

F.S.D.....N° D'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure de la Recherche Scientifique
Université BLIDA 1
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire présenté par

BOUDEN HOUDA, KADRI AMEL

En vue d'obtenir le diplôme de Master

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Option : **Chimie des Produits Naturels**

Titre

Contrôle de qualité du café et du safran

Soutenu publiquement le 30 juillet 2019 devant le jury composé de

| | | | |
|--------------|----|--------------|--------------------|
| Y.Daghbouche | Pr | Président | Université Blida 1 |
| S.Brahimi | Dr | Examinatrice | Université Blida 1 |
| N.Bouzidi | Dr | Promotrice | Université Blida 1 |

Promotion 2018/2019

Remerciements :

En tout premier lieu nous remercions dieu de nous avoir donné la force, le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

*Nous voudrions remercier, notre promotrice **Dr N. Bouzidi**, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à **Pr Y.Daghbouche, MAA R.ziane, Dr O. Touafek**, qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques a guidé notre réflexion et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions durant nos recherches.*

Nous remercions vivement le personnel de laboratoire de chimie de pavillon 5 et chimie des produits naturels de pavillon 8, pour leur aide, leur collaboration, leur sympathie et leur soutien.

Nous tenons à remercier les membres de nos familles qui nous ont toujours encouragé et soutenu.

Enfin, nous adressons nos vifs remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail.

Dédicace

A mes chers parents Aucun mot ne saurait exprimer mon hommage pour tout le soutien, l'amour, la volonté que vous m'avez donné.

A mes chères sœurs : SAMIA, SALIHA et leurs maris, AMINA et le petite ADEM.

A mes chers frères : OMAR et HICHAM.

A mes fidèles amies : MAROUA, MANEL, SIHEM, NARIMAN, AICHA ET YAMINA.

A mes amies sur Facebook, WhatsApp.

*A toute ma famille en particulier la famille ALISAOUCHA
A mon binôme HOUDA.*

*Et pour toute la promotion Master2 CHIMIE DES
PRODUITS NATURELS 2018 /2019.*

Melle AMEL

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mon père et ma mère qui ont toujours été là pour moi.

*A mes frères SAMI, ABBAS et ACHRAFE, à mes sœurs SARA,
RIMA et leurs maris khalad, MOHAMED EL AMIN, et les
petites SIRIN ROEYA, OMAR et IBTIHAL.*

*Mes très chère amies : AMEL, AICHA, et YAMINA pour leurs
Soutiens*

*Aux moments difficiles de mon travail et surtout pour
leurs Patiences.*

*Et pour toute la promotion Master2 CHIMIE DES
PRODUITS NATURELS et chimie appliquée 2018 /2019.*

Melle HOUDA

Résumé

Dans cette étude l'objectif de ce travail est le développement de méthode d'analyse par spectrométrie par IRTF. On s'intéresse aux contrôles de qualité des produits agroalimentaires tels que le café et le safran. Le café qui donne une boisson énergisante psychotrope stimulante constitue la seconde production d'échanges après le pétrole. Le safran qui est tiré de la fleur de *Crocus sativus* par déshydratation de ses trois stigmates rouges, présente la précieuse épice qui suit le cours de l'or, étant la plus chère au monde.

Il est indispensable de vérifier la qualité de café et de safran qu'on nous vend. Cette qualité est estimée en référence à la méthodologie proposée par les normes.

Le but de cette étude est l'exploitation du potentiel qu'offre la spectroscopie ATR –IRTF pour la détection de la falsification des produits agroalimentaires tel que café et safran présentes sur le marché algériens des régions de Blida et de Tipaza.

D'après les résultats des paramètres physicochimiques on constate que le café destiné à la consommation n'est pas d'une très bonne qualité à l'exception de quelques marques.

Par la suite, on a utilisé la spectroscopie **ATR-IRTF**, l'interprétation des spectres nous a permis de conclure que le café est fraudé par l'ajout du sucre caramélisé qui altère sa qualité organoleptique.

Les résultats des analyses physico-chimiques de safran ne sont pas semblables à ceux présentés dans la littérature, donc le safran vendu au niveau de marché est fraudé.

L'interprétation des spectres nous a permis de classer les échantillons de safran en filament et en poudre vendu au niveau de marché algérien en quatre groupes à savoir : carthame, curcuma, colorant ou un mélange. Ce résultat est en concordance avec les analyses organoleptiques.

Mots clés : café, café vert, café torréfié, fraude, safran, *crocus sativus* , Spectroscopie IRTF .

Abstract

In this study the objective of this work is the development of analysis method by FTIR spectrometry. We are interested in quality controls of agri-food products such as coffee and saffron. The coffee that gives a stimulating psychotropic energy drink is the second production of trade after oil. Saffron, which is derived from the flower of *Crocus sativus* by dehydration of its three red stigmas, presents the precious spice that follows the price of gold, being the most expensive in the world.

It is essential to check the quality of coffee and saffron that is sold to us. This quality is estimated in reference to the methodology proposed by the standards.

The aim of this study is to exploit the potential offered by ATR-IRTF spectroscopy for detecting the falsification of agrifood products such as coffee and saffron present on the Algerian market in the regions of Blida and Tipaza.

According to the results of the physicochemical parameters it is noted that the coffee intended for consumption is not of a very good quality except for a few brands.

Subsequently, ATR-IRTF spectroscopy was used, the interpretation of the spectra allowed us to conclude that coffee is defrauded by the addition of caramelized sugar which alters its organoleptic quality.

The results of physicochemical analyzes of saffron are not similar to those presented in the literature, so saffron sold at the market level is defrauded.

Spectra interpretation allowed us to classify samples of saffron filament and powder sold at the Algerian market level in four groups namely: safflower, turmeric, dye or a mixture. This result is in agreement with the organoleptic analyzes.

Key words: coffee, green coffee, roasted coffee, fraud, saffron, *crocus sativus*, FTIR spectroscopy.

ملخص

في هذه الدراسة، الهدف من هذا العمل هو تطوير تقنية فورييه للتحويل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR).

نحن مهتمون بمراقبة جودة المنتجات الغذائية الزراعية مثل القهوة والزعفران. القهوة أو البن هي ثاني إنتاج يتم تداوله بعد النفط ويتم استهلاكه كمشروب طاقتوي منشط. والزعفران الذي يُنتج عن طريق تجفيف مياسم الحمراء وجزء من الأقدام في زهرة نبات الزعفران السوسني (*Crocus sativus*) أحد أعلى التوابل في العالم.

لذلك كان من الضروري التحقق من جودة كلا من القهوة والزعفران التي تباع لنا حيث يتم تقدير هذه الجودة طبقاً للمنهجية التي تقترحها معايير الجودة العالمية.

تهدف هذه الدراسة للكشف عن تزوير منتجات البن والزعفران الغذائية الزراعية الموجودة في السوق الجزائرية خاصة منطقتي البليدة وتيبازة من خلال استخدام تقنيتي التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FTIR والانعكاس الكلي للأشعة تحت الحمراء ATR-FTIR .

وقد أظهرت نتائج تحليلات الخصائص الفيزيوكيميائية أن القهوة المعدة للاستهلاك ليست ذات جودة جيدة للغاية باستثناء بعض العلامات التجارية.

بعد ذلك، قمنا باستخدام تقنية التحليل الطيفي بالانعكاس الكلي للأشعة تحت الحمراء ATR-FTIR حيث سمح لنا تفسير الأطياف الناتجة أن القهوة يتم غشها بإضافة السكر بالكراميل الذي يغير من نوعية المنتج الحسية.

نتائج التحليلات الفيزيائية والكيميائية للزعفران ليست مطابقة للمعايير، ومنه الزعفران بنوعيه الشعيرة والبودرة المباع في السوق الجزائري مغشوش و، ليس زعفراناً حقيقياً.

سمحت لنا دراسة نتائج التحليل الطيفي لعينات الزعفران بنوعيه إلى تقسيمه إلى أربع فئات أساسية: مغشوش بالقرطم أو بالكركم أو بالصيغة أو بمزيج بين هذه التراكيب. هذه النتيجة تتفق مع التجربة الحسية للذوق والرائحة.

الكلمات المفتاحية: القهوة، القهوة الخضراء، القهوة المحمصّة، الاحتيال، الزعفران، الزعفران السوسني، التحليل

الطيفي FTIR.

Liste des Figures

Partie théorique

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figure 1 : | Le caféier | 04 |
| Figure 2 : | a) Caféier en fleurs .b) Les fruits de caféier | 05 |
| Figure 3 : | Coupe de la cerise du café | 05 |
| Figure 4 : | Niveaux de torréfaction: blond, cannelle, médium, robe de moine, brun, brun foncé, mi- noir, noir | 07 |
| Figure 5 : | Crocus sativus L | 13 |
| Figure 6 : | Aspect général du Crocus sativus | 13 |
| Figure 7 : | Stigmates du Crocus sativus | 14 |
| Figure 8 : | Les types du Safran | 14 |

Partie expérimentale

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figure 1 : | Les échantillons préparés pour l'analyse IRTF en phase liquide..... | 26 |
| Figure 2 : | Appareillage ATR | 27 |
| Figure 3 : | a)Le safran vrai SFF b) Arabica c)Robusta. | 28 |
| Figure 4 : | Protocole de mesure de pH du café et du safran | 29 |
| Figure 5 : | Protocole de détermination de la matière sèche dans le café..... | 30 |
| Figure 6 : | Protocole de détermination de taux d'humidité dans le safran | 30 |
| Figure 7 : | Protocole de détermination de Cendres totales sur matière sèche dans le café | 31 |

| | | |
|--------------------|---|----|
| Figure 8 : | Protocole de détermination de Cendres totales sur matière sèche dans le safran... | 31 |
| Figure 9 : | Protocole de détermination de taux des matières solubles du café (TMS)..... | 32 |
| Figure 10 : | Protocole de l'extrait soluble dans l'eau froide de la matière sèche du safran... | 33 |
| Figure 11 : | Protocole de la méthode soivre..... | 34 |
| Figure 12 : | Protocole de détermination de matières étrangères pour le safran | 35 |
| Figure 13 : | Protocole de l'extrait étheré dans le safran..... | 36 |
| Figure 14 : | Protocole de l'analyse de safran par ultraviolet (UV) visible (VIS)..... | 37 |
| Figure 15 : | a : Le spectre d'absorption de safran filament de référence. b : Le spectre d'absorption de safran filament du littérateur..... | 42 |
| Figure 16 : | Spectres ATR-IRTF des cafés verts arabica (CAC) et robusta (CRC)..... | 44 |
| Figure 17 : | Spectres ATR-IRTF des cafés torréfiés arabica (CAT) et robusta (CRT)..... | 45 |
| Figure 18 : | Spectres ATR-IRTF des cafés torréfiés arabica et robusta (CAT, CRT) et ceux d'arabica et robusta verts (CAC, CRC). (a) Comparaison des spectres d'arabica torréfiés (CAT) et d'arabica vert (CAC). (b) café robusta torréfiés (CRT) et robusta vert(CRC)..... | 46 |
| Figure 19 : | Spectres ATR-FIR d'absorbance du café torréfiés arabica (CAT) avec des trois échantillons commerciaux (J, O et Q)..... | 47 |
| Figure 20 : | Spectres ATR-IRTF des cafés torréfiés robusta (CRT) et des huit échantillons (B, C, D, E, L, M, R et S) commerciaux indiquant la mention 100% robusta..... | 48 |
| Figure 21 : | Spectres ATR-IRTF des cafés torréfiés robusta (CRT) et robusta (CAT) avec les | |

| | |
|---|----|
| 2 échantillons (K, N) commerciaux indiquant la mention mélange. | 49 |
| Figure 22 : Comparaison des Spectres ATR-FIR d'absorbance du A avec CRT et CAT | 50 |
| Figure 23 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du (B, C, E) avec celui de CRT..... | 50 |
| Figure 24 : Comparaison des spectres ATR-IRTF de A avec CRT et CAT et de caramel... | 51 |
| Figure 25 : Comparaison des spectres ATR-IRTF de N avec CRT et CAT et de caramel..... | 51 |
| Figure 26 : Comparaison des spectres ATR-IRTF de D avec ceux de CRT et de caramel. | 52 |
| Figure 27 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du safran filament..... | 53 |
| Figure 28 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 1 ^{er} groupe du safran filament..... | 54 |
| Figure 29 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 2 ^{eme} groupe du safran filament avec le safran vrai..... | 55 |
| Figure 30 : Comparaison entre Le spectre ATR-IRTF de 1 ^{er} groupe et le spectre de l'espèce carthame..... | 56 |
| Figure 31 : Spectres ATR-IRTF des safrans poudres..... | 57 |
| Figure 32 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 1 ^{er} groupe de safran poudre..... | 57 |
| Figure 33 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 2 ^{eme} groupe du safran poudre avec le safran vrai..... | 58 |
| Figure 34 : Spectres ATR-IRTF des quatre curcuma..... | 59 |
| Figure 35 : Spectres ATR-IRTF des quatre colorants..... | 59 |
| Figure 36 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 1er groupe avec le spectre du colorant CC..... | 60 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Figure 37 : | Comparaison d'un spectre ATR-IRTF du 2 ^{ème} groupe avec le spectre du curcuma..... | 61 |
| Figure 38 : | L'échantillon de curcuma et de safran..... | 61 |
| Figure 39 : | Spectre ATR-IRTF de soustraction du spectre curcuma et spectre safran..... | 62 |
| Figure 40 : | Spectre ATR-IRTF de soustraction du spectre curcuma et spectre colorant..... | 62 |

Liste des Tableaux

Partie théorique

| | | |
|---------------------|---|----|
| Tableau 1 : | Noms communs de café | 03 |
| Tableau 2 : | Classification botanique de <i>coffea</i> L | 04 |
| Tableau 3 : | Avantages et inconvénients par type de transformation | 06 |
| Tableau 4 : | Usages médicaux traditionnels | 07 |
| Tableau 5 : | La composition du café vert et du café torréfié en matière sèche | 09 |
| Tableau 6 : | Principales Analytes utilisées pour déterminer l'adultération dans le café commercial..... | 10 |
| Tableau 7 : | Noms communs du safran | 12 |
| Tableau 8 : | Classification botanique de <i>Crocus sativus</i> | 13 |
| Tableau 9 : | Les principaux composés organiques du safran | 20 |
| Tableau 10 : | Les principaux types de fraudes du safran | 21 |
| Tableau 11 : | Quelques travaux réalisés sur le café | 22 |
| Tableau 12 : | Analyse physico-chimiques basées sur les normes ISO | 23 |
| Tableau 13 : | Méthodes d'extraction et d'analyse du safran | 24 |

Partie expérimentale

| | | |
|--------------------|---|----|
| Tableau 1 : | Les codes des échantillons de safran..... | 27 |
| Tableau 2 : | Liste des échantillons de café et quelques caractéristiques affichées sur ses emballages. | 28 |
| Tableau 3 : | Le code des références | 29 |
| Tableau 4 : | Expression de résultat de taux d'humidité de café et de safran..... | 30 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Tableau 5 : | L'expression de résultat de Cendres totales sur matière sèche de café et de safran..... | 32 |
| Tableau 6 : | Résultats des analyses physico-chimiques de café..... | 38 |
| Tableau 7 : | Résultats des analyses physico-chimiques de safran..... | 40 |
| Tableau 8 : | Exploitation des fréquences des vibrations de valence caractéristiques du spectre de café en IR..... | 43 |
| Tableau 9 : | Caractéristiques organoleptiques des échantillons du safran commercialisés | 53 |

Liste des Abréviations

16-OMC : 16-O-methylcafestol.

A^{1%}_{1cm} : Quantité de picrocricine, safranal et crocine.

ATR : Réflexion totale atténuée directe.

ATR-IRTF : Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée.

ATR-MIR-TF : Spectrophotométrie moyen infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée.

° C : Degré Celsius

C : Coffea.

C : Corsus.

CaF₂ : Fluorure de calcium.

CCM : Chromatographie sur couche mince.

CG : Chromatographie en phase gazeuse.

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane.

CL : Chromatographie en phase liquide.

cm : Centimètre.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

D : L'absorbance spécifique.

DA : Dinar Algérien.

DGCCRF : Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes.

E^{1%}_{1cm} : Pouvoir colorant, aromatique et saveur.

FT-IR : Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier :

g : Gramme.

h : Heure.

HD : Headspace dynamique.

HILIC : Interaction hydrophile chromatographie liquide.

HPTLC : Chromatographie sur couche mince à haute performance.

HPLC : Chromatographie à haute performance.

HRGC : Chromatographie en phase gazeuse haute résolution.

IR : indice de réfraction.

ISO : International Organization for Standardization (Organisation internationale de normalisation).

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.

KBr : bromure de potassium.

Kg/an : kilogramme par année.

L : Linnaeus.

LCSN-Biom : laboratoire de chimie des substances naturelles et biomolécules.

m : mètre.

Max : maximum.

mg : milligramme.

min : minute.

MIR : La spectroscopie infrarouge domaine moyenne.

ml : millilitre.

mm : millimètre.

MS : Matière sèche.

N : Le nord.

ND : Non détecté.

nm : Nanomètre.

OTA : Alfa Ocre Toxine.

PAD : Détecteur ampérométrie pulsée.

PAMs : Plantes aromatiques et médicinales.

pH : Potentiel hydrogène.

PTFE : Polytétrafluoroéthylène (papier filtre hydrophile)

RMNH¹ : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

S : Le sud.

SM : Spectrométrie de masse.

SPME : Micro extraction en phase solide.

T° : Température.

t/an : Tonne par année.

TA : Taux d'humidité.

TMS : Taux des matières solubles.

tr/min : Tour par minute.

UPLC : Ultra-performance chromatographie en phase liquide.

UV : rayonnement Ultra-violet.

UV-VIS : Ultra-violet visible.

V : volume.

WCT : Cendres totales, exprimées en pourcentage de masse.

WEE : Extrait étheré, exprimé en pourcentage de la masse.

WES : Extrait soluble dans l'eau froide de la matière sèche.

WME : Quantité du contenu en matières étrangères exprimée en %.

WMV : La teneur en humidité exprimée en %.

% : Pourcentage.

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction Générale | 01 |
| CHAPITRE I : Généralité sur le café et le safran | |
| I. Introduction | 03 |
| I.1.Généralité sur le café | 03 |
| I.1.1. Historique..... | 03 |
| I.1.2. Noms communs..... | 03 |
| I.1.3. Classification botanique..... | 04 |
| I.1.4. Description de la plante..... | 04 |
| I.1.5. Culture de café..... | 05 |
| I.1.6. Traitement des cerise de café..... | 06 |
| I.1.7. Torréfaction des grains..... | 06 |
| I.1.8. Usages médicinaux traditionnels..... | 07 |
| I.1.9. Le marché de café..... | 08 |
| I.1.10. Composition chimique | 08 |
| I.1.11.Falsification..... | 09 |
| I.2. Généralité sur le safran | 12 |
| I.2.1. Historique | 12 |
| I.2.2. Noms communs | 12 |
| I.2.3. Classification botanique | 13 |
| I.2.4. Description de la plante | 13 |
| I.2.5. Parties utilisées de la plante | 14 |
| I.2.6. Types de Safran | 14 |
| I.2.7. Le marché du safran | 15 |
| I.2.8. Culture de safran | 15 |
| I.2.9. Applications du Safran | 16 |
| I.2.10. Propriété thérapeutique | 17 |
| I.2.11. La composition chimique | 18 |
| I.2.12.Falsification | 21 |
| I.3. Synthèse bibliographique sur l'extraction et l'analyse du café | 22 |
| I.3.1. Analyse physico chimique basée sur les normes ISO | 22 |
| I.3.2. Techniques d'analyses employées dans l'étude du café | 22 |

| | |
|--|----|
| I.4. Synthèse bibliographique sur l'extraction et l'analyse du safran | 23 |
| I.4.1. Analyse physico chimique basée sur les normes ISO | 23 |
| I.4.2. Quelques travaux réalisés sur le safran | 24 |

CHAPITRE II : Partie Expérimentale

| | |
|--|----|
| II.1.Objectif..... | 25 |
| II.2. Matériel et méthode..... | 25 |
| II.2.1.Spectrophotométrie UV-Visible..... | 25 |
| II.2.2. Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 25 |
| II.2.3. Spectrophotométrie moyen infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée (ATR-MIR-TF) | 26 |
| II.3. Échantillonnage..... | 27 |
| II.4. Paramètre physicochimiques | 29 |
| II.4.1 Mesure de pH | 29 |
| II.4.2. Détermination de la matière sèche et de taux d'humidité | 29 |
| II.4.3. Cendres totales sur matière sèche..... | 31 |
| II.4.4. Détermination de taux des matières solubles du café (TMS) | 32 |
| II.4.5. Extrait soluble dans l'eau froide de la matière sèche du safran | 33 |
| II.4.6. Méthode Soivre pour déterminer le pouvoir colorant du safran..... | 34 |
| II.4.7 Matières étrangère pour le safran | 34 |
| II.4.8. Extrait étheré..... | 35 |
| II.4.9. Spectrophotométrie UV-Vis..... | 36 |

CHAPITRE III : Résultat et Discussion

| | |
|--|----|
| III.1.Analyses physico-chimiques du café..... | 38 |
| III.2.Analyses physico-chimiques du safran..... | 40 |
| III.3. Analyse de café et de safran par spectrométrie IRTF. | 43 |
| III.4. Analyse de café par spectroscopie ATR-IRTF..... | 43 |
| III.4.1.Comparaison des spectres des cafés références verts, arabica (CAC) et robusta(CRC) | 44 |

| | |
|---|----|
| III.4.2.Comparaison des spectres de cafés références torréfiés, arabica (CAT) et robusta(CRT) | 45 |
| III.4.3.Comparaison entre les deux spectres du café vert référence de deux espèces arabica (CAC) et robusta (CRC) avec ceux de café références torréfiés (CAT) et CRT) .. | 46 |
| III.4.4.Comparaison entre les spectres des cafés références torréfiés de deux espèces arabica (CAT) et robusta (CRT) avec les spectres des cafés commerciaux « 100 % arabica ou robusta » | 47 |
| III.4.5.Comparaison entre les spectres des cafés torréfiés références de (CAT, CRT) avec les spectres des cafés commerciaux indiquant la mention « mélange »..... | 48 |
| III.4.6. Identification des fraudes..... | 50 |
| III.5.Analyse de safran par spectroscopie ATR-IRTF..... | 52 |
| III.5.1.Comparaison des spectres du safran filament avec le safran vrai | 52 |
| III.5.2.Comparaison des spectres du safran poudre avec le safran vrai | 55 |
| Conclusion | 61 |
| Références Bibliographiques | 64 |

Introduction Générale

Introduction Générale

Les plantes ont toujours fait partie de la vie quotidienne de l'Homme, elles ont toujours occupé une place importante en représentant une source de principes actifs inépuisable et renouvelable dans différents domaines à savoir, les domaines alimentaire, médicinal, pharmaceutique [1, 2,3] et sont aussi reconnus pour leurs activités biologiques et leurs effets thérapeutiques, à savoir l'activité anti-oxydante, anti-cancérogène et anti-Alzheimer [4,5]. Cette importance attire l'attention des consommateurs ce qui a augmenté la demande des produits surtout agroalimentaires au niveau du marché international [6]. Avec l'augmentation de l'utilisation quotidienne [7], la rareté et le coût élevé [8,9], la fraude est devenue un phénomène qui prend de l'ampleur dans le secteur industriel et ce par la commercialisation de produits modifiés ou avec de fausses indications pour minimiser les prix.

Les méthodes d'adultération peuvent dégrader la qualité des produits naturels et avoir des effets délétères sur sa consommation. Par conséquent, l'authentification, qui est définie pour les produits naturels comme étant exempte d'adultération au sens de l'absence de corps étrangers, constitue un sujet important pour la protection des consommateurs, y compris pour le contrôle de qualité de leur production et est essentielle pour éviter une concurrence déloyale susceptible de déstabiliser le marché et perturber les économies des pays producteurs [10].

Différentes techniques ont été utilisées pour la détermination de l'adultération des produits agroalimentaires certaines d'entre elles sont recommandées par les pharmacopées et les réglementations tel que l'examen organoleptique et les analyses physico-chimiques [11,12], d'autres sont basées sur l'utilisation de techniques chromatographiques instrumentales puissantes comme la Chromatographie en phase Gazeuse (GC) [11], la Chromatographie en phase Liquide (LC), la Chromatographie sur Couche Mince (CCM) ou la Chromatographie sur Couche Mince à Haute Performance (HPTLC) ont été utilisées pour déterminer la présence d'adultérant dans des huiles essentielles et dans le café [9,11]. La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire a été utilisée pour l'authentification et l'analyse de la qualité d'une variété de produits agroalimentaires et industriels [13]. Cependant, toutes les techniques susmentionnées sont longues et coûteuses pour identifier la falsification des produits naturels.

Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge (MIR) est considérée comme une méthodologie rapide, reproductible, précise et non destructive. Le faible coût de l'instrumentation disponible fait de cette technique une alternative à l'utilisation de la spectrométrie de masse et de la chromatographie. Peu d'études ont portées sur la détermination de l'origine

géographique et de l'authenticité des plantes aromatiques et médicinales (PAMs) par la spectroscopie FT-IR.

Pour les raisons susmentionnées, la présente étude propose l'utilisation des mesures MIR par réflexion totale atténuée directe (ATR) comme méthodologie directe et approche simple pouvant être employée par les petits laboratoires de contrôle de qualité pour la détection de la falsification des produits agroalimentaires.

Ce manuscrit est réparti en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre comporte des généralités sur le café et le safran et une synthèse des travaux antérieurs réalisés sur le safran et le café.
- ✓ Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale portant sur la détermination des indices physico chimiques et les différentes analyses par spectroscopie IRTF.
- ✓ Le troisième chapitre englobe les résultats et discussions

Nous avons terminé ce mémoire par une conclusion générale qui résume les principaux résultats et qui nous permettra d'avoir les perspectives liées à ce travail.

***Chapitre 1 : Généralité sur
le café et le safran***

I. Introduction

Les produits agroalimentaires comprennent les aliments d'origine végétale fruits, légumes, miel, épices (safran, curcuma...), grains (céréales, café...). L'Algérie est aujourd'hui le premier importateur africain de denrées alimentaires, avec 75% de ses besoins assurés par les importations. L'insuffisance de la production agricole algérienne, couplée à une demande croissante de produits agroalimentaires et l'absence de législation provoquent le risque d'adultérations qui menace la santé publique. La démarche de gestion des risques repose sur l'expertise scientifique de santé publique. Une série de conseils, de directives et de lois a été développée par les autorités aux emballeurs et transformateurs afin d'assurer la qualité des produits et satisfaire le consommateur.

I.1.1. Généralité sur le café

I.1.1.1. Historique

Deux types de caféiers sont cultivés : *Coffea arabica* et *Coffea robusta*. L'espèce arabica est la plus ancienne et celle qui est la plus cultivée. Le robusta fut découvert plus tardivement, vers le XIX^{ème} siècle. A l'origine, le café poussait à l'état sauvage en Ethiopie, berceau du *Coffea arabica*. Il était alors utilisé en bouillie pour ses vertus médicinales, de là est née la coutume de consommer du café. Avicenne (980-1037), un médecin iranien s'intéressa lui aussi au café qu'il prescrivait comme médicament pour ses effets thérapeutiques sur le tube digestif et le cœur. La diffusion de l'implantation du café commença par le passage de la mer Rouge, le café qui était cueilli en Ethiopie fut transplanté au Yémen où la culture et les plantations du café commencèrent vers le XII^{ème} siècle. A partir du 15^{ème} siècle, la consommation de café se répand en Orient dans le monde musulman comme une épidémie. Le café fit son apparition en Europe à partir du milieu du 17^{ème} siècle [5].

I.1.1.2. Noms communs

Tableau 1 : Noms communs de café [14].

| Région | Nom |
|-------------------------|--|
| France | Akeita, Café |
| Afrique | Café |
| Royaume-Uni, États Unis | Coffee |
| Pays Arabes | Kahioa(قهيوَة), Kahwa(قهيوَة) Bun (بن) |

I.1.1.3. Classification botanique

On connaît aujourd'hui environ 80 espèces différentes dans le genre *Coffea* L. Seules deux espèces sont vraiment intéressantes pour la production de café. Il s'agit de *Coffea arabica* qui donne du café arabica et de *Coffea canephora* qui donne du café robusta [5, 14,15].

Tableau 2 : Classification botanique de *Coffea*L [15].

| | |
|---|--|
| Règne : <i>Plantae</i> , |  |
| Division : <i>Angiospermae</i> , | |
| Classe : <i>Dicotyledonae</i> | |
| Sous-classe : <i>Euasterids</i> | |
| Ordre : <i>Gentianales</i> | |
| Famille <i>Rubiaceae</i> | |
| Sous-famille : <i>Ixoroideae</i> | |
| Genre : <i>Coffea</i> L. | |

Figure 1 : Le caféier [5].

I.1.1.4. Description de la plante

Le café est issu d'un arbuste tropical, le caféier, appartenant à la famille botanique des Rubiacées [15,16], elle peut atteindre 10 à 12 mètres de hauteur [17].

Le caféier est composé des parties suivantes :

Les racines.

Le tronc : Des caféiers peut être : unique" unicaule " Ou multiple" multicaule", selon les espèces et l'origine du caféier.

Le collet : Est la zone intermédiaire entre les racines et le tronc. C'est une partie sensible, surtout chez le jeune caféier.

Les branches: Elles sont longues et grêles, plus ou moins horizontales opposées 2 par 2. Elles peuvent donner naissance à des rameaux secondaires et parfois des rameaux tertiaires.

Les feuilles : Elles sont de forme ovales, opposées 2 par 2. À bord plus ou moins ondule, avec un pétiole court, couleur vert fonce brillant. Chez le *Coffea canephora* " Robusta ", les feuilles peuvent atteindre 20 à 30 cm de long et 8 à 15 cm de large.

Les fleurs : Elles sont blanches, petites, à odeur de jasmin, groupées par 15 à 30 fleurs constituant des " glomérules " [16]. La fleur fécondée donne un fruit (une baie) souvent appelé " cerise " à cause de sa forme ronde et de sa couleur rouge à pleine maturité [17].



Figure 2 : a) le caféier en fleurs, b) les fruits de caféier [16].

Les grains : Souvent appelée "fève" est de couleur grise, est constituée d'un albumen corne, a surface lisse, dont la face plane est creusée par un sillon, et d'un petit embryon comportant une radicule et deux cotylédons. La durée nécessaire pour le développement du fruit, de la floraison à la maturation est d'environ dix à onze mois. Les grains de Robusta mesurent de 8 à 16 mm de longueur, pèsent 0,10 gramme à 0,15 gramme (une bonne "granulométrie" est de 13 grammes pour 100 grains) [17].

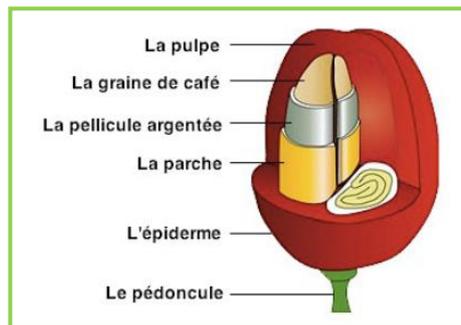


Figure 3 : Coupe de la cerise du café [18].

I.1.1.5. La culture

L'habitat naturel de toutes les espèces de *Coffea* est la forêt tropicale africaine. Chaque variété de café nécessite des conditions relatives au sol, provisionnement en eau, température, précipitations et vents.

Le café Arabica nécessite une altitude comprise entre 1 200 et 2 200 m au-dessus du niveau de la mer à l'équateur, est cultivé entre 25 ° N et 24 ° S, Allant de plus inclinées régions subtropicales aux régions tropicales avec des altitudes plus élevées jusqu'à la température les exigences (15 à 30 ° C) sont remplies.

Le Café Robusta, conséquence de sa centralité origine africaine, est mieux adapté aux forêts chaudes et humides moins élevées des régions tropicales. La culture est de préférence cultivée entre 15 ° N et 12 ° S dans des zones plates et en élévation entre 300 et 800 m [17].

I.1.1.6. Le traitement des cerise de café

Il existe deux méthodes, adaptées aux ressources économiques des pays producteurs, par voie sèche ou par voie humide [18, 19,20].

a) La méthode sèche

Le fruit entier est soit directement séché au soleil sur des tables ou des terrasses en ciment ou en brique ou même en asphalte soit séché. On obtient du « café en coque ». Cette méthode est pratiquée en Afrique, où on manque d'eau.

b) La méthode humide

Les parties du fruit sont séparées mécaniquement, donnant la pulpe en tant que sous-produit et la parche en tant que produit principal. Ce dernier est enrobé de mucilage qui peut être éliminé par fermentation et puis lavé ou éliminé directement par la machine sans fermentation. La parche est généralement séché au soleil [18-20].

La différence entre ces deux types de transformation est représentée dans le tableau suivant.

Tableau 3 : Avantages et inconvénients par type de transformation [20].

| Type de transformation | Avantages | Inconvénients |
|------------------------|--|--|
| voie humide | -Café de meilleure qualité. -Payé au "bord du champ". -Après la récolte, le planteur ne s'occupe plus de son café. | -nécessite plusieurs passages lors de la récolte. |
| voie sèche | -Récolte plus rapide car nécessite moins de passages. -Rôle d'épargne. | -Café de mauvaise qualité. -Surveillance lors du séchage. |

I.1.1.7. La Torréfaction des grains :

Appelé aussi grillage, brûlage ou fortement chauffés .Les grains du café sont torréfiés ce qui développe leur arôme et donne leur couleur foncée. Avec la torréfaction, les grains doublent de grosseur. Au début de l'application de la chaleur, la couleur des grains verts passe au jaune, puis au brun cannelle. C'est à ce moment que le grain perd son humidité. Lorsque la température à l'intérieur atteint environ 200 °C, les huiles sortent des grains. En général, plus il y a d'huile, plus le café a de saveur. Durant la torréfaction, les grains se fissurent d'une

façon semblable à celle du maïs soufflé qui explose sous la chaleur. Il y a deux moments «d'explosion», qui sont utilisés comme indicateurs du niveau de torréfaction atteint. Les grains deviennent plus foncés et libèrent davantage d'huile jusqu'à ce qu'on mette fin à la torréfaction, en les retirant de la source de chaleur. Ils sont ensuite moulus [19, 15,16].

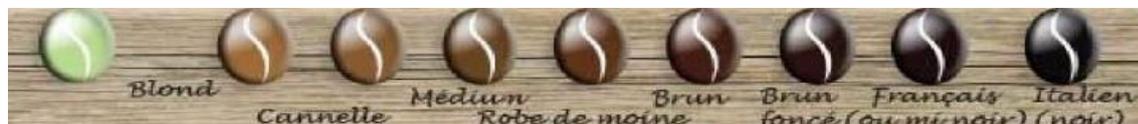


Figure 4 : Niveaux de torréfaction : blond, cannelle, médium, robe de moine, brun, brun foncé, mi- noir, noir [19].

I.1.1.8. Usages Médicinaux traditionnels

Tableau 4 : Usages médicaux traditionnels [14].

| Les Pays | Les Usages |
|------------------|---|
| Brésil | La décoction des graines est prise par voie orale contre la grippe. |
| Haïti | La décoction de fruits et de feuilles grillés se prend par voie orale en cas d'anémie, d'œdème, d'asthénie et de rage. Le fruit est pris par voie orale pour l'hépatite et les troubles du foie. Le fruit trempé est utilisé à l'extérieur pour le choc nerveux. Pour les maux de tête, la décoction de feuilles se prend par voie orale ou la feuille est appliquée à la tête. |
| Mexique | Les feuilles sont transformées en cataplasme et utilisées pour traiter la fièvre. L'extrait à l'eau chaude de la graine torréfiée est pris par voie orale par les mères allaitantes pour augmenter la production de lait. |
| Nicaragua | Les feuilles sont utilisées à l'extérieur pour les maux de tête et l'extrait d'eau chaude est pris par voie orale pour les douleurs d'estomac. La décoction de la graine est prise par voie orale contre la fièvre et utilisée en externe pour les coupures et les hémorragies. |
| Pérou | L'extrait à l'eau chaude du fruit séché est pris par voie orale comme stimulant contre la somnolence et l'ivresse. La perfusion de la feuille est prise par voie orale pour provoquer le travail, et l'extrait d'eau chaude est pris par voie orale comme antitussif dans les affections grippales et pulmonaires. |
| Thaïlande | Extrait à l'eau chaude de la graine séchée est pris par voie orale comme un cardiotonique et neurotonique. |
| Antilles | L'extrait à l'eau chaude de la graine est pris par voie orale pour l'asthme. Le jus de racine est pris oralement pour piqûre de scorpion. |

I.1.1.9. Le marché de café

Du point de vue économique, dans les échanges mondiaux le café occupe la deuxième place après le pétrole, Il joue un grand rôle dans les échanges monétaires entre les pays développés et les pays en voie de développement. Les principaux pays producteurs de café au niveau mondial pris globalement sont entre autres le Brésil (35%), le Vietnam (14%), la Colombie (7%), les Amériques, hors le Brésil et la Colombie (19%), l'Afrique (13%), l'Asie, hors le Viêt Nam (12%)

Le café est un bien consommé en grande partie dans les pays industrialisés et en particulier au sein la triade (Europe, Etats-Unis, Japon). Cette consommation représente environ les deux tiers de la consommation mondiale de café.

Les tendances récentes du marché international au niveau de la gouvernance de la filière café montrent que les stratégies sont centrées sur la certification d'origine, de qualité et d'améliorations culturelles, ainsi que la consommation du café au niveau local. C'est le cas du Brésil qui est lui-même producteur et consommateur [6,21].

I.1.10. La composition chimique

La composition chimique du café dépend dans une majeure partie de la génétique de l'espèce. Il existe des différences entre *C. arabica* et *C. canephora*. S'ajoutent après les spécificités qu'affère le terrain sur lequel poussent les caféiers ainsi que d'autres facteurs environnementaux. Pour comparer les constituants d'une espèce de café avec une autre on dit qu'il faut analyser les échantillons d'au moins trois récoltes consécutives pour tenir compte des fluctuations dans la composition du café. De plus, il y a une variation de la composition si on analyse du café vert, du café torréfié (tableau 5, annexe1) ainsi que selon la méthode utilisée pour préparer le café [14, 22,23].

Tableau 5 : Composition du café vert et du café torréfié en matière sèche (MS) [22].

| Composants | Concentration (en g/100g) en MS | | | |
|---------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | <i>C. arabica</i> vert | <i>C.canepho</i> <i>ra</i> vert | <i>C. arabica</i> torréfié | <i>C.canephora</i> torréfié |
| Glucides et fibres | | | | |
| Saccharose | 6,0--9,0 | 0,9--4,0 | 4,2 | 1,6 |
| Oses réducteurs | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,3 |
| Polysaccharides | 34,0-44,0 | 48,0-55,0 | 31,0-33,0 | 37,0 |
| Lignine | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Pectine | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Composants azotés | | | | |
| Protéines et peptides | 10,0-11,0 | 11,0-15,0 | 7,5-10 | 7,5-10 |
| Acides aminés libres | 0,5 | 0,8-1,0 | ND | ND |
| Caféine | 0,9-1,3 | 1,5-2,5 | 1,1-1,3 | 2,4-2,5 |
| Trigonelline | 0,6--2,0 | 0,6-0,7 | 0,2-1,2 | 0,3-0,7 |
| Lipides | | | | |
| Huile de café | 15,0-17,0 | 7,0-10,0 | 17,0 | 11,0 |
| Diterpènes | 0,5--1,2 | 0,2-0,8 | 0,9 | 0,2 |
| Acides et esters | | | | |
| Acides chlorogéniques | 4,1--7,9 | 6,1--11,3 | 1,9--2,5 | 3,3--3,8 |
| Acides aliphatiques | 1,0 | 1,0 | 1,6 | 1,6 |
| Acide quinique | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 1,0 |
| Acide nicotinique | 0 | 0 | 0,016--0,026 | 0,014--0,025 |
| Minéraux | 3,0--4,2 | 4,4--4,5 | 4,5 | 4,7 |
| Mélanoïdines | 0 | 0 | 25 | 25 |

ND: non détecté.

I.1.1.11. Falsification

Le café est actuellement le deuxième plus grand produit sur le marché mondial après le pétrole. Des pratiques telles que l'utilisation de mélanges de différentes espèces et l'ajout de matières premières à faible coût, telles que chicorée, maïs et soja, altèrent les caractéristiques

sensorielles et fonctionnelles de la boisson fabriquée à partir de grains de café torréfiés et moulus.

La première méthode chromatographique utilisée pour déterminer une fraude a été signalée en 1958. Cette méthode utilisait la chromatographie sur papier. À partir des années 1980, différentes méthodes impliquant chromatographie en phase liquide à haute performance et chromatographie en phase gazeuse ont été développés afin de démontrer l'authenticité géographique, la distinction entre les espèces, la survenue d'une adultération, et la présence de haricots défectueux en déterminant les monosaccharides, oligosaccharides. Les tableaux suivants montrent les principales méthodes utilisées pour déterminer l'adultération et les autres types de fraude dans le café commercial [13].

Tableau 6 : Principales Analytes utilisées pour déterminer l'adultération dans le café commercial.

| Refere | Analyte | méthode |
|--------------|--|--|
| [24] 1958 | Sucres réducteurs libres | Chromatographie sur papier |
| [25] 1981 | 5-hydroxyméthylfurfural et caféine | HPLC en phase normale /(UV) |
| [26] 1987 | 5-hydroxyméthylfurfural | HPLC en phase inverse |
| [27] 1989 | Arabinose, fructose, galactose, glucose, mannose, Xylose | HPLC en phase normale /(UV) |
| [28] 1996 | arabinose, fucose, fructose, galactose, glucose, mannitol, mannose, rhamnose, saccharose | HPLC par échange d'ions |
| [29] 2007 | α , β , γ , δ -tocophérol | HPLC phase normale et détection par fluorescence |
| [30] 2008 | Palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linoléinique et acide arachidique | CPG / FID |
| [31] 2009 | Mannitol, arabinose, galactose, glucose, xylose mannose, fructose | HPLC par échange d'ions / PAD |
| [32] 2009 | Substances volatiles et semi-volatiles | GC /MS |
| [33] 2012 | . maltose, raffinose, stachyose, kestose, nystose, 1- β -fructofuranosylnystose | HPLC en phase inverse / RI |
| [34] 2014 | arabinose, fructose, galactose, glucose, mannose, xylose | HPLC par échange d'ions / PAD |
| [35] 2014 | Arabinose, galactose, glucose, mannose, xylose | HPLC par échange d'ions / PAD /(UV) |
| [36] 2016 | Oligosaccharides | UPLC /HILIC / MS |
| [37] 2016 | α , β , γ , δ -tocophérol. | HPLC en phase normale / fluorescence |

| | | | |
|--------------|--|--|---------------------------------------|
| [38] 1988 | Acides chlorogéniques | HPLC en phase inverse / UV | Authenticité géographique |
| [39] 1995 | Substances phénoliques | HPLC en phase inverse /UV | // |
| [40] 1995 | Méthylpyrazines | CPG /TID | // |
| [41] 1995 | Les alcools et stérols diterpéniques | GC / FID /MS | Différenciation entre espèces |
| [42] 1998 | Stérols | GC / FID /MS | // |
| [43] 1998 | la caféine | HPLC en phase inverse / UV | // |
| [44] 1999 | Substances volatiles | GC/MS | Authenticité géographique |
| [45] 1999 | Stérols | GC FID / MS | Différenciation entre espèces |
| [46] 2001 | α , β , γ , δ -tocophérol | HPLC en phase normale /fluorescence | // |
| [47] 2001 | Acides gras | GC / FID | // |
| [48] 2002 | 16-O-Methylcafestol et stérols | HPLC en phase normale /GC / FID | // |
| [49] 2006 | des glucides et des acides aminés | HPLC par échange d'ions / PAD fluorescence | // |
| [50] 2007 | - | NIR | Différenciation entre espèces |
| [51] 2008 | Substances volatiles | GC /MS / olfactométrie | Authenticité géographique |
| [52] 2008 | Substances volatiles et semi-volatiles | GC /MS | // |
| [53] 2008 | Substances volatiles | GC /MS | Présence de grains de café défectueux |
| [54] 2009 | α , β , γ , δ -tocophérol | HPLC en phase inverse / UV / fluorescence | Différenciation entre espèces |
| [55] 2012 | Les alcools diterpéniques | GC / FID | // |
| [56] 2014 | Acides gras | GC / FID | // |
| [57] 2014 | Substances volatiles | GC/ FID / MS | Différenciation entre types de café |
| [58] 2015 | empreintes métaboliques | GC / FID | // |
| [59] 2016 | Substances phénoliques | UPLC en phase inverse/ UV /MS | Authenticité géographique |

I.1.2. Généralité sur le safran

I.1.2.1. Historique

Le safran, épice tirée de la fleur de *Crocus sativus*, son nom est dérivé du latin *safranum*, lui-même inspiré de l'arabe "zaafarân" dont la racine exprime une notion essentielle de couleur jaune. Le nom de genre "Crocus" vient du grec *Krokos*, qui veut dire "filament", par allusion aux stigmates de la plante. Le terme "sativus", signifie "cultivé", car le *Crocus sativus*, par sa reproduction végétative a besoin de la main de l'homme [60].

On peut dater son apparition à plus de 5000 ans, dans les hautes vallées du Cachemire et les plateaux de Perse, Ensuite il a été répandu sur tout le pourtour méditerranéen, dans le sillage des empires qui se sont succédé avant l'Empire romain [61]. On considère aujourd'hui à tort que le Safran serait originaire du Moyen-Orient . Désormais il est cultivé dans plusieurs pays tel que le Maroc et la France. Cette épice historique, réputée depuis l'Antiquité pour son usage culinaire, est bien moins connue du grand public pour son emploi dans les domaines de la médecine et de la pharmacie. Pendant le Moyen-âge, il était prescrit pour soigner des maladies comme le rhume, les maux d'estomac et la toux [62].

La culture du safran commence à prendre de l'ampleur en Algérie. Ce n'est que durant les cinq dernières années qu'une véritable lancée est remarquée par des projets familiaux soutenus et des expérimentations documentées et ce à les wilaya de Constantine , Khenchela, Tiaret, Béjaïa ,Sokahras et Biskra. De nos jours la commercialisation du Safran est lancée même à travers le net (Oued Kniss, à des prix de 1500 – 2500 DA) mais on ne s'est pas s'il s'agit toujours de la production locale ou de l'importation. Plusieurs blogs et vidéos sont diffusés pour témoigner et visualiser la production en Algérie. Par contre il n'y a rien encore en matière de statistique [63].

I.1.2.2. Noms communs

Tableau 7 : Noms communs du safran [61, 64] .

| Région | Noms |
|----------|--|
| Arabe | Azzaàfarane (الزعفران), AzzaàfaraneAlhor (الزعفران الحر) Azzaàfaranechaàra(الزعفران شعرة) . |
| Français | safran, safran cultivé, safran de Gâtinais. |
| Anglais | Saffron. |

I.1.2.3. Classification botanique

La classification botanique de *Crocus sativus* selon Cronquist de 1981 (tableau 8) est basée sur des critères anatomiques, morphologiques et chimiques dans le but de différencier les angiospermes.

Tableau 8 : Classification botanique de *Crocus sativus* [65].

| | |
|---|--|
| Règne : végétal |  |
| Embranchement : Spermatophyte | |
| Sous-embranchement: Angiospermes (Magnoliophyta) | |
| Classe : Monocotylédones (Liliopsida) | |
| Sous-classe : Liliidae | |
| Ordre : Liliales | |
| Famille : Iridaceae | |
| Sous-famille : Crocoïdeae | |
| Genre : <i>Crocus</i> | |
| Espèce : <i>C.sativus</i> L. | Figure 5 : <i>Crocus sativus</i> L. |

Parmi les 85 espèces appartenant au genre *crocus*, le *Crocus sativus* L à floraison automnale est l'espèce la plus fascinante [65].

I.1.2.4. Description de la plante

Aspect général

Le *Crocus sativus* (figure 6) est une plante monocotylédone, herbacée, pérenne et vivace qui a une floraison automnale [66] inconnue à l'état sauvage qui a eu besoin de la main de l'homme pour subsister. Triploïde et stérile, il se reproduit par multiplication végétative grâce à son corne, organe de réserve ressemblant à un bulbe [67], C'est une plante rustique, à cause de sa morphologie et de sa physiologie. Elle peut atteindre de 10 à 25 cm de hauteur [66].



Figure 6: Aspect général du *Crocus sativus* [68,69].

I.1.2.5. Parties utilisées de la plante

Ce sont les stigmates en nombre de trois à l'odeur agréablement épicée et de couleur rouges foncés de 3 à 4 cm, C'est ce pistil de safran qui après séchage, deviendra cette épice rare « le safran », également désigné par l'appellation « or rouge », appellation hautement justifiée puisque, vendue entre 30 et 40 euros le gramme, la précieuse épice suit le cours de l'or, étant la plus chère au monde. Son coût de revient élevé n'est pas dû à sa rareté mais à la cherté de la main d'œuvre [69], En effet, il faut cueillir environ 150000 fleurs de *crocus sativus* pour avoir un kilo de stigmate frais et près de cinq kilo de stigmate frais pour faire un kilo de safran sec et utilisable en tant qu'un épice, Plus la couleur rouge foncée, plus le Safran est de meilleure qualité [67, 70,71]

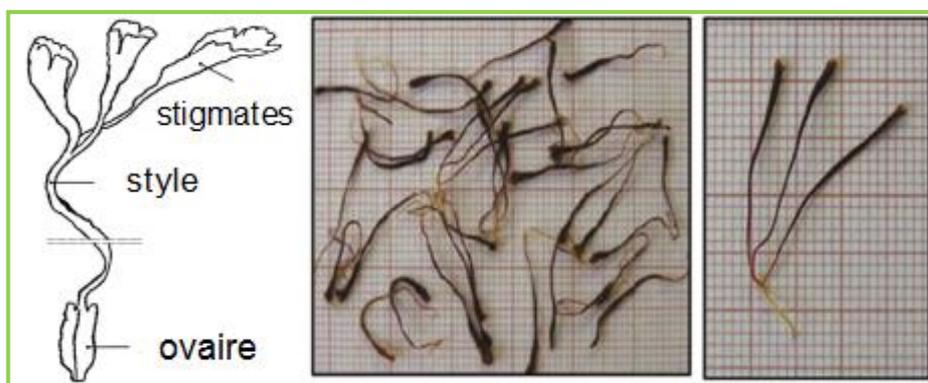


Figure 7 : stigmates du *Crocus sativus* [67]

I.1.2.6. Types de Safran

Safran de type Poshal -NeginPoshal (Iran) ou Mancha (Espagne).

Coupe faite après l'union des stigmates avec petite partie du style, plus utilisé car présent en pistils, impossible à imiter. C'est la meilleure qualité.

Safran de type Sargol (Iran) ou Coupe (Espagne), La coupe se fait avant l'union des stigmates et n'inclut pas de style. Appelé aussi « All Red ». Facile à imiter et falsifier.

Safran de type Dasteh (Iran) ou Rio (Espagne) ; Tout le pistil de la fleur, stigmates et style, proposé en petits bouquets

Safran de type Sierra (Espagne), on garde le style et une petite partie des stigmates. Caractéristiques bien moindres, couleur dominante jaunâtre [72].

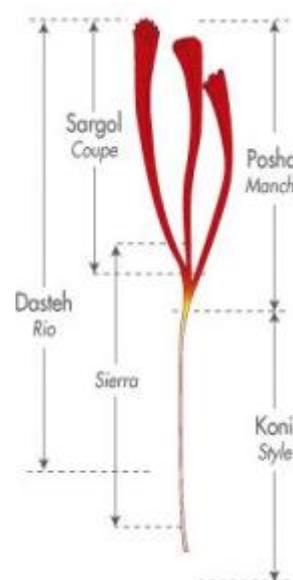


Figure 8 : Types du Safran [72]

I.1.2.7. Le marché du safran

Les principales régions de culture sont l'Iran (province du Khorasan) avec une production de (150 à 170 t/an), suivi par la Grèce (Macédoine)(5 à 7 t/an), le Maroc et le Kashmir (ville de Talouine)(2 à 3 t/an) puis l'Espagne (Albacete, Alicante, La Mancha, Murcia)(1 t/an), et enfin l'Italie (100 kg/an) sans oublier l'Inde (dans les massifs montagneux du Cachemire). A plus petite échelle, on retrouve la France et la Suisse, avec le safran du Gâtinais et du Quercy (6 kg/an) ou du Mund (1,5 à 3 kg/an), la région de Safran niolu en Turquie, l'Azerbaïdjan, la province de Baloutchistan au Pakistan, la Chine, le Japon et la Pennsylvanie aux Etats-Unis [69].

I.1.2.8. Culture de *Crocus sativus* (safran)

La culture de safran passe par les étapes citées ci-dessous.

a) Achat des cormes (bulbes)

b) Préparation de l'emplacement de culture

c) Plantation des bulbes

d) Entretien des cultures

e) Tous les 3 ou 4 ans, replantation des bulbes ailleurs

f) Récolte et rendement de safran

Les crocus à safran sont en fleur pendant 2 à 4 semaines à partir de début octobre environ, chaque fleur ne vit pas plus de 48 heures.

Pour conserver toutes les qualités du safran, il est nécessaire de cueillir quotidiennement, tôt le matin, les fleurs nouvellement écloses ou leur pistil. Le rendement moyen d'un hectare de safran dépend des conditions du milieu et de l'âge de la safranière entre 2 à 10 kg/ha [68, 73].

g) séchage et conservation de safran

Il existe deux modes de séchage du safran soit que chaque jour, après la récolte, les pistils sont séchés au four, porte ouverte, pendant 20 à 30 minutes, jusqu'à ce qu'ils deviennent cassants, très légers et de couleur rouge sang, ou bien le safran est conservé au sec et à l'abri de la lumière, dans un bocal hermétique. Il garde ses qualités gustatives pendant 2 à 3 ans. La consommation du safran est après au moins un mois pour que ce dernier développe tout son arôme [74].

I.1.2.9. Applications du Safran

Le safran est employé essentiellement pour son pouvoir colorant son arôme et pour ses principes Actifs.

1- Pouvoir colorant

Le Safran est utilisé pour sa couleur jaune d'or dans la peinture, les textiles, et l'agroalimentaire et pour teindre les étoffes telles que les robes de noces [75], Le puissant pouvoir tinctorial du Safran a été employé de longue date afin de colorer le beurre, les pâtes et les fromages, simulant ainsi la présence d'œuf, actuellement, l'effet néfaste des colorants alimentaires synthétiques sur la santé entraîne leur interdiction dans certains pays, comme le Japon, et le retour vers des colorants naturels qui ayant une meilleure biodégradabilité et compatibilité avec l'environnement, une toxicité plus faible et étant moins allergisants que les colorants de synthèse.

La très grande solubilité de la Crocine dans l'eau, représente un grand avantage pour l'industrie agro-alimentaire, Comparativement à d'autres colorants naturels alimentaires comme le β -carotène ou le paprika, le Safran a une tenue excellente à la chaleur et à la lumière [76] parce qu'il est plus concentrée en couleurs, un gramme de safran suffit à colorer en jaune les deux cent litres d'eau contenus dans une baignoire, dans l'industrie textile d'aujourd'hui, « l'or rouge » joue encore un rôle important pour teindre certains tapis d'Orient. Mais, la tendance est quand même à préférer des produits plus stables et moins onéreux, issus notamment de la chimie de synthèse [77].

2 -Pouvoir aromatisant

Un composé agréablement odoriférant, safranal, se développe pendant le processus de séchage, probablement par une désocialisation enzymatique ou thermique du composé amer, picrocrocin. L'utilisation du safran en parfumerie n'est pas récente. En effet, du temps de l'Egypte antique, Cléopâtre utilisait le safran comme ingrédient de la célèbre eau de toilette. Il s'agissait d'une préparation à l'allure d'un parfum solide, composée de safran, de joncs odorants, myrrhe, vin, etc. dont le but était de séduire les amants, Aujourd'hui, on retrouve cette note boisée dans la composition de différents parfums féminins et masculins, au potentiel original et dépaysant.

Le safran est de plus en plus présent dans les cuisines. Il parfume avec subtilité viandes et poissons, légumes, riz et pâtes, rehausse la saveur des desserts et apporte une couleur Exceptionnelle, jaune or, aux plats. Le safran ne révèle jamais ses saveurs instantanément il a besoin d'infuser une demi-heure minimum pour développer ses arômes. L'infusion de safran

dans un liquide acide (citron), du lait, de la crème fraîche, ou une sauce chaude, permet d'introduire l'épice dans un plat en fin de cuisson et de lui éviter ainsi la dégradation due à un long mijotage. Le safran ne supporte ni la friture, ni l'ébullition prolongée, l'acidité optimise son goût, les corps gras le fixent, elle peut être mélangé avec d'autres arômes et épices (thym, ail, anis, cannelle, gingembre), il va alors agir comme exhausteur de goût [68, 78,79].

3-Les autres organes de la plante

a) **La fleur** : étant éphémère, difficile à conserver et présente sur une courte période de l'année, n'a été que très peu caractérisée. L'étude aromatique révèle un intérêt olfactif non négligeable. Seuls les pigments hydrosolubles ont été isolés et certains d'entre eux possèdent une activité biologique.

b) **La feuille** : étaient utilisées en tant que fourrage pour les animaux. Les feuilles, et notamment leur pouvoir colorant, ont été peu étudiés et n'ont pas d'utilisation spécifique de nos jours.

c) **Le bulbe** : étaient consommés par les animaux mais aussi par les hommes pendant les périodes de famines. Les jeunes bulbes sont consommés aujourd'hui au Tibet et au Cachemire, comme des radis [68].

I.1.2.10. Propriété thérapeutique

Diverses études pharmacologiques ont été décrites. Le safran et ses constituants présentent des propriétés bénéfiques différentes [4].

a) Activités anti cancer et anti tumorale

Les extraits de safran ont un effet anti tumoral in vivo et in vitro, contre plusieurs types de cancer, provenant essentiellement de la crocine [80].

b) Activité antitussive

L'extrait éthanolique de *Crocus sativus* et son safranique constitutif a permis de réduire le nombre de toux chez les cobayes [4].

c) Stress oxydatif

Le safran étant riche en vitamine B2 et provitamine A, il représente un des meilleurs antioxydants naturels pour lutter contre le vieillissement des cellules. En effet, les caroténoïdes agissent comme une protection active contre les espèces radicalaires. Ainsi, il a été montré que le safran protège les cellules cardiaques en augmentant la défense antioxydante dans le cas d'endommagements dus à l'ischémie-reperfusion et dans le cas des maladies cardiovasculaires [4].

d) Effets anti nociceptifs et anti-inflammatoires

Le stigmate du safran et les extraits de pétales ont présenté des effets antinociceptifs dans le test de la douleur chimiquement induite ainsi que l'activité anti-inflammatoire aiguë et/ou chronique, et ces effets peuvent être dus à la présence de flavonoïdes, de tanins, d'anthocyanines, d'alcaloïdes et de saponines [4].

e) Activité anxiolytique

Les résultats actuels indiquent que le traitement avec ces constituants actifs de *C. sativus* L. induit des effets anxiolytiques chez le rat [4].

f) Pression sanguine

Les extraits aqueux et éthanol des pétales de *C. sativus* ont réduit la pression sanguine de manière dose-dépendante [81].

g) Effets sur le flux sanguin oculaire et la fonction rétinienne

Les résultats de plusieurs études montrent qu'il pourrait être utilisé afin de soigner les troubles sanguins, et oculaires [80].

h) Anti Alzheimer

Le principal constituant caroténoïde, le trans-crocin-4, le digentibiosylester de la crocétine, a inhibé la fibrillogénèse A-beta formé par l'oxydation des fibrilles de bêta-peptide amyloïdes dans la maladie d'Alzheimer [76].

I.1.2.11. Composition chimique

Au cours du séchage des filaments de safran, de nombreuses réactions chimiques ont lieu, elles permettent de réorganiser et de concentrer l'ensemble des composés actifs, soit plus de 150 composés volatils (terpènes, aldéhydes) et aromatiques. Le safran possède également plusieurs composés non-volatils, les principaux étant les caroténoïdes. Compte tenu de sa large gamme d'utilisations médicales, le safran a été l'objet de vastes études phytochimiques et biochimiques et une variété d'ingrédients biologiquement actifs ont été isolés [82,83].

1) Composition globale : Eau 10 à 14 % cendres minérales totales ~ 8% matières organiques totales ~ 78% [61].

2) Composition minérale : Sur les cendres sulfuriques, l'analyse donne environ pour 100 g de safran du phosphate de magnésium 0,87 g, sulfate de chaux 0,74 g, silicate de chaux 0,33 g, silicate de potasse 1,94 g, carbonate de potasse 2,46 g, chlorure de sodium traces, alumine, fer traces, azote total 2,10 g.

3) Composition organique : Diverses études analytiques ont été conduites pour caractériser un grand nombre de composés biologiquement actifs trouvés dans le safran, les principaux composés biologiquement actifs sont cités ci-dessous [61].

a) la crocine et la crocétine : Ce sont deux pigments caroténoïdes responsables de la couleur jaune-orangée de l'épice [61].

b) la picrocrocine : Apportant au safran sa saveur et son goût amer [69], est le second composé le plus important en masse, représentant 1 à 13 % des matières sèches du safran. Est un glycoside inodore et incolore [84], issu de la dégradation du caroténoïde zéaxanthine et précurseur d'un autre composé chimique important le safranal [61].

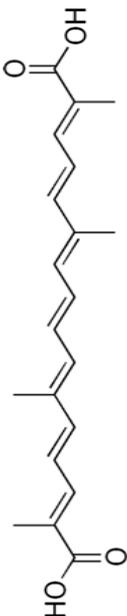
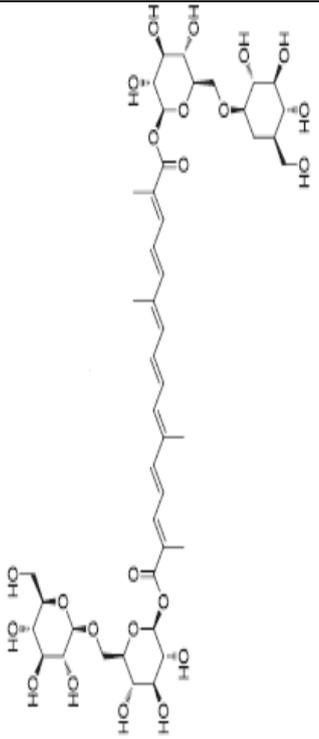
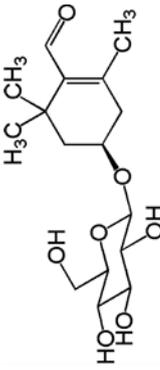
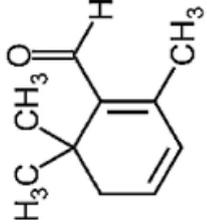
c) le safranal : C'est un composé volatil responsable de l'arôme et de l'odeur si spécifique au safran, c'est une molécule organique se présentant sous forme d'huile essentielle volatile. Il est peu ou pas présent dans les stigmates frais, sa concentration dépend des conditions de séchage et de conservation du safran. Le safranal est un produit d'hydrolyse de la picrocrocine [85].

d) Flavonoïdes :

Nous pouvons nommer des flavonols, plus précisément des kaempférols tels que le kaempferol 3-o-sophoroside, le kaempferol 3-o-sophoroside 7-o-glucoside, le kaempferol 3,7,4'-o-triglucoside. D'autres flavonols, en plus des kaempférols, ont été identifiés dans les pétales de *Crocus Sativus* comme la quercétine et l'isorhamnétine [86].

e) Divers

En plus de tous ces composants chimiques il se trouve que le Safran est très riche en thiamine (vitamine B1) [86].

| Tableau 9: Principaux composés organiques du safran [61, 85]. | | | | |
|---|----------------------|--|---|--|
| Composé | Formule | Nom IUPAC | structure chimique | |
| crocétine | $C_{20}H_{24}O_4$ | Acide(2E,4E,6E,8E,10E,12E,14E) 2,6,11,15Tetraméthyl-2,4,6,8,10 |  | |
| crocine | $C_{44}H_{64}O_{24}$ | Acide 8,8'-diapocarotène-8,8'- dioïque bis(6-O-β-D- glucopyranosyl -Dglucopyranosylester) |  | |
| picrocrocine | $C_{16}H_{26}O_7$ | 4-(β-D-glucopyranosyloxy) -2,6,6-triméthyl-1-cyclohexène -1-carboxaldéhyde[5] |  | |
| safranal | $C_{10}H_{14}O$ | 2,6,6-Triméthyl-1,3- cyclohexadiène -1-carboxaldéhyde |  | |

I.1.2.12 Falsifications

En raison de leur rareté, des aléas climatiques et des fortes tensions sur les marchés et Comme le safran est cher, la tentation est grande de frauder sur son poids ou sur sa couleur, par exemple en y ajoutant des substances, ou en colorant artificiellement des brins de mauvaise qualité. La dernière campagne de contrôle de la DGCCRF confirme ces observations. Les résultats mettent en exergue un taux d'anomalies de 51 % dont la moitié est lié à un défaut de qualité dans les 181 établissements visités (importateurs, négociants, grossistes). D'après les contrôles, le safran reste l'épice pour laquelle le plus d'anomalies ont été répertoriées (81%), il y a aussi du faux safran qui peut être du safran d'Inde (c'est alors un curcuma) ou bien du safran mexicain qui est un carthamus [68,80].

Les principaux types de fraudes sont répertoriés donne le tableau 10.

Tableau 10 : Principaux types de fraudes du safran [68 ,80].

| Falsification | analyse |
|--|---|
| <p>Fraudes végétales</p> <ul style="list-style-type: none"> • Produits ressemblant en filaments de safran -les demi-fleurons de souci (<i>Calendula officinalis</i>) - les fleurons de carthame (<i>Carthamustinctorius</i>) - les fleurons de l'arnica (<i>Arnica montana</i>) -les fleurs du safran du cap (<i>Lyperiacrocea</i>) -les stigmates du safran printanier (<i>Crocus vernus</i>) -les barbes de maïs (<i>Zeamays</i>) • Produits ressemblant à la poudre de safran : -les piments des jardins (genre <i>capsidium</i>) - le curcuma (<i>Curcuma longa</i>) • par d'autres parties de la fleur de <i>Crocus sativus</i> : <p>Les pétales; les étamines ; les morceaux de styles jaune, les feuilles, tiges, paille et toute matière végétale.</p> | <ul style="list-style-type: none"> - Microscopique - Matières étrangères - Restes floraux |
| <p>Safran imprégné ou enrobé</p> <ul style="list-style-type: none"> -eau, sucre, miel, sirop de glucose, huile et glycérine -substance minérale colorée au préalable : craie, alun, borax, tartre, le safran épuisé puis recoloré avec des colorants synthétiques. -ajout de sable, brique pilée, oxyde de fer, divers minéraux plus ou moins toxiques, viande bouillie, le plastique. -partie inorganique d'un échantillon alimentaire | <ul style="list-style-type: none"> -Identification et examen colorimétrique -Spectrophotométrie UV-Vis -CCM, HPLC -Matières étrangère -Humidité et composantes volatiles -Cendres totales sur matière sèche |

I.3. Synthèse bibliographique sur l'extraction et l'analyse du café

I.3.1. Analyse physico chimique basée sur les normes ISO

Les différents protocoles considérés pour l'analyse du café selon les normes ISO sont données en Annexe I.

I.3.2. Travaux intérieurs réalisés sur le café

Tableau 11 : Travaux intérieurs réalisés sur le café.

| Réf/Année | Type d'analyse | Matrice | Analyte | Technique |
|------------------|-----------------------|--|--|--|
| [13] 2002 | structurale | Grains de café vert (café arabica) | Disaccharide de linalol | RMN H^1 , C^{13} ESI- MS/MS. HRGC-MS MDGC-MS |
| [87] 2002 | Quantitative | Grains de café vert (arabica-robusta) | 16-OMC et les stérols totaux | LC-GC |
| [88] 2008 | Quantitative | Produit fini de café | OTA | HPLC |
| [89] 2009 | Quantitative | Grains de café | caféine | Uv-visible |
| [90] 2012 | Quantitative | Café infusion | Kahweol cafestol | HPLC-DAD |
| [59] 2016 | Quantitative | Divers marques de café (Porto, Portugal) | linoléate , oléate, palmitate et stéarate de cafestol et kahweol, | HPLC-DAD |

I.4.Synthèse bibliographique sur l'extraction et l'analyse du safran

I.4.1. Analyse physico chimique basée sur les normes ISO

Au niveau international, la norme ISO Standard ISO/TS 3632-1/2:2003 est la référence pour la spécification et les méthodes d'essais du Safran :

- L'ISO/TS 3632-1:2003 fixe les spécifications du Safran obtenu à partir des fleurs de *Crocus Sativus* L.
- L'ISO/TS 3632-2:2003 spécifie les méthodes d'analyse du Safran obtenu à partir des fleurs de *Crocus Sativus* L. et évalue la concentration en Crocine (couleur), Picrocrocine (goût) et Safranal (parfum) [12].

Ces deux normes sont applicables au Safran présenté en filaments entiers et coupés sous forme de masse lâche, souple, élastique et hygroscopique et en poudre [91].

Tableau 12 : Analyse physico-chimiques basées sur les normes ISO [12].

| Caractéristiques | | Catégories | | | Référence |
|---|---|------------|---------|---------|--|
| | | I | II | III | |
| Restes floraux | | 0,5 | 3 | 5 | ISO 3632-2 : 2010, article 8 |
| Matières étrangères | | 0,1 | 0,5 | 1,0 | ISO 3632-2 2010, article 9 |
| Humidité et teneur en matières volatiles | Safran en filaments et filaments coupés | 12 | 12 | 12 | ISO 3632-2 2010, article 7 |
| | Safran en poudre | 10 | 10 | 10 | |
| Cendres totales sur matières sèche | | 8 | 8 | 8 | ISO 928 et ISO 3632-2 : 2010, article 12 |
| Cendres insolubles dans l'acide | | 1,0 | 1,0 | 1,0 | ISO 930 et ISO 3632-2 : 2010, article 13 |
| Extrait soluble dans l'eau froide | | 65 | 65 | 65 | ISO 941 et ISO 3632-2 : 2010, article 11 |
| Détermination de Saveur amère, Pouvoir aromatique et Pouvoir colorant sur matière sèche | Picrocrocine 257 nm | 70 | 55 | 40 | ISO 3632-2 : 2010, article 14 |
| | Safranal 330 nm | 20-50 | 20-50 | 20-50 | |
| | Crocine 440 nm | 200 | 170 | 120 | |
| Identification de Colorants artificiels (CCM, HPLC) | | Absence | Absence | Absence | ISO 3632-2 : 2010, article 16 et / ou 17 |

I.4.2. Travaux intérieurs réalisés sur le safran

Il existe différentes méthodes d'extraction et d'analyse que nous avons regroupée dans le tableau 13.

Tableau 13 : Méthodes d'extraction et d'analyse du safran.

| Réf/ Année | Matrice | Analyte | But de travail | Méthode d'extraction | Méthode d'analyse |
|-------------------------|-----------------------------------|--|--|---|----------------------|
| [80] (2005) | Stigmates frais et sec | Le composé majoritaire le linalool | Comparaison des composés volatils | HD | CPG-SM |
| [80] (2005) | Stigmates secs | Le composé majoritaire le safranal | la comparaison entre HD/CPG- SM et SPME/CPG-SM | SPME | CPG-SM |
| [92] (2016/2 017) | Safran séché | Le filtrat de crocus sativus | Dosage de flavonoïde | Macération, infusion et décoction | Dosage |
| [41] | Safran séché | HE | Extraction de safranal | | CPG |
| [80] (2005) | Feuille et fleurs de safran | caroténoïde | Extraction du caroténoïde | Macération à froid | |
| (2015) [93] | Safran | Crocitine | Détermination de l'origine géographique et de l'authenticité des PAMs. | | FT-IR et Raman |
| (2017) [91] | Safran | Crocine Picrocine safranal | Déterminer la qualité du Safran | Extraction solide-liquide | Uv-visible |

***Chapitre 2 : Partie
expérimentale***

II.1.Objectif

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire du département de chimie et du laboratoire de chimie des substances naturelles et biomolécules (LCSN-Biom) de la faculté des sciences de l'université de Blida1.

Ce travail porte sur le contrôle de qualité du café et du safran. Il est scindé en deux parties, la première partie concerne des analyses physico-chimiques notamment, mesure de pH, détermination de la matière sèche, cendres totales sur matière sèche, détermination de taux des matières solubles du café, extrait soluble en eau froide sur matière sèche du safran, méthode soivre pour déterminer le pouvoir colorant du safran, matières étrangère, extrait étheré et spectrophotométrie UV-Vis. La deuxième partie est réservée à l'analyse par spectroscopie ATR-IRTF.

II.2. Matériel et méthode

II.2.1.Spectrophotométrie UV-Visible

Cet appareil est de marque JASCO, double faisceaux doté d'un logiciel pour l'acquisition et le traitement des spectres UV-Vis.La cuve utilisée est en quartz dont le chemin optique est de 1 cm

II.2.2. Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de marque Jasco équipé d'un détecteur sulfate triglicinedeuteré DTGS à température ambiante, d'une source infrarouge moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), d'un rayonnement de laser et un diviseur de faisceau KBr a été utilisé. Le traitement des spectres est réalisé avec le logiciel OPUS (version 6.5) de Brukersous le système d'exploitation Microsoft Windows XP.

- **Procédure générale**

- **Réactifs :**

Le dichlorométhane et le KBr.

- **Préparation des échantillons :**

- ✓ **Phase solide :** La technique de la pastille en bromure de potassium (KBr).

Une quantité de 2.5 mg de l'échantillon solide a été broyée en fine particules à l'aide d'un mortier en agate, puis mélangée uniformément avec 50 mg de KBr ,ensuite l'échantillon a été placé dans un moule à pastille et pressé avec une pastilleuse à 1 bar pour obtenir une

pastille, une pastille de KBr pure est utilisée pour établir un background. Les spectres sont obtenus en considérant une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans de 12.

- ✓ **Phase liquide** : La technique de la cellule liquide conventionnelle en utilisant le dichlorométhane (CH_2Cl_2).

Des fenêtres en fluorure de calcium (CaF_2) avec une entretoise en téflon de 0.1 mm d'épaisseur sont utilisées pour l'analyse en phase liquide. L'acquisition des spectres est effectuée avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scan égal à 15, spectres par rapport à un background stabilisé préalablement dans les mêmes conditions avec une cellule remplie de solvant pur utilisé pour la préparation des solutions.

Une quantité de 100 mg de café ou 200 mg de safran est introduite dans une fiole de 5 ml, complétée par le solvant CH_2Cl_2 jusqu'au trait de jauge, puis mixée à l'aide d'un vortex, laissée décanter pendant 15 minutes (**Figure 1**). Le filtrat est introduit dans la cellule à l'aide d'une pipette pasteur, une fois la cellule est remplie à ce moment un spectre correspondant à l'échantillon est enregistré entre 400 et 4000cm^{-1} .

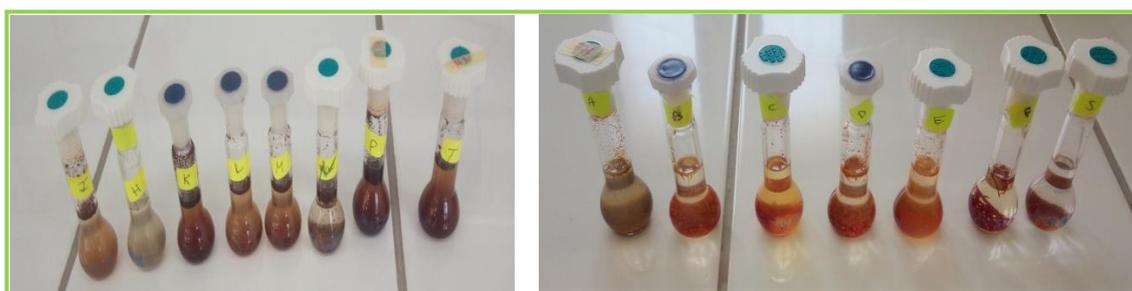


Figure 1 : Les échantillons préparés pour l'analyse IRTF en phase liquide.

II.2.3. Spectrophotométrie moyen infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflexion totale atténuée (ATR-MIR-TF)

Pour les mesures dans le domaine spectral moyen infrarouge, un spectrophotomètre moyen infrarouge à transformée de Fourier (MIR-TF), de marque thermo scientifique, modèle Nicolet IS10, équipé d'un détecteur de sulfate triglicinedeuteré DTGS a été utilisé. L'analyse a été réalisée en mode de réflexion totale atténuée (ATR) en utilisant un accessoire smart Itr avec une fenêtre /cristal diamant. Les spectres ATR-MIR-TF ont été enregistrés dans la gamme spectrale entre 4000 et 400 cm^{-1} en accumulant 20 scans par spectre, avec une résolution de 8 cm^{-1} . Pour le contrôle des mesures, l'acquisition et le traitement des données, les logiciels Omnic de Nicolet et Opus (version 6.5) de Bruker, respectivement, ont été utilisés.



Figure2 : Appareillage ATR

Le travail a été réalisé en plaçant quelques mg de chaque échantillon du café (ou du safran) directement sur la cellule cristalline (ATR) et l'écrasant par la tête de presseur. Le spectre du background a été acquis, dans les mêmes conditions instrumentales, à partir du cristal ATR nettoyé immédiatement avant l'acquisition du spectre de chaque échantillon.

II.3. Échantillonnage

✓ Les échantillons

Les tests sont effectués sur des échantillons de café (grain et poudre) et de Safran (poudre et filaments) Les grains et les filaments sont broyés pour obtenir une poudre qui sera utilisée ultérieurement. Les échantillons considérés ont été achetés sur le marché local à Blida et Tipaza (Algérie), Marseille (France)

Tableau 1 : Les codes des échantillons de safran.

| Les échantillons | Le code | Les échantillons | Le code | Les fraudes | Le code |
|------------------|---------|-------------------|---------|------------------|---------|
| Safran poudre A | SPA | Safran poudre K | SPK | Curcuma poudre A | KPA |
| Safran poudre B | SPB | Safran poudre L | SPL | Curcuma poudre B | KPB |
| Safran poudre C | SPC | Safran poudre M | SPM | Curcuma poudre C | KPC |
| Safran poudre D | SPD | Safran poudre N | SPN | Curcuma poudre E | KPE |
| Safran poudre E | SPE | Safran filament A | SFA | Curcuma racine D | KRD |
| Safran poudre F | SPF | Safran filament B | SFB | Colorant A | CA |
| Safran poudre G | SPG | Safran filament C | SFC | Colorant B | CB |
| Safran poudre H | SPH | Safran filament D | SFD | Colorant C | CC |
| Safran poudre I | SPI | Safran filament E | SFE | Colorant D | CD |

Tableau 2 : Liste des échantillons de café et quelques caractéristiques affichées sur ses emballages.

| Les échantillons | Aspi | L'espèce utilisée | Sucre ajouté |
|---|---------|---------------------------------------|--------------|
| A | moulu | Mélange (80% robusta et 20 % arabica) | oui |
| B | moulu | 100% robusta | oui |
| C | moulu | 100% robusta | oui |
| D | moulu | 100% robusta | oui |
| E | moulu | – | oui |
| J | Graines | 100% arabica | non |
| K | moulu | – | non |
| L | moulu | 100% robusta | non |
| M | moulu | 100% robusta | non |
| N | moulu | – | oui |
| O | Graines | 100% arabica | non |
| Q | moulu | 100% arabica | non |
| R | moulu | 100% robusta | non |
| S | moulu | 100% robusta | non |
| La fraude : sucre caramélisé codé 'caramel' | | | |

Les références (purs)

Pour le café, les prélèvements sont réalisés à partir de sacs de grain de 60 Kg de café vert, un de la variété Arabica et un de la variété Robusta provenant de la cote d'Ivoire. La torréfaction des grains a été effectuée à des températures conformes aux bonnes pratiques de fabrication au niveau d'un particulier à Boufarique (Algérie).

Le safran filament utilisé est cultivé dans la région de Souk ahras (Algérie) récolté en 2018. Ce dernier a subi des analyses de certification qui garantit son qualité.



Figure 3 : a)Le safran vrai (SFF) b) arabica (CAC) c)robusta(CRC)

Tableau 3 : le code des références

| Les références | Le code |
|--------------------------------|---------|
| Café arabica crue (graine) | CAC |
| Café robusta crue (graine) | CRC |
| Café arabica torréfié (graine) | CAT |
| Café robusta torréfié (graine) | CRT |
| Safran filament vrai | SFF |

II.4. Paramètre physicochimiques

II.4.1 Mesure de pH

- **Définition**

C'est un appareil permettant de mesurer le pH d'une solution. Il est constitué de deux éléments un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur. Pour étalonner le pH-mètre, on utilise deux solutions tampons, une à pH=7 et une à pH=4. Lors de la mesure, on introduit la sonde pH-métrique dans la première solution et on relève la valeur de pH. La sonde est nettoyée après chaque mesure [95].

- **Mode opératoire**

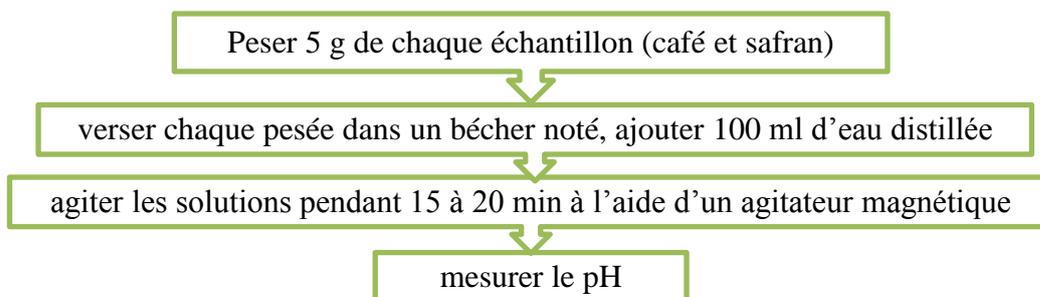


Figure 4 : Protocole de mesure de pH du café et du safran

II.4.2. Détermination de la matière sèche et de taux d'humidité

- **Définition**

C'est la perte de masse subite par le produit après chauffage dans une étuve jusqu'à l'obtention d'une masse pratiquement constante. Pour éviter toute reprise d'humidité placée dans un dessiccateur [12].

- **Mode opératoire**

- Café

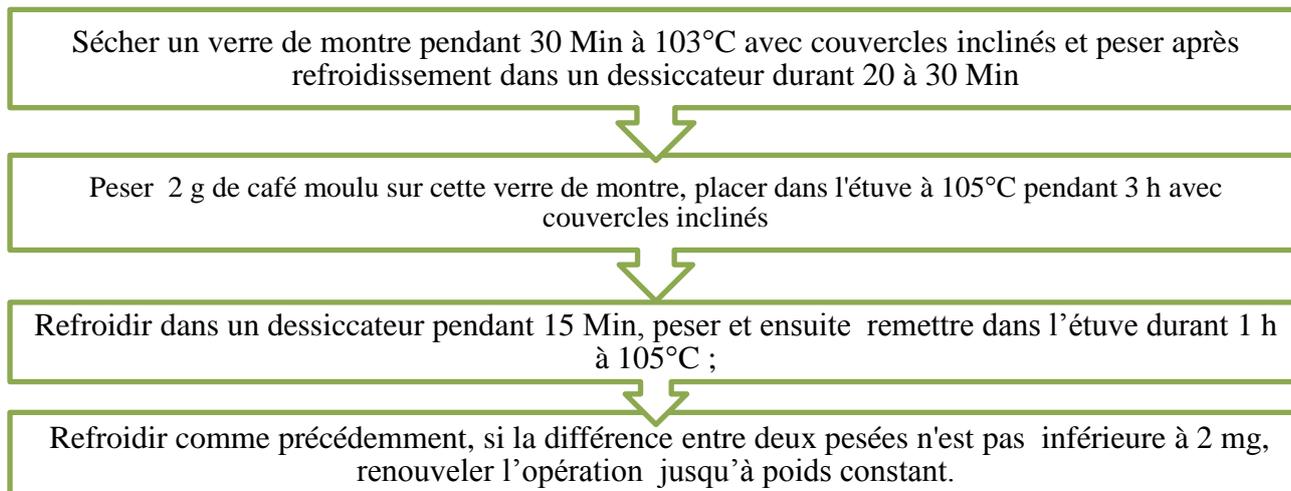


Figure 5 : Protocole de détermination de la matière sèche dans le café.

- Safran

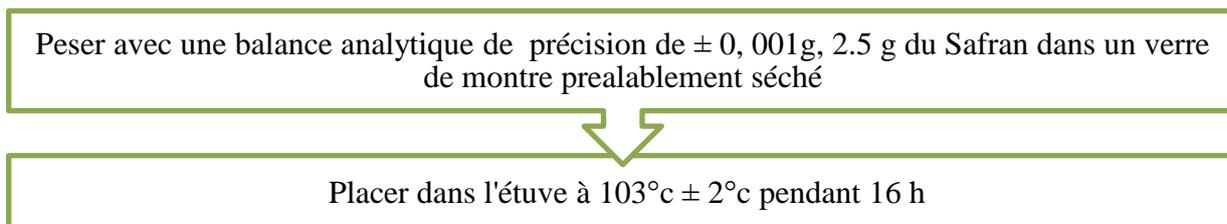


Figure 6 : Protocole de détermination de taux d'humidité dans le safran [12].

- **Expression des résultats**

Les masses considérées et le taux d'humidité sont exprimés, respectivement, en gramme et en pourcentage.

Tableau 4 : Expression de résultat de taux d'humidité de café et de safran [12].

| Café | Safran |
|--|--|
| $\text{Taux d'humidité} = [(P_2 - P_3) / (P_2 - P_1)] * 100$ | $\text{WMV} = (m_0 - m_1) (100 / m_0)$ |
| <p>Dont :</p> <p>P_1 : masse du vase de tare.</p> <p>P_2 : masse de la prise d'essai avant séchage.</p> <p>P_3 : masse de la prise d'essai après séchage.</p> | <p>Dont :</p> <p>m_0 : masse initiale de l'échantillon.</p> <p>m_1 : masse de l'échantillon après séchage.</p> |

II.4.3. Cendres totales sur matière sèche

- **Définition [12]**

Les cendres totales sont le résidu de composés minéraux qui reste après incinération d'un échantillon contenant des substances organiques d'origine animale, végétale ou synthétique.

Le principe consiste en une incinération du matériel biologique au four à moufle, dans un creuset en porcelaine. L'opération ne sera terminée que lorsque la couleur des résidus deviendra blanche grisâtre, qui se transformera en une couleur blanche après refroidissement

- **Mode opératoire**

-Café

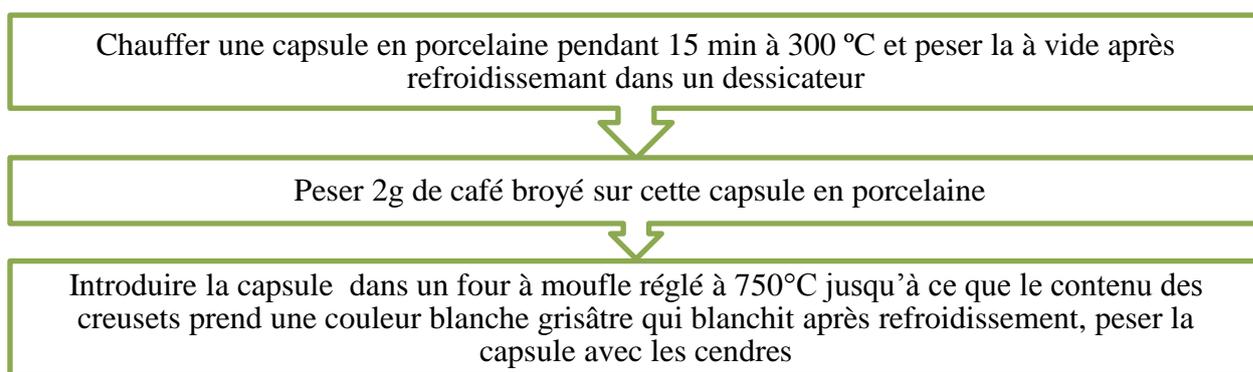


Figure 7 : Protocole de détermination de Cendres totales sur matière sèche dans le café.

--Safran [12].

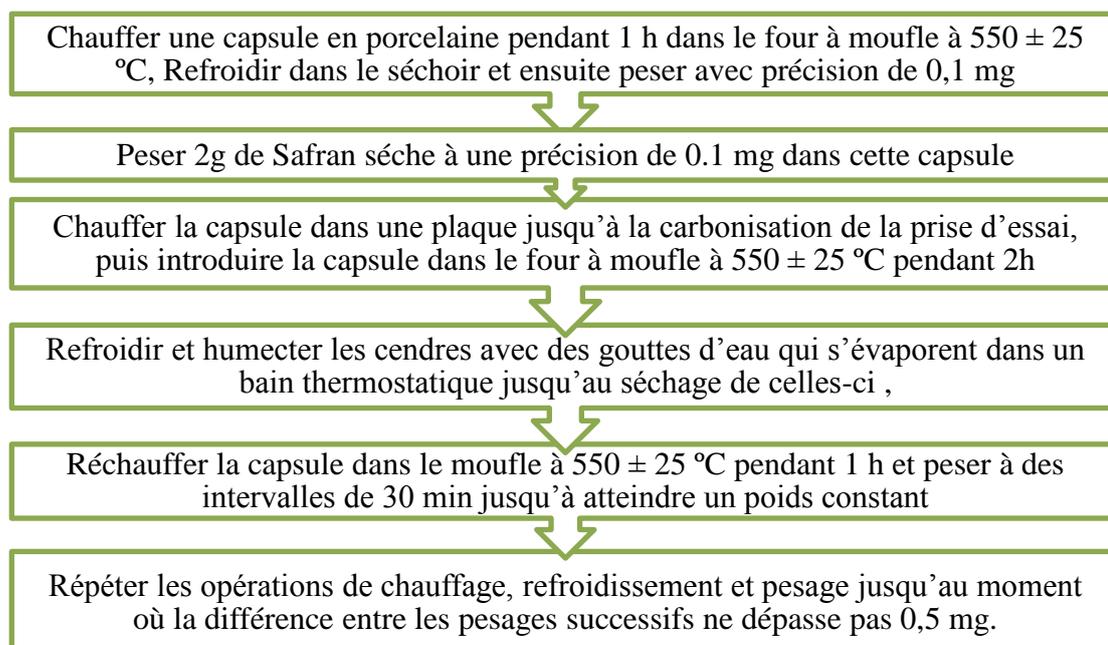


Figure 8 : Protocole de détermination de Cendres totales sur matière sèche dans le safran.

- **Expression des résultats :** [12]

Tableau 5 : L'expression de résultat de Cendres totales sur matière sèche de café et de safran

| Café | Safran |
|---|--|
| $T_c (\%) = (B - A/m) * 100$ | $WCT = (m_2 - m_1) (100/m_0)$ |
| <p>Dont :</p> <p>T_c : teneur en cendres (%).</p> <p>A : poids du creuset vide (g).</p> <p>B : poids du creuset + échantillon après l'incinération.</p> <p>m : masse de l'échantillon (g).</p> <p>100: pour exprimer le pourcentage</p> | <p>Dont :</p> <p>m₁: est la masse en g de l'échantillon analysé.</p> <p>m₂ : est la masse en g de la capsule vide incinérée.</p> |

II.4.4. Détermination de taux des matières solubles du café (TMS)

- **Définition**

C'est la solubilisation des échantillons étudiés dans l'eau chaude [12].

- **Mode opératoire**

-Les échantillons filtrés :

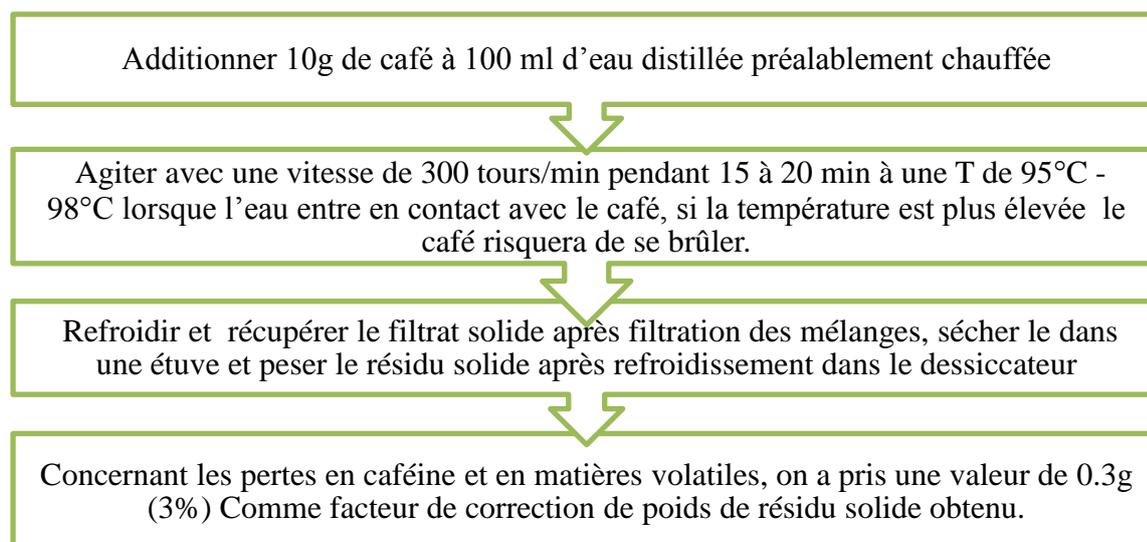


Figure 9 : Protocole de détermination de taux des matières solubles du café (TMS) [12].

- **Expression des résultats :**

Le taux des matières solubles exprimé en pourcentage est calculé selon la formule suivante:

$$\text{TMS (\%)} = [M_2 - (M_3 - 0.3)] / M_1 * 100$$

Dont :

M_1 : Prise d'essai, M_2 : poids de l'échantillon après dessiccation, M_3 : poids de résidu solide [12].

II.4.5. Extrait soluble dans l'eau froide de la matière sèche du safran

- **Définition**

La teneur maximale en extrait soluble dans l'eau froide, exprimée en terme de matière sèche est déterminée sur deux grammes du Safran. Cet extrait est autour 65% [12].

- **Mode opératoire**

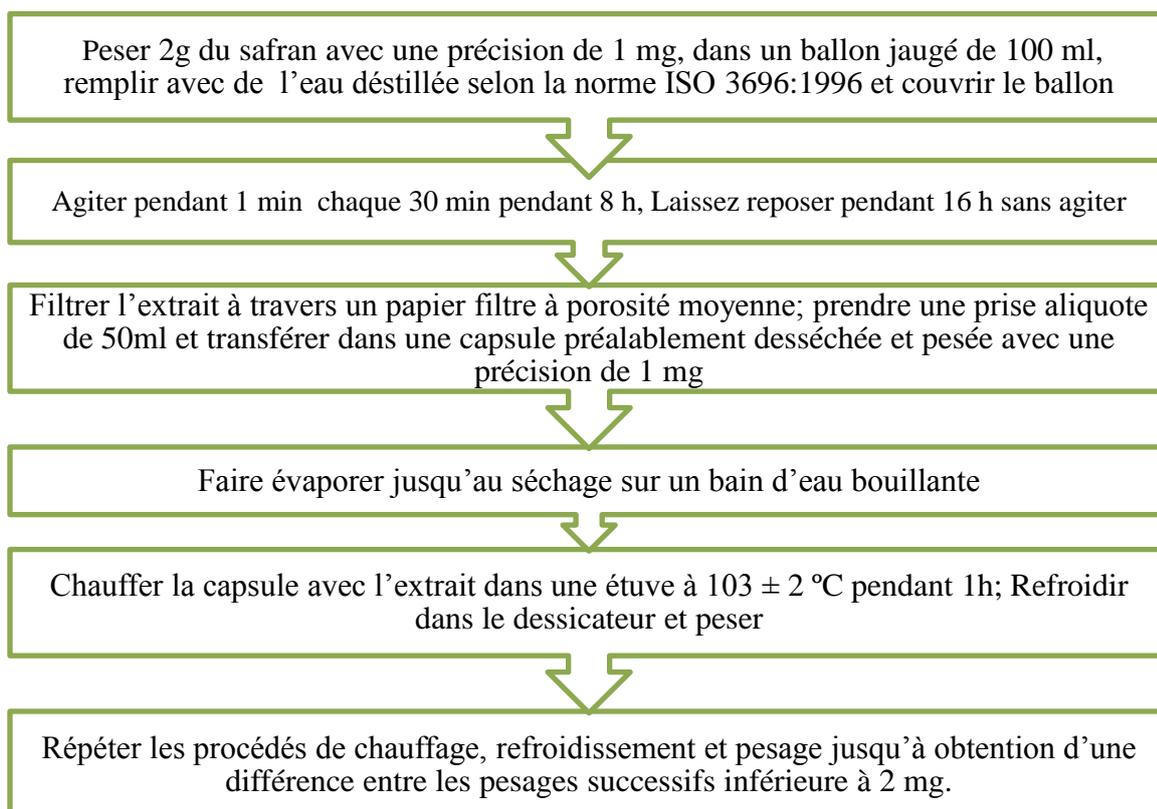


Figure 10 : Protocole de l'extrait soluble dans l'eau froide de la matière sèche du safran [12].

- **Expression des résultats :**

$$WES = (PF - PO / PM) (100 / 100 - H) 200$$

Avec :

PF : est le poids de la capsule avec l'extrait, **PO** : est le poids de la capsule

PM : est le poids de la prise d'essai, **H** : est la teneur en humidité de l'échantillon [12].

II.4.6. Méthode Soivre pour déterminer le pouvoir colorant du safran

- **Définition**

Cette méthode est utilisée pour sa vitesse dans les contrôles réalisés par l'administration espagnole (Service d'Inspection Soivre) sur les lots de safran à exporter vers des pays non communautaires. Ce procédé permet de déterminer le pouvoir colorant d'une prise d'essai de safran en moins de deux heures [12].

- **Mode opératoire**

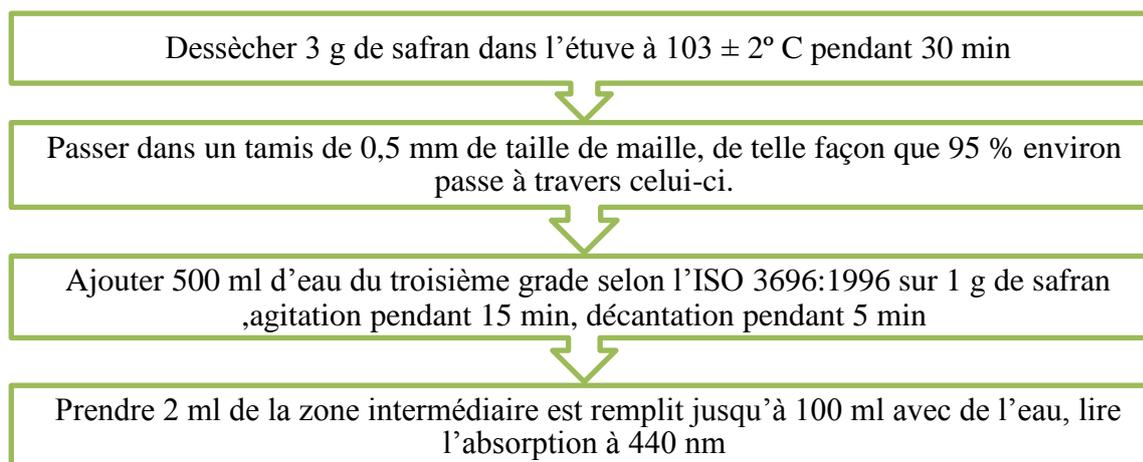


Figure 11 : Protocole de la Méthode Soivre [12].

- **Expression des résultats**

$$\text{Pouvoir colorant } E_{1\text{cm}}^{1\%} = \text{Absorbance}_{440} * 250$$

II.4.7 Matières étrangère pour le safran

- **Définition**

Toute matière qui ne fait pas partie de la plante [12].

- **Mode opératoire**

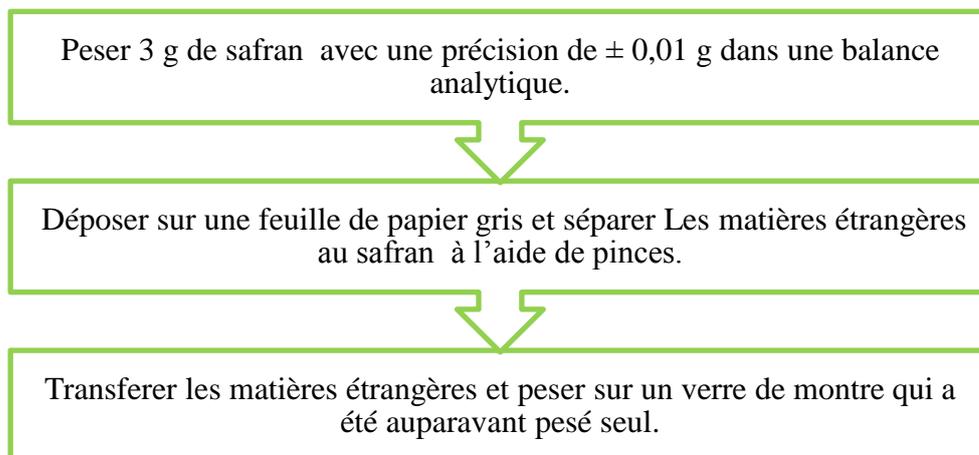


Figure12 : Protocole de détermination de matières étrangères pour le safran [12].

- **Expression des résultats :**

$$WME = (m_2 - m_1) (100/m_0)$$

Avec :

m_0 : est la masse en grammes de l'échantillon de Safran.

m_1 :est la masse en grammes de verre de montre seul.

m_2 :est la masse en grammes du verre de montre avec les matières étrangères [12].

II.4.8. Extrait éthéré

- **Définition**

L'ensemble des substances obtenues à partir de l'éther de pétrole dans les conditions spécifiées [12].

- **Mode opératoire**

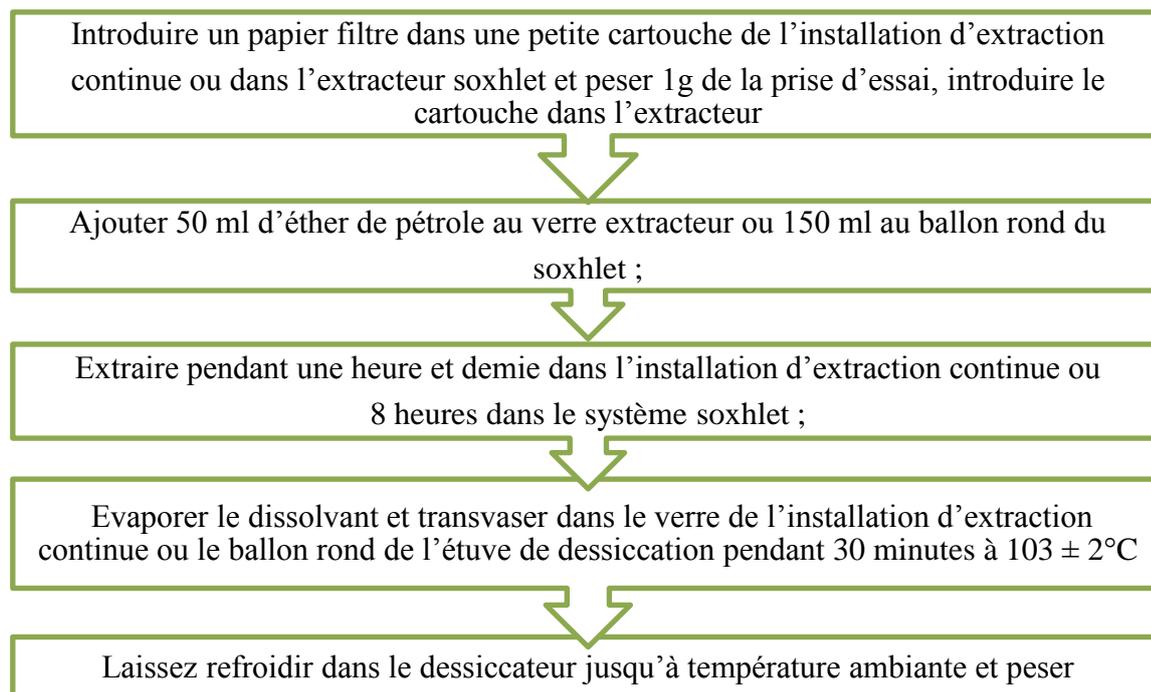


Figure13 : Protocole de l'extrait éthéré dans le safran [12].

- **Expression des résultats**

$$WEE = (P_1 - P_0 / PM) * 100$$

Où :

P₁ : est le poids du verre de l'extracteur ou ballon rond avec l'extrait éthéré ;

P₀ : est le poids du verre de l'extracteur ou ballon rond vide ;

PM : est le poids de la prise d'essai desséchée de Safran [12].

II.4.9. Spectrophotométrie UV-Vis

- **Définition**

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV) visible (VIS), de 400 à 800 nm environ est une technique courante de contrôle et d'analyse de composés chimiques. Elle permet la mesure de la quantité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique [12].

- **Principe**

On mesure l'absorbance des différents composants du Safran aux longueurs d'ondes :

- À 257 nm, où la Picrocrocine a son niveau d'absorbance maximum.
- À 330 nm, où le Safranal a son niveau d'absorbance maximum.
- À 440 nm, ce qui correspond à l'absorbance maximale de la Crocine [12].

- **Mode opératoire**

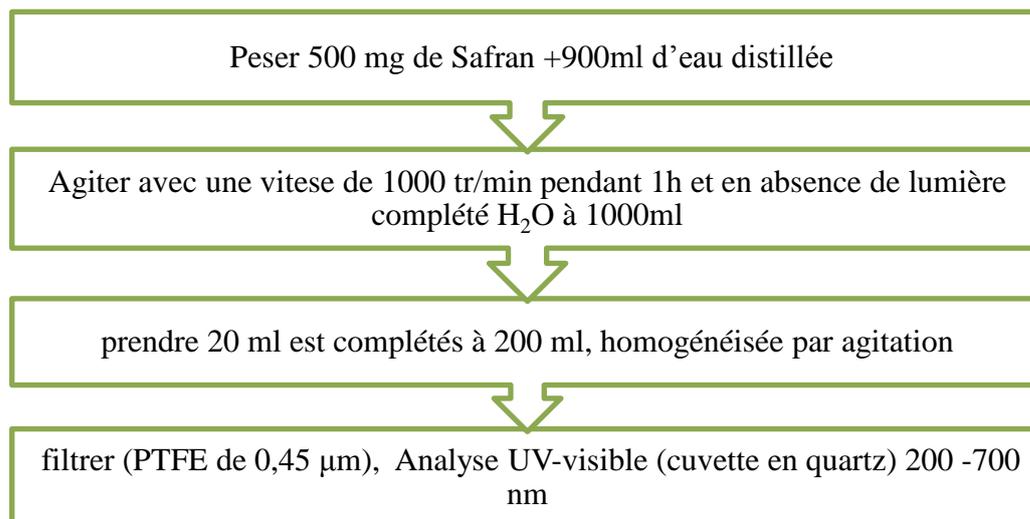


Figure 14 : Protocole de l'analyse de safran par ultraviolet (UV) visible (VIS) [12].

- **Expression des résultats**

$$A_{1\text{cm}}^{1\%}(\lambda_{\text{max}}) = D(10000/m)(100 - \text{WMV})$$

Avec :

D : est l'absorbance spécifique.

m : est la masse, en grammes, de la partie test.

WMV : L'humidité est exprimée en pourcentage de la fraction de masse de l'échantillon [12].

Chapitre 3 : Résultat et Discussion

III.1. Analyses physico-chimiques du café

Le tableau 6 résume les résultats des analyses physico-chimiques réalisés sur les échantillons de café.

Tableau 6 : Résultats des analyses physico-chimiques des cafés.

| Echantillon | Paramètres physico-chimiques | | | | |
|-------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| | PH (±0.01) | TH (CC ≤ 12.5 / CT ≤ 5±1%) | TMS (≥95±1%) | WCT (≤ 6±1%) | WES (≤12±1%) |
| A | 5.79 | <u>14.30</u> | <u>85.7</u> | 3.96 | <u>13.90</u> |
| B | 5.89 | 4.83 | 95.17 | 3.95 | 12.08 |
| C | 5.43 | 2.68 | 97.32 | 3.68 | 10.71 |
| D | 5.42 | 4.78 | 95.22 | 3.63 | 7.99 |
| E | 5.90 | 2.19 | 98.81 | 6.74 | <u>13.89</u> |
| CAC | 6.26 | <u>31.52</u> | <u>68.48</u> | 6.73 | <u>17.82</u> |
| CAT | 5.62 | 2.08 | 97.92 | 4.28 | 12.11 |
| CRC | 6.05 | <u>25.12</u> | <u>74.88</u> | <u>7.18</u> | <u>15.91</u> |
| CRT | 6.06 | 5.96 | <u>94.04</u> | 4.61 | 10.01 |
| J | 5.33 | 3.47 | 96.53 | 4.46 | 12.12 |
| K | 6.21 | <u>17.53</u> | <u>82.47</u> | 4.52 | 11.10 |
| L | 5.67 | <u>17.62</u> | <u>82.38</u> | 5.38 | 11.58 |
| M | 5.93 | 4.27 | 95.73 | 3.88 | <u>13.76</u> |
| N | 5.43 | 4.17 | 95.83 | 5.99 | 12.73 |
| P | 5.89 | 2.58 | 97.42 | 4.43 | 10.52 |
| Q | 6.05 | 5.40 | 95.60 | 5.67 | 12.11 |
| R | 6.15 | 3.48 | 96.52 | 4.69 | 8.76 |
| S | 5.96 | 4.17 | 95.83 | 4.12 | 12.73 |

• **Discussion**

III.1.1. Mesure de pH

Les valeurs de pH des échantillons de cafés commercialisés sont étalées entre 5.42 – 6.26. Celles des références vert arabica (CCA) et torréfiée (CTA) sont de 6,26 et 5,62, respectivement. Les valeurs de pH des références de robusta vert et torréfiée (CRC, CRT) sont de 6,05 et 6,06, respectivement.

On constate que le café arabica a un caractère plus acide que le café robusta. Cela est dû à la teneur importante en composés acides (Annexe I).

La comparaison entre les valeurs de pH des échantillons C, D, N, L commerciaux indiquant la mention robusta 100% et la référence robusta (CRT) montre une différence avec la référence arabica (CAT). On note que l'échantillon Q indiquant sur l'étiquetage qu'il s'agit du café 100% arabica présente un pH proche de celui de robusta. Cela peut être dû aux divers paramètres tels que la pureté de l'échantillon après torréfaction et moulage, la durée et les conditions de conservation et de stockage.

L'échantillon A possède une valeur de pH comprise entre 5.62 et 6.06 ceux de CAT et CRT. Cela est en accord avec son indication de mélange entre les deux espèces.

III.1.2. Humidité

L'examen de taux d'humidité dans les cafés verts CAC et CRC montre des valeurs élevées (25.12 - 31.52). Les échantillons A, K et I présentent des teneurs qui sont non conformes. En comparant avec les normes, la valeur obtenue de la teneur en eau ou en humidité doit être inférieur à 5% selon le décret exécutif N° 17-99 du 20/02/2017 fixant les caractéristiques du café ainsi que les conditions et les modalités de sa mise à la consommation.

III.1.3. Cendres totales sur matière sèche WCT

L'évaluation du taux des cendres dans des échantillons étudiés indique que les résultats obtenus sont en général approximativement proches, et les valeurs sont inférieures à 6% selon le décret exécutif N° 17-99 du 20/02/2017 fixant les caractéristiques du café ainsi que les conditions et les modalités de sa mise à la consommation.

III.1.4. Extrait soluble en eau froide sur matière sèche WES

D'après les résultats du tableau 6, on remarque que la variation de taux des matières solubles d'un échantillon à un autre a été hautement significative et les valeurs les plus élevées ont été observées chez les échantillons A, CAC et CAT. On remarque aussi que les échantillons A, E et M ont des taux des matières solubles supérieurs par rapport aux cafés purs CAT et CRT. Cela s'explique par la nature hydrosoluble des additifs tels que le caramel et le sucre.

III.2. Analyses physico-chimiques du safran

Le tableau 7 résume les résultats des analyses physico-chimiques réalisés sur les échantillons de safran.

Tableau 7 : Résultats des analyses physico-chimiques de safran poudre et filament.

| Les échantillons | pH | Wmv(%) | WCT(%) | WES | E ^{1%} _{1cm} | WMÉ(%) |
|------------------------|------|---------|--------|--------|--------------------------------|--------|
| Safran poudre | | | | | | |
| A | 5.48 | 13.896 | 1.5 | 185.32 | 4 | - |
| B | 4.90 | 11.079 | 5.17 | 34.97 | 3.25 | - |
| C | 5.51 | 10.711 | 7.4 | 4.18 | 2.25 | - |
| D | 4.37 | 7.988 | 6.2 | 100.56 | 2.58 | - |
| E | 6.09 | 7.887 | 4.23 | 31.06 | 3.5 | - |
| F | 5.52 | 10.90 | 3.11 | 11.30 | 4.42 | - |
| G | 4.12 | 12.497 | 2.1 | 3.45 | 3.25 | - |
| H | 4.88 | 17.815 | 3.5 | 59.02 | 2.33 | - |
| I | 5.71 | 13.2067 | 5.4 | 4.52 | 3.25 | - |
| J | 5.17 | 13.123 | 8.12 | 10.55 | 3 | - |
| K | 6.07 | 11.584 | 5.33 | 104.94 | 3.75 | - |
| L | 4.57 | 8.756 | 6.10 | 24.27 | 3.58 | - |
| M | 5.98 | 12.727 | 4.11 | 104.94 | 1.92 | - |
| N | 5.71 | 10.517 | 5.4 | 43.49 | 1.67 | - |
| Safran filament | | | | | | |
| A | 5.15 | 16,600 | 3.19 | 75.66 | 5.12 | 4.50 |
| B | 5.71 | 21,4004 | 2.20 | 49.378 | 5.35 | 5.33 |
| C | 6.12 | 15,608 | 8.30 | 75.08 | 4.78 | 4.70 |
| D | 5.25 | 14,044 | 3.44 | 28.17 | 3.85 | 0 |
| E | 5.30 | 16 | 4.49 | 126.52 | 4.36 | 0 |
| F | 8 | - | - | - | - | - |

III.2.1. Mesure de pH

Le pH de safran pur est de 8 (caractère basique), Les valeurs de pH des échantillons de safran commercialisé sont comprises entre 4,12- 6,12%, ce qui leur confère un caractère acide.

III.2.2. Humidité et teneur en matières volatiles (Wmv)

Les valeurs de taux d'humidité pour les échantillons en poudre SPA, SPB, SPC, SPF, SPG, SPH, SPI, SPJ, SPK, SPAM et SPN sont comprises entre 10,52-17,82 %. Elles dépassent celles citées dans la littérature (max=10%). Pour les échantillons en poudre SPD, SPE et SPL elles varient entre 7,89 et 8,76%, ce qui est conforme aux normes. Par contre, dans le cas des échantillons en filament SFA, SFB, SFC, SFD et SFE elles fluctuent entre 14,04-21,40%, ces résultats sont supérieurs par rapport à ceux cités dans la littérature (max=12%).

III.2.3. Cendres totales sur matière sèche(WCT)

Les résultats de la détermination des cendres totales sur matière sèche des différents échantillons étudiés varient entre 1,5-8,12%. Ce qui est en accord avec les données de la littérature (max=8%).

III.2.4. Extrait soluble en eau froide sur matière sèche (WES)

Les résultats de la détermination d'extrait soluble en eau froide sur matière sèche des différents échantillons étudiés sont limités entre 4,18 et 185.32, ces valeurs sont différentes par rapport à la norme (WES=65).

III.2.5. Matière étrangère(WMÉ)

Cette analyse est spécifique aux échantillons en filament, parmi les cinq échantillons étudiés nous avons trois qui contiennent des matières étrangères.

Les valeurs de la matière étrangère des échantillons SFA, SFB et SFC sont de 4.5% ,5.33%, 4.7%, respectivement, Ces résultats ne sont pas conformes à la norme (I=0.1%, II=0.5%, III=1%).

III.2.6. Méthode SOIVRE pour déterminer le pouvoir colorant du safran ($E^{1\%}_{1cm}$)

Les résultats de la détermination de pouvoir colorant des différents échantillons étudiés sont limités entre 1.67-4.42, Ce qui n'est pas conformes à la norme (I=200, II=170, III=120).

III.2.7. Extrait éthéré (WEE)

Cette analyse n'a pas été réalisée pour tous les échantillons. En fonction de l'analyse organoleptique, nous avons choisi deux échantillons commerciaux SPA, SPH et la référence SFF.

Les valeurs de l'extrait étheré des deux échantillons du safran commercialisés SPA et SPH sont 10.53 % et 6.02 %, respectivement. Ces valeurs sont faibles par rapport à la valeur de la référence SFF qui est de 26.67 %.

III.2.8. Spectrophotométrie UV-Vis

La détermination quantitative des composants caractéristiques du Safran tels que Safranal, la Crocine et la Picrocrocine s'effectue au moyen de la mesure des absorbances. Les spectres d'absorption sont obtenus entre 200 nm et 700 nm.

Les figures (annexe II) présentent les spectres d'absorption obtenus de safran en poudre et en filament. On remarque qu'aucun spectre n'est semblable à ceux présentés dans la littérature.

En examinant la figure 15 qui présente le spectre d'absorption de safran filament référence, on remarque, que ce dernier présente les bandes caractéristiques respectivement de la picrocrocine, safranal qui sont les molécules marqueurs de la plante, ces bandes sont propres.

La différence entre le spectre obtenu et celui de la littérature, et au niveau de la crocine qui peut être justifié par les conditions de conservation, le climat, la pureté, la période de récolte...etc., ou les conditions expérimentales.

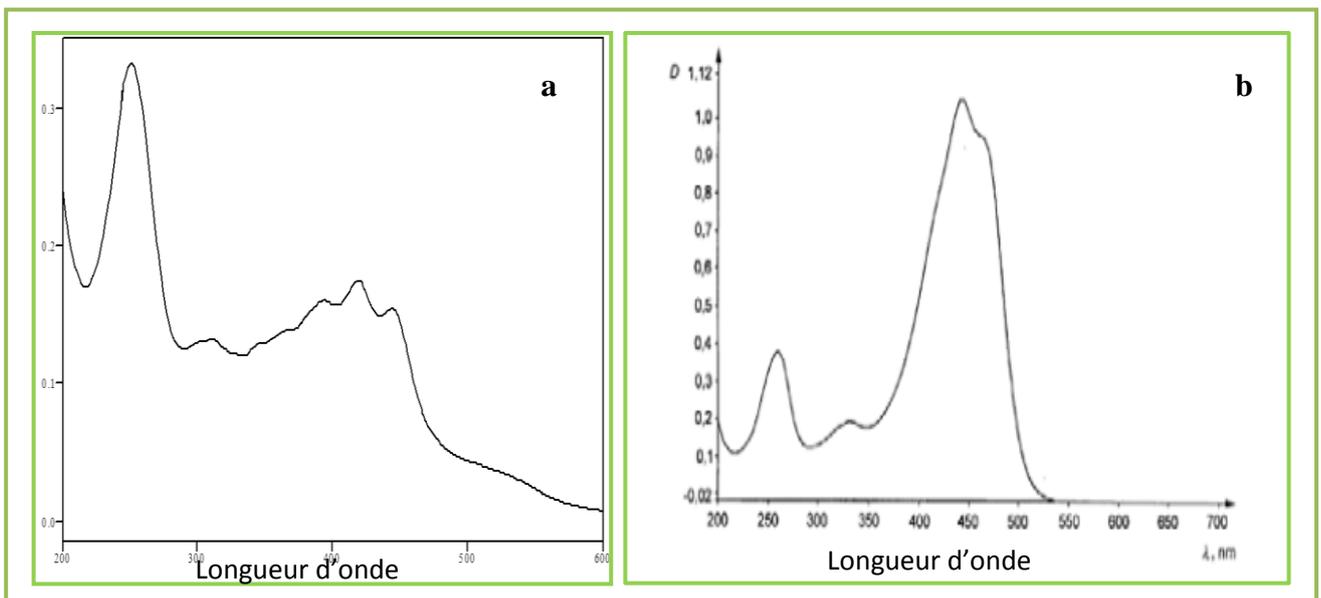


Figure 15 : a : Le spectre d'absorption de safran filament de référence. b : Le spectre d'absorption de safran filament du littérateur.

III.3. Analyse de café et de safran par spectrométrie IRTF

○ **Analyse par transmission en phase solide et en phase liquide**

L'analyse de café et de safran par spectrométrie IRTF en phase solide donne trois groupes :

1^{er} groupe une similitude des spectres des différents échantillons de café

2^{eme} groupe une similitude des spectres des différents échantillons de safran poudre

3^{eme} groupe une similitude des spectres des différents échantillons de safran filament

L'analyse de café et de safran par spectrométrie IRTF en phase liquide donne deux groupes :

1^{er} groupe une similitude des spectres des différents échantillons de café

2^{eme} groupe une similitude des spectres des différents échantillons de safran poudre et filament, (Voir annexe III).

Ce qui montre que la spectrométrie IRTF utilisée ne peut pas distinguer entre les différents échantillons. Suite à ces conclusions, nous avons pensé à utiliser l'analyse spectroscopique en mode réflexion en utilisant la spectroscopie ATR-IRTF qui remplissent plusieurs exigences analytiques, modernes comme: rapidité, facilité, pas coûteuses et non destructives pour l'échantillon.

III.4. Analyse de café par spectroscopie ATR-IRTF

Le tableau 8 regroupe les valeurs d'absorbance des différents groupements fonctionnels qui ont été établis en utilisant le mode d'intégration "K" qui donne la valeur d'absorbance à $\bar{\nu}_{max}$ corrigée avec une ligne de base adéquate.

Tableau 8 : Exploitation des fréquences des vibrations de valence caractéristiques du spectre de café et du safran en IR.

| Zones de $\bar{\nu}_{max}$ (cm-1) | Groupements fonctionnels | |
|-----------------------------------|--------------------------|---|
| 3699-3030 | OH | Alcool + Phénols |
| 3009 | =C-H C=CH | Aromatique |
| *2992-2737 | -C-H | (CH ₃ et CH ₂) Alcanes |
| 1700 *1735-1738 | C=O | (Aldéhyde+Cétone Aromatique) Aldéhyde |
| 1744 | C=O | Cyclopentanone Ester Aliphatique |

| | | | |
|-----------|-------------------|---|-------------------|
| 1648-1448 | C=C N-H | Aromatiques (Amide +Amine) | |
| *1516 | C-C | Squelette carboné(alcane), chaine linéaire | |
| 1456 | C-H | Alcanes | |
| 1375 | C-N OH -C-H | Amine Aromatique Phénol Alcanes | |
| 1299-1203 | C-O C-N | Alcool + Phénols Amines (Aliphatiques +Aromatique) | |
| 1203-1130 | C-O | Ester +AlcoolsTertiaires + Ethers | |
| *1225 | C-O | Alcool + Phénols | |
| *1187 | C-C | Squelettecarboné(alcane),isopropyle | |
| 1130-909 | C-O | AlcoolSecondaires+ Ether+Ester | |
| 909-615 | 750-850 | -R-Cl | Halogénures |
| | 811 | N-H | |
| | *887 | =C-H | ALCENES |
| | 680 | -R-Br | Halogénures |
| | 790-840 | C-H | Alcènes + Alcanes |

* : fréquences des vibrations de valence caractéristiques du spectre du safran

III.4.1.Comparaison des spectres des cafés références verts, arabica (CAC) et robusta(CRC)

La comparaison des spectres CAC, avec CRC (Figure 16) montre la même allure avec des bandes constantes à **3009, 2992-2737, 1744, 1485-1130** et **909-754 cm⁻¹**. Une intensité des bandes entre **3699-3030, 1713-1485, et 1130-909 cm⁻¹** légèrement supérieure pour le spectre de CRA (Figure 16).

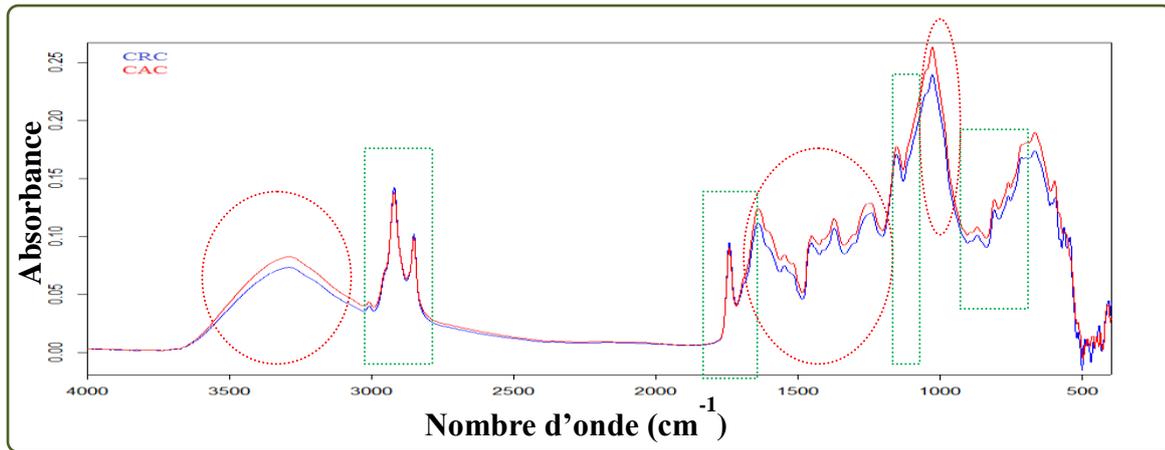


Figure 16: Spectres ATR-IRTF des cafés verts arabica (CAC) et robusta (CRC).

- : Détermination des bandes de même intensité dans les deux spectres du CAC et CRC,
- : Détermination des bandes les plus intenses dans le spectre de CAC.

Ce résultat nous laisse croire que la composition des cafés verts références des deux espèces arabica (CAC) et robusta (CRC) présente les mêmes groupements fonctionnels bien qu'à des proportions différentes. Ceci est en accord avec les données bibliographiques.

III.4.2. Comparaison des spectres de cafés torréfiés, arabica (CAT) et robusta (CRT)

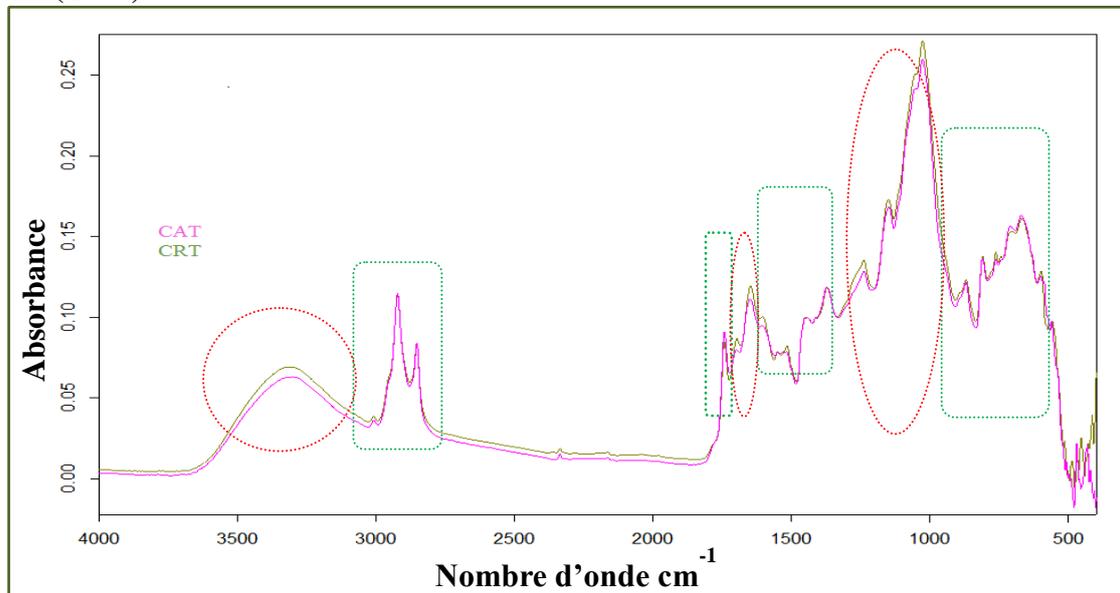


Figure 17: Spectres ATR-IRTF des cafés torréfiés arabica (CAT) et robusta (CRT).

- : Détermination des bandes de même intensité dans les deux spectres du CAT et CRT,
- : Détermination des bandes les plus intenses dans le spectre de CAT.

La comparaison entre les deux spectres des cafés références torrifiées des deux espèces arabica (CAT) et robusta (CRT) (Figure 17) qui ont subi la même procédure de la torrification, montre des spectres similaires. Ce qui nous laisse croire que les deux espèces ont une composition chimique proche avec les données bibliographiques.

III.4.3. Comparaison entre les deux spectres du café vert référence de deux espèces arabica (CAC) et robusta (CRC) avec ceux de café références torrifiées (CAT) et CRT)

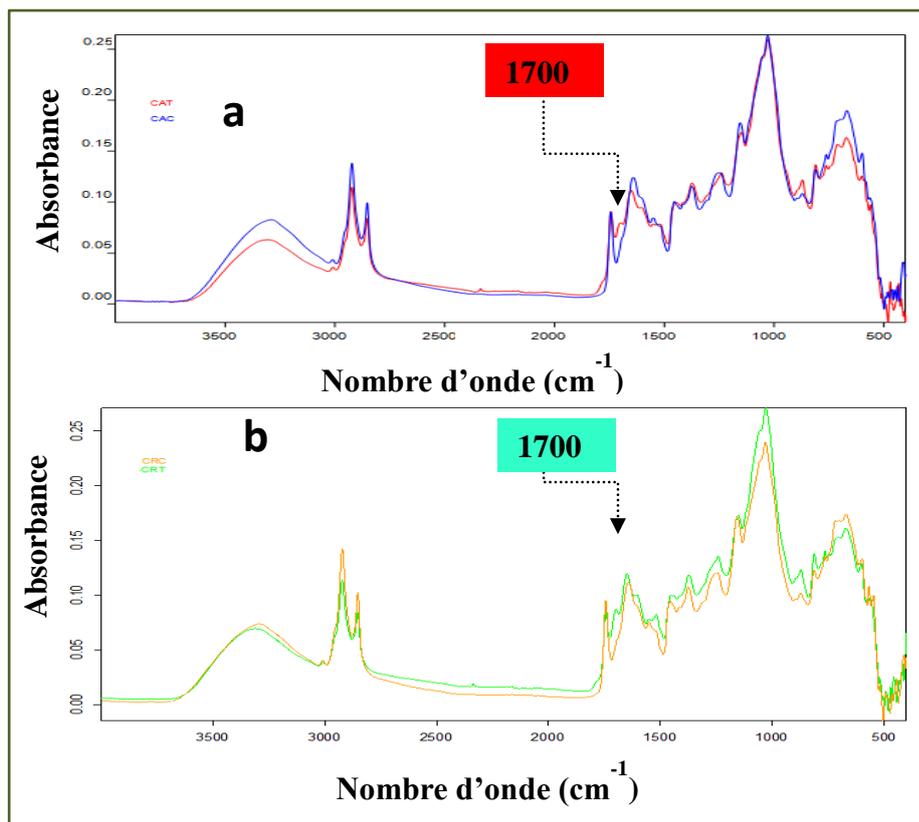


Figure 18: Spectres ATR-IRTF des cafés torrifiés arabica et robusta (CAT, CRT) et ceux d'arabica et robusta verts (CAC, CRC). (a) Comparaison des spectres d'arabica torrifié (CAT) et d'arabica vert (CAC). (b) café robusta torrifiée (CRT) et robusta vert (CRC).

a) Comparaison entre (CAC) avec (CAT)

La comparaison entre les spectres des cafés arabica (CAT) et (CAC) (Figure 18.a) révèlent que les deux ont la même allure avec des bandes constantes entre $3009, 1744, 1130-909 \text{ cm}^{-1}$. L'intensité des bandes entre $3699-3030, 2992-2737$ et $1725-1130 \text{ cm}^{-1}$ est moins importante pour le CAT, par contre la bande $909-792 \text{ cm}^{-1}$ est plus intense. On note la présence d'une faible bande à 1700 cm^{-1} dans le spectre du CAT. Cela est dû probablement à la présence d'une bande qui appartient à un composé qui résulte de la torrification, un groupement C=O d'une cétone responsable de l'arôme de café torrifié.

b) Comparaison entre (CRC) avec (CRT)

La comparaison entre les deux spectres de CRC, CRT (Figure 18.b) montre la même allure avec une bande constante à 3009 cm^{-1} . Les bandes entre $3699-3030$, $2992-2737$ et 1744 cm^{-1} sont moins intenses pour le CRT par contre celles entre $1725-754$ sont plus intenses. On note la présence d'une faible bande à 1700 cm^{-1} dans le spectre du CRT.

La comparaison de l'ensemble des spectres des cafés verts références de deux espèces arabica (CAC) et robusta (CRC) avec ceux torréfiés (CAT et CRT) la (Figure 18a et b) montre un résultat très important marqué par la présence d'une faible bande à 1700 dans les spectres de cafés références torréfiés (CAT et CRT). Ce qui nous laisse croire que celle-ci appartient à un composé résultant de la torréfaction et contenant un groupement fonctionnel C=O d'une cétone responsable de l'arôme de café torréfié.

III.4.4. Comparaison entre les spectres des cafés références torréfiés de deux espèces arabica (CAT) et robusta (CRT) avec les spectres des cafés commerciaux « 100 % arabica ou robusta »

a) Comparaison entre les spectres des cafés torréfié référence de l'espèce arabica (CAT) avec les spectres des cafés commerciaux indiquant la mention « 100% arabica »

La comparaison entre les spectres de CAT avec des trois échantillons (J, O et Q) montre une allure similaire. On note une légère différence dans l'intensité des bandes (Figure 19).

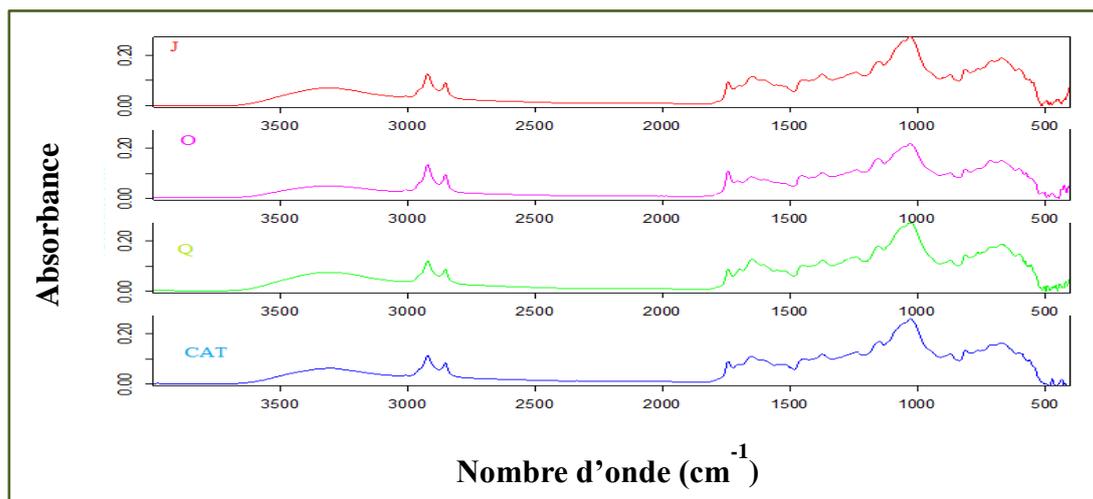


Figure 19: Les spectres ATR-FIR d'absorbance des cafés torréfiés arabica (CAT) avec les trois échantillons commerciaux (J, O et Q).

La figure 19 montre que les trois échantillons commerciaux J, O et Q présentent les mêmes bandes que la référence (CAT), à des proportions proches. Nous constatons de manière générale que ces échantillons sont constitués de café arabica torréfié (CAT).

b) Comparaison entre les spectres des cafés torréfiés références de l'espèce robusta (CRT) avec les cafés commerciaux indiquant la mention « 100% robusta »

La comparaison entre CRT avec ceux des huit échantillons (B, C, D, E, L, M, R et S) commerciaux indiquant la mention 100% (figure 20) induit aux remarques suivantes:

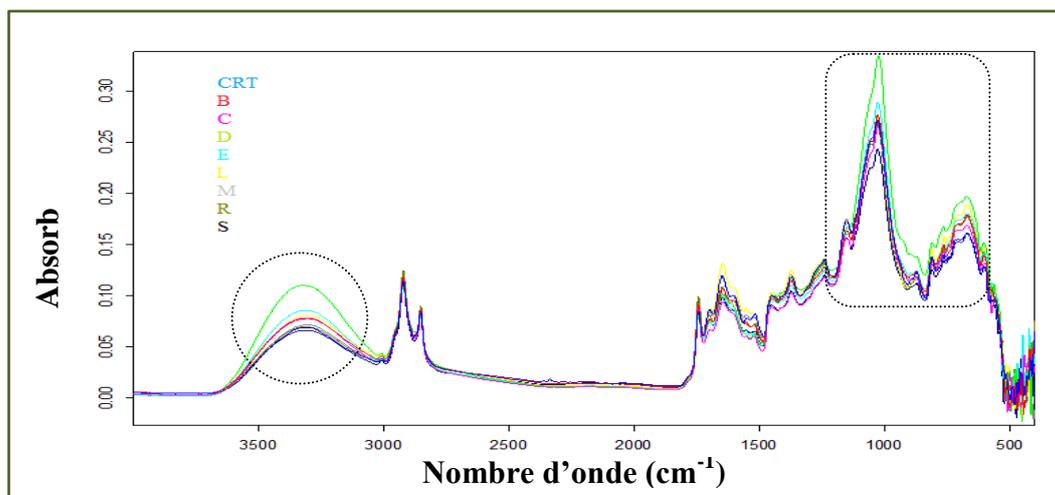


Figure 20: Spectres ATR-IRTF des cafés torréfiés robusta (CRT) et des huit échantillons (B, C, D, E, L, M, R et S) commerciaux indiquant la mention 100%. L'allure est semblable avec des bandes constantes à **3009, 2992-2737 et 1744**. L'intensité des bandes entre **3699-3030 cm^{-1}** pour les spectres R, S et M est voisine de celle de CRT, mais un peu plus importante que celle des spectres E, B, C. Par contre, elle est plus élevée dans l'échantillon D. L'intensité de la bande à **1725-1196 cm^{-1}** dans le spectre R est identique à celle de CRT et plus faible que celle de L.

Ces résultats indiquent que la composition des différents échantillons (B, C, D, E, L, M, R et S) commerciaux indiquant la mention 100% présente les mêmes groupements fonctionnels que de CRT, bien qu'à des proportions différentes. Nous constatons de manière générale que les 8 échantillons étudiés contiennent de café d'espèce robusta torréfié (CRT). L'intensité différente de D peut être due à la procédure de torréfaction ou bien à l'ajout de sucre ou d'un autre type de matières premières de faible coût et à faibles proportions.

III.4.5. Comparaison entre les spectres des cafés torréfiés références de (CAT, CRT) avec les spectres des cafés commerciaux indiquant la mention « mélange »

Pour ses types de cafés il ya des marques qui précisent les pourcentages en CAT et CRT comme l'échantillon A déclaré qu'il s'agit de 80% robusta et 20% arabica. Mais certaines mentionnent seulement 'café moulu' et n'indiquent pas les espèces utilisées, le cas des échantillons K et N.

a) Comparaison entre le spectre de l'échantillon k avec ceux des CAT, CRT

La comparaison des spectres de K avec CAT, CRT (Figure 21) montre qu'ils sont similaires avec une légère différence au niveau des bandes 1516 et 1238 cm^{-1} , qui nous laisse croire qu'elle est due à la procédure de torréfaction (voir paragraphes 1.a et 1.b).

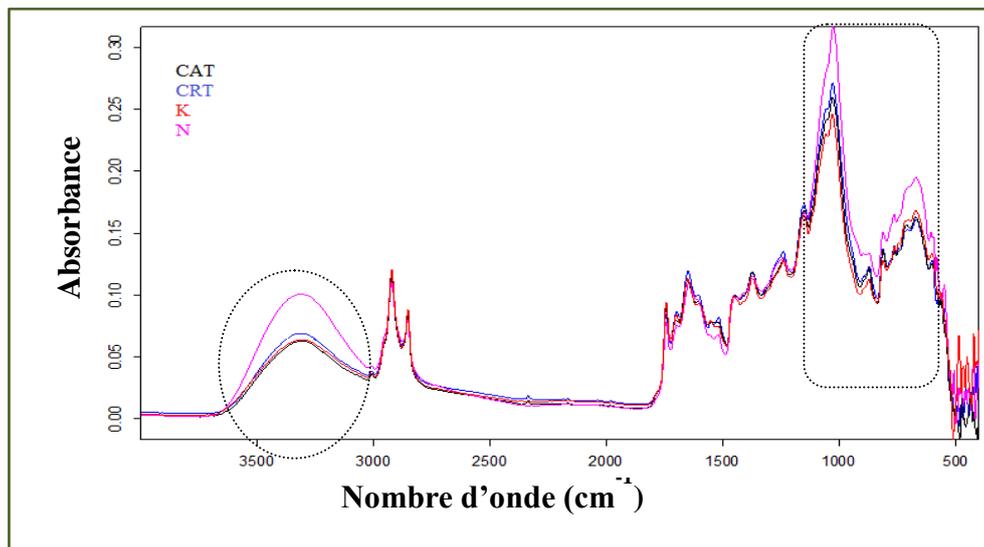


Figure 21: Spectres ATR-IRTF des cafés torréfiés robusta (CRT) et robusta (CAT) avec les 2 échantillons (K, N) commerciaux indiquant la mention mélange.

b) Comparaison entre le spectre de l'échantillon N avec ceux des CAT, CRT

La comparaison des spectres de N avec CAT, CRT (figure 21) met en évidence que :

L'allure est presque identique avec une petite différence au niveau des bandes entre $915-846 \text{ cm}^{-1}$. Des bandes sont constantes à 3009 , $2992-2737$, 1744 , $1485-1130$.

Les bandes entre $3696-3038$ et $1134-608$ sont plus intenses que celles des spectres de CAT et CRT, par contre, à $1725-1485$ sont moins intenses.

Nous constatons que les 2 échantillons étudiés contiennent un mélange des cafés de deux espèces arabica et robusta torréfiés. L'intensité différente de l'échantillon N peut être due à la

procédure de torréfaction. Ou l'ajout de sucre ou d'un autre type des matières à faible cout ou en faibles proportions.

c) Comparaison des spectres de A avec les références torrées (CAT) et CRT)

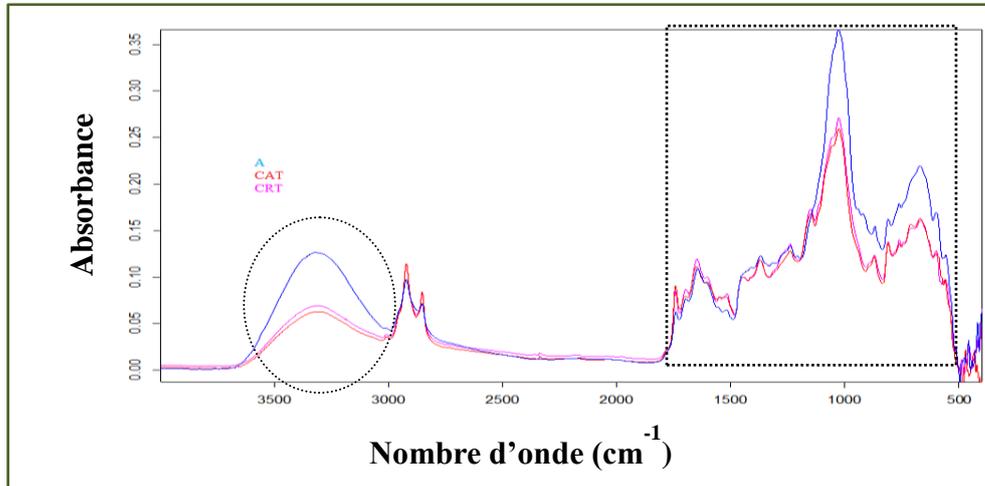


Figure 22 : Comparaison des Spectres ATR-FIR d'absorbance du A avec ceux de CRT et CAT.

La comparaison des spectres de A avec CAT, CRT (Figure 22) montre des allures différentes dans la zone entre 1814 et 615cm^{-1} . L'intensité des bandes est plus importante pour les références dans les zones entre $3031-2778$ et $1820-1485\text{ cm}^{-1}$. Par contre, elle est moins importante dans les zones $3699-3031$ et $1485-615\text{ cm}^{-1}$.

III.4.6. Identification des fraudes

a) La détection de l'ajout de sucre dans les échantillons commerciaux (B, C, E, A) ou figure l'indication d'ajout de 3% sucre

La **figure 23** présente les spectres (B, C, E) ou figure l'indication 100% robusta avec l'ajout de 3% sucre. On constate qu'ils sont similaires au spectre CRT et qu'on ne peut pas détecter les bandes des additifs avec des faibles proportions (sucre caramélisé) étant donné qu'ils sont masqués par les bandes des échantillons.

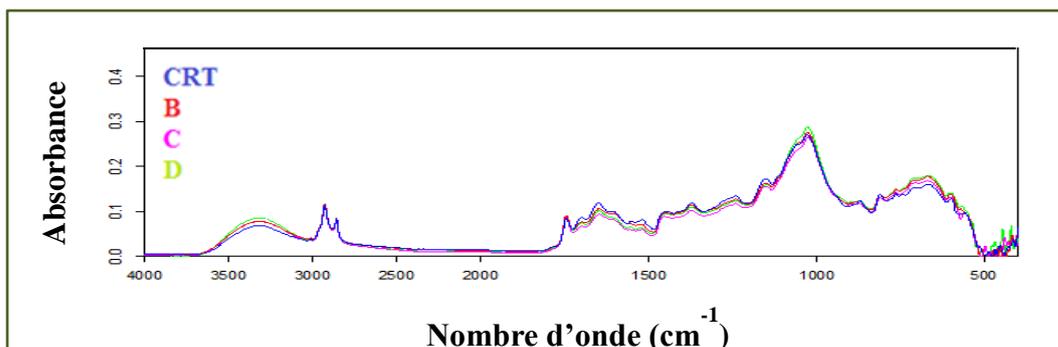


Figure 23 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du (B, C, E) avec celui de CRT.

On note que la technique utilisée ne permet pas de détecter l'ajout de sucre ($\leq 3\%$).

b) La détection de l'ajout de sucre dans les échantillons commerciaux D et N qui ne présentent aucune indication de présence des additifs

La comparaison des spectres A, N et D avec ceux de CRT, CAT et du caramel (voir figures 24, 25 et 26).

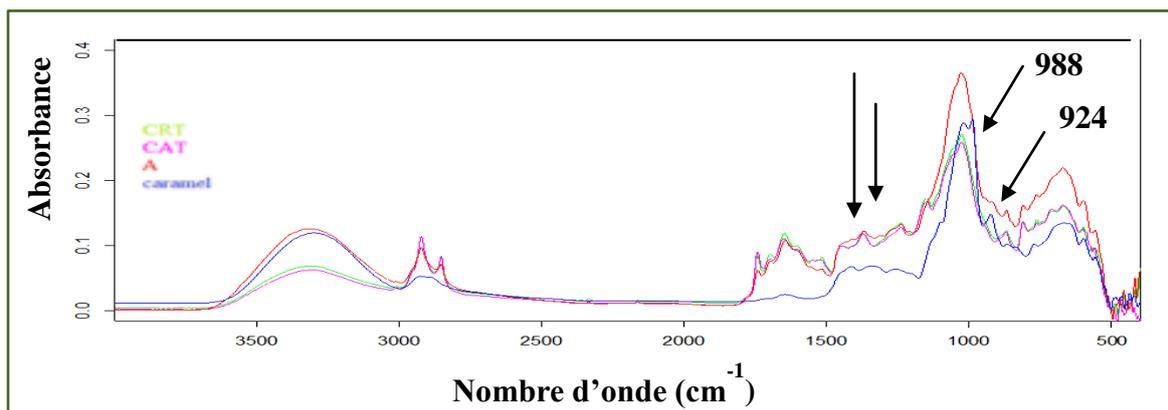


Figure 24 : Comparaison des spectres ATR-IRTF de A avec ceux de CRT, CAT et de caramel.

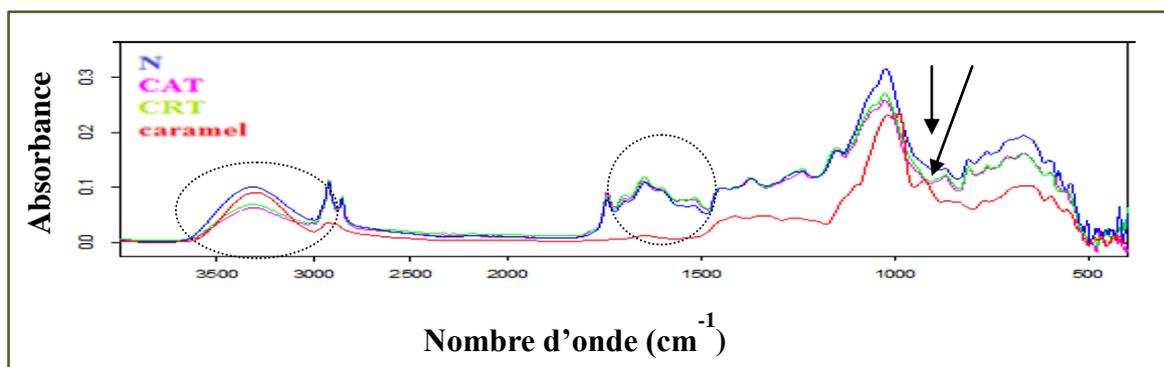


Figure 25 : Comparaison des spectres ATR-IRTF de N avec ceux de CRT, CAT et de caramel.

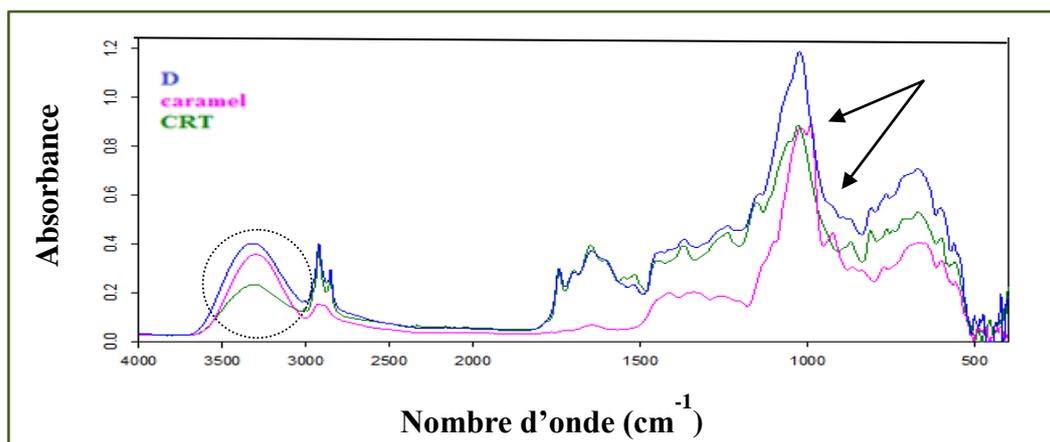


Figure 26 : Comparaison des spectres ATR-IRTF de **D** avec ceux de **CRT** et de **caramel**.

D’après les figures 24, 25 et 26, on peut distinguer que le caramel a des bandes caractéristiques entre **3699-3031** à **988** et **924cm⁻¹**, ces bandes appariées clairement dans les spectres de trois échantillons (A, N et D). Cet résultat permet de conclure que la quantité de sucre ajoutée dans ces échantillons est importante et dépasse la valeur réglementaire indiquée dans l’emballage des produits des cafés commercialisés (la teneur en sucre ajouté doit être inférieure à 3% selon le décret exécutif N° 17-992017/02/20 du fixant les caractéristique du café ainsi que les condition donc ils sont non conformes de sa mise à la consommation.

III.5. Analyse de safran par spectroscopie ATR-IRTF

L’analyse organoleptique nous a permis de classer les échantillons en quatre groupes résumés dans le tableau 9

Tableau 9 : Caractéristiques organoleptiques des échantillons du safran commercialisés

| Groupes | Echantillons | Couleur | Odeur |
|---------|---|--------------------------------|------------------------------|
| 1 | SPA, SPB, SPC, SPD, SPE, SPF, SPI, SPJ, SPK, SPL, SPM, SPN, KPA, KPB, KPC, KPE, KR D. | Jaune | Semblable à celle de curcuma |
| 2 | SPD, SPG, CA, CB, CC, CD | Orange | Inodore |
| 3 | SFA, SFB, SFD | Orange | Forte odeur |
| 4 | SFC, SFE, SFF | Rouge profond Rouge profond | Forte odeur Intense |

III.5.1. Comparaison des spectres du safran filament avec le safran vrai

Cette étude repose sur la comparaison des spectres des différents échantillons commerciaux entre eux (Figure 27) et avec le spectre de l'échantillon référence (safran filament SFF)

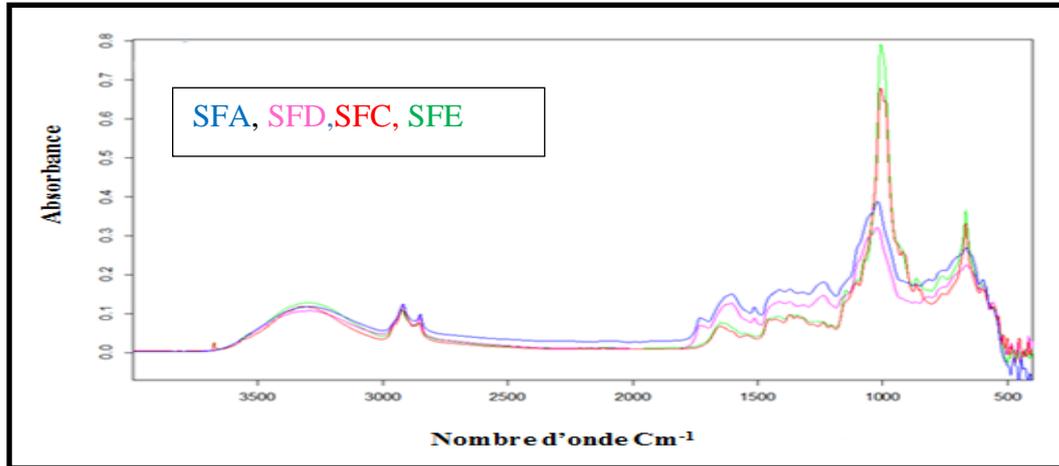


Figure 27 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du safran filament.

L'analyse des spectres de la figure 27 montre que les échantillons présentent deux groupes de spectres avec des allures complètement différentes.

a) Comparaison des spectres du 1^{er} groupe du safran filament avec le safran vrai (SFF)

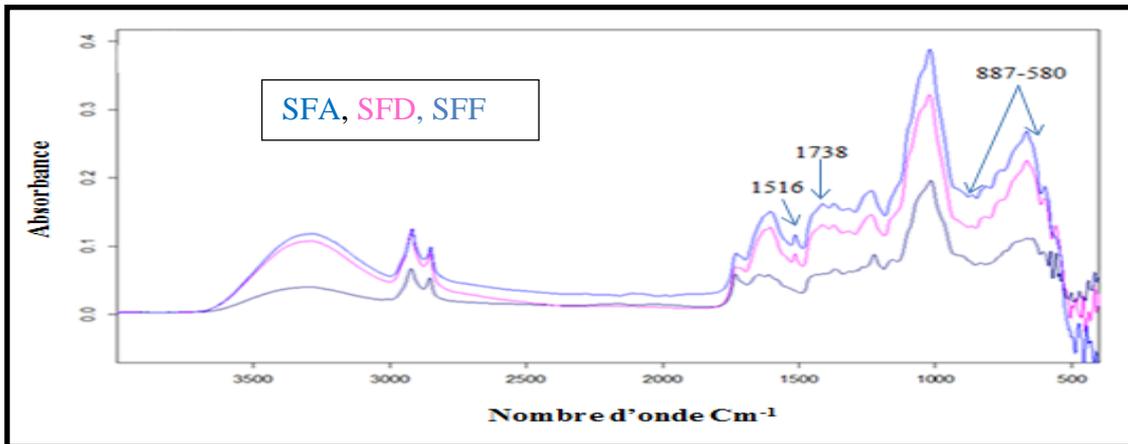


Figure 28 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 1^{er} groupe du safran filament

La Comparaison des spectres du 1^{er} groupe SFA et SFD avec SFF (figure 28) conduit aux remarques suivantes :

- L'allure générale est presque semblable avec une intensité réduite de toutes les bandes
- La différence réside au niveau de trois zones à savoir :

-À 1738 cm^{-1} l'allure de la bande est plus fine pour le SFF.

-À 1516 cm^{-1} l'absence de la bande pour le SFF.

-L'allure de la bande entre 887-580 cm^{-1} est plus large pour le SFF.

b) Comparaison des spectres du 2^{ème} groupe du safran filament avec le safran vrai (SFF)

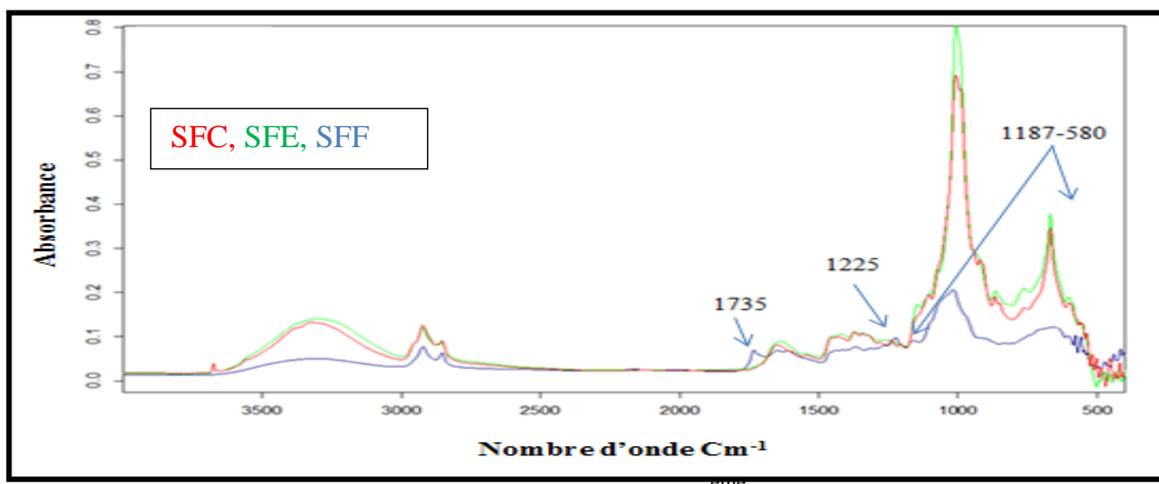


Figure 29 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 2^{ème} groupe du safran filament avec le safran vrai.

La Comparaison des spectres du 2^{ème} groupe (SFC et SFE) avec SFF (figure 29) montre que :

- L'allure des spectres du 2^{ème} groupe est différente dans la totalité des bandes notamment entre 1187-580 cm^{-1} .
- L'absence des bandes à 1735 et 1225 pour les échantillons du 2^{ème} groupe (les deux fréquences peuvent être spécifiques au SFF).

Suite à cela, nous concluons que les quatre échantillons de safran filament vendus au niveau du marché sont différents de SFF et peuvent appartenir à, au moins, deux espèces différentes.

c) Identification de la forme de fraude des safrans "filament"

Le spectre de 1^{er} groupe est identique au spectre de l'espèce carthame SFB comme l'illustre la figure 30.

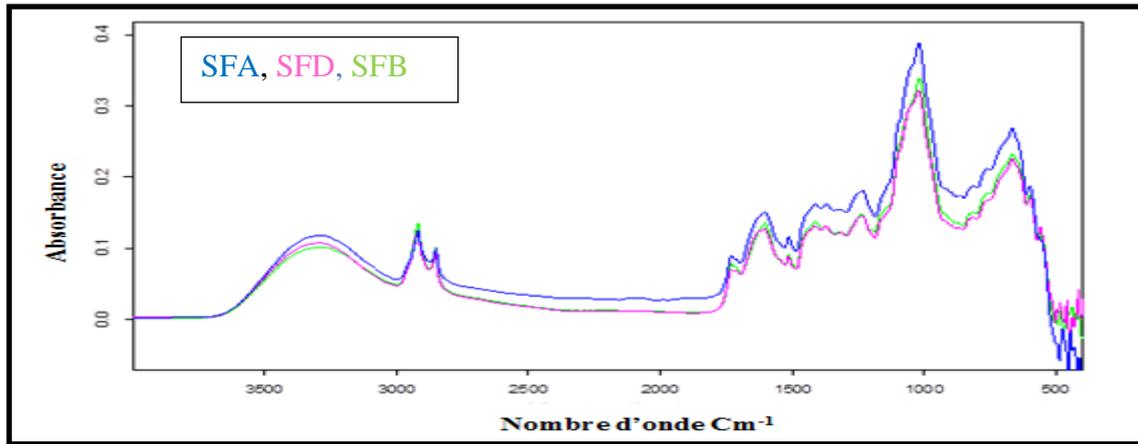


Figure 30 : Comparaison entre Le spectre ATR-IRTF de 1^{er} groupe et le spectre de l'espèce carthame.

Nous concluons que le safran filament vendu au niveau de marché algérien, n'est pas un vrai safran mais bien du carthame, Ce résultat est en concordance avec les analyses organoleptiques (tableau 9). La culture et la récolte de la plante le confirme. Son prix est bas étant donné que le prix de 1g de safran vrai est de 5000 DA. Le prix de 1Kg de carthame est de 600 DA.

III.5.2. Comparaison des spectres du safran poudre avec le safran vrai

L'analyse des quatorze spectres des échantillons de la figure 31 montre qu'ils sont répartis en deux groupes de spectres, Cette remarque confirme la classification basée sur les caractéristiques organoleptiques illustrées dans le tableau 9.

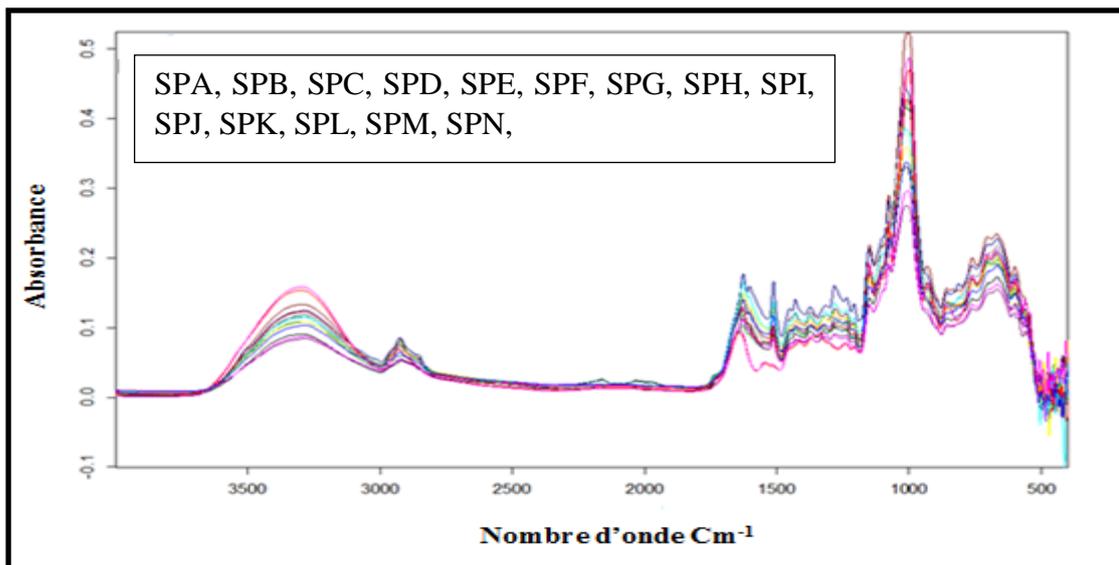


Figure 31: Spectres ATR-IRTF des safrans poudres.

a) Comparaison des spectres du 1^{er} groupe de safran poudre avec le safran vrai SFF

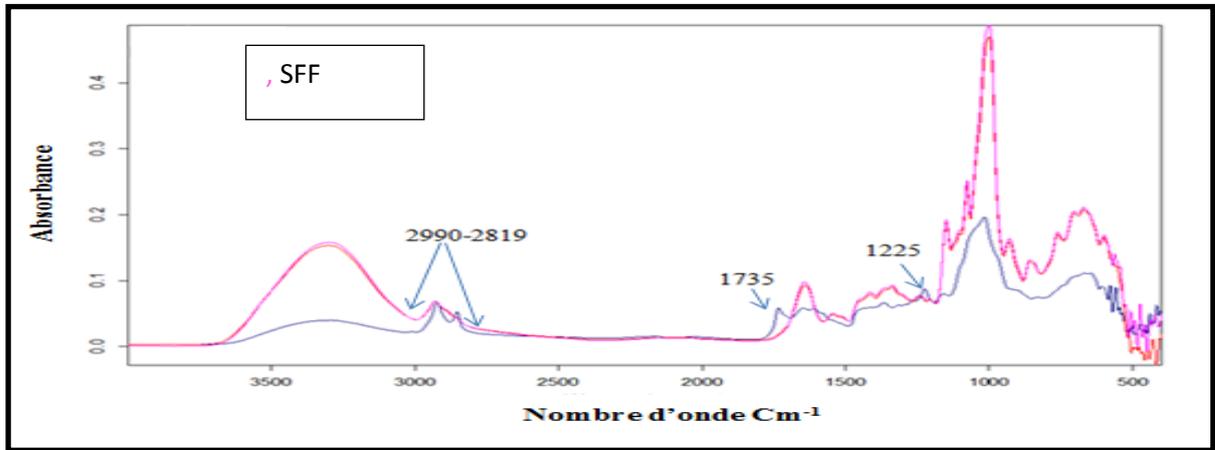


Figure 32 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 1^{er} groupe de safran poudre.

La Comparaison des spectres du 1^{er} groupe de safran poudre (SPD et SPG) avec SFF (figure 32) mène aux remarques suivantes :

- L'allure générale est complètement différente avec une intensité réduite de la majorité des bandes de SFF.
- La présence spécifique des bandes à 1735 et 1225cm⁻¹ pour le SFF
- L'allure des bandes entre 2990-2819 cm⁻¹ est différente.

b) Comparaison des spectres du 2^{eme} groupe de safran poudre avec le safran vrai (SFF) :

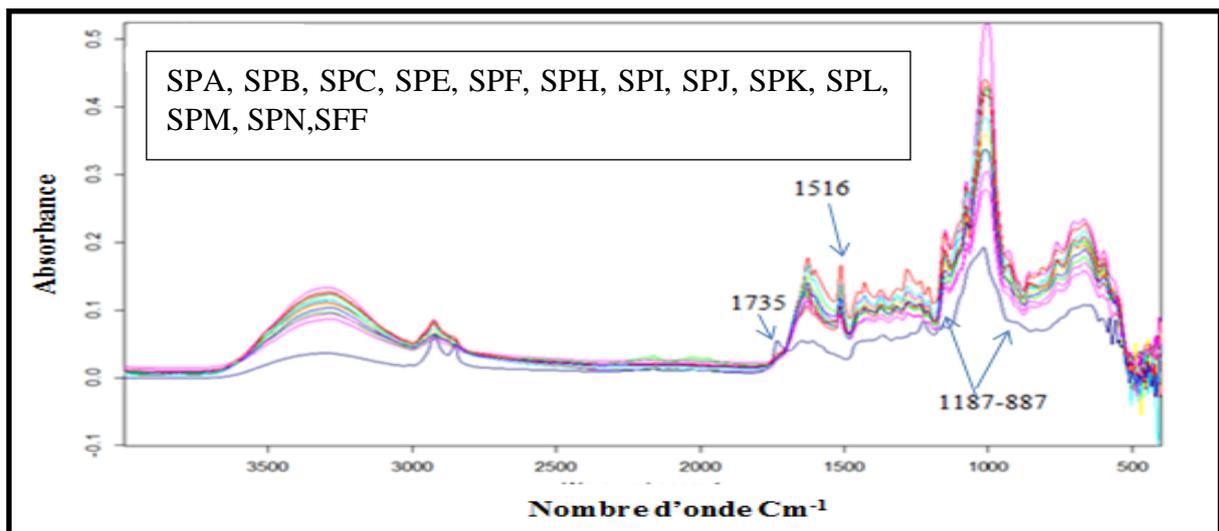


Figure 33 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 2^{eme} groupe du safran poudre avec le safran vrai.

La Comparaison des spectres du 2^{ème} groupe du safran poudre (SPA, SPB, SPC, SPE, SPF, SPH, SPI, SPJ, SPK, SPL, SPM, SPN) avec SFF (figure 33) mène aux remarques suivantes :

- L'allure générale est différente pour la majorité des bandes avec une intensité réduite du spectre de SFF notamment dans la zone comprise entre 1187 et 887 cm^{-1} .
- La bande à 1735 cm^{-1} pour le SFF est plus intense et plus fine.
- Absence de la bande à 1516 cm^{-1} dans le spectre du SFF alors qu'elle est présente dans ceux de tous les échantillons du groupe 2.

Nous concluons à travers cette analyse qu'aucun échantillon commercial vendu sous forme poudre ne provient de l'espèce *Crocus sativus*.

c) Identification des différents types de fraude de safran sous forme poudre

Selon notre recherche bibliographique, les différentes fraudes sont à l'origine principalement de l'utilisation de colorants et de curcuma.

Dans cette partie nous avons identifié les différents types de fraude des safrans poudre. Nous avons commencé par étudier les spectres des quatre curcuma dont trois sous forme poudre et un sous forme racine (Figure 34) et des quatre colorants (Figure 35).

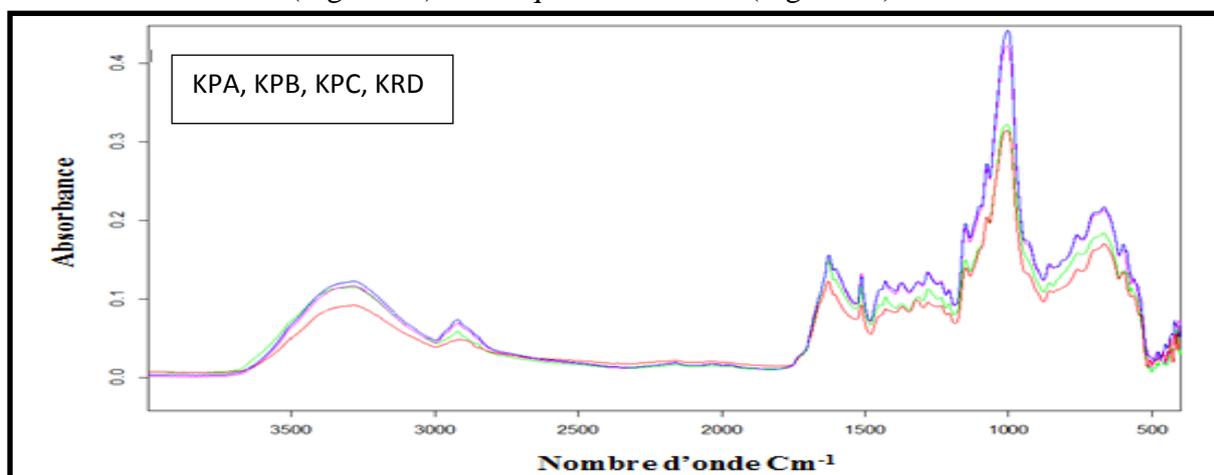


Figure 34 : Spectres ATR-IRTF des quatre curcuma.

Les quatre échantillons de curcuma présentent des spectres de même allure (figure 34). La légère différence peut être liée au mode de conditionnement et de stockage.

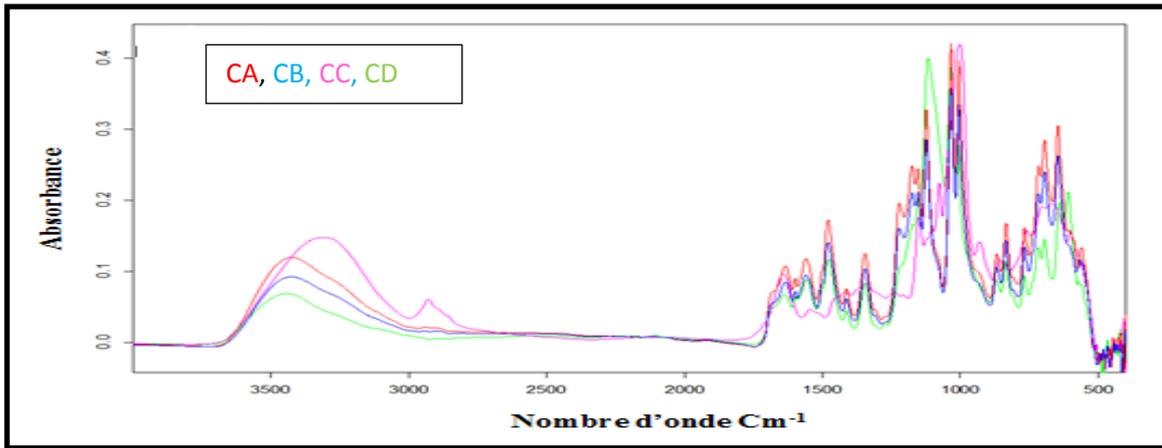


Figure 35 : Spectres ATR-IRTF des quatre colorants.

Les colorants présentent trois groupes de spectres qui sont vendus dans le marché sous l'étiquetage « colorant alimentaire » et sous l'appellation « safran poudre »

d) Identification des types de fraude de safran sous forme poudre du 1^{er} groupe

La comparaison des spectres du 1^{er} groupe avec les spectres des colorants et les spectres du curcuma (figures 34 et 35) montre la superposition des spectres du 1^{er} groupe avec le spectre du colorant CC (figure 36).

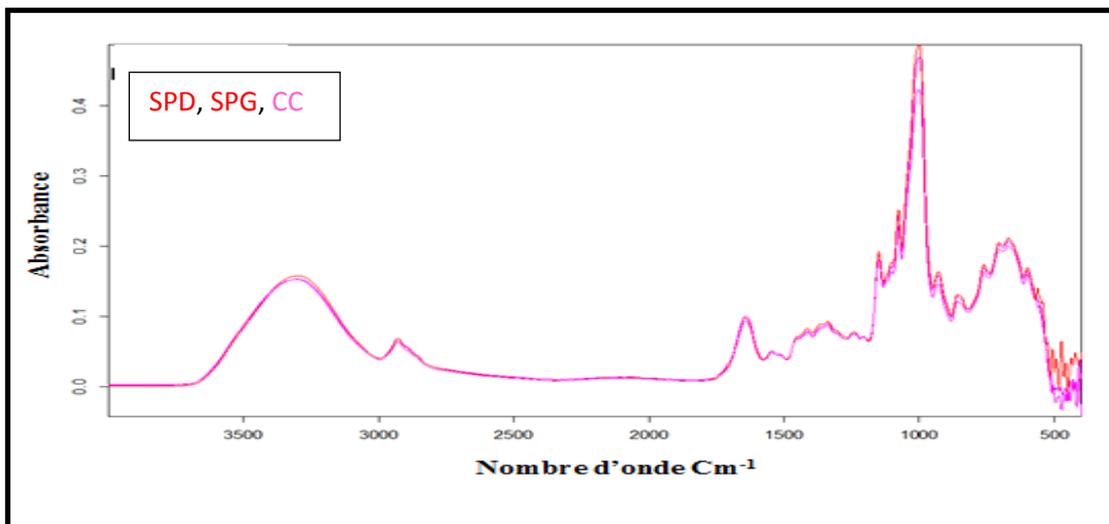


Figure 36 : Comparaison des spectres ATR-IRTF du 1er groupe avec le spectre du colorant CC.

e) **Identification des types de fraude de safran sous forme poudre de 2^{eme} groupe**

En se basant sur l'aspect organoleptique des poudres de safran qui est identique à celui du curcuma. Nous avons confirmé la similitude spectrale des deux types d'échantillons comme l'illustre la figure 37.

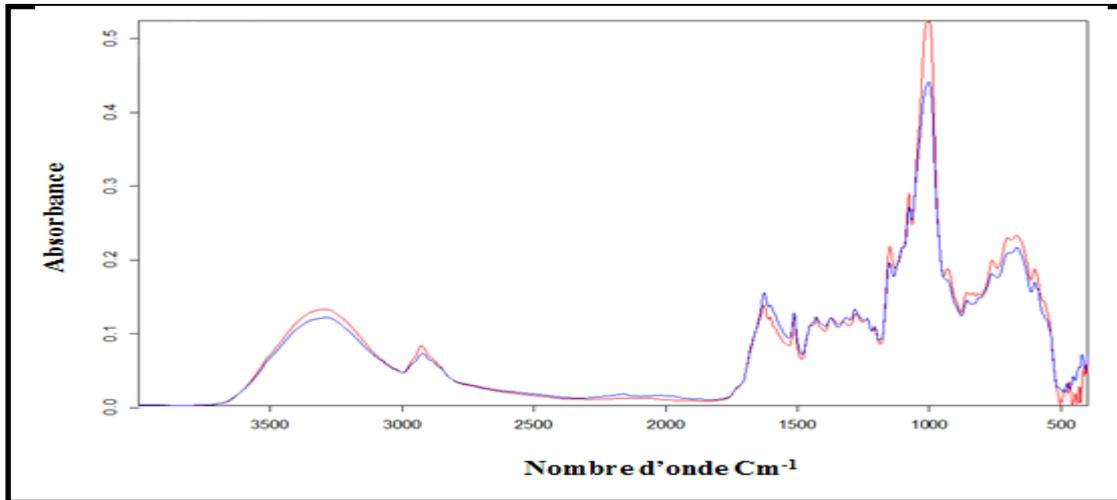


Figure 37 : Comparaison d'un spectre ATR-IRTF du 2^{eme} groupe avec le spectre du curcuma.

Il faut noter que ces deux échantillons particulièrement, sont vendus dans le marché sous la même marque tout en indiquant qu'un échantillon est du safran et que l'autre est du curcuma.



Figure38 :l'échantillon de curcuma et de safran.

Nous concluons suite à cette étude que les échantillons du 2^{eme} groupe nommés " safran" sont en fait du curcuma.

Afin de pouvoir interpréter la différence des couleurs des 12 échantillons du 2^{eme} groupe, nous avons réalisé une soustraction spectrale du spectre de curcuma et du spectre du safran poudre (Figure 39)

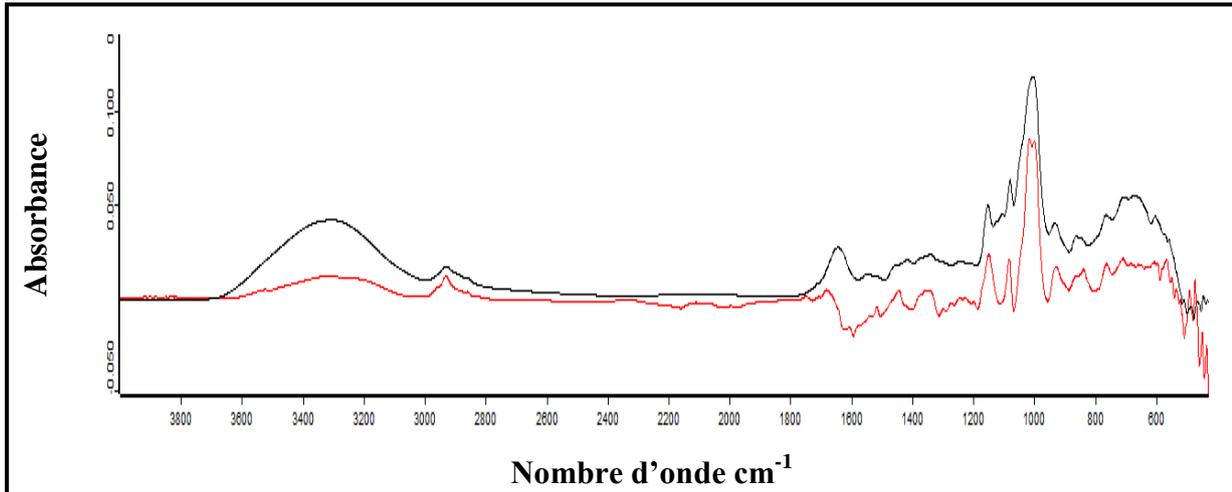
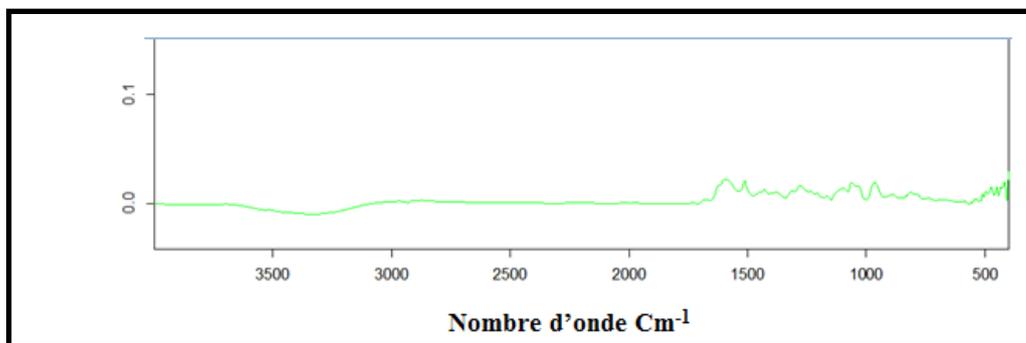


Figure 39 : Spectre ATR-IRTF de soustraction du spectre curcuma et spectre safran.

La comparaison entre le spectre de soustraction et le spectre du colorant le plus utilisé CC laisse supposer qu'il s'agit d'un mélange du curcuma et du colorant.

Effectivement la soustraction des deux spectres donne un spectre presque zéro ce qui confirme que l'échantillon sous l'étiquetage de safran poudre ce n'est autre qu'un mélange de curcuma et de colorant.



e) **Figure 40** : Spectre ATR-IRTF de soustraction du spectre curcuma et spectre colorant.

Conclusion

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail a été consacré principalement à l'exploitation de la spectroscopie IRTF, et ATR-IR dans le but de contrôle de qualité du café et du safran commercialisés au niveau de marché local de la région de Blida et Tipaza,

La synthèse bibliographique réalisée a mis en relief les travaux antérieurs sur le café et le safran et les différentes analyses pour la détection des fraudes.

Dans la partie expérimentale, des propriétés physico-chimiques des échantillons de café et de safran ont été déterminées et des analyses spectroscopiques par UV-visible, IRTF et ATR-IR ont été réalisées.

I-Les différents résultats des analyses physicochimiques ont montré que le pH du café commercialisé est généralement conforme aux normes, et nous ont permis de classer la majorité des échantillons parmi la catégorie des produits peu hydratés et possédant de basses teneurs en cendres ce qui est conforme aux normes et que l'ajout du sucre influe sur le taux des matières solubles dans le café. D'après ces résultats on constate que le café destiné à la consommation n'est pas d'une très bonne qualité parce qu'il est fraudé par l'ajout d'un additif qui altère la qualité organoleptique de ce produit.

-Concernant le safran, les résultats obtenus montrent que les safrans en poudre et en filament destinés à la consommation ne proviennent pas de la fleur de *Crocus sativus*. IL s'agit d'autres produits qui sont significativement différents du safran vrai. L'analyse organoleptique des échantillons de safran poudre a montré qu'il s'agit de colorants alimentaires et de curcuma. Dans le cas des échantillons de safran filament, la majorité des échantillons analysés provient de l'espèce carthame.

-L'Analyse par spectrométrie IRTF en phase solide et en phase liquide n'a pas pu distinguer entre les différents échantillons que ce soit dans le cas de café ou dans le cas de safran.

L'analyse directe des cafés par la technique ATR- IRTF donne des résultats très importants marqués par la similitude des spectres dans le cas des cafés verts et des cafés références torréfiés dans les mêmes conditions. Cette similitude des spectres indique que la composition en groupements fonctionnels, des cafés des deux variétés arabica et robusta de la même région est presque la même. Les résultats obtenus sont en accord avec les données bibliographiques.

-Cette technique présente une limite dans la distinction entre les deux espèces de café arabica et robusta qui nous ne permet pas de détecter la fraude due à l'utilisation de l'une ou l'autre.

-La comparaison de l'ensemble des spectres de cafés verts références des deux espèces arabica et robusta avec ceux torréfiés a permis de déduire la présence d'une faible bande à 1700 cm^{-1} dans les spectres du café références torréfiés. Qui nous laisse croire que celle-ci représente une vibration d'un composé résultant de la torréfaction, contenant un groupement fonctionnel C=O relatif à une cétone responsable de l'arôme café torréfié.

-La comparaison des spectres ATR - IRTF des échantillons de cafés commerciaux avec ceux de références torréfiés révèle les résultats suivants :

-Tous les échantillons commerciaux étudiés indiquant la mention 100 % arabica ou 100 % robusta présentent des spectres semblables à ceux des cafés Arabica et Robusta torréfiés.

-L'intensité variante de certains échantillons nous laisse croire qu'elle est due à la procédure de torréfaction ou à l'ajout de sucre ou d'un autre type des matières primaires de faible cout et à faibles proportions.

-Pour la plupart des échantillons de café étudiés indiquant la mention mélange de café n'existe pas sur l'emballage les proportions des espèces considérées. Cet état de fait constitue une fraude car d'une part l'utilisation de l'espèce robusta est fréquente chez les producteurs à cause de son prix qui est moins cher par rapport à celui de l'arabica et d'une autre part la déclaration de l'espèce utilisée est obligatoire d'après le décret fixant les caractéristiques du café ainsi que les conditions et les modalités de sa mise à la consommation.

-La comparaison spectrale de ce type de café avec les deux espèces de café arabica et robusta torréfiés références permet de constater que tous les échantillons étudiés contenant un mélange de cafés des deux espèces arabica et robusta torréfiés sont similaires. Seulement un échantillon présente une allure différente avec des intensités de bandes plus importantes. On comparant avec le spectre du caramel, on constate que la quantité de sucre ajoutée dans ces échantillons est importante et dépasse la valeur réglementaire indiquée dans l'emballage des produits de cafés commercialisés. La technique utilisée ne permet pas de détecter l'ajout de sucre ($\leq 3\%$).

II- L'analyse des safrans poudres par la technique ATR- IRTF révèle que les spectres de safran en poudre sont classés en deux groupes avec des allures complètement différentes de celui du safran référence, par contre ils sont parfaitement identiques aux spectres de certains colorants alimentaires analysés et aux spectres des curcumas.

-Certains échantillons étudiés présentent des spectres semblables à ceux du curcuma et de colorant alimentaire, cela révèle que ses échantillons sont des mélanges entre le curcuma et le colorant alimentaire.

-L'analyse des échantillons de safran filament par la technique ATR-IRTF montre que la majorité des spectres ont des allures complètement différentes du safran en filament vrai. On note une superposition de ces spectres avec le spectre de l'espèce carthame.

-Les résultats de l'analyse physico-chimique et organoleptique sont confirmés par les résultats de l'analyse spectroscopique ATR-IRTF.

Au vu de ces différents résultats, un certain nombre de perspectives de travail s'offrent à nous tout d'abord il nous semble important de :

✚ Réaliser des expériences complémentaires sur l'étude de la qualité du café et du safran.

✚ Analyse d'une gamme plus importante des échantillons de safran filament vrai provenant de différente wilaya de l'Algérie et d'autres pays du monde

Références Bibliographiques

- [1] B.Teixeira, A. Marques, C. Ramos, I. Batista, C.Serrano,O.Matos, N.R. Neng, J.M.F. Nogueira, J.A. Saraiva, M.L. Nunes, «European pennyroyal (*Mentha pulegium*) from Portugal: Chemical composition of essential oil and antioxidant and antimicrobial properties of extracts and essential oil», *Industrial Crops Products*, (2012) P 36,81-87.
- [2] C.N.Hassiotis, D.M.Lazari,«Decomposition process in the Mediterranean region. Chemical compounds and essential oil degradation from *Myrtus communis*, *International Biodeterioration and Biodegradation*»,(2010) P 64, 356-362.
- [3] A .El Asbahani, K .Miladi, W.Badri, M.Sala, E.H.Ait Addi, H.Casabianca, A.El Mousadik, D.Hartmann, A.Jilale, F.N.Renaud, A.Elaissari, «Essential oils: from extraction to encapsulation, *International Journal Pharmaceutical*»,(2015), P 483, 220-243.
- [4] M.Rahimi, «Chemical and Medicinal Properties of Saffron», *Bull.Env. Pharmacol. Life Sci*, (2015), P 69-81.
- [5] A.L.Bonnin « autour du café » thèse pour le Diplôme de docteur en pharmacie, université agers.16 Boulevard Daviers-49045 ANGER, (2016).
- [6] ICO - International Coffee Organization, Trade Statistic tables, Section=Statistic, (2018).
- [7] B.Dellatibera, S.Lemaire, Lafay, SS.Ospedale, Antonio et Margherita « Le Svetol un extrait de café vert dicaféiné, induit une perte de poids et augmente le ratio masse maigre sur masse grasse chez des volontaires en surcharge pondérale », *Dipartimento Medico-Ambulatorio Obesity, Tortona, Italie Berkem, Le Marais Ouest, 2468 Gardonne, France, Numéro 4:194-197, DOI I0.I007/s10298-006-0181-7, springer* (2006).
- [8] M. Negbi « Saffron cultivation.In *Saffron: Crocus sativus L* », CRC Press, (1999), P1-17.
- [9] K. Bounaas, N. Bouzidi, Y. Daghbouche, S. Garrigues, M. de la Guardia, M.El Hattab, «Essential oil counterfeit identification through middle infrared spectroscopy», *Laboratory of Natural Products Chemistry and of Biomolecules, University of Blida 1, P.O. Box 270, Blida 09000, Algeria, Department of Analytical Chemistry, University of Valencia, Research building, 50 Dr. Moliner Street, 46100 Burjassot, Valencia, Spain, Microchemical Journal* 139 347–356 (2018).

- [10] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 06 « Arrêté du 19 Ramadhan 1427 correspondant au 11 octobre 2006 rendant obligatoire la méthode de dosage de l'aflatoxine B1 et la somme des aflatoxines B1, B2, G1 et G2 dans les céréales, les fruits à coque et les produits dérivés. », 2 Moharrem 1428, 21 janvier (2007).
- [11] V.de Carvalho Martins, R.L. de Oliveira Godoy, A. C. M. Senna Gouvêa, M.C.Pessanha de Araujo Santiago,R.G. Borguini, E. C.de Oliveira Braga, S.Pacheco,L. da Silva de Mattos de Nascimento“Fraud investigation in commercial coffee by Chromatography “,Departamento de Tecnologia de Alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidad Federal Rural do Rio de Janeiro, CEP 23890-000, Seropédica-RJ,Brazil, Laboratório de Cromatografia Liquid, Embrapa Agroindústria de Alimentos, CEP 23020-470, Rio de Janeiro-RJ, Brazil, Centro de Tecnologia, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 22290-180, Rio de Janeiro-RJ, Brazil , Food Quality and Safety, (2018).
- [12] Le comité technique ISO/TC 34. Norme ISO 3632-2 : 2010, Épices – Safran (*Crocus sativus L.*) – Partie 2 : Méthodes d'essai, (2010).
- [13] B. Weckerle, G. Tóth , P. Schreier “Linalool disaccharides as flavour precursors from green coffee beans (*Coffea arabica*)” Eur Food Res Technol ,(2003).
- [14] I .A.ROSS “Medicinal plants of the world” volume 3 “chemical constituents, traditional andmodern medicinal uses” Human press, Totowa, New Jersey.
- [15] B.Benbabouche « Contribution à l'étude qualitative des cafés de consommation commercialisés dans la région de Tlemcen » mémoire de l'obtention du diplôme de master en biologie, université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2013).
- [16] A.Benmedjahed « effet de la consommation du café sur le profile lipidique chez les hommes », université de Tlemcen mémoire de master en biologie, nutrition et santé.
- [17] G.Champéaux, « Manuel du Planteur de café Laotien », université ABOU BEKR BELKAID TELEMEN, Département du Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) E.P.I.C. Siret 331S9627099976 - R.C.S. Paris B 331596270, rue Poncelet 75017 Paris (France)

P.N.Guyhaler [18] « Le café : les effets bénéfiques et néfastes sur la santé », sciences pharmaceutiques, hal-lorraine.fr/hal01732489, (2013).

[19] G.Cabititi « la structure du monde PAYSAN-MADEBERI au RAWANDA : cas des coopératives et des stations de lavage de café de MARABA et de KARABA, direction de HUYE » thèse pour l'obtention du grade de docteur en sciences agronomiques et ingénierie biologique, académie universitaire Europe université de LIEG-WALLONIEE-GEMBLoux AGROBIO TECH, (2013).

[20] S.Deloumeau « étude des systèmes de production café de la grande terre (Nouvelle-Calédonie) » mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur agronomie ENSAT et du diplôme d'agronomie tropicale ESAT, centre national d'étude agronomique des régions chaudes, école supérieure agronomique tropicale ESAT, école nationale supérieure agronomique de Toulouse ORSTOM institut Français de recherche scientifique pour le développement en coopération, (1995).

[21] Basic « Café : la succès story qui cache la crise, étude sur la durabilité de la filière du café », rapport de recherche, commerce équitable France.

[22] J. K. HOUÉSSOU « Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le café : mise au point et étude de l'étape de torréfaction Polycyclic aromatic de méthodes analytiques hydrocarbons in coffee : development of analytical methods and study of the roasting process » THÈSE de Docteur de l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement. Ecole Doctorale ABIÉS, Laboratoire de Chimie Analytique, Life Sciences [q-bio]. AgroParisTech, 2007. English. <NNT : <00003108-AGPT0002>. <pastel2007 >, (2007).

[23] N.Djemaoun « Contrôle de la qualité physico-chimique et analyse sensorielle d'un mélange de café (Robusta et Arabica) », mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master en nutrition et alimentation, université Aboubekr Belkaid Telemcen laboratoire des produits naturels, (2017).

[24] B. S. Skarka, Z. Radej, "Proof of adulteration of coffee with substitutes by means of paper chromatography" Prùmysl potravin, 4. (1958).

- [25] R.M.Smith «Determination of 5-hydroxymethylfurfural and caffeine in coffee and chicory extracts by high performance liquid chromatography » *Food Chemistry*, 7: 41–45, (1981).
- [26] M. N .Clifford, S.Shutler, G. A Thomas, O. Ohiokpehai «The chlorogenic acids content of coffee substitutes »*Food Chemistry*, 24: 99–107. (1987).
- [27] M. B. Blanc, G. E. Davis, J. M. Parchet, R. Viani «Chromatographic profile of carbohydrates in commercial soluble coffees »*Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37: 926–930. (1989).
- [28] J. L. Bernal, M. J. Del Nozal, L. Toribio, M .Del Alamo «HPLC Analysis of Carbohydrates in Wines and Instant Coffees Using Anion Exchange Chromatography Coupled to Pulsed Amperometric Detection» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 507–511.(1996).
- [29] G. N. Jham, J. K. Winkler, M. A. Berhow, S. F. Vaughn, «Gammatocopherol as a marker of brazilian coffee (coffea arabica L.) Adulteration by corn” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 5995–5999. (2007).
- [30] G. N Jham , M. A. Berhow, L. K. Manthey, D. A. Palmquist,, S. F. Vaughn, «The use of fatty acid profile as a potential marker for Brazilian coffee (Coffea arabica L.) for corn adulteration» *Journal of Brazilian Chemical Society*, 19: 1462–1467,(2008).
- [31] L. M. Garcia, E. D. Pauli, V. Cristiano, C. A.da Camara, I. S. Scarminio, S. L. Nixdorf, «Chemometric evaluation of adulteration profile in coffee due to corn and husk by determining carbohydrates using HPAECPAD» *Journal of Chromatographic Science*, 47: 825–832.(2009).
- [32] R. C. S. Oliveira, L. S. Oliveira, A. S. Franca, R, Augusti «Evaluation of the potential of SPME-GC-MS and chemometrics to detect adulteration of ground roasted coffee with roasted barley» *Journal of Food Composition and Analysis*, 22: 257–261.(2009).
- [33] M. C. P. A. Santiago, R. L. O. Godoy, F. M. S. Licurgo, J. S. Rosa, S. Pacheco, L. S. M. Nascimento «Adaptations in HPLC method for fraud determination in coffee». 7º Encontro

National de Cromatografia da Sociedade Portuguesa de Química, Porto, Portugal, Jan 9–11, (2012).

[34] E. D. Pauli, et al «Detection of ground roasted coffee adulteration with roasted soybean and wheat» *Food Research International*, 61: 112–119, (2014).

[35] D. S. Domingues, et al «Detection of roasted and ground coffee adulteration by HPLC and by amperometric and by post-column derivatization UV-vis detection» *Food Chemistry*, 146: 353–362. 2014.

[36] T. Cai, H. Ting, Z. Jin-Lan «Novel identification strategy for ground coffee adulteration based on UPLC-HRMS oligosaccharide profiling» *Food Chemistry* 190: 1046–1049, (2016).

[37] K. M. Tavares, A. R. Lima, C. A. Nunes, V. A. Silva, E. Mendes, S. Casal, R. G. F. A. Pereira, «Free tocopherols as chemical markers for Arabica coffee adulteration with maize and coffee by-products» *Food Control*, 70: 318–324, (2016).

[38] M. N. Clifford, T. Jarvis «The chlorogenic acids content of green robusta coffee beans as a possible index of geographic origin» *Food Chemistry*, 29: 291–298, (1988).

[39] A. M. N. G. Correia, M. C. A. Leitão, M. N. Clifford «Caffeoyltyrosine and Angolol II as characteristic markers for Angolan robusta coffees» *Food Chemistry*, 53: 309–313, (1995).

[40] L. Hashim, H. Chaveron «Use of methylpyrazine ratios to monitor the coffee roasting» *Food Research International*, 28: 619–623, (1995).

[41] G. Lercker, N. Frega, F. Bocci, M. T. Rodriguez-Estrada «High resolution gas chromatographic determination of diterpenic alcohols and sterols in coffee lipids» *Chromatographia*, 41: 29–33, (1995).

[42] F. Carrera, M. León-Camacho, F. Pablos, A. G. González «Authentication of green coffee varieties according to their sterolic profile» *Analytica Chimica Acta*, 70: 131–139, (1998).

- [43] M.J.Martín, F.Pablos, A.G.González «Discrimination between arabica and robusta green coffee varieties according to their chemical composition» *Talanta*, 46: 1259–1264, (1998).
- [44] A. M. C. Freitas, A. I. Mosca «Coffee geographic origin—an aid to coffee Differentiation» *Food Research International*, 32: 565–573, (1999).
- [45] M. S. Valdenebro, M. León-Camacho, F. A. Pablos, G.González, M. J. Martín, «Determination of the arabica/robusta composition of roasted coffee according to their sterolic content» *The Analyst*, 24: 999–1002.(1999).
- [46] A. G. González, F. Pablos, M. J. Martín, M. León-Camacho, M. S. Valdenebro «HPLC analysis of tocopherols and triglycerides in coffee and their use as authentication parameter » *Food Chemistry*, 73: 93–101, (2001).
- [47] M. X. Martin, F. Pablos, A. G. González, M. X. Valdenebro, M. León-Camacho «Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation» *Talanta*, 54: 291–297,(2001).
- [48] W.Kamm , F. Dionisi, L. B. Fay, C. Hischenhuber, H. G. Schmarr, K. H. Engel «Rapid and simultaneous analysis of 16-O-methylcafestol and sterols as markers for assessment of green coffee bean authenticity by online LC–GC», *Journal of American Oil Chemical Society*, 79: 1109–1113, (2002).
- [49] M. Murkovic, K. Derler, « Analysis of amino acids and carbohydrates in green coffee” *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 69: 25–32, (2006).
- [50] I.E.DIEZ ,J.M.GOZALIS-SAIZ,C.SAENZ*GONZALIS,C.PIZAR ,« Coffee varietal differentiation based on near infra red spectroscopy “*TALANTA*,VOLUME 71, ISSUE 1,221-229.2007.
- [51] M. Akiyama, et al. «Characterization of headspace aroma compounds of freshly brewed arabica coffees and studies on a characteristic aroma compound of Ethiopian coffee» *Journal of Food Science*, 73: C335–C346, (2008).

- [52] S.Risticevic, E.Carasek, J.Pawliszyn, «Headspace solid flight mass spectrometric-of-time-chromatographie methodology for geographical origin verification of coffee » *Analytica Chimica Acta*, 617 :72-84, (2008).
- [53] A.Toci, A.Farah, «Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers» *Food Chemistry*, 108: 1133–1141, (2008).
- [54] R. C. Alves, S. Casal, M. R. Alves, M. B. Oliveira «Discrimination between arabica and robusta coffee species on the basis of their tocopherol profiles » *Food Chemistry*, 114: 295–299, (2009).
- [55] D. Pacetti, E. Boselli, M. Balzano, N. G. Frega «Authentication of italian espresso coffee blends through the GC peak ratio between kahweol and 16-O-methylcafestol»,*Food Chemistry* 135: 1569–1574, (2012).
- [56] R. Romano , A. Santini, L. Le Grottaglie, N. Manzo, A. Visconti, A. Ritieni «Identification markers based on fatty acid composition to differentiate between roasted Arabica and Canephora (Robusta) coffee varieties in mixtures»,*Journal of Food Composition and Analysis*, 35: 1–9, (2014).
- [57] B. R. Toledo, L. W. Hantao, T. D. Ho, F. Augusto, J. L. Anderson, «A chemometric approach toward the detection and quantification of coffee adulteration by solid-phase microextraction using polymeric ionic liquid sorbent coatings» *Journal of Chromatography. A*, 1346: 1–7, (2014).
- [58] U. Jumhawan, S. P.Putri, T. Yusianto, Bamba, E. Fukusaki «Application of gas chromatography/flame ionization detector-based metabolite fingerprinting for authentication of asian palm civet coffee (kopi luwak) »,*Journal of Bioscience and Bioengineering*, 120: 555–561, (2015).
- [59] B. Mehari, M.Reddi-Abshiro, B. S. Chandravanshi, S. Combrinck, M. Atlabachew, R. Mc Crindle « Profiling of phenolic compounds using UPLC–MS for determining the geographical origin of green coffee beans from Ethiopia»,*Journal of Food Composition and Analysis*, 45: 16–25,(2016).

- [60] C.Algrech, « Le safran du Quercy », Revue Quercy recherche, (2001), P 97 et 98.
- [61] J.Melnyk, M.Marcone, S.Wang, « Chemical and biological properties of the world's most expensive spice: Saffron», Food Research International, (2010), P 43.
- [62] « Le Safran en Europe », Region de Macedoine Occidentale Direction Development de l'Agriculture, Edition ALEXANDROS - SRL, 10 rue Kaplanon , Athènes.
- [64] S. Rahmouni, S.Reghis « Etude phytochimique et évaluations des activités anti-oxydantes et antibactériennes des espèces : Lavandulasteochas, Glycyrrhizzaglabra L, Crocus sativus L. et Linum usitatissimum L », Mémoire de master , Université des Frères Mentouri Constantine, (2016).
- [65] G.Dupont, « Abrégé de botanique systématique moléculaire », 14e édition. Masson Ed, (2007), P 108.
- [66] P.Winterhalter, M. Straubinger « Saffron-renewed interest in an ancient spice », Food Rev Int, (2000).
- [67] M. Arvy, F. Gallouin « Epices, aromates et condiments », Belin Ed. (2003), P 216-219.
- [68] N.Chahine, « Effet protecteur du safran contre la cardiotoxicité de la doxorubicine en condition ischémique », (2014).
- [69] C. Palomares, « Le safran, précieuse épice ou précieux médicament », Thèse de doctorat Université de Lorraine, (1988).
- [75] M. Barkeshli, G.H. Ataie « pH stability of saffron used in verdigris as an inhibitor in Persian miniature paintings » (2002), P 154-164.
- [76] H.McGee, « On Food and Cooking: The Science and Lore of the Kitchen », [archive], Scribner, ISBN 0-684-80001-2, (2004), P 422.

[77] W.H.Honan, « Researchers Rewrite First Chapter for the History of Medicine» [archive], The New York Times.

[78] E. Favre « Le safran - l'anti kilo l'anti déprime », Terre d'hommes Ed,(2008), P 177.

[79] V. Lazérat « Secrets de safranière », Lucien Souny Ed,Saint-Paul,(2009),P 125.

[80] M.Bergoin, «Application du concept de raffinage végétal au safran du Quercy (*Crocus sativus*) pour la valorisation intégrée des potentiels aromatiques et colorants », (2005).

[81] M. Fatehi,T. Rashidabady, Z. Hassanabad « Effects of *Crocus sativus* petals extract on rat blood pressure and on response induced by electrical field stimulation in the rat isolated vas deferens and guinea-pig ileum », (2003) , P 199-203.

[82] W. Rödel, M. Petrzika, « Analysis of the volatile components of saffron », Journal of Separation Science, (1991), P 771-774.

[83] P.Aucante, M. Albin, Boisvert, « Saveurs du Safran de Clotilde », ISBN: 2-226-06350-1, (1993).

[84] M. Schmidt, G. Betti, A. Hensel, «Saffron in phytotherapy: pharmacology and clinical uses », WMW Wiener Medizinische Wochenschrift, (2007), P 315-319.

[85] Q. Lu-Ping, Y. Hu, Z. Qiao-Yan, K. Rahman, Ting-Han, H. Ting-Ting, Yu-Zhu, «Comparative study of composition of essential oil from stigmas and of extract from corms of *Crocus sativus*. Chemistry of natural compounds », (2008), P 666-667.

[86] M. Abert Vian, C. Caris-Veyrat, F. Chemat, P. Goupy «Identification and quantification of flavonols, anthocyanins and lutein diesters in tepals of *Crocus sativus* by ultra-performance liquid chromatography coupled to diode array and ion trap mass spectrometry detections. Industrial crops and products», (2013), P 496-510.

[87] W.Kamma, F. Dionisib, L.B. Fayb, C. Hischenhuberb, H. G. Schmarra, and K.H. Engela “Rapid and Simultaneous Analysis of 16-O-Methylcafestol and Sterols as Markers for Assessment of Green Coffee Bean Authenticity by On-line LC–GC” aTechnische Universität München, Lehrstuhl für Allgemeine Lebensmitteltechnologie, D-85350 Freising-

Weihenstephan Germany, and bNestlé Research Center Lausanne, Nestec SA, CH-1000 Lausanne 26, Switzerland, Paper no. J10235 in JAOCs 79, 1109–1113, (2002).

[88] A.Belay,K.Ture,M.Redu,A.Asafaw, « Analytical Methods Measurement of caffeine in coffee beans with the UV/vis spectrometer »Physics Department, Addis Ababa University,P.O.Box1176, ,Ethiopia, Food Chemistry 108 (2008).

[89] D.D. Sébastien, M. Pierre, K.J. Halbin, D, Aissata, D. K.Jérôme, K.K.Serge, D,Adjourma « Etude de L'incidence de la Torréfaction Appliquée au Café Vert Sur la Réduction du Taux de L'ochratoxine a (OTA) dans le Produit Fini » European Journal of Scientific Research ISSN 1450-216X Vol.26 No.3 (2009), pp.393-401, © EuroJournals Publishing, Inc. (2009).

[90] M.Moeenfard, G.L.Erny, A,Alves“Variability of some diterpene esters in coffee beverages as influenced by brewing procedures”J Food Sci Technol 53(11):3916–3927 ,DOI 10.1007/s13197-016-2378-6,(2016).

[91] L.Talbi, W.Medjbar, « Qualité physico-chimique du safran Algérien », (2017).

[92] I.Benmostefa, Z.Guellil « Dosage des polyphénols de la fleur de crocus sativus L », Mémoire pour l'obtention du diplôme de master en biologie », (2017).

[93] M.Polissiou, « Détermination de l'origine géographique et de l'authenticité des PAMs par les spectroscopies FT-IR et Raman », (2015).

Site web

[63] <http://niarunblog.unblog.fr/fruits-et-legumes-dalgerie/le-safran-cultive-en-algerie>.

[70] www.tous-au-potager.fr.

[71] <https://www.epice-automne.com/de-la-fleur-a-lepice-de-safran.php>.

[72] www.boutiquesafran.fr/page/types-de-safran.

[73] <https://www.fellah-trade.com>.

[74] <https://jardinage.ooreka.fr/fiche/voir/362311/reussir-la-culture-du-safran>.

ANNEXE I

Tableau : Les normes ISO sur le café.

| Année | Référence ISO | Matrice | La méthode/technique |
|-------|---------------|-------------------------|---|
| 1980 | ISO 4149 | Café vert | - Examen olfactif et visuel et détermination des corps étrangers et des défauts |
| 1982 | ISO 4072 | Café vert en sachet | - Échantillonnage |
| 1983 | ISO 3726 | Café instantané | - Détermination de la perte de masse à 70 ° C sous pression réduite |
| 1983 | ISO 4052 | Café | - Détermination de la teneur en caféine (Méthode de référence) |
| 1985 | ISO 6667 | Café vert | - Détermination de la proportion de fèves endommagées par des insectes |
| 1987 | ISO 8460 | Café instantané | - Détermination de la densité apparente à écoulement libre et compactée |
| 1989 | ISO 3509 | Le café et ses produits | - Vocabulaire |
| 1991 | ISO 4150 | Café vert | - Analyse de taille - Tamisage manuel |
| 1991 | ISO 6668 | Café vert | - Préparation des échantillons pour l'analyse sensorielle |
| 1992 | ISO 10095 | Café | - Dosage de la caféine - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance |
| 1993 | ISO 10470 | Café vert | - Tableau de référence des défauts |
| 1994 | ISO 11294 | Café moulu torréfié | - Détermination de la teneur en humidité - Méthode par détermination de la perte de masse à 103 degrés C (Méthode de routine) |

| | | | |
|-------|---------------|-----------------------|---|
| 1994 | ISO 11817 | Café moulu torréfié | - Détermination de la teneur en humidité - Méthode Karl Fischer (Méthode de référence) |
| 1995 | ISO 11292 | Café instantané | - Détermination des teneurs en glucides libres et totaux - Méthode par chromatographie à haute performance d'échange d'anions |
| 1995 | ISO 6669 | Café vert et torréfié | - Détermination de la densité en vrac à écoulement libre de grains entiers (Méthode de routine) |
| 1996 | ISO 8455 | Café vert | - Guide sur le stockage et transport |
| 2001 | ISO 1446 | Café vert | - Détermination de la teneur en eau - Méthode de référence de base |
| 2002 | ISO 6670 | Café instantané | - Méthode d'échantillonnage pour les unités en vrac avec doublures |
| 2003 | ISO 6673 | Café vert | - Détermination de la perte de masse à 105 degrés °C |
| Année | Référence ISO | Matrice | La méthode/technique |
| 1980 | ISO 4149 | Café vert | - Examen olfactif et visuel et détermination des corps étrangers et des défauts |
| 1982 | ISO 4072 | Café vert en sachet | - Échantillonnage |
| 1983 | ISO 3726 | Café instantané | - Détermination de la perte de masse à 70 ° C sous pression réduite |
| 1983 | ISO 4052 | Café | - Détermination de la teneur en caféine (Méthode de référence) |
| 1985 | ISO 6667 | Café vert | - Détermination de la proportion de fèves endommagées par des insectes |
| 1987 | ISO 8460 | Café instantané | - Détermination de la densité apparente à écoulement libre et compactée |

| | | | |
|------|-----------|-------------------------|---|
| 1989 | ISO 3509 | Le café et ses produits | - Vocabulaire |
| 1991 | ISO 4150 | Café vert | - Analyse de taille - Tamisage manuel |
| 1991 | ISO 6668 | Café vert | - Préparation des échantillons pour l'analyse sensorielle |
| 1992 | ISO 10095 | Café | - Dosage de la caféine - Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance |
| 1993 | ISO 10470 | Café vert | - Tableau de référence des défauts |
| 1994 | ISO 11294 | Café moulu torréfié | - Détermination de la teneur en humidité - Méthode par détermination de la perte de masse à 103 degrés C (Méthode de routine) |
| 1994 | ISO 11817 | Café moulu torréfié | - Détermination de la teneur en humidité - Méthode Karl Fischer (Méthode de référence) |
| 1995 | ISO 11292 | Café instantané | - Détermination des teneurs en glucides libres et totaux - Méthode par chromatographie à haute performance d'échange d'anions |
| 1995 | ISO 6669 | Café vert et torréfié | - Détermination de la densité en vrac à écoulement libre de grains entiers (Méthode de routine) |
| 1996 | ISO 8455 | Café vert | - Guide sur le stockage et transport |
| 2001 | ISO 1446 | Café vert | - Détermination de la teneur en eau - Méthode de référence de base |
| 2002 | ISO 6670 | Café instantané | - Méthode d'échantillonnage pour les unités en vrac avec doublures |
| 2003 | ISO 6673 | Café vert | - Détermination de la perte de masse à 105 degrés °C |

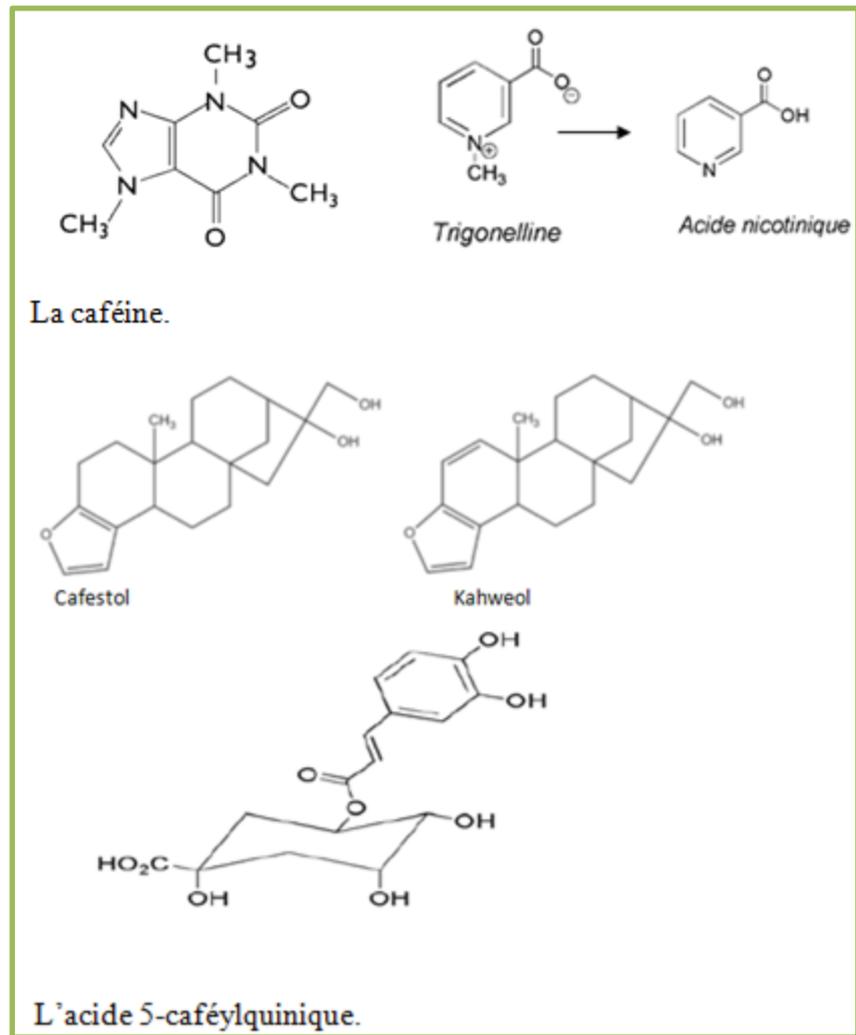


Figure : Composition chimique de café.

ANNEXE II

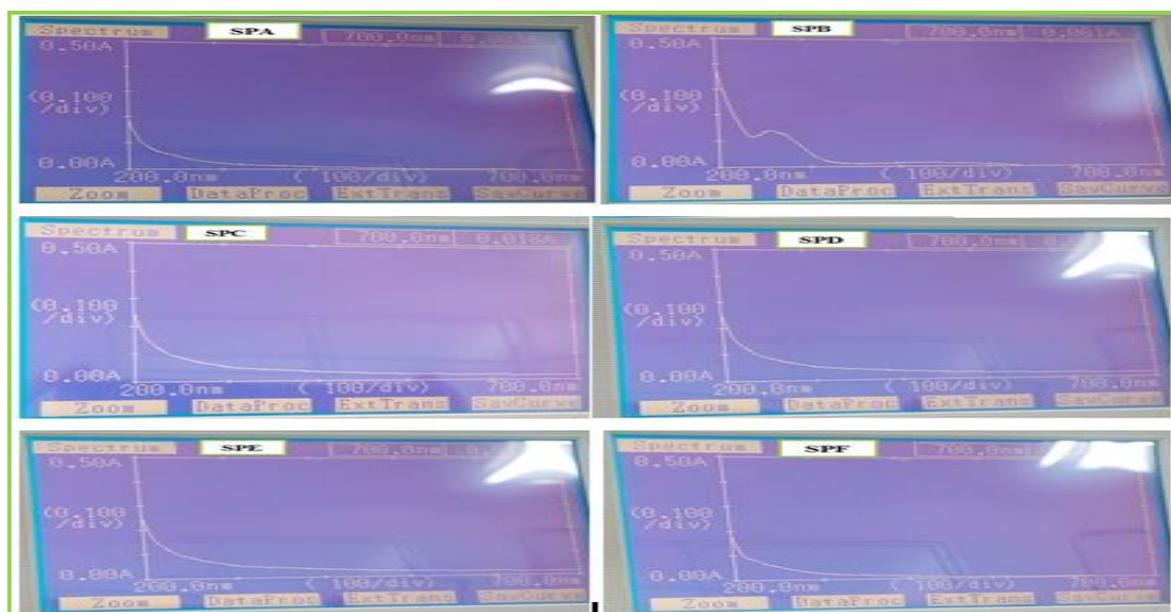
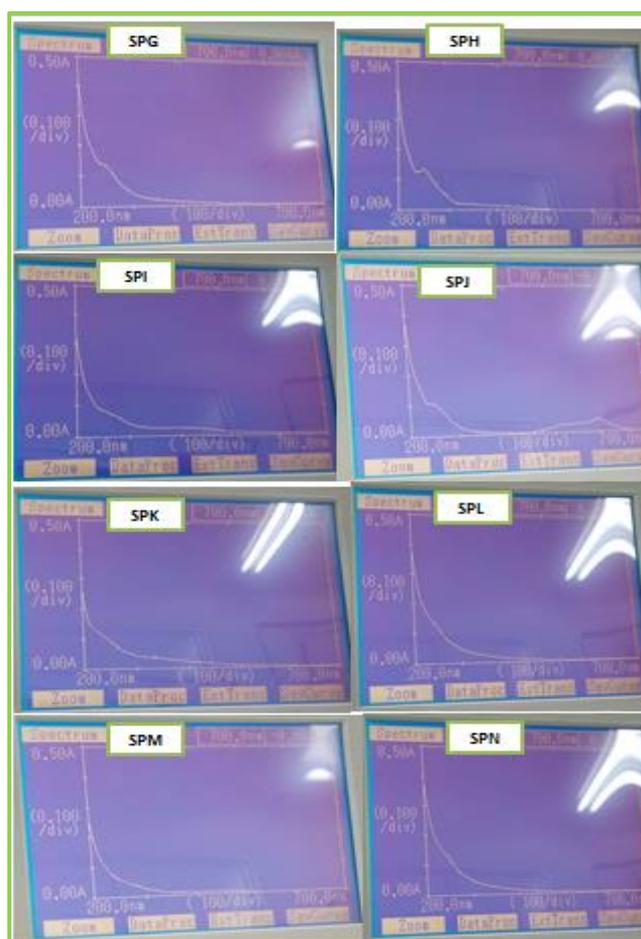


Figure : Les spectres d'absorption obtenus de safran en poudre

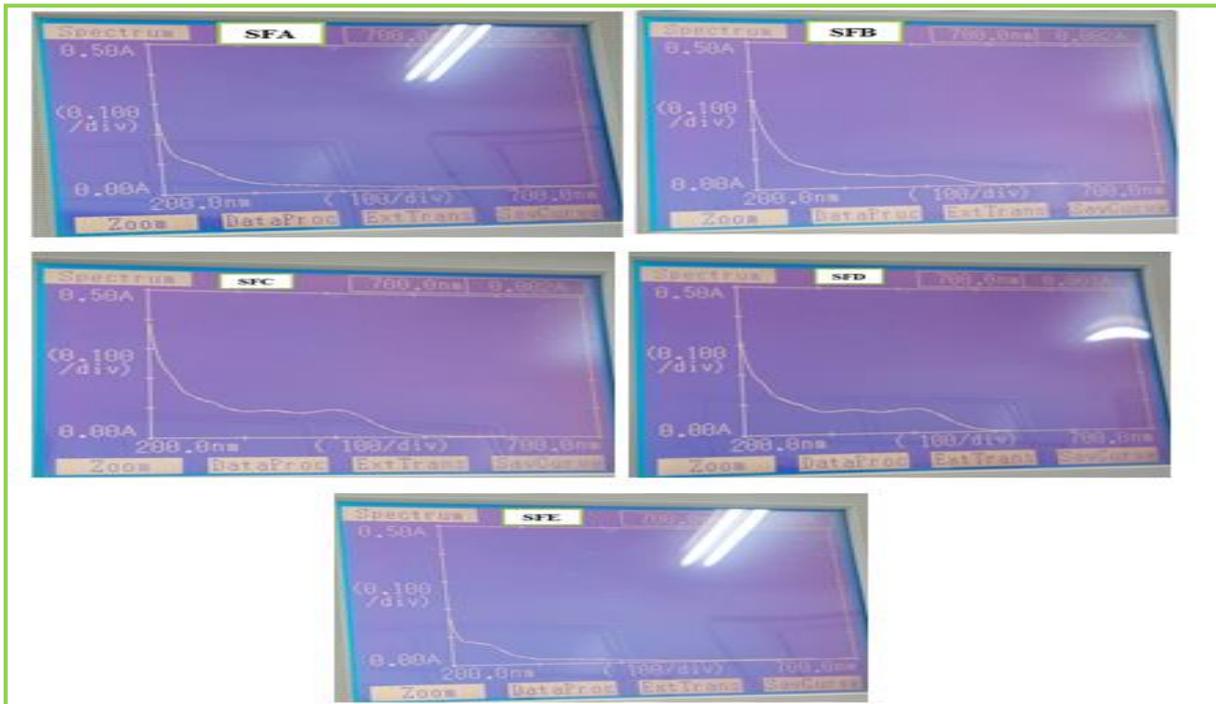


Figure : Les spectres d'absorption obtenus de safran filament

Tableau : Les résultats pour la détermination de l'extrait soluble en eau froide sur matière sèche.

| échantillon | PF | PO | WES |
|-------------|----------|----------|--------|
| A | 81.1732 | 81.3160 | 185.32 |
| B | 49.6534 | 49.6881 | 34.97 |
| C | 50.8422 | 50.8465 | 4.18 |
| D | 70.8058 | 70.9497 | 100.56 |
| E | 115.6080 | 115.6197 | 11.30 |
| F | 35.2432 | 35.2883 | 31.06 |
| G | 49.7283 | 83.9367 | 386.30 |
| H | 29.7550 | 29.7580 | 3.45 |
| I | 79.4685 | 79.5036 | 59.02 |
| J | 51.9895 | 51.9932 | 4.52 |
| K | 50.7975 | 50.8062 | 10.55 |
| L | 79.4850 | 79.4896 | 4.87 |
| M | 54.2121 | 54.3097 | 126.52 |
| N | 83.8449 | 83.9802 | 104.94 |
| O | 112.0322 | 112.0529 | 24.27 |
| P | 49.7283 | 49.7740 | 43.49 |

Tableau : Les résultats pour la détermination de pouvoir colorant.

| Echantillon | Absorbance 440 | Pouvoir colorant |
|-------------|------------------|------------------|
| A | 0.016 | 4 |
| B | 0.013 | 3.25 |
| C | $9 * 10^{-3}$ | 2.25 |
| D | 0.010 | 2.58 |
| E | 0.014 | 3.5 |
| F | 0.018 | 4.42 |
| G | 0.013 | 3.25 |
| H | $9.33 * 10^{-3}$ | 2.33 |
| I | 0.013 | 3.25 |
| J | 0.012 | 3 |
| K | 0.015 | 3.75 |
| L | 0.014 | 3.58 |
| M | $7.67 * 10^{-3}$ | 1.92 |
| N | $6.67 * 10^{-3}$ | 1.67 |
| O | $9.67 * 10^{-3}$ | 2.42 |
| P | 0.012 | 3 |

Tableau : Les résultats pour la détermination de taux d'humidité

| ech | M1 | wmv | wmv |
|----------|--------|----------------|---------|
| A | 2.2623 | 9.508 | 13.896 |
| | 1.8346 | 26.616 | |
| | 2.3609 | 5.564 | |
| B | 2.2258 | 10.968 | 11.079 |
| | 2.2247 | 11.012 | |
| | 2.2186 | 11.256 | |
| C | 2.2313 | 10.748 | 10.711 |
| | 2.2318 | 10.728 | |
| | 2.2336 | 10.656 | |
| D | 2.2899 | 8.404 | 7.988 |
| | 2.3192 | 7.232 | |
| | 2.2918 | 8.328 | |
| E | 2.3089 | 7.644 | 7.887 |
| | 2.2932 | 8.272 | |
| | 2.3064 | 7.744 | |
| F | 2.2316 | 10.736 | 10.9 |
| | 2.2281 | 10.876 | |
| | 2.2228 | 11.088 | |
| G | 2.3244 | 7.024 | 12.497 |
| | 1.9855 | 20.58 | |
| | 2.2528 | 9.888 | |
| H | 1.7572 | 29.712 | 17.815 |
| | 2.2525 | 9.9 | |
| | 2.1542 | 13.832 | |
| I | 2.211 | 11.56 | 13.2067 |
| | 2.3141 | 7.436 | |
| | 1.9844 | 20.624 | |
| J | 2.1768 | 12.928 | 13.123 |
| | 2.2395 | 10.42 | |
| | 2.0995 | 16.02 | |
| K | 2.2268 | 10.928 | 11.584 |
| | 2.1222 | 15.112 | |
| | 2.2822 | 8.712 | |
| L | 2.2448 | 10.208 | 8.756 |
| | 2.3308 | 6.768 | |
| | 2.2677 | 6.768 9.292 | |
| M | 2.0559 | 17.764 | 12.727 |
| | 2.3345 | 6.62 | |
| | 2.151 | 13.796 | |
| N | 2388 | 10.448 | 10.517 |
| | 2.1306 | 14.776 | |
| | 2.3418 | 6.328 | |

ANNEXE III

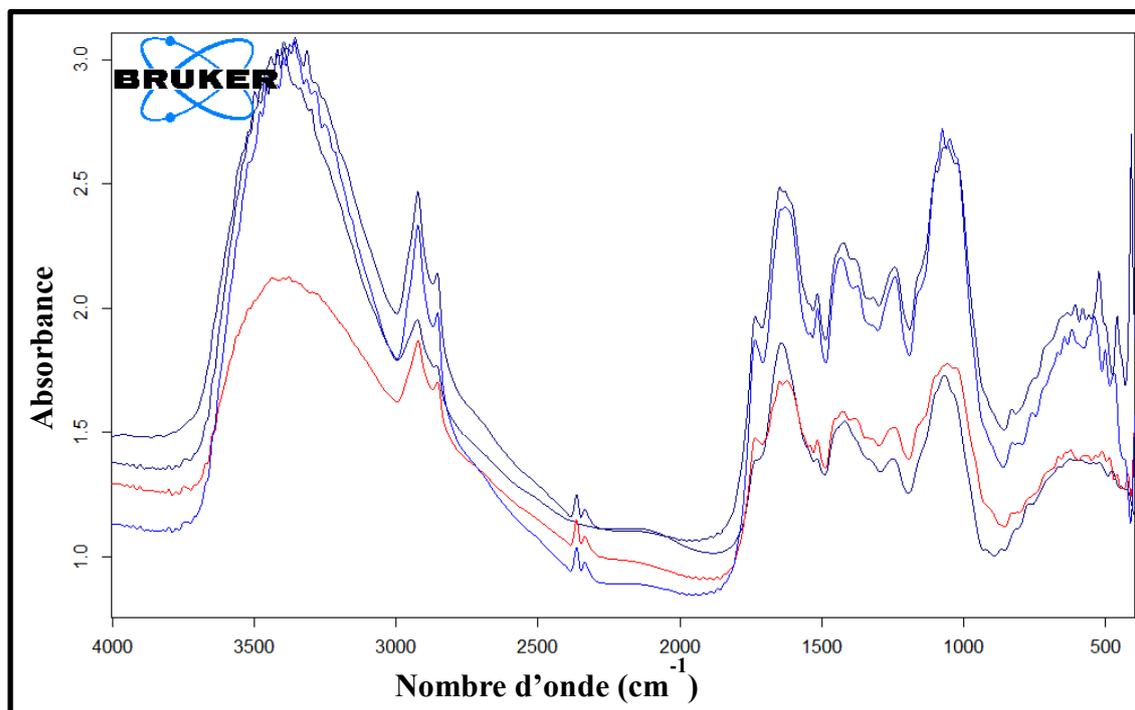


Figure : Spectres IRTF en phase solide de safran filament

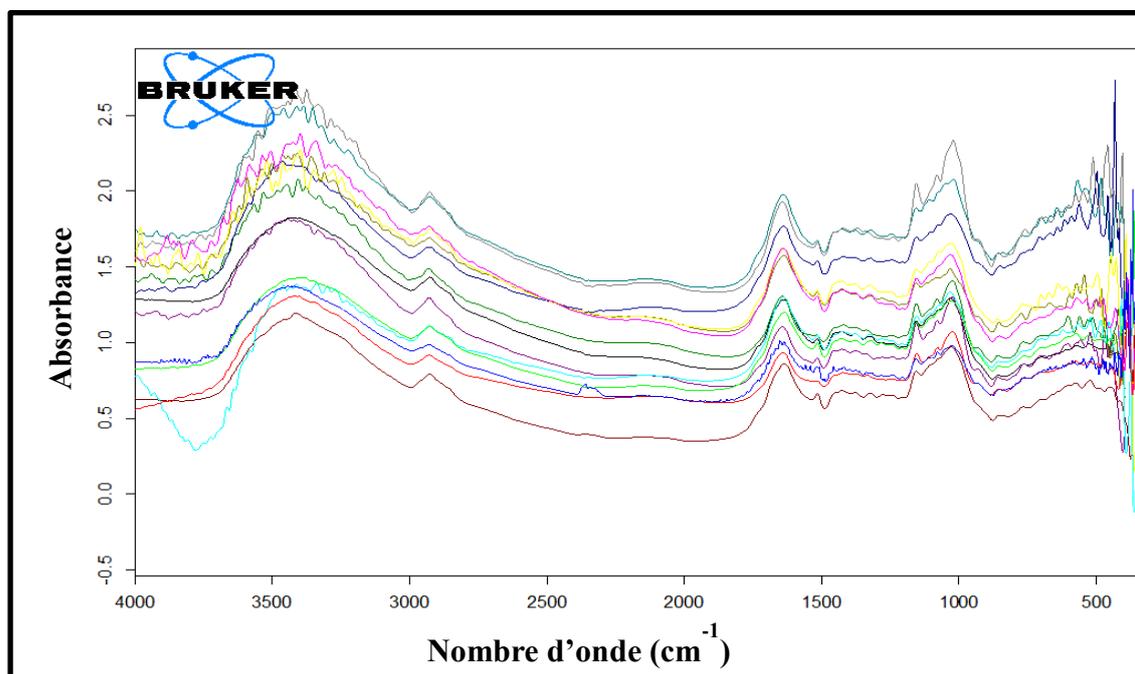


Figure : Spectres IRTF en phase solide de safran poudre

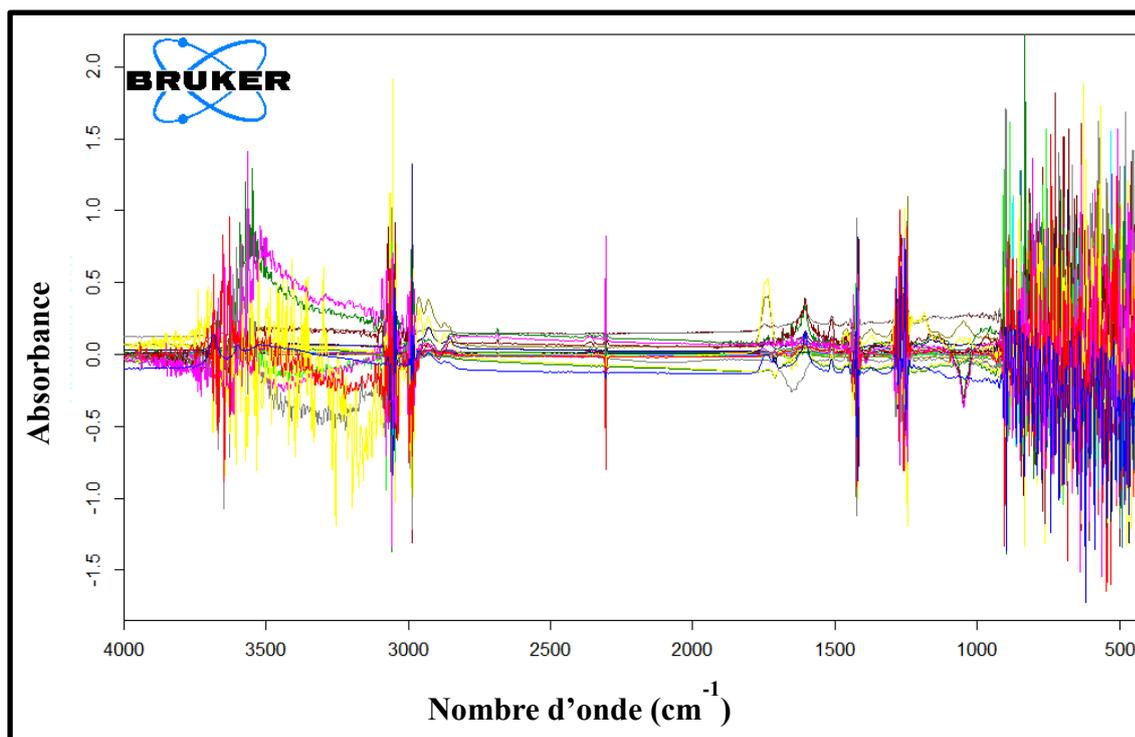


Figure : Spectres IRTF en phase liquide des différents échantillons de safran.

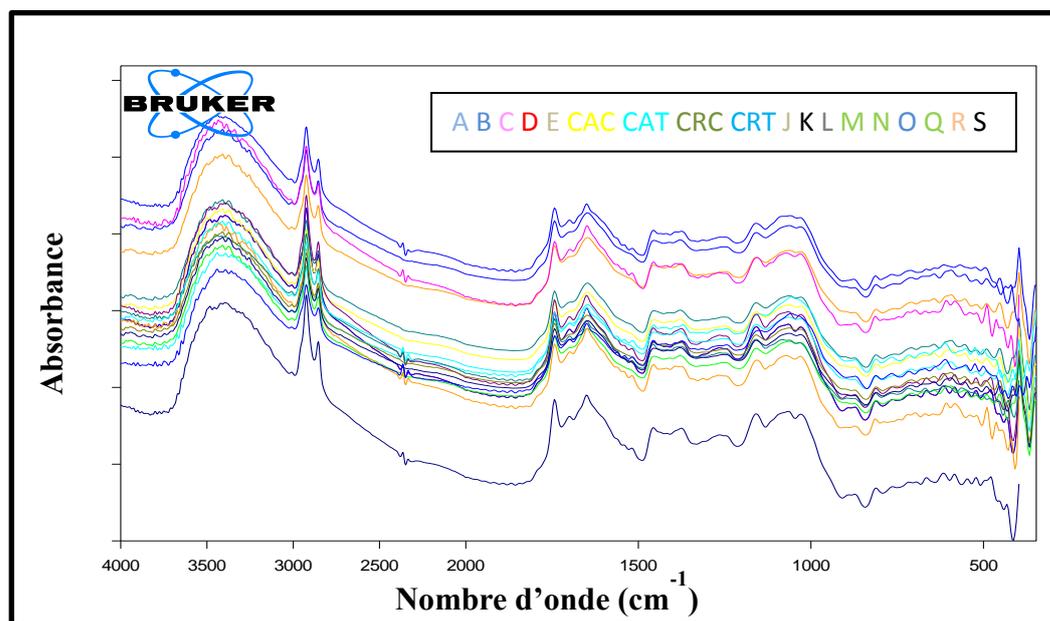


Figure : Spectres IRTF en phase solide des différents échantillons de café.

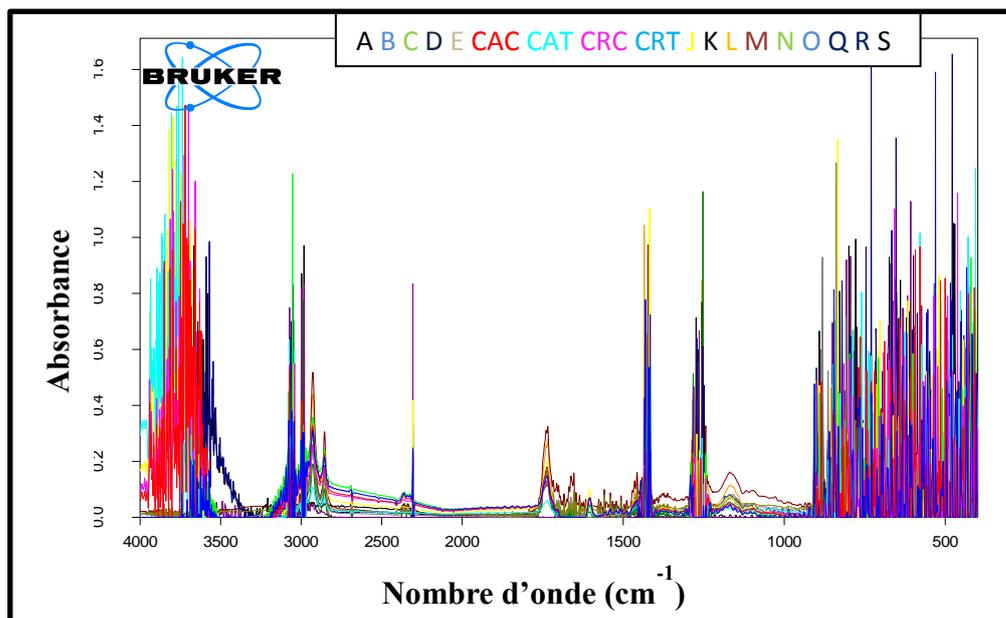


Figure : Spectres IRTF en phase liquide des différents échantillons de café.