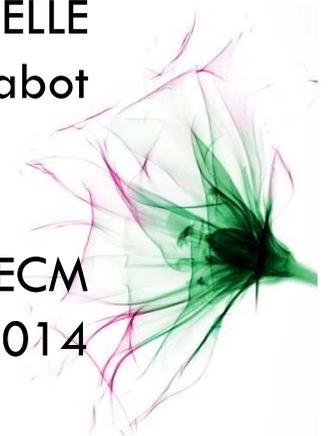


EXTRAITS CO₂ D'ÉPICES

Le Poivre du Sichuan
et autres saveurs peu communes

S. LAVOINE-HANNEGUELLE
R&D Charabot

Réunion du CECM
Présentation du 5 Décembre 2014





On a longtemps affecté aux épices piquantes le nom de « poivre », les poivres de Cayenne, du Sichuan, du Bengale, ou encore le Poivre Rose.

Seuls certains d'entre eux sont de véritables poivres, du genre Piper

Le poivre du Sichuan

Le poivre du Bengale

Le poivre de Cubèbe

1. Le Poivre du Sichuan « *Huajiao* »

Sourcing: Chine



Le « Poivre » du Sichuan

GENRE: *Zanthoxylum* (parfois *Xanthoxylum*)

=>FAMILLE DES RUTACEES
(famille des agrumes)

Nombreuses espèces
Espèces: *bungeanum*, *schinifolium*, *sancho*
rubescens, *simulans*... etc

Différents qualités originaires d'Asie
=>Sélection de la qualité chinoise des montagnes du Sichuan

=>*Zanthoxylum piperitum*



Le Sichuan



Le Sichuan

Au pied de l'Himalaya, aux portes du Tibet



Régions montagneuses et nuageuses



La récolte du Poivre au Sichuan

Une Culture traditionnelle

HUA JIAO
Poivre fleur

花 椒



Ethnie QIANG



La récolte du Poivre au Sichuan

Récolte manuelle

2 à 3kg de baies par arbuste

Arbustes matures à 3 ans, 2 à 3 m
de hauteur

Récolte en juillet août



La récolte du Poivre au Sichuan

Les baies portes des glandes schizogènes



La préparation du Poivre de Sichuan



Séchage (un mois)
Tri (tamisage)



La préparation du Poivre de Sichuan



Les baies séchées,
triées sont utilisées
localement ou
exportées



Les extraits de Poivre Sichuan

Extraits traditionnels:

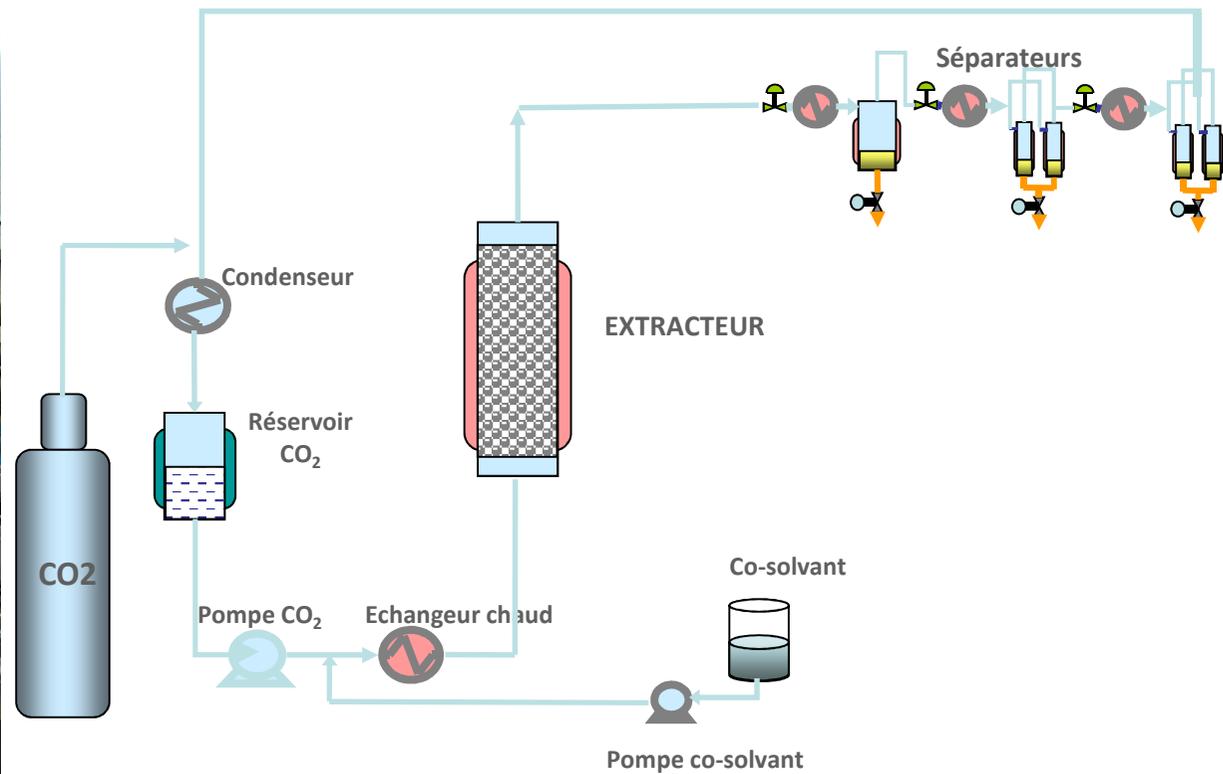
- Oleorésine alcoolique
- Concrète
- Huile essentielle

=> Choix d'extraits au CO₂ supercritique

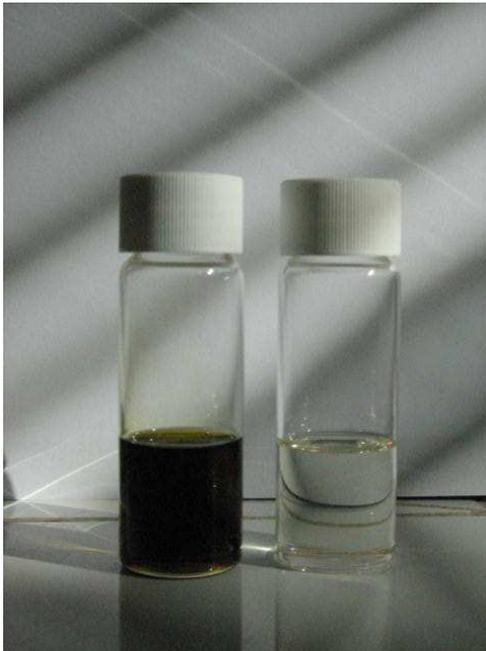


Les extraits de Poivre Sichuan

Extraction au CO₂ supercritique



Les extraits CO2 de Poivre Sichuan



CO2 à pression modérée (90- 150b)

=> extrait type « huile essentielle »

Liquide mobile, jaune pâle

Odeur montante, fraîche

Saveur douce

CO2 à forte pression (200-300b)

Avec éventuellement co solvant (modifiant polaire)

=>extrait type « absolue »

Liquide brun ambré à brun vert

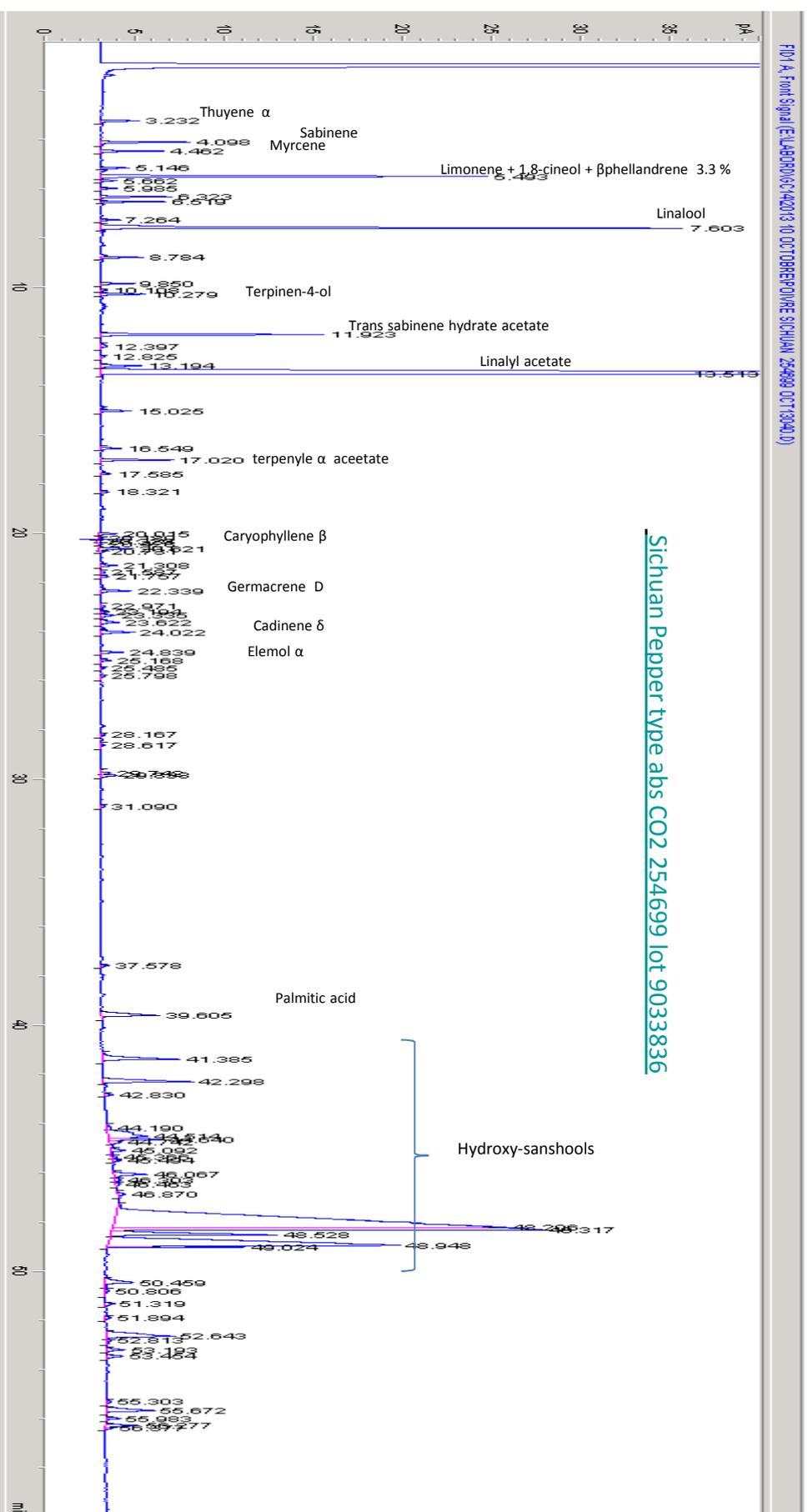
Odeur zestée, épicée, puissante

Saveur brûlante

Composition des extraits de Poivre Sichuan

Deux grandes familles chimiques:
terpènes

alcaloïdes



Composition des extraits de Poivre Sichuan

%CPG apolaire	HE vraie	Ext CO2
<i>acetate linalyle</i>	5,0	21,3
<i>terpinène-4-ol</i>	6,9	0,4
<i>terpinéol alpha</i>	2,8	0,2
<i>linalol</i>	16,0	6,8

COMPOSE %CPG	CO2	HE
TERPENES et SESQUITERPENES	11,1	60,9
ESTERS	24,5	7,7
ALCOOLS	6,6	28,7
COMPOSES SEMI VOLATILES	51,0	0,0

=> l'extraction au CO2 préserve mieux les esters que la vapeur d'eau

Créneaux de variabilité (en intégrant les semi volatiles)

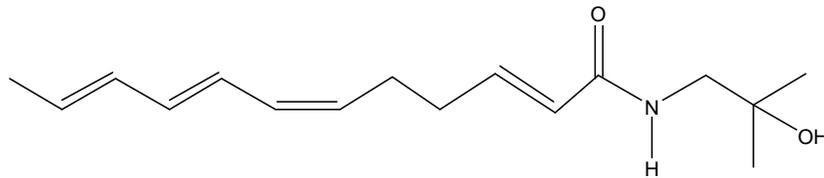
acétate de linalyle : 18 à 30 %

Linalol: 4 à 10%

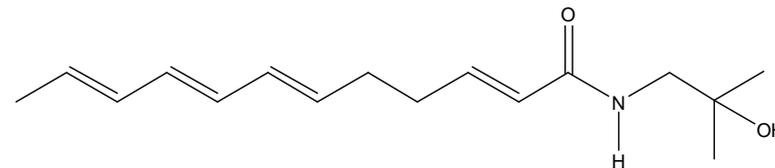
Limonène: 2 à 15% => grande variabilité (id bergamote)

Composition des extraits de Poivre Sichuan

- Fraction semi volatile (composés de « fond »)
=> hydroxyalkylamides



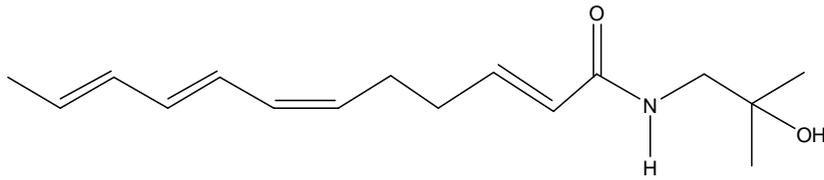
Alpha hydroxy sanshool



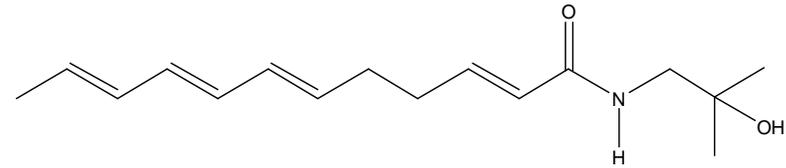
Beta hydroxy sanshool

- **effet pétillant/électrisant**
- dérivés très instables (UV, température , oxygène)

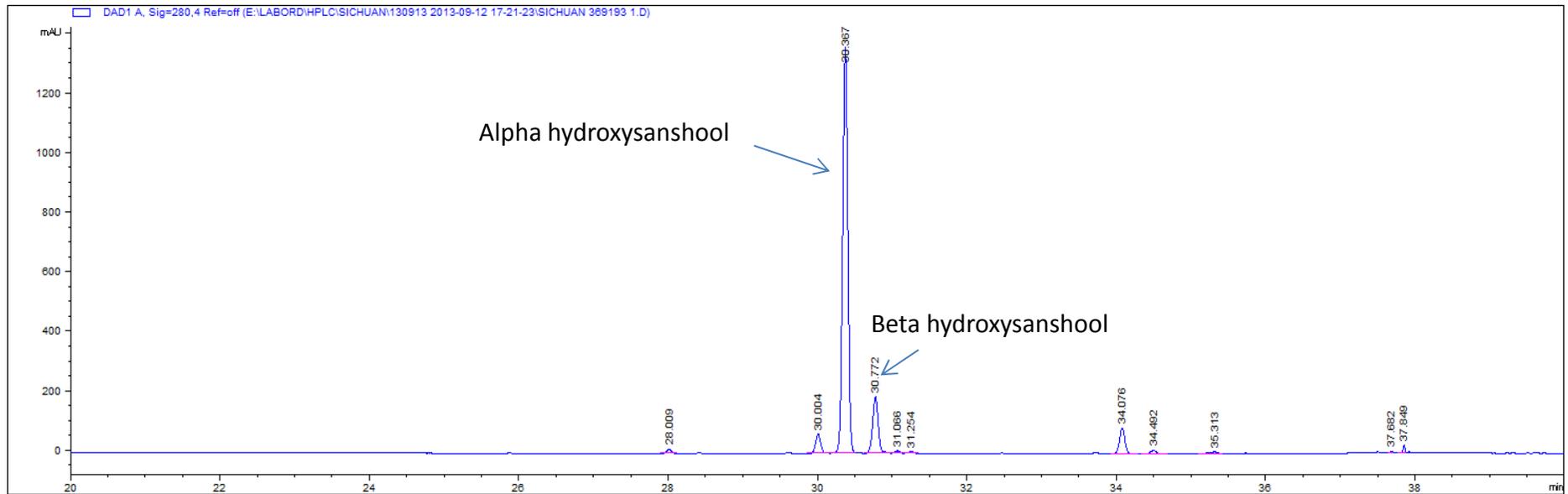
Composition des extraits de Poivre Sichuan



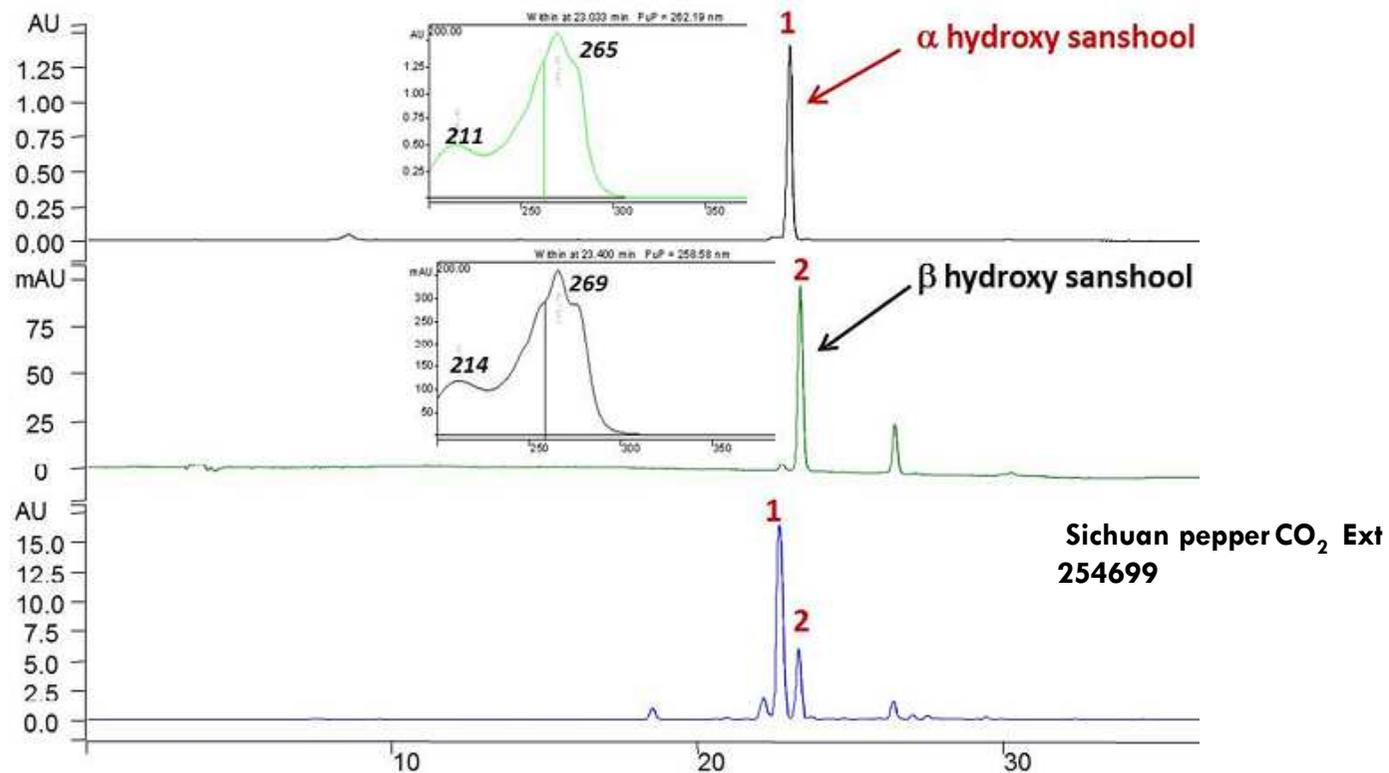
Alpha hydroxy sanshool



Beta hydroxy sanshool



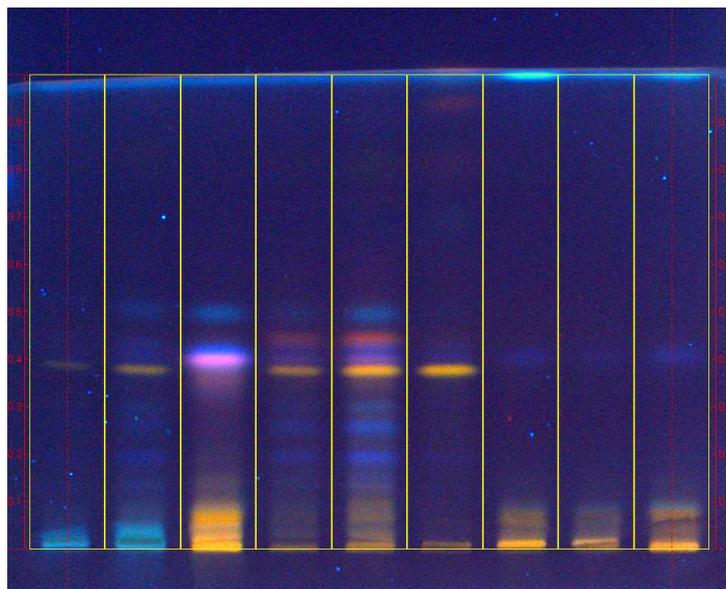
Dosage des principes piquants des extraits de poivre Sichuan, étude HPLC



Difficulté de la purification du standard=> HPLC semi préparative

Teneur de 50 à 60% selon les lots

Etude des principes piquants des extraits de Poivre Sichuan par HPTLC

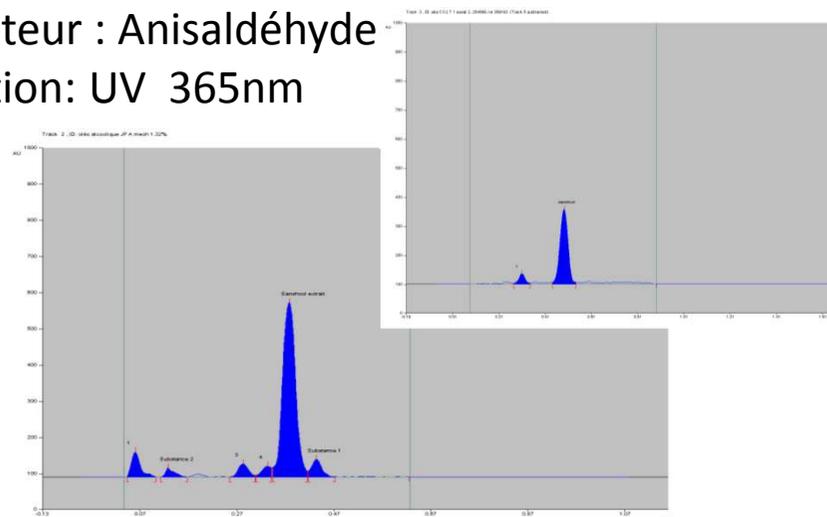


1	10.0 mm	1.0 µl	E
2	20.0 mm	2.0 µl	E
3	30.0 mm	4.0 µl	E
4	40.0 mm	1.0 µl	E
5	50.0 mm	2.0 µl	E
6	60.0 mm	2.0 µl	E
7	70.0 mm	4.0 µl	E
8	80.0 mm	3.0 µl	E
9	90.0 mm	5.0 µl	E

Phase mobile : Hexane/éthanol (8/2)

Révélateur : Anisaldéhyde

Détection: UV 365nm



Oléo alcoolique

Oléo alcoolique

Sanshools OPLC (dégradation?)

Extrait solvants multiétapes

Extrait solvants multiétapes

Extrait CO2

Sanshools par HPLTC prép

Sanshools par TLC prép

Sanshools par TLC prép

} dégradation

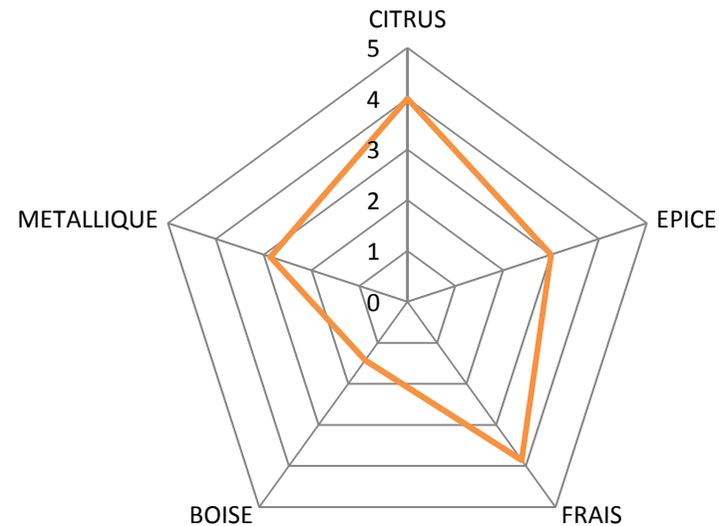
Phénomène d'oxydation décrit dans la littérature

Le Poivre du Sichuan, une épice extraordinaire

Épice sensible à l'oxydation à broyer avant dégustation

Effet « bergamote » (acétate de linalyle, linalol et limonène)

Effet *MA* (pétillant électrisant, fait saliver, action sur les terminaisons nerveuses)



2. Le Poivre du Bengale



Le Poivre du Bengale



Véritable poivre

Genre *Piper*

Pipéracées, liane



Plus de 1000 espèces de *Piper* décrites dans la littérature

Piper longum L.

Poivre Bengale ou Poivre long

Confusion entre “Poivre long” et “Poivre de Java”

=> *Piper retrofractum* Vahl. (Indonésie)

Le Poivre du Bengale



Sourcing Inde du Nord
usage alimentaire

Masala

Fruits coniques 2-5cm
de long

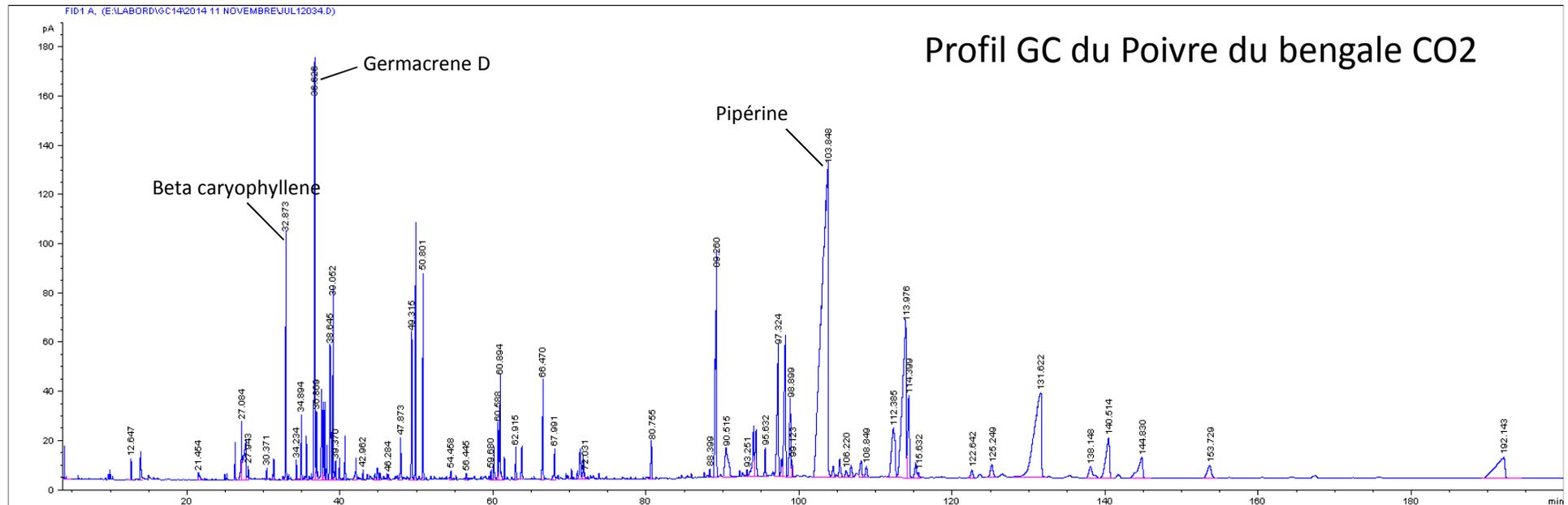


L'extrait CO₂ de Poivre du Bengale

Profils analytiques

Fraction volatile: nombreux terpènes et sesquiterpènes, alcanes et alcènes

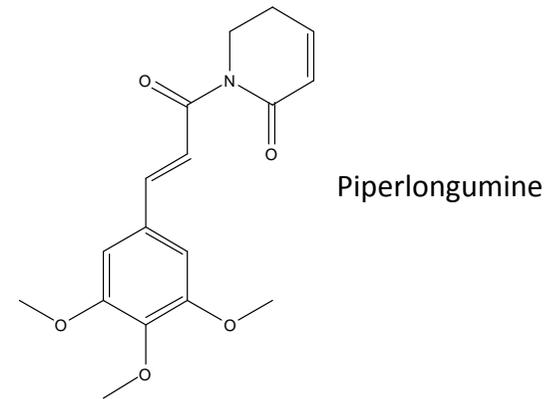
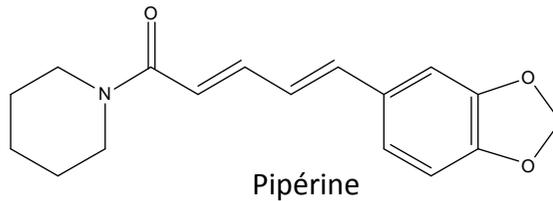
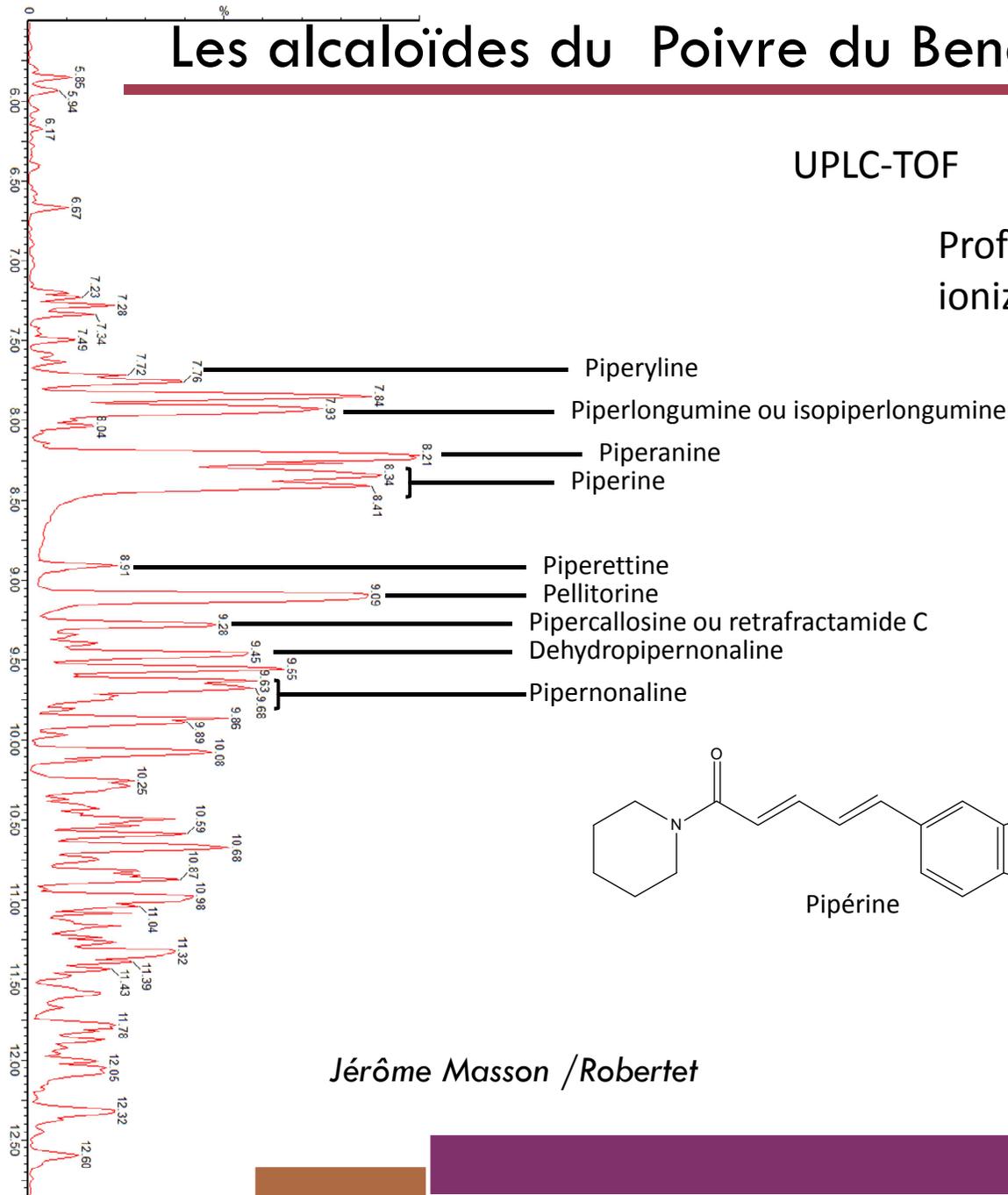
Fraction alcaloïde riche et complexe, dont pipérine 25 à 30% de l'extrait



Les alcaloïdes du Poivre du Bengale

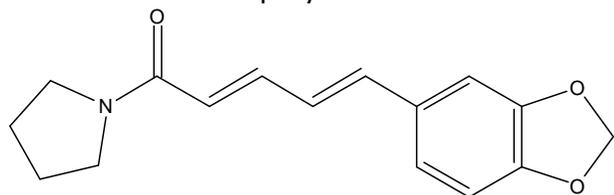
UPLC-TOF

Profil extrait poivre Bengale CO2
ionization ESI+

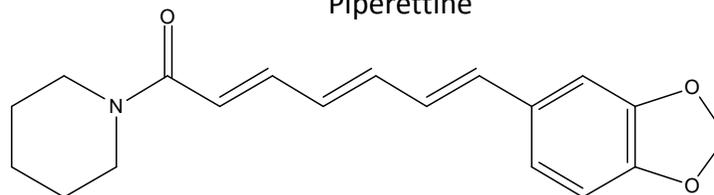


Jérôme Masson / Robertet

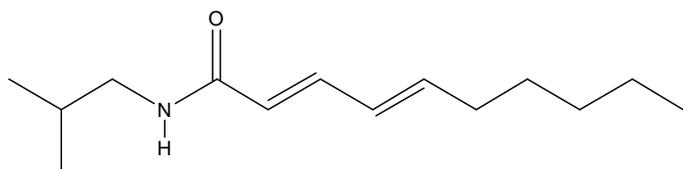
Piperyline



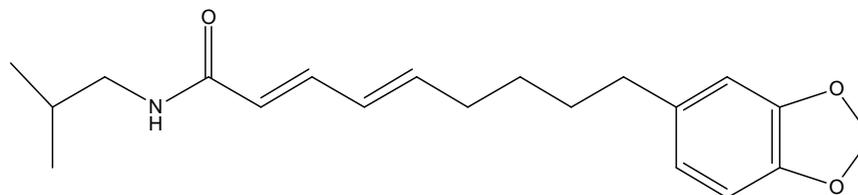
Piperettine



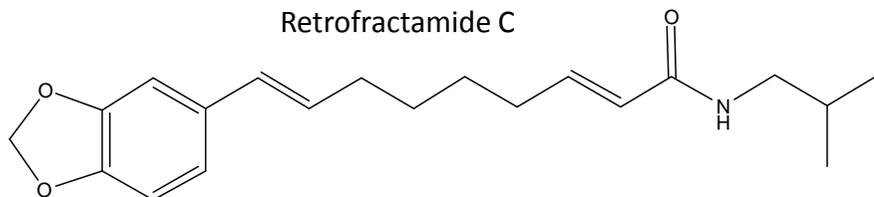
Pellitorine



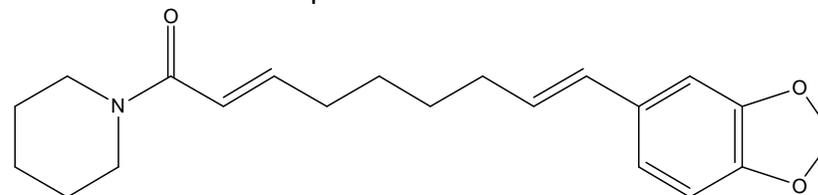
Pipercallosine



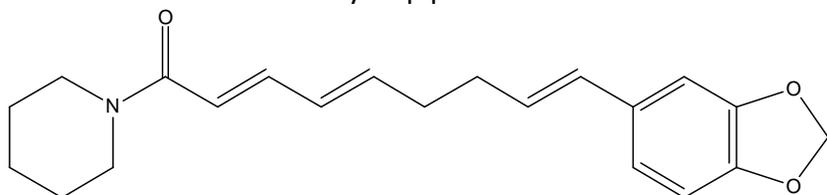
Retrofractamide C



Pipernonaline



Dehydropipernonaline



L'extrait CO2 de Poivre du Bengale

Parfum

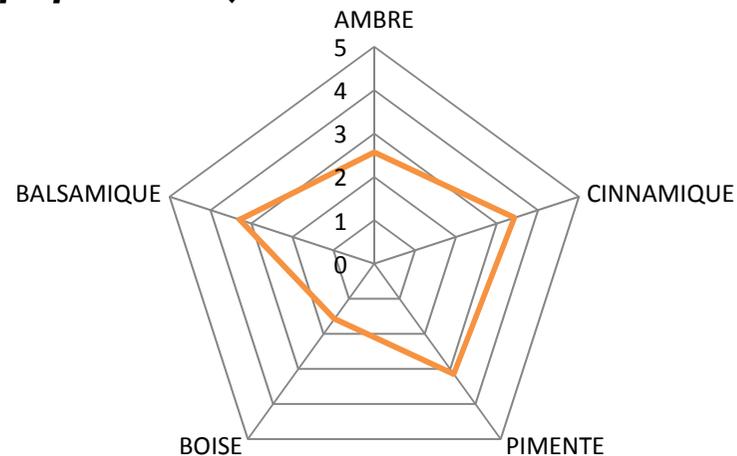
Brûlant, piment fort , très épicé

Coeur cinnamique, balsamique

Forte tenacité,

notes de fond ambrées et animales.

Goût piquant (pipérine)



3. Le Poivre de Cubèbe



Le Poivre de Cubèbe

Piper cubeba L. (piperacées)
ou *Cubeba officinalis* Vahl.

Plusieurs origines

Indonésie, Malaisie

Inde du Sud, Sri Lanka

LIANE



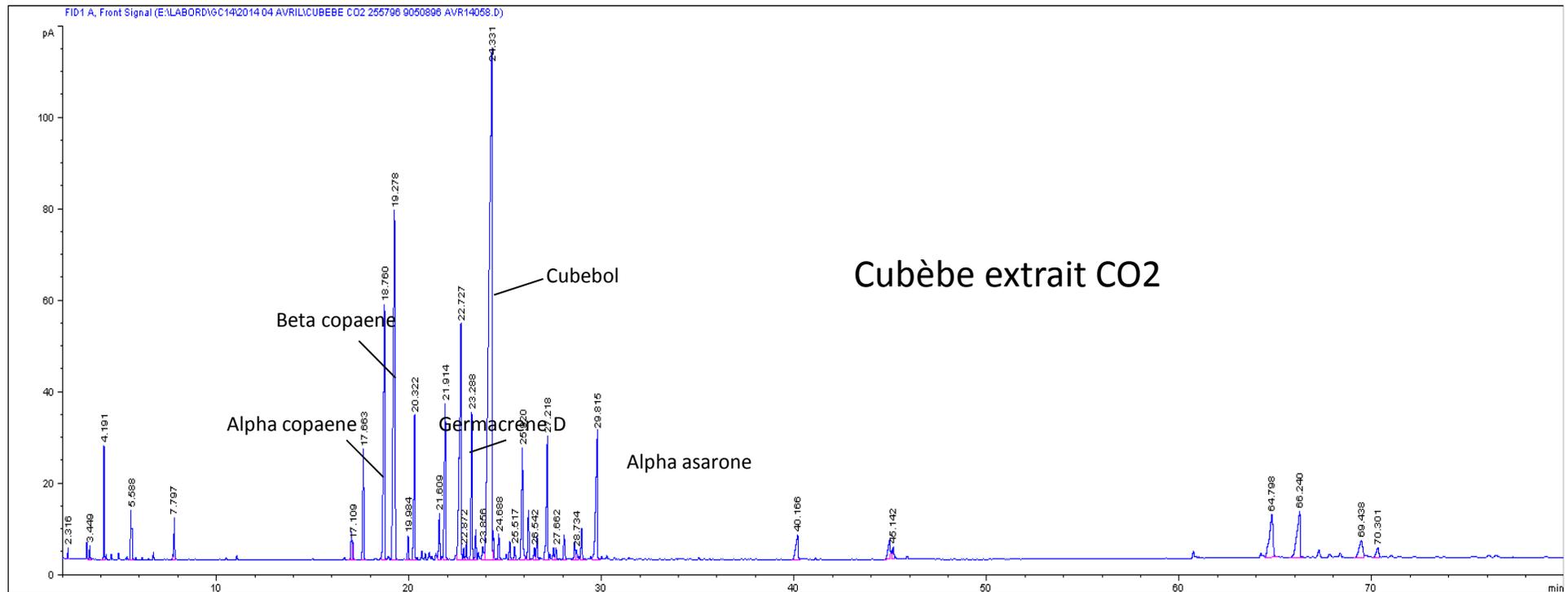
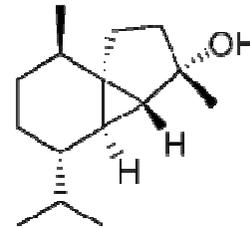
Fruits sphériques, 3 à 6 mm de diamètre
pourvus d'un faux pédicelle (formé par étirement de la
base des baies)

=> « Poivre à queue »



L'extrait de Poivre de Cubèbe CO2

Terpènes et CUBEBOL

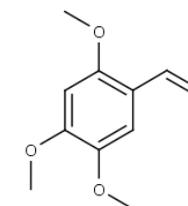


L'extrait de Poivre de Cubèbe CO2

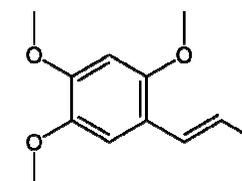
- Variabilité sur lots, tailles de baies=> Chémotypes? Différentes espèces?

	type C	type A	type B	type C	type A	type B
Constituants	%GC	%GC	%GC	%GC	%GC	%GC
sabinène	0,60	0,31	13,07	1,35	1,47	11,12
cis sabinène hydrate		0,09	3,35		0,10	1,43
trans sabinène hydrate	0,20		1,29	0,10		3,03
safrole			0,83	50ppm		0,16
α cubébène	3,02	1,46	4,41	2,10	1,29	3,59
α copaène	3,16	5,31	12,01	6,09	3,74	9,71
β copaène	8,10	10,70	2,40	10,49	10,23	4,02
β caryophyllène	2,94	3,06	0,83	3,00	2,82	1,46
γ élémène	0,13	0,02	5,30	0,11	0,10	4,11
allo aromadendrène	2,18	4,39		3,53	2,94	
γ muurolène	2,34			7,35	2,42	
germacrène D	3,85	7,74	1,16		5,53	0,75
isomyristicine?			1,58			0,80
epi cubebol	0,39			0,29	1,31	
bicyclgermacrène	4,60	3,27	0,67	3,04	3,00	1,60
NI (proche α gurjunène)			2,16			0,92
cubebol	36,05	30,84	2,44	27,76	24,05	9,82
α élémol	0,27		3,57	0,37	0,19	1,71
t nérolidol	0,79	1,73		2,60	1,25	
ledol	1,99	3,94	0,25	3,04	2,23	0,77
β asarone	traces	traces	traces	0,30	nd	traces
levojunenol [30951-17-8]*	0,90			0,28		
α asarone	0,12	1,46	7,70	4,22	0,10	4,36
acide palmitique	1,83	0,30	2,95	0,98	0,23	3,76
NI 230,120,105			4,56			3,43
NI 384,249,248,181,135,81		2,72			1,51	
NI 356,203,135	2,74	0,47		2,81	0,78	
cubebinolide [26543-89-5]	3,08	3,68	traces	2,60	6,97	0,98
Total	79,3	81,5	70,5	82,4	72,2	67,5

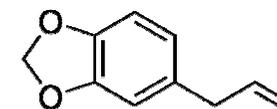
Beta asarone



Alpha asarone



Safrole



nd : non détecté

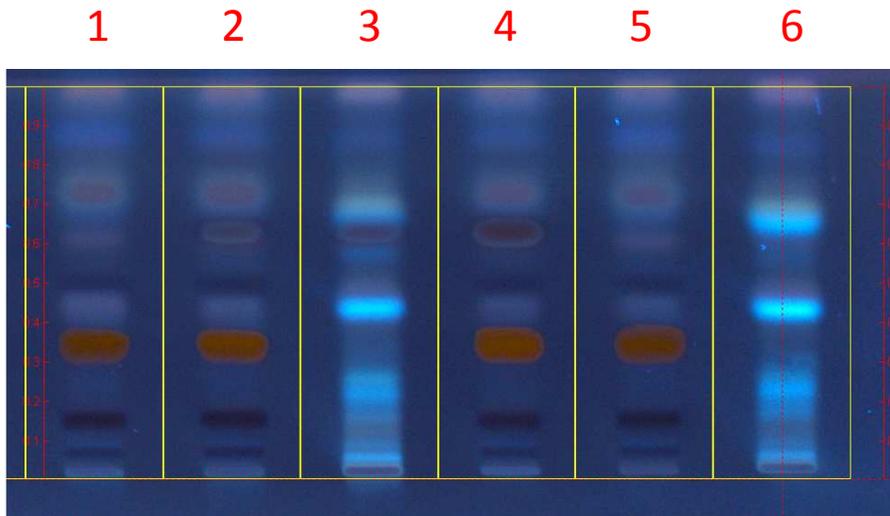
NI : Non Identifié

IR : Indice de Rétention

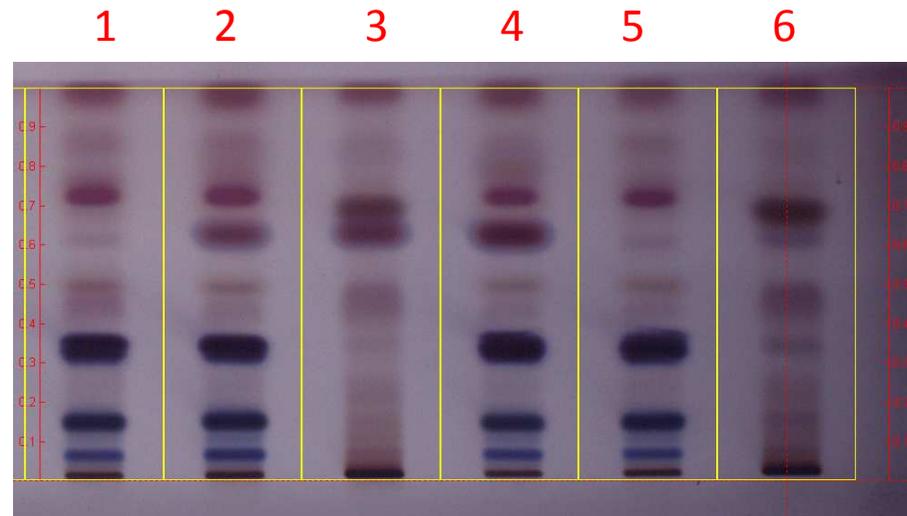
-: non disponible

-* : tentative d'identification

Analyse HPTLC des extraits de Poivre de Cubèbe CO2



lecture à 366 nm après révélation au réactif LB



lecture en visible après révélation au réactif LB

pistes 2 et 5= TYPE A (Indonésie)

pistes 3 et 6 = TYPE B (Indonésie)=> profils chimiques non conformes => « faux cubèbe »

piste 1 et 4 = TYPE C (Inde)

Cubebol Rf 0.34

Automatic TLC Sampler 4 (ATS 4),

Automatic Developing Chamber (ADC 2) Phase mobile hexane: acétate éthyle: acétone (20:14:3),

Cuve à immersion avec Réactif de Libermann Burchard H2SO4 /anhydride acétique

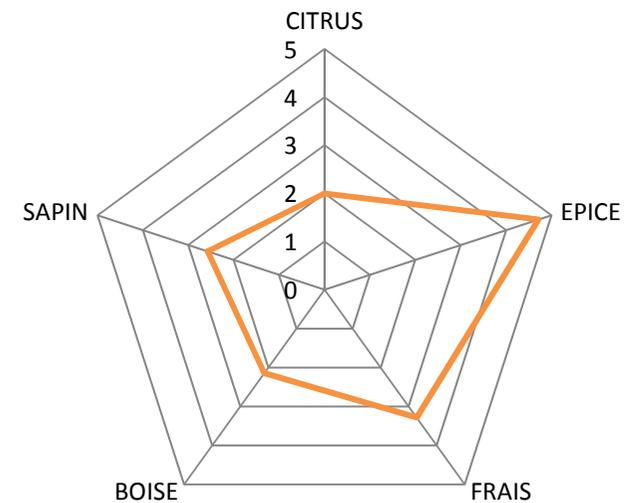
TLC Visualizer

« faux cubèbes » *Piper crassipes, P. lowong, P. ribesoides...*

L'extrait de Poivre de Cubèbe CO2

Note poivrée genièvre en tête

Le cubébol => note fraîche, menthée





4. Conclusion

Conclusions et perspectives

L'aspect sourcing est capital

Souplesse de la technologie CO₂ par rapport à une cible donnée

Et Grande clarté organoleptique des extraits
(peu d'artéfacts/vapeur d'eau)

Pour des Extraits puissants et aseptiques

Les poivres CO₂

nous offrent un Festival de sensations

...D'autres extraits sont en cours



Remerciements

*Les équipes R&D du Groupe Robertet
pour leur participation*

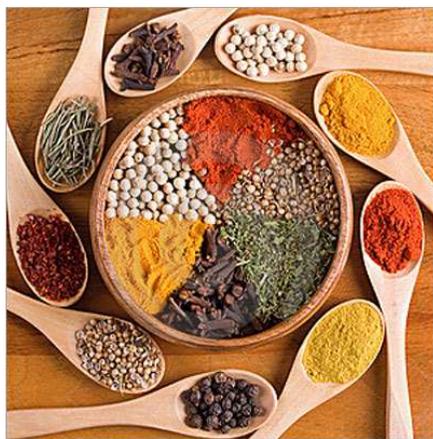


Co auteurs :

Christine Périchet, Marina Humbert, et Nicolas Schnaebele

Merci à

*Jérôme Masson (équipe de Hugues Brévard) pour la HPLC MS et
Karine Kormann pour la purification quantitative des sanshools.*



Merci à tous de votre attention