

Etude des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles du sirop de caroube

Study of the physico-chemical and functional properties of carob syrup

Leila Tounsi, Héra Kechaou et Nabil Kechaou

Groupe de Recherche en Génie des Procédés Agroalimentaires, Laboratoire de Recherche en Mécanique des Fluides Appliquée - Génie des Procédés-Environnement, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Université de Sfax, BP 1173, 3038 Sfax, Tunisie.

Article info

Histoire :

Reçu le 15 Mai 2021

Accepté le 25 Juin 2021

Mot Clés : sirop de caroube, °Brix, composition nutritionnelle, capacité émulsifiante.

* Auteur correspondant

leila.tounsi.enis@gmail.com

Résumé

Le caroubier présente plusieurs intérêts pour toutes ses composantes, surtout pour ses fruits (gousses de caroube ou caroube). Plusieurs recherches scientifiques ont démontré que le fruit de caroube est riche en éléments nutritifs et composés phytochimiques. Ce qui explique son utilisation comme matière première pour la fabrication de divers produits, notamment le sirop de caroube. Certaines études ont été menées sur les caractéristiques physico-chimiques de ce produit, mais à notre connaissance, il n'y a pas encore des études scientifiques concernant ses propriétés fonctionnelles et son utilisation potentielle en industrie alimentaire. Donc, ce travail montre bien que le sirop de caroube possède des propriétés fonctionnelles intéressantes. Il présente une capacité émulsifiante (~80-87 %) comparable à celle de la lécithine de soja (~100 %), un émulsifiant largement utilisé dans les formulations alimentaires. Ce résultat révèle que le sirop de caroube peut être utilisé comme un émulsifiant alimentaire naturel pour la formation et la stabilité des émulsions.

Article info

Article history:

Received 15 Mai 2021

Accepted 25 June 2021

Keywords: Carob syrup, °Brix, nutritional composition, emulsifying capacity.



Copyright©2021 JOASD

* Corresponding author

leila.tounsi.enis@gmail.com

Conflict of Interest: The authors declare no conflict of interest

Abstract

The carob tree has several advantages for all its components, especially for its fruits (carob pods). Several scientific studies have shown that the carob fruit is rich in nutrients and phytochemicals, which explains its use as a raw material for the manufacturing of various products, including carob syrup. Some studies have been carried out on the physicochemical characteristics of this product, but to our knowledge, there are no scientific studies yet regarding its functional properties and its potential use in the food industry. So, this work clearly shows that carob syrup has interesting functional properties. It exhibits an emulsifying capacity (~ 80-87%) comparable to that of soy lecithin (~ 100%), an emulsifier widely used in food formulations. This result reveals that carob syrup can be used as a natural food emulsifier for the formation and stability of emulsions.

1. INTRODUCTION

Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) est un arbre typique du bassin méditerranéen, notamment la Tunisie où il se développe naturellement tout au long des côtes. Récemment, cet arbre est

introduit dans les oasis tunisiennes puisqu'il résiste à la sécheresse et peut supporter les conditions climatiques semi-arides. Le fruit de caroube, appelé aussi les gousses de caroube, est

largement exploité en industrie alimentaire, dans certains pays orientaux et occidentaux, pour la production des produits alimentaires utilisés en tant que des aliments, ingrédients ou additifs (Rejeb 1995; Tounsi et Kechaou 2017). Par exemples, le sirop de caroube est consommé comme un aliment énergétique grâce à sa composition nutritionnelle riche en sucres (Tetik et al. 2011), la poudre de caroube peut servir comme un ingrédient substituant le cacao grâce à sa qualité sensorielle et l'absence de caféine (Ayaz et al. 2009) et la gomme de caroube est utilisée comme additif grâce à ses propriétés fonctionnelles (Dakia et al. 2008).

Le sirop de caroube en particulier et les sirops de fruits en général sont des produits de confiserie traditionnels connus dans certains pays méditerranéens comme 'pekmez' en Turquie, 'debès' en Liban et 'rob' en Tunisie (Tounsi et Kechaou 2017). Ils sont produits par concentration du jus de fruits jusqu'au 65-80 °Brix sans l'ajout du sucre ou des additifs alimentaires (Toker et al. 2013). Le procédé de concentration est un traitement thermique qui provoque les réactions de brunissement non-enzymatiques pendant l'étape de fabrication des sirops de fruits. Ces réactions, notamment caramélisation (décomposition des sucres) et réaction de Maillard (réaction entre les sucres réducteurs et acides aminés), peuvent modifier la composition chimique et la qualité sensorielle des sirops sous l'effet de haute température de concentration (Bozkurt, Göğüş, et Eren 1999).

Le sirop de caroube trouve plusieurs applications alimentaires, par exemples, il est consommé avec le yaourt ; il est utilisé comme édulcorant naturel au lieu du miel pour la consommation du produit traditionnel « assida » ; il est utilisé avec le sirop et la pâte de datte pour la préparation des produits de pâtisserie. Le sirop de caroube trouve également des applications thérapeutiques comme un remède naturel pour soulager ou traiter certaines maladies courantes liées au système digestif (aphtes buccales, douleurs abdominales, crise hémorroïdaire, ulcères d'estomac, reflux gastrique, ballonnement, constipation et diarrhée) et système respiratoire (mal de gorge, toux, expectoration, grippe et bronchite) (Tounsi et Kechaou 2019).

Certaines études ont été menées sur les caractéristiques physico-chimiques des sirops de caroube (Tetik et al. 2011; Toker et al. 2013; Dhaouadi et al. 2014; Tounsi, Ghazala, et Kechaou 2020), mais à notre connaissance, il n'y a pas encore des études scientifiques qui

montrent les propriétés fonctionnelles du sirop de caroube et son utilisation potentielle en industrie alimentaire. De ce fait, ce travail s'intéresse à l'étude de l'effet du °Brix du sirop de caroube élaboré à l'échelle laboratoire sur les propriétés physico-chimiques, ainsi que certaines propriétés fonctionnelles recherchées par l'industrie alimentaire.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Préparation du sirop de caroube

La fabrication du sirop de caroube est réalisée à l'échelle laboratoire selon la méthode traditionnelle, mais avec des modifications concernant l'étape d'extraction du jus de caroube. Les gousses de caroube sont d'abord lavées avec l'eau, puis fragmentées. Une extraction aqueuse du jus de caroube est ensuite réalisée avec l'eau bouillante, dont le rapport solide/liquide égale à 1/4 (g/l), pendant 30 minutes. Après filtration, le jus est concentré par ébullition à pression atmosphérique jusqu'à atteindre le °Brix souhaité (60, 70 et 80 °Brix).

2.2. Analyses physiques

L'extrait sec soluble (°Brix) est déterminé à l'aide d'un refractomètre (OpTech, Germany). Le pH est mesuré par un pH-mètre (Testo 230, Germany) préalablement réglé par des solutions tampons. L'activité de l'eau (aw) est mesurée à l'aide d'un aw-mètre (Lab Master aw Novasina, Switzerland). Les paramètres de couleur (L*, a*, b*) sont déterminés par un colorimètre (Konica Minolta, Chroma Meter CR-5, Japon) préalablement étalonné par une plaque blanche.

2.3. Analyses chimiques

Les teneurs en minéraux, protéines et lipides sont déterminées selon les méthodes décrites par AOAC (2000). Le dosage des minéraux a été déterminé par incinération du produit dans un four à moufle à 550 °C jusqu'à combustion complète de la matière organique. Le dosage des protéines a été réalisé par la méthode standard de Kjeldahl. Le dosage des lipides a été déterminé par la méthode de Soxhlet. La détermination de l'acidité a été effectuée selon la norme AFNOR (AFNOR 1974) par un titrage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (0,1N) et en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Le dosage des sucres solubles a été effectué par la méthode au phénol sulfurique à 490 nm (Dubois et al. 1956). Le dosage des sucres réducteurs a été réalisé par la méthode DNS (acide dinitrosalicylique) à 575 nm (Miller 1959). La teneur du saccharose a été déterminée par différence entre les teneurs en sucres solubles et réducteurs. Le dosage des

composés phénoliques a été effectué selon la méthode de Folin-Ciocalteu (Singleton et Rossi 1965). Le dosage des fibres est fait par la méthode enzymatique (Prosky et al. 1988).

2.4. Analyse des propriétés fonctionnelles

La capacité de rétention d'huile a été déterminée suite à l'addition de 10 ml d'huile végétale au produit (0,5 g) et la centrifugation du mélange à une vitesse de 5000 rpm pendant 20 min (Garau et al. 2007). La capacité émulsifiante a été déterminée selon Yasumatsu et al. (1972) avec des modifications légères : 1 g d'échantillon est dissout dans 10 ml d'eau distillé puis mélangé avec 10 ml d'huile végétale. Le mélange est ensuite centrifugé (4500 rpm pendant 20 min).

2.5. Analyses statistiques

L'analyse statistique est effectuée à l'aide du logiciel SPSS version 20.0. Le test Duncan a été choisi pour évaluer l'effet du °Brix du sirop de caroube sur ses propriétés physico-chimiques et fonctionnelles avec un niveau de confiance égale à 95 %.

3. RESULTATS

3.1. Propriétés physico-chimiques du sirop de caroube

Le tableau 1 montre les principales caractéristiques physico-chimiques des sirops de caroube préparés à l'échelle laboratoire à différent °Brix (60, 70 et 80).

Concernant les paramètres physiques (pH, couleur, activité de l'eau), les sirops de caroube présentent statistiquement ($P > 0,05$) les mêmes valeurs du pH et de couleur quelle que soit la teneur en extrait sec soluble (°Brix). On remarque par contre une diminution significative ($P < 0,05$) de l'activité de l'eau entre les sirops de caroube étudiés.

Concernant la composition chimique, le °Brix des sirops exerce un effet significatif ($P < 0,05$) uniquement sur quelques composés chimiques exprimé par la diminution des teneurs en sucres solubles, sucres réducteurs et polyphénols. Outre, les différents sirops de caroube étudiés se caractérisent par une richesse en sucres solubles surtout saccharose (~15-16 g/100 g matière sèche). Ils renferment également des teneurs appréciables en minéraux et protéines (~5 et ~3,5 % respectivement) et une faible teneur en lipides (~0,3 g/100 g matière sèche). On note aussi la présence des fibres alimentaires surtout solubles (~1,5 g/100 g matière sèche), des acides organiques (~700-900 mg/100 g matière sèche) et des composés phénoliques (~500 mg équivalent acide gallique/100 g matière sèche).

3.2. Propriétés fonctionnelles du sirop de caroube

La Fig. 1. illustre la capacité émulsifiante et la capacité de rétention d'huile des différents

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des sirops de caroube étudiés.

A: g/100 g matière sèche; B: mg acides totaux /100 g matière sèche; C: mg équivalent acide gallique /100 g matière sèche. Les résultats de la même ligne suivis par des lettres différentes sont statistiquement différentes ($P < 0,05$).

	60 °Brix	70 °Brix	80 °Brix
pH	5,20 ± 0,00 a	5,14 ± 0,01 a	5,18 ± 0,02 a
a _w	0,72 ± 0,00 c	0,66 ± 0,00 b	0,52 ± 0,00 a
L*	29,54 ± 0,05 a	30,94 ± 1,14 a	28,07 ± 1,36 a
a*	0,79 ± 0,02 a	0,83 ± 0,07 a	0,87 ± 0,15 a
b*	-0,53 ± 0,00 a	-0,61 ± 0,04 a	-0,48 ± 0,10 a
Sucres solubles (A)	30,20 ± 0,63 b	29,35 ± 0,84 b	24,20 ± 0,22 a
Sucres réducteurs (A)	14,30 ± 0,44 b	14,66 ± 0,53 b	9,39 ± 1,35 a
Saccharose (A)	15,90 ± 1,07 a	14,70 ± 0,31 a	14,81 ± 1,57 a
Minéraux (A)	4,99 ± 0,51 a	4,14 ± 0,71 a	4,75 ± 0,86 a
Protéines (A)	3,33 ± 0,02 a	3,40 ± 0,07 a	3,45 ± 0,02 a
Fibres solubles (A)	1,60 ± 0,50 a	1,43 ± 0,45 a	1,24 ± 0,39 a
Fibres insolubles (A)	0,64 ± 0,02 a	0,57 ± 0,02 a	0,49 ± 0,02 a
Fibres totales (A)	2,24 ± 0,52 a	2,00 ± 0,47 a	1,73 ± 0,41 a
Lipides (A)	0,37 ± 0,04 a	0,32 ± 0,03 a	0,28 ± 0,02 a
Acidité (B)	948,28 ± 121,91 a	846,15 ± 108,79 a	733,33 ± 94,28 a
Polyphénols (C)	521,02 ± 4,98 c	500,50 ± 4,71 b	437,36 ± 1,31 a

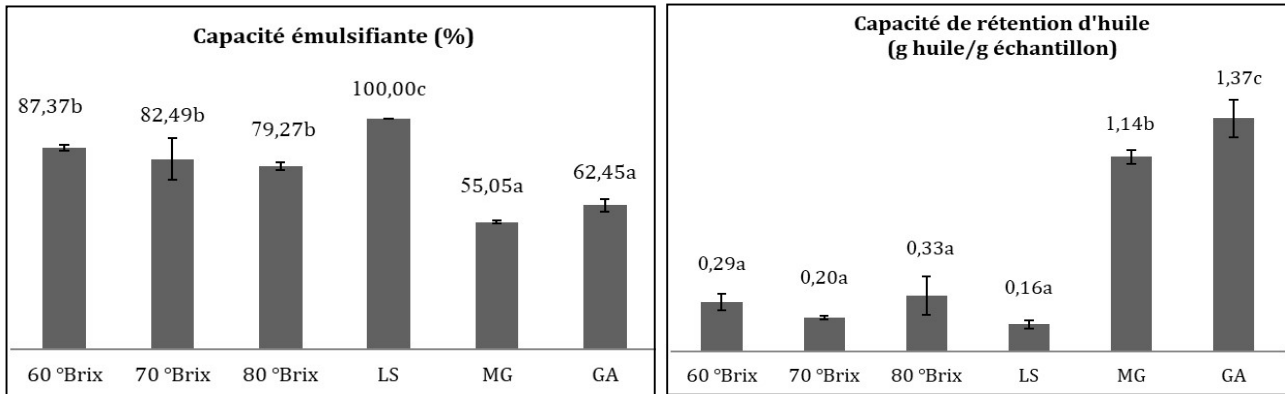


Fig. 1. Capacités émulsifiante et de rétention d'huile des sirops de caroube étudiés en comparaison avec des émulsifiants alimentaires (LS : lécithine de soja, MG : mono-glycérides, GA : gomme arabique). Les moyennes suivies par les lettres différentes sont statistiquement différentes ($P < 0,05$)

sirops de caroube étudiés.

Les sirops présentent statistiquement ($P > 0,05$) la même capacité émulsifiante (~80-87 %). Cette valeur semble très intéressante en comparaison avec celles des émulsifiants alimentaires largement utilisés en industrie alimentaire pour maintenir la stabilité des émulsions. En fait, elle est proche à celle de la lécithine de soja (100 %) et elle est même supérieure à celles des mono-glycérides (55 %) et gomme arabique (62,5 %).

Les sirops de caroube présentent également la même capacité de rétention d'huile ($P > 0,05$) que la lécithine de soja (0,16-0,3 g huile/g échantillon). Ces valeurs sont inférieures à celles des mono-glycérides et gomme arabique (1,14 et 1,37 g huile/g échantillon respectivement). Cette différence peut être due à l'aspect des échantillons ; il est visqueux pour les sirops et la lécithine de soja, alors qu'il est granuleux pour les mono-glycérides et la gomme arabique.

4. DISCUSSION

Les résultats montrent que plus le °Brix des sirops de caroube augmente, plus que la valeur de l'activité de l'eau et les teneurs en sucres solubles, réducteurs et polyphénols diminuent. En effet, plus le °Brix du sirop est élevé, plus la concentration prend plus de temps, et plus les réactions biochimiques sont accélérées, notamment l'évaporation de l'eau, la caramélisation et la dégradation des composés phénoliques (Bozkurt, Göğüş, et Eren 1999). Outre, les sirops de caroube étudiés se caractérisent par un pH acide (~5) probablement due à la présence des acides organiques et une couleur noire probablement due aux pigments bruns produits au cours des réactions de brunissement lors de la concentration du jus de caroube (Maskan, Kaya,

et Maskan 2002). Les sirops de caroube possèdent également des capacités d'émulsification et de rétention d'huile qui peuvent être attribuées à la structure chimique des macromolécules, notamment les sucres (Maskan et Göğüş, 2000 ; Alpaslan et Hayta, 2002) et les produits de réaction de Maillard (Li et al. 2009 ; Zhang et al. 2012) qui contribuent au processus d'émulsification et améliorent la stabilité des émulsions.

Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les propriétés fonctionnelles des sirops de caroube ne dépendent pas forcément de leurs teneurs en extrait sec solubles (°Brix), mais elles dépendent de leur composition chimique acquise soit de la matière première, soit des réactions biochimiques produites lors de leur préparation. En effet, les sirops de caroube se caractérisent par un pH acide, une couleur noire, une richesse en sucres solubles (saccharose) et une capacité émulsifiante intéressante. Par conséquent, le sirop de caroube peut être utilisé en industrie alimentaire comme un ingrédient ou un additif naturel.

REFERENCES

- AFNOR (1974). Produits dérivés des fruits et légumes - Détermination de l'acidité titrable NF V05-101. Paris, France : Association Française de Normalisation.
- Alpaslan, M., & Hayta, M. (2002). Rheological and sensory properties of pekmez (grape molasses) /tahin (sesame paste) blends. *Journal of Food Engineering* 54, 89-93.
- AOAC (2000). Official methods of analysis (17th ed). Washington, USA : Association of Official Analytical Chemists.
- Ayaz, F. A., Torun, H., Robert, H. G., Zehra, D. B., Luther, T. C., Jack, M. P., & Ronnie, A. (2009).

- Nutrient Content of Carob Pod (*Ceratonia Siliqua* L.) Flour Prepared Commercially and Domestically. *Plant Foods for Human Nutrition* 64, 286-92.
- Bozkurt, H., Fahrettin, G. & Sami E. (1999). Nonenzymic Browning Reactions in Boiled Grape Juice and Its Models during Storage. *Food Chemistry* 64, 89-93.
- Dakia, P. A., Christophe B., Christelle R., Bernard W. & Michel, P. (2008). Composition and Physicochemical Properties of Locust Bean Gum Extracted from Whole Seeds by Acid or Water Dehulling Pre-Treatment. *Food Hydrocolloids* 22, 807-18.
- Dhaouadi, K., Belkhir, M., Akinochi, I., Raboudi, F., Pamies, D., Barrajon, E., Estevan, C., & Fattouch, S. (2014). Sucrose Supplementation during Traditional Carob Syrup Processing Affected Its Chemical Characteristics and Biological Activities. *LWT - Food Science and Technology* 57, 1-8.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. & Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry* 28, 350-56.
- Garau, M. C., Simal, S., Rosselló, C., & Femenia, A. (2007). Effect of Air-Drying Temperature on Physico-Chemical Properties of Dietary Fibre and Antioxidant Capacity of Orange (*Citrus Aurantium* v. *Canoneta*) by-Products. *Food Chemistry* 104, 1014-24.
- Li, Y., Lu, F., Luo, C., Chen, Z., Mao, J., Shoemaker, C. & Zhong, F. (2009). Functional properties of the Maillard reaction products of rice protein with sugar. *Food Chemistry* 117, 69-74.
- Maskan, A., Kaya, S. & Maskan, M. (2002). Effect of Concentration and Drying Processes on Color Change of Grape Juice and Leather (Pestil). *Journal of Food Engineering* 54, 75-80.
- Maskan, M. & Göğüş, F. (2000). Effect of sugar on the rheological properties of sun flower oil in water emulsions. *Journal of Food Engineering* 43, 173-77.
- Miller, G. L. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry* 31, 426-28.
- Proskey, L., Asp, N. C., Schweizer, T. F., De Vries, J. W., & Furda, I. (1988). Determination of insoluble, soluble and total dietary fiber in foods and food products. *Association of Official Analytical Chemists (AOAC)* 71, 1017-23.
- Rejeb, M. N. (1995). *Le caroubier en Tunisie : situation et perspectives d'amélioration*. Paris, France : Edition AUPELF-UREF John Libbey Eurotext.
- Singleton, V. L. & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic - phosphotungstic acid reagent. *American Journal of Enology Viticulture* 16, 144-58.
- Tetik, N., Turhan, I., Oziyci, H. R. & Karhan, M. (2011). Determination of d -Pinitol in Carob Syrup. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 62, 572-76.
- Toker, O. S., Dogan, M., Ersöz, N. B. & Yilmaz, M. T. (2013). Optimization of the Content of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Formed in Some Molasses Types : HPLC-DAD Analysis to Determine Effect of Different Storage Time and Temperature Levels. *Industrial Crops and Products* 50, 137-44.
- Tounsi, L., Ghazala, I. & Kechaou, N. (2020). Physicochemical and Phytochemical Properties of Tunisian Carob Molasses. *Journal of Food Measurement and Characterization* 14, 20-30.
- Tounsi, L. & Kechaou, N. (2017). *Le caroubier (Ceratonia siliqua L.) et ses fruits : descriptions, intérêts et applications*. Sarrebruck, Allemagne : Éditions Universitaires Européennes.
- Tounsi, L. & Kechaou, N. (2019). Tunisian carob molasses (Rub El Kharroub): processing, uses and characteristics. In *Molasses: Forms, Production and Uses*, 61-95. New York, USA: Nova Science Publisher.
- Yasumatsu, K., Sawada, K., Moritaka, S., Misaki, M., Toda, J., Wada, T. & Ishii, K. (1972). Whipping and Emulsifying Properties of Soybean Products. *Agricultural and Biological Chemistry* 36, 719-27.
- Zhang, J. B., Wu, N. N., Yang, X. Q., He, X. T. & Wang, L. J. (2012). Improvement of emulsifying properties of Maillard reaction products from β -conglycinin and dextran using controlled enzymatic hydrolysis. *Food Hydrocolloids* 28, 301-12.