

Le dosage de la caféine dans les cafés dits "sans caféine"

Autor(en): **Bonifazi, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **17 (1926)**

Heft 6

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984184>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Kaffeesorte	Wassergehalt	Extraktgehalt, bestimmt durch		Erhöhung der Extraktausbeute Ausgedrückt in % des Partialextraktgehaltes
		5 Min. langes Kochen	erschöpfendes Ausziehen	
Nr.	%	%	%	
1	3,54	21,60	26,70	23,61
		21,16	26,65	25,94
		20,98	27,31	30,17
2	3,43	21,25	26,89	26,57
		21,10	27,16	28,72
		20,79	26,87	29,24
3	2,27	21,01	27,23	29,60
		20,97	27,09	29,19
		20,95	26,72	27,54
4	1,80	20,68	26,69	29,06
		21,03	26,59	26,44
		20,89	26,67	27,68
5	2,80	22,36	28,40	27,01
		22,38	27,40	22,43
		22,33	27,84	24,68
6	2,29	22,36	27,88	24,71
		20,68	25,73	24,42
		20,56	25,95	26,22
7	1,48	20,63	25,98	25,93
		20,62	25,89	25,52
		21,35	27,55	29,04
8	2,29	21,16	27,00	27,60
		21,11	26,80	26,95
		21,21	27,12	27,86
9	1,48	22,00	27,93	26,95
		21,78	27,47	26,12
		22,01	28,38	28,94
10		21,93	27,93	27,34

Le dosage de la caféine dans les cafés dits « sans caféine ».

Par G. BONIFAZI, Laboratoire cantonal, Lausanne.

I.

Les méthodes de dosage de la caféine dans le café abondent dans la littérature. Un des travaux les plus complets sur la question est celui de *K. Lendrich* et *F. Nottbohm*¹⁾. On y trouve non seulement une méthode de dosage qui conduit à d'excellents résultats, mais aussi

¹⁾ Z. U. N. G., 1909, 17, p. 241.

la liste des principaux auteurs, qui, au cours des années ont cherché à mettre au point le dosage de la caféine. Le principe de chaque méthode est indiqué dans un résumé succinct.

G. Fendler et *W. Stuber*²⁾ font à leur tour une énumération très complète des travaux parus, avec les critiques qu'ils croient devoir leur opposer. Ils présentent en terminant une méthode de dosage qui s'inspire en partie de leurs devanciers. Les mêmes auteurs, dans une deuxième publication³⁾ étudient la méthode par sublimation de *James Burmann* et la rejettent comme insuffisante.

En ces derniers temps, *J. Pritzker* et *Rob. Jungkunz*⁴⁾ inspirés d'une suggestion de M. le Professeur H. Kreis, Chimiste cantonal, à Bâle, ont publié une méthode qui a de nombreuses analogies avec celles des auteurs précités.

*Vautier*⁵⁾ donne à sa méthode une allure quelque peu différente. Ainsi, il termine son dosage en pesant la caféine après l'avoir sublimée. En outre, *Vautier* applique sa méthode au dosage de la caféine dans les cafés dits « sans caféine ».

Le but du travail est de montrer à quels résultats conduisent les méthodes énumérées ci-dessus, si on les applique aux cafés dits décaféinés.

Nous allons donner de chacune d'elle un court résumé.

1^o Méthode de *K. Lendrich* et *F. Nottbohm*.

20 g de café finement moulu sont traités par 10 cm³ d'eau. On mélange et laisse agir 2—1 heures, suivant qu'on a à faire à du café brut ou rôti. On passe alors dans une cartouche à extraction et extrait à feu nu pendant 3 heures avec du tétrachlorure de carbone. Après avoir distillé et chassé le dissolvant, ajoute au résidu 1 g de paraffine, et extrait par eau chaude. Une lère fois par 50 cm³, puis 3 fois par 25 cm³ d'eau. L'extrait aqueux est refroidi, puis filtré sur filtre humide. On lave ensuite à l'eau bouillante. Le filtrat, refroidi à la température ordinaire est traité par 10 ou 30 cm³ de permanganate de potassium à 1%. Après un quart d'heure, ajoute de l'eau oxygénée à 3% contenant 1 cm³ d'acide acétique glacial pour 100 cm³. Chauffe le liquide au B.M. pendant un quart d'heure, filtre à chaud; lave à l'eau bouillante. Evapore le filtrat à sec au B.M. Le résidu est laissé 1/4 d'heure à l'étuve à 100°. Puis aussitôt, il est extrait par du chloroforme bouillant, et on filtre chaque fois. Chasse le chloroforme, sèche 1/2 heure à 100° et pèse la caféine. On peut compléter par un Kjeldahl.

²⁾ Z. U. N. G., 1914, 28, p. 9.

³⁾ Z. U. N. G., 1915, 30, p. 274.

⁴⁾ Z. U. N. G., 1926, 51, p. 97.

⁵⁾ Trav. de chim. alim., 1918, p. 54; 1919, 273.

2^o *Méthode de G. Fendler et W. Stuber.*

10 g de café finement moulu sont introduits dans un flacon ad hoc avec 10 g d'ammoniaque à 10% et 200 g de chloroforme. Agite sans arrêt pendant $\frac{1}{2}$ heure. Filtre sur filtre à plis suffisamment grand pour recevoir tout le liquide et recouvert d'un verre de montre. Prélève 150 g du filtrat. On les place dans un ballon de 250 et distille et chasse le chloroforme. Traite le résidu par 80 cm³ d'eau chaude, laisse digérer 10' au B.M. en agitant fréquemment; puis refroidit, ajoute à ce liquide 20 à 10 cm³ de permanganate à 1%, laisse agir $\frac{1}{4}$ d'heure. Décolore à H₂O₂ à 3%. Place au B.M. et ajoute eau oxygénée par portion de $\frac{1}{2}$ cm³ jusqu'à liquide parfaitement clair. Refroidit, filtre, lave à l'eau froide. Le filtrat est extrait une lère fois par 50, puis 3 fois par 25 cm³ de CHCl₃. On réunit les portions. On distille et sèche $\frac{1}{2}$ heure à 100°. Pèse la caféine.

3^o *Méthode de J. Pritzker et Rob. Jungkuntz.*

10 g de café finement moulu sont traités par 10 cm³ d'ammoniaque à 10% et extrait pendant une heure par 50 cm³ de chloroforme au réfrigérant à reflux. Filtre à la trompe; lave 5 fois par 10 cm³ de chloroforme et distille celui-ci. Pour la suite, employer le mode opératoire indiqué dans la méthode de *Fendler et Stuber*.

4^o *Méthode de Vautier.*

5 g de café finement moulu sont placés dans une cartouche de Soxhlet avec 5 cm³ d'ammoniaque. Extrait pendant 4 h. (3 h. pour le café sans caféine). Distille et chasse l'éther. Traite le résidu par de l'eau bouillante; filtre dans capsule sur filtre mouillé; lave avec de l'eau chaude jusqu'à obtention de 100 à 150 cm³ et évapore à sec. On reprend le résidu par un peu d'eau bouillante, filtre sur petit filtre lisse dans capsule appropriée et soumet à la sublimation. Le verre de montre est mis à sécher 20 à 30' à l'étuve. Pèse la caféine. L'auteur a comparé ses résultats avec la méthode de Philippe indiquée dans le Manuel des denrées alimentaires, 3ème édition.

Vautier ⁶⁾ a apporté une modification à sa méthode pour l'adapter au dosage de la caféine dans les cafés sans caféine. Il remplace la sublimation par un dosage de l'azote par Kjeldahl. Un autre procédé le conduit à peser la caféine, après purification. Cette purification se fait par une série d'extractions à l'eau, suivies de filtrations et d'évaporations. La dernière évaporation se fait en présence d'un peu de carbonate de sodium. On extrait alors au chloroforme, filtre, évapore et sèche. On pèse la caféine cristallisée.

⁶⁾ Travaux de chimie alim., 1919, p. 273. — Annales de chimie analyt., 1920, p. 168.

Ainsi qu'il est facile de le constater à leur lecture, les méthodes *Lendrich* et *Nottbohm*, *Fendler* et *Stüber*, *Pritzker* et *Jungkunz* — celle de *Vautier* mise à part — ont entre elles de nombreuses analogies. Toutes les quatre donnent de bons résultats lorsqu'il s'agit du dosage de la caféine dans le café ordinaire. Un procès récent, qui a mis en compétition deux maisons rivales, spécialisées dans la préparation de cafés sans caféine, nous a engagé à les essayer dans ce cas déterminé. Il est en effet évident, que plus un café sera pauvre en caféine, plus aussi la cause d'erreurs due aux impuretés pesées avec celle-ci, aura une influence marquée. Et on peut le dire tout de suite, aucune des méthodes précitées ne donne une caféine absolument pure; au lieu d'être parfaitement blanc, le produit qu'on pèse est toujours teinté de jaune. Il reste des substances étrangères que les moyens de purification employés n'éliminent pas complètement. Pour les cafés ordinaires, ainsi que nous le remarquons plus haut, le poids additionnel de ces substances ne modifie guère le poids de caféine vraie.

On peut encore le réduire à des proportions moindres en opérant sur une prise d'échantillons de 5 g, au lieu de 10 ou 20 g indiqués. Car, pendant l'extraction avec le dissolvant approprié, on introduit dans le produit à traiter 2 ou 4 fois moins d'impuretés. Les moyens de purification donnent le maximum de leur effet et la caféine pesée est absolument blanche.

Il n'en va pas de même avec les cafés sans caféine, où l'on est obligé de maintenir la prise d'échantillon aussi élevée que possible afin d'augmenter le taux de caféine dans la pesée finale. Ceci ne va pas sans inconvénient, nous venons de le dire. Il faut donc trouver un moyen qui permette de résoudre ce délicat problème. *Vautier*⁷⁾ y a réussi en partie, en remplaçant le chloroforme par l'éther dans l'extraction au Soxhlet et en n'humectant la poudre de café que par quelques gouttes d'ammoniaque qui suffisent amplement à décomposer la caféine combinée dans les cafés décaféinés. En poursuivant les opérations, ainsi que nous les avons décrites plus haut, *Vautier* arrive à abaisser notablement le taux de caféine⁸⁾ dans ces sortes de cafés.

Nous avons pensé reprendre la méthode *Vautier* en la modifiant dans quelques-unes de ses parties.

Pour éliminer, autant qu'il est matériellement possible de le faire, la majeure partie des impuretés, nous avons eu recours en dernier lieu à la sublimation. Cette opération, quelque peu décriée, est sans doute délicate. Les critiques ne lui ont pas été ménagées. Mais ces critiques viennent la plupart du temps du fait que jusqu'ici les appareils à sublimer n'étaient pas sans reproche. Peu pratiques ou trop fragiles,

⁷⁾ Travaux cités.

⁸⁾ Voir à ce sujet la publication *Kaffee-Handels-Gesellschaft*.

ils lassaient bien vite la patience des chimistes obligés de s'en servir. L'appareil que *Benvegnin* a construit, tel qu'il se présente à ce jour⁹⁾, répond à toutes les objections.

D'un maniement facile et sans risques à courir, il ne manquera pas, une fois connu, d'être employé souvent, et de donner ainsi à la méthode de dosage par sublimation, une vogue nouvelle. Nous ne donnerons pas ici une description de cet appareil, *Benvegnin* le faisant lui-même dans une publication qui paraît à la suite de ce travail.

Pour éprouver le dit appareil, nous avons fait trois essais avec des quantités de caféine variables, quantités se rapportant approximativement à celles qu'on pèse lorsque pour le dosage on fait des prises d'échantillons variant de 5 g pour les cafés ordinaires, à 25 g pour les cafés sans caféine. Le tableau I montre que les pertes qui peuvent se produire se chiffrent par des différences extraordinairement minimes. On retrouve le 97 ou 100% de caféine pure primitivement pesée.

Tableau I.

	1	2	3
Caféine pure pesée . . .	0,0059	0,0094	0,0613
Caféine sublimée . . .	0,0057	0,0094	0,0612

L'essai suivant se rapporte autant à la vérification de la nouvelle méthode de dosage de la caféine, que nous donnerons plus loin, qu'à la vérification de l'appareil à sublimer. Nous avons ajouté à un café Hag au taux de caféine dosé, une quantité connue de caféine pure. En procédant aux multiples opérations que comporte le dosage, nous devons retrouver — la caféine existant primitivement dans le café soustraite — la quantité de caféine pure ajoutée. L'expérience a confirmé notre hypothèse. A cet effet, nous avons pesé 5 g de café Hag (taux en caféine des 5 g 0,0011 g) que nous avons additionné de 0,050 g de caféine pure.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau II.

Tableau II.

	1	2	3
Caféine pure ajoutée	—	—	0,0500
» pesée avant sublimation	0,057	—	—
» » après »	—	0,0519	—
» contenue dans 5 gr, de café Hag	—	0,0011	—
» retrouvée	—	—	0,0508

On retrouve un chiffre légèrement plus élevé. L'excédent provient des impuretés qu'il est difficile d'éliminer totalement.

Les deux essais qui précèdent nous permettent de présenter la méthode que nous avons employée, et dans le même temps, confrontée avec celles *Lendrich* et *Nottbohm*, *Fendler* et *Stuber*, et *Pritzker* et *Jungkunz*. Elle n'est autre qu'une combinaison de la méthode de *Vautier* avec celles des auteurs précités.

⁹⁾ Quelques modifications de détails sont en vue.

25 g de café finement moulu sont introduits dans l'appareil de Soxhlet. On ajoute alors 5 cm³ d'ammoniaque à 5% et procède à l'extraction pendant 3 à 4 heures avec du chloroforme ou éther¹⁰⁾. Distille le chloroforme. Reprend le résidu par 80 cm³ d'eau froide et fait bouillir 5 minutes. Ajoute alors 1 g de magnésie diluée dans un peu d'eau et poursuit l'ébullition pendant encore 5 minutes.

Filtre sur un filtre à plis humecté, lave 4 ou 5 fois par 20 à 25 cm³ d'eau bouillante en remplissant chaque fois le filtre. Evapore à sec. Laisse 1/4 d'heure à l'étuve à 100°. Traite par 10 cm³ eau bouillante. Si le résidu n'est que partiellement soluble, on filtre, lave et évapore, reprend par l'eau (env. 50 cm³). Dans les deux cas on refroidit le liquide et ajoute 5 cm³ de permanganate de potassium à 1%. Laisse agir 1/4 d'heure; décolore à l'eau oxygénée à 3% contenant 1 cm³ d'acide acétique glacial dans 100 cm³ de solution. S'il est nécessaire, on filtre. Laisse 1/4 d'heure à l'étuve à 100° et extrait le résidu 4 ou 5 fois par du chloroforme bouillant. On a soin de bien râcler le fond de la capsule au moyen d'une baguette de verre ad hoc et de filtrer chaque portion sur un très petit filtre à plis. On laisse chaque fois bien écouler le liquide et on remplit chaque fois le filtre afin d'obtenir un lavage suffisant. On distille le chloroforme à un petit volume et passe dans la capsule à sublimer. Chasse le chloroforme. Soumet à la sublimation. Sèche le sublimat 1/4 heure à l'étuve à 100° et pèse la caféine.

Dans le tableau III nous donnons les résultats obtenus par les différentes méthodes employées, avant et après la sublimation.

Tableau III.

	Café « Hag »		Café « Rivâl »	
	Avant la sublimation	Après la sublimation	Avant la sublimation	Après la sublimation
Méthode <i>Fendler et Stuber</i> .	0,0993	0,045	0,305	0,218
» <i>Pritzker et Jungkuns</i>	0,0575	0,031	0,187	0,156
» <i>Lendrich et Nottbohm</i>	0,0450	0,021	0,181	0,149
» <i>Bonifazi et Vautier</i> .	0,0540	0,023	0,202	0,166

Après ce qui vient d'être dit de l'appareil à sublimer qui a servi aux dosages, et des résultats certains qu'il donne, il appert — d'après les chiffres groupés dans le tableau III — que la caféine pesée avant la sublimation est certainement impure. Après cette opération le produit reste encore légèrement teinté en jaune. La sublimation ne supprime donc pas complètement les impuretés, mais elle les réduit, c'est évident. Pour s'en convaincre, il suffit d'examiner le résidu qui reste dans la capsule. Pesé, il donne approximativement la différence

¹⁰⁾ L'emploi de l'un ou de l'autre dissolvant nous ont conduit au même résultat.

observée entre les deux pesées. Approximativement, disons-nous, car il ne représente pas intrinsèquement l'impureté de la première pesée, mais l'impureté en partie carbonisée.

En voici quelques exemples:

Tableau IV. ¹¹⁾

	1 Hag F. S.	2 Rival B. V.	3 Rival P. J.	4 Rival L. N.	5 Extrait de café
Poids*) de la caféine avant sublimation . . .	18,3	50,2	37,4	36,1	62,5
idem. après sublimation	8,4	41,4	31,2	29,8	56,0
Résidu restant dans la capsule	7,7	5,7	4,1	3,1	5,0
Pertes	2,2	3,1	2,1	3,2	1,5
	18,3	50,2	37,4	36,1	62,5

*) Les poids sont donnés en milligrammes.

En manière de conclusion à cette première partie, nous pouvons aisément dire que les quatre méthodes employées donnent des résultats trop élevés en caféine, si l'on en abstrait la sublimation — cette dernière opération se faisant sans pertes, nous l'avons prouvé.

Parfaites, lorsqu'il s'agit de doser la caféine dans les cafés ordinaires, elles se montrent insuffisantes dans le cas tout à fait spécial où nous nous sommes limité.

Ainsi, une seule sublimation abaisse la teneur en caféine du café «Hag» du 50% env. Pour le café «Rival» cette diminution est moins sensible. Elle en représente cependant encore le 17—18%, ce qui n'est pas négligeable.

II.

Nous venons de voir dans la première partie que par la sublimation il est impossible d'obtenir un produit parfaitement pur, même après une telle opération.

Il semblait donc logique de poursuivre les essais et de tenter une purification plus complète de la caféine, soit par voie chimique et sublimation subséquente, soit par une succession de sublimations, jusqu'à poids constant, si l'on peut dire.

Voici de quelle manière nous avons procédé:

1^o Purification chimique. — Elle consiste en un deuxième traitement au permanganate. A cet effet, on dissout le sublimat dans 15 cm³ d'eau, ajoute 2 cm³ de KMnO₄ à 1% — laisse agir 15 minutes. La suite des opérations pour recueillir la caféine reste la même que celle que nous avons exposé plus haut.

¹¹⁾ Ne pas oublier que la quantité de café soumise à l'analyse est de 20 sauf pour la colonne No. 2, où elle est de 25 gr. En outre, les initiales des auteurs indiquent la méthode employée.

2^o Purification par sublimations successives. Le mode opératoire est fort simple. Le sublimat est passé par dissolution dans le chloroforme dans la capsule à sublimer. On chasse le dissolvant. Place 5 minutes à l'étuve à eau. Sublime et ainsi de suite¹²⁾.

Le tableau V renseigne sur les résultats obtenus.

Tableau V.

	Café « Hag »			Café « Rival »		
	Méthode par sublimations successives		Méthode de purification chimique <i>Fendler et Stuber</i>	Méthode par sublimations successives		Méthode de purification chimique <i>Bonfazi Vautier</i>
	Caféine obtenue par la méthode			Caféine obtenue par la méthode		
	<i>Pritzker Jungkunz</i>	<i>Bonfazi Vautier</i>		<i>Lendrich Nottbohm</i>	<i>Pritzker Jungkunz</i>	
% de caféine après 1 ^{ère} sublimation	0,0310	0,0252	0,0452	0,1490	0,1560	0,1612
idem après 2 ^{ème} purification . .	—	—	0,0250	—	—	0,1408
idem avant 2 ^{ème} sublimation . .	0,0300	0,0232	—	0,1460	0,1560	—
idem après 2 ^{ème} sublimation . .	0,0240	0,0164	0,0140	0,1350	0,1400	0,1328
idem après 3 ^{ème} sublimation . .	0,0240	0,0160	—	0,1300	0,1340	—

Nous voyons d'après ces résultats que si les points de départ varient quelque peu suivant la méthode de base, les points finaux se rapprochent et tendent en définitive aux mêmes chiffres. Il arrive un moment où le poids de caféine avant et après la sublimation reste le même. La méthode par sublimations successives montre ce phénomène d'une manière frappante.

On peut en conclure que les deux moyens de purification conduisent à des résultats identiques. Analytiquement parlant, il ne conviendrait cependant guère de pousser les opérations plus loin. On courrait le risque d'aller à des fins contraires, et, de voir diminuer le taux en caféine, non par élimination des impuretés, mais par des pertes toujours possibles dans la suite des manipulations.

L'expérience que nous avons faite était, croyons-nous, intéressante à tenter. Elle montre que les diverses méthodes employées ne conduisent pas aux mêmes résultats si on omet certains moyens de purification, s'il s'agit en particulier de cafés « décaféinés ». De là viennent sans doute les différences constatées entre les laboratoires. Une unification s'impose, de même que la fixation d'un taux maximum de caféine dans de tels cafés, ainsi que le demande *Kreis*¹³⁾ dans son rapport annuel.

¹²⁾ Il est à remarquer que les pesées intermédiaires de la capsule à sublimer ne sont pas nécessaires. Elles ne figurent dans le tableau V que dans l'intention de montrer que l'opération bien conduite se fait sans pertes appréciables.

¹³⁾ Berichte über die Lebensmittel-Kontrolle, Kanton Basel-Stadt 1925.

Les recherches entreprises montrent en outre jusqu'à quel point certains procédés industriels parviennent à enlever au café sa caféine. Le café « Hag » peut servir d'exemple sur ce point et son taux en caféine semble atteindre l'extrême limite de ce qui peut être réalisé dans la pratique. Cette constatation n'est qu'à l'avantage des consommateurs soucieux de leur santé.

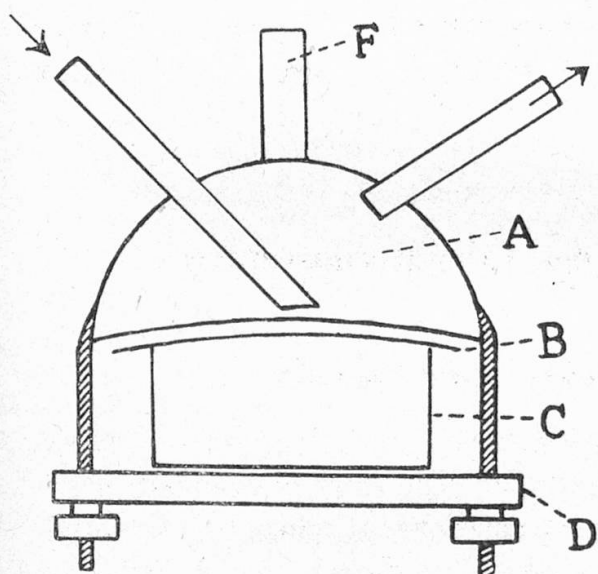
Appareil à sublimer

d'après M. L. BENVIGNIN, Chimiste, Laboratoire cantonal, Lausanne.

Dans un laboratoire analytique où l'on a quelquefois un certain nombre de sublimations à exécuter, il est nécessaire de posséder un appareil simple et permettant d'obtenir quantitativement, sur un verre de montre, le produit à analyser ou à doser.

L'appareil ci-dessous remplit entièrement ces deux conditions.

Il se compose de quatre parties distinctes :



- A. d'un réfrigérant.
- B. d'un verre de montre.
- C. d'une capsule de nickel.
- D. d'une plaque chauffante.

Le réfrigérant possède à sa partie inférieure une plaque concave épousant exactement la forme du verre de montre. La capsule, qui doit être en métal pour éviter une sublimation sur les parois en contact du verre est solidement tenue en place par la plaque chauffante. En effet, cette dernière, par l'action de deux écrous, exerce une assez forte pression sur la capsule et le verre de montre.

La plaque chauffante est composée elle-même de deux feuilles de cuivre séparées entre elles par une toile d'amiante, ceci pour assurer un chauffage régulier et modéré.