

République algérienne et démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abou Bekr Belkaid-TLEMCEM

Département de biologie



Mémoire pour l'Obtention du Diplôme de MASTER en science alimentaire

Option : agro-alimentaire et contrôle de qualité

Thème :

La fabrication du vinaigre à base de la caroube

Présenté le 13 juin 2023 par :

- BOUKLI HACENE Nihel Karima
- MOHAMMEDI Ibtissem

Devant le jury composé de :

Mr BENYOUB Noureddine

Président

Mme GHANEMI Fatima Zohra

Examinatrice

Mme MEZIANE Kaouthar Radjaa

Encadrante

Remerciements :

Nous remercions DIEU le Tout-puissant, le miséricordieux, de nous avoir donné la force et le courage nécessaires à l'accomplissement de ce mémoire.

Au terme de cet humble travail, nous tenons également à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce projet de fin d'études

Nos reconnaissances vont tout d'abord à Mme MEZIANE Kaouthar Radjaa. Qui nous a honoré en acceptant de diriger ce travail, pour son encadrement rigoureux et méthodique et les compétences dont elle nous a fait bénéficier tout au long de notre cursus universitaire.

Nous lui adressons également notre gratitude pour son aide précieuse et pour avoir été là pour nous, son soutien continu et ses encouragements permanents ainsi que ses conseils fructueux. Merci de nous avoir guidées avec patience et d'avoir consacré autant d'heures pour les corrections de ce manuscrit.

Nos remerciements vont également aux membres du jurys Mr BENYOUB Nouredine et Mme GHANEMI Fatima Zohra qui nous ont fait l'honneur de juger notre travail.

Et pour finir, nous tenons à remercier vivement nos chers parents pour leur aide, nous espérons qu'ils trouvent en ce travail la récompense de leurs sacrifices continus.

Merci





Dédicace

Je dédie ce travail, qui est le fruit de plusieurs années d'études, qui ont été pleines de réussite, d'amour, de joie et de bonheur à mes chers parents, qui m'ont aidée dans toutes les étapes de ma vie et qui se sont sacrifiés pour mon éducation et pour mon bien-être. Leur soutien et leurs encouragements ont été ma force.

À toute la famille BOUKLI HACENE et la famille BESSAOUD et à tous ceux que j'aime.

Je dédie également ce travail à mes deux chers frères et mes grands-parents.

Sans oublier mon binôme : Ibtissem qui a partagé avec moi les moments difficiles de ce travail et ces années universitaires.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

Je vous dis « Mille Mercis ».



Nihel



Dédicace

Je dédie ce travail

*À ma très chère mère, pour son amour, ses encouragements et sacrifices.
À mon père pour, son soutien, son affection et la confiance qu'il m'accorde.*

*À mon cher frère Abdessamad et mes sœurs Imen et Hidayet.
À toute la famille Mohammedi et la famille Brixi.*

*À tous mes amis et tous qui m'aiment.
Merci pour votre amour et vos encouragements.*

*Sans oublier mon binôme Nihel, pour son soutien, sa patience et sa
compréhension tout au long de ce projet.*

À tous mes professeures, et tous ceux qui me sont chers.

Ibtissem



Résumé :

Le caroubier, également appelé *C. Siliqua*, est un arbre originaire du bassin méditerranéen, connu pour ses fruits appelés caroubes ou grains de caroube. Ces derniers sont utilisés depuis l'Antiquité comme ingrédient, aliment et édulcorant naturel.

L'objectif de ce travail consiste à la valorisation de ce fruit dans l'industrie agroalimentaire pour l'élaboration d'un vinaigre de caroube, suivi par des analyses physico-chimiques. Ce vinaigre est obtenu par une double fermentation alcoolique et acétique : pour la première fermentation on utilise la levure *Saccharomyces Cerevisiae*. Quant à la deuxième fermentation, on utilise acétobacter pour transformer l'alcool en acide acétique. Ce bioproduit peut être utilisé dans les vinaigrettes et les plats à base de légumes grillés.

Les résultats d'analyses physico-chimiques laissent apparaître que le vinaigre de la caroube se caractérise par un pH acide d'environ 3,81, une acidité titrable de 4,2% et une densité de 1,016. Son taux de solides solubles est d'environ 4 °Brix, sa matière sèche est de 2,29%, et un taux de cendres d'environ 3g/l. Cependant sa teneur en protéines est de l'ordre de 2,24%.

Mots clés : Caroubier (*Ceratonia Siliqua*), double fermentation, acétobacter, cervicae, bioproduit.

Abstract :

The carob tree, also known as *C. Siliqua*, is a tree native to the Mediterranean basin, known for its fruits called carobs or carob seeds. These have been used since ancient times as an ingredient, food and natural sweetener.

The aim of this project is to use this fruit in the agri-food industry to produce carob vinegar, which is monitored by physico-chemical analyses. This vinegar is obtained by a double alcoholic and acetic fermentation : *Saccharomyces Cerevisiae* yeast is used for the first fermentation. For the second fermentation, an acetic bacterium is used to transform the alcohol into acetic acid. This bioproduct can be used in vinaigrettes and grilled vegetable dishes.

The results of physico-chemical analyses show that carob vinegar has an acid pH of around 3.81, a titratable acidity of 4.2% and a specific gravity of 1.016. It has a soluble solids content of around 4° Brix, a dry matter content of 2.29% and an ash content of around 3g/l. However, its protein content is around 2.24%.

Key words : Carob tree (*Ceratonia Siliqua*), double fermentation, acétobacter, *Cerevisiae*, bioproduct.

ملخص:

تُعرف شجرة الخروب باسم *C. Siliqua*، وهي شجرة موطنها حوض البحر الأبيض المتوسط، وتشتهر بثمارها المسماة الخروب أو بذور الخروب. لقد تم استخدامها منذ العصور القديمة كمكّون وطعام ومُحلي طبيعي. يتمثل الهدف من هذا العمل في تثمين هذه الفاكهة في صناعة الأغذية لإعداد خل الخروب الذي يتبعه التحليلات الفيزيائية والكيميائية. يتم الحصول على هذا الخل عن طريق تخمير مزدوج كحولي تخمر خلي وكحولي في عملية التخمير الأولى، يتم استخدام الخميرة *Saccharomyces Cerevisiae* بالنسبة للتخمير الثاني، يتم استخدام بكتيريا أسيتيك لتحويل الكحول إلى حمض أسيتيك. يمكن استخدام هذا المنتج الحيوي في تنبيبات السلطة وأطباق الخضار المشوية. تظهر نتائج التحليلات الفيزيائية والكيميائية أن خل الخروب يتميز بدرجة الحموضة تقارب 3.81 والحموضة المعاييرة بالتحلل الكيماوي بنسبة 4.2% وكثافة 1.016. يبلغ محتواها من المواد الصلبة الذائبة حوالي 4 درجات بركس، ومادتها الجافة 2.29%، ومحتوى رماد حوالي 3 غرام / لتر. ومع ذلك، فإن محتواه من البروتين يبلغ حوالي 2.24%.

الكلمات المفتاحية: شجرة الخروب (سيراتونيا سيليقا)، تخمير مزدوج.

Sommaire



Sommaire

Liste des figures.....	11
Liste des tableaux.....	12
Liste des abréviations.....	13
Introduction Générale.....	15

Partie Bibliographique

Chapitre 01 : Généralités sur le caroubier.....	18
1. Introduction.....	19
2. Terminologie et taxonomie.....	20
2.1. Terminologie commune.....	20
2.2. Description botanique du caroubier.....	21
3. Origine et distribution géographique.....	22
3.1. Origine du caroubier.....	22
3.2. Distribution géographique.....	23
3.3. Production mondiale.....	25
4. Écologie du caroubier.....	26
5. Composition chimique de la poudre de caroube.....	27
5.1. Composition chimique brute et valeur calorique.....	27
5.2. Teneur en minéraux.....	28
5.3. Teneur en Vitamines.....	29
5.4. Teneurs en composés phénoliques.....	30
6. Processus de la farine de la caroube et utilisation.....	31
7. L'intérêt médicale.....	33
Chapitre 02 : Généralités sur le vinaigre.....	34
1. Historique.....	35
2. Définition et réglementation.....	36
2.1. Définition.....	36
2.2. Réglementation.....	36
3. Composition du vinaigre.....	38

4. Différents types du vinaigre.....	38
5. Technologie du vinaigre.....	40
6. La fermentation alcoolique.....	40
7. La fermentation acétique.....	41
8. La fermentation spontanée.....	43
9. les utilisations du vinaigre.....	43
10. Les vertus thérapeutiques du vinaigre.....	44

Partie expérimentale

Matériels et Méthodes.....	46
1. Matériel végétal.....	47
2. Méthodologie	48
2.1 Caractérisation géomorphologique de caroube utilisée.....	48
3. Matériel biologique.....	48
3.1 Souche de la fermentation alcoolique	48
3.2 Souches de la fermentation acétique.....	48
4. Protocole expérimentale.....	49
4.1 Processus de fabrication	49
4.2 Choix des paramètres de la fermentation alcoolique.....	50
4.3 Choix des paramètres de la fermentation acétique.....	50
4.4 Mode opératoire.....	52
5. Caractérisation physico-chimique du vinaigre.....	55
5.1 Déterminations du (pH).....	55
5.2 Dosages de l'acidité titrable.....	55
5.3 Détermination du taux de solides solubles (Degré Brix)	56
5.4 Détermination de la matière sèche.....	56
5.5 Détermination des cendres.....	56
5.6 Dosage des protéines.....	56
5.7 Détermination de la densité.....	57

RESULATS ET DISCUSSIONS

CONCLUSION

Liste Des Figures

Figure 01 : Appareils végétatif et reproducteur de caroubier.....	19
Figure 02 : Caroubier.....	21
Figure 03 : Illustration des feuilles de caroubier, de la caroube et de ses graines.....	22
Figure 04 : Centre d'origine et distribution géographique du caroubier dans le monde.....	23
Figure 05 : Carte de la localisation des caroubiers en Algérie	24
Figure 06 : Présentation de la gousse de la caroube, pulpe et graine.....	28
Figure 07 : Poudre de caroube	31
Figure 08 : Produit alimentaire de caroube (cacao, confiture)	32
Figure 09 : Schéma de biosynthèse de l'acide acétique.....	42
Figure 10 : Séparation des composants de caroube.....	47
Figure 11 : Diagramme de fabrication de vinaigre à base de caroube.....	49
Figure 12 : Balance électronique.....	52
Figure 13 : Mélange de la poudre de caroube et l'eau distillé.....	52
Figure 14 : L'ajoute de la levure de bière.....	52
Figure 15 : L'autoclave.....	53
Figure 16 : L'ajoute d'un starter de vinaigre.....	53
Figure 17 : Vinaigre de caroube.....	54

Liste Des Tableaux

Tableau 01 : Classification de caroubier.....	20
Tableau 02 : Tableau comparative de la production de caroube entre l'année 2004, 2008, 2010 et 2011.....	25
Tableau 03 : Surface de la production de caroube en Algérie	26
Tableau 04 : Composition chimique brute et pouvoir calorifique moyen de la Poudre de caroube.....	27
Tableau 05 : Valeurs moyennes de la teneur en minéraux de la poudre de caroube (mg/kg)	28
Tableau 06 : Valeurs moyennes de la teneur en vitamines de la poudre de caroube.....	29
Tableau 07 : Teneur en composés phénoliques de la poudre de caroube (ppm).....	30
Tableau 08 : Les concentrations maximales des contaminants tolérés dans les vinaigres.....	37
Tableau 09 : Description de caroube.....	48
Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques du vinaigre et du témoin.....	59

Liste des abréviations

FAOSTAT : Food et Agriculture Organisation Corporate Statistical Database

C° : Degré Celsius

Cm : Centimètre

Mm : Millimètre

Mg : Milligramme

G: Gramme

Kg: Kilogramme

h: Heure

M.S : Matière sèche

T : Température

% : Pourcentage

µm : Micromètre

µl : Microlitre

nm : Nanomètre

qx ha : Le quintal par hectare (q/ha)

ph : Potentiel hydrogène

Ha : Hectare

av. j-c : Avant jésus-christ

Introduction Générale

Introduction Générale

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) de la famille des Fabacées, est une essence typiquement méditerranéenne largement répartie en Algérie sous forme de peuplements spontanés dans les zones côtières et semi-arides (**Benmahioul, Harche et al. 2011**) et cultivé depuis longtemps pour ses produits dérivés mais aussi pour sa résistance au déficit hydrique (**Biner, Gubbuk et al. 2007**).

Le caroubier est une espèce agro-sylvo-pastorale offrant de nombreux avantages et intérêts socio-économiques et écologiques (**FAOSTAT 2019**). Il est cultivé depuis longtemps, surtout pour ses fruits comestibles et sucrés qui sont riches en calcium, phosphore, potassium, magnésium, et pectine (**Berrougui 2007**). La production annuelle mondiale de cet arbre, principalement méditerranéenne, est estimée à 310 000 tonnes, l'Espagne fournissant la majorité, suivie de l'Italie, du Portugal, du Maroc et de l'Algérie (**FAOSTAT, 2010**).

Le caroubier est considéré en effet, comme l'un des arbres fruitiers et forestiers les plus performants du bassin méditerranéen puisque toutes ses composantes (feuilles, fleurs, fruits, bois, écorces et racines) sont utiles et ont une valeur dans plusieurs domaines. Ainsi, les gousses entières, les graines, la pulpe et la gomme font l'objet d'un commerce important en direction de l'Europe et sont largement utilisées dans l'industrie agro-alimentaire (**Biner, Gubbuk et al. 2007**).

On tire de la caroube deux principaux produits. La farine, obtenue en séchant, torréfiant et moulant les gousses après les avoir débarrassées de leurs graines, est employée surtout en agro-alimentaire et pour la production industrielle d'alcool par fermentation. La gomme, extraite de l'endosperme blanc et translucide de la graine (**Haddarah, Ismail et al. 2013**), est utilisée dans l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique (principalement contre les diarrhées), cinématographique, textile et cosmétique (**Goulas, Stylos et al. 2016**).

La caroube en possédant des propriétés technologiques crucial pourra solutionner plusieurs dilemmes liés à des contraintes économiques et technologiques dans le secteur agro alimentaire. C'est à partir de ceci que l'objectif majeur du présent travail consiste à la valorisation de sous-produits des fruits de l'espèce *Ceratonia siliqua* et ceci par un essai de production d'un vinaigre à base de la caroube.

Le manuscrit de ce mémoire est présenté en trois parties. La partie bibliographique représente deux chapitres dans lesquels nous abordons des généralités sur le caroubier et du vinaigre. La partie expérimentale présentant le matériel utilisé, les méthodes nécessaires pour la production du vinaigre et les différents analyses physico-chimique. Une troisième partie est dédiée à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Partie Bibliographique

CHAPITRE:1

Généralités sur le Caroubier

1. Introduction :

Le caroubier (*Ceratonia siliqua L.*) est une espèce agro-sylvo-pastorale possédant d'énormes intérêts socio-économiques et écologiques. Grâce à ses propriétés d'adaptation poussées aux contraintes hydriques, cet arbre s'installe aisément dans les zones arides et semi-arides. La reproduction biologique de cet arbre est encore inconnue (**Batlle 1997**). A l'état sauvage, le caroubier est étendu en Turquie, Chypre, Syrie, Liban, Sud de Jordanie, Egypte, Arabie, Tunisie et Libye et l'Ouest méditerranéen (**Hillcoat, Lewis et al. 1980**).

La caroube appartient à la famille des légumineuses de l'ordre des Rosales. C'est une espèce sclérodermique, xérophile, thermophile et calcicole, originaire des régions arides et semi-arides de la péninsule méditerranéenne et arabique. C'est des arbres qui peuvent jouer un rôle majeur sur le plan socio-économique et écologique des zones sèches, la désertification est une préoccupation croissante, en particulier dans les bassins versants méditerranéen.

Le caroubier présente un intérêt de plus en plus retissant en raison non seulement de sa rusticité, de son indifférence vis-à-vis de la nature du sol, de son bois de qualité, de sa valeur ornementale et paysagère, mais surtout pour ses graines qui font l'objet de transactions commerciales dont la valeur dépasse de loin celle de la production ligneuse (**Ait Chitt, Belmir et al. 2007**).



Figure 01 : Appareils végétatif et reproducteur de caroubier. (A. Port général de l'arbre ; B. Écorce ; C. Feuille ; D. Fleurs mâle et femelle ; E. Fruits matures « gousse » ; F. Graines. (**Kaderi, Hamouda et al. 2014**).

2. Terminologie et taxonomie :

2.1 Terminologie commune :

L'étymologie scientifique de la plante de caroube, *Ceratonia siliqua* vient du mot grec « Keras », qui signifie petite corne tandis que le nom d'espèce « *siliqua* » indique en latin silique ou coquille, fait référence à la dureté et à la forme de la coquille. L'espèce *Ceratonia siliqua* dans différents pays et langues tire son nom à partir du nom arabe Al kharroub ou kharroub, comme le cas de lalgarrobo ou garrofero en espagnol (Albanell 1990).

Le caroubier n'est pas l'unique espèce qui représente le genre *Ceratonia*. En effet, une seconde espèce a été découverte par (Hillcoat, Lewis et al. 1980) à laquelle on a donné le nom scientifique de *Ceratonia oreothauma* Hillcoat, Lewis et Verdc. Selon ses origines, cette espèce se subdivise en deux sous-espèces différentes : la sous-espèce *oreothauma* native de l'Arabie (Oman) et la sous-espèce *somalensis* originaire du nord de la Somalie (Batlle 1997).

Vu que les graines de pollen de *C. siliqua* sont plus évoluées (tetracolporé) que les graines tricolporées, il a été suggéré que *C. oreothauma* est l'ancêtre sauvage de l'espèce cultivée *C. siliqua* (Hillcoat, Lewis et al. 1980). Selon (Quezel and Santa 1963), la classification botanique de *Ceratonia siliqua* L. est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 01 : Classification de caroubier (Quezel and Santa 1963).

<i>Règne</i>	<i>Plantae</i>
<i>Embranchement</i>	<i>Tracheobionta</i>
<i>Sous-embranchement</i>	<i>Angiospermes</i>
<i>Classe</i>	<i>Magnoliopsida</i>
<i>Sous classe</i>	<i>Rosidae</i>
<i>Ordre</i>	<i>Fabales (Rosales)</i>
<i>Famille</i>	<i>Fabaceae</i>
<i>Sous famille</i>	<i>Caesalpinioïdae</i>
<i>Genre</i>	<i>Ceratonia</i>
<i>Espèce</i>	<i>Ceratonia siliqua L.</i>

2.2 Description botanique du caroubier :

Le caroubier est un arbre ou un arbuste, sa hauteur peut être de 7 à 20 m et sa circonférence à la base du tronc de 2 à 3 m. À écorce lisse, grise elle est jeune et brune, le bois est rugueux à maturité et très dur, de couleur rouge, son âge moyen est 200 ans.



Figure 02 : Caroubier (*Ceratonia siliqua L.*) (Quezel and Santa 1963).

La longueur de ses feuilles peut aller de 10 à 20 cm, persistantes, poilues, alternes et caractérisées par des pétioles ridés. Ils sont 4 à 10 folioles, face dorsale vert brillant et face vert pâle abdomen (Ait Chitt and Belmir , Rejeb, Laffray et al. 1991, Batlle 1997).

Ses feuilles tombent tous les deux ans, en juillet. Cet arbre a un réseau de racines pivotantes, peut-être atteint une profondeur de 18 m (Aafi 1996, Gharnit, El Mtili et al. 2001).

Les fleurs sont vertes, de 6 à 16 mm de long, enroulés et assemblés en vrac pour former des grappes droites et à l'aisselle des feuilles, plus courtes que les feuilles axillaires dans lesquelles elles poussent (**Batlle 1997**) (**figure 03**).



Figure 03 : Illustration des feuilles de caroubier, de la caroube et de ses graines (**Thomé 1885**).

"Caroube" ou "Carouge" c'est un fruit qui ne craque pas avec bords irréguliers, allongés, droits de 10 à 20 cm de long, de 1,5 à 3 cm de large et 1 à 2,5 cm d'épaisseur.

La croûte comporte trois parties : la croûte, la croûte Mésocarpe et les graines, le septum transverse le sépare à l'intérieur contient 4 à 16 graines d'une longueur et d'une largeur de 8 à 10 mm et 7 à 8 mm de long, de couleur verte, puis brun foncé à maturité (**Ait Chitt and Belmir , Rejeb 1995, Batlle 1997**).

3. Origine et distribution géographique :

3.1 Origine du caroubier :

Il existe plusieurs hypothèses importantes sur l'origine desquelles il existe un désaccord entre différents auteurs. Le caroubier (**Vavilov 1951**) établit l'origine du caroubier dans la partie orientale de l'Amérique. La région méditerranéenne (Türkiye, Syrie, Palestine) fait l'objet d'autres recherches archéologiques.

Les restes calcinés d'arbres et de fruits attestent de l'existence de caroubiers dès le néolithique (4000 av. J.-C.) De la méditerranée orientale, début de la domestication. Arbustes (Estrada, Vázquez et al. 2006).

Sa raison d'être réside dans son origine. L'Arabie du Sud est considérée comme thermophile en raison de son climat chaud. Les hauts plateaux yéménites sont une région du pays. (Liphschitz 1987).

3.2 Distribution géographique :

a) Dans le monde :

Selon (Hillcoat, Lewis et al. 1980) les caroubiers poussent en Turquie, à Chypre, en Syrie, au Liban, Avant d'atteindre la Palestine, le sud de la Jordanie, l'Égypte, l'Arabie, la Tunisie et la Libye méditerranée occidentale. Il a été propagé par les Arabes, par les Grecs en Grèce et en Italie le long des côtes nord et sud de l'Afrique et à l'est de l'Espagne, permis plus tard distribuer dans le sud du Portugal et le sud-est de la France. Dans les autres pays au climat méditerranéen notamment aux États-Unis (Arizona, Californie du Sud), au Mexique, en Australie, Afrique du Sud (Estrada, Vázquez et al. 2006).

La répartition géographique des caroubiers dans le monde est représentée sur la (figure 4). Les cercles représentent différentes hypothèses qui existent sur le centre d'origine de *C. siliqua* L, les flèches symbolisent la répartition mondiale des espèces (Djemai 2020).

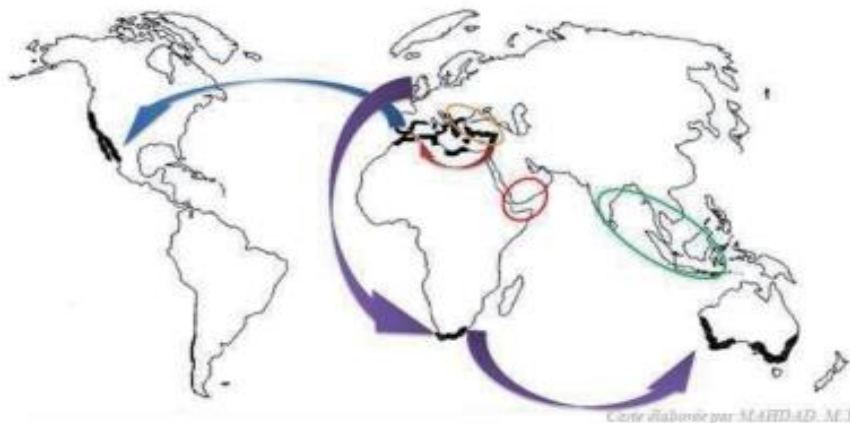


Figure 04 : Centre d'origine et distribution géographique du caroubier dans le monde (Djemai 2020) .

b) En Algérie :

Le caroubier est fréquemment cultivé dans l'Atlas Saharien et il est commun dans le tell (**Quezel and Santa 1963, GAOUAR 2011**). On le trouve à l'état naturel dans les régions semi-arides chaudes, subhumides avec une altitude allant de 100m à 1300m dans les vallons frais qui le protègent des gelées ; avec une température de 5°C jusqu'à 20°C et une pluviométrie de 80 mm à 600 mm/an (**GAOUAR 2011**).

En Algérie on le retrouve essentiellement dans les collines bien ensoleillées des régions littorales ou sub-littorales : Sahel algérois, Dahra, Grete 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, mais n'y porte pas de fruit, et dans la zone de Traras au Nord de Tlemcen (276 ha) (**Zitouni 2010**).



Figure 05 : Carte de la localisation des caroubiers en Algérie ;T: Tlemcen ; R: Relizane; Ti: Tipaza; B: Blida; S:Setif; J:Jijel; A:Annaba (**Kocherane, Krouchi et al. 2019**).

3.3 La production mondiale de la caroube :

Ceratonia siliqua est connue depuis des milliers d'années et est largement cultivée dans tous les pays où le climat est propice à sa croissance.

La superficie totale de production de caroube dans le monde est d'environ 200 000 hectares, en Europe (Espagne, Italie, Portugal et Grèce) environ 148 000 hectares de la surface sont cultivés, ce qui représente environ 74% du monde et environ 70% de la production mondiale (FAOSTAT, 2010).

La production moyenne estimée à 310 000 tonnes de caroube est destinée au marché, principalement en Espagne, Italie, Portugal, Maroc, Grèce, Chypre, Turquie et Algérie. D'autres pays sont également producteurs, mais en moindre quantité, comme l'Australie, l'Afrique du Sud et la Californie. Malgré des chiffres très positifs, la production de caroube a chuté au cours des 50 dernières années. (Tableau 02).

Tableau 02 : Tableau comparative de la production de caroube entre l'année 2004, 2008, 2010 et 2011 (FAOSTAT, 2011).

<i>PAYS</i>	<i>Production en tonnes (2004)</i>	<i>Production en tonnes (2008)</i>	<i>Production en tonnes (2010)</i>	<i>Production en tonnes (2011)</i>
<i>Espagne</i>	<i>67 000</i>	<i>72 000</i>	<i>95 000</i>	<i>75 000</i>
<i>Italie</i>	<i>24 000</i>	<i>31 224</i>	<i>45 000</i>	<i>30 000</i>
<i>Maroc</i>	<i>40 000</i>	<i>25 000</i>	<i>75 000</i>	<i>40 000</i>
<i>Portugal</i>	<i>20 000</i>	<i>23 000</i>	<i>45 000</i>	<i>45 000</i>
<i>Grèce</i>	<i>19 000</i>	<i>15 000</i>	<i>10 000</i>	<i>12 000</i>
<i>Turquie</i>	<i>14 000</i>	<i>12 100</i>	<i>18 000</i>	<i>14 000</i>
<i>Algérie</i>	<i>4600</i>	<i>3 600</i>	<i>18 000</i>	<i>7 000</i>
<i>Tunisie</i>	<i>1000</i>	<i>1 000</i>	<i>5 000</i>	<i>3 500</i>
<i>Monde</i>	<i>182 680</i>	<i>191 167</i>	<i>318 000</i>	<i>229 500</i>

Avec 2 176 tonnes, en 2012, l'Algérie, malgré son vaste territoire et son climat favorable, était encore loin derrière ses voisins le Maroc, l'Italie et l'Espagne. Selon les statistiques de l'organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (**FAO**), en 2000, la superficie cultivée était d'environ 1 210 hectares avec une production de 3 952 tonnes, 12 ans plus tard, la superficie est tombée à 821 hectares et 3 136 tonnes en 2012. (**Tableau 03**).

Tableau 03 : Surface de la production de caroube en Algérie. (**FAOSTAT, 2011**).

<i>Ville</i>	<i>Surface cultivée(ha)</i>	<i>Production n(qx)</i>
<i>Bejaia</i>	<i>654</i>	<i>18417</i>
<i>Tipaza</i>	<i>105</i>	<i>5600</i>
<i>Blida</i>	<i>100</i>	<i>8050</i>
<i>Boumerdes</i>	<i>32</i>	<i>1080</i>
<i>Bouira</i>	<i>22</i>	<i>144</i>
<i>Mila</i>	<i>10</i>	<i>80</i>
<i>Tlemcen</i>	<i>05</i>	<i>100</i>
<i>B.B. Arreridj</i>	<i>04</i>	<i>20</i>
<i>Ain Defla</i>	<i>02</i>	<i>300</i>
<i>Masscara</i>	<i>01</i>	<i>30</i>
<i>Tizi-Ouzou</i>	<i>01</i>	<i>20</i>
<i>Totale</i>	<i>927</i>	<i>33841</i>

4. Écologie du caroubier :

Le caroubier (*Ceratonia siliqua L.*) est une espèce méditerranéenne très plastique, thermophile, très tolérante à la sécheresse (200 mm de précipitations annuelles) mais le froid (au moins 0°C) n'est pas fort. S'adapte à de nombreux types de sols. On le trouve couramment dans les sols pauvres de limons lourds sableux, de roches, de schistes calcaires et de grès avec un pH de 6,2 à 8,6, mais craint les sols acides et aqueux (**Baum 1988, Sbay and Abourouh 2006**).

Une étude de (**Rejeb 1995**) confirme que les caroubiers se comportent comme de vraies espèces tolérantes à la sécheresse en s'adaptant morphologiquement et physiologiquement à la pénurie d'eau.

Les ajustements les plus importants peuvent être résumés comme suit :

- pores d'un seul côté.
- Système racinaire développé.
- d'importants dépôts de cire.
- L'assimilation et les échanges gazeux dépendent des conditions hydriques dominantes.

De par ses aptitudes d'adaptation aux stress du sol et du climat, le caroubier pourrait contribuer au développement des zones défavorisées (**Gharnit, El Mtili et al. 2001**).

5. Composition chimique de la poudre de caroubier :

5.1 Composition chimique brute et valeur calorique :

La poudre de caroube est considérée comme un complément alimentaire dans diverses études. C'est une céréale et on la mangeait pour sa comestibilité et sa délicatesse. Poudre de caroube parmi les meilleures sources de protéines végétales et animales (**Dakia, Wathelet et al. 2007**).

Tableau 04 : Composition chimique brute et pouvoir calorifique moyen de la Poudre de caroube (**Youssef, El-Manfaloty et al. 2013**).

Composition chimique et valeurs Calorique	%
Humidité	5,29
Protéine	6,34
Cendre	3,16
Fibre brute	7,30
Glucides	75,92
Gras brute	1,99
Valeur calorifique Kcal. /100 g.	346,95

La pulpe et les graines sont les deux principaux constituants de la gousse mure du caroubier (**figure 07**) et représentent respectivement 90% et 10% de son poids total (**Bernardo-Gil, Roque et al. 2011**).



Figure 06 : Présentation de la gousse de la caroube, pulpe et graine (**Mulet, Fernández-Salguero et al. 2016**).

5.2 La teneur en minéraux :

Tableau 05 : Valeurs moyennes de la teneur en minéraux de la poudre de caroube (mg/kg) (**Youssef, El-Manfaloty et al. 2013**).

<i>Minéral</i>	<i>Mg/kg</i>
<i>Cu</i>	<i>4.84</i>
<i>Se</i>	<i>9.79</i>
<i>Mn</i>	<i>10.24</i>
<i>Zn</i>	<i>24.71</i>
<i>Fe</i>	<i>381.80</i>
<i>Ca</i>	<i>2123</i>
<i>Na</i>	<i>505.97</i>
<i>P</i>	<i>2255.21</i>
<i>K</i>	<i>8637.64</i>
<i>S</i>	<i>17 577.80</i>

Les données indiquent que la poudre de caroube est considérée comme une riche source de fer, Ca, Na, K, P et S. Les oligo-éléments Cu et Zn agissent comme des cofacteurs enzymatiques. Antioxydant pour protéger le corps des radicaux libres résultant de l'oxygène stress oxydatif (**Bastida, Sánchez-Muniz et al. 2009**).

5.3 La teneur en vitamines :

Les données présentées dans le **tableau 06** représentent les moyennes de contenu en vitamines de la poudre de caroube. Les données montrent que la poudre de caroube est riche en vitamines E, A, C, niacine, B6 et acide folique, et faible en vitamines D, B2 et B12.

Tableau 06 : Valeurs moyennes de la teneur en vitamines de la poudre de caroube (**Youssef, El-Manfaloty et al. 2013**).

<i>Vitamine liposoluble</i>	<i>Unité (µg/100 g)</i>
<i>D</i>	<i>4.9</i>
<i>A</i>	<i>1407</i>
<i>E</i>	<i>5377</i>
<i>Vitamine hydrosoluble</i>	<i>Unité (mg/100 g)</i>
<i>B2</i>	<i>0.38</i>
<i>B12</i>	<i>1.30</i>
<i>B6</i>	<i>23.80</i>
<i>Acide folique</i>	<i>41.97</i>
<i>Niacine</i>	<i>185.68</i>
<i>C</i>	<i>830.08</i>

5.4 Teneur en composés phénoliques :

La teneur en composés phénoliques dans la poudre de caroube est présentée dans le (tableau 07).

Les données ont révélé que les composés phénoliques de la poudre de caroube comprennent 11 composés. Valeurs enregistrées de pyrogallol, catéchol, chlorogénique et Prot catéchine le plus élevé, tandis que la coumarine, l'acide cinnamique, l'acide férulique, l'acide gallique et la vanille a enregistré les valeurs les plus faibles en composés phénoliques.

L'acide chlorogénique et l'acide caféique sont des inhibiteurs antioxydants forment des composés N-nitroso mutagènes et cancérigènes in vitro (Han, Shen et al. 2007). De plus, certains acides phénoliques (acide caféique, acide férulique, acide gallique et proto catéchétique) aide à lutter contre de nombreux types de cancer, y compris le cancer poitrine, poumon et estomac (Kumazawa, Taniguchi et al. 2002).

Tableau 07 : Teneur en composés phénoliques de la poudre de caroube (ppm) (Youssef, El-Manfaloty et al. 2013).

<i>Composés phénoliques</i>	<i>Ppm</i>
<i>Pyrogallol</i>	<i>4970,18</i>
<i>Catéchol</i>	<i>164,67</i>
<i>Chlorogénique</i>	<i>101,09</i>
<i>Proto catéchine</i>	<i>79,47</i>
<i>Caféine</i>	<i>48,23</i>
<i>Catéchine</i>	<i>27,97</i>
<i>Vanillique</i>	<i>13,92</i>
<i>Acide gallique</i>	<i>10,21</i>
<i>Férulique</i>	<i>10,17</i>
<i>Cannelle</i>	<i>7,78</i>
<i>Coumarine</i>	<i>4,49</i>

6. Processus de la farine de la caroube et utilisations :

La récolte a lieu manuellement à partir du mois d'avril jusqu'au mois de septembre en fonction des conditions climatiques de la région.

Le processus d'extraction des graines porte sur différentes étapes :

- Les gousses sèches passent tout d'abord 2 à 3 fois dans la désileuse où elles sont cassées en petits morceaux.
- Le produit est ensuite trié pour séparer les graines des morceaux de la pulpe.
- Les semences une fois séchées au soleil, pour réduire leur teneur en eau jusqu'à 8%, sont conservées dans la chambre froide à une température de 4°C (**Santos, Rodrigues et al. 2005**).

Pour séparer les deux composants principaux : pulpe et graines :

Les caroubes sont écrasées mécaniquement, puis sont débarrassées des graines. Ce premier broyage grossier peut être suivi de la torréfaction et du meulage fin des morceaux de pulpe pour obtenir une poudre qui est commercialisée sous le nom de farine ou poudre de caroube (**Biner, Gubbuk et al. 2007**).



Figure 07 : Poudre de caroube (Biner, Gubbuk et al. 2007).

- **Utilisation :**

Les principales utilisations de la gomme et de la pulpe de caroube sont l'alimentation animale et humaine (**Biner, Gubbuk et al. 2007**). La caroube est utilisée depuis longtemps comme aliment pour le bétail, avec la farine d'orge et d'autres aliments pour les animaux (**Ait Chitt, Belmir et al. 2007**).

La gomme reste le produit le plus important utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour fabriquer un grand nombre d'aliments : soupes, sauces, glaces, tartes, confiserie, tartes, fromage, biscuits, mayonnaise, salade...(**Johnson, Bruun et al. 1988**).

La poudre de gousse de caroube est une substance naturelle qui a le goût et l'apparence du chocolat. C'est pourquoi il est souvent utilisé comme substitut du cacao. L'avantage d'utiliser la caroube est que le chocolat est sans stimulant car il ne contient ni caféine ni théobromine (**Bengoechea, Romero et al. 2008**).



Figure 08 : Produit alimentaire de caroube (cacao, confiture) (**Bengoechea, Romero et al. 2008**).

La farine de caroube est traditionnellement utilisée comme additif protéique dans l'alimentation animale et humaine en raison de sa teneur équilibrée en acides aminés (**Feillet and Roulland 1998**).

7. Intérêt médical :

Toutes les parties de l'arbre (*Ceratonia siliqua*) sont utiles et exploitées pour leur abondance et leur grande valeur ajoutée dans plusieurs domaines. Les feuilles sont un fourrage commun et ont des propriétés médicinales. Par ailleurs, l'écorce et les feuilles ont été utilisées en médecine traditionnelle comme laxatif, diurétique, anti-diarrhéique, et pour le traitement de la gastro-entérite (**Hsouna, Saoudi et al. 2011, El Bouzdoudi, Saïdi et al. 2017**). Ces extraits de feuilles possèdent de nombreuses propriétés médicinales : cytotoxiques et antibactériennes (**Kivçak, MERT et al. 2002, Meziani, Oomah et al. 2015, Meziou–Chebouti, Merabet et al. 2015**), chimiques antioxydantes (**Custódio, Escapa et al. 2011, Rtibi, Jabri et al. 2016**), inhibiteur de la prolifération des cellules tumorales (**Corsi, Avallone et al. 2002, Custódio, Escapa et al. 2011**).

(**Corsi, Avallone et al. 2002, Custódio, Escapa et al. 2011**) ont démontré l'extraordinaire capacité des extraits de feuilles et de gousses à inhiber la prolifération des cellules tumorales. L'extrait de feuille de caroube a une activité hépato protectrice (**Hsouna, Saoudi et al. 2011**) a constaté que l'extrait de feuille de caroube présentait certaines améliorations contre les dommages oxydatifs induits par le carbone causé par le tétrachlorure (CCl₄) dans les tissus de rat.

Les feuilles de (*Ceratonia siliqua*) ont de puissants effets anticancéreux (**Ghenemi fatima zohra, 2021**), et antioxydants et peuvent exercer des effets anti-inflammatoires en inhibant l'activité et l'expression des neutrophiles MPO, limitant ainsi leurs effets toxiques (**Rtibi, Jabri et al. 2016**).

Les graines sont également utilisées dans les aliments diététiques humains (**Dakia, Wathelet et al. 2007**) ou comme ingrédient potentiel dans les aliments à base de céréales destinés aux personnes atteintes de la maladie cœliaque.

La pulpe contient également une excellente source de fibres bioactives, qui est utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour ses effets bénéfiques sur la glycémie, le cholestérol (**Goulas, Stylos et al. 2016**).

CHAPITRE:11

Généralités sur le vinaigre

1. Historique :

Le vinaigre était connu de la plupart des civilisations anciennes. Il est utilisé comme épice, comme conservateur ou dilué avec de l'eau comme boisson. C'est une maladie du vin, aussi ancienne que l'usage du vin datant de plus de 10 000 ans. Les Babyloniens l'ont datée de 5000 av. du vin de palme (**Bourgeois and Larpent 1996**).

La production de vinaigre a une longue histoire dans le monde qui a évolué au fil des années des siècles d'art et d'ingéniosité dans un processus de fermentation contrôlée aujourd'hui. Appartenir à de nombreux manuscrits médiévaux (date 13-15ème siècle) avec des potions liées à l'alchimie, ou des recettes rapportent le commerce et la pratique de la fabrication du vinaigre.

En Europe, jusqu'à la première moitié du XVIe siècle, le vinaigre était principalement fabriqué à partir de vin (comme source d'éthanol) dans les ménages. Vers 1600, mauvaises vendanges et conditions climatiques refroidisseur a entraîné le passage à une infusion de vinaigre de miel, de cidre et principalement de la bière ; également le processus de production du ménage à l'usine de vinaigre réelle, généralement situés dans les villes. C'est la situation commerciale établie jusqu'au XIXe siècle, mais ensuite, cela a radicalement changé, en raison du développement de la science et de la technologie.

L'invention de la colonne de distillation continue et la disponibilité de bonnes matières premières marché (sucre de betterave, mélasse, pommes de terre, maïs...) Pour la production d'alcool. Les distilleries de levure, de genévrier et de spiritueux produisent également du vinaigre de vin. Le célèbres holletais (Clusius, Boerhaave), français (Pasteur, Lavoisier) et allemete (Kutzing, Liebig), (**Chen and Gullo 2015**) . Pasteur a montré pour la première fois en 1868 que l'acide acétique était dérivé de l'oxydation microbienne de l'éthanol et lui a donné le nom de Mycoderma aceti (**Boukhiar 2009**).

Les scientifiques ont percé les secrets de la fermentation du vinaigre. Le processus de vinaigre basé d'alcool de cette fermentation est maintenant dans le monde entier appliqué.

2. Définition et réglementation :

2.1 Définitions :

Le vinaigre, étymologiquement alcool et acide, est un type de vin rendu acide par la croissance de bactéries acétiques ; par extension on entend par vinaigre tout produit issu de la fermentation acétique d'une boisson ou d'un diluant alcoolique (**Bourgeois and Larpent 1996**).

Selon (**FAO, 1987**), le vinaigre est un liquide propre à la consommation humaine; fabriqués à partir de matières premières appropriées d'origine agricole, contenues dans composant de l'amidon et/ou du sucre, il contient une certaine quantité d'acide acétique obtenu par double fermentation, alcool et acétique (**Tesfaye, Morales et al. 2002**).

2.2 Réglementation :

Selon le Journal officiel de la République Algérienne :

- La teneur en acide total exprimée en acide acétique dans le vinaigre de vin est spécifiée à un minimum de 50 grammes par litre. Cette teneur est d'au moins 50 grammes/litre pour les autres types de vinaigre.
- La teneur totale en acide du vinaigre ne doit pas dépasser la quantité pouvant être obtenue par fermentation biologique.
- La teneur en alcool résiduel volumique du vinaigre est limitée à :
1% pour le vinaigre de vin.
0,5 % pour les autres vinaigres.
- La teneur minimale en extrait sec soluble hors sucres et sels ajoutés est fixée à 1,3 g pour 1000 ml pour l'acide acétique 1 % pour le vinaigre de vin et à 2 g pour 1000 ml pour l'acide acétique 1 % pour le vinaigre de vin de fruits.

- La concentration maximale de contaminants tolérables dans le vinaigre est déterminée comme suit.

Tableau 08 : Les concentrations maximales des contaminants tolérés dans les vinaigres (Journal Officiel de la République Algérienne 29-Mars 1998. "Arrêté sur le vinaigre". Vol 18 N° 17.)

<i>Contaminants</i>	<i>Concentration (mg/ l).</i>
<i>As</i>	<i>1</i>
<i>Pb</i>	<i>1</i>
<i>Cu +Zn</i>	<i>10</i>
<i>Fe</i>	<i>10</i>

Selon (le Journal Officiel français du 31 décembre 1988) :

- La dénomination « vinaigre » est réservée aux produits obtenus exclusivement par double fermentation biologique, alcool et acide acétique, aliments et boissons d'origine agricole ou leurs dilutions.
- Le vin, le cidre et le vin de poire utilisés pour faire du vinaigre peuvent être des acides volatils.
- La teneur minimale en acide acétique est de 6 grammes d'acide acétique pour 100 ml. Toutefois, cette teneur minimale en acide acétique est de 5 grammes d'acide acétique pour 100 ml pour le cidre, l'hydromel, les jus fermentés et les fruits autres que le vinaigre de raisin et pour les mélanges de ces vinaigres.
- La teneur acétique des vinaigres, exprimée en degrés d'acide acétique, est égale à leur acidité totale exprimée en grammes d'acide acétique pour 100 ml de vinaigre mesurée à +20°C.
- Le vinaigre peut être ajouté : arôme naturel en quantité nécessaire pour créer une saveur caractéristique, ou sucre, sel, miel et substances aromatiques telles que plantes aromatiques, épices, jus de fruits.

3. Composition du vinaigre :

Le composant principal du vinaigre est l'acide acétique, les composés secondaires tels que l'acide tartrique, l'acide succinique et les substances azotées, proviennent des matières premières utilisées, des nutriments ajoutés au milieu réactionnel et l'eau de dilution (**Ebner and Follman 1983**).

Le critère pour distinguer les vinaigres est le degré d'extraction sans sucre, sorbitol, acétoïne, acide lactique, acide tartrique ou lactose (**Matheis, Bourgeois et al. 1995**).

- Le vinaigre de vin contient l'acide L-tartrique.
- Le vinaigre de pomme l'acide L-malique.
- Le vinaigre de petit lait (lactosérum) l'acide D- et L- lactique.
- Le vinaigre de citron l'acide citrique.

Toutefois, il est inestimable de renforcer l'ensemble des originaux composés au lycée du progrès d'acétification (efficacité de fermentation) ou alternatif de l'entremise chez des composants chez eux : L'acétaldéhyde contribue à la flaveur du vinaigre (**Boughnou 1988**).

Ces polymères sont dotées d'une science minimum personnalité qui à écho l'objet de différents recherches (**Xu, Tao et al. 2007**).

4. Différents types du vinaigre :

Le type de vinaigre prédominant aux États-Unis est le vinaigre blanc ou distillé. Généralement décrit en termes de force du grain, le grain ayant dix fois l'acidité.

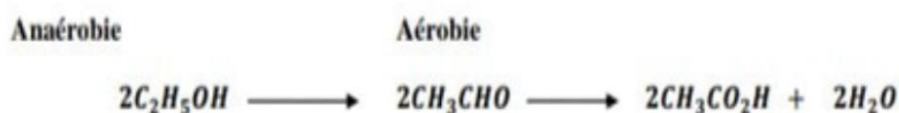
Les prix varient considérablement d'un pays à l'autre, Certains des vinaigres les plus populaires et leurs fonctionnalités sont listées ci-dessous (**Bhat, Akhtar et al. 2014**).

- Vinaigre de mélasse : ce vinaigre est préparé à partir de sirop de sucre ou de mélasse. Il est utilisé à partir des sous-produits de l'industrie sucrière, mais pas couramment utilisé (**Raspor and Goranovič 2008**).
- Le vinaigre balsamique : est brun avec un goût sucré. C'est fait à partir de raisins terbbino blancs et vieillis dans différents fûts en bois. Certains types de vinaigre balsamique raffiné a plus de 100 ans (**Bhat, Akhtar et al. 2014**).
- Vinaigre de riz : le vinaigre de riz est obtenu après l'hydrolyse de l'amidon de riz et fermentation alcoolique (**Divies 1989**).
- Alcool ou vinaigre blanc : produit en grande quantité, utilisé comme matière première tout d'abord, l'alcool pur est dilué avec du vinaigre d'alcool préalablement dénaturé. Le vinaigre est principalement utilisé dans l'industrie des épices (**Bourgeois and Larpent 1996**).
- Le vinaigre de vin : est un produit constitué d'une solution aqueuse saturée de vinaigre de vin en acide acétique et résulte de la fermentation acétique spontanée ou forcée du vin. Selon la couleur, le vinaigre de vin est un vinaigre blanchâtre, jaunâtre ou rouge, le vin dont il est issu (**Bhat, Akhtar et al. 2014**).
- Le vinaigre de canne à sucre : est fabriqué à partir de la fermentation de canne à sucre, il est très délicieux. Doux, riche et sucré. Le plus couramment utilisé dans la cuisine philippine (**Bhat, Akhtar et al. 2014**).
- Le vinaigre de noix de cacao : a une faible acidité, un goût de moisi et un arrière-goût unique, il est utilisé dans de nombreux plats thaïlandais (**Bhat, Akhtar et al. 2014**).
- Le vinaigre de glucose : Il est obtenu par acidification d'un liquide alcoolique issu de la fermentation d'une solution commerciale de glucose, ce vinaigre a une acidité de 42 à 60,5 (**Benaoun 2007**).
- Le vinaigre de betterave : est obtenu en ajoutant du jus de betterave au processus d'acétification. Il est généralement mélangé avec une quantité égale de vinaigre de d'alcool (**Calvet 1912**).
- Vinaigre de Petit lait : Fabriqué à partir de lactosérum enrichi en sucre dans la quantité requise Procurez-vous du vinaigre acide ordinaire. C'est un liquide d'un goût agréable (**Beneddine and Bentadj 2009**).

5. Technologie du vinaigre :

Technique de production de vinaigre basée sur la double fermentation combinaison : anaérobie et aérobie. Ce procédé de bioconversion utilise des bactéries acétiques et des levures naturellement présent dans les jus de fruits. Ceux-ci conduisent à la production d'éthanol transformé en acide acétique.

C'est un processus où deux réactions biotechnologiques ont lieu en même temps, bien que les exigences des organismes cellulaires unifiés impliqués diffèrent en termes de problème d'oxygène (**Bourgeois and Larpent 1996**). La réaction se déroule selon l'équation suivante :



6. La fermentation alcoolique :

Ce processus biologique convertit les sucres, par interférence microbienne, en éthanol et en CO₂. C'est la transformation biologique du jus de fruit ou de toute solution sucrée en vin par des moyens physiques, biochimiques et biologie complexe (**Canilha, Chandel et al. 2012**).

Au cours de cette fermentation alcoolique, des micro-organismes, principalement des levures, produisent des enzymes qui catalysent l'hydrolyse des sucres (glucose et fructose) à l'éthanol et au dioxyde de carbone (**Kim, Mahoney et al. 2006, Nehme 2008**), là-dedans environ 30 à 35 % des glucides (sources de carbone) sont convertis pour produire biomasse cellulaire et 50 % ont été convertis en éthanol. Le reste de la route est utilisé pour produire de l'énergie et maintenir les cellules (**Shafaghat, Najafpour et al. 2010**).

La quantité d'éthanol produite varie selon les espèces, chaque espèce de levure nécessite conditions particulières et présentant des caractéristiques différentes. Cependant, *Saccharomyces cerevisiae* est la levure la plus utilisée en raison de son haut rendement et résistance aux conditions de fabrication et surtout grâce à sa haute résistance aux variations et conditions défavorables (**Hector, Mertens et al. 2011**).

7. La fermentation acétique :

La fermentation acétique est un type de fermentation dans lequel l'éthanol de la fermentation alcoolique est oxydé en acide acétique par des bactéries appartenant à la famille *Acetobacteraceae*, comme *Acetobacter aceti* (**Tesfaye, Morales et al. 2002**). Ce processus est aérobie, l'oxydation nécessite de l'oxygène de l'air pour avoir lieu, donc communément appelée fermentation oxydative (**Mas, Torija et al. 2014**).

A partir de 1865, sur la base des recherches de Pasteur, la bactérie du vinaigre se développe dans le vin non bouché. Les petites mouches qui sont fortement attirées par le vin placé à l'air libre et qu'on appelle mouches du vinaigre (drosophiles) véhiculent les bactéries *Acetobacter sp.*, qui utilisent pour leur croissance l'énergie libérée par l'oxydation et forment alors une couche à la surface appelée la mère du vinaigre (**Gullo and Giudici 2008**).

La croissance des bactéries acétiques exige un pH bas entre 3 et 4 et des concentrations élevées d'éthanol (10% - 15%). Elles peuvent croître en utilisant l'ammoniac inorganique comme seule source d'azote et n'ont pas de besoins connus en acides aminés essentiels. Cependant, parmi les acides aminés, l'acide glutamique, la glutamine, la proline et l'histidine ont un effet stimulant, tandis que d'autres sont des inhibiteurs, comme la valine pour *Gluconobacter oxydans* et la thréonine l'homoserine pour *Acetobacter aceti* (**Gullo and Giudici 2008**).

La production d'acide acétique peut se produire dans des conditions anaérobies, à obtenir une croissance plus élevée et diminuer les coûts énergétiques discutables pour le processus anaérobie. En effet, les déchets cellulosiques peuvent être hydrolysés en glucose par la cellulase produite par des bactéries anaérobies. Le glucose peut ensuite être converti en acide acétique par *Clostridium thermoaceticum* qui \ en Fed-batch produit 35 g/l. Coûts énergétiques discutables pour l'approche anaérobie (**Larpent-Gourgaud and Sanglier 1992**) (**Figure 09**).

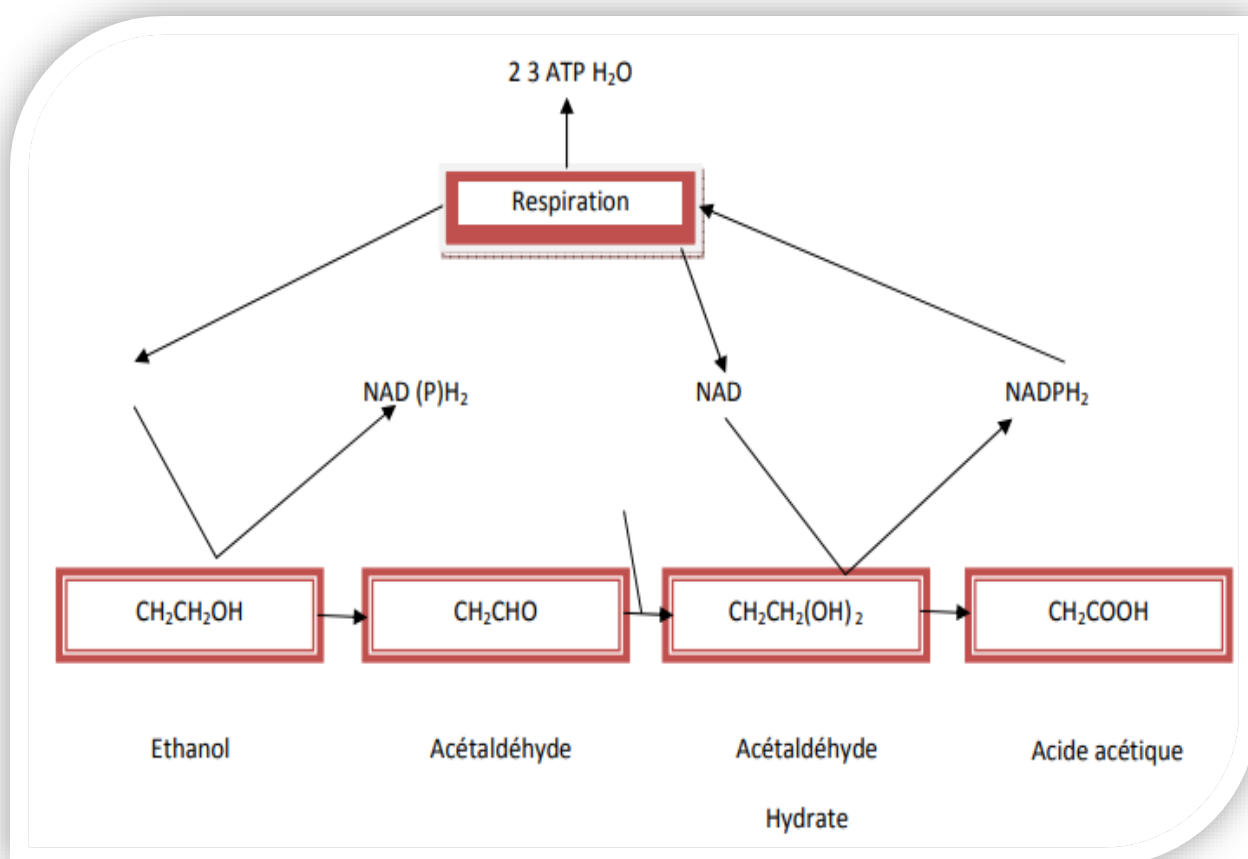


Figure 09 : Schéma de biosynthèse de l'acide acétique (**Larpent-Gourgaud and Sanglier 1992**)

8. La fermentation spontanée :

Les matières organiques brutes contiennent une flore unique qui conduit au lancement de fermentation spontanée (**Guiraud 1998**).

Pour que celle-ci soit efficace, il faut que :

- Paramètres du milieu. Ils peuvent devenir défavorables pour cette flore et inversement pour la flore originelle du type recherché est abondante et dans de bonnes conditions physiologiques.
- Les propriétés physico-chimiques et nutritionnelles des aliments doivent être favorables à un bon usage croissance du micro-organisme désiré.
- Ce type de pratique se retrouve dans la vinification, la fabrication du fromage, la vinaigrerie (**Guiraud 1998**).

Au cours de l'évolution spontanée, c'est la flore la plus performante et la mieux adaptée et développée en premier. Cette évolution entraîne généralement des changements de autre qui puis prend le relais et ainsi de suite (**Guiraud 1998**).

9. Les utilisations de vinaigre :

(**Isham, Mokhtar et al. 2019**) Dans l'industrie alimentaire, le vinaigre est principalement utilisé comme un acidulent, un agent aromatisant et un agent de conservation, mais il a aussi de nombreuses utilisations culinaires du vinaigre :

- Production de moutarde, mayonnaise, sauces...
- Conservation des viandes, poissons, légumes, fruits de saison, gâteaux, épices car il prévient l'oxydation des fruits et légumes.
- Utilisé en médecine traditionnelle pour traiter divers maux et infections tels que : maux de tête et maux de gorge, constipation, pellicules, toux, piqûres d'insectes, brûlures, etc.
- Soulage les maux d'estomac.
- Bon pour la rate et étanche la soif.
- Peut prévenir les tumeurs et aide à la digestion.
- Améliore l'appétit.

En usage domestique, le vinaigre est considéré comme un conservateur et sert à nettoyer les sols, les vitres et les miroirs. Il est souvent utilisé comme anti-mousse, anti-moustique, déodorant, détartrant, comme pour fixer la couleur des vêtements, etc.... (**Beneddine and Bentadj 2009**).

10. Les vertus thérapeutiques de vinaigre :

- **Effet antibactérien :**

Le vinaigre a des propriétés antimicrobiennes, ce qui le rend utile pour de nombreuses utilisations. Par exemple, la transformation post-récolte, qui est l'un des processus les plus importants de la chaîne de production pour garantir la qualité du produit.

Diverses études ont rapporté que le vinaigre peut être utilisé pour contrôler les agents pathogènes dans les fruits et légumes frais.

- **Effet antidiabétique :**

Le traitement au vinaigre a amélioré la sensibilité à l'insuline chez 19 % des personnes atteintes de diabète de type 2 et 34 % des personnes atteintes de prédiabète. Des études récentes sur des animaux et des humains ont montré que le vinaigre peut être utilisé pour traiter le diabète.

- **Effet anti-obésité :**

La consommation de vinaigre réduit l'effet d'un repas sur la glycémie par une sensation de satiété, réduisant ainsi la taille totale du repas (**Budak, Aykin et al. 2014**).

Partie Expérimentale

Matériels et Méthodes

1. Matériel végétal :

La production d'acide acétique par voie fermentaire (fermentation alcoolique et acétique) est effectuée utilisant une variété de caroube, provenant de la région nord-ouest de l'Algérie (Tlemcen). Elles sont courbées, coriaces, épaisses et indéhiscents. Les graines de caroube sont brunes, de forme ovoïde aplatie, biconvexes et très dures, sa couleur initialement verte, elles deviennent brun foncé au stade de maturité.

La caroube est une petite graine à la texture et saveur proches de celle du cacao est utilisée depuis l'antiquité pour ses propriétés médicinales.

Le choix de cette variété se justifie par sa disponibilité, son abondance et sa faible valeur marchée, et sa très grande richesse en fibre. L'échantillon représentatif est récupéré chez les marchés de caroube de la wilaya de Tlemcen.

Les gousses de caroube ont été d'abord séchées au soleil, concassés pour séparer la pulpe et les graines. La pulpe est broyée à l'aide d'un broyeur électrique, tamisé avec des tamis de différents calibres pour obtenir une poudre très fine conservée dans des bocaux en verres et gardée dans un endroit sec.



Figure 10 : Séparation des composants de caroube (Originale, 2023).

2. Méthodologie :

2.1 Caractérisation géomorphologique de caroube utilisée :

Les principales caractéristiques géomorphologiques de variétés des caroube analysées sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 09 : Description de caroube.

<i>Distribution géographique</i>	<i>Fréquente à Tlemcen, Mascara, Béjaia, Tipaza, Blida, Boumerdés, Bouira, Mila, Ain Defla, Tizi-ouzou</i>
<i>Date de maturité</i>	<i>Juillet - août</i>
<i>Forme</i>	<i>Ovoïde aplatie, biconvexes et très dures</i>
<i>Taille</i>	<i>Environ 0.7cm et sa hauteur atteint 15m lorsqu'il est adulte</i>
<i>Poids</i>	<i>Entre 185 et 205 mg</i>
<i>Couleur</i>	<i>Brun-rouge foncé et un peu violacé du fruit lorsqu'il est sec</i>
<i>Goût</i>	<i>Caramélisé et délicatement sucré rappelle celui du chocolat au lait</i>

3. Matériel biologique :

3.1 Souche de fermentation alcoolique :

La levure sélectionnée pour la réalisation de la fermentation alcoolique est *Saccharomyces cerevisiae* présente dans le commerce sous forme de levure de bière lyophilisée.

3.2 Souche de fermentation acétique :

Le micro-organisme sélectionné pour effectuer la fermentation acétique, est une bactérie productrice d'acide acétique appartenant à l'espèce *Acétobacter* sp ; présente dans un starter de vinaigre.

4. Protocol expérimentale :

4.1 Processus de fabrication :

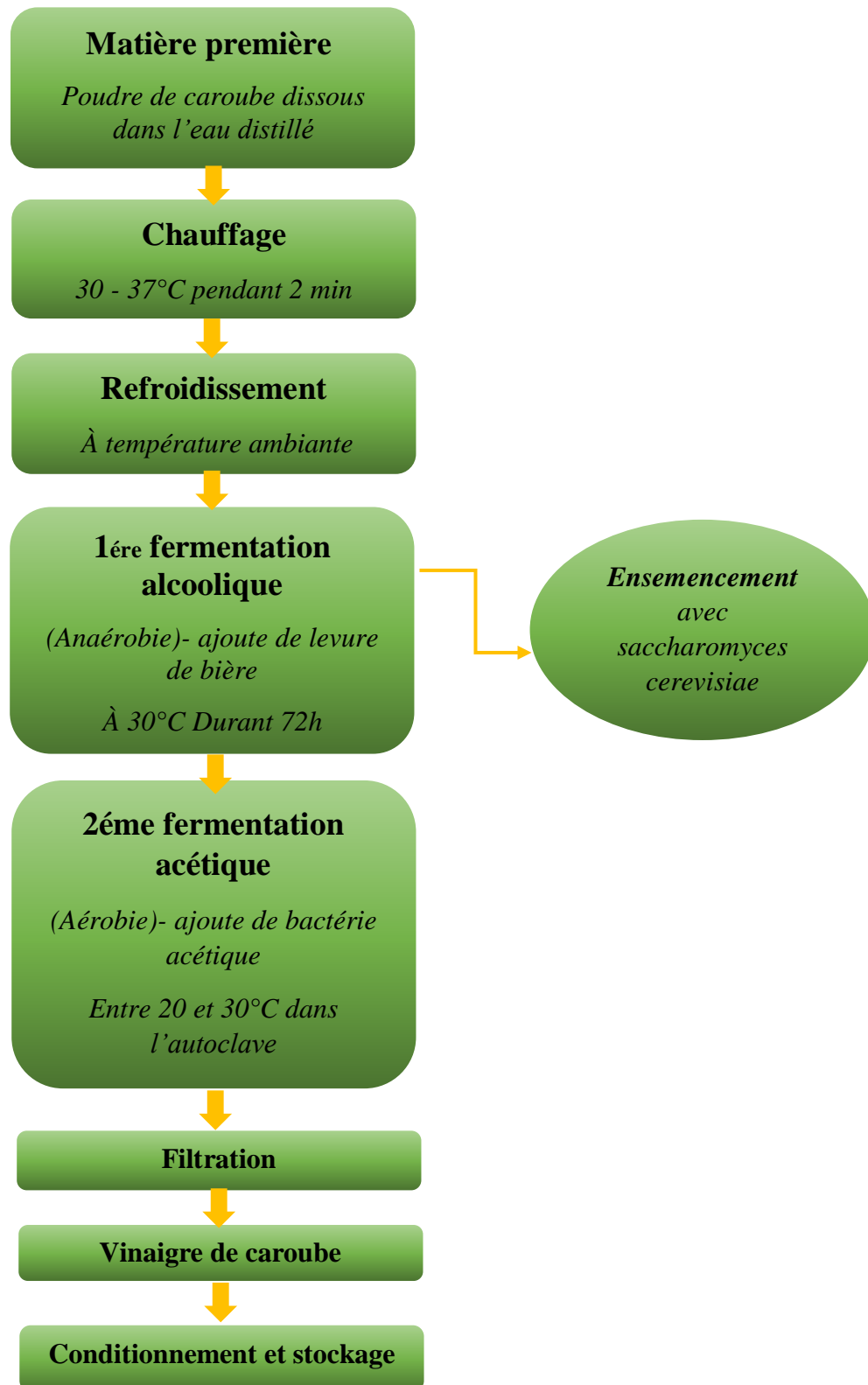


Figure 11 : Diagramme de fabrication de vinaigre à base de caroube.

4.2 Choix des paramètres de la fermentation alcoolique :

- **Choix de la température :**

Selon (**Charoenchai, Fleet et al. 1998**) la température agit de façon directe sur la croissance des micro-organismes.

Plusieurs études ont rapporté que les températures au tour de 30°C donnent les meilleurs taux de production d'alcool par *Saccharomyces cerevisiae* optimales de production d'alcool (**Nwaga, Omoloko et al. 2009, Liu, Takada et al. 2010, Mounir, Belgrire et al. 2016**), tandis que (**Alio 2020**) a trouvé que l'intervalle de température situé entre 20 et 35°C permet d'avoir le taux d'alcool le plus élevé.

En utilisant la levure de bière et en se reposant sur ces résultats, l'intervalle de variation de la température, dans la présente étude, est compris entre 25 jusqu'à 30°C.

- **Choix du pH :**

L'intervalle de variation du pH, dans la présente étude, est compris entre 4 jusqu'à 6 avec un optimum de 5, et ceci en se basant sur les données bibliographiques (**Roukas 1993, Nwaga, Omoloko et al. 2009, Ercan, Irfan et al. 2013, Germec, Turhan et al. 2015, Mounir, Belgrire et al. 2016**).

- **Le temps d'incubation :**

Le temps d'incubation est fixé par rapport aux travaux de (**Velázquez, Longo et al. 1991**) qui ont obtenues des taux de production d'alcool les plus élevées après 72 heures de fermentation, avec un optimale de productivité à 36 heures.

4.3 Choix des paramètres de la fermentation acétique :

- **Choix de température :**

Selon (**Wei, Hill et al. 1999**) la croissance des bactéries acétiques est nulle en dessous de 8 °C et au-delà de 35 °C.

Les résultats de **(De Ory, Romero et al. 1998)** et de **(Sievers and Swings 2015)** rapportent que la température optimale de la croissance des Acétobacter est de l'ordre de 30 °C.

Selon **(Zahoor, Siddique et al. 2006)**, la souche Acétobacter aceti peut se développer à des températures entre 28 °C et 34 °C.

En se référant sur ces résultats, l'intervalle de variation de la température, dans la présente étude, est compris entre 25 jusqu'à 35°C avec un optimum de 30 °C.

- **Choix de pH :**

La bactérie acétique s'adapte à un milieu acide et ne se développent pas à des valeurs de pH supérieure à 6.8 **(Menzel and Gottschalk 1985)**.

L'optimal de croissance des espèces Acétobacter est entre des valeurs de pH qui oscillent de 5.4 à 6 **(Embuscadom and Miller 1994)**, de même pour **(Sievers and Swings 2015)** qui rapportent un optimale de croissance compris entre des pH de 4,0 à 6,0.

En se référant sur ces résultats, l'intervalle de variation du pH, dans la présente étude, est compris entre 3 jusqu'à 5 avec un optimum de 4.

- **Le temps de l'incubation :**

L'incubation a été réaliser à 30°C pendant 72 heures dans un endroit sombre.

4.4 Mode opératoire :

Voici les étapes pour la fabrication du vinaigre de caroube avec ces ingrédients :

- Commencer par dissoudre 25g de poudre de caroube dans 250 ml d'eau tiède, mélanger bien jusqu'à ce que la poudre soit complètement dissoute, pour obtenir un mélange homogène, laisser refroidir à température ambiante.



Figure 12 : Balance électronique (Originale, 2023).



Figure 13 : Mélange de la poudre de caroube Et l'eau distillé (Originale, 2023).

- Ajouter ensuite environ 2,5g de levure de bière dans le mélange de caroube et mélanger bien.



Figure 14 : L'ajoute de la levure de bière (Originale, 2023).

- Verser le mélange dans un récipient en verre stérile. Et laisser-le dans un endroit sombre à 30°C pendant 72 heures.



Figure 15 : L'autoclave (Originale, 2023).

- Ajouter une petite quantité de vinaigre ou d'un starter de vinaigre (contenant de la bactérie acétique) pour aider le processus de fermentation.



Figure 16 : L'ajoute d'un starter de vinaigre (Originale, 2023).

- Couvrir le récipient avec un linge propre et laisser le reposer dans un endroit sombre et chaud (entre 20 et 30°C dans l'autoclave) pendant environ 72 heures. Remuer le mélange de temps en temps pour bien aérer la préparation.
- Après environ 27 heures, on doit commencer à voir des bulles se former à la surface du mélange, indiquant que la fermentation à commencer.
- Gouter le mélange pour évaluer le niveau d'acidité.
- Filtrer le vinaigre de caroube à l'aide d'un tamis et conserver-le dans une bouteille en verre stérilisée à température ambiante.

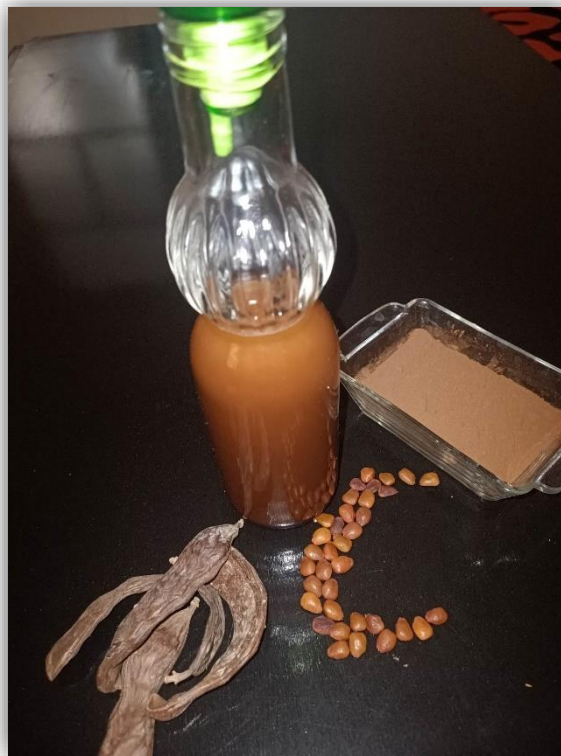


Figure 17 : Vinaigre de caroube (Originale, 2023).

5. Caractérisation physico-chimique du vinaigre :

Afin d'étudier les caractéristiques du produit obtenu et l'efficacité du procédé de fabrication à travers lequel il est issu, notre vinaigre de caroube est analysé dans les mêmes conditions qu'un vinaigre témoin de marque Noor (cristal). Ce dernier est un vinaigre de commerce.

5.1 Détermination du pH :

La détermination du pH, elle est importante dans le contrôle de la fermentation microbienne. Sa variation, renseigne sur l'activité métabolique de la microflore présente. La détermination du pH s'effectue dans nos conditions par une lecture directe à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné du type METTLER TOLEDO.

- **Principe :**

Le principe consiste à introduire l'électrode du pH-mètre dans un bécher de 50ml contenant l'échantillon à analyser.

5.2 Dosage de l'acidité titrable :

L'acidité totale titrable d'un vinaigre calculé en acide acétique est dosée par titrimétrie avec une base forte comme la soude à 0,1N en présence de phénophtaléine comme indicateur. La concentration en acide est exprimée en gramme par litre (g/L).

- **Principe :**

Le test d'acidité titrable de cet examen de laboratoire est l'un des nombreux types de tests chimiques dans lesquels un composant est titré avec une solution standard de force connue à un point indicateur. À partir du volume et de la concentration de la solution étalon employée dans le titrage, ainsi que de la taille de l'échantillon, on peut calculer la concentration du composant dans l'échantillon.

Le dosage de l'acidité titrable est une méthode volumétrique qui emploie une solution standard d'hydroxyde de sodium qui réagit avec les acides organiques de l'échantillon, titrant jusqu'à un point final de phénolphtaléine ou de pH.

La normalité de la solution d'hydroxyde de sodium, le volume utilisé et le volume de l'échantillon à tester sont employés pour calculer l'acidité titrable, en l'exprimant en termes d'acide prédominant présent dans l'échantillon.

Dans cet examen de laboratoire, l'acide standard, le phtalate acide de potassium, est utilisé pour établir la normalité exacte de l'hydroxyde de sodium standard qui est ensuite utilisé pour établir l'acidité titrable des produits alimentaires (**Nielsen 2010**).

5.3 Détermination du taux de solides solubles (Degré Brix) :

Le terme Brix exprime le pourcentage (poids /poids) de saccharose dans une solution pure. La valeur lue par réfractomètre de type (ATAGO), nous donne le pourcentage des sucres dans le produit.

- **Principe :**

Le degré Brix (%) exprime le pourcentage de la concentration des solides solubles contenus dans un échantillon (solution aqueuse).

5.4 Détermination de la matière sèche :

La matière sèche des produits est déterminée par évaporation de leur humidité sans provoquer la volatilisation des substances constitutives du produit. Elle est obtenue par dessiccation à l'étuve BINDER à 105 °C jusqu'à obtention d'un poids constant après une série de pesées successives (**Hidalgo Albornoz 2012**).

5.5 Détermination des cendres :

Les cendres totales sont déterminées par incinération. Un étuvage à 105 °C pendant 24 heures des échantillons, est suivi par une calcination au four à moufle HERAUS (1 heure à 550 °C environ).

5.6 Dosage des protéines :

La teneur en azote total du vinaigre est déterminée par la méthode de Kjeldahl (**Sage, Daufin et al. 2006**).

5.7 Détermination de la densité :

La densité renseigne sur l'état des produits par la mise en œuvre du taux de matière solide et de la viscosité. Elle est donc d'une importance considérable dans la mesure où elle nous renseigne sur l'aptitude des microorganismes vis-à-vis de l'état physique du milieu. Elle est mesurée par lecture directe à l'aide d'un densimètre (**Motsara and Roy 2005**).

Résultats et Discussion

Il est à signaler qu'il n'existe pas de travaux scientifiques dans la littérature à propos du vinaigre de la caroube ; la comparaison de nos résultats pour les deux formulations de vinaigre, celui de caroube et le vinaigre témoin, est faite par rapport à d'autres vinaigres.

La composition de notre vinaigre élaboré comparé à un témoin (vinaigre commercial) est consignée dans le **tableau 10**.

Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques du vinaigre et du témoin.

<i>Paramètres</i>	<i>Vinaigre de caroube</i>	<i>Témoin</i>
<i>Ph</i>	3,81	2,43
<i>L'acidité (%)</i>	4,2	7,18
<i>TSS (*Brix)</i>	4	3
<i>Matière sèche (%)</i>	2,29	2,37
<i>Cendre (g/l)</i>	3	5,2
<i>Protéines (%)</i>	2,24	2,06
<i>Densité</i>	1,016	1,151

- **Le ph :**

Le ph est l'estimation de la quantité d'acides organiques contenus dans les vinaigres et est également le résultat du métabolisme des micro-organismes acidophiles présents dans ce produit (Kara, Assouguem et al. 2021). Le pH optimal pour la croissance des bactéries acétiques est de pH 5,5 à pH 6,3. Cependant, plusieurs études ont montré que les bactéries de l'acide acétique peuvent encore survivent à pH 3,0, et certaines souches ont été isolées à partir de milieux aérés avec un pH aussi bas comme 2.0 (Raspor and Goranovič 2008).

Au regard du **tableau 10** nous observons que le pH du vinaigre de la caroube est égal à (3,81), ce qui signifie qu'il est moins acide que le vinaigre témoin (2,43). Ces valeurs sont confirmées par le degré d'acidité qui est égale à 4,2% dans le vinaigre de la caroube et 7,18% dans le vinaigre témoin. Ceci peut être justifié en partie par le fait que les deux vinaigres sont issus de deux matières premières et processus différents.

Selon les normes turques et américaines, l'acidité des vinaigres doit être au moins 4 % (**Anon, 2016, FDA, 1995**). Dans la réglementation algérienne, cette teneur est d'au moins 50 grammes/litre pour les vinaigres. Nos résultats ont montré que l'acidité du vinaigre de la caroube était très proche de la réglementation standard.

Dans une étude réalisée par (**Bakir, Devecioglu et al. 2017**), le pH et l'acidité totale des différents vinaigres de fruits variaient de 2,8 à 3,9 et 0,7 à 6,6 % d'acide acétique. D'autres études réalisées sur des échantillons de vinaigre traditionnel et industriels ont mentionné des valeurs de pH et d'acidité totale qui variaient de 2,63 à 3,90 et de 0,32 à 7,20 % d'acide acétique, respectivement, et la grande majorité (80%) des échantillons de vinaigre traditionnel (raisin, pomme, artichaut, grenade et pomme-citron) n'était pas conforme aux normes (**Ozturk, Caliskan et al. 2015**).

- **Le taux de solides solubles :**

Ce dernier indique le pourcentage de teneur en solides solubles dans un échantillon aqueux. Dans notre étude, le taux de solides solubles du vinaigre de la caroube est de 4°Brix, contre 3°Brix dans le vinaigre témoin. Dans certaines études, la valeur Brix a été rapportée entre 1,02 et 20,80 dans les vinaigres de fruits (**Budak 2015**). Le taux de solides solubles est en effet une caractéristique qui change avec selon le type de vinaigre.

- **Le taux de matière sèche :**

Notre étude a noté des teneurs en matière sèche, de 2,29% pour le vinaigre de la caroube et de 2,37% pour le vinaigre témoin. Cette teneur varie entre $55,5 \pm 1,6$ à $66,7 \pm 4,5$ % pour le vinaigre traditionnel balsamique (**Masino, Chinnici et al. 2008**). Des teneurs de 6,59, 10,0 et 11,26 %, sont notées pour le vinaigre traditionnel de dattes des variétés Harchaya, H'Chef Deglet Nour et Hamraya respectivement (**Ould el hadj, 2001**). D'une manière générale les taux de matière sèche dans les différentes solutions de vinaigre sont très importants malgré la filtration.

- **La teneur en cendres :**

Les compositions minérales en relation avec la matière sèche, s'avèrent aussi importantes dans les deux échantillons étudiés. Les valeurs vont de 3g/l pour le vinaigre de la caroube, et 5,2g/l pour le vinaigre témoin. Les résultats du vinaigre de caroube sont proches à ceux donnés par (Clavet 1992), à savoir : 01,80 à 03,60 g/l pour le vin blanc. Le vinaigre de coupage, vin et alcool présentent des taux de cendres compris entre 0,36 à 3,30 g/l. Le vinaigre d'alcool en contient entre 0,16 g/l à 0,65 g/l. Mais celle de cidre et de malt ont respectivement 2,65 g/l et 2,96 g/l. Le vinaigre du petit lait renferme 3,3 g/l de cendres. Cet écart serait certainement dû à la composition minérale de la matière première.

- **La densité :**

Il est remarqué dans le **tableau 10** que la densité est de 1,016 pour le vinaigre de la caroube et 1,151 pour le vinaigre témoin. Les résultats du vinaigre de caroube sont proches à ceux cités par (Divies 1989), avec 1,08 à 1,02 pour le vinaigre de vin et 1,01 pour le vinaigre de cidre. Cette forte densité des solutions étudiées peut provenir de la richesse des vinaigres étudiés en matières colloïdales en suspension.

- **Le taux de protéines :**

Les vinaigres étant des produits pauvres en protéines. La présence des protéines dans le vinaigre permet de l'enrichir et d'augmenter sa valeur nutritionnelle. Cependant, la forte acidité et la présence de tanins peuvent conduire à une coagulation et surtout une dénaturation d'une partie des protéines. La teneur en protéine de notre vinaigre (2,24%), proche à celle du vinaigre témoin (2,06%).

Conclusion Générale



Conclusion générale

En Algérie, le caroubier reste très négligé et n'a pas encore eu la place qu'il mérite dans les programmes de reboisement et ce, malgré les différentes études et résultats qui ont montré que cette espèce est très intéressante. Les utilisations de *Ceratonia Siliqua* sont nombreuses dans plusieurs domaines : agroalimentaire, médical, cosmétique et animal.

En effets, la caroube est un fruit qui constitue la matière première pour l'élaboration d'un bon nombre de produit alimentaire, parmi lesquels, le vinaigre, car il est devenu aujourd'hui, un basique des cuisines du monde qui permet d'assaisonner mais aussi de créer des recettes toujours plus originales, les vinaigres ont divers bienfaits nutritionnels et médicaux, ce qui en fait un ingrédient polyvalent et bénéfique pour la santé.

Notre étude est basée sur l'essai de fabrication d'un vinaigre à base de caroube à partir d'une double fermentation alcoolique et acétique en présence de la levure *Saccharomyces Cerevisiae* pour la première fermentation et pour la seconde fermentation, l'éthanol se transforme en acide acétique en utilisant une bactérie acétique. Le vinaigre obtenu a subi une série d'analyses physico-chimiques pour s'assurer de sa qualité et de son hygiène pour la consommation humaine.

La production du vinaigre de caroube à faible valeur marchande en Algérie, notamment dans la région méditerranéenne, par rapport à d'autres types de vinaigres, a ses propres avantages et peut être apprécié par certains consommateurs pour son goût unique et ses bienfaits pour la santé.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

1. Aafi, A. (1996). "Note technique sur le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.)." Centre Nationale de la Recherche Forestière. Rabat (Maroc). 10p.
2. Ait Chitt, M., et al. (2007). "Production de plants sélectionnés et greffés de caroubier." Bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA MAPM/DERD 153: 1-4.
3. Ait Chitt, M. and M. Belmir "et Lazrak A., 2007." Production des plantes sélectionnées et greffées du caroubier.
4. Albanell, E. (1990). "Caracterización morfológica, composición química y valor nutritivo de distintas variedades de garrofa (*Ceratonia siliqua* L.) cultivadas en España." Universidad autónoma de Barcelona. Barcelona, España. 142p.
5. Alio, M. A. (2020). Production de bioéthanol à partir d'une biomasse lignocellulosique multi-ressources locale par prétraitement Organosolv et hydrolyse enzymatique, Université Clermont Auvergne [2017-2020].
6. Bakir, S., et al. (2017). "Investigating the antioxidant and antimicrobial activities of different vinegars." European Food Research and Technology 243: 2083-2094.
7. Bastida, S., et al. (2009). "Antioxidant activity of Carob fruit extracts in cooked pork meat systems during chilled and frozen storage." Food Chemistry 116(3): 748-754.
8. Batlle, I. (1997). Carob tree: *Ceratonia siliqua* L.-Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 17, Bioversity International.
9. Baum, N. (1988). "Arbres et arbustes de l'Egypte ancienne."
10. Benaoun, N. (2007). "Recherche et identification des maladies traitées par le vinaigre traditionnel de dattes à El-Oued." Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme d'étude supérieure en biologie option: microbiologie. Universitekasdimerbah-ouarglaAlgérie: 59.
11. Beneddine, D. and S. Bentadj (2009). "Recherche des substances toxiques dans le vinaigre traditionnel de datte." Mémoire de licence en Biochimie non publier, Université de Kasdi Merbeh, Ouargla.
12. Bengoechea, C., et al. (2008). "Composition and structure of carob (*Ceratonia siliqua* L.) germ proteins." Food Chemistry 107(2): 675-683.

13. Benmahioul, B., et al. (2011). "Le caroubier, une espèce méditerranéenne à usages multiples." *Forêt méditerranéenne* 32(1): 51-58.
14. Bernardo-Gil, M. G., et al. (2011). "Supercritical extraction of carob kibbles (*Ceratonia siliqua* L.)." *The Journal of Supercritical Fluids* 59: 36-42.
15. Berrougui, H. (2007). "Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.), une richesse nationale aux vertus médicinales." *Maghreb Canada Express* 5(9): 38.
16. Bhat, S. V., et al. (2014). "An overview on the biological production of vinegar." *International journal of fermented foods* 3(2): 139-155.
17. Biner, B., et al. (2007). "Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua* L.) in Turkey." *Food chemistry* 100(4): 1453-1455.
18. Boughnou, N. (1988). "Essai de production de vinaigre à partir de déchets de dattes."
19. Boukhiar, A. (2009). *Analyse du processus traditionnel d'obtention du vinaigre de dattes tel qu'appliqué au sud algérien: essai d'optimisation.*
20. Bourgeois, C. and T. Larpent (1996). "Aliment fermentés et fermentation alimentaire." *Microbiologie alimentaire* 2: 2.
21. Budak, N. (2015). "Total antioxidant activity and phenolic contents with advanced analytical techniques in the mulberry vinegar formation process." *Fruit Science*.
22. Budak, N. H., et al. (2014). "Functional properties of vinegar." *Journal of food science* 79(5): R757-R764.
23. Calvet, L. (1912). *Alcool méthylique, vinaigres: acides acétiques industriels, acides acétiques dénaturés, acétates, acétone*, Librairie Polytechnique C. Béranger.
24. Canilha, L., et al. (2012). "Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: an overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation." *Journal of Biomedicine and Biotechnology* 2012.
25. Charoenchai, C., et al. (1998). "Effects of temperature, pH, and sugar concentration on the growth rates and cell biomass of wine yeasts." *American Journal of Enology and Viticulture* 49(3): 283-288.

26. Chen, F. and M. Gullo (2015). "4th international conference on acetic acid bacteria-vinegar and other products (AAB 2015)." *Acetic Acid Bacteria* 4(s1).
27. Corsi, L., et al. (2002). "Antiproliferative effects of *Ceratonia siliqua* L. on mouse hepatocellular carcinoma cell line." *Fitoterapia* 73(7-8): 674-684.
28. Custódio, L., et al. (2011). "Phytochemical profile, antioxidant and cytotoxic activities of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) germ flour extracts." *Plant foods for human nutrition* 66: 78-84.
29. Dakia, P. A., et al. (2007). "Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ." *Food chemistry* 102(4): 1368-1374.
30. De Ory, I., et al. (1998). "Modelling the kinetics of growth of *Acetobacter aceti* in discontinuous culture: influence of the temperature of operation." *Applied Microbiology and Biotechnology* 49: 189-193.
31. Divies, C. (1989). "Le vinaigre Microbiologie alimentaire." *Les fermentations alimentaires*. ED. Tec et doc. Lavoisier 2: 121-136.
32. Djemai, K. (2020). Effet d'un extrait de pulpe de caroube sur la croissance de *Bifidobacterium animalis* ssp *lactis* dans un lait fermenté, Université Mouloud Mammeri.
33. Ebner, H. and H. Follman (1983). *Acetic Acid Biotechnology*. Vol. 3, The Avi Publishing Company, Inc., Westport, CT.
34. El Bouzdoudi, B., et al. (2017). "Mineral composition of mature carob (*Ceratonia siliqua* L.) Pod: A Study." *International Journal of Food Science and Nutrition Engineering* 7(4): 91-103.
35. Embuscadam, M. J. and J. Miller (1994). "Factors affecting the production of *Acetobacter xylinum*." *Food Hydrocolloids* 8(5): 407-418.
36. Ercan, Y., et al. (2013). "Optimization of ethanol production from carob pod extract using immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells in a stirred tank bioreactor." *Bioresource technology* 135: 365-371.
37. Estrada, C., et al. (2006). "Dry fruit growing. The carob tree."
38. Feillet, P. and T. M. Roulland (1998). "Caroubin: a gluten-like protein isolated from carob bean germ." *Cereal Chemistry* 75(4): 488-492.

39. GAOUAR, N. (2011). "Etude de la valeur nutritive de la caroube de différentes variétés Algériennes."
40. Germec, M., et al. (2015). "Ethanol production via repeated-batch fermentation from carob pod extract by using *Saccharomyces cerevisiae* in biofilm reactor." *Fuel* 161: 304-311.
41. Gharnit, N., et al. (2001). "Social characterization and exploitation of carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) from Mokrisset and Bab Taza (NW of Morocco)." *Sci. Lett* 3(2): 1-10.
42. Goulas, V., et al. (2016). "Functional components of carob fruit: Linking the chemical and biological space." *International journal of molecular sciences* 17(11): 1875.
43. Guiraud, J.-P. (1998). *Microbiologie alimentaire*, Dunod.
44. Gullo, M. and P. Giudici (2008). "Acetic acid bacteria in traditional balsamic vinegar: phenotypic traits relevant for starter cultures selection." *International journal of food microbiology* 125(1): 46-53.
45. Haddarah, A., et al. (2013). "Morphological and chemical variability of Lebanese carob varieties." *European scientific journal* 9(18): 353.
46. Han, X., et al. (2007). "Dietary polyphenols and their biological significance." *International journal of molecular sciences* 8(9): 950-988.
47. Hector, R. E., et al. (2011). "*Saccharomyces cerevisiae* engineered for xylose metabolism requires gluconeogenesis and the oxidative branch of the pentose phosphate pathway for aerobic xylose assimilation." *Yeast* 28(9): 645-660.
48. Hidalgo Albornoz, C. E. (2012). *Microbiological analysis and control of the fruit vinegar production process*, Universitat Rovira i Virgili.
49. Hillcoat, D., et al. (1980). "A new species of *Ceratonia* (Leguminosae-Caesalpinioideae) from Arabia and the Somali Republic." *Kew Bulletin*: 261-271.
50. Hsouna, A. B., et al. (2011). "Characterization of bioactive compounds and ameliorative effects of *Ceratonia siliqua* leaf extract against CCl₄ induced hepatic oxidative damage and renal failure in rats." *Food and chemical toxicology* 49(12): 3183-3191.
51. Isham, N. K. M., et al. (2019). "The development of an alternative fermentation model system for vinegar production." *LWT* 100: 322-327.

52. Johnson, S., et al. (1988). Application of LBC in food and pet food systems. Proceedings of the II International Carob Symposium (P. Fito and A. Mulet, eds.). Valencia, Spain.
53. Kaderi, M., et al. (2014). "Notes ethnobotanique et phytopharmacologique."
54. Kara, M., et al. (2021). "The Impact of Apple Variety and the Production Methods on the Antibacterial Activity of Vinegar Samples." *Molecules* 26(18): 5437.
55. Kim, J., et al. (2006). "Applied Microbiol." *Biotechnol* 70: 735-739.
56. Kivçak, B., et al. (2002). "Antimicrobial and cytotoxic activities of *Ceratonia siliqua* L. extracts." *Turkish Journal of Biology* 26(4): 197-200.
57. Kocherane, R., et al. (2019). "Genetic resources of carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) in Algeria: insight from pod and seed morphology." *AgroBiologia* 9(2): 1581-1600.
58. Kumazawa, S., et al. (2002). "Antioxidant activity of polyphenols in carob pods." *Journal of agricultural and food chemistry* 50(2): 373-377.
59. Larpent-Gourgaud, M. and J.-J. Sanglier (1992). *Biotechnologies: principes et méthodes*, Doin éditeurs.
60. Liphshitz, N. (1987). "Ceratoniasiliqua in Israel: an ancient element or a newcomer?" *Israel Journal of Botany* 36(4): 191-197.
61. Liu, J., et al. (2010). "Microwave-assisted pretreatment of recalcitrant softwood in aqueous glycerol." *Bioresource technology* 101(23): 9355-9360.
62. Mas, A., et al. (2014). "Acetic acid bacteria and the production and quality of wine vinegar." *The Scientific World Journal* 2014.
63. Masino, F., et al. (2008). "A study on relationships among chemical, physical, and qualitative assessment in traditional balsamic vinegar." *Food chemistry* 106(1): 90-95.
64. Matheis, W., et al. (1995). "Vinaigre de fermentation." MSDA (manuel suisse des denrées alimentaires). Midolo et al.
65. Menzel, U. and G. Gottschalk (1985). "The internal pH of *Acetobacterium wieringae* and *Acetobacter aceti* during growth and production of acetic acid." *Archives of microbiology* 143: 47-51.

66. Meziari, S., et al. (2015). "Antibacterial activity of carob (*Ceratonia siliqua* L.) extracts against phytopathogenic bacteria *Pectobacterium atrosepticum*." *Microbial pathogenesis* 78: 95-102.
67. Meziou–Chebouti, N., et al. (2015). Chemical composition and antibacterial activity of *Ceratonia siliqua* L. growing in Boumerdes (Algeria). *Proceedings of the International Conference on Biology and Biomedical Engineering (BBE 2015)*. Vienna, Austria.
68. Motsara, M. and N. Roy (2005). "Guide to laboratory establishment for plant nutrient analysis." *FAO, Rome, Italie, 219p.*
69. Mounir, M., et al. (2016). "Maîtrise de la fermentation alcoolique sous stress éthanolique, thermique et osmotique de la souche *Saccharomyces cerevisiae* YSDN1 en vue de la préparation du vinaigre de fruits." *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires* 4(2).
70. Mulet, A., et al. (2016). "Mechanistic modeling to address process analysis: Kibbles of carob (*Ceratonia siliqua*, L.) pod extraction." *Journal of Food Engineering* 176: 71-76.
71. Nehme, N. (2008). *Etude des interactions entre Saccharomyces cerevisiae et Oenococcus oeni: impact sur la réalisation de la fermentation malolactique en cultures séquentielles et mixtes.*
72. Nielsen, S. (2010). "Food analysis (food science texts series)." *Springer Science+ Business Media, LLC.*
73. Nwaga, D., et al. (2009). "Optimisation de la production d'éthanol par les techniques d'hydrolyse de l'amidon de manioc et la fermentation de la levure de bière (*Saccharomyces cerevisiae*)." *Journal of the Cameroon Academy of Sciences* 8(1): 3-10.
74. Ozturk, I., et al. (2015). "Antioxidant, antimicrobial, mineral, volatile, physicochemical and microbiological characteristics of traditional home-made Turkish vinegars." *LWT-Food Science and Technology* 63(1): 144-151.
75. Quezel, P. and S. Santa (1963). *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales.*
76. Raspor, P. and D. Goranovič (2008). "Biotechnological applications of acetic acid bacteria." *Critical reviews in biotechnology* 28(2): 101-124.

77. Rejeb, M., et al. (1991). "Physiologie du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) en Tunisie." *Physiologie des arbres et arbustes en zones arides et semi-arides*, Group d'Etude de l'Arbre, Paris, France. P: 417-426.
78. Rejeb, M. N. (1995). "Le caroubier en Tunisie: Situations et perspectives d'amélioration." *Quel avenir pour l'amélioration des plantes*: 79-85.
79. Roukas, T. (1993). "Ethanol production from carob pods by *Saccharomyces cerevisiae*." *Food biotechnology* 7(2): 159-176.
80. Rtibi, K., et al. (2016). "Ceratonia siliqua leaves exert a strong ROS-scavenging effect in human neutrophils, inhibit myeloperoxidase in vitro and protect against intestinal fluid and electrolytes secretion in rats." *RSC advances* 6(70): 65483-65493.
81. Sage, M., et al. (2006). "Denitrification potential and rates of complex carbon source from dairy effluents in activated sludge system." *Water Research* 40(14): 2747-2755.
82. Santos, M., et al. (2005). "Production of dextran and fructose from carob pod extract and cheese whey by *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B512 (f)." *Biochemical Engineering Journal* 25(1): 1-6.
83. Sbay, H. and M. Abourouh (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: 1-9.
84. Shafaghat, H., et al. (2010). "Optimizacija rasta *saccharomyces cerevisiae* (ptcc 24860) na pretretiranoj melasi za proizvodnju etanola primenom metode odzivne površine: The application of the response surface methodology." *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 16(2): 199-206.
85. Sievers, M. and J. Swings (2015). "Acetobacter." *Bergey's manual of systematics of Archaea and Bacteria*: 1-7.
86. Tesfaye, W., et al. (2002). "Wine vinegar: technology, authenticity and quality evaluation." *Trends in food science & technology* 13(1): 12-21.
87. Thomé, O. W. (1885). "Flora von Deutschland." Österreich und der Schweiz.
88. Vavilov, N. I. (1951). *The origin, variation, immunity and breeding of cultivated plants*, LWW.
89. Velázquez, J., et al. (1991). "Improvement of the alcoholic fermentation of grape juice with mixed cultures of *Saccharomyces cerevisiae* wild strains. Negative effect of

Kloeckera apiculata." World Journal of Microbiology and Biotechnology 7(4): 485-489.

90. Wei, V. Q., et al. (1999). "Bioremediation of contaminated air using an external-loop airlift bioreactor." The Canadian Journal of Chemical Engineering 77(5): 955-962.

91. Xu, Q., et al. (2007). "Antioxidant activity of vinegar melanoidins." Food Chemistry 102(3): 841-849.

92. Youssef, M. K. E., et al. (2013). "Assessment of proximate chemical composition, nutritional status, fatty acid composition and phenolic compounds of carob (*Ceratonia siliqua* L.)." Food and Public Health 3(6): 304-308.

93. Zahoor, T., et al. (2006). "Isolation and characterization of vinegar culture (*Acetobacter aceti*) from indigenous sources." British Food Journal 108(6): 429-439.

94. Zitouni, A. (2010). "Monographie et perspectives d'avenir du caroubier (*Ceratonia siliqua*) en Algerie." Th. Ing. Agrn, INA, El-Harrach: 201.

Résumé

Le caroubier, également appelé *C. Siliqua*, est un arbre originaire du bassin méditerranéen, connu pour ses fruits appelés caroubes ou grains de caroube. Ces derniers sont utilisés depuis l'Antiquité comme ingrédient, aliment et édulcorant naturel.

L'objectif de ce travail consiste à la valorisation de ce fruit dans l'industrie agroalimentaire pour l'élaboration d'un vinaigre de caroube, suivi par des analyses physico-chimiques. Ce vinaigre est obtenu par une double fermentation alcoolique et acétique : pour la première fermentation on utilise la levure *Saccharomyces Cerevisiae*. Quant à la deuxième fermentation, une bactérie acétique est utilisée pour transformer l'alcool en acide acétique. Ce bioproduit peut être utilisé dans les vinaigrettes et les plats à base de légumes grillés.

Les résultats d'analyses physico-chimiques laissent apparaître que le vinaigre de la caroube se caractérise par un pH acide d'environ 3,81, une acidité titrable de 4,2% et une densité de 1,016. Son taux de solides solubles est d'environ 4 °Brix, sa matière sèche est de 2,29%, et un taux de cendres d'environ 3g/l. Cependant sa teneur en protéines est de l'ordre de 2,24%.

Mots clés : Caroubier (*Ceratonia Siliqua*), double fermentation, acétobacter, *Cerevisiae*, bioproduit.

Abstract

The carob tree, also known as *C. Siliqua*, is a tree native to the Mediterranean basin, known for its fruits called carobs or carob seeds. These have been used since ancient times as an ingredient, food and natural sweetener.

The aim of this project is to use this fruit in the agri-food industry to produce carob vinegar, which is monitored by physico-chemical analyses. This vinegar is obtained by a double alcoholic and acetic fermentation : *Saccharomyces Cerevisiae* yeast is used for the first fermentation. For the second fermentation, an acetic bacterium is used to transform the alcohol into acetic acid. This bioproduct can be used in vinaigrettes and grilled vegetable dishes.

The results of physico-chemical analyses show that carob vinegar has an acid pH of around 3.81, a titratable acidity of 4.2% and a specific gravity of 1.016. It has a soluble solids content of around 4° Brix, a dry matter content of 2.29% and an ash content of around 3g/l. However, its protein content is around 2.24%.

Key words : Carob tree (*Ceratonia Siliqua*), double fermentation, acétobacter, *Cerevisiae*, bioproduct.

ملخص

تُعرف شجرة الخروب باسم *C. Siliqua*، وهي شجرة موطنها حوض البحر الأبيض المتوسط، وتشتهر بثمارها المسماة الخروب أو بذور الخروب. لقد تم استخدامها منذ العصور القديمة كمكون وطعام ومُحلي طبيعي يتمثل الهدف من هذا العمل في تمييز هذه الفاكهة في صناعة الأغذية لإعداد خل الخروب الذي يتبعه التحليلات الفيزيائية والكيميائية. يتم الحصول على هذا الخل عن طريق تخمير مزدوج كحولي تخمر خلي وكحولي في عملية التخمير الأولى، يتم استخدام الخميرة *Saccharomyces Cerevisiae* بالنسبة للتخمير الثاني، يتم استخدام بكتيريا أسيتيك لتحويل الكحول إلى حمض أسيتيك. يمكن استخدام هذا المنتج الحيوي في تتبيلات السلطة وأطباق الخضار المشوية. تظهر نتائج التحليلات الفيزيائية والكيميائية أن خل الخروب يتميز بدرجة الحموضة تقارب 3.81 والحموضة المعاييرة بالتحلل الكيماوي بنسبة 4.2% وكثافة 1.016. يبلغ محتواها من المواد الصلبة الذائبة حوالي 4 درجات بركنس، ومادتها الجافة 2.29%، ومحتوى رماد حوالي 3 غرام / لتر. ومع ذلك، فإن محتواه من البروتين يبلغ حوالي 2.24%.

الكلمات المفتاحية: شجرة الخروب (سيراتونيا سيليقا)، تخمير مزدوج.