

Extraction de la MDMP par le CO₂ supercritique

Application au liège

Alain Bobé¹, Matthieu Carrère¹, Clothilde Balbusquier², Christophe Loisel²

¹ Pure Environnement – Perpignan – France.

² Diam Bouchage – Céret – France.



Extrait de la Revue des Œnologues n° 142
www.oeno.tm.fr

Introduction

En 2004, Simpson et al. (1) mettent en évidence la présence de la 2-méthoxy-3,5-diméthylpyrazine (MDMP) dans le liège. Ces auteurs décrivent son impact aromatique par des notes de liège humide, terreux, poussière, pomme de terre, noisette verte et évaluent son seuil de perception dans le vin aux environs de 2,0 ng/L.

En 2010, Chatonnet et al. (2) identifient une bactérie, *Rhizobium excellensis*, à l'origine de la biosynthèse de cette molécule à partir de la L-alanine et de la L-leucine. Cette bactérie qui peut être présente dans la terre est capable de contaminer par contact direct les

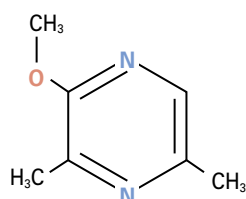
planches de liège et les fardeaux entreposés dans de mauvaises conditions. Par conséquent, le liège et les copeaux de bois faiblement chauffés peuvent être à l'origine de la contamination de certains vins. Le contrôle de la teneur en MDMP (figure 1) de 43 lots de bouchons en liège naturel durant 36 mois de 5 fournisseurs différents, révèle la présence de ce contaminant dans plus de 86 % des échantillons (> 2 ng/bouchon) (2).

L'objectif principal de cette étude est de vérifier si le procédé d'extraction au dioxyde de carbone supercritique Diamant® développé par la société Diam Bouchage pour éradiquer le 2,4,6-trichloroanisole de leurs bouchons technologiques, est également efficace pour extraire la MDMP du liège, et dans quelles proportions.

Rappel du procédé Diamant®

Le procédé Diamant® consiste en une extraction des molécules volatiles du liège par le dioxyde de carbone en phase supercritique

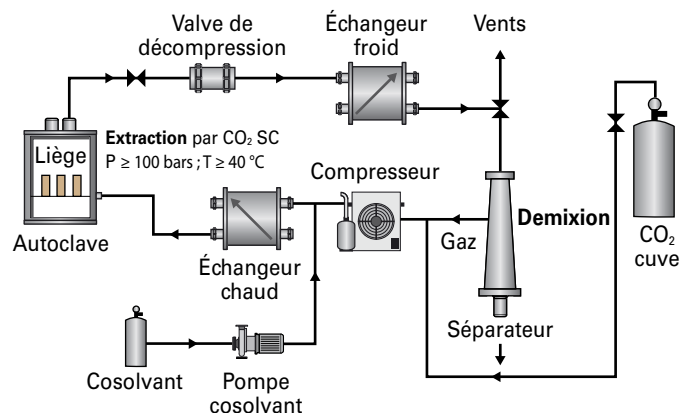
■ Figure 1 : Formule de la 2-méthoxy-3,5-diméthylpyrazine (MDMP).



■ Tableau 1 : Évaluation de l'efficacité du procédé au CO₂ supercritique.

Niveau de contamination	Teneurs théoriques en MDMP (ng/g)	Teneurs mesurées en MDMP (ng/g)	
		Avant traitement CO ₂ SC	Après traitement CO ₂ SC
Moyenne	5,0	4,0	nd
		4,1	nd
		3,8	nd
Forte	15,0	9,8	nd
		10,3	nd
		10,2	nd
Très forte	50,0	42,2	nd
		41,5	nd
		41,8	nd

■ Figure 2 : Principe de fonctionnement du procédé diamant (extraction par CO₂ supercritique).



(CO₂ SC). Au-dessus de 31 °C et de 73,8 bars, le CO₂ passe dans un état intermédiaire entre les phases liquide et gazeuse qui lui confèrent des propriétés multiples. Le CO₂ SC possède ainsi le pouvoir de diffusion d'un gaz et le pouvoir solvant d'un liquide (3). La figure 2 résume le principe d'extraction de ce procédé breveté en 2000 (EP 1216123). Une première étape consiste à comprimer et à chauffer le CO₂ au-dessus de son point critique avec ajout d'un co-solvant aqueux. Le mélange CO₂ SC/co-solvant entre dans un autoclave rempli de farine de liège pour une extraction sélective des molécules cibles selon un processus dynamique (le fluide est toujours en circulation). En fin d'extraction, le fluide supercritique est progressivement évacué de l'autoclave pour subir une décompression (au-dessous de la pression critique), et un refroidissement (au-dessous de la température critique).

Le CO₂ se retrouve alors en phase gazeuse. Les composés extraits solubles dans le CO₂ SC n'étant plus solubles dans le CO₂ gaz, une démixion s'opère dans le séparateur. Le CO₂ gaz purifié repart alors dans le circuit (recyclage) et le procédé d'extraction continue jusqu'à ce que la totalité du liège soit traitée.

Des travaux réalisés par Bobé et al. (4) montrent que ce procédé Diamant® développé à l'origine pour l'éradication du 2,4,6-trichloroanisole de la farine de liège permet d'extraire également un très grand nombre d'autres molécules aromatiques appartenant à diverses familles chimiques (alcools, cétones, aldéhydes, terpènes, sesquiterpènes, hydrocarbures, composés phénoliques, furanes...). Cette extraction induit un changement très significatif du profil sensoriel de la farine de liège après traitement. La farine de liège ainsi purifiée est caractérisée par une plus grande neutralité organoleptique. Cependant, nous ne disposons pas à ce jour d'étude traitant spécifiquement de l'élimination de la MDMP par un procédé d'extraction au fluide supercritique.

Extraction de pyrazines par le dioxyde de carbone supercritique

S'il n'existe pas de références bibliographiques traitant spécifiquement de la MDMP, de nombreuses données bibliographiques traitent de la solubilité et de l'extraction des composés pyrazines par le CO₂ SC.

Des travaux ont été menés par Shen et al. (5) sur la mesure des solubilités de la pyrazine, du 2-méthoxy-pyrazine, du 2-méthylpyrazine et du 2,3-méthylpyrazine dans le dioxyde de carbone à des températures variant de 25 à 100 °C et à des pressions allant jusqu'à 200 bars. Ces composés sont très solubles dans le CO₂ aux faibles températures et pressions. Les données obtenues justifient l'utilisation du CO₂ comme fluide supercritique approprié pour extraire des composés de type pyrazine dans des matériaux naturels.

Les taux d'extraction du 2-méthylpyrazine, 2,3-diméthylpyrazine, 2,6-diméthylpyrazine, triméthylpyrazine et tétraméthylpyrazine sur des échantillons de fèves de cacao par CO₂ SC sont supérieurs à 95 % pour une température de 60 °C, une pression de 150 bars avec un mode dynamique pendant 30 minutes suivi d'une 1 minute en mode statique (6).

D'autres applications sont à mentionner. La pyrazine et ses dérivés sont les principaux composés impliqués dans l'arôme de cacahuètes grillées. Des essais de désodorisation de l'huile brute obtenue par pressurage de cacahuètes grillées sont réalisés par extraction au CO₂ SC (7).

Dosage de la MDMP dans du granulé de liège

Afin de sélectionner des lots de granulé de liège contenant des teneurs variables en MDMP, un contrôle systématique est mis en place durant 3 mois sur 40 lots de liège utilisés en production et prélevés avant traitement au CO₂ SC.

La méthode analytique utilisée est une extraction par solvant organique et un dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec un étalonnage interne (méthode disponible sur demande).

La **figure 3** montre la répartition des lots analysés chaque mois et le nombre de lots contaminés durant ces 3 mois. Aucune contamination du liège n'est mise en évidence sur les 40 lots de production soumis aux analyses (limite de détection < 0,9 ng/g).

Évaluation de l'efficacité du procédé d'extraction au CO₂ SC

Sur la période étudiée, nous n'avons pas identifié de granulés de liège contaminés naturellement en MDMP. Par conséquent; pour évaluer l'efficacité de l'élimination de la MDMP par le procédé d'extraction au CO₂ SC, nous avons réalisé des enrichissements de cette molécule dans le granulé de liège.

Un échantillon de granulés de liège est imprégné avec une solution de MDMP dans le méthanol puis séché et évaporé (protocole opératoire disponible sur demande). Les surcharges sont réalisées en triplicata et à 3 niveaux de concentrations différentes qui sont 5 ng/g (moyenne contamination), 15 ng/g (forte contamination) et 50 ng/g (très forte contamination). Une partie est traitée par le procédé d'extraction au CO₂ SC et une autre est conservée comme témoin pour évaluer les taux de recouvrement.

La **figure 4** montre la corrélation obtenue entre les valeurs théoriques cibles et celles mesurées. Les niveaux de contamination mesurés pour des concentrations théoriques de 5; 15 et 50 ng/g sont respectivement de 4 (+/- 0,2); 10,1 (+/- 0,3) et 41,8 (+/- 0,4) ng/g. Les taux de

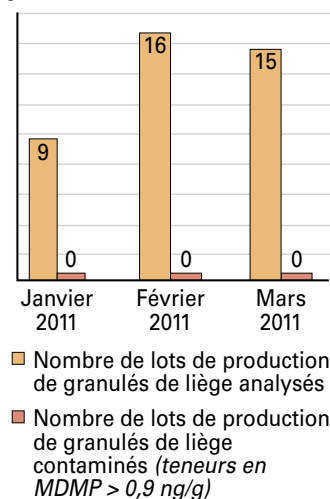
recouvrement obtenus sont satisfaisants de l'ordre de 79 (+/- 3) %; 67 (+/- 3) % et 84 (+/- 1) % à respectivement 5; 10 et 50 ng/g.

Les résultats reportés dans le **tableau 1** montrent la très grande efficacité du procédé Diamant® pour éradiquer la MDMP de la farine de liège. En effet, même à des concentrations très élevées (50 ng/g) et bien supérieures à celles mentionnées dans la bibliographie, la farine de liège traitée au CO₂ SC ne présente plus de MDMP détectable.

Conclusion

Cette étude confirme tout l'intérêt de l'utilisation du CO₂ SC pour l'élimination des pyrazines dans diverses applications agroalimentaires. Au cours de ces travaux, nous avons en effet démontré que la MDMP, contaminant potentiel du liège à l'origine de déviations organoleptiques de type terreux dans les vins pouvait être totalement extrait même avec des teneurs au départ très supérieures à ce qui est mentionné dans la littérature.

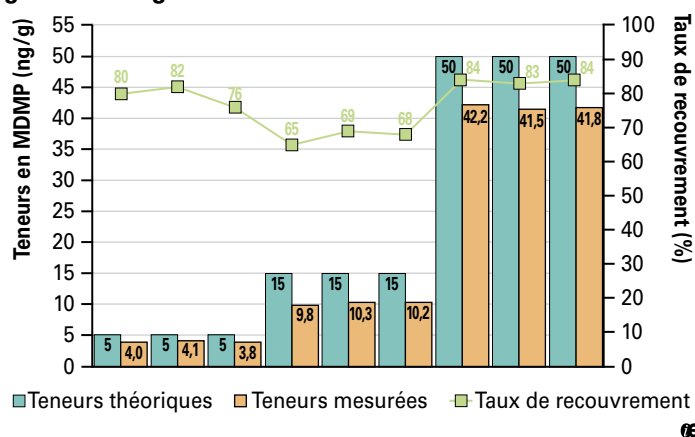
■ **Figure 3 :** Suivi de la contamination en MDMP en conditions réelles de production



Ces nouveaux résultats complètent donc ceux déjà publiés en 2006 concernant l'extraction de plus de 150 autres molécules du liège par ce même procédé au CO₂ SC (4).

NDLR : Les références bibliographiques concernant cet article sont disponibles sur simple demande auprès de la Revue des Œnologues.
- Par courrier : joindre une enveloppe affranchie, avec les références de l'article
- Sur internet : www.oeno.tm.fr

■ **Figure 4 :** Évaluation de l'enrichissement en MDMP dans le granulé de liège.



revue des
œnologues
Sciences et techniques de la vigne et du vin

Article publié avec l'aimable autorisation de la Revue des Œnologues

N° 142 Janvier 2012 – pages 38 à 39

"Extraction de la MDMP par le CO₂ supercritique Application au liège" – Alain Bobé, Matthieu

Carrère, Clothilde Balbusquier, Christophe Loisel

La référence internationale de l'actualité scientifique et technique vitivinicole, depuis plus de 44 ans en France et dans 60 pays.

- Plus de 1 200 articles archivés par mots clés www.oeno.tm.fr
- Pour tout contact : infos@mail.oeno.tm.fr