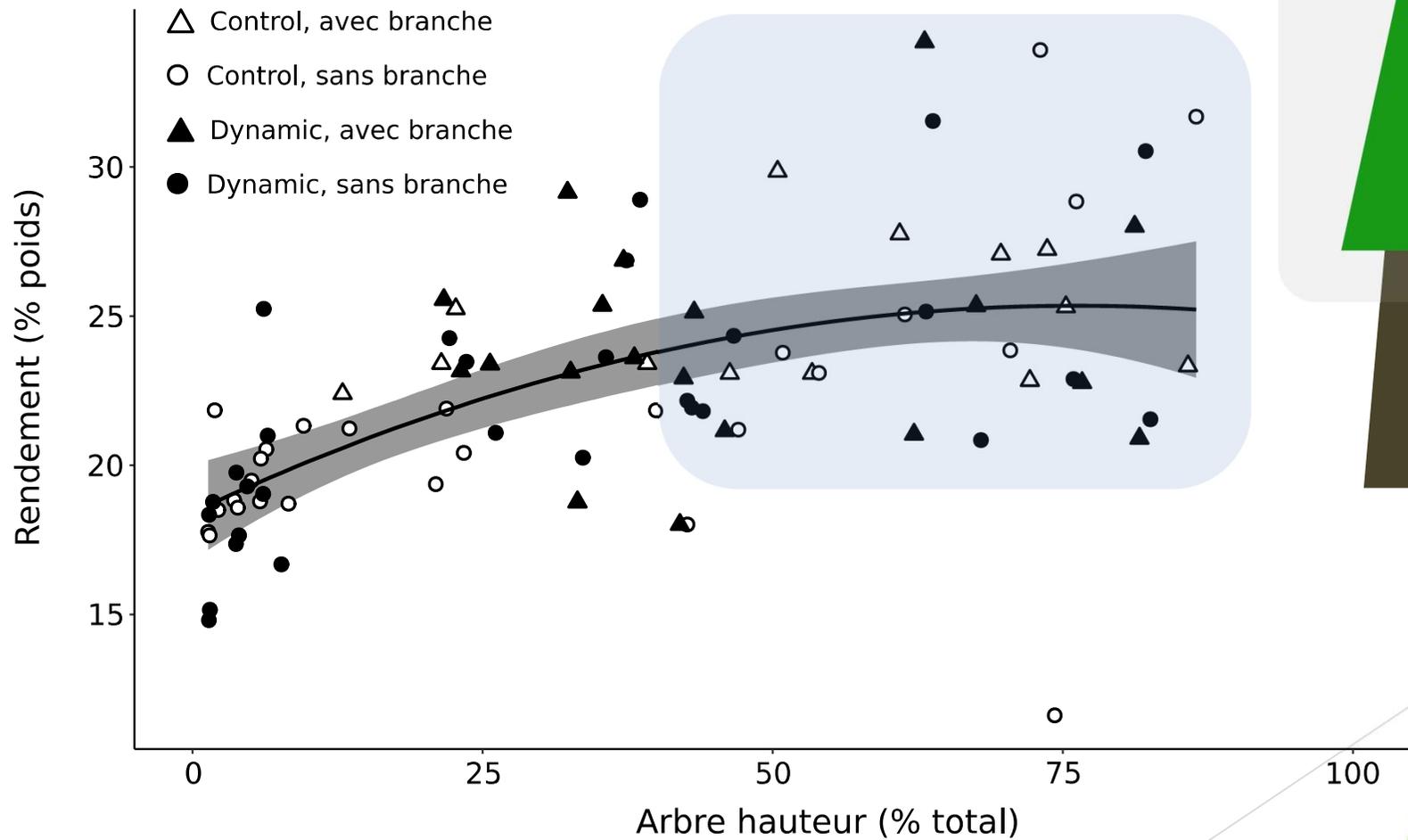
Teneur en extraits de l'écorce suite à une extraction avec un mélange eau/éthanol en fonction des points de prélèvement



Variation de la teneur en extraits de l'écorce suite à une extraction avec un mélange eau/éthanol pour les différents sapins



Variation moyenne de la teneur en extraits de l'écorce suite à une extraction avec un mélange eau/éthanol en fonction de la hauteur



Analyse des extraits en fonction de la hauteur par UHPLC-MS-MS



DEC10SB

DEC10AB

HBHSB

H1BVSB

H1BVAB

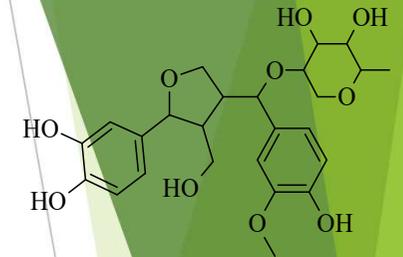
DEC20SB

MILAB

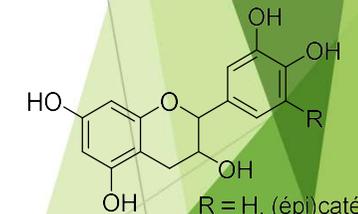
130 cm

80 cm

30 cm



10,7-(2-méthyl-3,4-dihydroxy-tetrahydropyran-5-yloxy)-taxirésinol

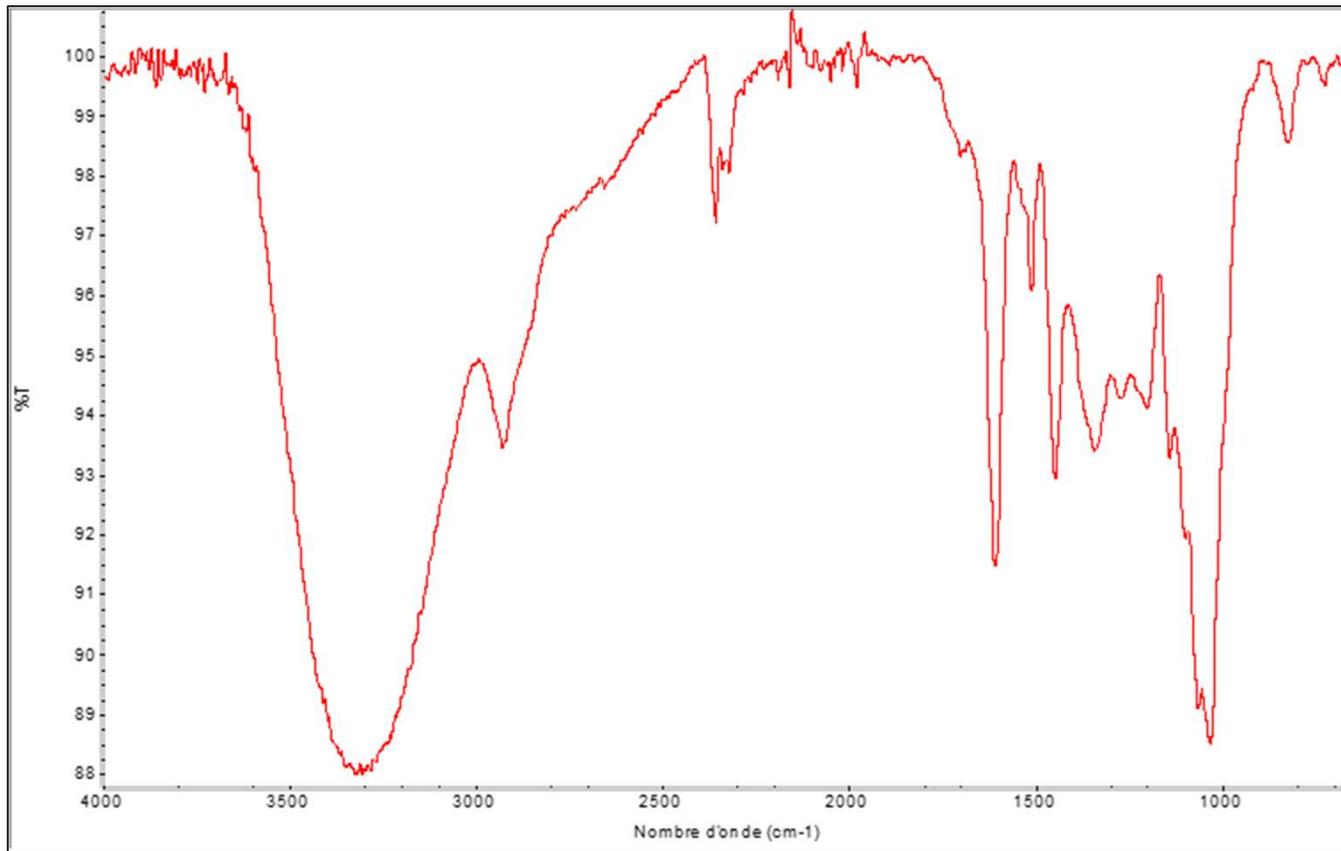


R = H, (épi)catéchine
R = OH, (épi)gallocatéchine

Dimères de flavonoides

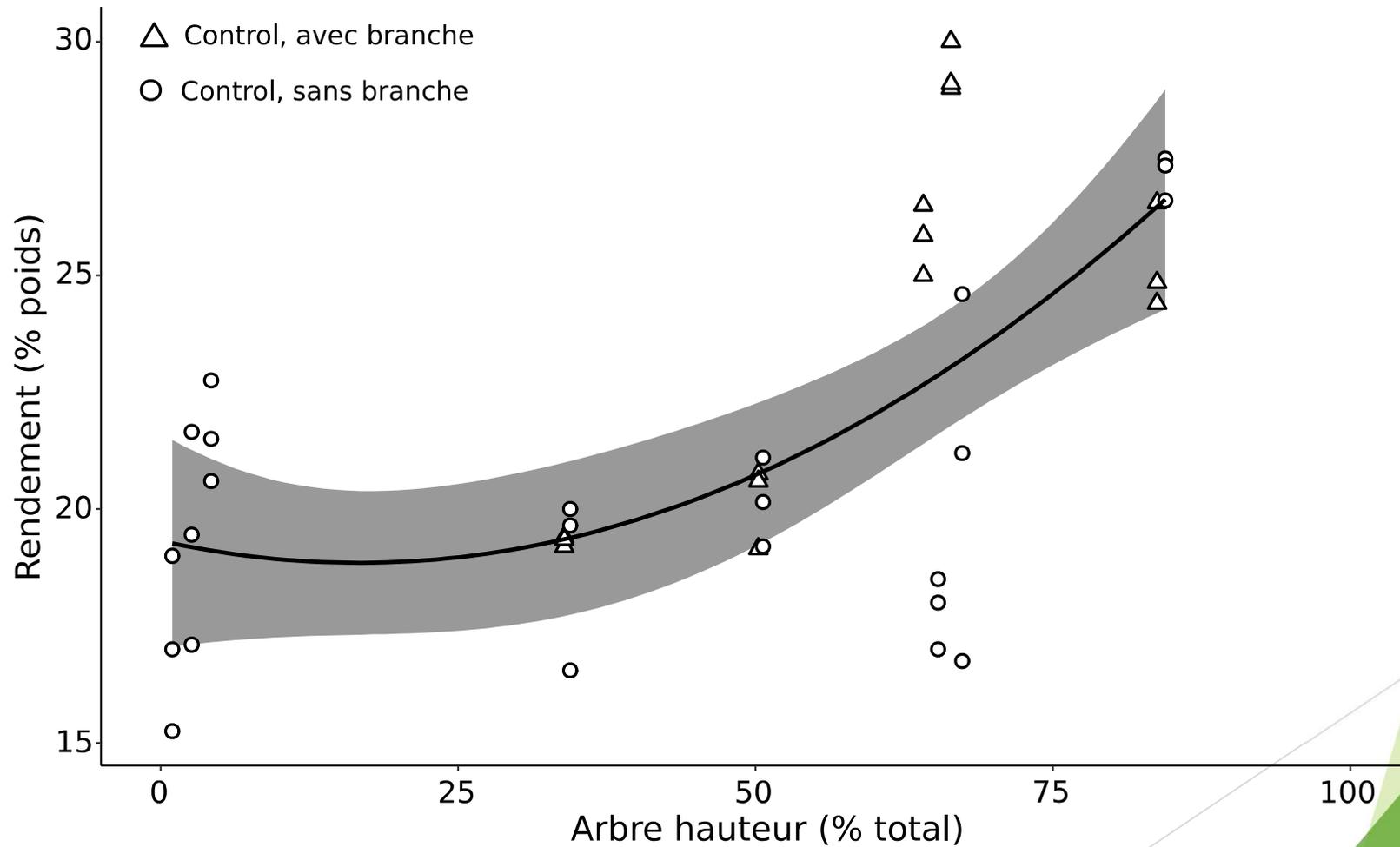
Temps de rétention (min)	Masse (amu)	Formule d'identification	Nom du composé
1,51	610	306+306-2H	Dimère de galloatéchine*
1,8	610	306+306-2H	Dimère de galloatéchine*
1,99	594	306+290-2H	Dimère de galloatéchine* et de catéchine**
2,18	306	∅	Galloatéchine*
2,3	610, 914	306+306-2H, 3x306-4H	Dimère de galloatéchine* Trimère de galloatéchine*
2,34	594	306+290-2H	Dimère de galloatéchine* et de catéchine**
2,89	594	306+290-2H	Dimère de galloatéchine* et de catéchine**
3,05	306	∅	Galloatéchine*
5.74	492		10,7-(2-méthyl-3,4-dihydroxy-tetrahydropyran-5-yloxy)-taxirésinol
* il peut s'agir d'épigalloatéchine ; ** il peut s'agir d'épicatéchine			

Analyse par FTIR



Signaux caractéristiques
de composés phénoliques

Variation de la teneur en extraits de l'écorce d'épicéa (arbre 1) suite à une extraction avec un mélange eau/éthanol – Premiers résultats



Conclusions

- Pas de différences significatives de la teneur en extractibles pour des échantillons prélevés sur une même rondelle
- Variabilité plus ou moins marquée en fonction des arbres échantillonnés et de la hauteur considérée, en particulier au niveau du houppier vert
- Teneur en extractibles plus élevée au sommet de l'arbre qu'à la base (extraction eau/éthanol)
- Composition chimique et abondance des différents composés et globalement la même, mais présente de légères variations en fonction de la position de la rondelle
- Pas de différences significatives en fonction du mode de sylviculture
- Premières tendances pour l'épicéa similaire aux résultats obtenus pour le sapin

REMERCIEMENTS

Christine Gérardin, Maree Brennan, Sedat Cosgun, Hubert Chapuis,
Stéphane Dumarçay, Coline Lebreton, Antoine Sarouille, Amélia
Gomis
Francis Colin, Adrien Contini, Loic Dailly et al...