

# La grenadine et les sirops de grenade : méthode de révélation de l'authenticité des sirops naturels

**JK CHERIF**

Laboratoire des colorants  
naturels  
Département de chimie  
Institut supérieur de l'éducation  
et de la formation continue  
43, rue de la Liberté  
2019 Le Bardo, Tunis  
Tunisie

**N AYED**

Département de  
chimie-biologie appliquées  
Institut national des sciences  
appliquées et de technologie  
Centre urbain Tunis Nord  
BP 676  
1080 Tunis  
Tunisie

## Grenadine syrups: method to determine whether they are natural.

ABSTRACT

**INTRODUCTION.** Grenadine is a reddish syrup that was originally prepared with pomegranate juice. However, very few grenadine syrups are now actually made with natural pomegranate juice. To enhance the quality of this product, techniques are required to check the authenticity of marketed syrups. **MATERIALS AND METHODS.** Sixteen syrups of different origins were analysed in terms of their composition, physical and chemical characteristics, and types of colouring agents used. In Tunisia, eight syrups manufactured and marketed in this country, along with five imported syrups, were compared with three traditionally-prepared syrups (controls in this analysis). **RESULTS AND DISCUSSION.** Control values obtained for all parameters studied, pH, density, free acidity, refraction index, formol index, colour shade, levels of polyphenols and certain chemical element, differed from those obtained for the other syrups, which contained artificial colouring E124 or natural colouring agents derived from red fruit. Only the natural control syrups contained the six natural anthocyanins that are found in pomegranates. **CONCLUSION.** The presence of anthocyanins, the colour shade/polyphenol level ratio, and the levels of phosphorus and some other minerals represent essential criteria for determining the naturalness of grenadine syrups.

KEYWORDS

Tunisia, pomegranates, fruit syrups, quality.

---

## La grenadine et les sirops de grenade : méthode de révélation de l'authenticité des sirops naturels.

RÉSUMÉ

**INTRODUCTION.** La grenadine est un sirop rougeâtre préparé, à l'origine, avec du jus de grenades. Or, dans le commerce, rares sont actuellement les sirops de grenadine à base de véritable jus de grenades. Dans un souci de réhabilitation de la qualité de ce produit, il devient nécessaire de disposer de techniques permettant de vérifier l'authenticité des sirops offerts au consommateur. **MATÉRIEL ET MÉTHODES.** Seize sirops de diverses origines ont été analysés quant à la nature de leurs colorants, leur composition et leurs caractéristiques physicochimiques. Pour cela, huit sirops commercialisés en Tunisie, et cinq autres qui y sont importés, ont été comparés à trois grenadines fabriquées de façon traditionnelle, utilisées comme référence. **RÉSULTATS ET DISCUSSION.** Pour tous les paramètres étudiés – pH, densité, acidité libre, indice de réfraction, indice de formol, nuance de couleur, taux de polyphénols et teneur en certains éléments chimiques –, les valeurs obtenues pour les trois sirops de référence, qui s'avèrent être les seuls à contenir les six anthocyanes naturelles de la grenade, diffèrent de celles des autres sirops renfermant soit le colorant synthétique E124, soit des colorants additifs naturels provenant de fruits rouges. **CONCLUSION.** La présence d'anthocyanes, le rapport traduisant la nuance de coloration, le taux de polyphénols et, enfin, la teneur en phosphore et en certains autres éléments minéraux permettent de définir un ensemble de critères de différenciation aptes à révéler le caractère authentique des sirops de grenade.

MOTS CLÉS

Tunisie, grenade (fruit), sirop de fruit, qualité.

Reçu le 6 octobre 1996  
Accepté le 29 mai 1997

*Fruits*, 1997, vol 52, p 99-110  
© Elsevier, Paris

*RESUMEN ESPAÑOL*, p. 109

## ● introduction

Le fruit du grenadier (*Punica granatum*) se consomme mûr et frais de préférence ; il a des propriétés rafraîchissantes et astringentes.

Son jus représente 45 à 60 % du poids total de la grenade. Il est riche en sucres totaux : 14 à 23,8 % du jus (CHERIF et al, 1992), en acides aminés libres : 20 mg/100 ml (EL NEMR et al, 1990), en acides ascorbique et citrique et en tanins (CIRIC et al, 1977 ; ELYATEM et KADER, 1984). Il renferme des composés polyphénoliques tels que anthocyanines, leucoanthocyanines, catéchines ou flavonols (DU et al, 1975) ; ces composants utilisés comme additifs, colorants ou agents antibactériens font de la grenade un fruit digne d'intérêt.

Du fait de cette composition, le jus de la grenade, ou ses extraits, interviennent dans la fabrication d'arômes et de conserves, de confitures, de concentrés ou de sirops. Le sirop de grenade, couramment appelé grenadine, est préparé par chauffage, jusqu'à une concentration adéquate, d'un mélange de sucre et de jus de grenades acides.

La grenadine est « un sirop rougeâtre fait à l'origine de jus de grenades » (ANONYME, 1991). Or, dans le commerce, rares sont les sirops de grenadine obtenus à partir de véritable jus de grenades, même parmi ceux qui portent la mention « naturel ».

Dans un souci de réhabilitation de la qualité de ces produits, il est donc apparu nécessaire de disposer d'une méthode permettant de différencier les sirops naturels de leurs homologues synthétiques afin de vérifier l'authenticité et le caractère naturel des sirops de grenadine proposés au consommateur.

## ● matériel et méthodes

### origine des échantillons

Seize sirops de grenadine d'origine différente ont été analysés au cours de cette étude. Ils ont été identifiés par un numéro d'ordre. Les huit premiers d'entre eux,

numérotés de 1 à 8, sont commercialisés en Tunisie ; quatre autres, les numéros 9, 11, 12 et 13, proviennent du marché français ; le numéro 10 est espagnol ; enfin, trois sirops – les 14, 15 et 16 –, fabriqués de façon traditionnelle en laboratoire, ont servi de référence aux mesures.

### caractéristiques mesurées

Pour chacun des sirops échantillonnés, les caractéristiques : pH, densité, teneur en sucre à partir de la détermination de l'indice réfractométrique, teneur en acides aminés libres définie à partir de l'indice de formol, viscosité, acidité libre et taux en protéines ont été mesurées et des analyses quantitatives et qualitatives des colorants naturels et de synthèse ont été effectuées. En complément, une analyse de la composition des sirops en éléments minéraux a été réalisée pour neuf échantillons.

#### pH, densité et teneur en sucre

Le pH et la densité ont été déterminés sur le produit pur à des températures comprises entre 26 et 31 °C, en utilisant respectivement un pH-mètre Prolabo U8-N-S et un pycnomètre de 50 ml. L'indice de réfraction, qui permet de déterminer directement la teneur en sucre de l'échantillon, a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe, à 20 °C.

#### taux d'acides aminés

L'indice de formol (ANONYME, 1976) permet d'apprécier de façon conventionnelle la quantité d'acides aminés libres présents dans les sirops de grenades.

#### viscosité

La viscosité a été obtenue par utilisation d'un viscosimètre Haake VT 181, cylindre MV et piston AV III, à 30 °C.

#### acidité libre

L'acidité libre a été déterminée par dosage du sirop dilué à l'eau de 10 fois son volume, à l'aide d'une solution de soude de normalité N = 0,1 mg/l.

#### taux de protéines

La détermination du taux en protéines a été faite par la méthode de Kjeldahl.

La minéralisation d'une masse  $m$  de 1 à 2 g de sirop a été réalisée en présence de 100 mg de catalyseur, avec 20 ml d'acide sulfurique concentré et une goutte d'alcool éthylique permettant d'éviter la formation de mousse. Après chauffage, modéré au départ, et décolorisation du liquide, celui-ci a été transvasé dans une fiole dont le volume a été complété à 50 ml avec les eaux de rinçage. L'ammoniac déplacé, entraîné par la vapeur, a été dosé à la soude de normalité  $x$ . Le taux de protéines ou d'azote a alors été calculé par la formule :

$$\text{taux de protéines (en \%)} = [(V_0 - V) / m] \times 8,75 \ x,$$

où  $V$  correspond au volume de soude nécessaire au dosage du sirop échantillonné et  $V_0$  à celui de l'essai à blanc.

Le taux d'azote peut être déterminé à partir du taux de protéines en divisant cette teneur par un facteur de conversion de 6,25 basé sur le fait qu'une molécule de protéine contient 16 % d'azote.

## colorants naturels et synthétiques

### analyse des colorants naturels

Les colorants rouges, naturels, de la grenade sont dus à la présence de pigments anthocyanes dans le jus.

La détermination de la teneur en anthocyanes est réalisée à l'aide d'une méthode (ANONYME, 1984) qui ne peut être appliquée qu'à des dérivés de fruits renfermant ces pigments naturels. En effet, dans le cas de sirops colorés au rouge de cochenille ou avec un autre produit de synthèse, la technique n'est pas utilisable étant donné l'interférence amenée par l'absorption du colorant synthétique dans la même zone de longueur d'onde que celle des anthocyanes.

L'analyse qualitative des colorants présents dans les sirops échantillonnés a donc commencé par la recherche de la présence d'anthocyanes dans ces produits. Cela a été fait par utilisation du test de précipitation à l'acétate de plomb. Lorsque ce test a été positif, il a été alors possible de mesurer la concentration du sirop en pigments par la méthode préconisée (ANONYME, 1984) : à partir d'un prélèvement de 25 g

de sirop, la détermination de la teneur en anthocyanes a porté sur 10 ml d'échantillon hydroalcoolique acidifié par 0,02 ml d'acide chlorhydrique à 37 %. La mesure des absorbances a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre visible Philips PU 8800.

La teneur en anthocyanes exprimée en mg/100 g de produit est donnée par l'expression :  $A \times 10^4 \times f/850$  où  $A$  est la différence d'absorbance de la solution lue à 525 nm et à 595 nm,  $f$  est le facteur de dilution, 850 est le coefficient d'absorption du cyanidol glycoside.

### identification des anthocyanines

L'identification des anthocyanines a été faite par analyse chromatographique HPLC des colorants des sirops de grenadine. Pour cela, un chromatographe Merck-Hitachi L.3000, muni d'un détecteur à barrette de diodes de même marque et d'un enregistreur, a été utilisé. La colonne était du type Lichrochart 100 RP 18 (hauteur 12,5 cm ; diamètre 0,4 cm) avec des particules de 5  $\mu$ m.

Les solvants d'élution ont été l'eau à 5 % d'acide méthanoïque (solvant A) et le méthanol (solvant B) ; l'élution a été faite avec un gradient en commençant par 15 % du solvant B pour atteindre 35 % de ce même solvant après 15 min ; ensuite, une élution isochratique a été poursuivie pendant 20 min avec un débit de 1 ml/minute.

Les différentes anthocyanines ont été identifiées par comparaison avec un marqueur de référence fourni par BRIDLE (IFR AFRC, Reading, UK) et avec les anthocyanes d'un jus de grenade.

### analyse des colorants de synthèse

L'analyse des colorants de synthèse est basée sur la méthode de KALLEL (1991).

Une prise d'essai de 5 g de sirop a été additionnée à 10 ml d'eau chaude et 2 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrée ; après agitation et centrifugation, le surnageant a été filtré. Les colorants ainsi extraits des sirops ont été purifiés par fixation sur l'alumine acide, suivie d'une élution à l'ammoniaque concentrée.

L'extrait purifié a été chromatographié sur plaque de cellulose Merck, à partir d'un

dépôt de 2 µl effectué à l'aide d'un injecteur automatique Camag Limonat IV. L'élu-tion a été faite par un mélange acétate d'éthyle, pyridine et eau (55/25/10).

La lecture des tâches séparées a été effectuée avec un scanner Camag TLC Scanner II à  $\lambda = 525$  nm et un enregistreur Hewlett Packard HP 3396. L'identification a été faite par comparaison avec les valeurs obtenues pour des colorants de référence chromatographiés dans les mêmes conditions et caractérisés chacun par un facteur de rétention et un temps de rétention spécifiques.

La teneur en colorants a été déterminée par utilisation d'une courbe d'étalonnage construite à partir des densités optiques (DO) obtenues par la lecture sur scanner, correspondant à différentes concentrations du colorant E124 utilisé comme référence.

#### courbes d'absorption spectrométrie UV-visible

Les courbes d'absorption UV-visible du vin et de produit agroalimentaire riches en anthocyanes présentent des valeurs optimales (maximums à 280 nm et 520 nm et minimum à 420 nm). Ces valeurs permettent de calculer la nuance de coloration  $NC = DO_{420\text{ nm}}/DO_{520\text{ nm}}$  et le taux de polyphénols  $TP = DO_{280\text{ nm}}/DO_{525\text{ nm}}$ .

Ces termes sont conventionnellement employés pour comparer et différencier les profils de deux séries de produits du type synthétique ou naturel tels que les miels purs et frauduleux (TULLI et al, 1993).

#### composition des sirops en éléments minéraux

Neuf sirops parmi les seize étudiés ont été analysés quant à leur composition chimique en utilisant un spectomètre d'émission de plasma à courant continu, DCP (*direct current plasma*), pour analyses atomiques du type ARL SSVB Spectraspan VB.

La minéralisation a été conduite pour tous les éléments comme suit : à 10 ml de sirop rouge, ont été ajoutés 5 ml d'eau oxygénée  $H_2O_2$  à 30 %, puis le mélange a reposé pendant une nuit. À la solution décolorée alors obtenue ont été ajoutés 2 ml d'acide perchlorique  $HClO_4$  ; après sa recoloration en rouge, le mélange a été chauffé pen-

dant 6 h à 65 °C ; pendant un tel chauffage, la coloration s'atténue et devient jaune foncé. La solution a ensuite été placée dans une fiole jaugée dont le volume a été ajusté à 50 ml avec de l'eau distillée et 5 ml de LiCl.

## ● résultats et discussion

Tous les sirops étudiés sont de couleur « grenadine » rouge vif. Cependant, les trois sirops préparés de façon traditionnelle ainsi que deux sirops contenant du jus concentré de fruits rouges (framboise, cassis, etc) ont une nuance violacée.

### analyse des colorants dans les échantillons

#### teneur en anthocyanes des sirops

Les sirops importés 11, 12 et 13 et les 14, 15 et 16, préparés de façon traditionnelle, ont présenté des tests positifs à l'acétate de plomb (tableau I), révélant donc la présence d'anthocyanes dont le taux a varié de 14 à 34 mg/100 g de sirop selon les échantillons (tableau II).

Cependant, la chromatographie liquide à haute pression HPLC conduite sur les sirops 11, 12 et 13 a montré des profils chromatographiques d'anthocyanes différents de ceux obtenus pour la grenade. Ces échantillons seraient donc teintés artificiellement par des colorants naturels d'autres fruits rouges (framboises, groseille, cassis, etc). Les sirops 14, 15 et 16, fabriqués selon des procédés traditionnels, présentent des chromatogrammes HPLC (fig 1) comparables à ceux d'un jus de grenade frais (fig 2), c'est-à-dire composé de delphinidine 3,5-diglucoside, cyanidine 3,5-diglucoside, pelargonidine 3,5-diglucoside, delphinidine 3-glucoside, cyanidine 3-glucoside et pelargonidine 3-glucoside.

#### colorants de synthèse

Les sirops de fabrication industrielle 1 à 9, négatifs au test de précipitation par l'acétate de plomb (tableau I), donc sans antho-

Tableau I

Identification de la présence et de la nature de colorants dans des sirops de grenadine de diverses origines géographiques, fabriqués de façon industrielle ou traditionnelle.

Numéro du sirop	Pays de commercialisation	Type de fabrication	Composition annoncée sur l'étiquette en colorant essentiellement	Test à l'acétate de plomb	Facteur de rétention $F_r$ (ccm)	Temps de rétention $T_r$ (ccm)	Colorant identifié (code CEE)	Teneur en colorant en mg/l
1	Tunisie	Industrielle	Sucre, eau, arôme de grenade, colorant autorisé	Négatif	0,22	0,435	E 124	6
2	Tunisie	Industrielle	Sucre, eau, arôme de grenade	Négatif	0,22	0,504	E 124	87
3	Tunisie	Industrielle	Sucre, eau, arôme naturel, colorant autorisé : grenadine naturelle	Négatif	0,22	0,501	E 124	50
4	Tunisie	Industrielle	Sucre, eau, glucole, extrait de grenadine, colorant autorisé	Négatif	0,21	0,455	E 124	57
5	Tunisie	Industrielle	Grenadine naturelle, colorant autorisé	Négatif	0,21	0,506	E 124	142
6	Tunisie	Industrielle	Colorant autorisé	Négatif	0,20	0,488	E 124	88
7	Tunisie	Industrielle	Non annoncée	Négatif	0,22	0,492	E 124	54
8	Tunisie	Industrielle	Non annoncée	Négatif	0,22	0,505	E 124	112
9	France	Industrielle	Colorant E 124	Négatif	0,22	0,588	E 124	4,5
10	Espagne	Industrielle	Arôme extrait de grenades, colorants E 124 et E 122	Négatif	nd	nd	nd	nd
11	France	Industrielle	Jus concentré de fruits rouges, extrait naturel de fruits et de plantes	Positif	nd	nd	Anthocyanes	nd
12	France	Industrielle	Jus concentré de fruits, sans colorant	Positif	nd	nd	Anthocyanes	nd
13	France	Industrielle	Jus concentré de fruits rouges, sans colorant	Positif	nd	Pic large centré à 0,449	Anthocyanes	nd
14	Tunisie	Traditionnelle	Jus de grenades douces et sucre	Positif	nd	(1)	Anthocyanes de grenades	nd
15	Tunisie	Traditionnelle	Jus de grenades acides et sucre	Positif	nd	(1)	Anthocyanes de grenades	nd
16	Tunisie	Traditionnelle	Jus de grenades et sucre	Positif	nd	(1)	Anthocyanes de grenades	nd

(1) Ces sirops ont été analysés par HPLC (cf figure 1 et 2).  
nd : valeur non déterminée

Tableau II

Mesure du taux d'anthocyanes à partir de la mesure de densités optiques par spectroscopies UV-visibles d'extraits alcooliques d'échantillons des six sirops ayant donné une réponse positive au test de précipitation à l'acétate de plomb.

Numéro du sirop	$DO \times 10^3$ à $\lambda = 595 \text{ nm}$	$DO \times 10^3$ à $\lambda = 595 \text{ nm}$	$f$ (1)	Taux d'anthocyanes (2) en mg/100 g de jus
11	17	77	20	14
12	49	108	40	28
13	648	794	20	34
14	38	66	80	26
15	74	218	10	17
16	100	244	10	17

(1)  $f$  est le produit entre le facteur de dilution relatif à l'extraction du colorant et le facteur correspondant au coefficient de dilution au moment de la lecture de l'absorbance.

(2) Le taux d'anthocyanes est donné par l'expression:  $A \times 10^4 \times f/850$  où  $A$  est la différence d'absorbance de la solution lue à 525 nm et à 595 nm,  $f$  est le facteur de dilution, 850 est le coefficient d'absorption du cyanidol glycoside.

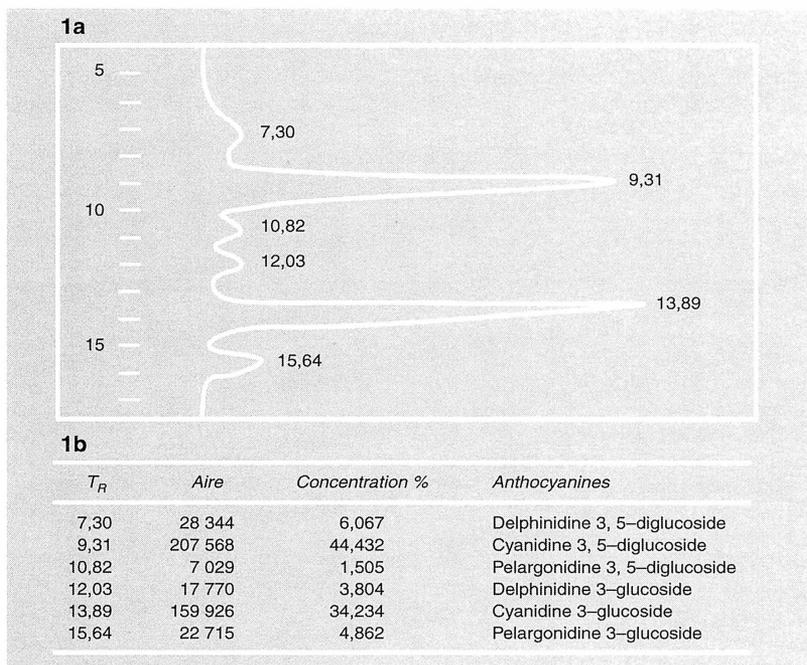


Figure 1  
 a) Chromatogramme de l'échantillon de sirop n° 15 préparé selon des procédés traditionnels et purifié sur amberlite CG 50.  
 b) Identification et concentration des anthocyanines correspondant aux pics du chromatogramme ( $T_R$  = temps de rétention ; l'aire exprimée en % correspond à l'intégration de chaque pic du chromatogramme).

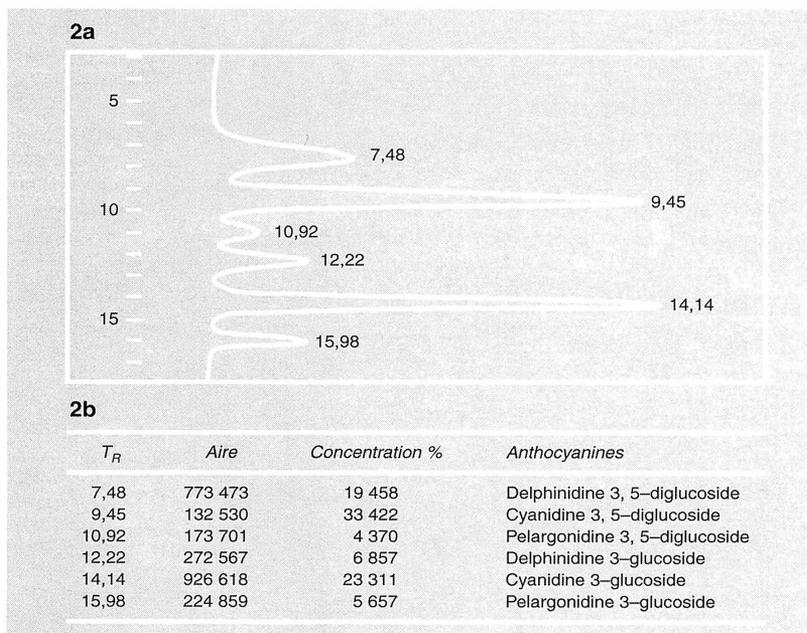


Figure 2  
 a) Chromatogramme standard d'un jus de grenade.  
 b) Identification et concentration des anthocyanines présentes dans le jus de grenade ( $T_R$  = temps de rétention ; l'aire exprimée en % correspond à l'intégration de chaque pic du chromatogramme).

cyanes, tiennent probablement leur teinte de colorants de synthèse ; l'utilisation du scanner de chromatographie sur couche mince a permis de déterminer que leurs facteurs de rétention étaient proches de 0,22 et leurs temps de rétention peu éloignés de 0,58 (tableau I ; fig 3). Or, ces valeurs sont spécifiques du rouge cochenille E124 qui serait donc le colorant de synthèse introduit dans ces sirops. Dans les échantillons analysés, ces teneurs ont oscillé entre 4,5 mg/l et 142 mg/l (tableau I).

Le colorant E124 est un colorant synthétique alimentaire autorisé, appelé rouge de cochenille ou rouge ponceau 4R, correspondant à un colorant monoazoïque à l'état de sel, un trisodique d'un acide naphto-sulfonique. Cependant, l'appellation « sirop naturel » ne peut être donnée à des produits le contenant.

### coloration des sirops et taux de polyphénols

Les indices de nuance de couleur (NC) et les taux de polyphénols (TP) des seize sirops étudiés ont montré des valeurs différentes qui permettent de diviser globalement l'ensemble des produits en deux groupes (tableau III).

Le premier, constitué des sirops 1 à 10, a les valeurs les plus basses : NC est inférieur à 1 et TP inférieur à 5 ; ce groupe est caractéristique des sirops contenant des colorants synthétiques.

Le second lot comprend les sirops 11 à 16 ; NC est alors supérieur à 1 et TP varie entre 8,7 et 41,4. Ces valeurs correspondent à des sirops contenant des colorants artificiels et naturels.

Les valeurs de la nuance de coloration et du taux de polyphénols apparaissent donc pouvoir constituer des marqueurs fiables pour déterminer la nature des colorants entrant dans la composition des sirops de grenadine.

### pH, densité, acidité libre, sucre et viscosité

Les sirops préparés selon des procédés traditionnels ont montré les pH les plus forts (tableau IV), variant entre les valeurs 3,02

et 3,70 qui sont proches du pH des jus de grenades (GIL et al, 1995) ; leurs densités sont comprises entre 1,3282 et 1,3800 (tableau IV).

Les sirops industriels ont des pH situés entre 2,1 et 2,8 et des densités plus faibles allant de 1,2160 à 1,3280. Cet écart peut être expliqué par la présence, dans ces sirops, de quantités non négligeables d'acidulants – surtout de l'acide citrique – et d'une quantité de sucre plus faible que dans leurs homologues naturels.

Les valeurs des indices de réfraction à 20 °C de tous les sirops varient entre 1,4160 et 1,4985. Ces indices sont directement liés à la teneur en sucre de ces boissons et ne permettent pas de différencier produits artificiels et produits naturels. Par ailleurs, les sirops n'ayant pas tous la même composition, les valeurs de la viscosité, qui varient de 123,0 à 17,6 mPa/s, ne sont pas non plus exploitables pour différencier l'origine des constituants des sirops de grenadine.

L'acidité libre est faible ; pour les sirops industriels, elle oscille entre  $3,6 \cdot 10^{-3}$  mol/l

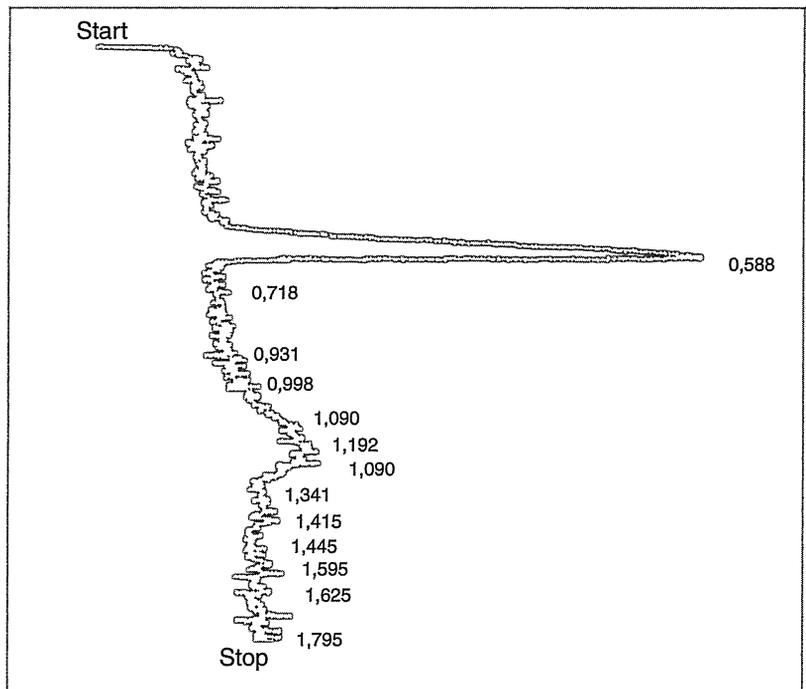


Figure 3  
Chromatogramme obtenu par scanner ccm de l'échantillon 9 analysé, correspondant à un sirop de fabrication industrielle renfermant le colorant synthétique E124.

Tableau III

Détermination de la nuance de couleur et du taux de polyphénols à partir de la mesure de densités optiques par spectroscopies UV-visibles d'extraits aqueux des seize échantillons de sirops analysés.

Numéro du sirop	DO × 10 <sup>3</sup> à λ = 420 nm	DO × 10 <sup>3</sup> à λ = 520 nm	Nuance de couleur <sup>(1)</sup>	DO × 10 <sup>3</sup> à λ = 280 nm	DO × 10 <sup>3</sup> à λ = 525 nm	Taux de polyphénols <sup>(2)</sup>
1	125	429	0,29	848	407	2,08 <sup>(3)</sup>
2	51	159	0,32	386	150	2,57 <sup>(3)</sup>
3	34	115	0,30	396	109	3,63 <sup>(3)</sup>
4	51	97	0,53	430	91	4,72 <sup>(3)</sup>
5	78	215	0,36	573	204	2,81 <sup>(3)</sup>
6	78	215	0,36	573	202	2,84 <sup>(3)</sup>
7	63	210	0,30	459	199	2,31 <sup>(3)</sup>
8	93	302	0,31	763	287	2,66 <sup>(3)</sup>
9	72	240	0,30	583	230	2,53 <sup>(3)</sup>
10	98	350	0,28	806	337	2,39
11	78	76	1,02	910	76	11,97
12	17	11	1,55	456	11	41,45
13	100	99	1,01	860	98	8,78
14	260	230	1,13	792	62	12,72
15	273	240	1,14	801	60	13,35
16	261	215	1,21	780	58	13,45

(1) Nuance de couleur =  $DO_{420nm}/DO_{520nm}$

(2) Taux de polyphénols =  $DO_{280nm}/DO_{525nm}$

(3) Ces valeurs ne sont pas des teneurs en polyphénols, mais correspondent plutôt à une interférence du colorant de synthèse puisque ces sirops montrent un test négatif à la précipitation à l'acétate de plomb.

et 3,70 qui sont proches du pH des jus de grenades (GIL et al, 1995) ; leurs densités sont comprises entre 1,3282 et 1,3800 (tableau IV).

Les sirops industriels ont des pH situés entre 2,1 et 2,8 et des densités plus faibles allant de 1,2160 à 1,3280. Cet écart peut être expliqué par la présence, dans ces sirops, de quantités non négligeables d'acidulants – surtout de l'acide citrique – et d'une quantité de sucre plus faible que dans leurs homologues naturels.

Les valeurs des indices de réfraction à 20 °C de tous les sirops varient entre 1,4160 et 1,4985. Ces indices sont directement liés à la teneur en sucre de ces boissons et ne permettent pas de différencier produits artificiels et produits naturels. Par ailleurs, les sirops n'ayant pas tous la même composition, les valeurs de la viscosité, qui varient de 123,0 à 17,6 mPa/s, ne sont pas non plus exploitables pour différencier l'origine des constituants des sirops de grenadine.

L'acidité libre est faible ; pour les sirops industriels, elle oscille entre  $3,6 \cdot 10^{-3}$  mol/l

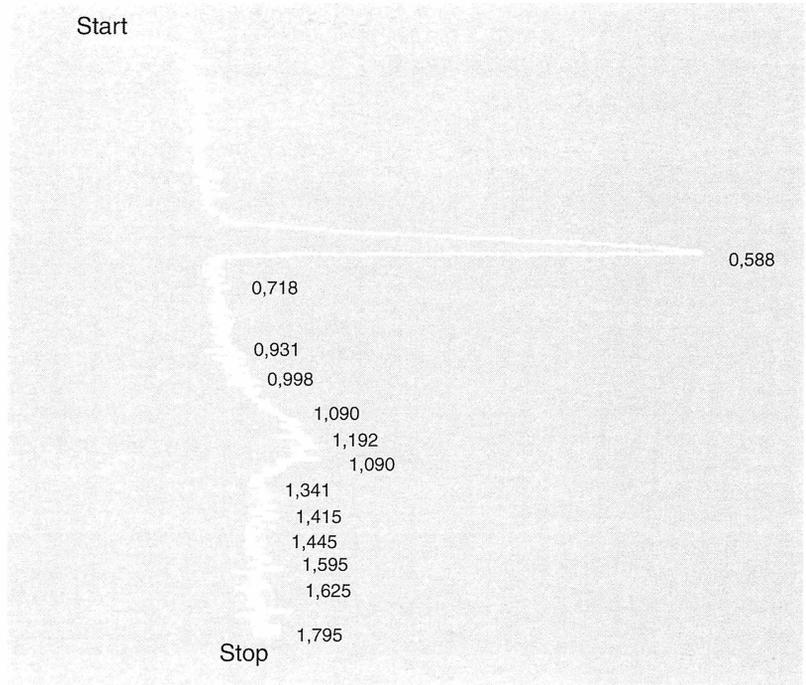


Figure 3  
Chromatogramme obtenu par scanner ccm de l'échantillon 9 analysé, correspondant à un sirop de fabrication industrielle renfermant le colorant synthétique E124.

Tableau III

Détermination de la nuance de couleur et du taux de polyphénols à partir de la mesure de densités optiques par spectroscopies UV-visibles d'extraits aqueux des seize échantillons de sirops analysés.

Numéro du sirop	$DO \times 10^3$ à $\lambda = 420 \text{ nm}$	$DO \times 10^3$ à $\lambda = 520 \text{ nm}$	Nuance de couleur <sup>(1)</sup>	$DO \times 10^3$ à $\lambda = 280 \text{ nm}$	$DO \times 10^3$ à $\lambda = 525 \text{ nm}$	Taux de polyphénols <sup>(2)</sup>
1	125	429	0,29	848	407	2,08 <sup>(3)</sup>
2	51	159	0,32	386	150	2,57 <sup>(3)</sup>
3	34	115	0,30	396	109	3,63 <sup>(3)</sup>
4	51	97	0,53	430	91	4,72 <sup>(3)</sup>
5	78	215	0,36	573	204	2,81 <sup>(3)</sup>
6	78	215	0,36	573	202	2,84 <sup>(3)</sup>
7	63	210	0,30	459	199	2,31 <sup>(3)</sup>
8	93	302	0,31	763	287	2,66 <sup>(3)</sup>
9	72	240	0,30	583	230	2,53 <sup>(3)</sup>
10	98	350	0,28	806	337	2,39
11	78	76	1,02	910	76	11,97
12	17	11	1,55	456	11	41,45
13	100	99	1,01	860	98	8,78
14	260	230	1,13	792	62	12,72
15	273	240	1,14	801	60	13,35
16	261	215	1,21	780	58	13,45

(1) Nuance de couleur =  $DO_{420\text{nm}}/DO_{520\text{nm}}$

(2) Taux de polyphénols =  $DO_{280\text{nm}}/DO_{525\text{nm}}$

(3) Ces valeurs ne sont pas des teneurs en polyphénols, mais correspondent plutôt à une interférence du colorant de synthèse puisque ces sirops montrent un test négatif à la précipitation à l'acétate de plomb.

Tableau IV

Caractéristiques physicochimiques de sirops de grenades préparés soit de façon industrielle, soit selon des procédés traditionnels.

Numéro du sirop	pH (température en °C)	Densité	Indice de réfraction à 20 °C	Teneur en sucre à 20 °C	Viscosité mPa/s	Acidité $\times 10^3$ (mol/l)	Indice de formol	Taux de protéines (en %)
1	2,20 (28)	1,3200	1,4629	69,2	123,0	11,9	0,9	0,246
2	2,80 (26)	1,2212	1,4286	53,9	17,6	3,6	0,5	0,262
3	2,25 (29)	1,2527	1,4418	59,4	17,6	7,2	0,6	0,262
4	2,70 (29)	1,2651	1,4534	65,4	105,6	6,9	0,6	0,350
5	2,80 (28,7)	1,2428	1,4374	57,9	17,6	4,5	0,0	0,350
6	2,45 (29)	1,2962	1,4558	66,4	35,2	7,4	0,6	0,350
7	2,35 (29)	1,2708	1,4985	61,9	26,4	11,5	1,0	0,437
8	2,10 (30)	1,3280	1,4703	71,4	105,6	15,2	1,0	0,175
9	2,39 (26)	1,2160	1,4160	48,0	nd	8,0	3,8	nd
10	2,38 (26)	1,2210	1,4180	49,0	nd	15,5	2,9	nd
11	2,66 (26)	1,3100	1,4510	64,8	nd	9,5	4,3	nd
12	2,31 (31)	1,2880	1,4654	70,0	35,2	12,8	2,0	0,087
13	2,64 (17)	1,2890	1,4532	65,0	nd	12,9	3,0	nd
14	3,70 (23)	1,3800	1,4778	75,0	nd	2,3	nd	nd
15	3,02 (26)	1,3383	1,4506	63,8	nd	10,3	4,5	nd
16	3,10 (26)	1,3282	1,4560	66,0	nd	7,7	5,5	nd

nd : valeur non déterminée

et  $15,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Les produits de fabrication traditionnelle auraient une acidité encore plus faible ( $2,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l). Cependant, certaines valeurs élevées, observées lors de l'analyse de ces produits, ont pu être expliquées par l'utilisation de grenades acides de la variété karoussi et ne sont donc pas liées à une quelconque introduction d'additifs acides (WARRAK, 1991).

### indice de formol et taux de protéines

Les valeurs de l'indice de formol obtenues pour les sirops commercialisés en Tunisie (sirops 1 à 8) sont très faibles (tableau IV) ; elles varient entre 0 et 1 alors que, pour le jus de grenades frais, cet indice est généralement supérieur à 150 (CHÉRIF, 1997).

Ces mêmes valeurs mesurées pour les sirops importés varient de 2 (sirop 13) à 4,3 (sirop 9) ; elles demeurent donc très faibles par rapport à celles du jus de grenade.

L'indice de formol des sirops préparés de façon traditionnelle, bien qu'également faible s'il est comparé à celui de jus frais, est plus élevé que pour les autres sirops : il varie de 4,5 à 5,5. Son taux en acide aminé libre est donc plus fort que celui des sirops industriels, ce qui peut être dû à sa constitution riche en substances naturelles. L'indice de formol pourrait donc constituer un second marqueur apte à révéler le caractère naturel d'un sirop de grenadine.

Le taux de protéines, qui varie de 0,09 à 0,44 %, s'est révélé faible pour l'ensemble des sirops du commerce. Dans le jus de grenade frais, il ne dépasse pas 0,47 % (CHÉRIFF, 1997). Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées pour les sirops de grenades « naturels » 15 et 16. Ce résultat n'est pas surprenant en raison du faible apport protéique du fruit.

## composition chimique des sirops

L'analyse de la composition chimique de neuf sirops choisis parmi les seize étudiés a mis en évidence certains éléments pouvant servir d'indicateurs pour distinguer les sirops naturels des sirops synthétiques (tableau V).

C'est le cas, tout d'abord, de l'élément phosphore (P) dont les teneurs sont bien plus élevées dans les échantillons 9 (105 mg/l), 13 (82 mg/l), 15 (114 mg/l) et 16 (109 mg/l) que dans les sirops à colorants synthétiques pour lesquels ces taux varient de 29 à 54 mg/l.

À l'inverse, le strontium (Sr) présente les teneurs les plus élevées dans les sirops contenant des colorants synthétiques (taux oscillant de 0,80 à 1,70 mg/l) alors que sa concentration est plus faible dans les deux sirops 9 et 13, colorés naturellement (0,48 mg/l de Sr) et dans les préparations traditionnelles 15 et 16 (0,44 et 0,35 mg/l de Sr).

Certaines teneurs de divers constituants de l'eau utilisée pour la préparation des sirops industriels se sont révélées globalement plus faibles dans les sirops préparés à partir de jus de grenade (sirops 15 et 16), donc sans ajout d'eau lors de leur fabrication, que dans les sirops préparés de façon industrielle (tableau V). Les sirops contenant des colorants naturels à base de fruits rouges se sont alors classés entre ces deux lots, ce qui s'explique par le fait qu'il s'agit de boissons colorées artificiellement. Ainsi, les teneurs en fer (Fe), en sodium (Na), en calcium (Ca) et en silicium (Si), entrant dans la composition de l'eau, pourraient être également exploitées pour différencier les sirops échantillonnés.

Tableau V

Analyse de certains éléments minéraux permettant de différencier des sirops synthétiques de grenadines et des sirops naturels provenant de jus de grenade.

Numéro du sirop	P	Sr	Fe	Na	Ca	Si	K	Mg	Cu
1	39	1,240	6,5	433	80	0,580	32	15,0	0,490
2	54	1,700	4,0	429	121	0,590	24	18,0	0,380
5	29	1,270	4,1	496	91	0,800	54	28,8	0,380
6	53	0,800	3,2	440	45	0,600	24	10,0	0,380
7	44	0,880	4,2	557	42	0,460	40	8,6	0,210
9	105	0,476	4,6	336	15	0,500	7	8,9	0,320
13	82	0,480	4,6	335	33	0,580	160	15,5	0,210
15	114	0,440	2,4	360	20	0,160	109	27,0	0,550
16	109	0,349	2,8	360	14	0,050	101	27,1	0,490

nd : valeur non déterminée

Les éléments potassium (K), magnésium (Mg) et cuivre (Cu) présentent, par ailleurs, des teneurs relativement plus élevées dans les deux sirops préparés de façon traditionnelle que dans les sirops industriels. Cela pourrait être lié à la richesse naturelle du jus de grenade en ces divers éléments (EL NEMR et al, 1990 ; CHÉRIF, 1997).

En revanche, de nombreux éléments qui ont également été dosés dans les jus échantillonnés au cours de ces analyses chimiques n'ont pas montré de différences significatives permettant de distinguer les divers procédés de fabrication des jus. Il s'agit, en particulier, des éléments aluminium, antimoine, argent, baryum, béryllium, bore, cadmium, chrome, cobalt, étain, germanium, manganèse, mercure, nickel, plomb, thorium, titane, vanadium et zirconium.

## identification de groupes parmi les sirops analysés

Les diverses analyses qui ont été effectuées sur les sirops échantillonnés fabriqués soit de façon traditionnelle, soit selon des procédés industriels ont permis d'identifier trois groupes qui diffèrent par leur composition :

Le premier groupe concerne les sirops constitués de sucre, d'eau et d'arôme et contenant des colorants synthétiques ; il s'agit des échantillons 1, 2, 5, 6 et 7.

La deuxième série inclut les échantillons 9 et 13, de composition particulière :

- le sirop 9 contient de l'eau, du sucre dont du glucose et un fort taux de fructose, de l'acide citrique, des extraits aromatiques de végétaux, des arômes acidifiants (acide citrique) et le colorant E124,
- le sirop 13 est constitué de sucre dont du glucose, d'eau, de jus concentré de fruits rouges (framboise, groseille, cassis, sureau), d'arômes, d'extraits naturels de vanille et de fruits, d'acidifiants (acide citrique) ; il est sans colorant.

Les sirops 15 et 16, qui font partie du troisième lot, sont naturels et préparés de façon traditionnelle à partir de jus de grenade.

## ✦ conclusion

La fabrication traditionnelle des sirops de grenade, dont la consommation est fort ancienne, est maintenant souvent remplacée par des préparations industrielles utilisant une solution concentrée, sucrée et aromatisée, contenant des colorants synthétiques ou des extraits naturels différents de ceux trouvés dans la grenade.

L'étude analytique qui a concerné seize sirops, dont treize de fabrication industrielle, trouvés dans le commerce, et trois préparés de façon traditionnelle en laboratoire, a permis de mettre au point une méthode permettant de déceler le caractère authentique d'un sirop naturel en se basant sur l'analyse des anthocyanes.

La technique de chromatographie HPLC a identifié six constituants colorés, caractéristiques de la grenade : trois monoglucosylés en -3 et trois autres diglucosylés en -3,5 et dérivés de la delphinidine, de la pelargonidine et de la cyanidine.

Le rapport qui traduit la nuance de coloration des sirops a présenté une valeur supérieure à 1 pour les sirops naturels et inférieure à 1 pour les produits synthétiques. Il peut donc être utilisé pour distinguer ces deux types de produits.

Le taux de polyphénols, faible pour les sirops synthétiques et fort pour les produits naturels, s'avère être également un bon indicateur de l'authenticité du sirop de grenade.

Par ailleurs, l'analyse de la composition en éléments minéraux des sirops est aussi susceptible de renseigner sur le caractère naturel d'un sirop et permet même de distinguer un produit synthétique d'une boisson additionnée d'extraits naturels grâce aux éléments phosphore, potassium, cuivre et magnésium qui sont des constituants naturels du jus de grenade.

Les éléments sodium, calcium, fer, silicium, ainsi que d'autres éléments, peuvent enfin conduire à identifier la technique de fabrication des sirops, effectuée soit à partir de jus naturel soit de solution aqueuse de sucre. Dans ce dernier cas, les teneurs des éléments précités se trouvent élevées, surtout si l'eau utilisée présente une certaine dureté.

L'ensemble de ces résultats devrait permettre, à terme, de définir un procédé simple de détection de la qualité « naturelle » d'un sirop et donc d'encourager la fabrication et la commercialisation de produits plus aptes à satisfaire le consommateur.

## références

- Anonyme (1976) *Jus de fruits et de légumes. Détermination de l'indice de formol*. Paris, France, Afnor, norme française V 76-102
- Anonyme (1984) *Jus de fruits et légumes. Détermination conventionnelle de la teneur en anthocyanes. Recherche et identification*. Paris, France, Afnor, norme française V 05-129
- Anonyme (1991) *Le Petit Robert. Dictionnaire de la langue française*. Canada, les dictionnaires Robert, 2550 p
- Chérif JK, Ayed N, Tlili T, Ben Amor T, Nafti A (1992) Teneur des anthocyanes dans les grenades de Tunisie. *Ann de l'Inrat* 65 (1,2), 207-211
- Chérif JK (1997) Les anthocyanes de la grenade, des raisins de cuve et de leur sous-produits : analyse et identification. Tunis, Tunisie, université de Tunis, mémoire de thèse, 120 p
- Ciric D, Karasarli K, Vujicic B (1977) Comparative studies of some pomegranates varieties (*Punica granatum* L). *Hrana Ishrana* 18 (5-6), 233-240
- Du CT, Wang PL, Francis FJ (1975) Anthocyanins of pomegranate *Punica granatum*. *J Food Sci* 40, 417-418
- El Nemr SE, Ismail IA, Ragab M (1990) Chemical composition of juice and seeds of pomegranate fruit. Zagazig, université d'Égypte, Dep of Food Sci, faculté d'agriculture, *Die Nahrung* 34 (7), 601-606
- Elyatem SM, Kader AA (1984) Post-harvest physiology and storage behaviour of pomegranate fruits. *Scientia Horticulturae* 24 (3-4), 287-298
- Gil MI, Chérif J, Ayed N, Artés F, Tomás-Barberán FA (1995) Influence of cultivar, maturity stage and geographical location on the juice pigmentation of Tunisian pomegranates. *Z Lebensm Unters Forsch* 201, 361-364
- Kallel M (1991) Les colorants alimentaires de synthèse. *Microbiologie et hygiène alimentaire*, Tunis 3 (6), 27-31
- Krifa F, Kallel M, Alary J (1987) *Identification des colorants de synthèse dans des produits alimentaires tunisiens par chromatographie sur couche mince*. Lyon, France, Société de pharmacie de Lyon, 27-31
- Tlili T, Nafti A, Baccar M, Ayed N (1993) Fiche comparative de différents types de miels commercialisés en Tunisie. *Ann de l'Inrat* 60 (1-2), 255-267
- Warrak K (1991) Les industries de conserves de fruits et légumes. *Dar El Maarifa* 1-55

## La granadina y los almíbares de granada: método de revelación de la autenticidad de los almíbares naturales.

### RESUMEN

**INTRODUCCIÓN.** La granadina es un almíbar rojizo preparado, en principio, con jugo de granadas. Sin embargo, en el comercio, ahora son raros los almíbares a base de verdadero jugo de granada. Con un afán de rehabilitación de la calidad de este producto, se ha vuelto necesario disponer de técnicas que permitan verificar la autenticidad de los jarabes ofrecidos al consumidor. **MATERIAL Y MÉTODOS.** Se analizaron dieciséis almíbares de diversos orígenes en lo relativo al tipo de sus colorantes, su composición y sus características físicoquímicas. Con ese fin, se compararon ocho almíbares fabricados en Túnez, más otros cinco que este país importa, con tres granadinas elaboradas con el método tradicional y utilizadas como referencia. **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.** Para todos los parámetros estudiados (pH, densidad, acidez libre, índice de refracción, índice de formol, matiz de color, proporción de polifenoles y contenido de ciertos elementos químicos), los valores obtenidos para los tres almíbares de referencia, que son los únicos que contienen los seis antocianos naturales de la granada, son diferentes de los arrojados por los otros almíbares que incluyen ya sea el colorante sintético E124 o colorantes aditivos naturales proviniendo de los frutos rojos. **CONCLUSIÓN.** La presencia de antocianos, la relación que indica el matiz de coloración, la proporción de polifenoles y, por último, el contenido de fósforo y algunos otros elementos minerales permiten definir criterios de diferenciación para revelar la autenticidad de los almíbares de granada.

### PALABRAS CLAVES

Túnez, granada (fruta), jarabe de frutas, calidad.