

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

جامعة امحمد بوقرة-بومرداس

Université M'hamed Bougara - Boumerdès



Faculté des sciences

Département de Biologie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science de la nature et de la vie

Filière : Biotechnologie

Specialité : Biotechnologie végétale

Thème

**Etude de la valeur nutritive et du potentiel antioxydant  
des graines de caroube (*Ceratonia siliqua* L.).**

Présenté par :TIMIZAR Imene

FODIL Loubna

Devant le Jury composé de:

M<sup>me</sup>MELLAL G.

MAA Univ. de Boumerdes

Présidente

M<sup>me</sup>BENAMROUCHE S.

MCA. Univ. de Boumerdes

Promotrice

M<sup>me</sup> ROUANE A.

MAA Univ. de Boumerdes

Examinatrice

Année universitaire : 2019/2020

# Remerciements

Nos remerciements vont tout d'abord à **Dieu** pour nous avoir donné la volonté, la patience et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Nous remercions fortement nos **très chers Parents**, qui ont veillé à notre éducation, sacrifié leur vie afin que nous puissions continuer nos études et pour leurs précieux conseils, leur soutien moral, matériel et leurs encouragements, Qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère amour.

C'est avec un grand plaisir que nous remercions notre promotrice **M<sup>me</sup> BENAMROUCHE S.** Merci de nous avoir fait confiance et pour votre patience. Nous avons été extrêmement sensibles à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Nous sommes profondément reconnaissantes à **M<sup>me</sup>MELLAL G.**, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère reconnaissance. Nous tenons aussi à exprimer nos remerciements et nos sentiments les plus respectueux à **M<sup>me</sup>ROUANE A.**, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant d'être membre de ce jury.

Enfin, Nous tenons aussi à remercier toute personne, qui nous a aidé de près ou de loin à réaliser ce modeste travail et présenter toutes nos excuses aux personnes que nous n'avons pas mentionné leur nom dans ces quelques lignes.



« *FODIL Loubna - TIMIZAR Imene* »

« Même les nuits les plus sombres sont brisées par une aube nouvelle »

# Dédicaces

## ❖ À MES PARENTS

Papa, Maman«**Abderrahmane et Zohra** », mes sources du bonheur, Ça y est, vous voyez enfin le bout de mes études. Tout ça, c'est grâce à vous, MERCI. Merci de m'avoir permis de faire les études que je souhaitais et de m'avoir toujours soutenu dans mon parcours. Merci d'être toujours là pour moi. J'ai de la chance de vous avoir comme parents. Mes sources de bonheur, sachez que je vous aime de tout mon cœur.

## ❖ À MES BEAUX PARENTS

Je remercie fortement mes très chers Beaux-Parents «**Mohamed et Aicha** », qui ont veillé que je puisse continuer mes études et pour leurs précieux conseils, leur soutien moral, matériel et leurs encouragements, Je vous prie de trouver dans ce travail l'expression de mon estime et ma reconnaissance.

## ❖ À MON MARI 'ISLEM' ET MA PRECIEUSE TRESOR ILINA MARIA

Ta bonté et ta sincérité font de toi un homme aimé de tous et adoré par moi. Ton aide m'a été précieuse dans l'élaboration de ce travail. C'est à tes cotés que le mot « dévouement » a pris sa véritable connotation. Aucun mot ne peut exprimer ma joie de t'avoir "**ILINA MARIA**" dans ma vie. Je remercie le bon DIEU qui a illuminé ma vie par ta présence. Que DIEU te préserve.

## ❖ À MES GRANDS-PARENTS

Je dédie ainsi ce mémoire à ma grand-mère maternelle, pour sa bénédiction constante tout le long des mes études, ainsi toutes mes prières s'adressent à ma grand-mère paternelle, mes grands-pères paternel et maternel qui ne sont plus de ce monde.

## ❖ À MES CHERS FRERES ET SOEUR

Je remercie chaleureusement mes frères et soeurs «**Hamza, Bilel, Zakaria et Sara Kaouther**» et mes ami(e)s pour leurs soutiens, amours et d'avoir toujours su me reconforter et remonter mon moral.,

**TIMIZAR IMENE**

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes parents Fateh et Saida, mes estime pour eux sont immenses, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.*

*Que DIEU vous préserve une longue vie heureuse.*

*A mes chères sœurs NESRINE et MALAK pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.,*

*A mon cher frère, RAMI et mon beau-frère AZIZ pour leur encouragement.*

*A mes jolis neveux, JAWAD et ELINE.*

*A mon fiancé WALID, je te remercie pour ton encouragement, tu m'as toujours soutenu et tu étais avec moi dans les moments difficiles de ma vie. Que DIEU te protège.*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire*

*A mes amies de toujours : IMENE, CHAHRA, DIDA, LINA, IKRAM, YOUSRA, RIMA, KENZA, NADA et SARA.*

*A toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail.*

**FODIL LOUBNA**

# Sommaire

Introduction .....	1
--------------------	---

## Chapitre I : Partie théorique

I.1. Activité Anti-oxydante .....	3
I.1.1. Stress oxydant .....	3
I.1.2. Espèces réactives d'oxygène et espèces réactives azotés .....	3
I.1.2.1. Radicaux libres .....	3
I.1.2.2. Espèces réactives de l'oxygène (ERO) .....	4
I.1.2.3. Espèces réactives azotées (ERN) .....	5
I.1.3. Production des radicaux libres .....	6
I.1.3.1. Production intracellulaire .....	6
I.1.3.2. Production extracellulaire.....	6
I.1.4. Mécanismes de neutralisation des radicaux libres .....	6
I.1.4.1. Systèmes enzymatiques.....	6
I.1.4.2. Systèmes non enzymatiques.....	7
I.2. Caroube .....	9
I.2.1. Présentation du caroubier.....	9
I.2.1.1. Description botanique .....	9
I.2.1.2. Taxonomie et terminologie commune.....	10
I.2.1.3. Reproduction .....	11
I.2.1.4. Ecologie.....	12
I.2.1.5. Répartition géographique et production .....	12
I.2.1.6. Intérêts et utilisations du caroubier .....	14
I.2.2. Graines de caroube.....	14
I.2.2.1. Anatomie du fruit et de la graine.....	14
I.2.2.2. Composition chimique .....	16
I.2.2.3. Utilisations .....	18
I.2.3. Antioxydants de la caroube.....	19
I.2.3.1. Composés phénoliques .....	19
I.2.3.2. Caroténoïdes.....	24

## Chapitre II : Partie matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes .....	26
II.1. Collecte et préparation des échantillons .....	26
II.2. Méthodes d'analyses utilisées .....	27

II.2.1.	Détermination des paramètres physicochimiques .....	27
II.2.2.	Détermination quantitative des métabolites primaires .....	27
II.3.	Activité anti-oxydante .....	30
II.3.1.	Extraction .....	30
II.3.2.	Méthode au DPPH.....	30
II.3.3.	Méthode au ferricyanure .....	31
II.4.	Etude statistique.....	31

### Chapitre III : Résultats et discussions

III.	Résultats et discussions .....	32
III.1.	Analyses physicochimiques.....	32
III.1.1.	pH et acidité titrable.....	32
III.1.2.	Taux de solides solubles (°Bx) .....	32
III.1.3.	Humidité .....	33
III.2.	Métabolites primaires des graines de caroube et valeur énergétique .....	33
III.2.1.	Protéines.....	33
III.2.2.	Sucres (totaux, réducteurs et non réducteurs).....	34
III.2.3.	Matière grasse .....	34
III.2.4.	Cendres et minéraux.....	34
III.2.5.	Valeur énergétique globale .....	36
	Conclusion.....	37
	Références bibliographiques .....	38
	Annexe : Courbes d'étalonnages des dosages phyto-chimiques	
	Résumé	

## Liste des abréviations

- ADHA : acide déshydroascorbique.
- Asc : Acide Ascorbique.
- Cat : Catalase.
- DPPH : 2,2- Diphényl-1-picrylhydrazyl.
- EBSA : Equivalent Bovine Serum Albumine.
- EC : Equivalent Glucose.
- ERN : Espèces Réactives Azotées.
- ERO : Espèces Réactives d'Oxygènes.
- FAOSTAT: food and Agriculture Organization of the United Nations.
- GPx : Glutathions Peroxydases.
- GR : Glutathions réductases.
- MF : Matière fraîche.
- MPO : myéloperoxydase.
- NADPH : Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate.
- OMS : Organisation Mondiale de la Santé.
- RL : Radicaux Libres.
- RLA : radical libre ascorbyl.
- RLOs : Radicaux Libres oxygénés.
- SOD : Superoxyde dismutase.

## Liste des figures

Figure 1: Origine des espèces réactives de l'oxygène et stress oxydant-----	4
Figure 2: Production des RLs oxygénés et azotés et autres ERO impliquées en biologie -----	5
Figure 3: Sites de production intracellulaire des RLs -----	6
Figure 4: Les espèces réactives oxygénées et leur système de détoxification -----	7
Figure 5: Action de l'acide ascorbique (Asc) sur un radical libre (R°) et les voies de sa régénération -----	7
Figure 6: caroubier -----	9
Figure 7: feuilles de caroubier -----	9
Figure 8:(A) inflorescences (B) Fruits (gousses vertes et gousses murs respectivement) -----	10
Figure 9: Distribution du caroubier dans le monde -----	13
Figure 10: Production mondiale de caroube en 2017-----	13
Figure 11: Coupe longitudinale d'une gousse de caroube -----	15
Figure 12: Coupe transversale d'une graine de caroube-----	15
Figure 13: Structure chimique des galactomannanes-----	17
Figure 14: principaux acides hydroxycinamiques de la caroube -----	20
Figure 15: principaux acides hydroxybenzoïques de la caroube-----	21
Figure 16: Structure de base des flavonoïdes-----	22
Figure 17: Flavonoïdes aglycones de la caroube-----	22
Figure 18: Flavonoïdes glycosylés identifiés dans la caroube -----	23
Figure 19: Structure des tanins hydrolysables -----	24
Figure 20: Structure des tanins condensés -----	24
Figure 21: Les caroténoïdes ( $\beta$ -carotène (provitamine A)) -----	25
Figure 22: Structure du lycopène-----	25
Figure 23: (A) Photographie de l'arbre du caroubier, (B) Photographie des fruits (gousses) de caroubier. -----	26
Figure 24: (C) Photographie de la pulpe de la caroube, (D) Photographie des graines de la caroube. -----	26

## Liste des tableaux

Tableau 1: Différentes variétés du caroubier -----	11
Tableau 2: Composition moyenne de la pulpe de caroube -----	16
Tableau 3: Composition de la caroube en minéraux. -----	17
Tableau 4: Composition chimique moyenne de la graine de caroube-----	18
Tableau 5: Produits dérivés de la graine de caroube et leurs applications. -----	19
Tableau 6: Principaux acides hydroxybenzoïques -----	21
Tableau 7: caractéristiques physicochimiques des graines de caroube. -----	32
Tableau 8: Métabolites primaires des graines de caroube. -----	33
Tableau 9: Composition en minéraux des graines de caroube étudiées. -----	35

## Introduction

Le caroubier est un arbre d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable. Il est considéré comme l'un des arbres fruitiers et forestiers les plus performants puisque toutes ses parties (feuilles, fleurs, fruits, bois, écorces et racines) sont utiles et ont des valeurs dans plusieurs domaines (Mhirit et Et-Tobi, 2002). Grâce à son aptitude à développer différentes stratégies d'adaptation aux contraintes hydriques (résistance à la sécheresse et adaptation aux sols pauvres et salins), cet arbre s'installe favorablement dans les zones arides et semi-arides (Mahdad, 2013).

Le caroubier est utilisé non seulement dans l'alimentation animale mais aussi dans la médecine et l'alimentation humaine (Sallouh et Nouioui, 2019). La farine de caroube est employée dans l'industrie pharmaceutique, principalement contre les troubles gastro-intestinaux (diarrhées) et contre la tuberculose pulmonaire et les affections des bronches (Serairi-Béji et al., 2000). La farine est également employée surtout en agro-alimentaire comme ingrédient pour la préparation de certains produits, tels que les gâteaux, les bonbons, les crèmes glacées, les sauces et mayonnaise et comme substituant du cacao pour la fabrication du chocolat (Ben Khaldi, 2013). On tire de la caroube un autre produit essentiel qui est la gomme, extraite à partir de l'albumen des graines. Cette dernière est utilisée dans l'agro-alimentaire comme épaississant connu sous le code normalisé E410, elle substitue la pectine et la gélatine (Maameri et Said, 2018). La gomme de caroube est utilisée notamment dans le secteur pharmaceutique dans les préparations alimentaires diététiques, pour diminuer l'apport alimentaire dans le traitement de l'obésité (Sallouh et Nouioui, 2019).

En Algérie, le caroubier reste très négligé et il n'a pas encore eu la place qu'il mérite dans les programmes de reboisement, malgré les retombées socio-économiques que cette plante peut avoir à l'échelle nationale et surtout régionale. Le caroubier pourrait constituer des plantations de choix dans les programmes de reforestation pour garantir un développement durable des zones rurales. Sa valorisation sur tous les plans : médicinal, agroalimentaire et industriel, jouera sans doute un rôle majeur dans l'amélioration de son exploitation (Mhirit et Et-Tobi, 2002).

Peu d'études ont été réalisées, jusqu'à présent, sur les graines de caroubes, notamment sur leurs valeurs nutritives et anti oxydantes. Les thématiques traitées concernent particulièrement l'extraction et l'identification des gommages, l'analyse de la composition

chimique, la détermination de la valeur énergétique et du potentiel antimicrobien de la pulpe du fruit. Notre intérêt pour ce produit vient suite à ces constatations et le présent travail consiste à combler le manque d'information sur les propriétés nutritives des graines. Notre travail a comme objectif la valorisation du caroubier par la valorisation de ses graines.

Le présent travail est divisé en deux parties :

- Une partie théorique qui comporte des généralités et des définitions sur l'activité anti-oxydante, ainsi des généralités sur le caroubier et des notions sur la composition chimique et anti oxydante de ses graines.
- Une partie pratique qui précise la démarche expérimentale et donne les méthodes d'analyses et les résultats correspondants.

# *Chapitre I : Partie théorique*

## I.1. Activité Anti-oxydante

### I.1.1. Stress oxydant

Les espèces réactives d'oxygènes (ERO) sont présentes dans la cellule à des doses raisonnables. Leur concentration est régulée par l'équilibre entre leur taux de production et leur taux d'élimination par les systèmes antioxydants. Ainsi, à l'état quiescent, on dit que la balance antioxydants/pro-oxydants (balance rédox) est en équilibre. Cependant cette homéostasie rédox peut être rompue, soit par une production excessive d'ERO (comme dans le vieillissement ou l'athérosclérose, ...etc.), soit par une diminution des capacités anti-oxydantes (comme chez les personnes souffrant d'obésité et les fumeurs) ; On parle alors de stress oxydant (Camille et Mireille, 2011).

Le stress oxydant peut être provoqué de façon régulée par l'activation de systèmes de production d'ERO. La réponse anti-oxydante est alors efficace pour compenser cette production et le déséquilibre est transitoire. En revanche, dans certaines situations pathologiques (comme le cancer par exemple), la production d'ERO est plus importante et prolongée, la réponse anti-oxydante est insuffisante et le déséquilibre est durable.

Un état de stress oxydant existe lorsqu'au moins une des trois conditions suivantes est présente :

- Excès des espèces réactives d'oxygène et des espèces réactives azotées ;
- Défenses insuffisantes (endogènes et exogènes).
- Mécanismes de réparation insuffisants (Camille et Mireille, 2011).

### I.1.2. Espèces réactives d'oxygène et espèces réactives azotés

#### I.1.2.1. Radicaux libres

Un radical libre est une espèce chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe. La présence d'un électron célibataire confère à ces molécules, la plupart du temps, une grande instabilité, ce qui signifie qu'elles ont la possibilité de réagir avec de nombreux composés dans des processus le plus souvent non spécifiques, et que leur durée de vie est très courte (Strang, 2006).

### I.1.2.2. Espèces réactives de l'oxygène (ERO)

Les espèces réactives de l'oxygène 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 peroxyde d'azote ( $ONOO^-$ )] (Novelli, 1997) (Figure1).

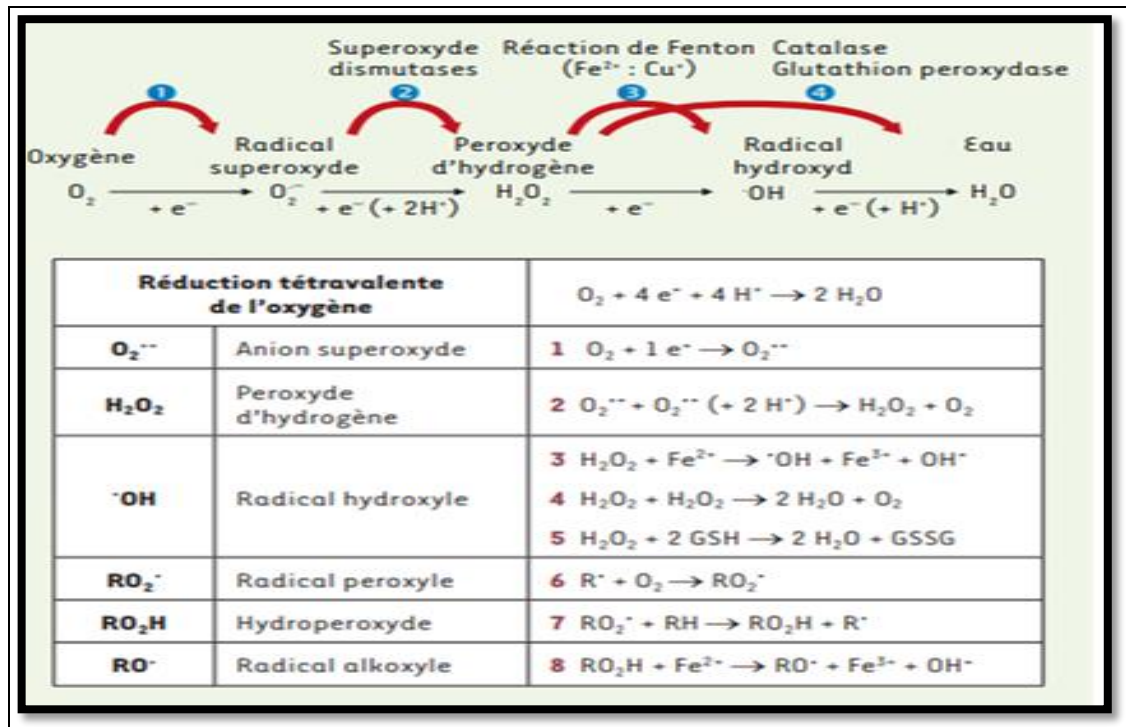


Figure 1: Origine des espèces réactives de l'oxygène et stress oxydant (Camille et Mireille, 2011).

On peut distinguer les radicaux primaires et les radicaux secondaires, issus de la réaction des radicaux primaires avec des entités biochimiques cellulaires tels que les lipides, les protéines, les glucides...etc. (Figure 2) (Favier, 2003).

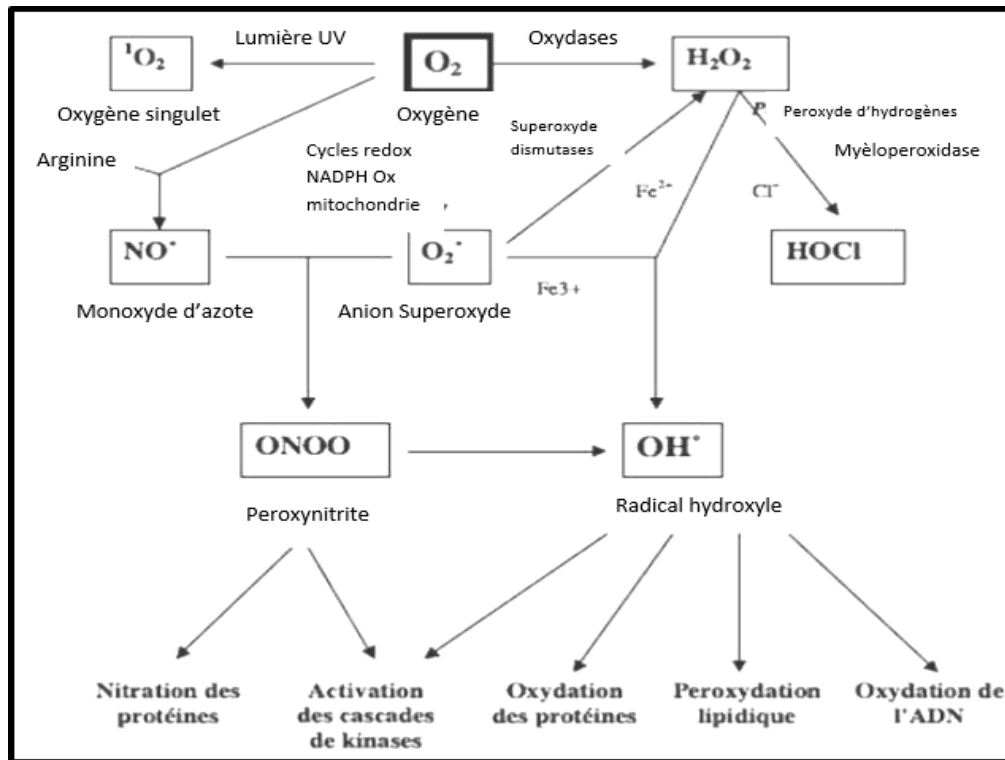


Figure 2: Production des RLs oxygénés et azotés et autres ERO impliquées en biologie (Fang et al., 2002).

### I.1.2.3. Espèces réactives azotées (ERN)

Les ERN proviennent de la réaction des ERO avec le monoxyde d'azote  $\text{NO}\bullet$ . Ces réactions sont catalysées par la NO synthase et plusieurs enzymes, notamment la NADPH oxydase, la Xanthine oxydase, la lipoxygénase et la cyclo-oxygénase (Favier, 2003 ; Fridi et Taif, 2018).

Le monoxyde d'azote est faiblement réactif. C'est l'action de l'anion superoxyde sur ce dernier qui entraîne la formation de réactifs ayant une réactivité élevée. Le monoxyde d'azote radicalaire peut aisément réagir avec la plupart des espèces oxygénées et se transformer en dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) ( $2\text{NO}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ), lequel peut donner du trioxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) ( $\text{NO}\bullet + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ ) pour enfin aboutir à un ion nitrate stable ( $\text{NO}_2^-$ ) ( $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$ ). De plus, le monoxyde d'azote forme avec l'ion superoxyde le peroxyde d'azote ( $\text{ONOO}\bullet$ ) ( $\text{NO}\bullet + \text{O}_2\bullet^- \rightarrow \text{ONOO}\bullet$ ), moins réactif que son précurseur azoté, mais responsable de l'oxydation de nombreuses biomolécules (protéines, lipides et acides nucléiques) (Dakia et al., 2007).

### I.1.3. Production des radicaux libres

#### I.1.3.1. Production intracellulaire

La production des ERO découle de plusieurs sources essentiellement d'origine enzymatique (Figure 3). Les oxydases (NADPH oxydase) constituent un "point d'entrée" en produisant l'anion superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ) dont dérivent d'autres espèces réactives d'oxygène. La NO synthase produit le monoxyde d'azote ( $NO^{\cdot}$ ) indépendamment de  $O_2^{\cdot-}$  et constitue un autre "point d'entrée". La myéloperoxydase (MPO) produit l'acide hypochlorique (HOCl) qui amplifie la production des ERO (Fridi et Taif, 2018).

#### I.1.3.2. Production extracellulaire

Les radicaux libres sont également produits par des phénomènes extérieurs à notre organisme (dits exogènes) comme l'exposition aux rayons ultraviolets ou aux rayons X, la pollution présente dans l'air que nous respirons, dans l'eau et dans les aliments que nous consommons ou encore l'exposition à la fumée de cigarette. Les aliments trop cuits ou brûlés contiennent également beaucoup de radicaux libres. Le stress, physique ou psychique, agit également sur les mitochondries qui en produisent d'avantages (Favier, 2003).

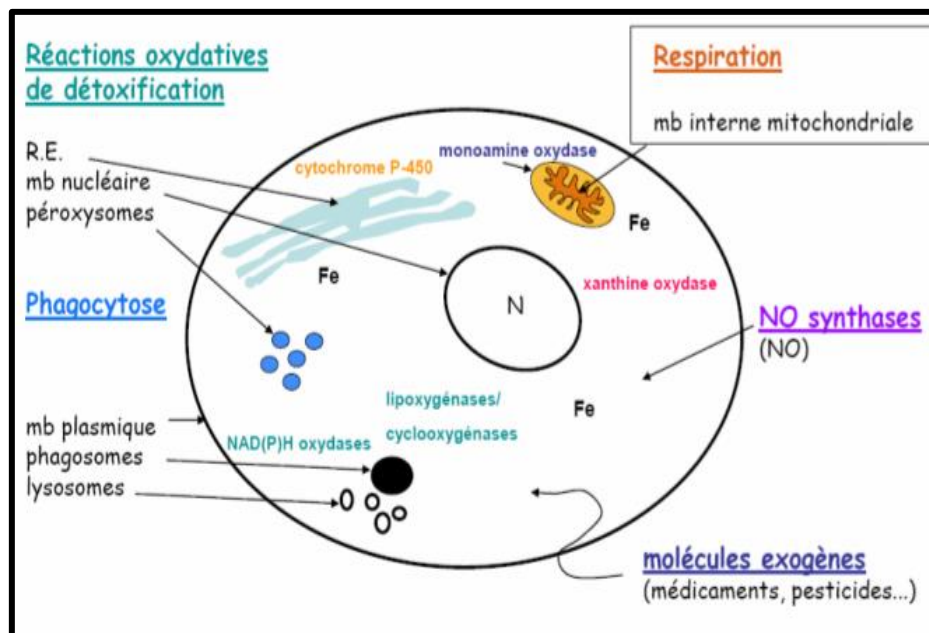


Figure 3: Sites de production intracellulaire des RLs (Serteyn et al., 2003).

### I.1.4. Mécanismes de neutralisation des radicaux libres

#### I.1.4.1. 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 et la catalase (Cat) qui

ont un rôle de protection, ainsi que les glutathions peroxydases (GPx) et réductases (GR) qui ont un rôle de détoxification (Figure 4) (Federico, 2006).

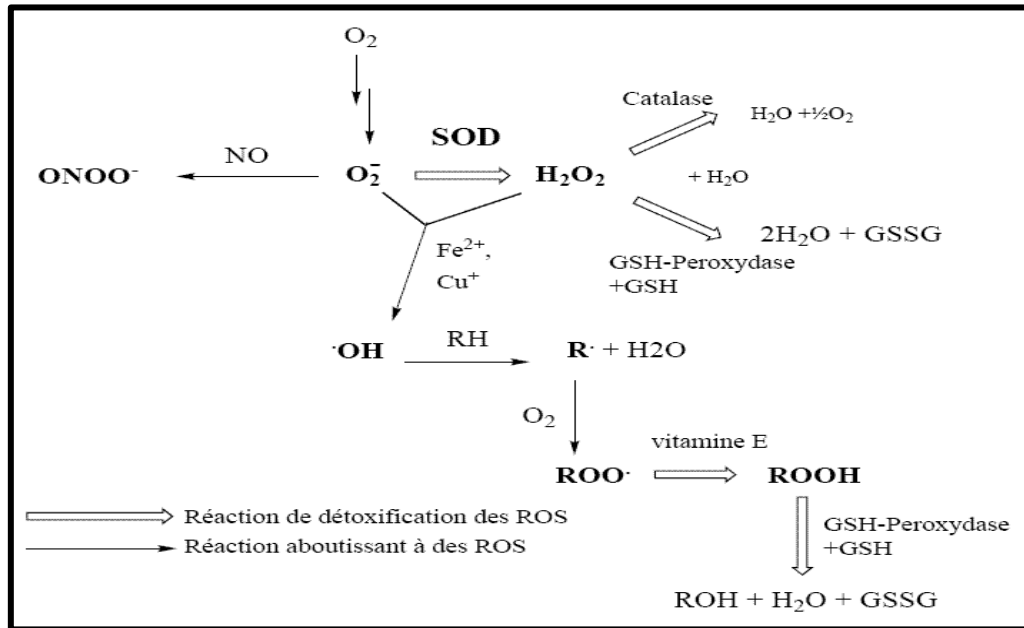


Figure 4: Les espèces réactives oxygénées et leur système de détoxification (Federico, 2006).

#### I.1.4.2. Systèmes non enzymatiques

##### A. Vitamine C

Le radical libre ( $R^\circ$ ) est neutralisé par le transfert d'un électron provenant de l'acide ascorbique (Asc). Il résulte un produit détoxifié (R) et un radical libre ascorbyl (RLA). Deux molécules de ce dernier peuvent réagir entre elles pour donner une molécule d'acide ascorbique et une molécule d'acide déshydroascorbique (ADHA) qui peut être transformé en acide ascorbique par l'ADHA réductase ou se transforme en produit stable ; l'acide dicétogulonique (Figure 5) (Rose et Bode, 1993).

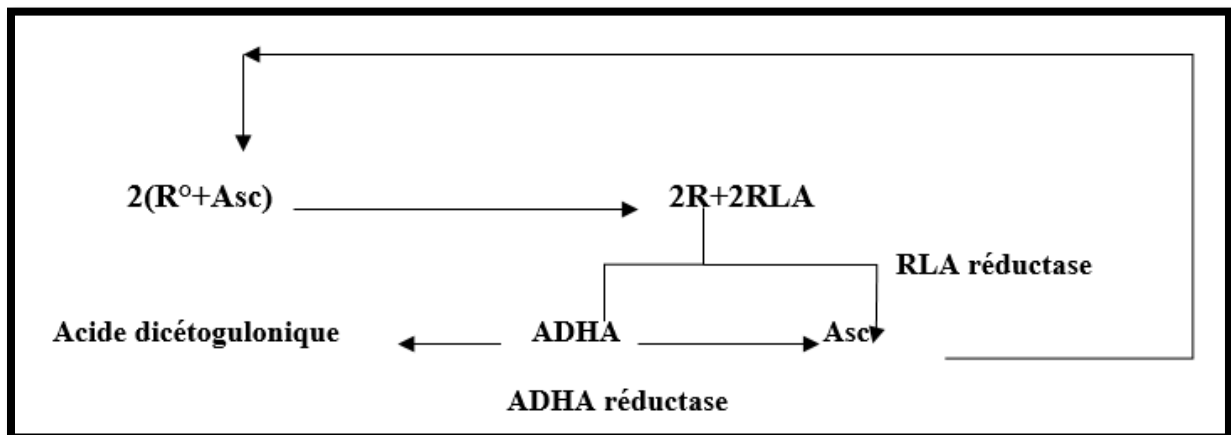
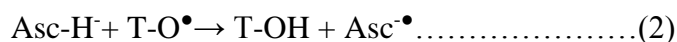
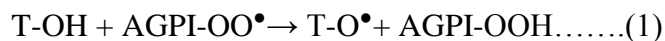


Figure 5: Action de l'acide ascorbique (Asc) sur un radical libre ( $R^\circ$ ) et les voies de sa régénération (Rose et Bode, 1993).

L'acide ascorbique (Asc) agit également en piégeant directement les ERO et/ou les ERN (majoritairement l'O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et le ONOO<sup>-</sup>). Il est aussi capable de recycler l' $\alpha$ -tocophérol (T-OH) de façon à agir en synergie avec ce dernier dans la prévention de la peroxydation lipidique (Oueslati, 2017) (Réactions 1 et 2) :

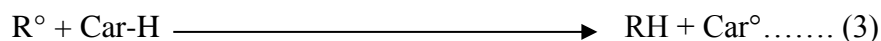


Avec : AGPI : Acide Gras Polyinsaturé

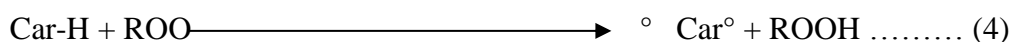
### B. Caroténoïdes

Les caroténoïdes sont capables d'inactiver l'oxygène singulet (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) et les RLs. D'après Burton et Ingold (1984), l'effet antioxydant du  $\beta$ -carotène serait dû à une interaction entre le radical et le système de doubles liaisons conjuguées de la chaîne insaturée du piègeur (Réaction 3). Le  $\beta$ -carotène est particulièrement réactif vis-à-vis des lipoperoxydes ; le radical peroxyde se fixerait sur un carbone de la chaîne polyinsaturée et serait stabilisé par résonance (Réaction 4). L'effet antioxydant des caroténoïdes serait dépendant de la pression d'oxygène.

Les caroténoïdes (Car-H) neutralisent les RLs (R<sup>o</sup>) par le transfert d'hydrogène, via la réaction suivante (Dutta et al., 2005) :



La propriété anti-radicalaire des caroténoïdes la mieux décrite est leur capacité à inhiber le radical peroxyde (ROO<sup>o</sup>) selon la réaction :



Les caroténoïdes jouent un rôle important dans la protection des membranes cellulaires et des lipoprotéines contre les dommages de la peroxydation (Beutner et al., 2001 ; Stahl et Sies, 2003).

### C. Composés phénoliques

Les propriétés anti-oxydantes des composés phénoliques sont attribuées à : leur capacité à piéger directement les RLs, d'inhiber quelques enzymes en particulier les oxydases, de chélater les ions métalliques impliqués dans la production des ERO, d'activer les enzymes anti-oxydantes et de réduire les radicaux  $\alpha$ -tocophéryl (Cotelle et al., 2002).

## I.2. Caroube

### I.2.1. Présentation du caroubier

#### I.2.1.1. Description botanique

Le caroubier est un arbre ou arbuste sclérophylle, sempervirent, qui peut atteindre 7 à 20 m de hauteur et une circonférence à la base du tronc de 2 à 3m (Figure 6). Il a une écorce lisse et grise lorsque la plante est jeune et brune et rugueuse à l'âge adulte. Son bois de couleur rougeâtre est très dur (Thomas et Metha, 1983). Les feuilles persistantes, de 10 à 20cm long, se caractérisent par un pétiole sillonné sur la face interne et un rachis portant 8 à 15 folioles, opposées, de 3 à 7 cm (Figure 7), elles sont coriaces, entières, ovales à elliptiques, paripennées, légèrement échancrées de couleur verte. Les fleurs sont verdâtres, de petite taille (6 à 16 mm de longueur), spiralées et réunies en un grand nombre pour former des grappes droites et axillaires, plus courtes que les feuilles à l'aisselle desquelles elles se sont développées (Figure8. A) (Batlle et al., 1997).



Figure 6: caroubier (Thomas et Metha, 1983).



Figure 7: feuilles de caroubier (Thomas et Metha, 1983).

Le développement du fruit est très long. Pour arriver à maturité en été, il met généralement entre 9 et 10 mois. Il est de grande taille : de 10 à 20 cm de longueur, et de 2 à 3 cm de largeur. Il est vert puis brun, et, au moment de la maturité, brun foncé à noir (Figure 8.B). Il est sinueux sur les bords, aplati et présente un tissu pulpeux, sucré, rafraîchissant renfermant de 12 à 16 graines brunes soit 10 à 20 % du poids de la gousse en fonction de cultivar et du climat (Rejeb, 1995).



(B)



(A)



Figure 8: (A) inflorescences (B) Fruits (gousses vertes et gousses murs respectivement) (Ait Chitt et al., 2007).

#### I.2.1.2. Taxonomie et terminologie commune

Le nom scientifique du caroubier, *Ceratonia siliqua* L., proposé par Linné est dérivé du mot grec “Keras” (= corne) et du latin “siliqua” (gousse), en allusion à la dureté et la forme de la gousse. Cette dernière est connue aussi sous le nom de pain de Saint Jean-Baptiste. Par ailleurs, le nom dialectal kharouv, originaire de l’hébreu, a donné lieu à plusieurs dérivés tels que Kharroub en arabe, algarrobo en espagnol, carroubo en italien, caroubier en français, ...etc. (Boudy, 1950). 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 *Fabale* (Rosales), Classe des Magnoliopsida (Quezel et Santa, 1963).

Le caroubier existe sous forme de plus de 80 clones. Les différents cultivars recensés actuellement dans le monde se distinguent entre eux par leur vigueur, leur taille, leur qualité de gousse, leurs graines, leur productivité et leur résistance aux maladies. Le tableau (Tableau 1) résume les sept variations (Battle et al., 1997).

Tableau 1: Différentes variétés du caroubier (Battle et al., 1997).

Variété	Propriétés
<b>Amele (ancienne variété commerciale de l'Italie)</b>	Les gousses de couleur marron clair, droites ou légèrement incurvées (14-16 cm) de long et (2-2.5 cm) de large; teneur en sucre de 53,8%. Bonne saveur.
<b>Casuda (cultivar très ancien de l'Espagne)</b>	Les gousses de couleur brune, la plupart du temps sec; (12 cm) de long; (1,5 cm) de large, le sucre est de 51,7%.
<b>Arbre de la rue Clifford</b>	La gousse brun clair, légèrement incurvée, (13 cm) de long, (2 cm) de large; teneur en sucre est de 52,9%.
<b>Sfax (de Menzel-bou Zelfa, Tunisie)</b>	La gousse rouge-brun, droites ou légèrement incurvées; (15 cm) de long, (2 cm) de large, le sucre est de 56,6%.
<b>Santa Fe-semis (de Santa Fe Springs, en Californie)</b>	La gousse brun clair, légèrement incurvé, souvent tordu, (18-20 cm) de long, (2 cm) de large, le sucre est de 47,5%. Excellente saveur.
<b>Tantillo (de Sicile, Italie)</b>	La gousse brun foncé, la plupart du temps sec; (13-15 cm) de long (2 cm) de largeur.
<b>Tylliria (de Chypre)</b>	la gousse sombre brun acajou, légèrement incurvée, (15 cm) de long (2-2.5 cm) de large, le sucre de 48,8% . Bonne saveur. La pulpe contient 51% de sucre et les graines 49% de gomme.

### I.2.1.3. Reproduction

Le caroubier est dioïque, parfois hermaphrodite. Les pieds mâles sont stériles et improductifs. Il est considéré comme le seul arbre méditerranéen qui fleurisse en été : d'août à octobre (Aafi, 1996) ou en automne : de septembre à novembre (Fournier, 1977). Cependant, le temps et la durée de la période de floraison dépendent des conditions climatiques, ce qui est le cas pour la plupart des arbres fruitiers

(Batlle et al., 1997). La pollinisation des fleurs du caroubier est, en grande partie, assurée par les insectes (Retana et al., 1990; Rejeb et al., 1995 ; Ortiz et al., 1996) mais aussi par le vent (Passos de Carvalho, 1988; Batlle, 1990). Les fleurs sécrètent des substances nectarifères dont la quantité et la contenance en sucre sont élevées dans la fleur femelle par rapport à son homologue mâle. La fructification, chez le caroubier, se situe entre juillet et décembre de l'année qui suit la floraison, selon les régions et les cultivars (Ortiz et al., 1996).

#### I.2.1.4. Ecologie

Le caroubier tolère les sols pauvres, sableux, limoneux lourds, rocailleux et calcaires, schisteux, gréseux et des pH de 6,2 jusqu'à 8,6 ; mais il craint les sols acides et très humides (Baum, 1989 ; Zouhair, 1996 ; Sbay et Abourouh, 2006). Il s'adapte à plusieurs types de sols à l'exception des sols hydro morphes et salés et les croûtes schisteuses. On le rencontre sur sols marneux, sur sols pauvres superficiels et rocailleux calcaires, sur des pentes rocheuses, des escarpements peu accessibles et des collines incultes (Nabli, 1989).

Le caroubier est une espèce typique de la flore méditerranéenne, bien définie dans l'étage humide, subhumide et semi-aride. Il croît généralement à l'état disséminé dans l'étage du thuya et du genévrier de Phénicie, dans les peuplements de chêne vert et en association avec *Olea europaea* L. et *Pistacia lentiscus* L. (Boudy, 1950 ; Rejeb et al., 1995). La sécheresse cyclique a révélé que le caroubier résiste mieux au manque d'eau que le chêne vert, le thuya et l'oléastre qui lui sont associés.

Selon (Rejeb et al., 1995), l'aptitude du caroubier à l'adaptation aux stress abiotiques est due à plusieurs raisons : les stomates sont situés sur une seule face, le nombre de stomates est assez élevé et ils sont de petite taille, le système racinaire est développé, la présence d'un dépôt de cire important et l'assimilation et les échanges gazeux dépendent de l'état hydrique général., De par ses aptitudes d'adaptation aux stress du sol et du climat, le caroubier pourrait contribuer au développement des zones défavorisées (Gharnit et al., 2006).

#### I.2.1.5. Répartition géographique et production

Originaire du Moyen-Orient, le caroubier est un arbre essentiellement méditerranéen d'importance écologique, industrielle et ornementale indiscutable (Hariri et al., 2009). On le rencontre à l'état naturel principalement en Espagne, Portugal, Maroc, Grèce, Italie, Turquie, Algérie, Tunisie, Égypte et Chypre. Il a été introduit aussi en Australie, en Afrique du Sud, aux États-Unis et en Amérique du Sud (Figure 9) (Sbay et Abourouh, 2006).

En Algérie, le caroubier est fréquemment cultivé dans l'Atlas Saharien et il est commun dans le tell (Quezel et Santa, 1963). On le trouve à l'état naturel en association avec l'amandier, *Olea europaea* L. et *Pistacia atlantica* L. dans les étages semi-aride chaud, subhumide et humide, avec une altitude

allant de 100m à 1300m dans les vallons frais qui le protègent de la gelée ; avec une température de 5°C jusqu'à 20°C et une pluviométrie de 80mm à 600mm/an (Rebour, 1968).



Figure 9: Distribution du caroubier dans le monde (Sbay et Abourouh, 2006).

Selon les données du FAOSTAT (2019), la production mondiale de la caroube est estimée à 136 539 tonnes. Elle est essentiellement concentrée en Portugal (41 909 tonnes), contre une production de 4042 tonnes en Algérie (figure 10).

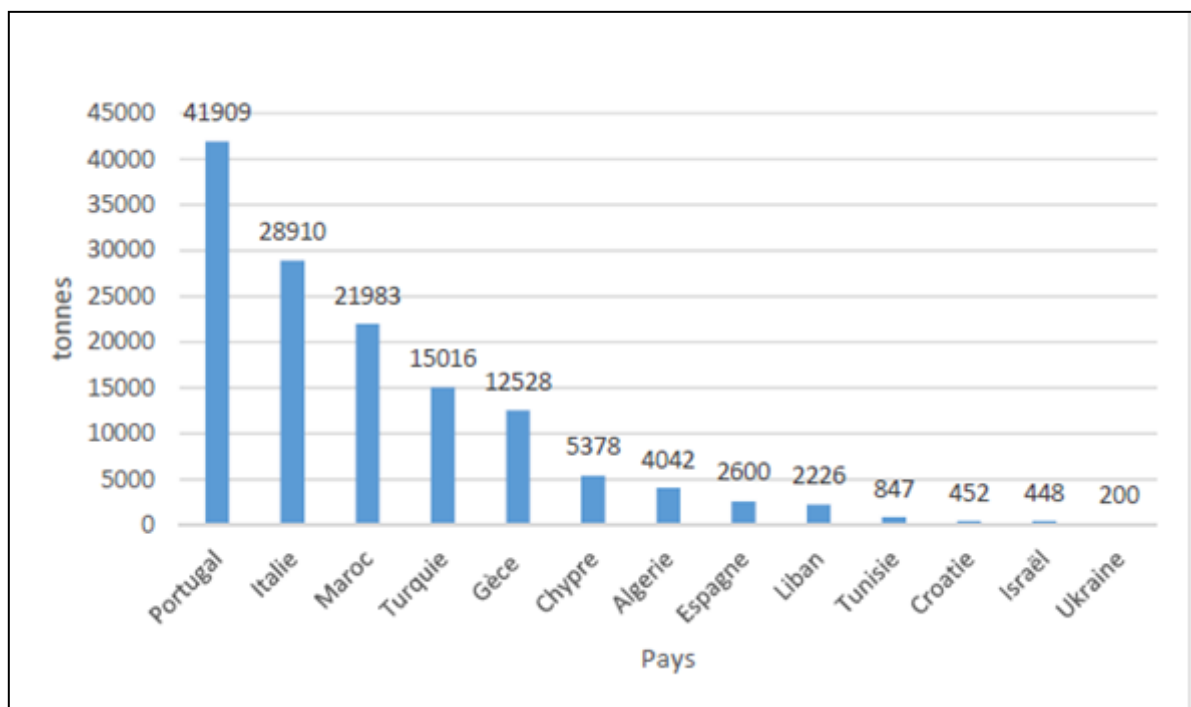


Figure 10: Production mondiale de caroube en 2017 (FAOSTAT, 2019).

En Algérie, les lieux de prédilection de caroubier sont : les collines bien ensoleillées des régions littorales ou sublittorales : Sahel algérois, grande kabylie et petite kabylie, vallée de la Soummam (1074 ha) et de l'Oued-Isser, collines d'Oran et des coteaux Mostaganem à étage semi-aride chaud, plaines de

Bône, Mitidja et les vallées intérieures (1054 ha), il descend jusqu'à Boussaâda et dans la zone de Traras au Nord de Tlemcen (276 ha).

### I.2.1.6. Intérêts et utilisations du caroubier

Le caroubier est un arbre d'importance écologique, socio-économique, industrielle et ornementale indiscutable. En terme de produits, l'arbre et toutes ses composantes (feuilles, fleurs, fruits, graines, bois, écorce et racine) sont utiles et particulièrement le fruit.

- Arbre : En raison de sa rusticité et de son adaptation aux contraintes de l'environnement, le caroubier est souvent utilisé, pour le reboisement et la reforestation des zones affectées par l'érosion et la désertification (Boudy, 1950 ; Rejeb et al., 1995 ; Biner et al., 2007).
- Fruit : La pulpe sucrée de la caroube est employée depuis longtemps, comme nourriture de bétail (Ait Chitt et al., 2007). Elle est utilisée dans l'industrie alimentaire humaine, grâce à sa teneur élevée en sucres et en composés phénoliques. Elle est également employée pour la production d'alcool (éthanol), d'acide citrique et comme substituant du cacao pour la fabrication de chocolat, car elle ne contient ni caféine ni théobromine (alcaloïdes). La farine de la pulpe entre dans la composition de plusieurs aliments comme, les biscuits, les farines lactées, ... etc. (Rejeb et al., 1995 ; Makris et Kefalas, 2004 ; Dakia et al., 2007). La pulpe est utilisée aussi contre la diarrhée (contre la gastrite, l'entérite) et pour le traitement d'autres maladies comme les angines, les rhumes, ...etc. (Crosi et al., 2002 ; Gharnit, 2003 ; Ait Chitt et al., 2007).
- Fleurs et feuilles : Les fleurs sont utilisées par les apiculteurs pour la production du miel de caroube alors que les feuilles sont utiles pour l'alimentation des animaux.
- Ecorce et racines : Sont utilisées en tannerie grâce à leur teneur en tannins. Le bois du caroubier, dur de couleur rouge, est estimé dans la charbonnerie et la menuiserie (Rejeb et al., 1995 ; Gharnit, 2003.).

## I.2.2. Graines de caroube

### I.2.2.1. Anatomie du fruit et de la graine

Le fruit est une gousse de 10 à 20 cm de longueur, de 1 à 2,5 cm d'épaisseur et de 2 à 3 cm de largeur. La pulpe jaune pâle et riche en sucres et présente un goût et un aspect qui évoquent le chocolat.

Le fruit est composé de trois parties (Figure 11):

- Epicarpe ou peau, de nature fibreuse et coloré ;
- Mésocarpe ou pulpe, de nature charnue, riche en sucres. Il représente environ 70 à 95% du fruit entier ;
- Endocarpe, de nature fibreuse ; il recouvre l'intérieur du fruit en le divisant en segments ou loges carpellaires où se situent les graines (Mahdad, 2013).

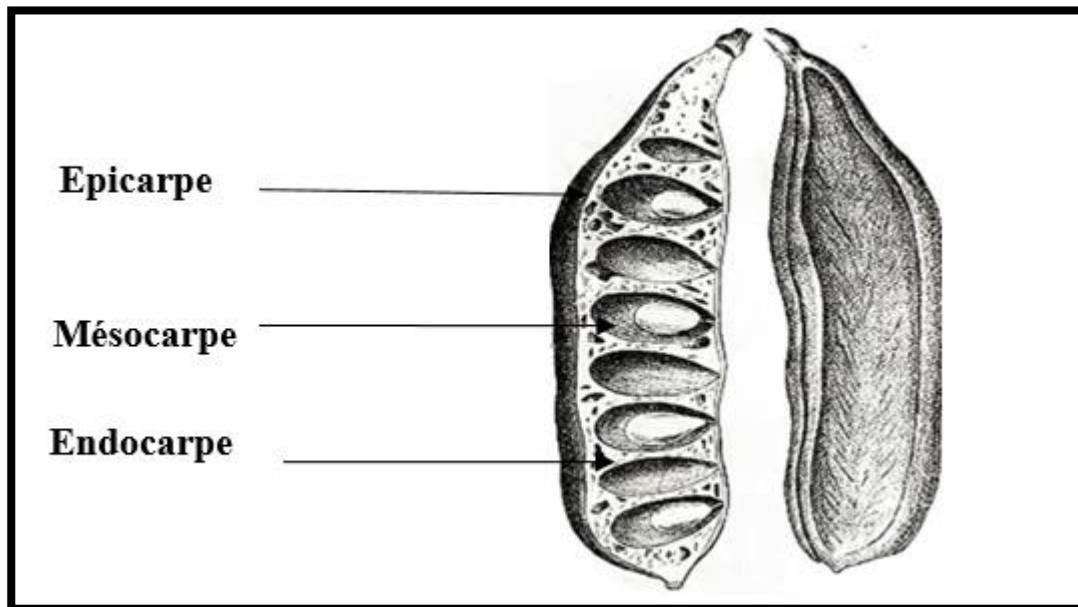


Figure 11: Coupe longitudinale d'une gousse de caroube (Mahdad, 2013).

Le fruit renferme de 12 à 16 graines brunes soit 10 à 20 % du poids de la gousse (Rejeb, 1995).

Les graines sont petites de forme ovoïde aplatie et biconvexe. Elles présentent des dimensions de 8 à 10 mm de long sur 6 à 8 mm de largeur avec 3 à 5 mm d'épaisseur. Les graines sont très dures et présentent une grande résistance et elles sont séparées les unes des autres par des cloisons. Les graines constituent environ 10 % de la masse de la gousse de caroube. Leur nombre varie généralement entre 10 et 15 (Bouzouita et al., 2007).

La graine de caroube est composée de trois parties : l'épisperme ou le tégument, l'endosperme ou l'albumen et le germe ou l'embryon (radicelle) (Figure 12).

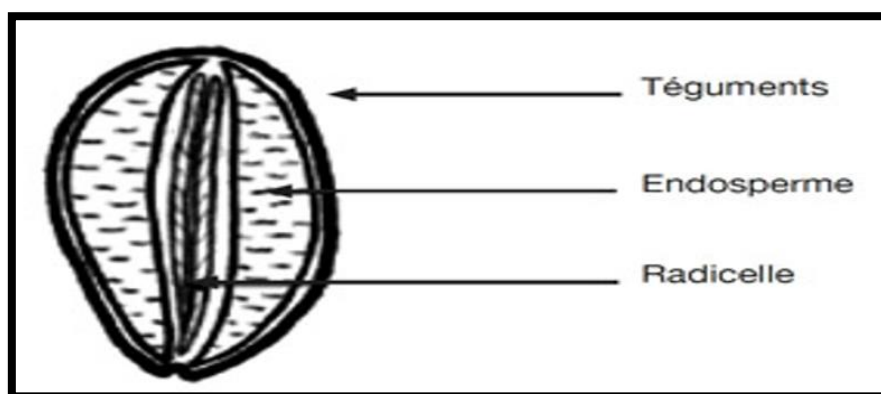


Figure 12: Coupe transversale d'une graine de caroube (Dakia et al., 2007).

Les téguments sont une enveloppe résistante de couleur brune (Dakia et al., 2007). Cette coque représente 30 à 35 % du poids sec de la graine. Au centre de la graine se trouve une radicelle (ou embryon). Elle représente entre 15 et 30 % du poids sec de la graine (Neukom, 1988). Celle-ci possède

une valeur énergétique élevée due à son taux important de protéines principalement solubles dans l'eau et de lipides majoritairement insaturés. Elle est employée pour la nutrition du bétail et comme aliment diététique (Dakia et al., 2007). La radicule contient également un certain nombre d'enzymes (les endo-1,4- $\beta$ -mannanases, les  $\alpha$ -galactosidases, les  $\beta$ -mannosidases) (Dea et al., 1975).

L'endosperme se trouve entre les téguments et la radicule. Il représente 40 à 50 % du poids de la graine et constitue la matière de base utilisée dans la fabrication de la gomme de caroube (Neukom, 1988).

### I.2.2.2. Composition chimique

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., La composition chimique de la pulpe dépend en général, du cultivar, de l'origine et parfois de la période de récolte (Orphanos et Papaconstantinou, 1969; Vardar et al., 1972; Calixto et Cañellas, 1982; Albanellet al., 1991). Selon (Avallone et al., 1997 ; Bengoechea et al., 2008), la gousse de caroube est riche en hydrates de carbone et en fibres, elle contient une faible quantité de protéines et des teneurs négligeables en lipides (Tableau 2) ; quant à la teneur de la caroube en minéraux elle est appréciable (Tableau 3).

Tableau 2: Composition moyenne de la pulpe de caroube (Avallone et al., 1997).

Composants	(% MF)
<b>Sucres</b>	40 – 60
<b>Saccharose</b>	27 – 40
<b>Glucose</b>	3 – 5
<b>Fructose</b>	3 – 8
<b>Protéines</b>	2 – 6
<b>Lipides</b>	0,4 - 0,6
<b>Composées phénoliques</b>	2 – 20
<b>Cendres</b>	2 – 3
<b>Fibres</b>	27 – 50

Tableau 3: Composition de la caroube en minéraux (Ayaz et al., 2007).

Composant	Teneur (mg/100g Ms)
Potassium	970
Phosphore	71
Calcium	300
Magnésium	60
Fer	1.88
Manganese	1.29
Zinc	0.75
Cuivre	0.85

La graine est pauvre en minéraux, en fibres et en protéines, par contre elle contient une quantité appréciable de lipides (Bouzouita et al., 2007) (Tableau 2). La gomme de caroube issue de l'endosperme constitue le 1/3 du poids total de la graine (Jones, 1953). Cent kilogrammes de graines de caroube produisent en moyenne 20 kilogrammes de gomme sèche pure (Jones, 1953). Les gommages de caroube sont formées par un enchaînement linéaire d'unités  $\beta$ -D mannose liées en (1-4) avec des branchements constitués d'une seule unité  $\alpha$ -D galactose liée en (1-6) (Figure 13). La caroube comporte en moyenne une unité galactose pour quatre mannoses alors que ce rapport est de 1 à 2 pour la gomme guar et d'environ 1 à 3 pour la gomme tara.

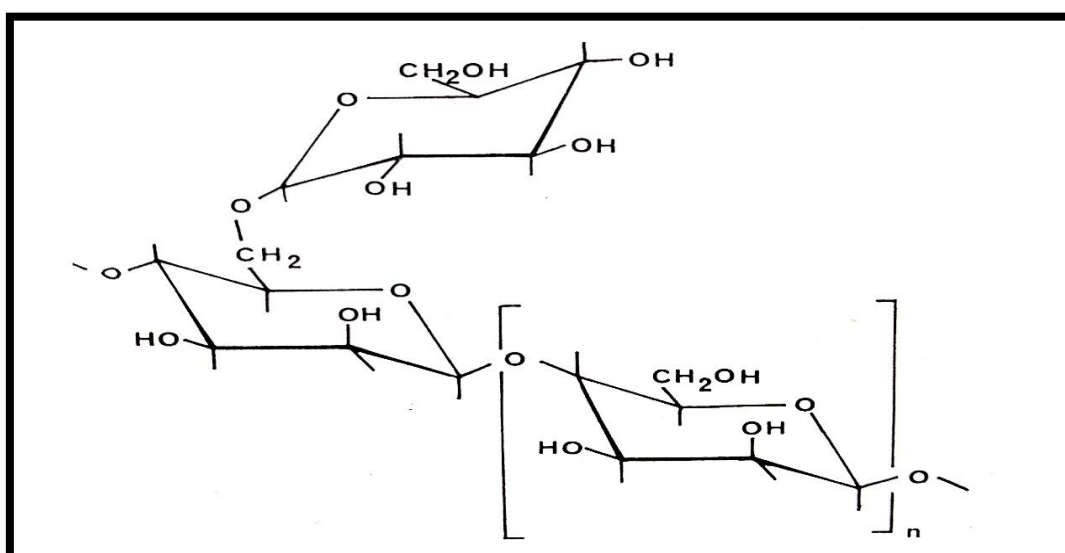


Figure 13: Structure chimique des galactomannanes (Doublie et al., 2002).

$n$  : Motif monomère galactomannanes ; Guar:  $n=1$  ; Caroube :  $n=3$ .

Le tableau suivant définit la composition chimique moyenne de la graine de caroube :

Tableau 4: Composition chimique moyenne de la graine de caroube (Goulas et al., 2016 ; Gillet et al., 2014).

La pulpe 90% (Ayaz et al., 2007 ; Goulas et al., 2016)	La graine 10% (Gillet, 2014)
Glucides 48 à 56 %	L'enveloppe tégumentaire (cuticule) 30-35%
Protéines 1-2%	
Matières grasses 0.5-0.7%	
Cellulose et hémicellulose 18 %	L'endosperme (albumen) 40-50%
Minéraux (Ca, Mg, K, P)	
Pectines et fibres 30-40 %	L'embryon (germe) 15-30%
Poly phénols 16 – 20 %	

### I.2.2.3. Utilisations

Les graines de caroube sont bien appréciées et recherchées pour leurs qualités et multiples usages industriels. L'utilisation possible dans l'industrie alimentaire de polyphénols, antioxydants contenus naturellement dans l'enveloppe tégumentaire (Makris et Kafalas, 2004), a soulevé d'énormes intérêts au même titre que la production industrielle de gomme de caroube (Batista et al., 1996). Cette dernière est utilisée comme agent stabilisateur, gélifiant, fixateur dans différents domaines comme l'agroalimentaire (fromage, mayonnaise, salades...), le cosmétique (crèmes, dentifrices...), l'industrie pharmaceutique (médicaments, sirops...) (Battle et al., 1997 ; Biner et al., 2007 ; Dokia et al., 2007). Par ailleurs, son application dans les domaines techniques est large. Elle est utilisée en imprimerie, photographie, textile, matière plastique, encre, cirage, matière adhésive et pharmaceutique et cosmétique (Battle et al., 1990) (Tableau 5).

Tableau 5: Produits dérivés de la graine de caroube et leurs applications.

Applications	Dérivés	Produits	Références
Alimentaire	Endosperme		
	Gomme de graines de caroube purifiée (GGC) (ou poudre d'endosperme purifié)	E410 : Additif alimentaire en industrie agro-alimentaire (agent gélifiant, Liant, agent d'adhésion..)	<i>Battle et Tous, 1997 ; Gonçalves et al, 2005</i>
Industrielle	GGC de moindre pureté	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pharmaceutiques (pommade, anticoagulant..)</li> <li>• Cosmétiques (Mousses, gels...)</li> <li>• Textiles (Épaississant de couleurs)</li> <li>• Papier (produits de flottaison, épaississant)</li> <li>• Chimiques (couleurs, pesticides)</li> <li>• Des explosifs (agent absorbant de l'humidité)</li> </ul>	<i>Calixto et Canellas, 1982 ; Sandolo et al., 2007</i>
Médicinale	Germe		
	Farine de germe	l'alimentation diététique humaine (couper la sensation de faim lors des régimes pour mincir en bonne santé)	<i>Dakia et al., 2007</i>
	Farine de germe	Ingrédient potentiel dans les aliments dérivés des céréales pour les personnes cœliaques	<i>Feillet et Roulland, 1998</i>

### I.2.3. Antioxydants de la caroube

La caroube est importante en raison de sa teneur élevée en hydrates de carbone et en antioxydants. Les antioxydants les plus connus sont les polyphénols. Ces derniers constituent 2 à 20%, de la matière sèche et sont essentiellement des tanins condensés, des flavonoïdes et des ellagitanins,... etc. (Owen et al., 2003 ; Makris et Kefalas, 2004).

#### I.2.3.1. Composés phénoliques

##### A. Définition

Les polyphénols sont des métabolites secondaires des végétaux (Lebham, 2005). Ils résultent bio génétiquement de deux voies synthétiques principales : la voie shikimate et la voie acétate malonate. L'élément structural de base est un noyau benzoïque auquel sont directement liés un ou plusieurs groupes hydroxyles, libres ou engagés dans une autre fonction chimique (éther, méthylique, ester, sucre...)

(Harborne,1989). Ce sont des molécules hydrosolubles, ils ont divers effets sur la physiologie végétale de part leurs actions antibactériennes et antifongiques. Ils participent à la pigmentation des fleurs, des légumes et de quelques fruits (raisins, agrumes, etc...) et indirectement à la reproduction. Certains d'entre eux sont responsables d'amertume et d'astringence (Klenow et al.,2009).

## B. Classification

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en de nombreuses classes qui se différencient d'abord par la complexité du squelette de base (allant d'un simple C6 ( type phénols) à des formes très polymérisées (type tanins)), ensuite par le degré de modification de ce squelette (degré d'oxydation, d'hydroxylation, de méthylation...), enfin par les liaisons possibles de ces molécules de base avec d'autres molécules (glucides, lipides, protéines...) (Harborne,1989; Macheix et al., 1990).

### B.1. Acides phénoliques

Un acide phénolique est un composé organique qui possède au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. Les acides phénoliques sont divisés en deux classes : les acides hydroxybenzoïques et les acides hydroxycinnamiques (Macheix et al., 2006).

○ acides hydroxycinnamiques : Ce sont des composés aromatiques à neuf atomes de carbones (C6-C3) (Figure 14). Quatre acides ont une distribution très large (acide p- coumarique, acide caféique, acide férulique, acide sinamique) (Bruneton, 1999). Ces acides se trouvent rarement à l'état libre, ils sont souvent estérifiés (Skerget et al., 2005).

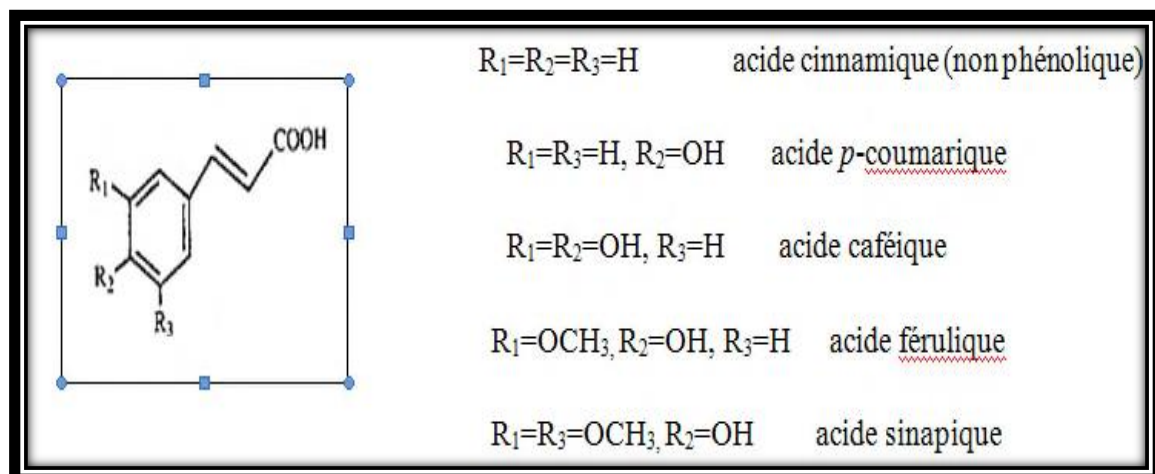


Figure 14: principaux acides hydroxycinnamiques de la caroube (Harborne, 1989 ; Macheix et al., 1990)

○ Acides hydroxybenzoïques : sont des dérivés de l'acide Benzoïque. Ont une structure générale de base de type (C6-C1). Ils sont formés d'un squelette à sept atomes de carbone, même sous forme d'esters ou de glycosides (Figure 15). Les acides hydroxybenzoïques les plus abondants sont répertoriés dans le tableau ci-dessous (Duarte, 2005 ; Talbi et al., 2015).

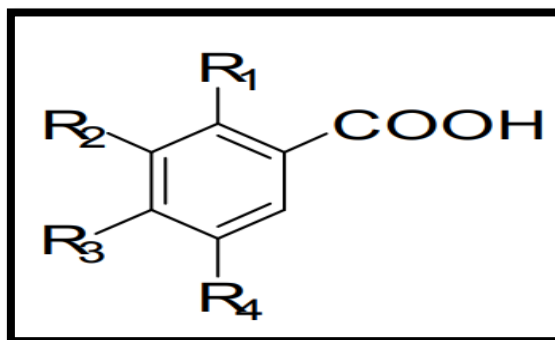


Figure 15: principaux acides hydroxybenzoïques de la caroube (Sarni-Manchado et Cheynier, 2006).

Tableau 6: Principaux acides hydroxybenzoïques (Letkesses et Ladraa, 2017).

R1	R2	R3	R4	Acide phénol
H	H	H	H	A .benzoïque
H	H	OH	H	A .p .hydroxy benzoïque
H	OH	OH	H	A.protocatechique
H	OCH3	OH	H	A.vanilique
H	OH	OH	OH	A.gallique
H	OCH3	OH	OCH3	A.syringique
OH	OH	H	H	A.salicylique
OH	OH	H	OH	A.gentisique

## B.2. Flavonoïdes

L'expression flavonoïde a été introduite en 1952 par Geissman et Hinreiner pour désigner les pigments ayant un squelette ( $C_6-C_3-C_6$ ), provenant du mot latin flavus qui signifie jaune (Bouakaz, 2006). Occupant une place prépondérante dans le groupe des phénols, les chercheurs ont estimé que 2 % environ du carbone organique photo-synthétisé par les plantes est converti en flavonoïdes (Lhuillier, 2007).

Les flavonoïdes présentent un squelette de base à 15 atomes de carbone (Figure 16), fait de deux cycles benzéniques en  $C_6$  reliés par une chaîne en  $C_3$  (Milane, 2004). Le pont à 3 carbones entre les deux phényles forme généralement un troisième cycle pyrone. Ils peuvent être divisés en diverses classes.

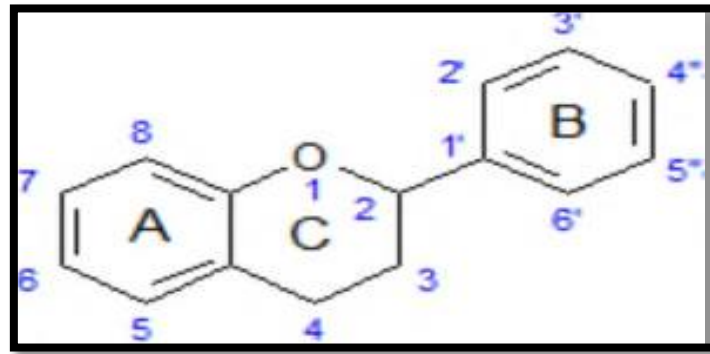


Figure 16: Structure de base des flavonoïdes (Dacosta, 2003).

Les flavonoïdes sont divisés en différentes classes : anthocyanidines, flavonoles, isoflavonoles, flavones, isoflavones, flavanes, isoflavanes, flavanols, isoflavanols, flavanones, isoflavanones et aurones (Havsteen, 2002; Edenharder et Grünhage, 2003).

Les flavonoïdes aglycones de la caroube (Figure 17) sont représentés par les flavones (apigénine, chrysoeriol ou luteoline-3'-méthylether, tricétine 3',5'-diméthylether, luteoline), les flavonols (quercétine, isorhamnétine ou quercétine-3'-méthylether, myricétine, kaempferol), les flavanones (naringénine) et les isoflavones (genistéine).

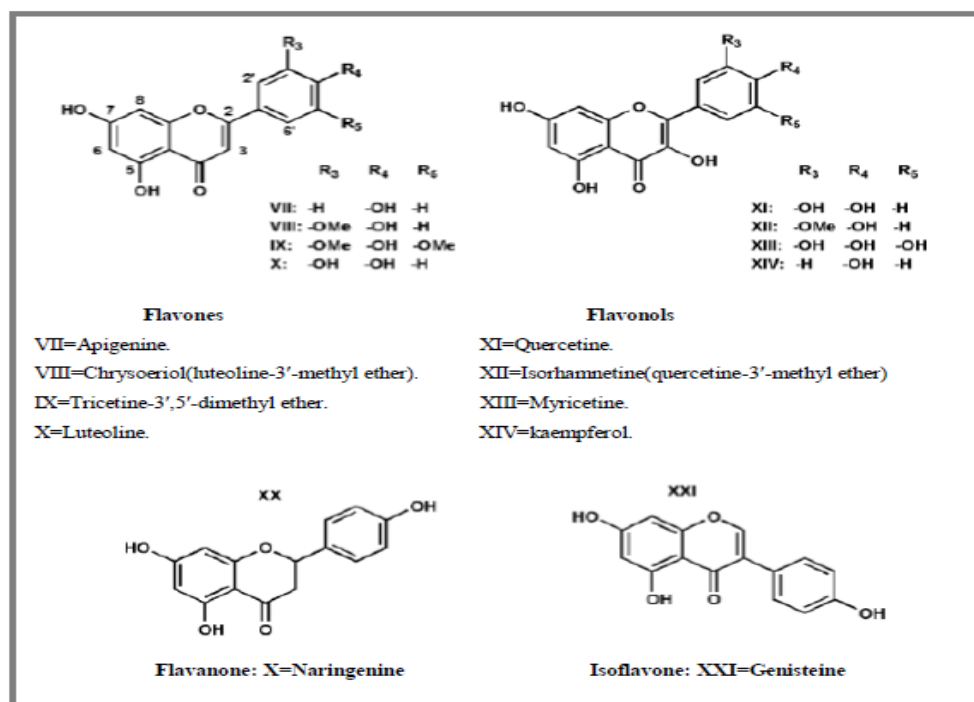


Figure 17: Flavonoïdes aglycones de la caroube (El Gharras, 2009).

Les flavonoïdes glycosylés identifiés dans la caroube sont représentés par le kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside, la quercétine-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside, la quercétinearabinoside, la myricétine-3-O- $\alpha$ -L-rhamnoside et la myricétine glucoside (Figure 18) (Manach et al., 2004).

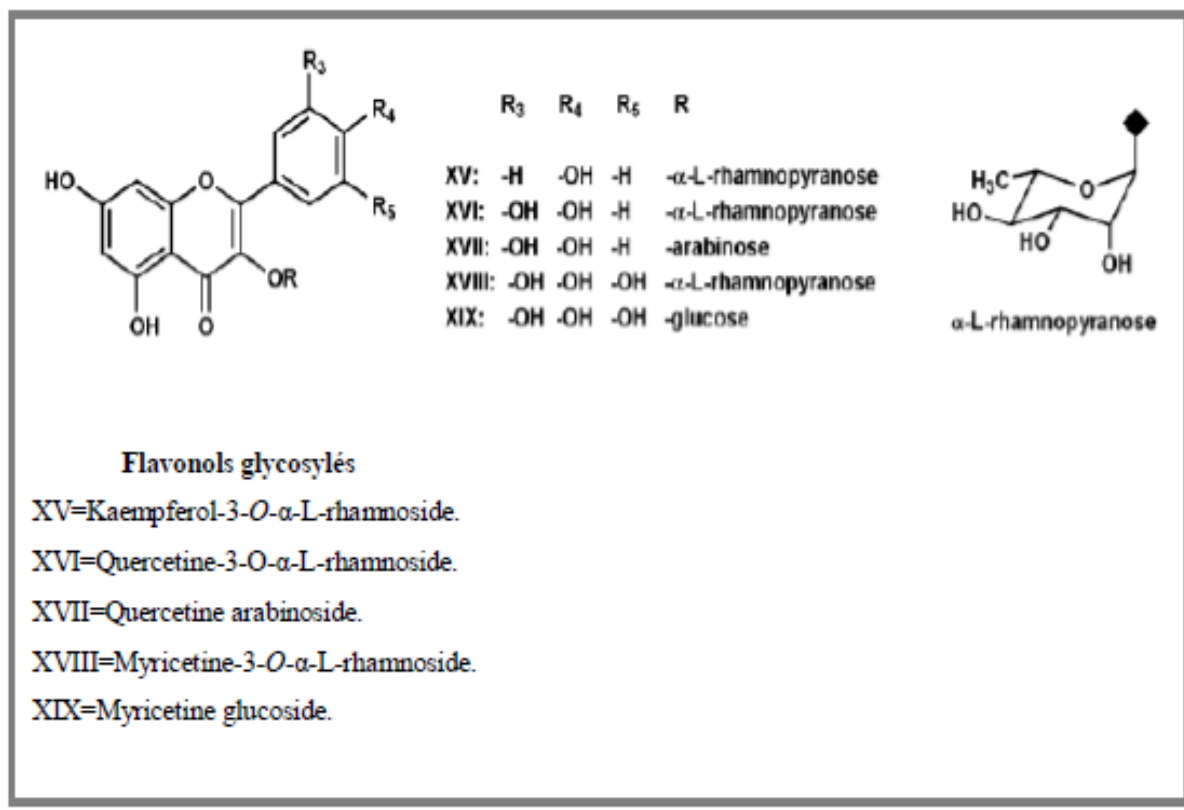


Figure 18: Flavonoïdes glycosylés identifiés dans la caroube (Manach et al., 2004).

### B.3. Tanins

Les tanins sont des polyphénols polymérisés. Leur structure complexe est formée d'unités répétitives monomériques qui varient par leurs centres asymétriques et leur degré d'oxydation. Ils sont divisés en deux groupes :

○ Les tanins hydrolysables : sont des esters de glucides et d'acides phénoliques ou de dérivés d'acides phénoliques (Figure 19). La molécule glucidique est en général du glucose mais dans certains cas des polysaccharides. Ce groupe de tanins est caractéristique des dicotylédones. Ces tanins en raison de leurs nombreux groupements OH se dissolvent plus ou moins (en fonction de leur poids moléculaire) dans l'eau, en formant des solutions colloïdales (Guigniard, 1996).

○ Les tanins condensés (flavan-3-ols) : appelés aussi proanthocyanidines ; ces tanins sont des oligomères ou polymères de flavan-3-ols qui ont la propriété de libérer des anthocyanes en milieu acide à chaud par rupture de la liaison inter monomérique (Guigniard, 1996) (Figure 20). Contrairement aux tannins hydrolysables, ils sont résistants à l'hydrolyse et seules des attaques chimiques fortes permettent

de les dégrader (Sarni-Manchado et Cheynier, 2006). Les tanins condensés constituent 16 à 20% du taux des composés phénoliques présents dans la caroube (Makris et Kefalas, 2004).

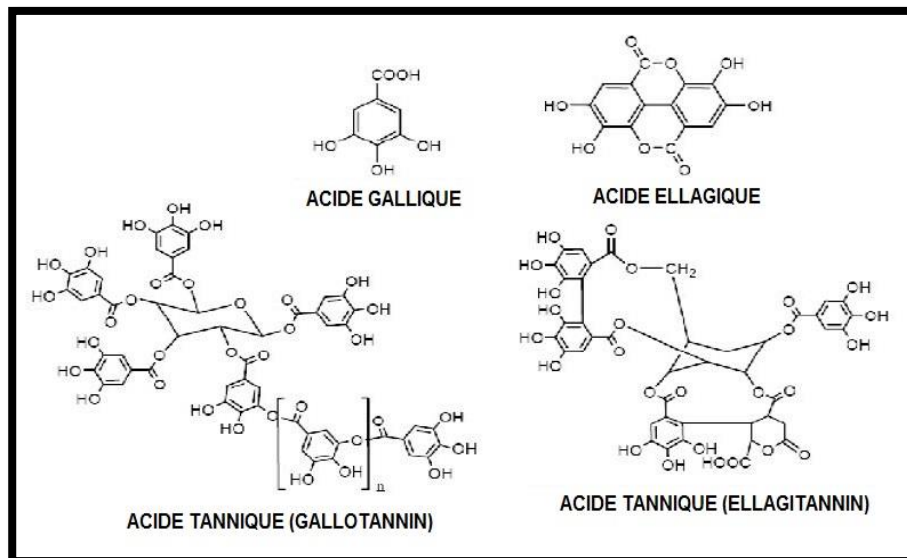


Figure 19: Structure des tanins hydrolysables (Bruneton, 1999).

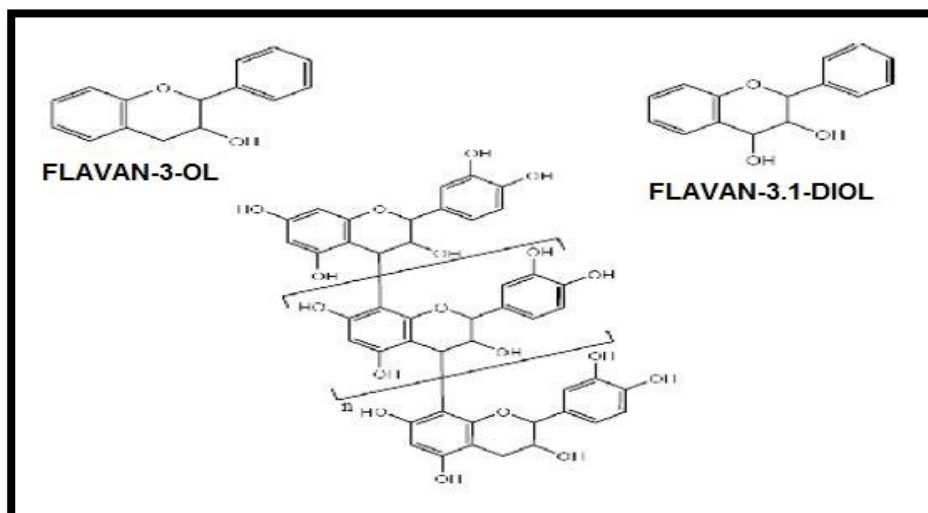


Figure 20: Structure des tanins condensés (Bruneton, 1999).

### I.2.3.2. Caroténoïdes

Le groupe des caroténoïdes comprend des molécules tétraterpéniques formées par l'enchaînement de huit unités isopréniques (figure 21). Les caroténoïdes dérivent par cyclisation, déshydrogénation et oxydation de la même molécule (C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>) : le lycopène (Figure 22) (Derbel et Ghedira, 2005). Ce sont de longues molécules à caractère lipophile qui possèdent dans leur structure chimique, de très nombreuses doubles liaisons conjuguées qui leur confèrent la capacité d'absorber la lumière dans le visible (Rodriguez-Amaya, 1997). Ils peuvent comporter une structure cyclique à chaque extrémité (Rodriguez-Amaya, 2001).

La structure des caroténoïdes détermine leurs caractéristiques, leurs propriétés physicochimiques et leur activité biologique.

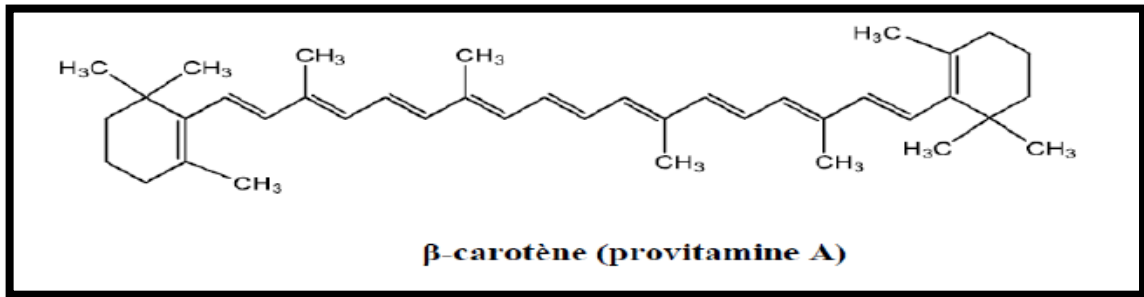


Figure 21: Les caroténoïdes (β-carotène (provitamine A)) (McCall et Frei, 1999 ; Sallouh et Nouioui, 2019).

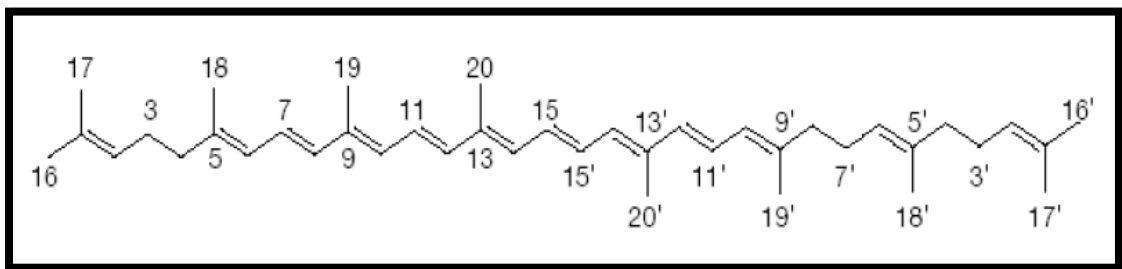


Figure 22: Structure du lycopène (Derbel et Ghedira, 2005).

*Chapitre II*  
*Matériels et méthodes*

## II. Matériels et méthodes

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche : Technologies Douces, Valorisation, Physicochimie des matériaux biologiques et Biodiversité à l'université de Boumerdes.

### II.1. Collecte et préparation des échantillons

Le matériel végétal, constitué de gousses de caroubier mûres, a été collecté dans une forêt à Bordj-Menail (région située à la Wilaya de Boumerdes, Nord d'Algérie). La récolte a été faite d'une manière aléatoire à partir de plusieurs arbres en mois d'Aout 2019. Selon les tests d'identifications réalisés à laboratoire UMBB –Boumerdes, il s'agit de la variété Belhessenat et Bouzegza largement répandue dans la zone (Figure 23). Au laboratoire, nous avons séparé les pulpes des graines. Ces dernières ont été broyées, et conservées à l'abri de la lumière dans des flacons en verres fumés pour des analyses ultérieures (Figure 24).



Figure 23: (A) Photographie de l'arbre du caroubier, (B) Photographie des fruits (gousses) de caroubier.



Figure 24: (C) Photographie de la pulpe de la caroube, (D) Photographie des graines de la caroube.

## 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 5 g d'échantillon dans des capsules propres, puis les mettre dans l'étuve à  $103^{\circ}\text{C} \pm 2$  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. 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 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

2,5 g d'échantillon sont mélangés avec 45 ml d'eau distillée. L'ensemble est chauffé au bain marie en remuant de temps en temps, après 20 min d'extraction le volume de la solution est ajusté à 50 ml. 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 quantitative des métabolites primaires

#### 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 MS.

### 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<sub>2</sub>O. 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  $2 \text{ g.l}^{-1}$

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 minéraux

○ Le dosage des cendres est basé sur la destruction de toute matière organique sous l'effet de température élevée ( $500 \pm 25 \text{ C}^\circ$ ). 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  $550^\circ\text{C}$ . 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 (de couleur blanche ou blanc grisâtre) (AOAC, 2002).

○ Le dosage des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) (AFNOR, 1986). Après minéralisation de 0,5 gde matière sèche, les cendres ainsi obtenus sont mis dans 3 mld'eau distillée et 3 mld'acide chlorhydrique concentré. Ce mélange est chauffé ensuite sur une plaque chauffante, sans dépasser  $250^\circ\text{C}$ , 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 g/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.2.2.6. 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 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  $\mu$ l 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 ( $K_3Fe(CN)_6$ ) 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  $\mu$ l de chlorure de fer (0,1%). L'absorbance est mesurée à 700 nm (Oyaizu, 1986).

### II.4. Etude statistique

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.

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

### III. Résultats et discussions

#### III.1. Analyses physicochimiques

Les caractéristiques physicochimiques des graines de caroube analysées sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau 7: caractéristiques physicochimiques des graines de caroube.

pH	Acidité (g EAC/l)	Brix (%)	Humidité (%)
6,453 ± 0,025	2,689 ± 0,665	19 ± 1	1,856 ± 0,016

*EAC : Equivalent Acide citrique*

##### III.1.1. pH et acidité titrable

Le pH est un paramètre déterminant l'aptitude à la conservation des aliments, il est considéré l'un des principaux obstacles que la flore microbienne doit franchir pour assurer sa prolifération (Gatel, 1982 ; Giddey, 1982).

Le pH des graines est estimé à 6.4. Notre résultat est légèrement supérieur à celui trouvé par (Yousif et Alghzawi, 2000). Ces derniers rapportent des valeurs de pH de l'ordre de 5,96 et 4,81 pour les farines de caroube non torréfiées et torréfiées, respectivement. Cette différence de résultats peut être expliquée par la nature de la partie du végétal étudiée (gousse ou graine) et par le processus technologique appliqué (effet de processus de torréfaction). L'acidité faible de notre échantillon, proche de la neutralité, est peut être expliquée par le pourcentage faible en acides présents dans la graine.

L'acidité titrable nous renseigne sur la concentration totale en acides. D'après les résultats du (tableau 7), on constate que l'acidité des graines est estimée à 2,69g EAC/l. Notre résultat est légèrement supérieur à celui trouvé par (Meziou et al., 2015) pour la pulpe de caroube (2,1g EAC/l).

##### III.1.2. Taux de solides solubles (°Bx)

Le taux de solides solubles (ou le degré Brix) indique le pourcentage de matière sèche soluble dans l'eau incluant les sucres, les sels minéraux, les acides carboxyliques, les alcools, les vitamines et les acides aminés solubles. Le Brix nous renseigne généralement sur la teneur en sucre. Les autres composants des solides solubles peuvent toutefois influencer le Brix si leur proportion augmente (AFNOR, 1970). Le taux de solides solubles dépend de nombreux facteurs dont la lumière, la température et le temps de cuisson du produit, l'humidité et le degré de maturité du fruit (Scott, 2019). Le taux de Brix des graines de caroube est estimé à 19%. Ce taux est inférieur à ceux trouvés par Gaouar (2010) (28,40% à 30,80%). Le taux de solides solubles des graines de caroube est largement inférieur

en comparaison avec la partie comestible (la pulpe). (Gaouar, 2010) rapporte des taux de Brix pour la pulpe et la graine de caroube de l'ordre de 88,68% à 90,40% et 28,40% à 30,80%, respectivement.

### III.1.3. Humidité

Les résultats illustrés dans le tableau (Tableau 7), montrent globalement que l'humidité des graines est estimée à 1,86%. On comparant les teneurs en humidité des graines à celles de la chair, on constate que les graines sont moins humides. (Özcan et al.,2007), (Youssef et al., 2013) et (Loullis et Pinakoulaki, 2018) rapportent respectivement des teneurs de 6% , 5,3% et 6 à 11% pour la chair de caroube. L'humidité a une relation directe avec la durée de conservation des produits ; plus l'échantillon est moins humide plus sa durée de conservation est prolongée (Multon et Bizot, 1977). (Batlle et al., 1997) et (Iipumbu et al., 2008) ont expliqué que cette variabilité est due aux conditions climatiques (pluie et humidité), au stade de maturation du fruit au moment de la récolte et à la durée de stockage,...etc.

### III.2. Métabolites primaires des graines de caroube et valeur énergétique

La composition chimique des graines de caroube étudiées est illustrée dans le tableau suivant :

Tableau 8: Métabolites primaires des graines de caroube.

Protéines (g E BSA/100 g MF)	Sucres totaux (g E G/100g MF)	Sucres réducteurs (g/100 g MF)	Sucres non réducteurs (g/100 g MF)	Matière grasse (g/100g MF)	Cendres (g/100g MF)	Valeur énergétique globale (Kcal/100g MF)
30,04	27,357	06,356	15,087	9,736	5,661	317,212
±	±	±	±	±	±	
0,027	0,015	0,027	0,065	0,063	0,083	

*E BSA : Equivalent Bovine Serum Albumine, EC : Equivalent Glucose, MF : Matière fraîche.*

#### III.2.1. Protéines

Les protéines tiennent une place importante dans notre alimentation. En effet, pour l'Homme et l'animal, le besoin en protéines est d'environ 12 à 15% de la matière sèche du régime alimentaire, suivant l'espèce et l'état physiologique. Elles sont fournies essentiellement par les graines de céréales et des légumineuses.

À partir des résultats obtenus (Tableau 8), la teneur en protéines est estimée à 30,04%. Notre résultat est largement supérieur à ceux rapportés par (Meziou et al.,2015) et (Loullis et Pinakoulaki, 2018) pour la pulpe de caroube. Ces derniers rapportent des teneurs en protéines de l'ordre de 7% et de 2 à 7,6%, respectivement. De ces résultats on constate que les graines de caroube sont plus riches en

protéines que la pulpe. La proportion inégale au niveau de la pulpe et de la graine dépend de l'activité biologique des deux parties de la plante (Linden et Lorient, 1994).

### III.2.2. Sucres (totaux, réducteurs et non réducteurs)

La caroube est un fruit riche en sucres simples ce qui lui confèrent sa saveur très sucrée et sa valeur énergétique élevée et qui fait de lui un aliment pour bétail (Ait Chitt et al., 2007). Selon les résultats du (Tableau 8), le taux de sucres totaux des graines de caroube est estimé à 27,36%. Notre résultat est supérieur à celui trouvé par (Gaouar, 2010), pour les graines de Blida (16,1%) mais inférieur au résultat trouvé pour les graines de Jijel (36,3%). Cette différence de résultats peut s'expliquer par l'effet variétal, le taux de maturité du fruit, les conditions climatiques, l'origine géographique, les facteurs génétiques, ...etc. (Scott, 2019). En comparant notre résultat à celui trouvé par (Meziou et al., 2015), on constate que les graines contiennent peu de sucres totaux que la pulpe (27,36% contre 50,9%).

Les résultats du dosage des sucres réducteurs et non réducteurs de la mélasse de caroube sont représentés dans le (Tableau 8). Les résultats montrent un taux de 6,36% pour les sucres réducteurs et 15,09%, pour les sucres non réducteurs. Nos résultats sont inférieurs à ceux trouvés par (Yousif et Alghzawi, 2000) pour la farine de gousse caroube torréfiée et non torréfiées, respectivement (11,6% et 13,6% pour les sucres réducteurs et 27,1% et 31,4% pour les sucres non réducteurs). De ces résultats on constate que la pulpe de caroube est plus riche en sucre par rapport à la graine.

### III.2.3. 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, ce sont des matières organiques insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques. 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 (Gaouar, 2010).

D'après les résultats du (Tableau 8), on constate que la teneur en matière grasse des graines est estimée à 9,73%, cette valeur est supérieure à celles rapportées par (Özcan et al., 2007) et (Loullis et Pinakoulaki, 2018) (0,4 à 1,3 % et 0,2%, respectivement).

### III.2.4. Cendres et minéraux

Le taux de cendres représente la quantité totale en matière minérale présente dans un produit. La teneur en cendres des aliments doit avoir un seuil à ne pas dépasser pour la consommation humaine et animale. La détermination de ce taux nous éclaire sur la qualité nutritionnelle de l'échantillon à analyser (Gaouar, 2010).

À partir des résultats obtenus (Tableau 8), la teneur en cendres est estimée à 5,66%. Cette teneur est supérieure à celle trouvée par (Bezzala, 2005) (4%). Cette différence trouvée peut être expliquée par le cultivar, la nature du sol, les conditions climatiques et d'irrigation et les caractères édaphiques des sols (Bezzala, 2005).

La teneur en cendres des graines dépasse celle de la pulpe. (El Batal et al., 2016 ; Bezzala, 2005) rapportent des teneurs comprises entre 2,4 à 3,9% et 2,1 à 2,4% pour la pulpe de caroube. Ces constatations ont été également confirmées par (Gaouar, 2010). Ce dernier a constaté que la teneur en matière minérale de la graine est plus importante à celle de la pulpe 4% contre 2,67%. La proportion inégale au niveau de la pulpe et de la graine dépend de l'activité biologique des deux parties de la plante (Linden et Lorient, 1994).

La spectroscopie d'absorption atomique a permis de doser quelques minéraux tels que le Ca, Zn, Na, Mg, Fe et Mn (tableau 9).

Tableau 9: Composition en minéraux des graines de caroube étudiées.

Minéraux	Teneurs (mg/g MF)
Manganese	0,055±0,003
Fer	0,089±0,003
Cadmium	Nd
Calcium	10,411±0,253
Cuivre	Nd
Magnésium	3,114±0,015
Sodium	2,215±0,024
Zinc	0,071 ± 0,0006

*Nd: Non déterminier*

D'après les résultats du tableau, les différents minéraux se trouvant dans la graine de caroube et qui sont en quantité dominante sont le calcium à 10,41mg/g, suivi du Magnésium à 3,11mg/100g et le sodium à 2,215mg/g. Le Zinc, le fer et le Manganèse se trouvent sous forme de trace. En comparant nos résultats à ceux trouvés par (Hafize et al., 2020), on constate que notre échantillon est plus riche en calcium (10,41mg/g contre 8,3mg/g) et en magnésium (3,114mg/g contre 0,89mg/g) mais pauvre en zinc (0,071 mg/g contre 0,12 mg/g) et en manganèse (0,055 mg/g contre 0,19 mg/g). En comparaison avec les données obtenues par pour la pulpe on constate que cette dernière est plus riche en minéraux que la graine. Selon (Steinberg et al., 2003 ; Shawakfeh et Ereifej, 2005 ; Gubbuk et al., 2010 ; Khatib et Vaya, 2010 ; Afoakwa et al., 2013 ; Khelifa et Kitane, 2013 ; Torres-Moreno et al., 2015). La composition en minéraux de la pulpe est la suivante : le Ca (285,4 – 480 mg/g), le Mg (54-170mg/g), le Zn (0,4-2,7 mg/g) , le Fe (1,8 - 5,1 mg/g) et le Mn (0,2 - 2,7 mg/g).

### III.2.5. Valeur énergétique globale

La valeur énergétique d'un aliment provient de l'énergie libérée par ses nutriments au cours de leur métabolisme. D'après les travaux d'ATWATER, on admet que l'énergie libérée par le métabolisme est de 4 kcal/g, soit 17 kJ pour les glucides et les protéines, 9 kcal/g soit 38 kJ pour les lipides et 7kcal/g pour les alcools. La somme donne la valeur énergétique globale de l'aliment (Akrad, 2014).

Les résultats du tableau (Tableau 8) montrent que la valeur énergétique globale des graines de caroube est estimée à 317,212 kcal /100g. Cette valeur est inférieure à celle trouvée par Kamal et al., (2013) (346,95 kcal /100g) pour la poudre des graines de caroube. Cette différence de résultats peut être expliquée par la variabilité des méthodes de quantifications des nutriments, le degré de maturation du fruit, la sucrosité du fruit, l'humidité de l'échantillon, ...etc. (Dakia et al., 2007).

*Conclusion*

## Conclusion

Notre travail avait comme objectif, la valorisation de la caroube par l'étude de la valeur nutritive et du potentiel antioxydant de sa graine qui n'est exploitée que pour sa gomme. Malheureusement pour certaines raisons, le pouvoir antioxydant n'a pas été évalué et l'étude s'est limitée uniquement à l'analyse de quelques paramètres physicochimiques et la détermination de la composition chimique de la graine.

Les résultats des analyses physicochimiques montrent que la graine de caroube analysée présente les caractéristiques suivantes : un pH estimé à 6,453 avec une acidité totale de 2,689g EAC/l, un taux d'humidité moyenne situé entre 1,872% et 1,840% avec un taux en solides solubles de l'ordre de 19°Bx.

L'analyse de la composition chimique de la graine de caroube montre sa richesse en protéines (30,04 g EBSA/100g) et en matière grasse (7,74 g /100g). Cependant, la teneur en sucres totaux a été estimée modérée (27,36 g EG/100g) avec un taux de 6,36% pour les sucres réducteurs et 15,087% pour les sucres non réducteurs. La graine de caroube s'avère également riche en minéraux. Le taux en cendres a été estimé à 5,66 %. L'analyse minéralogique effectuée sur les cendres de la graine montre une prédominance du calcium avec une teneur de 10,41 mg/g, suivi du magnésium (3,11 mg/g) et de sodium (2,215mg/g). Le manganèse (0,055mg/g), le zinc (0,071mg /g) ainsi que le fer (0,089mg/g) se trouvent sous forme de trace.

La valeur énergétique de la graine 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 la graine de caroube est très énergétique. Sa valeur énergétique globale a été estimée à 317,212 kcal /100g.

Il serait intéressant de continuer ce travail par :

- L'étude du potentiel antioxydant de la graine en appliquant plusieurs tests antioxydants (ABTS, DPPH, Pouvoir réducteur, ...etc.) ;
- Le dosage des différents antioxydants et composés bioactifs (composés phénoliques, vitamine C, caroténoïdes, fibres, gommages,...etc.) ;
- Des essais d'incorporation de la farine de la graine de caroube dans des formulations alimentaires (biscuit, chocolat, yaourt,...etc.) comme ingrédient naturel et dans l'alimentation animale.

## *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

**Aafi A.**, 1996. Note technique sur le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) Centre Nationale de la Recherche Forestière, Rabat (Maroc), pp. 10.

**AFNOR.** 1986. Association française de Normalisation, Recueil des normes françaises. Contrôle de la qualité des produits laitiers. 3<sup>ème</sup> édition. 647-651 P.P.

**AFNOR.** 2005. Association Française de Normalisation Normes Françaises en ISO 6878 / T90-023., Avril 2005. Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Méthode spectrométrique au molybdate d'ammonium.

**AFNOR.** 1980. Association Française de Normalisation. Aliments des animaux : dosage des chlorures solubles dans l'eau. Paris : NFV 18-105.

**AFNOR.** 1987. Association Française de Normalisation. Echantillonnage et contrôle en agroalimentaire. Paris: AFNOR, 543p.

**Afoakwa EO, Quao J, Takrama J, Budu AS, Saalia FK.** 2013. Chemical composition and physical quality characteristics of Ghanaian cocoa beans as affected by pulp pre-conditioning and fermentation. *J Food Sci Technol* 50(6):1097–1105.

**Ait Chitt M., Belmir M. et Lazrak A.** 2007. Production des plantes sélectionnées et greffées du caroubier. Transfert de technologie en Agriculture, N°153, IAV Rabat, pp.1-4.

**AKRAD Nassira.** 2014. Micronutrition, Aspects théoriques et pratiques.

**Albanell, E., Caja, G., Plaixats, J.** 1991. Characteristics of Spanish carob pods and nutritive value of carob kibbles. *Cahiers Options Mediterranean* 16, 135–136.

**AOAC.** 1995. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 16th Ed., Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists.

**AOAC.** 2000. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 17th Ed. Maryland. U.S.A. pp.360.

**AOAC.** 2002. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists., 17th Ed. Gaithersburg, USA. pp. 480.

**Avallone R, Plessi M, Baraldi M, Monzani A.,** 1997. Determination of Chemical Composition of Carob (*Ceratonia siliqua*): Protein, Fat, Carbohydrates, and Tannins, *J Food Compos Anal* 10:166–172.

**Ayaz F.A, Torun H., Ayaz S., Correia P.J, Alaiz M., Sanz C., Gruz J., Strnad M.** 2007. Determination Of Chemical Composition Of Anatolian Carob Pod(*Ceratonia Siliqua L.*): Sugars, Amino And Organic Acids, Minerals And Phenolic Compounds, *Journal of food quality* , vol. 30, No6, pp. 1040-1055.

**Batista MT, Amaral MT, Proença Da Cunha A.,** 1996. Carob fruits as source of natural antioxidant. In *Proceeding of the III International Carob Symposium*. Cabanas-Tavira, Portugal

**Battle I. & al.,** 1997. Carob tree *Ceratonia siliqua L.*, Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 17, *Gatersleben: Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research*, Rome: Int Plant Gen Res. Institute, pp. 92.

**Baum N.,** 1989. Arbres et arbustes de l'Egypte ancienne, pp. 354.

**Ben Khaldi H.,**2013. Détermination de l'activité antioxydante des polyphénols du caroubier (*Cératonia siliqua*) de la région de Tlemcen.

**Beutner et al., 2001 ; Stahl et Sies, 2003.,** Antioxidant activity of carotenoids.

**Bezzala A.,** 2005. Essai d'introduction de l'arganier dans la zone de M'doukel et évaluation de quelques paramètres de résistance à la sécheresse, *Magister en Sciences Agronomiques*, Université El Hadj Lakhdar, Batna

**Biner B, Gubbuk H., Karhan M., Aksu M. et Pekmezci M.** 2007. Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua L.*) in Turkey, *Food Chemistry* N°100, pp.1453-1455.

**Boudy P.,** 1950. *Economie forestière Nord-Africain (tome II) : Monographie et traitement des essences forestière*. Ed. Larose, Paris, 443-445.

**Bouyer E., Mekhloufi G., Le Potier I., Du Fou de Kerdaniel T., Grossiord J.L., Rosilio V., Agnely F.** 2011. Stabilization mechanism of oil in water emulsion by B-lactoglobulin and gum Arabic. *J. Colloid interface Sci.*, 354, 467-477.

**Bouzouita N. et al.,** 2007. The analysis of crude and purified locust bean gum: a comparison of samples from different carob tree populations in Tunisia. *Food Chem.*, 101, 1508-1515.

**Bradford M.M.** 1976. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal., Biochem.*, 72, 248-254.

**Brand-Williams W., Cuvelier M. E., Berset C.** 1995. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT – Food Sci. Technol.*, 28(1), 25–30.

**Bruneton. J.,** 1999. Flavonoïdes. In : *Pharmacognosie, Phytochimie : Plantes médicinales*. Ed. 3: *Technique ET Documentation*. Paris. 10-353p.

**Camille M. & Mireille S.,** 2011. Espèces réactives de l'oxygène et stress oxydant. *Volume 27, Number4*.

- C Carrez.** 1908. Determination of Lactose in Milk, Rep Pharm 19 533-538, for a detailed abstract see Analyst, 21, 400.
- Chidan Kumar C. S., Mythily R., Venkatachalapathy R., Chandraju S.** 2014. Biomimic conversion of Maida (polysaccharides) to reducing sugars by acid hydrolysis and its estimation using standard methods, Int. Food Res. J., 21(2), 523–526.
- Cotelle N & Heim., & al.,** 2002. Role of flavonoids in oxidative stress. Current topics in medicinal chemistry.
- Dacosta Y.** 2003. Les phytonutriments bioactifs. Ed Yves Dacosta. Paris. 317p.
- Dakia P.A, B. Wathelet & M. Paquot. &al.,** 2007. Isolation and chemical evaluation of carob (ceratonia siliqua L.) Seed germ Food Chemistry Vol. 102, N°4. 1368-1374.
- Dea I. & Morrison A.** 1975. Chemistry and interactions of seed galactomannans. Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 31, 241-312.
- Derbel, S. et Ghedira, K.** 2005. Les phytonutriments et leur impact sur la santé. Phytothérapie et nutrition, 1: 28-34.
- Duarte, C. M., Holmer, M., and Marb`a, N.** 2005. Plant-microbe interactions in seagrass meadows, In: Interactions between macro- and microorganisms in marine sediments, edited by: Kristensen, E., Kotska, J. E., Haese, R. H., AGU Coastal and Estuarine Studies.
- Dubois M.** 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances, Anal., Chem., 28 (3), 350–356.
- Dutta &al.,** 2005. Physical properties of carob bean (Ceratonia siliqua L.): An industrial gum yielding crop.
- Edenharder, R., Grünhage, D.** 2003. Free radical scavenging abilities of flavonoids as mechanism of protection against mutagenicity induced by tert-butyl hydroperoxide or cumenehydroperoxide in Salmonella typhimurium TA102. Mutat.
- El Batal H., Hasib A., Dehbi F., Zaki N., Ouatmane A., Boulli A.** 2016. Evaluation de la composition nutritionnelle de la pulpe de caroube ( Ceratonia Siliqua L. ) collectée à divers endroits au Maroc. J. Mater. Environ. Sci. 7 : 3278–3285977.
- El Gharras, H.** 2009. Polyphenols: Food sources, properties and applications – A review. International Journal of Food Science and Technology 44(12), 2512-2518.
- Fang H. & al.,** 2002. Extraction of Extracellular Polymeric Substances (EPS) of Sludges.
- FAOSTAT.** 2019. <http://faostat.fao.org/>.

- Favier A.**, 2003. Le stress oxydant : intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique.
- Federico Cisnetti.**, 2006. Symmetrical and non-symmetrical 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles: synthesis and photophysical properties.
- Fournier P.**, 1977. Les quatre flores de la France (générale, alpine, méditerranéenne, littorale) Le Chevalier, Paris.
- Fridi C. & Taif A.**, 2018. Effet de la caroube sur les paramètres biochimiques chez le rat Wistar soumis à un régime hyper gras.
- Gaouar N.** 2010. «Etude de la valeur nutritive de la caroube de différentes variétés Algériennes ». Diplôme de Magister en Agronomie. Université Abou Beker Belkaid.Tlemcen.
- Gharnit N, El Mtili N, Ennabili A, Sayah F.**, 2006. Importance socioéconomique du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) Dans la Province de Chefchaouen (nord-ouest du Maroc), Rev. Tela Botanica Base de Données Nomenclaturale de la Flore de France BDNFF, 4.02 n°33.
- Gillet S., Simon M., al.,** .2004. Synthèse bibliographique de l'influence du procédé d'extraction et de purification sur les caractéristiques et les propriétés d'une gomme de caroube. Biotechnologie, argonomie, société et Environnement, 18(1) ,97.
- Goulas V., Stylos E., al.,** 2016. Functional components of carob fruit: linking the chemical and biological space. International journal of molecular sciences, 17(11).
- Gubbuk H, Kafkas E, Guven D, Gunes E.** 2010. Physical and phytochemical profile of wild and domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) genotypes. Span J Agric Res 8(4):1129–1136.
- Guignard, J. L.** 1996. Biochimie végétale. Paris, France : Masson.
- Hafize F, Stanko S, Nadezhda P, Zhana P, Ange I, Magdalena S, Tanya I, Nikolay Z, Salam I, Sezai E.** 2020. Évaluation de la composition chimique, du potentiel antioxydant et des propriétés fonctionnelles des graines de caroube ( *Ceratonia siliqua* L.).2020 : 2404 – 2413.
- Harborne J.B.** 1989. Plant Science Laboratories, University of Reading, Whiteknights, Reading, RG6 2AS, UK.
- Hariri A, N.Ouis, Sahnouni F et D.Bouhadi.**, 2009. Mise en oeuvre de la fermentation de certains ferments lactiques dans des milieux a base des extraits de caroube, rev. Microbiol. Ind. San et environn.
- Havsteen, B. H.**, 2002. The biochemistry and medical significance of the flavonoïds. Pharmacology & Therapeutics, 2002. 96 P: 67- 202.
- Iipumbu, L., Sigge, G.O., & Britz, T.J.** 2008. Compositional analysis of locally cultivated carob (*Ceratonia Siliqua*) cultivars and development of nutritional food products for a range of market sectors. South Africa: Faculty of AgriSciences, department of Food Sciences, Stellenbosch University.

- Khatib S, Vaya J.** 2010. Chap. 17—Fig, Carob, Pistachio, and Health A2—Watson, Ronald Ross. In: Preedy VR (ed) Bioactive foods in promoting health. Academic Press, San Diego, pp 245–263.
- Khelifa M, Kitane AB,S.** 2013. Determination of chemical composition of carob pod (*Ceratonia siliqua* L.) and its morphological study. *J Mater Environ Sci* 4(3):348–353.
- Klenow S., Jahns F., Pool-Zobel B.L., Gleit M.** 2009. Does an extract of carob(*Ceratonia siliqua* L.) have chemopreventive potential related to oxydative stress and drug metabolism in human colon cells, *J. Agric Food Chem.*, vol.57, N°7, pp. 2999-3004.
- Lebham.** 2005. Thèse au laboratoire d'Ecophysiologie et de Biotechnologie des Halophytes et des Algues au sein de l'Institut Universitaire Européen de la Mer. (IVEM). Université de Bretagne Occidentale (UBO).
- Letkesses H. E., Ladraa I.** 2017. Evaluation de l'activité antioxydante et antibactérienne des extraits de *Ceratonia siliqua* L.
- Lhuillier A.** 2007. Thèse de doctorat. Contribution à l'étude phytochimique de quatre plantes malgaches : *Agauria salicifolia* Hook F Ex Oliver, *Agauria polyphylla* Baker.
- Linden G. et Lorient D.,** 1994. Biochimie agro-industrielle, valorisation alimentaire de la production agricole, Edition Masson, pp. 75.
- Loullis A., Pinakoulaki E. Carob.** 2018. comme substitut du cacao: un examen de la composition, des bienfaits pour la santé et des applications alimentaires. *EUR. Food Res. Technol*; 244 : 959.
- Maameri T. & Said F.** 2018. Effet de l'incorporation de la farine de caroube sur les paramètres organoleptiques, physico-chimique et microbiologiques d'un lait fermenté type yaourt.
- Macheix JJ.** 1990. Fruit phenolics. Boca Raton, FL, CRC Press.
- Macheix et al.,** 2006. Les polyphénols en agroalimentaire, Lavoisier 1-28. Mueller-Harvey, I. et Mc Allan, A.B. Tannins: their biochemistry and nutritional properties. *Adv. Plant Cell Biochem. Biotechnol.*
- Mahdad.** 2013. Situation et perspectives d'amélioration du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) Dans le Nord-ouest de l'Algérie.
- Makris D. P. et P. Kefalas.** 2004. Carob Pod as a source of polyphenolic Antioxidants, *Food Technol. Biotechnol.* vol. 42, N° 2.
- Manach C, Scalbert A, Morand C, Remesy C. et Jimenez L.** 2004. Polyphenols: Food sources and bioavailability. *American journal of clinical nutrition* .79. P: 727-747.
- Mccall, M. R. & B. Frei.,** 1999. "Can antioxidant vitamins materially reduce oxidative damage in humans?" *Free Radical Biology and Medicine* 26(7-8): 1034-1053.

**Mhirit O. & Et-Tobi M.**, 2002. Les arbres hors forêt: le cas du Maroc. Archives de documents de la FAO.

**Milane .H.** 2004. La quercétine et ses dérivés: molécule à caractère pro-oxydant ou capteurs de radicaux libres; études et applications thérapeutiques. Thèse de doctorat, Strasbourg.

**Multon, J.L. et Bizot,H.** 1977. Aliments à humidité intermédiaire et Détermination de l'activité de l'eau. Annales de la nutrition et de l'alimentation, Vol. 32 n° 2/3, Troisième symposium international alimentation et travail nutrition and work: Nancy, 28-28-30 septembre 1977 : 631-654.

**N. Meziou-Chebouti, A. Merabet, N. Behidj, M. Kirouani and S. Aliouat.** 2015. Chemical Composition and Antibacterial Activity of *Ceratonia siliqua* L. Growing in Boumerdes (Algeria) . 46142223.

**Nabli A.** 1989. Essai de synthèse sur la végétation et la phyto-écologie tunisienne, 1. Éléments de botanique et de phyto-écologie, MAB-FST-Laboratoire de botanique fondamentale et appliquée. 247.

**Neukom H.** 1988. Carob bean gum: properties and application. P. 551- 555 in Proceedings of the II International Carob Symposium (P. Fito and A. Mulet, eds.). Valencia, Spain.

**Novelli GP.** 1997. Role of free radicals in septic shock. *J Physiol Pharmacol* 48: 517–27.

**Ortiz P. L. Arista M. And Talavera S.** 1996. Production de nectar y frecuencia de polinizadores en *ceratonia siliqua* L. (Caesalpinaceae). *Anales del Jardin Botanico de Madrid* Vol.54:540-546.

**Oyaizu M.** 1986. Studies on product of browning reaction prepared from glucose amine, *JPN. J. Nutr.*, 44 (6), 307–315.

**Owen RW, Haubner R, Mier W, Giacosa A, Hull WE, Spiegelhalder B, Bartsch H.** 2003. Isolation, structure, elucidation and antioxidant potential of the major phenolic and flavonoid compounds in brined olive drupes. *Food and Chemical Toxicology*.

**Özcan MM, Arslan D., Gökçalik H.** 2007. Certaines propriétés de composition et certains teneurs en minéraux du fruit, de la farine et du sirop de caroube (*Ceratonia siliqua*). *Int. J. Food Sci. Nutr.* 2007; 58 : 652–658. doi: 10.1080 / 09637480701395549.

**Passos de Carvalho J.** 1988. Carob pollination aspects, in Proceedings of the II International Carob Symposium (P. Fito and A. Mulet, eds.). Valencia, Spain. 281-291.

**Quezel P. & S. Santa.** 1963. Nouvelle flore de l'Algérie et de la région désertique méridionale (tomel), Editions du centre national de la recherche scientifique. 557.

**Rébour H.** 1968. Fruit méditerranéen, la maison rustique Prs. 330.

**Rejeb. & al.,** 1995. Le caroubier en Tunisie: Situations et perspectives d'amélioration, in *Quel avenir pour l'amélioration des plantes?* Edit. AUPELF-UREF. John Libbey Eurotext, Paris, 79-85.

- Rodriguez-Amaya DB** .1997. Carotenoids and food preparation: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed, and stored foods. OMNI, Washington DC.
- Rose R C.& Bode A M.** 1993. Biology of free radical scavengers: an evaluation of ascorbate.
- Sallouh M. & Nouioui I.** 2019. Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques de la caroube Algérienne.
- Sarni-Manchado, P., Cheynier, V. 2006.** Les polyphénols en agroalimentaire, Lavoisier, Editions Abrégé de botanique. Masson (Ed). Paris.
- Sbay H, Abourouh M.,** 2006. Apport des espèces à usages multiples pour le développement durable : cas du pin pignon et du caroubier, Centre de Recherche Forestière Haut-Commissariat aux Eaux et Forêts et à la Lutte Contre la Désertification, Rabat, pp.1-9.
- Scott, T.** 2019. Brix as a Metric of Fruit Maturity. Felix Applied Food Science.
- Serairi-Beji R., Mekki-Zouiten L., Tekaya-Manoubi L., Loueslati M.H., Guemira F. & Ben Mansour.,** 2000. Can carob powder be used with oral rehydration solution for the treatment of acute diarrhea. Med. Top. 60: 125.
- Serteyn D.A. & al.,** 2003. Neutrophil myeloperoxidase, protective enzyme with strong oxidative activities.
- Shawakfeh KQ., Ereifej KI.** 2005. pod characteristics of two *Ceratonia siliqua* L. varieties from Jordan. Ital J Food Sci 17(2):187–194.
- Skerget M ., Kotnik P ., Hadolin M ., Hras A-R ., Simonic M ., Knez Z.** 2005. Phenols, proanthocyanidins, flavones and flavonols in some plant materials and their antioxidant activities . Food chemistry, Vol. 89; pp191-198.
- Steinberg FM, Bearden MM, Keen CL.** 2003. Cocoa and chocolate flavonoids: Implications for cardiovascular health. J Acad Nutr Diet 103(2):215–223.
- Strang C.** 2006. Larousse medical., Ed Larousse.
- Talbi Z ., EL Asri A., Touati J ., Chliyah M ., Ait Aguil F ., Selmaoui k ., Sghir F ., Ouazzani Touhami A., Benkirane R and Douira A.** 2015. Morphological characterization and diversity of endomycorrhizae in the rhizosphere of Carob tree (*Ceratonia siliqua*) in Morocco. Biolife, 3(1):196-211.
- Thomas V. & Metha AR.,** 1983. Effect of phloroglucinol on shoot growth and initiation of roots in carob tree cultures grown in vitro. In: Sen SK, Giles KL (eds.) Proc Int. Plant Cell Cult. Crop Improvement, Calcutta India. New York and London: Plenum Press, 451-7.
- Torres-Moreno M, Torrecasana E, Salas-Salvadó J, Blanch C.** 2015. Nutritional composition and fatty acids profile in cocoa beans and chocolates with different geographical origin and processing conditions. Food Chemistry 166 (Supplement C):125– 132.

**Yousif A.K. et Alghzawi H.M.** 2000. Processing and characterization of carob powder, Food chemistry, Vol. 69, N°3, pp.283-287.

**Youssef MKE, El-Manfaloty MM, Ali HM.** 2013. Evaluation de la composition chimique immédiate, de l'état nutritionnel, de la composition en acides gras et des composés phénoliques de la caroube ( *Ceratonia siliqua* L. ) Alimentation Santé publique; 3 : 304-308.

*Annexe*

**Annexe : Courbes d'étalonnages des dosages phyto-chimiques**

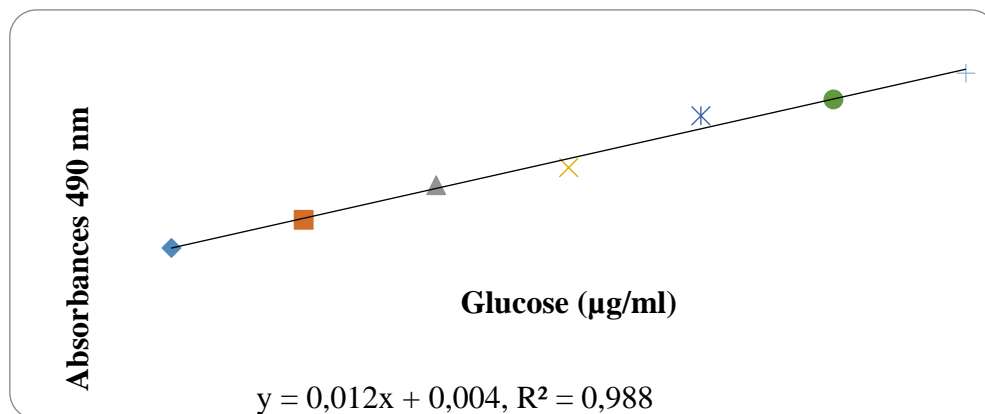


Fig.1 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des sucres totaux.

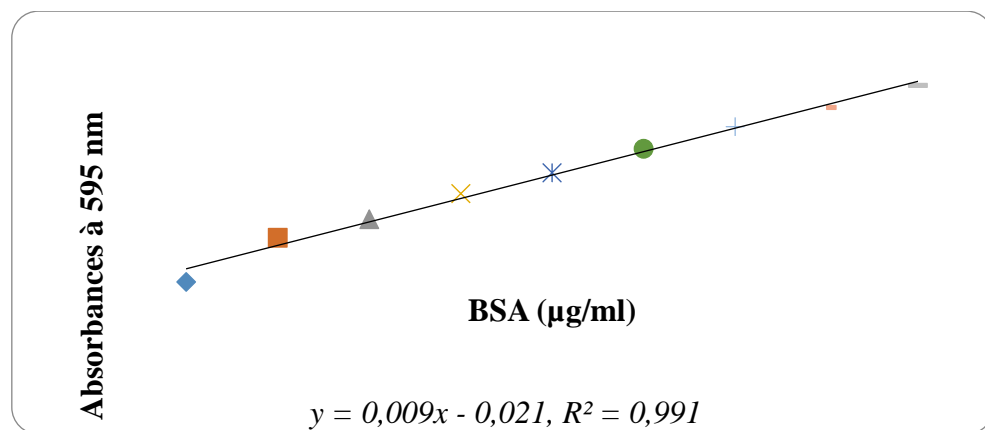


Fig.2 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des protéines.

**Résumé**

L'objectif de notre étude est la valorisation de la caroube par l'analyse de quelques paramètres physicochimiques et l'étude de la valeur nutritive et énergétique de ses graines. Les résultats obtenus à l'issue de ce travail montrent que les graines de caroube analysées présentent un pH estimé à 6,453 avec une acidité totale de 2,689 g EAC/l, un taux d'humidité moyenne situé entre 1,872% et 1,840 % avec un taux en solides solubles de l'ordre de 19°Bx. L'analyse de la composition chimique des graines de caroube montre leur richesse en protéines (30,04 g EBSA/100g) et en matière grasse (7,74 g /100g). Cependant, la teneur en sucres totaux a été estimée modérée (27,36 g EG/100g). Les graines de caroube s'avèrent également riches en minéraux. L'analyse minéralogique effectuée sur les cendres de la graine montre une prédominance du calcium avec une teneur de 10,41 mg/g, suivi du magnésium (3,11 mg/g) et de sodium (2,215mg/g). Le manganèse (0,055mg/g), le zinc (0,071mg /g) ainsi que le fer (0,089mg/g) se trouvent sous forme de trace. Les analyses montrent que la graine de caroube est très énergétique. Sa valeur énergétique globale a été estimée à 317,212 kcal /100g.

**Mot clés :** caroube, composition chimique, graines, valorisation.

**Abstract**

The objective of our study is to enhance the value of carob by analyzing some physicochemical parameters and studying the nutritional and energy value of its seeds. The results obtained at the end of this work show that the analyzed carob seeds have an estimated pH of 6.453 with a total acidity of 2.689 g EAC / l, an average humidity level between 1.872% and 1.840% with a soluble solids content of the order of 19 ° Bx. Analysis of the chemical composition of carob beans shows their high protein (30.04 g EBSA / 100g) and fat (7.74 g / 100g). However, the total sugar content was estimated to be moderate (27.36 g EG / 100g). Carob seeds are also found to be rich in minerals. The mineralogical analysis carried out on the ashes of the seed shows a predominance of calcium with a content of 10.41 mg / g, followed by magnesium (3.11 mg / g) and sodium (2.215 mg / g). Manganese (0.055mg / g), zinc (0.071mg / g) as well as iron (0.089mg / g) are found in trace form. Analyzes show that carob bean is very energetic. Its overall energy value has been estimated at 317.212 kcal / 100g.

**Keywords:** carob, chemical composition, seeds, valorization.

**ملخص**

الهدف من دراستنا هو تعزيز قيمة الخروب من خلال تحليل بعض المعايير الفيزيائية والكيميائية ودراسة القيمة الغذائية و الطاقة لبذوره. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها في نهاية هذا العمل أن بذور الخروب التي تم تحليلها لها درجة لتر، و متوسط مستوى الرطوبة بين 1.872٪ و 1.840٪ / EAC حموضة تقدر بـ 6.453 مع حموضة كلية 2.689 جم أظهر تحليل التركيب الكيميائي لحبوب الخروب نسبة Bx ° مع نسبة حموضة محتوي المواد الصلبة الذائبة بترتيب 19 ودهون (7.74 جم / 100 جم). أما محتوى السكر الكلي فقد قدر بأنه (30.04 جم EBSA / 100 جم) عالية من البروتين معتدل (27.36 جم / 100 جم). تم العثور على بذور الخروب أيضا لتكون غنية بالمعادن. أظهر التحليل المعدني الذي أجري على رماد البذرة غلبة للكالسيوم بمحتوى 10.41 مجم / جم، يليه المغنيسيوم (3.11 مجم / جم) و الصوديوم (2.215 مجم / جم). تم العثور على المنغنيز (0.055 مجم / جم) و الزنك (0.071 مجم / جم) و كذلك الحديد (0.089 مجم / جم) في شكل أثر. تظهر التحليلات أن حبة الخروب نشطة للغاية. قدرت قيمة الطاقة الإجمالية لها بـ 317.212 كيلو كالوري / 100 جرام.

**الكلمات المفتاحية:** الخروب ، التركيب الكيميائي ، البذور ، التثمين.