

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

*Université M'hamed Bouguerra Boumerdès
Faculté des sciences de la Nature et de la Vie
Département de Biologie*



Mémoire de master académique

Filière :Sciences Alimentaires

Specialité : Contrôle de qualité et Nutrition en Agro-alimentaire

Thème

*Contribution à la formulation d'un complément
alimentaire pour bétail à base de sous produits
agroalimentaires*

Presenté par : ZAMOUM Zineb

GORMIT Saida

Date de soutenance: xx/xx/2020

Composition du jury :

M ^{me} Gana S.	Prof. Univ. de Boumerdes	Présidente
M ^{me} BENAMROUCHE S.	MCA. Univ. de Boumerdes	Promotrice
M ^{me} Amellal H..	Prof.Univ. de Boumerdes	Examinatrice

Année universitaire 2019-2020

Remerciements

*On tient tout d'abord à remercier le bon Dieu **Allah** notre créateur le plus puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le courage, ainsi de nous avoir guidé vers le chemin de savoir à fin d'accomplir ce travail.*

On profite de l'occasion pour remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'étude.

*On tient à exprimer nos vifs remerciements pour notre promotrice, M^{me} **BENAMROUCHE** d'avoir accepté de nous encadrer, ainsi que pour son soutien, ses remarques pertinentes et son encouragement.*

*On tient également à remercier les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'évaluer notre travail ainsi que pour leurs remarques qui ne feront qu'améliorer ce modeste document, tout particulièrement : le professeur **Amellal** de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et le professeur **Gana** d'avoir accepté de présider l'honorable jury. Veuillez trouver ici mes dames le témoignage de notre respect le plus profond.*

Nos remerciements vont aussi à tous nos enseignants, notre promotion (2019_2020) et toutes les personnes qui nous ont soutenu jusqu'au bout, et qui n'ont pas cessé de nous donner des conseils très importants en signe de reconnaissance.

Gormit Saida et Zamoum Zineb

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes parents :

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux.

Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A ma sœur Leïla et à Mes frères Yacine, Lamine, Rafik, Abdelghani Que Dieu le plus Puissant l'Accueille en Son Vaste Paradis. Il 'était toujours à mes côtés pour m'encourager et me soutenir. ET à mes nièces Malak, Ritadj, Alicia, Sérine, Rawane, Nourhane et mes noeuveux Abdelaziz, wassil.

A toute la famille GORMIT

Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

A tous mes enseignants ;

Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération.

A tous mes amis et mes collègues ;

Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.

Gormit S.

Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

À mes parents :

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux.

Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

À ma sœur Meriem et à Mon frère Youcef. ET à mes cousines et mes cousins

À toute la famille ZAMOUM

Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

À tous mes enseignants ;

Leur générosité et leur soutien m'oblige de leurs témoigner mon profond respect et ma loyale considération.

À tous mes amis et mes collègues ;

Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.

Zamoum Z.

Liste des abréviations

- **AFNOR**: Association Française de Normalisation Normes Françaises
- **AOAC**: Association of Official Analytical Chemists
- **BSA** : bovine serum albumin
- **DPPH**: 1.1-**diphenyl**-2-**picrylhydrazyl**.
- **E Glu** : Equivalent Glucose
- **Fig**: Figure
- **FOA** : FOOD and Agriculture Organization
- **ISO**: International Standard Organization
- **ONAB** : Office National des Aliments du Bétail
- **RMC** : Résidu de la Mélasse de Caroube

Liste des figures

Fig.1 : Les principales défenses anti-oxydantes dans la cellule _____	10
Fig.2 : Coupe transversale de la gousse de caroube _____	11
Fig.3 : Fruits (gousses vertes (a) et gousses murs (b)) _____	12
Fig.4 : Photographie du bigaradier (fruits, feuilles et fleurs) _____	15
Fig.5 : Coupe transversale d'une coquille d'œuf _____	18
Fig.6 : Photographie des gousses de caroube de variété _____	20
Fig.7 : Photographie de Bigarade _____	20
Fig.8 : Photographie des œufs de poule brunes _____	21
Fig.9 : Photographie des poudres des sous produits de la mélasse de caroube _____	21
Fig.10 : Photographie de la poudre des écorces de Bigarade _____	22
Fig.11 : Photographie de la poudre des coquilles d'œufs de poule brunes _____	22

Liste des tableaux

Tableau I : Exemples de ration pour les mono et les poly gastriques _____	3
Tableau II : Composition de quelques fourrages en Algérie (en % de MS)_____	5
Tableau III : besoins en éléments énergétiques et plastique du poulet de chair_____	6
Tableau IV : Les acides aminés essentiels chez le porc et leur proportion dans la protéine «Idéale» pour la croissance_____	6
Tableau V : Teneurs en composés phénoliques des gousses de caroube_____	13
Tableau VI : Production mondiale de caroube_____	13
Tableau VII: Composition chimique de l'écorce de bigarade_____	16
Tableau VIII: Teneurs en caroténoïdes, en huiles essentielles et les teneurs individuelles des composés phénoliques des écorces de bigarade déterminées par HPLC-DAD_____	16
Tableau IX : Composition chimique de l'œuf de poule_____	17
Tableau X : caractéristiques physicochimiques des sous produits étudiés_____	29
Tableau XI : composition chimique des sous produits étudiés_____	32
Tableau XII: composition en minéraux des échantillons étudiés_____	35

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique	
I. Aliment de bétail	3
I.1. Formulation des rations	3
I.2. Besoins et recommandation des animaux d'élevage	4
I.2.1. Nutriments énergétique	4
I.2.2. Nutriments plastique	5
I.2.3. Nutriment catalyseur	6
II. Activité anti-oxydante	7
II.1. Stress antioxydant	7
II.2. Radicaux libres	7
II.3. Espèces réactives d'oxygène et azotées	8
II.4. Production des espèces oxydantes	8
II.5. Cible moléculaire des radicaux libres	8
II.5.1. Protéines	8
II.5.2 Lipides	9
II.5.3 ADN	9
II.6. Mécanisme de neutralisation des radicaux libres	9
II.6.1. Systèmes enzymatiques	10
II.6.2. Systèmes non enzymatiques	10
III. Sous produits agroalimentaires	11
III.1. Gousses de caroube	11
III.1.1. Description et classification	11
III.1.2. Composition chimique	12
III.1.3. Production	13
III.1.4. Utilisations en alimentation humaine et animale	14
III.2. Ecorces des oranges amères	14
III.2.1. Description du bigaradier et de son fruit	14
III.2.2. Composition des écorces (métabolites primaires, secondaires , vitamine C)	15
III.2.3. Utilisations en alimentation humaine et animale	17
III.3. Coquilles d'œufs	17
III.3.1. composition chimique d'œuf	17
III.3.2. Composition des coquilles d'œufs	18
III.3.3. Utilisations des coquilles d'œufs	19
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Echantillonnage et préparation du matériel biologique	20
II.1.1. Récolte des échantillons	20
II.1.2. Préparation des échantillons	21
II.1.2.1. Préparation de la mélasse et conservation du sous produit ou résidu	21
II.1.2.2. Ecorces de Bigarade	21
II.1.2.3. Coquilles d'œufs de poule brune	22
II.2. Méthodes d'analyses utilisées	22
II.2.1. Détermination des paramètres physicochimiques	22
II.2.1.1. Taux d'humidité	22
II.2.1.2. pH et acidité titrable	22
II.2.1.3. Taux des solides solubles	23

II.2.2. Détermination de la composition chimique	23
II.2.2.1. Teneur en sucres totaux	23
II.2.2.2. Teneur en sucres réducteurs et non réducteurs	23
II.2.2.3. Teneur en protéines	25
II.2.2.4. Teneur en cendres et en minéraux	25
II.2.2.4.1. Cendres	25
II.2.2.4.2. Minéraux	25
II.2.2.5. Matière grasse	25
II.2.2.6. Vitamine C	26
II.2.3. Détermination de la valeur énergétique globale	26
II.3. Activité anti-oxydante	27
II.3.1. Extraction	27
II.3.2. Méthode au DPPH	27
II.3.3. Méthode au ferricyanure	27
II.4. Etude statistique	27
Chapitre III : Résultats et discussions	
I. Analyses physicochimiques	29
I.1. pH	29
I.2. Acidité	30
I.3. Taux de solides solubles	30
I.4. Humidité	31
II. Composition chimique des échantillons et valeur énergétique	31
II.1. Protéines	31
II.2. Sucres	33
II.3. Matière grasse	33
II.4. Cendres	34
II.5. Vitamine C	35
II.6. Valeur énergétique globale du complément	36
Conclusion	37
Références bibliographiques	39
Annexe	

Introduction

L'alimentation de bétail a une influence directe sur l'alimentation humaine. En effet, Il existe une relation étroite entre la qualité des aliments du bétail et celle des produits animaux qui sont proposés à la consommation humaine. Cette qualité est d'abord nutritionnelle mais également technologique, organoleptique et sanitaire. Si l'aliment est avant tout un facteur de santé des animaux (éviter les carences, optimiser le fonctionnement de l'animal,...), il peut également par son déséquilibre ou sa composition induire des dysfonctionnements et agir sur la qualité sanitaire des produits animaux ([Bastianelli et Le bas, 2000](#)).

Les fourrages jouent un rôle majeur dans l'apport en nutriments des animaux, notamment en protéines. Cependant avec les nouvelles formes d'élevage, souvent plus intensives, les grandes cultures (céréales, oléagineux, protéagineux) et leurs coproduits (tourteaux, corn-gluten-feed, drèches d'amidonnerie,... etc.) sont largement mobilisées partout dans le monde. ([Dronne, 2018](#))

En 2019, l'Office National des Aliments du Bétail (ONAB) a importé 220.000 tonnes de maïs et 75.000 tonnes de soja. L'aliment produit par l'ONAB est composé de 75% de maïs et 25 % de soja » selon le Ministère de l'Agriculture. Pour contribuer à l'amélioration de la ration alimentaire

Actuellement il existe une concurrence sur les ressources en produits de grandes cultures entre l'Homme et l'animal, mais aussi finalement une forte complémentarité. Dans de nombreux cas, après séparation industrielle, les fractions nobles sont utilisées en alimentation humaine (farine de blé, huiles végétales, amidon de céréales...); les coproduits non utilisables sont valorisés en alimentation animale ([Dronne, 2018](#)).

L'industrie de fabrication des aliments pour animaux d'élevage recherche continuellement à développer une stratégie qui servira grâce à la valorisation des sous produits agroalimentaires de couvrir le manque de nutriments (certaines vitamines, minéraux,...etc.) et de renforcer le potentiel physiologique et antioxydant des produits alimentaire. La stratégie est de formuler des compléments alimentaires destinés à rééquilibrer les besoins en nutriments et améliorer le rendement de ces animaux de bétail.

L'objectif de notre étude est de contribuer à favoriser cette amélioration en utilisant quelques sous produits agroalimentaires tels que les gousses de caroube épuisées, les écorces d'oranges et les coquilles des œufs. La gousse de caroube constitue un excellent aliment énergétique grâce à sa richesse en carbohydrates et particulièrement en sucres hydrolysables ([Ait Chitt et al., 2007](#)), la coquille de l'œuf est utilisée comme une source majeure de calcium et en minéraux et les écorces d'oranges constituent un réservoir en composés bioactives tels que les caroténoïdes, les composés phénoliques et la vitamine C ([Lagha-Benamrouche et Madani, 2013](#)).

Notre étude est divisée en deux parties: Une partie bibliographique consacrée à la description des aliments de bétails et de leurs besoins, et donne des notions sur la composition des trois sous produits agroalimentaire utilisés pour la formulation du complément. Alors que la partie expérimentale précise la démarche expérimentale et donne les méthodes d'analyses et les résultats correspondants.

I. Aliment de bétail

Un aliment de bétail est un aliment destiné à l'ensemble des bêtes d'élevages. Il doit apporter les substances nutritives dont elles ont besoin pour compenser les dépenses entraînées par la production (croissance, engraissement, lactation, ...etc.) et pour les maintenir en bonne santé.

I.1. Formulation des rations

Selon [Drogoul et al.,\(2004\)](#), un aliment unique est généralement incapable de faire face, seul, à l'ensemble des besoins quotidiens d'un animal. Plusieurs aliments doivent être associés au sein d'une ration à fin de produire une alimentation capable de couvrir des besoins nutritionnels et énergétiques tout en maîtrisant la santé et le bien être des animaux.

La ration varie suivant l'espèce et l'âge de l'animal, le type de production principale, la saison, la région d'élevage,... etc. Une ration chez un ruminant n'est pas la même chez un monogastrique car chez les ruminants la ration doit apporter une quantité importante de matière sous forme de fibres afin d'assurer une bonne digestion (Tableau I). La ration alimentaire doit être quantitativement et qualitativement adaptée à l'âge de l'animal. Un animal en croissance et un animal adulte ont une différente ration par rapport à leurs besoins nutritionnels et énergétiques. Il est important pour l'animal d'avoir une alimentation équilibrée afin de satisfaire tous ses besoins nutritifs. Le fourrage constitue en grande partie la ration alimentaire. Un fourrage dit meilleur lorsqu'il contient une forte teneur en cellulose brute et en lignine ce qui le rend peu digestible ([Friot et Calvet, 1996](#)). La ration varie également selon la saison ; les animaux reçoivent des rations énergétiques principalement en hiver vu les conditions climatiques et le manque d'aliments. En outre en été, les ressources fourragères sont moins abondantes et pour compenser les carences et limiter les pertes de poids tout au long de cette période sèche, des réserves de fourrages et d'aliments favorisant une préparation alimentaire pour l'animal en fonction des besoins de l'animal sont prévus ([Le Thiec, 1996](#)).

Tableau I : Exemples de ration pour les mono et les poly gastriques ([Le Thiec, 1996](#)).

Ration	Porc	Ration	Ruminant
Céréales	61%	Fourrages	80%
Oléo protéagineux	35%	Aliments concentrés	18%
Minéraux	4 %	Minéraux, vitamines	2%

I.2. Besoins et recommandation des animaux d'élevage

Les premiers besoins à être satisfaits par un animal d'élevage sont les besoins d'entretien qui correspondent à toutes les dépenses nécessaires pour maintenir l'animal en vie. Ces besoins correspondent aux quantités de glucides, de protéines, des minéraux et des vitamines minimales nécessaires au métabolisme de base de l'animal. A cela s'ajoute d'autres besoins en ces même éléments mais pour satisfaire d'autres fonctions de l'animal tel que les besoins de croissance, de la production (l'engraissement, lactation, la viande, gestation, œuf) et les besoins liés au travail (animaux de trait)...etc. (Archimède et Garcia, 2008).

I.2.1. Nutriment énergétique

Il s'agit des aliments qui donnent la force ou l'énergie à l'animal, généralement ce sont des fourrages (tiges, feuilles de maïs, sorgho...etc.) (Tableau II). Les besoins énergétiques, exprimés en unités fourragères, correspondent à la somme des dépenses d'entretien et celles de production.

Le glucose représente le principal nutriment énergétique chez les monogastriques (porcs, volailles, lapins, ...etc.) alors que ce sont les acides gras volatils (acide acétique, propionique, butyrique,...etc.), issus de la fermentation ruminale, qui constituent la principale source d'énergie puisqu'ils fournissent de 70 à 80% de l'énergie totale absorbée chez le ruminant (bœuf, brebis, mouton,...etc.) (Vermorel, 1978).

Les lipides sont aussi utilisés comme sources énergétiques quand ils sont abondants dans l'aliment. Les céréales, les tubercules, les fruits, la mélasse, le jus de canne apportent de l'amidon et du glucose alors que les fibres végétales sont la source principale d'acides gras volatils.

Les protéines contribuent également de façon importante aux besoins énergétiques chez les monogastriques (volaille, porc, lapin) car elles procurent les acides aminés qui sont l'élément structural des tissus de l'organisme, par conséquent responsable de la croissance et de la production d'aliments (les œufs chez les volailles). Les tourteaux de soja, de lin, de tournesol ou encore de colza constituent une source de protéines appréciable (Summers, 2000).

Tableau II : Composition de quelques fourrages en Algérie (en % de MS) (Chibani et al., 2010)

Type d'aliment	MS	MAT	CB	MM	NDF	FID
Orge floraison	27,0	11,4	34,8	11,0	65,7	37,1
Sorgho fin floraison	25,7	6,4	34,7	9,1	65,6	37,0
Luzerne bourgeonnement	22,7	23,8	29,6	8,0	59,7	32,1
Trèfle d'Alexandrie début floraison	20,3	17,8	26,1	9,6	55,7	28,8
Pois-Avoine	21,6	13,6	27,5	9,6	57,3	30,1
Paille de blé	92,1	3,9	42,0	7,2	73,9	43,9

CB= Cellulose Brute ; FID= Fibres insolubles dans les détergents acides; NDF= Fibres insolubles dans les détergents neutres; MAT= Matière Azotée Totale ; MM= Matière Minérale ; MS= Matière Sèche

I.2.2. Nutriment plastique

Les nutriments plastiques servent au renouvellement ou à la constitution des tissus vivants, la viande, des os, des œufs, des hormones, des enzymes, du lait, ...etc. Parmi les nombreux nutriments plastiques, il y a l'eau, les acides aminés (constituants élémentaires des protéines), les minéraux (constituants des os) et les lipides (acides gras) (constituants de la viande et du lait) (Tableau III). Certains acides aminés et acides gras ne peuvent pas être synthétisés par les monogastriques et doivent donc être apportés par l'alimentation, c'est le cas des acides aminés et gras essentiels (Drogoul et al., 2004) (Tableau IV). Selon Archimède et Garcia (2008), les acides aminés sont présents en quantité importante dans les ressources végétales riches en matières azotées (graines et feuilles de légumineuses, tourteaux, ...etc.). Les acides gras sont présents en quantités appréciables dans le lait et la viande comme exemple l'acide ruménique (acide linoléique conjugué présent dans la graisse des ruminants).

Tableau III : besoins en éléments énergétiques et plastique du poulet de chair (Bordeaux et Roinsard, 2015)

Animal	Poulet de chair
Energie métabolisable (Kcal)	2700-2900
Protéine brute%	16-21
Lysine digestible %	0,65-0,90
Méthionine digestible %	0,25-0,35
Méthionine + lysine digestible %	0,49-0,68
Matière grasse%	2-7
Calcium %	1-1,1
Phosphore %	0,35-0,42
Sodium %	0,15

Tableau IV : Les acides aminés essentiels chez le porc et leur proportion dans la protéine «Idéale» pour la croissance (ARC, 1981).

Acides aminés essentiels	Quantités idéales (g/kg de protéine)
Lysine	70
Méthionine et cystine	35
Thréonine	42
Tryptophane	10
Isoleucine	33
Leucine	70
Histidine	23
phénylalanine et tyrosine	67

NB : Protéine «idéale» : protéine qui apporte à l'animal l'ensemble des acides aminés essentiels dans les proportions optimales liées à ses besoins (Henry, 1988).

I.2.3. Nutriment catalyseur

Les nutriments catalyseurs permettent à la machine biologique de fonctionner, les vitamines, certains minéraux souvent présents en faible quantités dans les vieux fourrages, la canne à sucre,... etc. Ils sont les principaux catalyseurs (Archimède et Garcia, 2008). Les

minéraux (macro et oligoéléments) ne sont pas des sources d'énergie mais sont souvent incorporés dans des structures cellulaires (membrane cellulaire, structure des os,...etc.) et de très nombreux minéraux sont indispensables à l'activité de certaines hormones et surtout des enzymes. A cet égard, ils jouent le rôle de nutriments catalytiques. Les vitamines à leur tour sont des nutriments dont notre organisme manifeste un besoin faible mais constant pour réaliser toutes les réactions chimiques cellulaires qui sont à la base de son fonctionnement. Les vitamines sont des nutriments peu métabolisés, ils sont des catalyseurs ou des régulateurs des réactions cellulaires (Dupin et al., 1992).

I.2.4. Autres constituants alimentaires d'intérêt nutritionnel

On distingue les **fibres alimentaires** qui interviennent de façon importante dans la régulation des fonctions digestives, **les biofacteurs** (tanins, flavonoïdes,...etc.) qui exercent une influence sur la digestion, l'absorption et parfois sur le métabolisme des nutriments et **les micro-organismes** (bactéries ou moisissures) apportés par certains aliments naturels (et parfois volontairement sélectionnés par les industries alimentaires) et qui peuvent avoir un rôle bénéfique sur l'organisme (Dupin et al., 1992).

II. Activité anti-oxydante

II.1. Stress antioxydant

Le stress oxydant est le résultat d'un déséquilibre profond de la balance entre la production des espèces réactives (pro oxydants) et les défenses de l'organisme (antioxydants) en faveur du pro oxydant. Il est dû soit à une production excessive de ces molécules réactives ou une insuffisance des mécanismes antioxydants (Pincemail, 1999).

II.2. Radicaux libres

Un radical libre est une molécule ou un fragment moléculaire qui contient un électron (ou plus) non apparié (Toussant, 2008). De part sa structure particulière, il a tendance à attirer les électrons des autres atomes. Cet électron cherchera à se lier avec un autre électron, en l'arrachant à une autre molécule, qui devient alors déséquilibré donc instable. La majorité des radicaux libres sont des dérivées de l'oxygène, certaines peuvent être des dérivées de l'azote qui possède un électron partagé entre son atome d'azote et son atome d'oxygène (Slater et al., 1995).

II.3. Espèces réactives d'oxygène et azotées

Les espèces réactives de l'oxygène (ERO) sont une famille d'entités chimiques regroupant les radicaux libres oxygénés (RLs) (l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), le radical hydroxyle (HO^{\bullet}) et le monoxyde d'azote (NO^{\bullet})) et les dérivés non radicalaires dont la toxicité est importante (l'anion peroxyde (O_2^{-2}), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le peroxydinitrite ($ONOO^{\bullet}$)) (Favier, 2003).

Les espèces réactives azotées proviennent de la réaction des ERO avec le monoxyde d'azote NO^{\bullet} . Ces réactions sont catalysées par la NO synthase et plusieurs enzymes, notamment la NADPH oxydase, la Xanthine oxydase, la lipoxygénase et la cyclo-oxygénase. Le monoxyde d'azote radicalaire peut aisément réagir avec la plupart des espèces oxygénées et se transformer en dioxyde d'azote (NO_2) ($2NO^{\bullet} + O_2 \rightarrow 2NO_2$), lequel peut donner du trioxyde d'azote (N_2O_3) ($NO^{\bullet} + NO_2 \rightarrow N_2O_3$) pour enfin aboutir à un ion nitrate stable (NO_2^-) ($N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2NO_2^- + 2H^+$). De plus, le monoxyde d'azote forme avec l'ion superoxyde le peroxydinitrite ($ONOO$) ($NO^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow ONOO$), moins réactif que son précurseur azoté, mais responsable de l'oxydation de nombreuses biomolécules (protéines, lipides et acides nucléiques) (Favier, 2003).

II.4. Production des espèces oxydantes

La production de ces espèces oxydantes est une conséquence inévitable du métabolisme aérobie. L'organisme a besoin d'oxygène pour produire de l'énergie au cours de réaction dite de respiration oxydative. Cependant, une faible partie de l'oxygène échappe à sa réduction en eau au niveau de la mitochondrie. Elle peut alors être à l'origine de la production des radicaux libres oxygénés. Les autres sources de production des radicaux libres peuvent être formées à partir de substances endogène (les neutrophiles et les macrophages durant l'inflammation, métabolisme de l'acide arachidonique,...etc.) et exogène (les rayons UV, les rayons X, les radiations gamma et les micro-ondes, les interactions avec les produits chimiques, certains médicaments, certains pesticides et herbicides, certains ions métalliques et toxines fongiques,... etc.) (Favier, 1997).

II. 5. Cible moléculaire des radicaux libres

Le stress oxydatif entraîne des dégâts tissulaires par l'oxydation des protéines, des lipides et/ ou de l'ADN.

II.5.1. Protéines

Les protéines sont sensibles aux attaques radicalaires. Les ERO sont capables de réagir avec différents acides aminés des chaînes des protéines. Les plus sensibles à leur action sont les acides aminés aromatiques tels que le tryptophane, la tyrosine, l'histidine et la phénylalanine, sur lesquels le radical OH^\bullet s'additionne, modifiant la conformation de la protéine. Toute attaque radicalaire d'un acide aminé provoquera l'oxydation de certains résidus avec, pour conséquences, l'apparition de groupements carbonylés, des clivages de chaînes peptidiques et des ponts bi-tyrosine intra- et inter-chaînes. Certaines protéines oxydées vont ainsi être oxydées et inactivées. Les protéines modifiées par oxydation perdent leurs propriétés biologiques, et deviennent beaucoup plus sensibles à l'action des protéases (Favier, 2003).

II.5.2 Lipides

Les lipides et principalement les acide gras poly insaturés sont la cible privilégiée de l'attaque par le radical hydroxyle capable d'arracher un hydrogène sur les carbones situés entre deux doubles liaisons (Favier, 2003). Le radical formé (R^\bullet) subit un réarrangement interne dû au déplacement de la double liaison la plus proche de l'électron célibataire (Fulbert et Clas, 1992), qui provoque une augmentation croissante de la perméabilité des membranes cellulaires induisant une altération irréversible des propriétés fonctionnelles de la cellule, pouvant aller jusqu'à la lyse complète (Favier, 2003).

II.5.3 ADN

Les acides ribo- et désoxyribonucléiques (ARN et ADN) constituent des cibles cellulaires importantes pour les attaques radicalaires (Halliwell et Gutteridge, 2007). La guanine, par exemple, peut réagir avec OH^\bullet pour former la 8-hydroxy-2'-déoxyguanosine (8-OH-dG) qui, au lieu de s'apparier avec la cytosine, s'associera avec l'adénine, entraînant des mutations au sein de l'ADN et conduisant à des altérations du message génétique impliquées dans le déclenchement du cancer et le vieillissement (Haleng et coll, 2007).

II.6. Mécanisme de neutralisation des radicaux libres

Les radicaux libres produits sont généralement neutralisés par un système de défense sophistiqué impliquant les antioxydants enzymatiques et non-enzymatiques. Les antioxydants sont définis par Halliwell (1999) comme « toute substance qui en faible concentration par rapport au substrat susceptible d'être oxydé, prévient ou ralentit l'oxydation de ce substrat ». Les cellules utilisent de nombreuses stratégies anti-oxydantes et consomment beaucoup d'énergie pour contrôler leurs niveaux d'espèces réactives d'oxygène (ERO) (Fig.1) (Goudable et Favier, 1997).

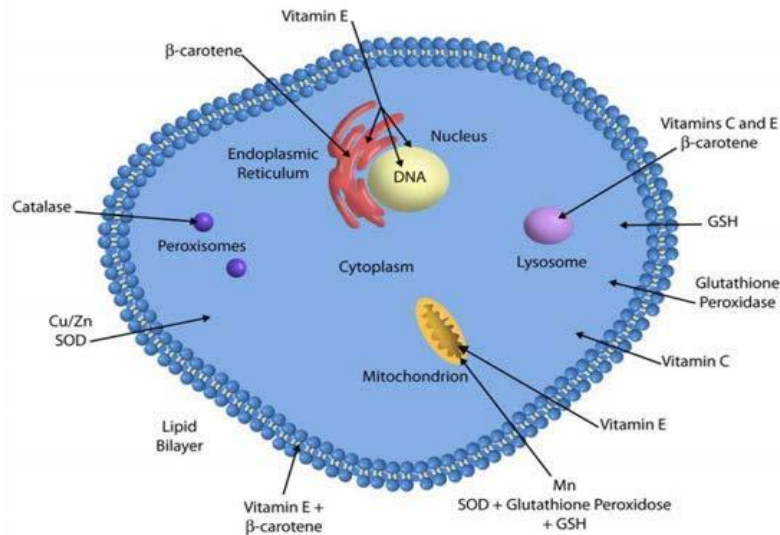


Fig. 1 : Les principales défenses anti-oxydantes dans la cellule (Garait, 2006).

II.6.1. Systèmes enzymatiques

Les systèmes enzymatiques sont des moyens endogènes considérés comme la première ligne de défense contre les ERO tels que :

- La superoxyde dismutase (SOD) : catalyse la dismutation de l'anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) en peroxyde hydrogène (H_2O_2).
- La catalase : catalyse la décomposition de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en H_2O et O_2 .
- Les glutathions peroxydases (GPx) et réductases (GR) qui ont un rôle de détoxification: catalyse la réaction et la détoxification des peroxydes lipidique et des peroxydes d'hydrogène par l'oxydation de glutathion réduit (Yoshimoto, et al, 2007 ; Nicholls, 2012 ; Papa et al., 2014).

II.6.2. Systèmes non enzymatiques

Ce sont les antioxydants exogènes apportés par l'alimentation telles que : la vitamine E (tocophérol) qui joue un rôle protecteur en réagissant avec les radicaux peroxydes pour former un radical tocophéryle et en empêchant ainsi la propagation de la peroxydation lipidique. La vitamine C (acide ascorbique) qui est un excellent piègeur de radicaux libres. Elle inhibe également la peroxydation lipidique en régénérant la vitamine E à partir de la forme radicalaire issue de sa réaction avec des radicaux lipidique. La vitamine Q (ubiquinone) qui est un inhibiteur de la peroxydation lipidique et il est impliqué dans la chaîne respiratoire mitochondriale. Il y a aussi les caroténoïdes, les polyphénols, les huiles essentielles et autres composés végétaux

piégeant les radicaux et neutralisant les électrons non appariés, les transformant ainsi en molécules stables (Pelli et Lyly, 2003).

III. Sous produits agroalimentaires

III.1. Gousse de caroube

III.1.1. Description et classification

Le caroubier est un arbre ou arbuste qui peut atteindre 7 à 20 m de hauteur. Les feuilles sont persistantes, de longueur de 10 à 20 cm, se caractérisent par un pétiole sillonné sur la face interne et un rachis portant de 8 à 15 folioles, opposées, de 3 à 7 cm. Les fleurs du caroubier sont nombreuses et petites, de 6 à 12 mm de long (Batlle et Tous, 1997). Elles sont regroupées en grappes latérales, disposées le long d'un axe ou rachis d'une couleur vert-jaunâtre ou rougeâtre de 4 à 10 cm de longueur sur lequel sont insérées entre 10 à 30 fleurs, voir plus (Ait Chitt et al., 2007).

Le fruit du caroubier est une gousse indéhiscente a bords irréguliers, de forme allongée, rectiligne, de 10 à 20 cm de longueur, 1.5 à 3 cm de largeur et de 1 à 2.5 cm d'épaisseur (Aitchitt et al., 2007). La pulpe et les graines sont les deux principaux constituants de la gousse du caroubier et représentent respectivement 90% et 10% de son poids total (Fig. 2). La pulpe est constituée d'une couche extérieure de cuir (péricarpe) et d'une région interne plus douce (mésocarpe). Les graines se trouvent dans la gousse transversalement, séparées par le mésocarpe (Batlle et Tous, 1997).



Fig. 2 : Coupe transversale de la gousse de caroube (Batlle et al., 1997).

Le fruit a une couleur verte qui devienne brune à maturité (Fig. 3). Le fruit de caroubier se développe très lentement nécessitant 9 à 10 mois pour atteindre la maturité (Batlle et al., 1997 ; Konaté, 2007).

Le caroubier fait partie des légumineuses. Cette espèce appartient au genre *Ceratonia* de la sous-famille des *Caesalpinioïdae*, de la famille des *Fabaceae* (Légumineuses), qui fait partie de l'ordre des *Fabales* (*Rosales*) et de la Classe des *Magnoliopsida* (Quezel et Santa, 1962).



(a)



(b)

Fig. 3 : Fruits (gousses vertes (a) et gousses murs (b))

III.1.2. Composition chimique

Chaque gousse du caroubier pèse une quinzaine de grammes, Selon (Turhan et al., 2006) et (klenow et al., 2007), la composition chimique de la pulpe dépend du cultivar, de son origine, du degré de maturité, de l'environnement et des conditions de stockage.

On distingue deux types de métabolites :

- **Métabolites primaires :** la gousse est riche en carbohydrates, particulièrement en sucres hydrolysables (sucrose 34%, D-glucose 6,4%, D-fructose 6%) qui représente 40 à 55% du poids du fruit. Elle présente une valeur énergétique très importante de l'ordre de 17,5 KJ/g de matière sèche. La gousse renferme des quantités appréciables en protéines (6%) par contre la proportion en lipides est faible (3%) (Avallone et al., 1997 ; biner, 2007).
- **Métabolite secondaire :** Sont classés en plusieurs grands groupes, parmi ceux-ci on distingue : les composés phénoliques, les huiles essentielles, les alcaloïdes et les caroténoïdes (Tableau V)

Tableau V : Teneurs en composés phénoliques des gousses de caroube

Composants	Teneur (mg/g)	Références
Polyphénols totaux	19	Avallone et al.,(1997)
Flavonoïdes	0,41	Ayaz et al., (2007)
Tanins condensés	2,75	Avallone et al., (1997)
Tanins hydrolysables	0,95	

III.1.3. Production

La production mondiale de caroube est estimée à 191355.64 tonnes. Elle est essentiellement concentrée en Espagne, Italie, Maroc, Portugal, Grèce, Turquie, suivie de Chypre, Algérie, Liban, et en dernier la Tunisie (Tableau VI).

Tableau VI : Production mondiale de caroube ([FAO, 2010](#)).

Pays	Production en tonne (2008)
Espagne	72000
Italie	31224
Maroc	25000
Portugal	23000
Grèce	15000
Turquie	12100
Chypre	3915
Algérie	3600
Liban	2800
Tunisie	1000

Selon les statistiques fournies par l'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) en 2000, la surface cultivée en caroubier en Algérie était de l'ordre de 1210 ha. 12ans plus tard, la surface s'est rétrécie à 821 ha seulement. La production, quant à elle, est passée de 3952 tonnes en 2000 à 3136 en 2012.

Malgré son vaste territoire et ses capacités, l'Algérie est à la traîne parmi les pays méditerranéens producteurs de caroube. Elle a connu une petite régressions de production de

caroube (4000 tonnes en 2011 à 3136 tonnes en 2012) qui est essentiellement due aux feux de forêt et l'abondant de cette culture.

III.1.4. Utilisation de la caroube

La caroube est utilisée dans l'alimentation humaine et animale. En alimentation humaine, elle rentre dans la préparation de jus sucrés, du chocolat, de biscuits. Elle est utilisée également comme stabilisateur dans l'industrie agroalimentaire (farine E410) et comme un remplaçant de cacao dans les pâtes, les barres de céréales, les confiseries au chocolat, les crèmes glacées et les produits légers. Le fruit est utilisé pour produire du miel et on extrait des fruits un sirop qui est employé pour confire les fruits (Aitchitt et al., 2007). Les feuilles et la pulpe sucrée de la caroube sont employées depuis longtemps comme nourriture de bétail. La farine de caroube est un produit parfaitement adapté à l'alimentation des porcelets (Sbay et Abourouh, 2006).

III.2. Ecorce de l'orange amère

III.2.1. Description du bigaradier et classification

Le bigaradier est un bel arbrisseau fruitier de 5 à 10 mètres de hauteur à des branches épineuses, il vit sous les climats tempérés, mais dispose d'une résistance au froid jusqu'à 2C°. Ces feuilles vertes brillantes ont une odeur faible et une saveur amère, elles sont ovales, subaiguës au sommet, à pétiole articulé et plus ou moins ailées, elles mesurent environ 8cm de longueur et 4 cm de largeur. Les fleurs pouvant atteindre 25mm, sont blanches et très odorantes (Escartin, 2011), possèdent de 4 à 5 pétales imbriqués, et sont souvent recourbées vers l'arrière (Polese, 2008). Le fruit appelé « Bigarade » est rond, parfois ovalisant ou aplatis, tient longtemps sur l'arbre sans perdre leur parfum (Fig. 4). Les fruits sont des oranges à jus très chargé d'acidité et d'amertume contenant au moins de 15 à 20 pépins par fruit, de couleur blanchâtre à verdâtre pale, aplaties et angulaires. La peau est rugueuse, plus au moins épaisse et piquetée (Masaoudi, 2005).



Fig. 4 : Photographie du bigaradier (fruits, feuilles et fleurs) (Photographie originale).

Selon (Kimball, 1999) et (Guignard, 2001), l'orange amère occupe la position systématique suivante :

- Ordre :** *Géraniales*
Sous ordre : *Géraniineae*
Classe : *Dicotyledoneae*
Sous classe : *Archichalmydeae*
Division : *Embryophyta*
Sous division : *Angiospermes*
Famille : *Rutaceae*
Sous famille : *Aurantiodeae*
Tribu : *Citreae*
Sous tribu : *Citrinae*
Genre : *Citrus*.
Espèce : *Citrus aurantium* L.

III.2.2. Composition des écorces

L'écorce de l'orange amère est composée essentiellement de la cellulose, l'hémicellulose, les substances pectiques et les pigments. Elle est très riche en vitamine C et contient aussi des glucides, des protéines, des lipides et des sels minéraux (Lu et al., 2008) (Tableau VII).

Tableau VII: Composition chimique de l'écorce de bigarade (souci et al., 1994 ; Lagha-Benamrouche et al., 2018).

Composant	Moyenne (g/100g MF)	Valeur (g/100g MF)
Eau	85,70	84,30-87,20
Glucides	8,25	-
Fibres alimentaires	1,60	-
Acides organiques	1,2	-
Protides	1,00	0,80-1,30
Lipides	0,2	0,10-0,37
Minéraux	0,525	0,38-0,67
Vitamine C	0,057	0,054-0,059

L'orange amère est une très bonne source de métabolites secondaires. Ces derniers sont très concentrés au niveau de l'écorce. Parmi ces métabolites on cite les composés phénoliques, les huiles essentielles et les caroténoïdes (tableau VIII) (Lagha-Benamrouche, 2015 ; Lagha-Benamrouche et al., 2018).

Tableau VIII: Teneurs en caroténoïdes, en huiles essentielles et les teneurs individuelles des composés phénoliques des écorces de bigarade déterminées par HPLC-DAD (Lagha-Benamrouche, 2015 ; Lagha-Benamrouche et al., 2018).

Composés phénoliques (µg/g MS)	
Acide gallique	172.54±1.3
Acide Ferulique	190.7±1.44
Narirutine	565.80±4.24
Naringine	395.78±2.98
Apigénine7 Glycoside	351.82±2.64
Hesperidine	1442.32±10.84
Poncirine	77.56±0.58
Rutine	590.44±4.44
Kaempferol	1281.34±9.62
Caroténoïdes (mg Equivalent β carotene /g MF)	
	1,02± 0,11
Huiles essentielles (g/100g MF)	
	0,63±0,02

III.2.3. Utilisations des écorces

L'écorce de bigarade est utilisée comme une matière première pour l'extraction de colorants naturels et des arômes et comme agent gélifiant (pectines) pour la préparation des confitures. Elle est également utilisée comme milieu de culture pour la production de certaines enzymes, comme les pectinases, les cellulases, les amylases (Ismail, 1996). Selon (Lagha-Benamrouche et al., 2018), l'écorce de bigarade est très riche en pectine et elle constitue un réservoir de composés bioactifs, à potentiel antioxydant très prononcé, elle peut être utilisée après désamerisation pour la préparation des confitures.

III.3. Coquilles d'œufs de poules

III.3.1. Composition chimique de l'œuf

La couleur des œufs dépend de la couleur des poules. La couleur des poules serait un facteur déterminant dans la couleur de la coquille de l'œuf. Les poules à plumes blanches, dotées de lobes blancs, pondent des œufs blancs tandis que les poules à plumes marron et rouges, pourvues de lobes rouges, pondent des œufs bruns. La coquille de l'œuf de consommation est soit blanche soit jaune soit rousse en fonction des races. On estime qu'environ 60% de la production mondiale des œufs de consommation sont assurées par des races de poules à coquilles colorées (Sauveur, 1988).

Les œufs des oiseaux sont composés de l'intérieur vers l'extérieur d'un jaune (vitellus), le blanc (albumen), les membranes coquillières et la coquille (Sauveur, 1988; Delarue, 2004). La composition chimique moyenne de l'œuf de poule est donnée dans le tableau IX

Tableau IX : Composition chimique de l'œuf de poule (Protais, 1988).

	Coquille	Albumen	Vitellus
Eau	1	88,5	47,5
Protéines	4	10,5	17,4
Lipides	/	/	33,0
Glucides	/	0,5	0,2
Minéraux	95	0,5	1,1
Autres	/	/	0,8

III.3.2. Composition des coquilles

La coquille est une membrane solide semi perméable dont les nombreux pores laissent passer l'air et l'humidité (Fernandez, 2009). Elle est composée d'une trame protéique sur laquelle se déposent des cristaux de carbonate de calcium (CaCO_3). Elle est d'une épaisseur comprise entre 300 et 400 μm (Fig. 5) (Kaoueche et al., 2015).

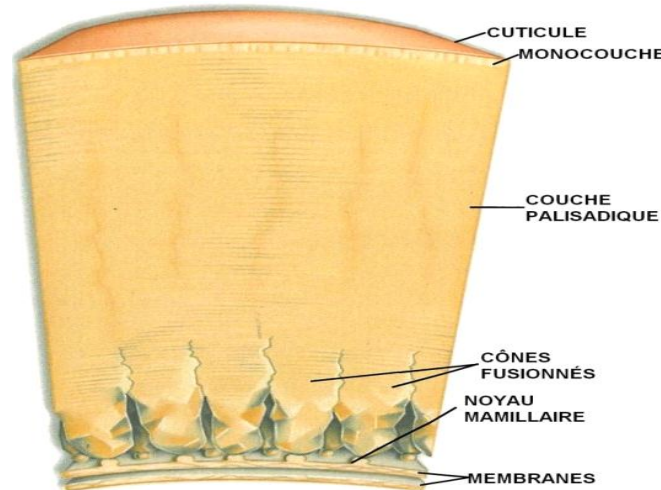


Fig. 5 : Coupe transversale d'une coquille d'œuf (Nys, 2010)

○ **Membranes coquillères** : Elles contiennent 70 à 75% de protéines fibrillaires contenant des pontages dérivés de la lysine, de 10% de collagènes et de glycoprotéines. Elles sont présentées par deux membranes : une membrane interne d'environ 20 μm d'épaisseur avec un diamètre des fibres de 0,5 nm et l'autre externe d'environ 50 μm d'épaisseur et un diamètre des fibres de 0,8 nm favorisant une séparation entre le blanc et la coquille (Leach, 1982 ; Chowdhury, 1990 ; Hincke et al., 2011).

○ **Noyau mamillaire** : est une adjonction de protubérances coniques (mamelons). La composition de la pointe de ces derniers est constituée de fibres très entremêlées avec celles de la membrane coquillière externe, ce qui permet d'assurer l'attachement de la coquille à la membrane coquillière externe (Anonyme, 2003).

○ **Couche des cônes** : elle représente la première couche minéralisée en surface des membranes coquillières, épaisse d'environ 70 μm (Guerin-Dubiard et al., 2010).

○ **Couche palisadique** : c'est une structure minérale compacte en palissade, représente les 2/3 de la hauteur de la coquille (Nys and Guyot, 2011).

○ **Monocouche** : c'est une fine couche de cristaux adjacents de calcite d'une épaisseur de moins de 10 μm située en surface de la couche palissadique et sous la cuticule (Nys, 2010).

○ **Cuticule** : Elle se trouve à la surface entière de l'œuf et recouvre les pores (Hincke et al., 2011). Elle est constituée de matière organique et épaisse d'environ 10 μm . La plus part des pigments se situent dans la cuticule ce qui donnent la couleur à la coquille des œufs bruns (Nys et al., 1991).

Les coquilles sont composées de 1,6% de l'eau et de 3,3% de matière organique et de 95,1% de minéraux. Le minérale de la coquille est constitué de carbonate de calcium qui représente 98,4% des minéraux de la coquille, les 1,6% restantes sont représentés par le carbonate de magnésium et de phosphate de calcium (Nys et al., 1991).

III.3.3. Utilisations des coquilles d'œufs

Selon Combe (2017), au lieu de jeter les coquilles des œufs à la poubelle on peut les utiliser comme engrais naturel vu leur richesse en minéraux et les incorporées dans l'alimentation animale comme poudre pour leur richesse en calcium.

II. Matériels et méthodes

Ce travail a été réalisé au sein de l'Office National des Aliments du Bétail (ONAB) et au laboratoire de recherche : Technologies Douces, Valorisation, Physicochimie des matériaux biologiques et Biodiversité à l'université de Boumerdes

II.1. Echantillonnage et préparation du matériel biologique

II.1.1. Récolte des échantillons

Le matériel biologique utilisé est constitué des :

- Sous produits de la mélasse de caroube (variété de Belhessenat et Bouzegza, wilaya de Boumerdes (Fig. 6))
- Ecorces de l'orange amère (*Cirus aurantium* L. cv. Bigarade, récoltée à Boumerdes en Janvier 2020) (Fig.7) ;
- Coquilles d'œuf de poule brunes (œufs achetés du marché de Boumerdes en Mars 2020 (Fig. 8)). Les œufs sont choisis sur la base des critères suivants : Coquilles intactes, pas fragiles, complètes, bien formées (forme régulière), non fripées ou ridées, non tachetées de sang ou mouchetées et non rugueuses.



Fig. 6 : Photographie des gousses de caroube coupées



Fig. 7 : Photographie de l'écorce de Bigarade séchée



Fig. 8 : Photographie des œufs de poule brunes.

II.1.2. Préparation des échantillons

II.1.2.1. Préparation de la mélasse et conservation du sous produit ou résidu

On ajoute à 500 g de gousses de caroube, nettoyées et coupées finement, un litre d'eau. L'ensemble est trempé pendant une nuit et le mélange est cuit pendant 2 à 3 heures sous agitation continue. Après filtration sur mousseline, le filtrat est concentré sur feu doux pour obtenir la mélasse (tout en agitant le mélange avec une cuillère en bois pour éviter la caramélisation du produit). Le résidu de la filtration est séché à l'air libre, broyé, tamisé à l'aide d'un tamis de 0,5 mm de diamètre de pores et conservé dans un bocal fermé à l'abri de la lumière pour des analyses ultérieures (Fig. 9).



Fig. 9: Photographie des poudres des résidus de la mélasse de caroube

II.1.2.2. Ecorces de Bigarade

Les fruits sains sont lavés et les écorces sont coupées en petits morceaux et séchées à l'étuve à 40°C jusqu'à stabilisation du poids. Les écorces séchées sont réduites en poudre à l'aide d'un broyeur, tamisée à l'aide d'un tamis de 0,5 mm de diamètre de pores et conservée dans un bocal fermé à l'abri de la lumière.



Fig. 10: Photographie de la poudre des écorces de Bigarade

II.1.2.3. Coquilles d'œufs de poule brunes

Les coquilles sont nettoyées et séchées immédiatement à l'étuve à 40°C (Fig. 11) puis broyées et tamisées à l'aide d'un tamis de 0,5 mm de diamètre de pores. La poudre obtenue est conservée dans un bocal fermé à l'abri de la lumière pour des analyses ultérieures.



Fig. 11: Photographie des coquilles d'œufs de poule brunes concassées

II.2. Méthodes d'analyses utilisées

II.2.1. Détermination des paramètres physicochimiques

II.2.1.1. Taux d'humidité

La teneur en humidité est définie comme étant la perte de poids subie lors de la dessiccation. Peser 10 g d'échantillon dans des capsules propres, puis les mettre dans l'étuve à 103°C ± 2 jusqu'au poids constant (AOAC, 1995).

II.2.1.2. pH et acidité titrable

Le pH est la différence de potentiel existant entre deux électrodes plongées dans le produit objet de la mesure. Pour la poudre du résidu, 1 g d'échantillon a été mélangé avec 3 ml d'eau distillée, puis agité à chaud pendant 30 minutes. La mesure a été réalisée en plongeant l'électrode du pH mètre dans la solution.

L'acidité titrable a été mesurée par neutralisation de l'acidité totale libre contenue dans un volume de la mélasse, ou de la solution obtenue, avec une solution d'hydroxyde de sodium (0.1 N), en présence de quelques gouttes de phénol phtaléine jusqu'à virage de la couleur au rose. L'acidité titrable est exprimée par rapport à la teneur en acide citrique selon la formule suivante :

$$\text{Acidité} = N_b \cdot V_b \cdot M / V_a \cdot P$$

Avec : N_b : Normalité de la solution d'hydroxyde de sodium (0.1 N).

V_b : Volume de la solution d'hydroxyde de sodium (ml).

M : Masse molaire de l'acide citrique (192.13 g/mole).

V_a : Volume d'échantillon (ml).

P : Nombre de proton portés par l'acide citrique (3) (AOAC, 2000).

II.2.1.3. Taux des solides solubles

Un poids d'échantillon est mélangé avec un volume d'eau distillée (1/1 pour les coquilles et 1/10 pour SPC et écorce de bigarade). L'ensemble est chauffé au bain marie en remuant de temps en temps. Après 20 min d'extraction, l'extrait est ensuite centrifugé à 1000 tours /min et le taux de solides solubles est lu directement sur le réfractomètre (AOAC, 1995).

II.2.2. Détermination de la composition chimique

II.2.2.1. Teneur en sucres totaux

Le dosage des sucres totaux est effectué par la méthode de phénol / acide sulfurique selon Dubois et al. (1956) et la défécation des échantillons a été réalisée selon la méthode de Carrez (1908). 1 g de carbonate de calcium est mélangé avec 20 ml d'échantillon dilué à 1/100 et 20 ml d'eau. Après une agitation et un repos de 15 min. 1 ml de ferrocyanure de potassium à 15% et 1 ml d'acétate de zinc à 30% sont additionnés et la solution est ajustée à 100 ml avec de l'eau distillée puis filtrer.

A 1ml de phénol à 5% w/v, 1 ml de l'échantillon déféqué et dilué à 1/3 est ajouté. Le tout est homogénéisé par vortex puis additionné de 5 ml d'acide sulfurique concentré. L'ensemble est incubé dans un bain marie à 100°C pendant 5 mn. A la sortie du bain marie, l'échantillon est stocké pendant 30mn à l'obscurité et l'absorbance est mesurée à 490 nm. Les concentrations en sucres sont déterminées en se référant à la courbe standard de glucose (10 à 80 µg/ml) (Annexe I, Fig. 1) et les résultats sont exprimés en mg Equivalent Glucose/100 mg.

II.2.2.2. Teneur en sucres réducteurs et non réducteurs

Cette méthode de dosage repose sur la réduction de la liqueur de Fehling, mélange d'une solution de sulfate de cuivre et de sel de Seignette en présence de soude, par les sucres présents dans l'échantillon. Son principe repose sur la réduction de l'oxyde cuivrique CuO en petits grains rouges-brique d'oxyde cuivreux Cu_2O . Avant de doser chimiquement les sucres, il est nécessaire de diluer l'échantillon car la méthode ne convient uniquement que pour des concentrations en sucres inférieures à 5 g/l

1. Etalonnage de la liqueur de Fehling : Verser dans un tube à essai 5 ml de liqueur de Fehling diluée à 1/3, puis porter le tube à ébullition (3 min) à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. Verser doucement, sans arrêter l'ébullition, la solution sucrée de glucose (2g/l) jusqu'à disparition de la coloration bleue (sans apparition de la coloration jaune). Soit V le volume en ml versé.

2. Dosage des sucres réducteurs : Verser dans un tube à essai 5 ml de liqueur de Fehling diluée à 1/3, puis porter le tube à ébullition et verser goutte à goutte la solution déféquée et diluée placée dans la burette en opérant comme précédemment . Soit V' le volume versé en ml.

3. Dosage des sucres totaux et non réducteurs : La solution déféquée est hydrolysée en milieu acide et à chaud : 5ml d'acide chlorhydrique sont ajoutés à 10 ml de la solution déféquée puis l'ensemble est porté au bain-marie bouillon pendant 15 min. Laisser refroidir puis neutraliser avec la soude caustique jusqu'à pH 6 (contrôler le pH au papier universel). Prélever un volume de cette solution puis opérer comme pour les sucres réducteurs. L'hydrolyse nous permis de doser les sucres totaux (sucres réducteurs+ sucres hydrolysables) et de déduire indirectement le taux en sucres non réducteurs (sucres totaux –sucres réducteurs) (Chidan-Kumar et al., 2014).

Calculs

Pour une même quantité de solution de liqueur de Fehling utilisée, soit 15 ml, on obtient la relation suivante : $n(\text{glucose}) = n(\text{sucres réducteur échantillon})$

Soit la solution glucose (1) solution déféquée (2) ; Ce qui donne : $n_1 = n_2 \Rightarrow C_1V_1 = C_2V_2$

Comme on raisonne en concentration massique : $C_m = C \times M$ or M est identique puisque c'est la masse molaire du glucose d'où : $C_{m1} V_1 = C_{m2} V_2$ avec C_{m2} inconnue.

15 ml de liqueur de Fehling correspond à 15 ml de solution de glucose à 2 g.l^{-1}

Soit $C_{m1} V_1 = 15 \times 2 = 30 \text{ mg}$ de sucres.

La teneur en sucres de l'échantillon à doser est donc : $C_{m2} (\text{mg/ml}) = 30 / V_2$

II.2.2.3. Teneur en protéines

Les protéines ont été extraites à partir de 1,5g d'échantillon avec 10 ml de tampon phosphate (0,1 M, pH 7,6) pendant 4h à 4 ou 6°C. L'extrait est ensuite centrifugé pendant 40 min à 1000 tours / min. 100µl de surnageant ou d'extrait de jus sont mélangés avec 2 ml de réactif de Bradford. Après 15 min de réaction, les absorbances sont mesurées à 595 nm contre un réactif témoin (Bradford, 1976). Une courbe d'étalonnage est établie à partir d'une solution étalon de BSA (10 à 90 µg/ml) (Annexe I, Fig. 2).

II.2.2.4. Teneur en cendres et en minéraux

II.2.2.4.1. Cendres

Le dosage des cendres est basé sur la destruction de toute matière organique sous l'effet de température élevée (500 ± 25 C°). Peser les creusets vides, ajouter 10 g de l'échantillon dans les creusets puis placer les dans un four à moufle pendant 3-5h à 550°C. A la sortie du four, placer les creusets dans un dessiccateur pour le refroidissement. Peser les creusets refroidis. Réchauffer les creusets à nouveau pendant une demi-heure ou plus. Répéter cette opération jusqu'à ce que le poids devienne constant (AOAC, 2002).

II.2.2.4.2. Minéraux

Le dosage des ions Na^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} et Mg^{2+} a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) (AFNOR, 1986). Après minéralisation de 0,5 g de matière sèche, les cendres ainsi obtenus sont mis dans 3 ml d'eau distillée et 3 ml d'acide chlorhydrique concentré. Ce mélange est chauffé ensuite sur une plaque chauffante, sans dépasser 250°C, jusqu'à la dissolution complète des cendres. A la fin, la solution obtenue est versée dans une fiole jaugée d'une capacité de 100 ml et complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée. Elle servira au dosage des sels minéraux par spectrophotométrie d'absorption atomique de type PU 9200 X Philips.

La concentration de chaque élément en mg/l est déduite à partir de sa courbe d'étalonnage convenable.

II.2.2.5. Matière grasse

L'extraction de la matière grasse a été réalisée par solvant organique (Hexane) avec un appareil de type Soxhlet, selon la méthode ISO 659 (1998). Le taux de la matière grasse est calculé par la formule suivante :

$$\% \text{ MG} = (\text{P1}-\text{P2}) \times 100 / \text{ME}$$

Avec :

P2 : poids du ballon vide (g).

P1 : poids du ballon après extraction et évaporation du solvant (g).

ME : masse de la prise d'essai (g).

MG : Taux de la matière grasse ; 100: pour exprimer le pourcentage.

II.2.2.5. Vitamine C

La vitamine C a été dosée pour l'écorce de bigarade par la méthode iodométrique. La détermination de la quantité d'acide ascorbique contenue dans l'échantillon se fait grâce à un dosage indirect, où on oxyde l'acide ascorbique en acide déhydro-ascorbique par le diiode. Ensuite de cette première réaction, on dose l'excès de diiode n'ayant pas réagi, avec le thiosulfate de sodium. Par différence, on détermine alors, la quantité de matière en acide ascorbique de la solution initiale.

A un ml d'échantillon (10 mg d'écorce écrasée dans 10ml d'eau) on ajoute 5 ml d'une solution de diiode (10 mM), après agitation on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon. Une coloration bleu noir apparaît indiquant qu'il y a bien un excès de diiode. Titrer avec une solution de thiosulfate (2.4 mM) jusqu'à disparition de la couleur bleu noir et noter le volume additionné. la teneur en vitamine C est déterminée selon la formule suivante :

$$\text{Vitamine C (g/L)} = [(2 * C_0 * V_0 - C_1 * V_1) / 2 * V] * 176.$$

Avec : C₀ : Concentration molaire de la solution de diiode (mol/L)

V₀ : Volume de la solution de diiode (ml).

C₁ : Concentration molaire de la solution de thiosulfate (mol/L)

V₁ : Volume de la solution de thiosulfate (ml).

V : Volume de l'échantillon (ml).

M : Masse molaire de l'acide ascorbique (176 g/mole) (AOAC, 1990).

II.2.3. Détermination de la valeur énergétique globale

La valeur énergétique globale est l'énergie libérée par la combustion des protéines, des lipides et des glucides contenus dans l'alimentation, en tenant compte de la digestibilité de chacun de ces macromolécules et de leurs coefficients d'ATWATER. Les coefficients d'ATWATER se définissent comme l'énergie métabolisable en kcal de 1g de nutriment. Pour les glucides et les protéines, ce coefficient est égal à 4 kcal, soit 17 kJ et pour les lipides, il

correspond à 9 kcal soit 38 kJ (AFNOR, 1987). La valeur énergétique globale est calculée à partir de la relation ci-après.

$$E = (9 \times L) + (4 \times G) + (4 \times P)$$

Avec E: valeur énergétique globale en kcal, L : teneur en lipides totaux en g pour 100g d'échantillon, G : teneur en glucides totaux en g pour 100g d'échantillon, P : teneur en protéines totales en g pour 100g d'échantillon et 9, 4 et 4 : les coefficients d'ATWATER des lipides, glucides et protéines.

II.3. Activité anti-oxydante

II.3.1. Extraction

10g d'échantillon (écorce bigarade, résidu caroube) sont extraits par macération au moyen de 100 ml de solvant (mélange de solvant V/V : méthanol 80% et acétone 70%) à la température ambiante pendant 24 heures sous agitation magnétique. L'extrait est filtré puis concentré dans une étuve dotée d'aération à 40 °C jusqu'à évaporation complète du solvant organique puis reconstituer dans du méthanol pur.

II.3.2. Méthode au DPPH

900 µl de la solution d'extraits (0.5, 1, 1.5 et 2 mg/ml) ou standards (quercétine et acide gallique à des concentrations allant de 0.15 à 0.4 mg/ml et de 0.086 à 0.4 mg/ml, respectivement) sont ajoutés à 900 µl DPPH (0.2 mM, préparé dans du méthanol pur). Le mélange est laissé à l'obscurité pendant 30 min et la décoloration par rapport au contrôle négatif, contenant uniquement la solution de DPPH (0.1mM), est mesurée à 517 nm (Brand-Williams et al., 1995). L'activité anti radicalaire est estimée selon l'équation ci-dessous :

Activité scavenger (%) = $[1 - (\text{Abs échantillon}) / \text{Abs contrôle}] \times 100$.

II.3.3. Méthode au ferricyanure

500 µl des solutions d'extraits (1 mg/ml) ou standards (quercétine et acide gallique à 0.02 mg/ml) (1mg/ml) sont mélangés avec 1.25 ml d'une solution à 1 % de ferricyanure de potassium ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) et 1.25 ml d'un tampon phosphate (0.2M, pH 6,6). Le mélange est incubé à 50°C pendant 20 min. Après refroidissement, 1.25 ml d'une solution d'acide trichloroacétique à 10% sont ajoutés. La solution est centrifugée à 3000 t/min pendant 10 min. Le surnageant (1.25 ml) est mélangé à 1.25ml d'eau distillée puis 250 µl de chlorure de fer (0,1%). L'absorbance est mesurée à 700 nm (Oyaizu, 1986).

II.4. Etude statistique

L'analyse statistique des résultats est réalisée au moyen du logiciel STATISTICA 5.5 et le degré de signification est pris à la probabilité $p \leq 0.05$. Nous avons procédé à une analyse de la variance à un facteur suivie d'un test de Tukey. Toutes les données représentent la moyenne des trois essais \pm écart type.

NB. Suite à la situation sanitaire délicate du pays on n'a pas pu achever la partie expérimentale, en conséquence le potentiel antioxydant n'a pas été évalué et l'étude s'est limitée uniquement à l'étude nutritive.

III. Résultats et discussions

I. Analyses physicochimiques

Les caractéristiques physicochimiques des échantillons analysés sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau X: caractéristiques physicochimiques des sous produits étudiés

	pH	Acidité (g EAC/l)	Brix (°Bx)	Humidité (%)
RMC	5,367±0,040 ^b	3,689±0,230 ^b	23,33±0,577 ^a	55,75±1,403 ^b
Coquilles d'œufs	9,42±0,02 ^a	1,114±0,066 ^c	1,96±0,058 ^c	0,87±0,02 ^c
Ecorce Bigarade	4,203±0,07 ^c	21,03±0,35 ^a	12,03±0,63 ^b	66±0,28 ^a

Les valeurs portant la même lettre dans chaque colonne ne montrent pas de différence significative ($P > 0.05$). Les résultats sont classés par ordre décroissant : $a > b > c$.

EAC : Equivalent Acide citrique, RMC : Résidu de Mélasse de Caroube.

I.1. pH

Le pH est un paramètre qui joue un rôle important dans le maintien de la texture, de la saveur et de la durée de conservation des produits alimentaires. Le pH optimum permettant le développement de nombreuses bactéries se situe entre 6,5 et 7,5. Mais certaines bactéries pathogènes se développent à pH 4,2 tandis que d'autres bactéries induisant l'altération des produits alimentaires se multiplient lorsque l'acidité est plus élevée (pH de croissance à 2) (Stella et al., 2004).

D'après les résultats présentés dans le tableau X, le pH diffère significativement ($P \leq 0,05$) d'un échantillon à un autre, il a été estimé basique pour les coquilles (9,42±0,02) et acide pour le résidu de la mélasse et l'écorce de bigarade (5,367±0,040 et 4,203±0,07, respectivement).

Le pH obtenu pour le résidu de caroube (5,367) est inférieur à celui trouvé par Chellali (2018) pour la gousse de caroube (pH 6,80). En ce qui concerne les écorces de bigarade notre résultat montre que la valeur trouvée (4,203) est similaire à celle décrite par Lagha-Benamrouche et al. (2018). Ces derniers ont enregistré une valeur de pH de l'ordre de 4,16. En ce qui concerne la coquille d'œuf les bases de données inverties n'apportent pas des résultats annoncées. Le pH alcalin des coquilles peut être expliqué par la prédominance du calcium, un alcalin, qui augmente le pH de la coquille (Taylor et al., 1961)

I.2. Acidité

L'acidité titrable nous renseigne sur la quantité en acides organiques présente dans un échantillon (Ferhoum, 2010). D'après les résultats présentés dans le tableau X, l'acidité titrable diffère significativement ($P \leq 0,05$) d'un échantillon à un autre. L'écorce de bigarade est significativement ($p \leq 0,05$) considérée comme étant la plus acide suivie par le résidu de la mélasse de caroube. L'acidité titrable la plus faible ($p \leq 0,05$) a été constatée pour les coquilles d'œuf.

Notre résultat obtenu pour l'écorce de bigarade concorde celui de Lagha- Benamrouche et al. (2018). Ces derniers rapportent une acidité de 20,91 g EAC/l. L'acidité est généralement fournie par le fruit qui contient différents acides organiques tels que l'acide citrique, l'acide tartrique,..... etc. (Esteve, 2005). Concernant le résidu de caroube, l'acidité titrable obtenue est supérieure à celle trouvée par Chellali (2018) pour la gousse de caroube (3,68 g EAC/l contre 1,75 g EAC/l). Cette différence de résultats peut être expliquée par l'effet du cultivar, de la région, de climat, et de stade de maturation du fruit (Makhloufi et al., 2018).

I.3. Taux de solides solubles

Le degré Brix ($^{\circ}\text{Bx}$ ou $^{\circ}\text{B}$) indique le pourcentage de matière sèche soluble dans l'eau incluant les sucres, les sels, les acides carboxyliques,...etc. Il est plus élevé quand l'échantillon est plus sucré (Scott, 2019).

Les taux de Brix des sous produits diffèrent significativement ($p \leq 0,05$) d'un échantillon à un autre, ils sont compris entre 1,96 à 23,33 $^{\circ}\text{Bx}$ (Tableau X). Sur la base du taux de solides solubles, les sous produits sont classés par l'ordre décroissant suivant: résidu de mélasse (23,33 \pm 0,577 $^{\circ}\text{Bx}$) > écorce de bigarade (12,03 \pm 0,63 $^{\circ}\text{Bx}$) > coquilles d'œufs (1,96 \pm 0,058 $^{\circ}\text{Bx}$).

Notre résultat obtenu pour le résidu de la caroube (23,33 $^{\circ}\text{Bx}$), s'avère supérieur à ceux trouvés par Biner et al. (1997). Ces derniers rapportent des valeurs de Brix comprises entre 48 et 72% pour la gousse de caroube. Cette différence de résultats peut être expliquée par plusieurs facteurs essentiellement le degré de maturité de la gousse, l'influence du cultivar qui peut être plus sucré que le notre (Avallone et al., 1997) mais aussi à l'épuisement et l'entraînement des sucres dans la mélasse.

En comparant notre résultat obtenu pour les écorces de bigarade avec les résultats donnés par [Lagha-Benamrouche et al. \(2018\)](#) on constate une légère différence (12,03 contre 11,67°Bx) qui peut être due à des fluctuations lors de la mesure du Brix ou à des différences dans le degré de maturité du fruit. Concernant la coquille de l'œuf, la faible teneur en solide soluble est justifiée par le fait qu'elle soit exempte de sucre et les minéraux et les protéines représentent respectivement 95% et 4% de son poids ([Protais, 1988](#)).

I.4. Humidité

La teneur en humidité influe sur la stabilité et la qualité des produits alimentaires, plus l'échantillon est humide plus sa durée de conservation est limitée ([Multon et Bizot, 1978](#)).

Les résultats illustrés dans le tableau X, montrent globalement que l'humidité varie significativement ($P \leq 0,05$) entre les sous produits. Le taux d'humidité dans la coquille d'œuf a été estimé à $0,87 \pm 0,02$ % alors que dans le résidu de la mélasse de caroube et les écorces de bigarade il a été estimé entre $55,75 \pm 1,403\%$ et $66 \pm 0,28\%$. On comparant la teneur en humidité de notre coquille à celle trouvée par [Protais \(1988\)](#), on constate que Nos coquilles sont moins humides (0,87% contre 1%). Selon [Youssef et al. \(2013\)](#), l'humidité de la caroube est estimée à 5,29%. Cette teneur est dix fois moins élevée que celle du résidu qui a été estimée à 55,7%. Cette différence de résultat peut être expliquée par les conditions climatiques, la maturation du fruit ([Avallone et al., 1997](#)) et surtout le trempage des morceaux de caroube dans de l'eau pour la préparation de la mélasse. En ce qui concerne les écorces de bigarade notre résultat (66%) s'avère légèrement inférieur à celui rapporté par [Lagha-Benamrouche \(2015\)](#) (75,82%), corrobore celui de [Lagha-Benamrouche et al. \(2018\)](#) (67%) et se situe dans l'intervalle 60% à 75% donné par [Ferhat et al. \(2011\)](#) et [Kammoun et al. \(2011\)](#).

II. Composition chimique des échantillons et valeur énergétique

La composition chimique de sous produits étudiés est illustrée dans le tableau XI.

II.1. Protéines

Les protéines tiennent une place importante dans l'alimentation de l'Homme et de l'animal. Le besoin en protéines des animaux est d'environ 12 à 15% de la matière sèche du régime alimentaire, suivant l'espèce et l'état physiologique ([Dahim et al., 2018](#)).

Les résultats illustrés dans le tableau XI, montrent globalement que les teneurs en protéines varient significativement ($P \leq 0,05$) entre les sous produits. Les sous produits sont classés selon leur teneur en protéines par l'ordre décroissant suivant: résidu de caroube 6,46% > coquilles d'œufs 2,8 % > écorce de bigarade 1,66%

Le résultat obtenu pour les écorces de bigarade (1,66%) est en accord avec ceux trouvés par Goulas et al. (2012) ; Barros et al. (2012) et Lagha-Benamrouche et al. (2018) qui sont 1.7% et 1.67%. Concernant la teneur protéique des coquilles (2,8g/100g), elle est deux fois plus faible par rapport à celle rapportée par la bibliographie (4g/100g) (Protais, 1988). Cette différence des résultats peut être expliquée par le lavage de nos coquilles et l'élimination d'une partie des membranes collées à la coquille. La teneur en protéines du résidu de la mélasse (6.46g/100g) est supérieure à celle rapportée par Ayaz et al. (2007) (4,45g/100g) pour la pulpe de caroube, inférieure à celle annoncée par Hussein et al. (2011) (8,95g/100g) et en accord avec les teneurs données par Gaouar (2011). Ce dernier a enregistré des valeurs de l'ordre de 6,38g/100g, 6,5g/100g, 6,56g/100g.

Tableau XI: composition chimique des sous produits étudiés et valeur énergétique

	RMC	Coquille d'oeuf	Ecorce de Bigarade
Protéines (g E BSA/100 g MF)	6,46± 0,25 ^a	2,8±0,11 ^b	1.662±0,004 ^c
Sucres totaux (g E G/100g MF)	12,81 ^a	Nd	11,04±0,043 ^b
Sucres réducteurs (g/100 g MF)	10,15 ^a	Nd	2.42±0,07 ^b
Sucres non réducteurs (g/100 g MF)	2,5 ^b	Nd	4.92±0,11 ^a
Matière grasse (g/100g MF)	0,38±0,011 ^b	Nd	0,64±0,05 ^a
Cendres (g/100g MF)	0,777±0,035 ^c	95,37±0,71 ^a	2,467±0,045 ^b
Vitamine C (mg EAA/ 100g FM)	Nd	Nd	57 ±1,21
Valeur énergétique globale (Kcal/100g)	80,5±1,09	11,2±0,44	56,568±0,63
	148,268		

Les valeurs portant la même lettre dans chaque ligne ne montrent pas de différence significative ($P > 0.05$). Les résultats sont classés par ordre décroissant : $a > b > c > d$.

EAA : Equivalent Acide Ascorbique, E BSA : Equivalent Bovine Serum Albumine, EC : Equivalent Glucose, MF : Matière fraîche, Nd : Non déterminer, RMC : Résidu de Mélasse de Caroube.

II.2. Sucres

D'après les résultats présentés dans le tableau XI, les teneurs en sucres diffèrent significativement ($P \leq 0,05$) d'un échantillon à un autre. Elles sont plus élevées pour le résidu de caroube.

La teneur en sucres totaux de l'écorce de bigarade est légèrement supérieure à celle trouvée par [Lagha-Benamrouche et al. \(2018\)](#) (11,04g/100g contre 10,77 g/100g) mais inférieures à celles données par [Goulas et al. \(2012\)](#) et [Barros et al. \(2012\)](#). Ces derniers rapportent des valeurs de 15,01g/100g. Cette différence de résultats peut s'expliquer par le degré de maturité du fruit, l'âge de la plante, l'exposition au soleil des fruits, les facteurs génétiques et la méthode de dosage ([Ayaz et al., 1999](#)). Concernant le résidu de la caroube, la valeur trouvée (12,81g/100g) est très inférieure à celle rapportée par [El batal et al. \(2011\)](#), pour la pulpe de caroube, estimée entre 31,5 et 50,1 g/100 g. Cependant elle est supérieure à la teneur donnée par [Hussein et al. \(2011\)](#) qui est de 9,17g/100g. Cette différence de résultats peut s'expliquer par l'effet du cultivar (des variétés plus sucrées que d'autres), le degré de maturité du fruit et l'entraînement des sucres dans l'eau de trempage des morceaux du fruit pour la préparation de la mélasse.

Les teneurs en sucres réducteurs et non réducteurs de l'écorce de bigarade sont similaires à celles trouvées par [Lagha-Benamrouche et al. \(2018\)](#) (2.42 % et 4,92% contre 2.42% et 4.84%, respectivement).

II.3. Matière grasse

Les lipides sont des constituants biologiques nutritionnellement importants du point de vue calorique et de l'apport en acide gras essentiels ainsi qu'en vitamines liposolubles. De multiples paramètres influent sur le taux de matière grasse comme la granulométrie, l'humidité, la nature du solvant et la méthode d'extraction utilisée ([Hedara, 2018](#)).

Selon les résultats du tableau XI, On constate que la teneur en matière grasse varie significativement ($p \leq 0,05$) entre l'écorce de bigarade et le résidu de la mélasse. Le taux le plus élevé a été constaté pour l'écorce de bigarade ($0,64 \pm 0,05\%$) il est deux fois plus élevé que celui du résidu de caroube. En comparant nos résultats aux données bibliographiques, on constate que la teneur en matière grasse des écorces de bigarade (0,64g/100g) est inférieure à celles trouvées par [Goulas et al. \(2012\)](#) et [Barros et al. \(2012\)](#). Ces derniers rapportent des teneurs de 1,66g/100g

Pour le résidu de la mélasse de caroube le taux a été estimé à 0,38 g/100g. Cette teneur est proche à celle trouvée par [Avallone et al. \(1997\)](#) (0.4 g/100g) mais légèrement inférieure à celle donnée par [Dakia \(2017\)](#) (0.54 g/100g). Cette différence de résultats peut être expliquée par la granulométrie de notre poudre qui était de 0.5 mm de diamètre des pores, par la teneur en humidité élevée de notre échantillon et la technique d'extraction employée.

II.4. Cendres

Le taux de cendres représente la quantité totale en matière minérale solide présente dans un produit. Les cendres contiennent des macro-éléments qui sont très importants pour les animaux Comme le potassium, le calcium, le sodium, le magnésium,...etc. ([Maier, 1993](#)).

À partir des résultats obtenus (Tableau XI) nous pouvons observer que la teneur en cendres varie significativement ($p \leq 0,05$) d'un sous produit à un autre. Le taux le plus élevé a été constaté pour la coquille d'œuf ($95,37 \pm 0,71$ %) suivi par l'écorce de bigarade ($2,467 \pm 0,045$ %). le taux le plus discret a été constaté pour le résidu de la mélasse de caroube ($0,777 \pm 0,035$ %). La teneur en matière minérale du résidu de caroube est inférieure en comparaison à celle de la gousse (1% selon [Maier \(1993\)](#)). Cette différence de résultats peut s'expliquer par l'épuisement et l'entraînement des sels minéraux dans l'eau de préparation de la mélasse ce qui appauvrit le résidu. Le taux de cendres des coquilles d'œufs (95,37%) est similaire à celui annoncé par [Protais \(1988\)](#). Ce dernier a déclaré une teneur de 95%. En comparant nos résultats aux données bibliographiques, on constate que la teneur en matière minérale des écorces de Bigarade (2,467%) dépasse de loin celle rapportée par [Lagha-Benamrouche et al. \(2018\)](#). Ces derniers ont enregistré un taux de 0,67%

La spectroscopie d'absorption atomique a permis de doser quelques minéraux tels que le Ca, Zn, Na, Cu, Zn, Mg, Mn et Fe. D'après les résultats du tableau, on constate que les différents minéraux se trouvant dans le résidu de caroube et qui sont en quantité dominante sont le calcium (173,3 mg/100g), suivi du sodium à 39,6 mg/100g et du magnésium à 23 mg/100g. Le fer, le zinc et le manganèse se retrouvent sous forme de trace. Notre résultat concorde celui de [Ozcan et al. \(2007\)](#). Ces derniers rapportent une prédominance du calcium et une absence du cuivre dans la pulpe de caroube. Par contre nos teneurs en calcium et en magnésium s'avèrent légèrement inférieures aux siennes : le calcium (300mg/100g) et le magnésium (60mg/100g). Notre résultat

est également en accord avec celui de [Youssef et al. \(2013\)](#), ces derniers ont également détecté les éléments traces suivants : le fer, le manganèse et le zinc. [Ozcan et al. \(2007\)](#) ont constaté que le potassium était le minéral dominant de la caroube (970mg/100g), malheureusement ce minéral n'a pas été dosé dans notre échantillon.

Tableau XII: composition en minéraux des échantillons étudiés

Minéraux	Teneurs		
	RMC	Coquilles d'œufs	Ecorces Bigarade
Manganèse	3,932±0,381 (µg/g MF)	Nd	Nd
Fer	6,542±0,300 (µg/g MF)	Nd	Nd
Cadmium	Nd	Nd	Nd
Calcium	1,733±0,016 (mg/g MF)	3,74±0,005mg/g	Nd
Cuivre	Nd	Nd	2,7µg/g
Magnésium	0,230±0,002 (mg/g MF)	Nd	Nd
Sodium	0,396±0,006 (mg/g MF)	Nd	Nd
Zinc	2,683 ± 0,039(µg/g MF)	Nd	6,17±0,027µg/g
Phosphore	Nd	4±0,011µg/g	Nd

Les valeurs portant la même lettre dans chaque ligne ne montrent pas de différence significative ($P>0.05$). Les résultats sont classés par ordre décroissant : $a>b>c>d$.

RMC : Résidu de Mélasse de Caroube.

Les teneurs en minéraux de l'écorce de bigarade ont été estimées à 0,27mg/100g pour le cuivre et 0,617mg/100g pour le zinc. Ces teneurs s'avèrent supérieures par rapport à celles déclarées par [Barros et al. \(2012\)](#) pour la variété d'orange Lima (0,058.6mg/100g pour le cuivre et 0,352.0 mg/100g pour le zinc).

Les teneurs en calcium et en phosphore de la coquille d'œuf ont été estimées à 3,74mg/g et 0,004mg/g, respectivement. Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par [Rovensky et al. \(2003\)](#) (3,70 mg/g et 0,006mg/g, respectivement).

II.5. Vitamine C

La teneur en vitamine C de l'écorce de bigarade a été estimée à 57 mg/100g MF (Tableau XI). Cette teneur est plus importante en comparaison avec celles rapportées par [Barros et al. \(2012\)](#) pour les écorces des variétés d'oranges: Lima et Pera, et dont les valeurs sont de 0.432

mg/g MF et de 0.243 mg/g MF, respectivement. Notre résultat est inférieur à ceux trouvés par [Gorinstein et al. \(2001\)](#) (0.596 mg/g M) et [Lagha- Benamrouche et al. \(2015\)](#) (9,12 mg EAA/g MF) mais proche de celui de [Lagha-Benamrouche et al. \(2018\)](#) (56,9 mg EAA/100g MF). La variabilité des teneurs en vitamine C des fruits est influencée par les variations saisonnières et annuelles, du degré d'ensoleillement et de l'humidité, la variété du fruit, la position des fruits sur l'arbre et leurs degrés de maturité. La quantification de l'acide ascorbique est influencée également par la méthode de dosage qui est elle-même dépendante de la complexité du matériel végétal ([Vinci et al., 1995](#); [Iordanescu et al., 2012](#)). Les écorces d'oranges s'avèrent une bonne source d'AA comparées aux autres épiluchures des fruits connus pour leurs richesses en cette vitamine tels que les épiluchures de mangue (0.349 mg/g MF) et de grenade (0.99 mg/g MF) ([Ajila et al., 2007](#) ; [Tsai et al., 2007](#)).

II.6. Valeur énergétique globale du complément

Les résultats du tableau XI montrent que la valeur énergétique globale de notre complément est estimée à 148,268 kcal /100g. Cette valeur est faible en comparaison à celle du Maïs (392,5 Kcal/100g MS) ([Sauvant et al., 2004](#)) et du blé 390 Kcal/100g ([Sauvant et al., 2004](#) ; [Fernandez et Matas, 2003](#) cité par [Zitari \(2008\)](#)), très utilisés dans l'alimentation du bétail pour leur richesse en amidon et en protéines. La valeur énergétique de notre complément s'avère également faible en comparaison à certain sous produit industriel comme tourteau de soja (267,8 à 309Kcal/100g), inclus dans les rations en pourcentages qui peuvent dépasser 25% pour leur richesse en protéines ([Hervé et al., 2015](#)), et le son de blé (175Kcal/100g) riche en protéines et constitue une source d'acide linoléique ([De Blas et al., 1995](#)). Le faible pouvoir énergétique de notre complément peut être justifié par sa pauvreté en protéines et en matière grasse. Le complément est proposé dans le but de compléter l'apport calorifique qui varie selon les besoins et l'état physiologique de l'animal mais aussi pour renforcer le régime nutritionnel et le statut antioxydant de l'animal par un apport de minéraux et de la vitamine C.

Conclusion

La présente étude a comme objectif la valorisation des sous produits agroalimentaires et la contribution à l'amélioration du régime alimentaire animal. Ce travail est un préambule à un travail beaucoup plus étendu, dans le but final est d'arriver à formuler un complément alimentaire destiné à rééquilibrer les besoins en nutriments et à améliorer le rendement de ces animaux de bétail. Nous avons utilisé comme sous produits agroalimentaires les gousses de caroube épuisées, les écorces d'oranges et les coquilles des œufs de poules. La gousse de caroube a été choisie pour sa richesse en carbohydrates et particulièrement en sucres hydrolysables, la coquille de l'œuf est utilisée comme une source majeure de calcium et de minéraux et les écorces d'oranges constituent un réservoir en composés bioactives tels que les caroténoïdes, les composés phénoliques, les fibres et la vitamine C. Malheureusement pour des raisons qui nous dépassent on n'a pas pu étudier le potentiel antioxydant de ces sous produits et l'étude s'est limitée uniquement à l'étude nutritive.

Les résultats des analyses physicochimiques montrent que la coquille des œufs présente le pH le plus alcalin (9,42) qui explique son faible taux d'acidité totale (1,114g EAC/L) suivi par le résidu de caroube (pH 5,36) avec une acidité totale de 3,68 g EAC/L. En ce qui concerne l'écorce de bigarade son pH de 4,20 la rend la plus acide par rapport aux autres sous produits utilisés avec une acidité totale de 21,03. Les taux de Brix des sous produits étudiés sont compris entre 1,96 à 23,33°Bx. Sur la base du taux de solides solubles, les sous produits sont classés par l'ordre décroissant suivant: résidu de mélasse (23,33±0,577°Bx) > écorce de bigarade (12,03±0,63°Bx) > coquilles d'œufs (1,96±0,058°Bx). Selon leur teneur en humidité les sous produits utilisés sont classés par l'ordre croissant suivant : la coquille d'œuf 0,87% < le résidu de caroube 55,75% < l'écorce de bigarade 66 %.

L'analyse de la composition chimique des sous produits montrent des teneurs voisines de glucides et de lipides entre le résidu de caroube et l'écorce de bigarade qui présente des valeurs respectives de 12,81g/100g et de 11,04g/100g pour les glucides et de 0,38g/100g et de 0,64g/100g pour les lipides. Les résultats du dosage des protéines montrent que le résidu de caroube s'avère riche en protéines avec une teneur de 6,46g/100g par rapport à la coquille qui présente une valeur de 2,8g/100g et l'écorce de bigarade avec une teneur de 1,66g/100g. Cette dernière constitue un réservoir de vitamine C. Sa teneur en cette vitamine est estimée à 57mg/100g.

L'étude minéralogique montre que la coquille d'œuf présente un apport remarquable en minéraux (95,37g/100g) en particulier le calcium (3,740mg/g) et le phosphore (0,004mg/g), les minéraux dominants apportés par le résidu de caroube sont le calcium (173,3 mg/100g), suivi du sodium (39,6 mg/100g) et du magnésium (23 mg/100g). Cependant les minéraux abondants de l'écorce de bigarade sont le cuivre (0,0027 mg/100g) et le zinc (0,00617mg/100g).

La valeur énergétique du complément a été déterminée en se basant sur les teneurs en glucides, en protéines et en lipides, en tenant compte des coefficients d'ATWATER (4 kcal/g pour les sucres et les protéines et 9Kcal/g pour les lipides). Les résultats montrent que le complément fournit une énergie globale de 148,268 kcal/100g. Sa plus grande partie d'énergie est apportée par le résidu de caroube (80,5kcal/100g) riche en sucre, suivi par l'écorce de bigarade (56,568 kcal/100g) et la coquille d'œuf (11,2kcal/100g).

Il serait intéressant de continuer et d'approfondir le travail par :

- L'étude du potentiel antioxydant des sous produits par l'application de plusieurs tests antioxydants (DPPH, ABTS, chélation de métaux, pouvoir réducteur,...etc.) et par le dosage des différents antioxydants (caroténoïdes, composés phénoliques,...etc.).
- La réalisation des analyses poussées de la composition chimique (cellulose Brute, Matière azotée totale, fibres insolubles dans les détergents acides, fibres insolubles dans les détergents neutres, ...etc.) et la quantification de l'apport énergétique alimentaire.
- Formulation d'un aliment à pouvoir calorifique élevé, à apport nutritionnel équilibré et à potentiel antioxydant prononcé.

Résumé

Ce travail est une contribution à la formulation d'un complément alimentaire destiné pour l'alimentation du bétail en utilisant des déchets agroalimentaires. Nous avons utilisé comme sous produits agroalimentaires les gousses de caroube épuisées, les écorces d'oranges et les coquilles des œufs de poules. Pour cela la composition chimique a été analysée et la valeur énergétique du complément a été déterminée. Selon les résultats du dosage des protéines, les sous produits sont classés selon l'ordre décroissant suivant: résidu de caroube 6,46% > coquilles d'œufs 2,8 % > écorce de bigarade 1,66%. Les résultats du dosage des sucres montrent la richesse du résidu de la caroube en comparaison avec l'écorce de bigarade (12,81 % contre 11,04%). Les résidus s'avèrent pauvres en matière grasse, les teneurs varient de 0,38% pour le résidu de caroube à 0,64% pour l'écorce de bigarade. L'écorce d'orange constitue un réservoir de vitamine C. Sa teneur a été estimée à 57 mg/100g MF. La valeur énergétique du complément a été déterminée en se basant sur les teneurs en glucides, en protéines et en lipides, en tenant compte des coefficients d'ATWATER. La valeur énergétique globale de notre complément est estimée à 148,268 kcal /100g. L'étude minéralogique a montré que les sous produits sont riches en minéraux dont le plus important est le calcium.

Mot clés : Bigarade, caroube, Complément alimentaire, coquille, sous produits.

Abstract

This work is a contribution to the formulation of a food supplement intended for feeding livestock using food waste. As food by-products, we used spent carob pods, orange peels and the shells of chicken eggs. For this, the chemical composition was analyzed and the energy value of the complement was determined. According to the results of the protein assay, the by-products are classified in the following decreasing order: carob residue 6.46% > eggshells 2.8% > bigarade bark 1.66%. The results of the sugar determination show the richness of the carob residue in comparison with the peels of bigarade (12.81% versus 11.04%). The residues are found to be low in fat, the contents vary from 0.38% for the carob residue to 0.64% for the bitter orange peel. Orange peel is a reservoir of vitamin C. Its content has been estimated at 57 mg / 100g MF. The energy value of the supplement was determined based on the carbohydrate, protein and fat content, taking into account the ATWATER coefficients. The overall energy value of our supplement is estimated at 148.268 kcal / 100g. The mineralogical study has shown that the by-products are rich in minerals, the most important of which is the calcium.

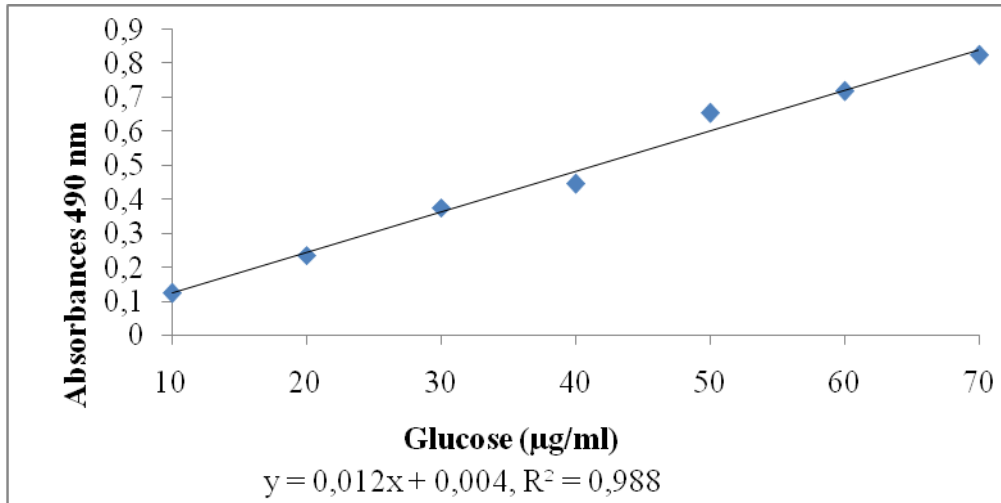
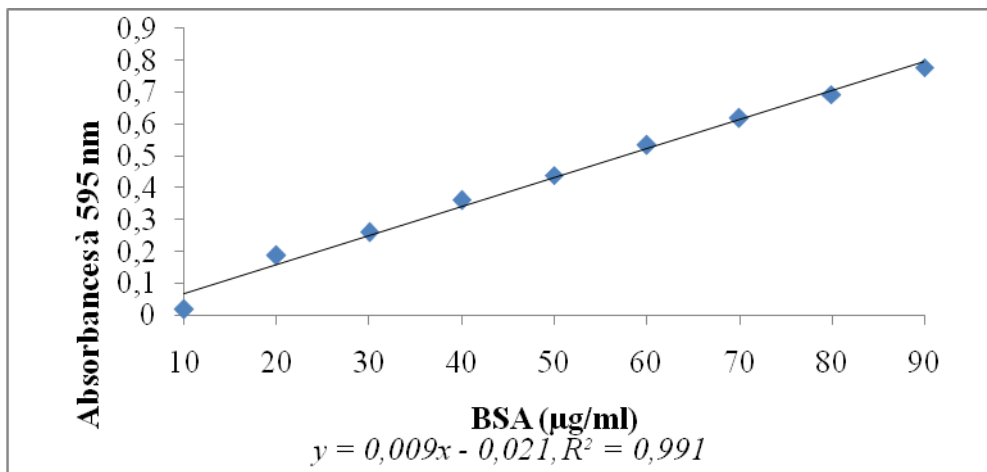
Keywords : Bigarade, carob, eggshell, food supplement, sub products

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في صياغة مكمل غذائي مخصص لتغذية الدواجن باستخدام بقايا المواد الغذائية. استخدمنا كمنتجات غذائية ثانوية قرون الخروب وقشور البرتقال وقشور بيض الدجاج. لهذا ، تم تحليل التركيب الكيميائي وتم تحديد قيمة الطاقة للمكمل. وفقاً لنتائج فحص البروتين ، يتم تصنيف المنتجات الثانوية بالترتيب التنازلي التالي: بقايا الخروب 6.46% < قشر البيض 2.8% < لحاء البرتقال المر 1.66%. تظهر نتائج تقدير السكر ثراء بقايا الخروب مقارنة بلحاء البرتقال (12.81% مقابل 11.04%). تم العثور على المخلفات لتكون منخفضة في الدهون ، وتتراوح المحتويات من 0.38% لبقايا الخروب إلى 0.64% لقشر البرتقال المر. قشر البرتقال هو خزان لفيتامين سي. وقد قدر محتواه بـ 57 مجم / 100 جرام MF. تم تحديد قيمة الطاقة للمكمل بناءً على محتوى الكربوهيدرات والبروتين والدهون ، مع مراعاة معاملات ATWATER. تقدر قيمة الطاقة الإجمالية لمكملتنا بـ 148.268 كيلو كالوري / 100 جرام. وقد أظهرت الدراسة المعدنية أن المنتجات الثانوية غنية بالكالسيوم.

كلمات مفتاحية

قرون الخروب وقشور البرتقال المر وقشور بيض الدجاج مكمل غذائي منتجات ثانوية

Annexe I : Courbes d'étalonnages des dosages phyto-chimiques**Fig. 1 :** Courbe d'étalonnage pour le dosage des sucres totaux**Fig. 2 :** Courbe d'étalonnage pour le dosage des protéines