

1185

RECOMMANDATION

**du Comité de Ministres de l'Union Economique Benelux
concernant l'application de méthodes d'analyse de référence
Benelux se rapportant à la recommandation M (68) 20,
relative à l'harmonisation des législations en
matière de café, extraits de café et succédanés de café**

M (69) 28

Le Comité de Ministres de l'Union économique Benelux,

Vu les articles 3, 6 et 7 du Traité d'Union,

Vu l'article 9 de la Convention transitoire,

Vu la Recommandation du Comité de Ministres du 29 janvier 1968,
relative à l'harmonisation des législations en matière de café,
extraits de café et succédanés de café, M (68) 20,

Considérant qu'il y a lieu d'éviter des contestations nées de l'appli-
cation de techniques d'analyse différentes ou de l'emploi de normes
différentes,

Considérant qu'en particulier l'harmonisation du contrôle des den-
rées alimentaires exige la mise en œuvre de techniques identiques
ou équivalentes et l'emploi de modes d'expression semblables et
le recours à des normes identiques ou équivalentes,

Recommande :

Article unique

Les Gouvernements des trois pays du Benelux sont invités à intro-
duire, avant le 1^{er} mars 1970 dans leurs législations, comme seules
méthodes de référence valables, les méthodes d'analyse ci-annexées
relatives au café, extraits de café et succédanés de café.

Fait à Bruxelles, le 23 décembre 1969.

Le Président du Comité de Ministres,

H. FAYAT.

1186

METHODES D'ANALYSE

**afférentes à la Recommandation M (68) 20 concernant
le café, les extraits de café et les succédanés de café**

M (69) 28, Annexe**1. HUMIDITE**

1.1. Peser exactement 5 à 10 g de la denrée réduite en poudre, dans un pèse-filtre taré, à fond plat et à couvercle hermétique.

1.2. Sécher à 102-105° C jusqu'à ce que la perte de poids entre deux pesées effectuées à intervalles de 45 minutes soit inférieure à 5 mg.

1.3. La perte de poids rapportée à 100 g représente la teneur en eau.

2. CENDRES**Réactifs**

— Acide sulfurique 94-96 % en poids ; p.s. 1,837-1,840

— Carbonate d'ammonium solide.

2.1. Peser dans un creuset taré exactement 5 à 10 g de la denrée réduite en poudre.

2.2. En faire une pâte avec de l'eau ; ajouter 1 ml d'acide sulfurique et mélanger à nouveau.

2.3. Chauffer avec précaution pour éliminer l'eau et l'excès d'acide sulfurique, puis calciner. Laisser refroidir. Ajouter au résidu quelques gouttes d'acide sulfurique et calciner à nouveau.

2.4. Pendant la calcination, ajouter un peu de carbonate d'ammonium. Laisser refroidir et peser.

2.5. Rapporter à 100 g de denrées le poids de cendres sulfatées obtenu. Calculer la teneur en cendre en multipliant par 8/9.

3. CENDRES INSOLUBLES DANS L'ACIDE CHLORHYDRIQUE**Réactifs**

— Acide chlorhydrique 4 n.

3.1. Traiter, par de l'acide chlorhydrique chaud, porter à ébullition durant 10 minutes les cendres obtenues selon 2. Filtrer sur un filtre sans cendres, laver jusqu'à disparition de la réaction acide. Incinérer le filtre puis calciner.

3.2. Laisser refroidir dans un exsiccateur et peser. Répéter la calcination et le refroidissement jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives soit inférieure à 1 mg.

3.3. Exprimer le résultat en % de poids de la matière sèche.

4. CHLORURES DES CENDRES

Réactifs

- Acide nitrique p.s. 1,25
- Solution de carbonate de sodium 1 n
- Solution saturée d'ammonium fer (III) sulfate $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4$
24 H_2O
- Solution de thiocyanate de potassium ou d'ammonium 0,1 n
- Solution de nitrate d'argent 0,1 n.

4.1. Dans une capsule de platine peser exactement 10 g de la denrée réduite en poudre.

4.2. Imprégner la poudre de la solution de carbonate de sodium de telle sorte que la quantité de carbonate de sodium soit 10 fois supérieure au chlorure de sodium escompté.

Sécher et calciner.

4.3. Reprendre les cendres par de l'eau distillée chaude, acidifier prudemment par de l'acide nitrique et filtrer.

4.4. Déterminer la teneur en ions chlore selon Volhard. Exprimer le résultat en pourcent du poids des cendres.

5. EXTRAIT ET MATIÈRE SÈCHE

5.1. Pour toutes les denrées solides, à l'exclusion des extraits secs

5.1.1. Peser exactement 10 g de la denrée réduite en poudre, et la transférer dans un bécher muni d'un agitateur.

5.1.2. Ajouter 200 ml exactement mesurés d'eau distillée et tarer l'ensemble.

5.1.3. Tout en le remuant, porter prudemment le liquide à ébullition et laisser bouillir pendant 5 minutes.

5.1.4. Laisser refroidir et ajouter de l'eau distillée jusqu'au poids initial. Mélanger soigneusement et filtrer.

5.1.5. Déterminer à 0,0001 près, le poids spécifique du filtrant à 15° C et calculer la teneur en extrait à l'aide de la table en annexe.

5.2. Pour les extraits secs

5.2.1. Calculer la teneur en matière sèche en soustrayant de 100 le pourcentage d'eau déterminé selon 1.

5.3. Pour toutes les denrées liquides

5.3.1. Déduire la teneur en extrait à partir du poids spécifique de la denrée même ou d'une solution obtenue après dilution appropriée par l'eau distillée. Cette teneur en extrait est également considérée comme la teneur en matière sèche.

6. FILTH-TEST (pour café moulu)

Réactifs

- Acide chlorhydrique, 4 n.
- Ethanol, 96 % vol.
- Ether de pétrole, P.E. 40 - 60° C.
- Paraffine liquide.

Appareillage

- Ampoule à décantation, terminée par un corps cylindrique (diamètre 1 cm, longueur 8 cm) au-dessus du robinet.
- Deux plaques de verre, dont une dotée d'un quadrillage à écartement de 2 mm. Les traits doivent être numérotés.
- Filtre au kieselgur, Delta n° 325, ou équivalent, diamètre 4 cm.
- Filtre, SS n° 1575 ou équivalent, diamètre 5 cm.
- Bande adhésive transparente.

6.1. Déposer 50 g de café moulu (1) dans un vase conique de 1 litre. Ajouter 350 ml d'eau et 50 ml d'acide chlorhydrique. Porter le

(1) Si nécessaire, séparer par tamisage les parties grossièrement moulues de l'échantillon. Examiner microscopiquement cette fraction comme sous 6.13.

mélange à l'ébullition, tout en le remuant, et maintenir l'ébullition pendant 1 heure. Veiller à ce qu'aucun composant solide n'adhère à la paroi du vase, au-dessus du liquide. Laisser refroidir quelque peu.

6.2. Ajouter 20 ml de paraffine, remuer énergiquement et ajouter de l'eau jusqu'à ce que la couche de paraffine se trouve dans le col du vase. Laisser reposer le vase pendant 15 minutes.

6.3. Remplir d'eau le corps cylindrique de l'ampoule de décantation, transvaser la paraffine et une partie du liquide aqueux dans l'ampoule à décantation. Compléter le volume du vase avec de l'eau et transvaser à nouveau dans l'ampoule à décantation. Répéter cette opération jusqu'à ce que toute la paraffine soit passée dans l'ampoule de décantation. Laisser reposer pendant 15 minutes.

6.4. Introduire à nouveau 5 ml de paraffine dans le vase et agiter convenablement tout le contenu. Ajouter de l'eau jusqu'à ce que la couche de paraffine se trouve dans le col du vase. Laisser reposer pendant 15 minutes.

6.5. Laisser s'écouler l'eau de l'ampoule à décantation tout en veillant à ce que la partie cylindrique reste remplie d'eau. Transvaser ensuite, dans l'ampoule à décantation, la couche de paraffine du vase et une partie de la solution aqueuse.

6.6. Répéter deux fois les opérations 6.4. et 6.5.

6.7. Laisser à nouveau s'écouler la majeure partie de l'eau de l'ampoule à décantation, ajouter 300 ml d'eau. Agiter, puis, après avoir laissé reposer pendant 15 minutes, évacuer la plus grande partie de l'eau. Répéter cette opération jusqu'à ce que l'eau évacuée soit limpide.

6.8. Ajouter 100 ml d'éther de pétrole et 200 ml d'eau. Agiter et, après avoir laissé reposer pendant 15 minutes, évacuer l'eau jusqu'à ce qu'il n'en reste plus que quelques ml.

6.9. Sur un filtre Buchner de 4 cm de diamètre, placer un filtre au kieselguhr surmonté du filtre SS n° 1575. Faire adhérer ce dernier au pourtour de la paroi du Buchner.

6.10. Verser, par fractions le liquide de l'ampoule à décantation sur le filtre et aspirer, en couvrant le Buchner d'un verre de montre. Rincer complètement l'ampoule à décantation à l'eau et verser l'eau de rinçage sur le filtre.

Rincer à quatre reprises avec 20 ml d'éthanol.

6.11. Déposer le filtre dans une boîte de Petri et le sécher à 60° C. Imprégner le filtre par quelques gouttes de paraffine réparties sur sa surface.

6.12. Placer le filtre entre les deux plaques de verre, de telle sorte que les traits de la plaque quadrillée soient directement en contact avec le filtre. Fixer les deux plaques de verre à l'aide de bandes adhésives transparentes.

6.13. Compter sous faible grossissement les insectes, les acariens, leurs fragments ainsi que les poils de rongeurs, présents sur toute la surface du filtre.

6.14. Exprimer le résultat par rapport aux 50 g de matière examinée.

7. MATIÈRES D'ENROBAGE

Réactifs

- Ether diéthylique
- Ethanol 96 % vol.

7.1. Agiter pendant 2 minutes 10 g de fèves avec 50 ml d'éther. Filtrer l'éther dans un petit ballon taré, rincer une nouvelle fois les fèves, puis le filtre à l'éther. Distiller le solvant. Sécher le ballon pendant 1 h à l'étuve à 96-98° C et peser. Calculer le pourcentage des matières lavables et solubles dans l'éther.

7.2. Porter à ébullition 10 g de fèves et 100 ml d'éthanol. Filtrer l'alcool et rincer une nouvelle fois les fèves, puis le filtre avec de l'alcool chaud. Compléter le filtrat jusqu'à 150 ml. Introduire 100 ml de filtrat dans un ballon taré et distiller l'éthanol. Chauffer le ballon pendant 1 h à 102-105° C et peser. Calculer le pourcentage des matières lavables et solubles dans l'éthanol.

7.3. Agiter pendant 5 minutes 20 g de fèves avec 500 ml d'eau. Filtrer ensuite sur un tampon d'ouate et compléter le filtrat jusqu'à 500 ml. Evaporer à sec 250 ml du filtrat, dans une capsule de platine. Sécher le résidu pendant 3 h à 102-105° C et peser (W_1 g). Calciner le résidu et peser les cendres obtenues (W_2 g).

Le pourcentage de matières organiques lavables et solubles dans l'eau est donné par la formule 10 ($W_1 - W_2$).

8. CAFEINE

Réactifs

- Acide acétique glacial
- Solution d'eau oxygénée acidifiée : ajouter 1 ml d'acide acétique glacial à 100 ml d'eau oxygénée à 3 %
- Solution de permanganate de potassium 1 %
- Chloroforme
- Paraffine solide
- Tétrachlorure de carbone.

8.1. Dans le café

8.1.1. Peser exactement dans un bécher 15 g de café moulu (granulométrie ± 1 mm) Mélanger avec environ 7,5 ml d'eau.

8.1.2. Après 1 à 2 h, transférer le mélange dans la cartouche d'un extracteur et extraire par du tétrachlorure de carbone.

8.1.3. Ajouter à l'extrait 1 g de paraffine solide et distiller le tétrachlorure de carbone.

8.1.4. Faire bouillir le résidu avec 50 ml d'eau pendant une demi-minute environ sur une plaque d'amiante. Après refroidissement, filtrer l'extrait sur un filtre mouillé.

8.1.5. Répéter à trois reprises cette opération, chaque fois avec 25 ml d'eau. Laver le filtre à l'aide de 75 ml d'eau bouillante.

8.1.6. Ajouter au filtrat refroidi 30 ml de solution de permanganate de potassium. Laisser reposer pendant un quart d'heure.

8.1.7. Ajouter goutte à goutte la solution d'eau oxygénée acidifiée jusqu'à ce que l'excès de permanganate de potassium soit réduit sous forme de MnO_2 .

Chauffer le liquide pendant un quart d'heure au bain-marie bouillant puis filtrer à chaud. Laver le filtre et le précipité à l'aide de 75 ml d'eau chaude.

8.1.8. Evaporer à sec le filtrant dans une capsule de verre, au bain-marie. Sécher encore pendant un quart d'heure à 100° C. Extraire immédiatement le résidu par du chloroforme chaud.

8.1.9. Filtrer l'extrait chloroformique, le recueillir dans un matras taré et distiller le chloroforme. Sécher le résidu pendant une demi-heure à 102 - 105° C et peser.

8.2. Dans les extraits

8.2.1. Dans un perforateur, extraire par le tétrachlorure de carbone 50 ml d'extrait (pour les extraits secs, faire une solution appropriée avec de l'eau). Distiller le tétrachlorure de carbone.

8.2.2. Poursuivre le dosage selon 8.1.4. et suivants.

9. COLORANTS

Exécuter cet examen de la manière prescrite dans les méthodes d'analyse de référence Benelux pour la recherche et l'identification des colorants synthétiques solubles dans l'eau présents dans les denrées alimentaires, M (65) 4, annexées à la recommandation du Comité de Ministres de l'Union économique Benelux, M (63) 18 relative à l'harmonisation des législations concernant les matières colorantes destinées à l'alimentation humaine.

10. RECHERCHE DES ANTISEPTIQUES

Liste des réactifs

- Ether acidifié : 98 vol. éther + 2 vol. d'acide acétique glacial
- Sulfate de sodium anhydre
- Solutions témoins : 1 % dans l'éthanol
- Plaques pour chromatographie en couche mince : mélanger 15 g de Kieselgel G et 15 g de Kieselgur G avec 60 ml d'une solution aqueuse à 0,02 % d'Ultraphor. La solution d'Ultraphor W.T. (B.A.S.F.) doit être de préparation récente (conserver dans un flacon brun). Étaler le mélange homogène sur des plaques pour chromatographie sous une épaisseur de 0,25 mm. Sécher les plaques à l'air, puis les activer par chauffage de 30 min. à 110° C
- Phase mobile : mélanger 100 vol. d'éther de pétrole, 40 vol. de chloroforme et 10 vol. d'acide formique
- Cuve de chromatographie : saturée avec le solvant mobile.

Révélateurs

- Acide benzoïque :
 - a) 4,5 ml H_2O_2 (30 %)
 - 4,5 ml d'eau
 - 1 ml solution saturée de $Mn SO_4$
- b) solution 0,3 % $Fe SO_4$

1193

— Acide sorbique :

a) mélanger 5 vol. d'une solution aqueuse de $K_2Cr_2O_7$ 0,5 % + 5 vol. H_2SO_4 0,3 n

b) solution saturée d'acide thiobarbiturique dans l'eau

— Acide salicylique : solution de $FeCl_3$ 0,1 % dans l'eau

— Acide déhydroacétique : solution de $FeCl_3$ 0,1 % dans l'eau

— Acide bromacétique :

a) mélanger 3 vol. de solution de rouge de phénol (24 mg rouge de phénol dans 2,4 ml NaOH 0,1 n, compléter à 100 ml avec acétone) et 1 vol. de solution acétate sodique (6 g d'acétate de sodium + 3 vol. d'acide acétique, compléter à 100 ml avec de l'eau)

b) solution de chloramine T : dissoudre 25 mg de chloramine T dans 15 ml d'un mélange d'acétone-eau 1 : 1

— Acide parahydroxybenzoïque et ses esters : réactif de Millon.

Dissoudre 10 mg mercure dans 10 g acide nitrique fumant. Ajouter 10 à 20 vol. d'eau. Eventuellement, filtrer le dépôt.

10.1. Isolement

10.1.1. Agiter 10 g d'échantillon avec 50 ml d'éther acidifié pendant 3 minutes.

10.1.2. Laisser déposer et décanter prudemment la couche éthérée sur filtre. Procéder de la même façon en prenant 30 puis 20 ml d'éther acidifié.

10.1.3. Réunir les extraits éthérés et sécher avec du sulfate de sodium anhydre. Filtrer. Evaporer jusqu'à 5 ml environ.

10.2. Identification

10.2.1. Sur la ligne de départ de la plaque chromatographique, déposer en traits de 1,5 cm de long 20 μ l de la solution obtenue. Déposer de façon identique sur un même trait 10 μ l de la solution d'acide benzoïque, 5 μ l de la solution d'acide déhydroacétique et 3 μ l des autres témoins.

10.2.2. Développer la plaque avec la phase mobile jusqu'à ce que le front de solvant atteigne 15 cm au-dessus de la ligne de départ. Retirer la plaque, laisser sécher à l'air. Développer une deuxième fois de la même manière.

10.2.3. Examiner la plaque sous lumière U.V. (366 nm). Localiser les spots.

10.2.4. Révélation des chromatogrammes

Acide benzoïque : vaporiser avec la solution a ; sécher et vaporiser avec la solution b. L'acide benzoïque donne une tache brune sur fond blanc.

Acide sorbique : vaporiser avec le mélange $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; sécher la plaque à l'étuve, vaporiser la solution d'acide thiobarbiturique : chauffer à nouveau. L'acide sorbique donne une tache rose.

Acide salicylique : vaporiser avec la solution de chlorure ferrique. L'acide salicylique donne une coloration violette.

Acide déhydroacétique : vaporiser avec une solution de chlorure ferrique. L'acide déhydroacétique donne une coloration jaune sur fond blanc.

Acide monobromacétique : exposer la plaque 10 min. à des vapeurs d'ammoniaque ; chauffer 10 min. à 100° C pour éliminer l'excès d'ammoniaque. Vaporiser le mélange rouge de phénol acétate sodique, puis directement la solution de chloramine T. L'acide monobromacétique donne une tache bleue sur fond jaune.

Acide p. hydroxybenzoïque et ses esters : vaporiser le réactif de Millon et chauffer à l'étuve. L'acide p. hydroxybenzoïque et ses esters donnent une tache rouge.

10.2.5. Remarques générales

1) Il est préférable de vaporiser les réactifs en très faible quantité. Si la réaction n'est pas suffisamment nette, chauffer à l'étuve à 100° C. Si nécessaire recommencer la vaporisation, suivie de chauffage une deuxième et même une troisième fois.

2) Vaporiser le réactif spécifique uniquement sur la zone du chromatogramme où peut se trouver l'antiseptique recherché ; couvrir le reste de la plaque.

3) Examiner les plaques sous U.V. longueur d'onde 366 nm.

11. EXIGENCES MICROBIOLOGIQUES

A l'examen macroscopique, la surface du café ne peut pas révéler la présence de moisissures.

1195

TABEL VOOR DE AFLEIDING VAN HET EXTRACTGEHALTE
TABLE POUR LA DETERMINATION DE
LA TENEUR EN EXTRAIT

S.g. — 15	15 P.s. — 15	Temp. corr. voor 1° tussen 15°-30°C	Correction par degré de températ. entre 15°-30°C	Gram extract per 100 ml oplossing	Gramme extrait 100 ml de solution
1.000			0,00023		0,00
1			0,00023		0,26
2			0,00023		0,52
3			0,00023		0,77
4			0,00023		1,03
5			0,00023		1,29
6			0,00023		1,55
7			0,00024		1,81
8			0,00024		2,07
9			0,00024		2,33
10			0,00024		2,58
15			0,00024		3,87
20			0,00024		5,17
25			0,00025		6,46
30			0,00025		7,76
35			0,00026		9,05
40			0,00026		10,35
45			0,00027		11,65
50			0,00027		12,95
55			0,00028		14,25
60			0,00029		15,55
65			0,00029		16,86
70			0,00030		18,16
75			0,00030		19,47
80			0,00031		20,78
85			0,00032		22,09
90			0,00032		23,41
95			0,00033		24,72
100			0,00033		26,04
110			0,00034		28,67
120			0,00035		31,31
130			0,00036		33,96
140			0,00037		36,61
150			0,00038		39,27
160			0,00039		41,94
170			0,00040		44,62
180			0,00041		47,30
190			0,00042		49,99
200			0,00043		52,68

1195

TABEL VOOR DE AFLEIDING VAN HET EXTRACTGEHALTE
TABLE POUR LA DETERMINATION DE
LA TENEUR EN EXTRAIT

15 S.g. — 15	15 P.s. — 15	Temp. corr. voor 1° tussen 15°-30°C	Correction par degré de températ. entre 15°-30°C	Gram extract per 100 ml oplossing	Gramme extrait par 100 ml de solution
210			0,00044		55,39
220			0,00044		58,10
230			0,00045		60,82
240			0,00046		63,56
250			0,00047		66,29
260			0,00048		69,04
270			0,00049		71,80
280			0,00050		74,57
290			0,00051		77,35
300			0,00051		80,13
310			0,00052		82,93
320			0,00052		85,74
330			0,00052		88,55
340			0,00053		91,38
350			0,00053		94,21
360			0,00053		97,07