

LES COPRODUITS EUROPEENS ISSUS DU BIOETHANOL PRODUIT AU DEPART DE CÉRÉALES ONT UNE COMPOSITION CHIMIQUE VARIABLE

Piron Fabien¹, Bruyer Denis², Théwis André¹, Beckers Yves¹

¹Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux (Unité de Zootechnie),
passage des Déportés 2, B-5030 Gembloux (Belgique) ;

²Beldem SA, rue Bourrie 12, B-5300 Andenne (Belgique)

RÉSUMÉ

Il existe un intérêt important, au niveau mondial, pour la production d'éthanol au départ de céréales. Actuellement, le maïs est la principale céréale employée, au niveau mondial (particulièrement aux USA), pour produire du bioéthanol. Toutefois, dans plusieurs régions d'Europe et d'Amérique du Nord, c'est le blé qui est la céréale la plus utilisée, mais l'orge, le seigle, le sorgho et des mélanges peuvent également être employés. Cette production de bioéthanol au départ de céréales génère des coproduits (drêches, solubles et/ou *gluten feed*) qui peuvent constituer des ingrédients attractifs pour l'alimentation animale. Par conséquent, une meilleure caractérisation de leurs compositions est indispensable. La présente étude vise à caractériser chimiquement une série de 14 échantillons de coproduits européens issus de la production d'éthanol au départ de céréales.

L'amidon est quasi-totalement hydrolysé et fermenté au cours de la production d'éthanol. Par conséquent, les matières azotées et les fibres subissent une concentration par rapport à la céréale de départ. Les ratios coproduits sur grain (le blé étant pris comme référence) varient respectivement de 1.6 à 3.2 (protéines), de 1.6 à 2.7 (NDF) et de 2.3 à 5.1 (ADF). De plus, les traitements thermiques subis durant la production et le séchage des drêches peuvent complexer des quantités importantes de certains acides aminés, en particulier la lysine (réactions de Maillard). Les ratios entre la lysine et les matières azotées varient entre les échantillons de coproduits et sont particulièrement faibles et variables pour les drêches.

En conclusion, la composition des coproduits européens issus du bioéthanol produit au départ de céréales est variable. Il est notamment nécessaire de caractériser ces coproduits en terme de digestibilité et de disponibilité des nutriments. En particulier, la teneur en lysine et sa disponibilité sont probablement les deux caractéristiques principales au niveau de la valeur alimentaire des coproduits du bioéthanol de céréales.

ABSTRACT

There is worldwide increasing interest in producing ethanol from grains. Currently, maize is the main grain used in fuel ethanol production (particularly in the USA). However, in Western Europe and Canada, wheat is the main grain for ethanol plants. Barley, rye, sorghum or combinations of grains are also used. The process of ethanol production from grains generates by-products (distillers' grains, solubles and/or gluten feed) with potential in livestock feed. Consequently, a better knowledge of chemical composition of these by-products is essential. The aim of the present study was to chemically characterise 14 batches of by-products (mainly from wheat, but also from barley and maize) purchased from some plants in Western Europe.

Starch was almost completely removed by ethanol production process. Consequently, crude protein and fibre were concentrated in by-products with regard to grain value. Ratios of by-products to grain (wheat is reference) varied between 1.6 and 3.2 (protein), 1.6 and 2.7 (NDF) and 2.3 and 5.1 (ADF). Furthermore, heat treatment used during the production process of dried distillers' grains could cause destruction of important amounts of some amino acids, especially lysine (Maillard reactions). Ratios of lysine to crude protein varied among batches of by-products and were particularly poor and unstable for distillers' grains.

In conclusion, chemical composition of European by-products of ethanol fuel produced from grains is variable. It is particularly important for wheat-based distillers' grains. More information is needed about digestibility and availability of nutrients from these by-products. Particularly, lysine concentration and availability are probably one of the main concerns for nutritive value of by-products of ethanol fuel produced from grains.

INTRODUCTION

Dans le cadre de la problématique des émissions de gaz à effet de serre et d'une forte dépendance au pétrole, l'Union européenne s'est fixée un objectif d'incorporation de biocarburants dans les combustibles destinés aux transports de 5.75 % (sur base énergétique) pour 2010 (2003/30/CE). Récemment (17/12/2008), le Parlement européen a adopté (après amendements) une proposition de la Commission (Com 2008 19) visant à atteindre, en 2020 et sous conditions, un taux contraignant de 10 % d'énergie renouvelables dans les transports. Par conséquent, des investissements importants dans la production de bioéthanol de céréales ou d'autres biocarburants de première génération ont récemment été réalisés en Europe.

Actuellement, le maïs est la principale céréale employée, au niveau mondial (particulièrement aux USA), pour produire du bioéthanol (Swiatkiewicz et Koreleski, 2008). Toutefois, dans plusieurs régions d'Europe et d'Amérique du Nord, c'est le blé qui est la céréale la plus utilisée, mais l'orge, le seigle, le sorgho et des mélanges peuvent également être employés (Swiatkiewicz et Koreleski, 2008).

Cette production de bioéthanol à partir de céréales génère des coproduits (drêches, solubles et/ou *gluten feed*) qui peuvent constituer des ingrédients attractifs pour l'alimentation animale en général et des volailles en particulier. Ziggers (2007) a évalué la production de ces coproduits de céréales, dans l'UE-27, en 2010, à 6 Mt, dont plus de la moitié proviendra du blé. Par conséquent, ces coproduits vont se substituer partiellement, dans les régimes alimentaires des animaux de rente, au tourteau de soja, au blé et aux issues de céréales utilisées actuellement.

Néanmoins, ces nouveaux coproduits du bioéthanol sont très variables et encore très mal connus (Swiatkiewicz et Koreleski, 2008). C'est particulièrement le cas des drêches de blé pour lesquelles l'expérience accumulée est nettement moins importante que pour les drêches de maïs (Patience et al., 2007 et Chapoutot, 2008). Ces incertitudes et cette variabilité sont actuellement responsables de recommandations très conservatrices au niveau des taux d'introduction de ces nouveaux coproduits (Patience et al., 2007). La présente étude vise à caractériser chimiquement une série d'échantillons de coproduits européens issus de la production d'éthanol au départ de céréales.

1. MATÉRIEL ET MÉTHODES

1.1. Coproduits analysés

Une série de 14 échantillons de coproduits ont été étudiés. Il s'agit de 11 échantillons de drêches de distillerie (broyage des grains par voie sèche, avec ou sans séparation des sons), d'un échantillon de type

gluten feed (extraction de l'amidon par voie humide) et de deux échantillons de solubles de distillerie. Les céréales servant de base à leur fabrication sont le blé, l'orge, le maïs ou un mélange de ceux-ci. De la mélasse (de betterave) peut également être ajoutée.

Six drêches (DE 1 à 6) proviennent du même fabricant allemand, mais ont été produites à des dates différentes. Le fabricant déclare ne pas séparer les sons et employer du blé ainsi que de l'orge comme matières premières principales. Il faut noter que les taux respectifs des ces matières premières principales varient vraisemblablement en fonction des conditions d'approvisionnement et donc en fonction du lot de production.

Deux drêches (FR 1 et 2) proviennent de deux usines françaises et sont produites à partir de blé. Les drêches FR 1 ont la particularité de résulter d'un processus de fabrication dans lequel le blé est d'abord séparé de ses sons avant les étapes de liquéfaction et de saccharification de l'amidon. Les sons sont ensuite réincorporés aux drêches. Les drêches FR 2 sont produites sans séparation préalable des sons.

Trois drêches (UK 1 à 3) proviennent du Royaume-Uni. Les drêches UK 1 sont produites à partir d'orge, les drêches UK 2 sont produites à partir de blé et les drêches UK 3 sont produites à partir de maïs et d'orge dans les proportions 85 / 15.

Le coproduit Ami 1 est proche du type *gluten feed* car il est obtenu au départ d'un processus de type amidonnier (extraction de l'amidon par voie humide). Deux autres échantillons (Sol 1 et 2) sont des solubles de distillerie qui proviennent de deux usines néerlandaises. En effet, les solubles peuvent être commercialisés séparément ou réincorporés, en proportions variables, aux drêches dans le produit final.

1.2. Méthodes analytiques

Les teneurs en matière sèche, en cendres brutes, en matières azotées totales (MAT = 6.25 x N, Kjeltec 1035 de Foss Tecator) et en cellulose brute (FiberCaps de Foss Tecator) sont mesurées suivant l'AOAC (2002). Le résidu de parois cellulaires végétales (NDF) et le résidu ligno-cellulosique (ADF) sont obtenus de la manière décrite par Van Soest et al. (1991), en employant le système FiberCaps de Foss-Tecator. Il est fait usage de Termamyl mais pas du sulfite pour la détermination du NDF. L'ADF est mesuré séparément.

À l'exception du tryptophane, les acides aminés (AA) sont quantifiés après hydrolyse acide (par fluorimétrie, méthode AccQ-Tag de Waters). Les acides aminés soufrés sont préalablement oxydés. Le tryptophane est quantifié, par fluorimétrie, après hydrolyse basique.

L'amidon digestible et l'amidon résistant sont dosés suivant la méthode développée par McCleary et Monaghan (2002).

2. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le **tableau 1** présente les compositions chimiques des coproduits étudiés.

L'amidon est quasi-totalement hydrolysé et transformé en sucres simples qui sont fermentés pour produire de l'éthanol. Par conséquent, comme le montre la **figure 1**, les coproduits sont appauvris en amidon et enrichis en fibres et en matières azotées.

L'amidon total (digestible et résistant) est présent à des taux compris entre 13 et 41 g/kg MS dans onze coproduits étudiés. Les trois autres échantillons sont nettement plus riches : FR 1 (car une partie de l'amidon reste associée aux sons et échappe donc aux transformations lorsque ceux-ci sont séparés en début de processus), Ami 1 (qui est du type *gluten feed*) et DE 2 (qui, sur ce point diverge fortement des cinq autres drêches du même fabricant, ce qui pourrait notamment résulter d'un problème de fabrication). L'amidon résiduel de ces trois échantillons est principalement composé d'amidon digestible.

Les teneurs en NDF, en ADF et en cellulose brute varient respectivement de 228 à 387 ; de 84 à 184 et de 53 à 129 g/kg MS. L'échantillon de drêches d'orge UK 1 se démarque nettement au niveau sa teneur en cellulose brute. L'orge est en effet plus riche en cellulose brute que le blé (Sauvant et al., 2004). Ces amplitudes de variation sont probablement de nature à avoir un impact sur les valeurs nutritionnelles. À ce sujet, Carré et Rozo (1990) ont montré que les parois végétales insolubles (dont le NDF représente une partie variable) ou (de manière moins efficace) la cellulose brute sont de bons prédicteurs de l'EMA. Comparées aux valeurs des tables INRA-AFZ (Sauvant et al., 2004) relatives au grain de blé (pris comme référence en tant que matière première la plus représentée dans la série analysée), ces teneurs représentent des ratios variant de 1.6 à 2.7 pour le NDF ; de 2.3 à 5.1 pour l'ADF et de 2.1 à 5.1 pour la cellulose brute. En plus des céréales employées, le devenir des hémicelluloses insolubles et des pectines

durant le processus de fabrication peut contribuer à expliquer les différences de ratios de concentration entre le NDF et l'ADF. En effet, la différence entre le NDF et l'ADF des coproduits représente des ratios par rapport au grain de blé (tables INRA-AFZ) qui varient de 0.7 à 2.2.

Les teneurs en cendres brutes des coproduits étudiés sont comprises entre 47 et 128 /kg MS. Les deux échantillons de solubles sont plus riches en cendres (sur base sèche) que les autres échantillons. Tous les échantillons contiennent plus de cendres (sur base sèche) que le grain de blé (tables INRA-AFZ). Outre un effet de concentration dû à la disparition de l'amidon, l'emploi de correcteurs de pH durant le process peut expliquer cette augmentation.

Les teneurs en MAT mesurées sont comprises entre 195 et 389 g/kg MS. Ami 1 est du type *gluten feed* et est donc naturellement moins riche en MAT que les drêches. Il importe de noter que les matières azotées présentes dans les coproduits ne sont pas uniquement d'origine céréalière : selon Skiba (2007), les levures représenteraient 5.3 % des protéines des drêches avec solubles et de l'azote disponible pour ces levures peut avoir été ajouté dans un but d'optimisation (Vilariño et al., 2007a).

Le **tableau 2** présente les profils en acides aminés des coproduits étudiés. Le rapport lysine/MAT varie considérablement (CV = 39 %) entre les échantillons de coproduits (**figure 2**). Gady et al. (2007) observent également une variabilité élevée du rapport lysine/MAT sur des drêches de blé (CV = 18 %, n = 7). D'autres acides aminés sont également caractérisés par des rapports AA/MAT particulièrement variables : la cystéine, l'acide glutamique ou glutamine et l'arginine, notamment (CV = 24, 23 et 21 %). Par contre, la méthionine montre une relation étroite avec la teneur en MAT (**figure 2**). Les différences de sensibilités des AA aux réactions de Maillard (présence d'un groupement aminé disponible) peuvent contribuer à expliquer les différences observées au niveau des rapports AA/MAT. En effet, la lysine et l'arginine sont connues pour être particulièrement

Tableau 1. Compositions chimiques des coproduits étudiés (g/kg MS).

Noms	Cendres brutes	MAT 6.25 x N	Amidon digestible	Amidon résistant	NDF	ADF	Cellulose brute
DE 1	47	383	12	12	250	132	67
DE 2	61	313	150	8	228	117	55
DE 3	55	389	9	10	278	132	70
DE 4	54	360	22	8	271	171	66
DE 5	62	389	9	10	259	184	62
DE 6	83	370	5	8	282	165	54
FR 1	48	344	86	4	232	84	53
FR 2	76	349	20	7	308	184	58
UK 1	52	274	23	7	387	154	129
UK 2	51	356	25	15	253	175	75
UK 3	59	294	27	12	319	170	76
Ami 1	74	195	195	2	279	93	68
Sol 1	128	279	19	2	–	–	–
Sol 2	102	319	31	2	–	–	–

Tableau 2. Teneurs en acides aminés (g/16 g N) et coefficients de variation (%) des coproduits étudiés.

	DE 1	DE 2	DE 3	DE 4	DE 5	DE 6	FR 1	FR 2	UK 1	UK 2	UK 3	Ami 1	Sol 1	Sol 2	CV
Lys	1.6	1.6	1.6	1.9	1.6	1.4	2.2	1.1	2.9	2.0	1.9	3.6	3.3	3.6	39
Met	1.8	1.7	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.8	1.8	1.6	2.1	1.8	1.9	1.8	6
Cys	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.9	2.1	1.9	1.6	0.7	1.0	2.2	2.1	2.3	24
Thr	3.0	3.0	3.0	3.0	2.9	3.0	3.2	3.0	3.0	2.7	3.2	3.2	3.7	3.5	8
Trp	1.1	1.0	1.1	1.1	1.1	1.0	1.3	1.1	1.2	1.0	0.9	1.5	1.2	1.3	13
Arg	4.3	4.1	4.3	4.7	4.6	4.7	5.7	4.9	3.7	3.3	4.1	6.4	6.5	6.2	21
Leu	6.4	6.6	6.5	6.5	6.3	6.1	6.5	6.3	5.5	5.8	8.6	6.1	6.4	6.2	11
Ile	3.7	3.8	3.8	3.8	3.8	3.5	3.6	3.5	3.3	3.7	3.7	3.4	3.5	3.4	4
Val	4.4	4.5	4.4	4.5	4.5	4.1	4.3	4.1	4.2	4.5	4.9	4.8	4.9	4.7	6
Hist	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	1.9	2.2	2.0	1.7	1.9	2.4	2.5	2.2	2.2	9
Phe	4.6	4.8	4.7	4.5	4.5	4.3	4.4	4.3	3.8	4.3	4.3	3.7	3.7	3.6	9
Tyr	2.4	2.4	2.4	2.3	2.2	2.3	2.4	2.3	1.9	1.7	2.4	1.7	2.3	2.3	12
Ala	3.4	3.5	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.4	4.1	3.9	5.9	4.5	4.9	4.9	20
Asx	4.7	4.9	4.7	4.5	4.3	4.3	4.6	4.2	5.8	4.4	5.5	6.2	6.1	5.8	14
Glx	25.2	25.7	25.6	24.7	25.4	25.6	25.7	25.5	12.7	22.6	15.4	17.6	15.2	16.6	23
Gly	3.9	4.1	3.9	3.9	3.9	3.8	4.0	3.8	3.6	3.9	3.6	4.7	4.4	4.2	7
Ser	4.2	4.4	4.3	4.0	3.9	4.3	4.6	4.3	3.2	3.4	3.7	3.7	4.2	4.1	10
Pro	9.9	9.9	9.9	9.8	9.7	9.5	9.3	9.2	8.7	10.4	9.0	6.6	6.6	6.7	15

sensibles aux réactions de Maillard, contrairement à la méthionine, notamment. D'autre part, les réactions de Maillard sont notamment influencées par la température, la durée, l'activité d'eau et la nature de l'ose impliqué (Alais et al., 2003). En fonction des traitements thermiques subis, il faut donc redouter une diminution du contenu et de la disponibilité de certains AA. À ce sujet, il faut noter que de nombreux coproduits résultent du mélange de fractions qui ont subi des traitements différents. Les écarts observés entre les teneurs en AA résultent certainement aussi des variations du profil en AA des diverses matières premières employées, de l'importance de la contribution des levures à ces teneurs en AA et des différences qui peuvent exister entre les profils en AA des protéines solubles et insolubles (réincorporation des solubles au coproduit final ou valorisation séparée).

Gady et al. (2007) mesurent une digestibilité de la lysine très faible sur des drêches de blé européennes, chez le coq gavé (digestibilité iléale vraie égale à 0.38). La même observation est faite par Lan et al. (2008) chez le porc nourri avec un régime contenant 40 % de drêches de blé canadiennes (digestibilité iléale vraie égale à 0.55). De même, Vilariño et al. (2007b) mesurent, chez le porc nourri avec des régimes contenant 50 % de deux drêches de blé

françaises, des digestibilités iléales standardisées égales à 0.62 et 0.72. Dans ces trois études, la digestibilité de la lysine est la plus faible et une des plus variables de tous les acides aminés étudiés.

CONCLUSIONS

La composition des coproduits européens issus du bioéthanol produit au départ de céréales est très variable. La caractérisation complète de ces coproduits en terme de digestibilité et de disponibilité des nutriments est nécessaire. En particulier, la teneur en lysine et sa disponibilité sont probablement les deux caractéristiques les plus critiques au niveau de la valeur alimentaire de ces coproduits.

REMERCIEMENTS

Ce travail est financé par Beldem SA. Nous remercions les industriels qui nous ont aimablement fournis les échantillons étudiés. Nous remercions également B. Smets et S. Steels pour leurs contributions techniques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alais, C., Linder, G., Miclo, L., 2003. Biochimie alimentaire. Dunod.
 AOAC, 2002. Official methods of analysis. Association of Official Analytical Chemists, Arlington.
 Carré, B., Rozo, E., 1990. INRA PA 3: 163-169.
 Chapoutot, P., 2008. *In* Les filières animales dans la tourmente du marché des matières premières. AgroParisTech et AFZ, 10 avril, Paris.
 Gady, C., Cozannet, P., Alleman, F., Geraert, P. A., Dalibard, P., 2007. 16th Eur. symp. poult. nutr., 26-30 August, Strasbourg.

Lan, Y., Opapeju, F. O., Nyachoti, C. M., 2008. *Ani. Feed Sci. Tech.* 140: 155-163.
 McCleary, B. V., Monaghan, D. A., 2002. *J. AOAC Int.* 85:665-675.
 Patience, J. F., Leterme, P., Beaulieu, A. D., Zijlstra, R. T., 2007. *In* Doppenberg, J., Van Der Aar, P. (Ed.). *Biofuels: implications for the feed industry.* Wageningen academic Publishers. pp 89-102.
 Sauvant, D., Perez, J.-M., Tran, G., (Ed.), 2004. *Tables de composition et de valeur nutritive des matières premières destinées aux animaux d'élevage.* INRA Éditions.
 Skiba, F., 2007. *In* Coproduits des biocarburants. Évolution des marchés des matières premières pour l'alimentation animale. ARVALIS, 25 septembre, Paris.
 Swiatkiewicz, S., Koreleski, J., 2008. *World's Poult. Sci. J.* 64: 257-265.
 Van Soest, P. J., Robertson, J. B., Lewis, B. A., 1991. *J. Dairy Sci.* 74:3583-3597.
 Vilariño, M., Gaüzere, J.-M., Métayer, J.-P., Skiba, F., 2007a. 7° JRA, 28-29 mars, Tours. pp 248-252.
 Vilariño, M., Skiba, F., Callu, P., 2007b. *JRP* 39: 157-158.
 Ziggers, D., 2007. *Feed Tech* 11.8: 14-16.

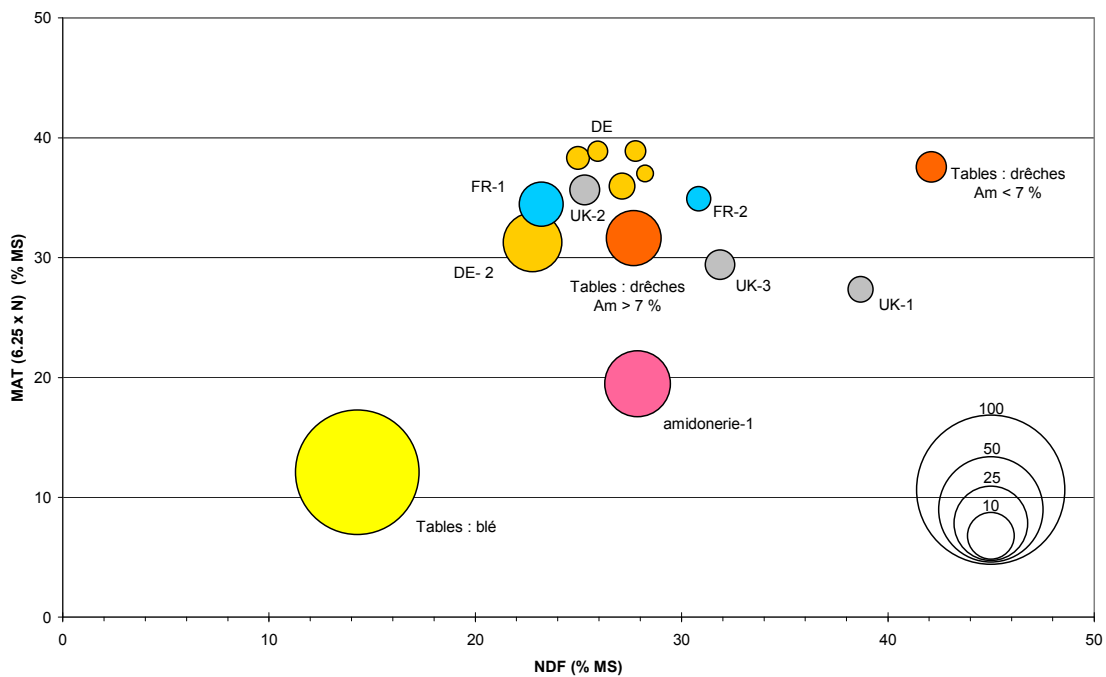


Figure 1. Teneurs (% MS) en amidon (surfaces des disques), en fonction (positions des centres des disques) de celles en matières azotées totales (6.25 x N) et en NDF, des coproduits étudiés, comparées aux valeurs des tables INRA-AFZ (Sauvant et al., 2004) correspondantes pour le blé et les drêches de distillerie de blé (réparties en deux classes, selon qu'elles contiennent plus ou moins de 7 % d'amidon sur brut).

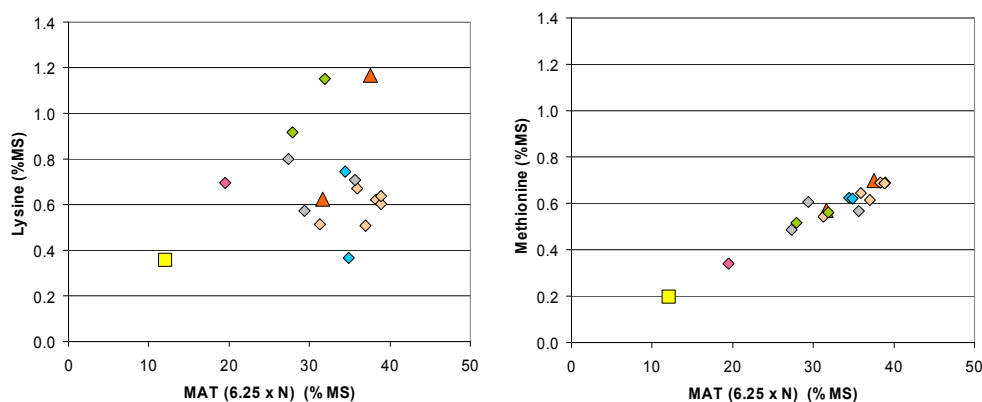


Figure 2. Teneurs (% MS) en lysine et en méthionine, en fonction de celles en matières azotées totales (6.25 x N), des coproduits étudiés (losanges), comparées aux valeurs des tables INRA-AFZ (Sauvant et al., 2004) correspondantes pour le blé (carré) et les drêches de distillerie de blé (triangles, réparties en deux classes, selon qu'elles contiennent plus ou moins de 7 % d'amidon sur brut).