Vinaigre

par M. BERNARD, M. DUBUSC, J. LLERAS et J. TUECH
Equipe Physique-Chimie Enseignement
Université de Provence - 13001 Marseille

«Tout produit obtenu par la fermentation acétique de boissons ou dilutions alcooliques et renfermant au moins 6 % d'acide acétique, à l'exception des produits naturels tels que les vinaigres de vins, de cidres, de bière, dont la teneur en acide peut être plus faible. Est interdite, dans la fabrication des vinaigres, l'utilisation d'acide acétique, d'acide pyroligneux, d'acides minéraux et de vinasses. Est interdite également l'addition, aux vinaigres, de ces produits».

Articles 1, 2, et 4 du décret du 28 juillet 1908 portant règlement d'administration publique pour l'application de la loi du 3 août 1905 sur la répression des fraudes dans la vente des marchandises et des produits agricoles.

Degré d'un vinaigre : masse d'acide éthanoïque (ou acide acétique) dans 100 g de vinaigre.

1. HISTORIQUE

Le vinaigre peut être considéré sans doute comme un des liquides les plus anciennement connus. Du temps de la Rome antique, il était obtenu, en effet, à partir du vin placé dans des amphores poreuses et subissant l'oxydation de l'air. Employé dans l'ancienne Égypte pour laver les viscères des morts, ce fut, pendant longtemps, étendu d'eau, le breuvage des soldats romains. Au Moyen Âge, une légende raconte qu'au temps de la peste, les détrousseurs de cadavres se protégeaient le visage d'un masque imbibé de vinaigre ! ... A partir de cette époque, sa fabrication a donné lieu à l'existence d'une puissante corporation mettant tous ses soins à entourer de mystères le secret de ses procédés.

2. ASPECTS CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES DE LA FERMENTATION

Plus tard, les travaux fondamentaux de Lavoisier montrant que les procédés de fermentation devaient être considérés comme des phéno-

mènes chimiques ordinaires, ont servi de base aux recherches modernes sur la chimie de ces réactions, confirmés en 1815 par les calculs de Gay-Lussac et, en 1860, par les résultats de Pasteur.

C'est alors que, parallèlement à cet aspect chimique, se développe un aspect biologique lié à l'existence de certains micro-organismes.

Déjà Persoon, en 1822, et Kützing en 1837 suspectent le rôle joué par ces levures. En 1862, Pasteur élucide complètement la question au grand dam de Leibnig qui conteste cette idée. Il montre que la transformation de l'alcool en acide acétique, sous l'influence de son «ferment», s'accompagne d'une absorption d'oxygène considérable, et que ceci a lieu dans un milieu légèrement acide (pH optimal de la fermentation : entre 5 et 6). Le «ferment», responsable de l'oxydation de l'alcool en acide acétique, s'appellera : bacille du vinaigre ou acétobacter aceti.

3. FERMENTATION ACÉTIQUE

Le métabolisme de l'éthanol par les micro-organismes responsables de la «fermentation» acétique obéit à la réaction globale :

$$\underset{\text{éthanol}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{éthanal}}{CH_3CHO} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{acide éthanoïque}}{CH_3COOH}$$

3.1. Bactéries acétiques

De nombreuses espèces bactériennes sont, en quelque sorte, «domestiquées» par l'homme pour leur propriétés enzymatiques singulières. Des souches sont utilisées comme agents de fermentation dans la fabrication de produits de façon soit artisanale, soit industrielle. Les bactéries acétiques représentent un groupe bactérien fortement individualisé. Elles sont classées dans la famille des Pseudomonadacées (bactéries incapables de photosynthèse) et appartiennent à sept espèces : Bacterium aceti, B. pasteurani, B. xylenum etc. Elles sont aérobies (de ce fait, l'utilisation du terme «fermentation» est impropre puisque les vraies fermentations sont des respirations anaérobies, mais l'industrie utilise cette appellation pour désigner l'ensemble des processus auxquels participent les micro-organismes, qu'ils soient aérobies ou anaérobies).

3.2. **Expériences**

L'action de l'acétobacter acéti peut être mise en évidence au cours des expériences suivantes :

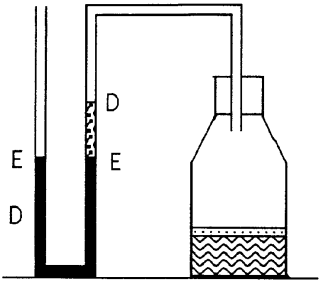
a - Bactéries acétiques et dioxygène

– Du vin de table, exposé à l'air, se recouvre d'un voile et acquiert une saveur aigre et une odeur piquante. Ce voile est formé de bactéries, cellules petites, arrondies, placées les unes à la suite des autres en chapelets, qui se multiplient très rapidement en formant une pellicule épaisse et blanchâtre, la «mère» du vinaigre.

– Si la «mère» du vinaigre est immergée dans le liquide, elle se transforme en une masse d'aspect mucilagineux dans laquelle la bactérie a perdu beaucoup de son activité car, isolée de l'air par cette masse gélatineuse, elle ne peut subsister longtemps.

– Dans une bouteille fermée, non entamée, il n'y a pas de «fermentation», bien que des bactéries soient toujours présentes dans le vin.

– On introduit dans un flacon une solution composée d'alcool absolu, d'un peu d'acide acétique et de levure de bière et, par dessus, on ajoute le voile de bactéries. On ferme le flacon, empêchant ainsi tout échange avec l'extérieur. Soit E la position du mercure dans le manomètre à cet instant. Puis, on observe les variations de pression au cours du temps.



temps	pression (mm Hg)
0	744,6
22 h 35 mn	622,5
23 " 05 "	616,5
24 " 05 "	611,5
27 " 15 "	609,5
34 "	602,5
43 "	601,6
50 "	601,6
67 "	602,0

Figure 1 : Expérience de L. PASTEUR 1862 (Mémoire sur la fermentation acétique).

– Dès que le voile se développe, on constate une ascension du mercure dans le tube ED due à la fixation de l'oxygène par l'acétobacter. Les résultats montrent que l'absorption du dioxygène est déjà considérable vingt-quatre heures après l'ensemencement et que, trente-six heures après environ, elle est entièrement achevée. On voit, en outre, que l'ascension du mercure, insensible tant qu'il n'y a pas de voile, s'accélère peu à peu et retombe à zéro lorsqu'il n'y a plus de dioxygène.

L'analyse du gaz confirme la disparition du dioxygène, celle de la solution, la transformation de l'alcool en acide éthanoïque.

– Si l'on sème la bactérie sur la surface d'un liquide contenant 5 g d'acide acétique et 50 cm^3 d'un mélange d'eau pure et de levure, en analysant le gaz du flacon renfermant la préparation, on s'aperçoit que l'on trouve du dioxyde de carbone et pas de trace de dioxygène. L'acétobacter peut donc vivre et se multiplier sur un vinaigre privé d'alcool.

Pour résumer, les bactéries acétiques ne se développent que si elles sont à l'air, et dans ce cas seulement, elles permettent l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque. Si leur action se prolonge et si l'alcool n'est plus en quantité suffisante ou si leur croissance s'emballe, alors même qu'il reste de l'alcool, elles oxydent l'acide et le transforment en dioxyde de carbone et en eau.

b - Bactéries acétiques et support nutritif

Une solution alcoolique (eau pure + alcool), titrant de 8° à 9° ne se transforme pas en vinaigre si elle est laissée à l'air libre. En effet, elle ne contient aucun des éléments minéraux nécessaires au développement et à la vie de la bactérie. Si l'on ajoute à cette solution une matière albuminoïde, alors l'acétification (transformation du vin en vinaigre) peut être mise en évidence.

c - Bactéries acétiques et degré alcoolique

Toutes les boissons alcooliques : cidre, poiré, bière, ainsi que les dilutions d'eaux-de-vie de grains, de mélasses, etc... peuvent donner des solutions plus ou moins riches en acide acétique. Mais l'acétobacter ne peut vivre au delà d'un certain taux alcoolique. Il est impossible d'obtenir du vinaigre à partir de vins de fort degré.

Conclusion

La transformation alcool-acide n'a lieu que si certaines conditions physico-chimiques sont respectées :

– température comprise entre 15 °C et 30 °C,

– degré d'alcool initial compris entre 6° et 9°,

– présence de dioxygène,

– éléments nutritifs de la bactérie (matières contenant de l'azote, du carbone et des phosphates alcalino-terreux, par exemple : phosphate de potassium, magnésie, ammoniac...).

4. MALADIES DU VINAIGRE

Fleur du vin

La composition du milieu a une grande importance car il risque de se développer, en même temps que l'acétobacter, une variété d'acétobacter appelée communément «fleur du vin» qui apparaît et croît sur les liquides peu acides et qui transforme complètement l'alcool en eau et dioxyde de carbone. Aussi a-t-on soin de n'opérer qu'avec des liquides contenant déjà une proportion importante d'acide éthanoïque, et de n'ajouter le liquide alcoolique que par petites portions.

Anguillules

Ce sont des vers parasites, de l'embranchement des nématodes. Ces animalcules sont aérobies, comme l'acétobacter, et ont donc besoin d'oxygène. Il y a compétition. Si le voile de bactéries acétiques tarde à recouvrir la surface du liquide, les anguillules se développent au détriment des premières, freinant, voire annulant la production du vinaigre. Lorsque l'acétification se déroule dans de bonnes conditions, elles se réfugient sur les parois du récipient pour y prélever un peu d'oxygène, attendant le moment favorable pour se reproduire.

Les anguillules attaquent également le vin, matière première de la fabrication du vinaigre, en développant son amertume. Elles nuisent ainsi à l'acétification.

Développement trop abondant de l'acétobacter ou immersion de la bactérie

Dans les deux cas le micro-organisme s'attaque, en premier lieu, aux constituants du bouquet (composés éthérés et aromatiques), le vinaigre perd ainsi son arôme, puis à l'acide lui-même en l'oxydant.

5. CONSERVATION DES VINAIGRES

Si l'on porte le vin destiné à la fabrication du vinaigre ou le vinaigre, après son élaboration, à 55°C, les anguillules sont détruites et les bactéries acétiques inhibées. Ainsi le vinaigre est inaltérable. Il est

remarquable que le vin et le vinaigre ne subissent aucune altération du goût, après chauffage à cette température.

6. DIÉTÉTIQUE ET NUTRITION

Caractéristiques pour 100 g, en minéraux et en oligo-éléments :

Soufre	18 mg
Phosphore	20 "
Chlore	45 "
Sodium	20 "
Magnésium	16 "
Calcium	15 "
Fer	0,40 "
Cuivre	0,04 "
Potassium	0,09 "

Les quantités de vinaigre utilisées dans l'alimentation sont trop faibles pour qu'il soit considéré comme un aliment. Il n'a donc pas de valeur nutritionnelle intrinsèque. Comme tous les condiments, son emploi judicieux rend les aliments plus sapides et c'est un excitant léger de l'appétit (Cf. fin de l'article).

Il faut signaler, encore son utilisation comme conservateur : E 260.

7. FABRICATION DU VINAIGRE

7.1. Méthode d'Orléans

Elle sert surtout à la préparation du vinaigre de vin. On utilise des récipients de deux cents à quatre cents litres de capacité, à grande ouverture, remplis à moitié, dans lesquels on introduit, tous les huit jours, de dix à quinze litres de vin en prélevant de dix à quinze litres de vinaigre. La température la plus favorable va de 25 à 30°C. La méthode a l'avantage de donner un liquide possédant un bouquet agréable, mais elle présente l'inconvénient d'être lente et d'un rendement assez faible (le fonctionnement de l'installation est discontinu). De plus, il faut avoir soin, lorsqu'on ajoute le vin, de ne pas faire tomber le voile de l'acétobacter acéti dans le liquide. Enfin, ce voile peut être attaqué par les anguillules. Ce procédé n'est, par suite, employé que dans les petites vinaigreries et dans les ménages.

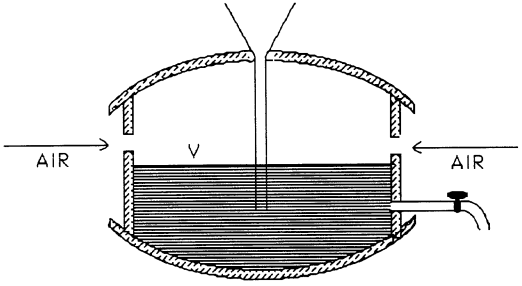


Figure 2 : Procédé d'Orléans.

7.2. **Méthode allemande**

Elle consiste à faire couler un liquide alcoolique, titrant de 20 à 25° sur des copeaux de hêtre ou de sapin (afin d'offrir une surface de contact importante) servant de support à acétobacter acéti. Ces copeaux sont empilés dans des caisses dont le fond et les parois sont perforés, de manière à faciliter la circulation de l'air. Le liquide est repassé plusieurs fois, et le rendement de la transformation atteint 80 à 95 %. Une partie des pertes est due à l'évaporation de l'alcool (en raison de l'oxydation rapide de l'alcool, la température s'élève, c'est pourquoi il faut la contrôler), une autre à la transformation de l'alcool en acide gras supérieur. L'avantage de cette méthode est sa rapidité, mais le liquide obtenu n'a pas les mêmes qualités organoleptiques que celui que donne la méthode d'Orléans. Le procédé est surtout utilisé pour obtenir le vinaigre d'alcool.

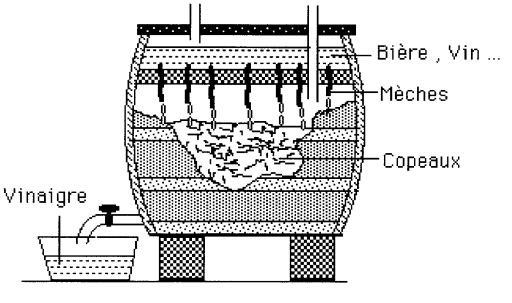


Figure 3 : Procédé Allemand.

7.3. **Procédé luxembourgeois ou des cuves tournantes**

Ce procédé n'est qu'une modification du procédé allemand. C'est le plus utilisé actuellement. Une cuve cylindrique en bois de 5 à 10 hl

de capacité, supportée par des galets, peut tourner autour d'un axe horizontal. Elle est divisée en deux compartiments par une cloison perforée et l'un des compartiments contient des copeaux de bois. Le liquide à traiter contenu dans la cuve est ainsi amené périodiquement au contact des copeaux pendant qu'un courant d'air traverse l'appareil. Il existe également des cuves spiralées. L'acétification est plus régulière que dans le procédé allemand. Les produits sont intermédiaires entre ceux du procédé précédent et d'Orléans.

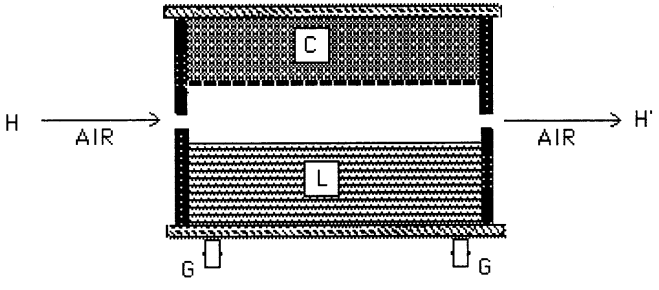


Figure 4 : Procédé des cuves tournantes

7.4. **Procédé Pasteur**

C'est un perfectionnement de la méthode Orléanaise. On utilise de larges cuves plates, peu profondes, couvertes pour éviter les pertes par évaporation, dans lesquelles on introduit (eau alcoolisée, vin...) ou l'on prélève (liquide acétifié) la solution par la partie inférieure. La faible épaisseur du liquide favorise son aération et permet à la bactérie introduite par ensemencement d'agir plus rapidement. Deux ouvertures latérales assurent la circulation de l'air. La température la plus favorable va de 15 à 20°C, le vinaigre est ainsi d'aussi bonne qualité que celui obtenu à partir du procédé d'Orléans. Lorsque le liquide a atteint le degré d'acidité désiré, on arrête l'opération et les cuves, complètement nettoyées, sont remises au travail. On évite ainsi le développement des anguillules, qui, dans les vinaigreries d'Orléans, entravent ou arrêtent complètement l'acétification. Enfin on peut acétifier, par ce procédé, de l'alcool étendu aussi bien que du vin.

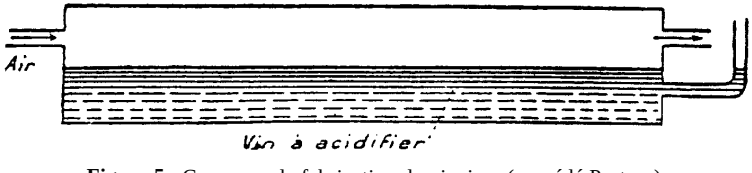


Figure 5 : Cuve pour la fabrication du vinaigre (procédé Pasteur).

7.5. **Procédé de fabrication par culture immergée**

Les bactéries se trouvent dans la masse du liquide alcoolique. De l'air est insufflé à partir d'une turbine fixée dans le fond de la cuve. L'appareil utilisé est un acétator : c'est un acétificateur qui permet une bonne répartition de l'oxygène de l'air dans la solution alcoolique. Le vinaigre soutiré contient des bactéries : il faudra donc les remplacer dans chaque cycle de fabrication. Après dix-huit à vingt-quatre heures, le vinaigre est extrait de la cuve. Ce procédé a un rendement excellent. Afin d'éliminer toutes les impuretés et de donner au vinaigre sa limpidité, un filtrage mécanique est effectué.

A redouter, dans ce procédé, la prolification des nématodes et l'oxydation, par des variétés d'acétobacter, de l'acide acétique en CO_2.

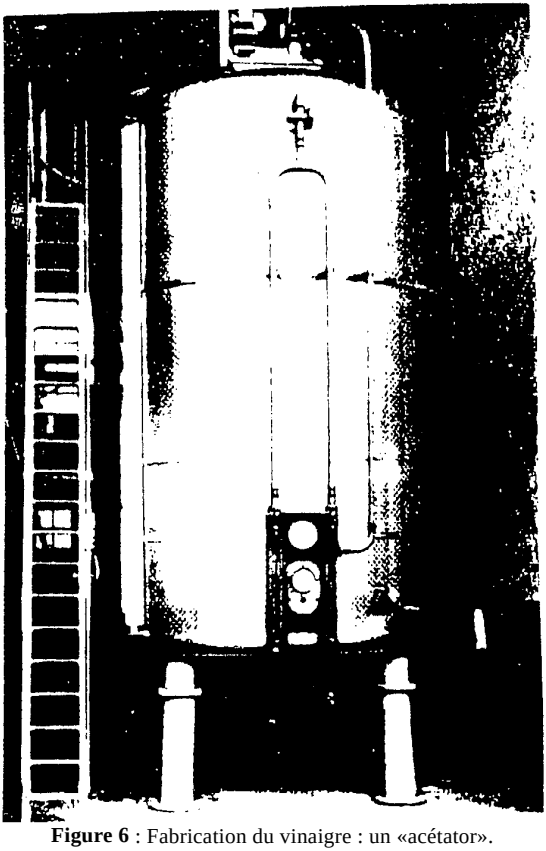


Figure 6 : Fabrication du vinaigre : un «acétator».

8. QUELQUES VINAIGRES

– *Vinaigre de vin :* il titre 6 ou 7°. Encore fabriqué par les familles, il est le plus apprécié, surtout s'il a subi un vieillissement en fûts de chêne.

– *Vinaigre d'alcool :* 6°. C'est le vinaigre le plus courant. Il est fabriqué industriellement dans les acétificateurs et est coloré artificiellement.

– *Vinaigre blanc dit cristal :* 8°. Il est surtout destiné aux conserves alimentaires.

On trouve aussi, dans le commerce, des vinaigres parfumés par toutes sortes de plantes aromatiques : échalote, estragon, ail etc., vinaigre de cidre, de bière, de malt, de citron, de champagne, de framboise, vinaigres rouge, blanc, rosat, et cette énumération est loin d'être exhaustive...

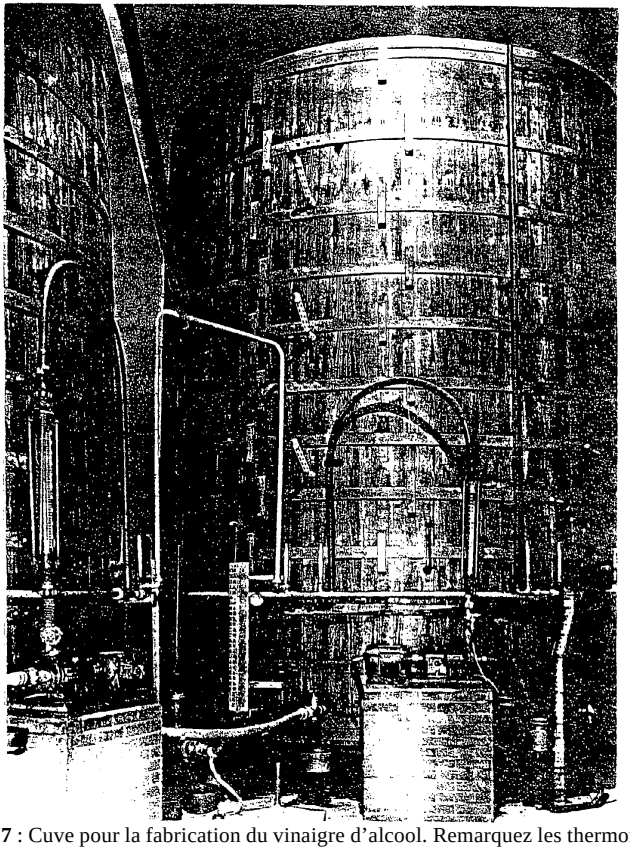


Figure 7 : Cuve pour la fabrication du vinaigre d'alcool. Remarquez les thermomètres pour le contrôle de la température à différents niveaux.

9. ACIDE ACÉTIQUE OU ÉTHANOÏQUE

9.1. Propriétés

Acétique vient du latin acetum, mot qui désignait chez les Romains le vinaigre. L'extraction et la purification du principe actif de ces solutions ont été tentées par de nombreux chimistes au cours des siècles. Il semble que ce soit Löwitz qui, à la fin du XVIII^{e} siècle, ait réussi le premier à isoler l'acide pur en combinant distillations et cristallisations fractionnées. C'est un liquide incolore, très mobile, dont l'odeur piquante rappelle celle du vinaigre. A la différence de l'acide à l'état impur, il cristallise très facilement lorsqu'il est refroidi. Ses cristaux ressemblent à ceux de la glace d'où le nom d'acide acétique glacial encore couramment employé aujourd'hui et que lui donna Löwitz.

L'acide éthanoïque, acide organique de formule CH_3CO_2H est le membre le plus important de la famille des acides carboxyliques. Il joue, avec ses dérivés, un rôle essentiel dans de nombreuses synthèses et dégradations biologiques accompagnant le métabolisme des aliments et la formation des tissus. On le trouve à l'état libre dans la sueur et le sang. Il est présent également à l'état libre dans la sève des plantes et sous forme d'esters dans les fruits et dans les huiles essentielles. Etape finale de la fermentation d'un grand nombre de produits agricoles, il est aussi préparé en très grandes quantités par l'industrie. Celle-ci l'utilise comme solvant et comme intermédiaire dans la préparation de matières synthétiques.

En pharmacologie, on observe souvent un renforcement de l'activité après acétylation d'une molécule : la choline et l'acétylcholine, l'acide salicylique et l'acide acétylsalicylique (aspirine), la morphine et l'héroïne notamment. C'est un acide faible de pKa = 4,75.

En dosant la teneur en acide éthanoïque d'un vinaigre industriel et d'un vinaigre artisanal, nous comparerons leur acidité.

9.2. Dosages et analyse des courbes

- *Appareillage utilisé*

– pH-mètre,

– électrode de verre (électrode de mesure, sensible aux ions H_3O^+),

– électrode au calomel (électrode de référence),

– agitateur magnétique,

– burette avec effilé,
– pipette de 20 ml.

• *Protocole expérimental*

Après étalonnage de l'appareil (avec deux solutions de pH : 4,01 et 9,18 par exemple) 20 ml de vinaigre sont dosés par une solution titrée d'hydroxyde de sodium. Les valeurs du pH sont portées en fonction des volumes de soude utilisés.

a - Vinaigre d'alcool cristal

Le point d'équivalence se situe à 28,8 ml d'hydroxyde de sodium 0,95 mol L^{-1} versés, correspondant à 1,368 moles d'ions H_3O^+ par litre de vinaigre ou 82,1 g d'acide éthanoïque (de masse molaire : 60 g mol^{-1}) par litre de vinaigre. Soit, d'après la définition du degré d'acidité (en estimant la densité du vinaigre voisine de 1) : 8,2°. Sur l'étiquette on lit 8°, on peut donc dire, qu'aux erreurs expérimentales près, le résultat est en accord avec celui porté sur la bouteille (figure 8).

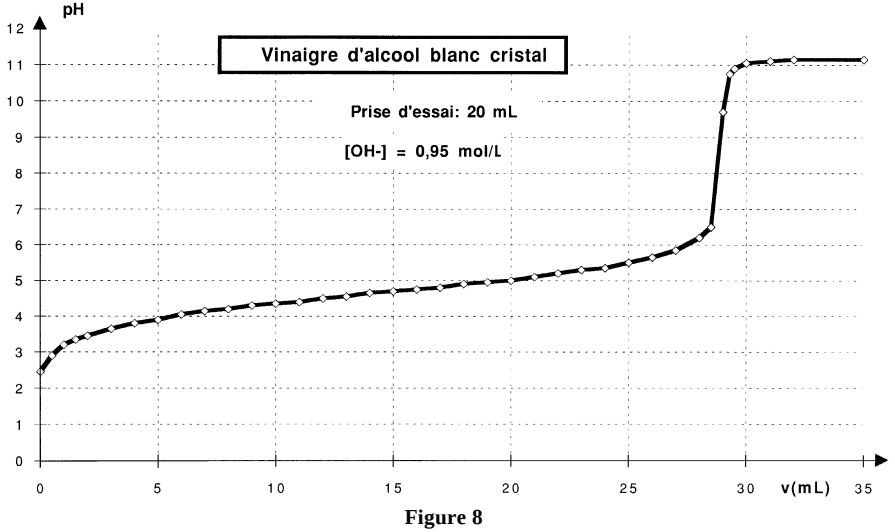


Figure 8

b - Vinaigre d'alcool dilué dix fois

L'équivalence a lieu lorsque 20,25 mL d'hydroxyde de sodium 0,100 mol L^{-1} ont été utilisés, soit 1,025 moles d'ions H_3O^+ par litre

de vinaigre, et un titre d'environ 6,1° (valeur portée sur la bouteille 6°) (figure 9).

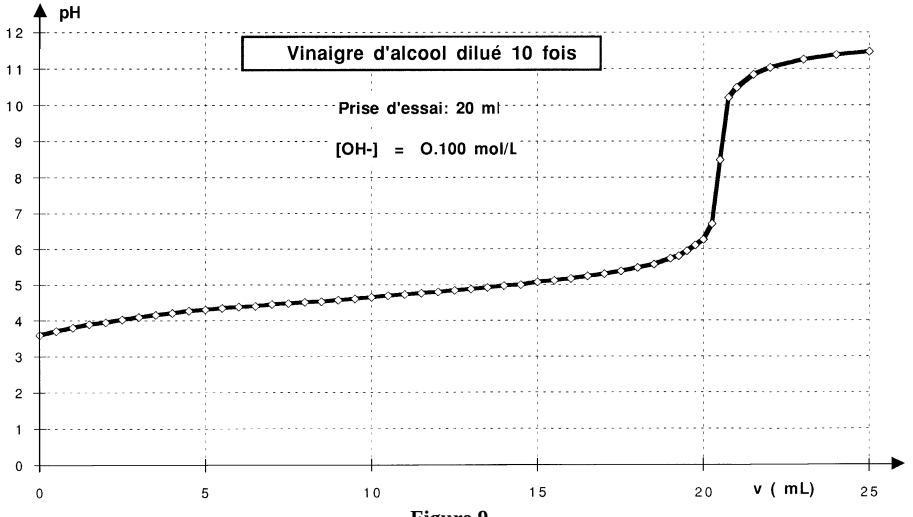


Figure 9

c - Vinaigre de vin

Le graphe permet le calcul d'un titre de 4,9° (figure 10).

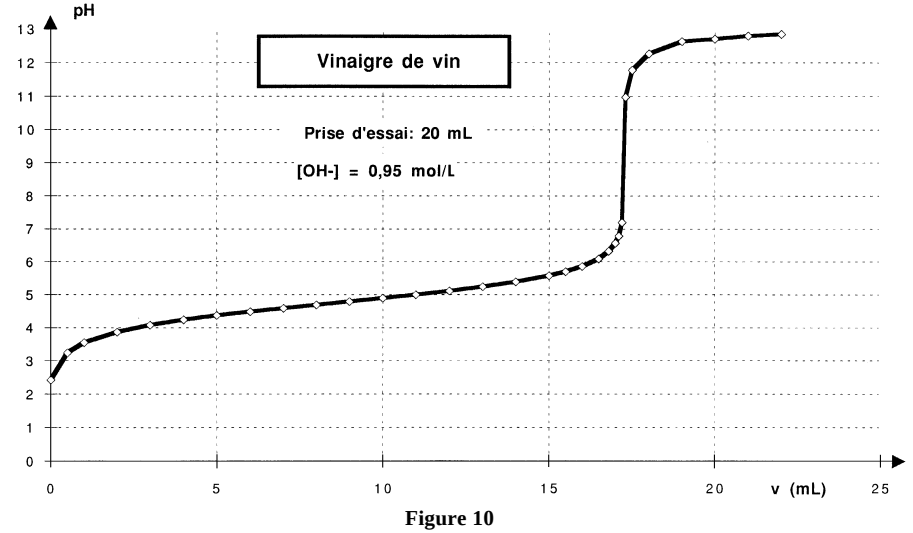


Figure 10

d - Vinaigre «maison»

L'acidité de ce vinaigre fabriqué de façon artisanale est beaucoup plus faible : 0,4° ! En fait, ce vinaigre n'a pas dû être suffisamment alimenté en alcool et l'acide éthanoïque s'est décomposé en grande partie (figure 11).

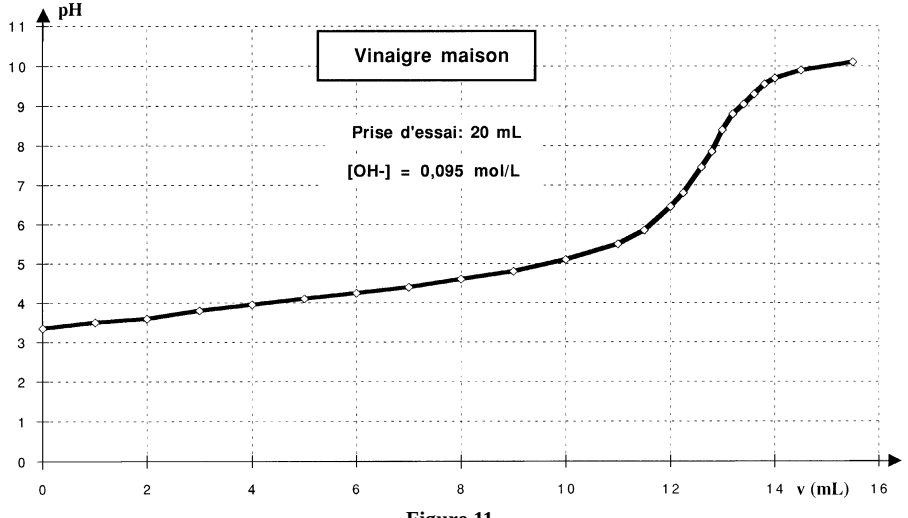


Figure 11

9.3. **Application culinaire...**

Une utilisation directe du vinaigre est la conservation de petits légumes (cornichons, choux-fleurs, carottes...) appelés variantes ou pickles. Dans ces produits, la fermentation bactérienne anaérobique transforme le sucre du légume en acide lactique responsable du goût aigre.

Dosage par pH-métrie (Electrodes de verre et calomel) de la saumure contenue dans un bocal de variantes.

Le constituant principal étant le vinaigre, on obtient la courbe caractéristique de l'acide éthanoïque (figure 12).

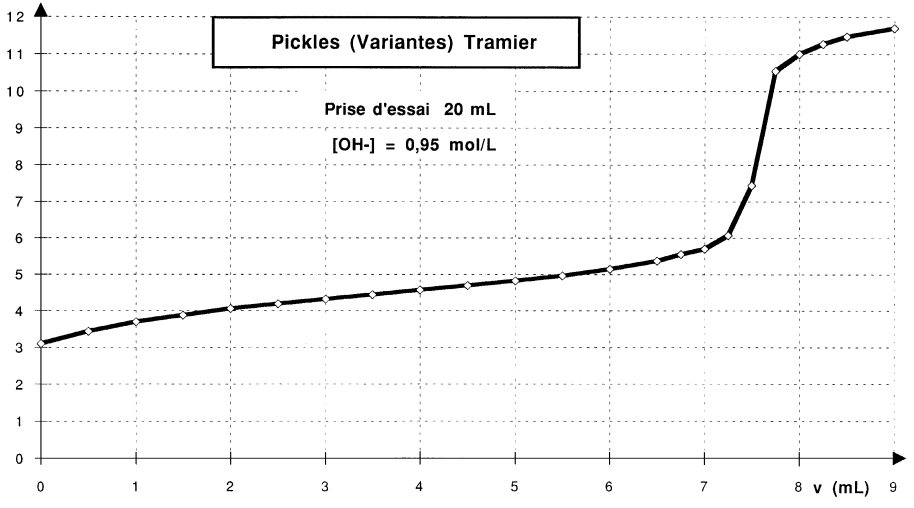


Figure 12

Préparation des «pickles»

Pour un bocal de un kg : un demi chou-fleur, 2 carottes, 1 poivron rouge ou vert, 100 g de petits oignons blancs, 100 g de haricots verts sans fil, 100 g de petites tomates vertes, un demi-litre de **vinaigre blanc**, 100 g de cassonade, 2 gousses d'ail, 3 brins d'estragon, 2 clous de girofle, 2 feuilles de laurier, un brin de thym, 2 piments oiseau, 6 grains de poivre noir, une pincée de cannelle, une pincée de gingembre râpé, une pincée de muscade, sel.

Réalisation

Éplucher les légumes, couper les carottes en gros bâtonnets, détailler le chou-fleur en petits bouquets, épépiner le poivron et le couper en languettes. Laver et sécher les petites tomates, couper les haricots effilés en deux. Garder les oignons entiers mais épluchés ainsi que l'ail.

Placer tous ces légumes dans une terrine, les saupoudrer de sel et les laisser dégorger toute une nuit. Le lendemain, les essuyer soigneusement et les disposer dans un bocal ébouillanté et séché au préalable. Ajouter le thym, l'estragon, le laurier et les 2 piments. Faire chauffer le vinaigre, la cassonade et toutes les épices et laisser infuser au moins deux heures. Verser le vinaigre chaud et les condiments dans le bocal, tous les légumes devant être recouverts.