



Mémoire de Master

Présenté par :

- BELMEHDI Melissa

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Comparaison des propriétés physico-chimiques et biologiques de plusieurs variétés de miels et étude de l'effet de ces propriétés sur la cristallisation.

Soutenu le : 07 / 07 / 2022

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
IMLOUL TAYAKOUT	CHIMIE	Présidente
AIT MERZEG FARID	CRAPC	Examineur
GRABA. BENKHODJA Zahra	CHIMIE	Encadreur
KHERFELLAH Soraya	SNC PREVOLAB	Co-Encadreur

Remerciements

Je remercie Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser cette étude.

*Je tiens à remercier vivement mon enseignante et promotrice ; Dr: **BENKHODJA.GRABA. Zahra**, pour ses précieux conseils, ses encouragements et sa disponibilité pour mener mon travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à tout le personnel de laboratoire et particulièrement M^{me} **Kherfella Soraya** de m'avoir accueilli et aidé, et pour toutes les conditions et matériel mis à ma disposition afin de réaliser ce modeste travail.*

*Mes vifs remerciements vont également aux **membres du jury** pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Un grand merci à mes **enseignants** du Département de chimie pour avoir fortement contribué à enrichir mes connaissances.*

*Enfin mes remerciements s'adressent aussi à ma famille et en particulier **mes chers parents** pour tous les efforts qu'ils ont faits pour que ce travail puisse voir le jour.*

Dédicaces

*Avec l'aide de Dieu le tout puissant, j'ai pu achever ce
modeste travail que je dédie à :*

*Mes chers parents qui m'ont soutenu durant toutes mes
études, qui ont partagé mes joies et mes peines, qui ont fait
de moi ce que je suis aujourd'hui, je leurs serai éternellement
reconnaissante*

*A mes adorables frère et sœur, TAHAR et LETICIA, Pour
notre fraternité qui m'est toujours très chère et qui restera
toujours solide à jamais*

*A tous les gens qui ont cru en moi et qui me donnent le
courage d'avancer, je vous remercie tous, votre soutien me
donne la force de continuer.*

Et tout simplement, à tous les gens qui m'aiment

Et

A vous chers lecteurs

Liste de figures

- Figure 1** : Origine des miels.
- Figure 2** : Diagramme des différentes étapes de la formation du miel.
- Figure 3** : Etapes de récolte du miel
- Figure 4** : Principaux constituants du miel
- Figure 5** : Défauts de cristallisation
- Figure 6** : Aspect des différentes variétés de miels étudiés
- Figure 7** : Oculaire du réfractomètre du miel 11
- Figure 8** : Polarimètre
- Figure 9** : Protocole de dosage des polyphénols
- Figure 10**: protocole de dosage des flavonoïdes
- Figure 11** : Détermination du pouvoir réducteur
- Figure 12** : Vitesse de cristallisation des miels en fonction du rapport Fructose/Glucose
- Figure 13** : Vitesse de cristallisation des miels en fonction du rapport Glucose/Eau
- Figure 14** : pH et Acidité des différents échantillons de miel
- Figure 15** : Pourcentage des sucres présents dans le miel
- Figure 16** : pourcentage des minéraux présents dans le miel
- Figure 17** : Pourcentage des vitamines présentes dans le miel
- Figure 18** : Indices diastasiques et HMF des échantillons de miel analysés
- Figure 19** : Pouvoir rotatoire de quelques miels analysés
- Figure 20** : Teneur en polyphénols et flavonoïdes des échantillons de miel analysés
- Figure 21** : Pourcentage des activités anti-oxydantes des échantillons de miels analysés
- Figure 22** : Influence du temps sur la teneur en eau des miels analysés
- Figure 23** : Influence du temps sur le Brix des miels analysés
- Figure 24** : Influence du temps le pH des miels analysés
- Figure 25** : Influence du temps sur l'HMF des miels analysés
- Figure 26** : Influence du temps sur la densité et l'indice de réfraction des miels analysés
- Figure 27** : Influence du temps sur la teneur en polyphénols des miels analysés
- Figure 28** : Types de cristallisation des miels étudiés en fonction des rapports F/G et G/E.
- Figure 29** : Types de cristallisation des miels étudiés en fonction des rapports F/G et F/E.

Liste des tableaux

Tableau 01 : Présentation des échantillons de miel étudiés.

Tableau 02 : Matériel utilisé.

Tableau 03 : Produits chimiques utilisés.

Tableau 04 : préparation des tubes pour le calibrage de la solution d'amidon.

Tableau 05 : Analyses physiques de différentes variétés du miel.

Tableau 06 : Influence du temps sur l'acidité libre, des lactones et de l'acidité totale des miels analysés.

Tableau 07 : Influence du temps sur les teneur en sucres des miels analysés.

Tableau 08 : Le rapport entre Glucose/Eau et le type de cristallisation de chaque miel étudié.

Tableau 09 : Le rapport entre Fructose/Glucose et le type de cristallisation de chaque miel étudié.

Tableau 10 : Les deux rapports F/G et F/E et le type de cristallisation de chaque miel étudié

Liste des abréviations

ABTS⁺ : Acide 2-2-azinobis-3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique

DPPH : 2,2-diphinol-1-picrylhydrazyl

EAG: Equivalent d'acide gallique

HMF: Hydroxyméthylfulfural

mM : Milli molaire

nm : Nanomètre

pH: Potentiel d'hydrogène

T° : Température

°C : Degré celsius

Ech : Echantillon

g : Gramme.

méq/kg: Milliéquivalent/ kilogramme

mg : Milligramme.

mL : Millilitre.

ms : Milisiemens.

G/E : Glucose/Eau

F/G : Fructose/Glucose

F/E : Fructose/Eau

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction.....1

Partie Théorique

Chapitre I : Généralités sur le miel

I.1. Historique3

I.2. Définition3

I.3. Origine.....4

I.4.Types5

I.5. Bienfaits6

I.5.1. Miel en médecine6

I.5.2.Miel en cosmétique6

I.5.3. Miel en Cuisine6

I.6.Technologie du miel7

I.6.1. Production7

I.6.2. La récolte9

I.6.3.Les principales transformations du miel10

I.7. Composition du miel11

I.7.1.Teneur en eau11

I.7.2. Teneur en glucides11

I.7.3. Les acides organiques12

I.7.4. Les protéines et les acides aminés12

I.7.5. Les sels minéraux12

I.7.6. Les composés phénoliques12

I.7.7.Hydroxyméthylfurfural (HMF)12

I.7.8. Autres composés mineurs13

I.8. Propriétés du miel	14
I.8.1. Propriétés physico-chimiques	14
I.8.1.1. Densité et viscosité	14
I.8.1.2. Humidité et indice de réfraction	14
I.8.1.3. pH et acidité	14
I.8.1.4. Teneur en cendres et conductivité électrique	15
I.8.1.5. Pouvoir rotatoire.....	15
I.8.1.6. Turbidité.....	15
I.8.1.7. Solubilité	15
I.8.1.8. Activité diastasique	16
I.8.2. Propriétés organoleptiques	16
I.8.2.1. Couleur	16
I.8.2.2. Gout, arôme et odeur	16
I.8.2.3. Texture	16
I.8.3. Propriétés biologiques	17
I.8.3.1. Activité anti-oxydante	17
I.8.3.2. Activité antimicrobienne	17

Chapitre II : Cristallisation du miel

II.1. Définition de la cristallisation	18
II.2. Les facteurs qui influencent la cristallisation du miel	18
II.2.1. L'Humidité	18
II.2.2. La Température	19
II.2.3. La Viscosité	19
II.2.4. La composition en sucres	19
II.2.5. La présence d'amorces	20
II.3. Les défauts de la cristallisation du miel	20
II.3.1. La formation de givrage ou marbrures	20
II.3.2. La formation de doubles phases	21
II.3.3. La cristallisation en arborescence.....	21
II.3.4. La cristallisation grossière	21

II.4. Contrôle de la cristallisation	22
II.4.1. La température	22
II.4.2. L'ensemencement	22
II.4.3. Le mouvement (brassage)	22

Partie Expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

I.1. Echantillonnage	24
I.2. Analyses physico-chimiques	27
I.2.1. Humidité et brix	27
I.2.2. pH	27
I.2.3. Conductivité	27
I.2.4. Acidité	27
I.2.5. Détermination de la teneur en cendres	28
I.2.6. Dosage des sucres	30
I.2.7. Hydroxyméthylfurfural (HMF)	33
I.2.8. pouvoir rotatoire	33
I.2.9. Activité diastasique	35
I.3. Analyse biologique	36
I.3.1. Détermination de la teneur en antioxydants.....	36
I.3.2. Détermination de l'activité anti-oxydante.....	37
I.3.2.1. Pouvoir anti-radicalaire	37
I.3.2.2. Pouvoir réducteur	39
I.3.3. Détermination de la teneur en vitamines.....	40
I.3.3.1. La vitamine E	40
I.3.3.2. La vitamine A	40
I.3.3.3. La vitamine C	40
I.4. Etude de la cristallisation	41
I.4.1. Effet de la teneur en sucres.....	41
I.4.1.1. Teneur en glucose	41
I.4.1.2. Teneur en fructose	41
I.4.1.3. Rapport Fructose/Glucose (F/G)	42
I.4.2. Effet de la teneur en eau	42
I.4.2.1. Rapport Glucose/Eau (G/E)	42

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Propriétés physico-chimiques et biologiques de différentes variétés du miel.....	44
II.1.1. propriétés physiques	44
II.1.2 propriétés chimiques.....	45
II.1.2.1. pH et acidité	45
II.1.2.2 Sucres.....	46
II.1.2.3. Les minéraux.....	47
II.1.2.4. Les vitamines.....	48
II.1.2.5. HMF et indice diastasique	49
II.1.2.6. Le pouvoir rotatoire	50
II.1.3. propriétés Biologiques.....	51
II.1.3.1. Antioxydants	51
II.1.3.2. Activité anti-oxydante.....	52
II.2. Influence du temps sur les paramètres physico-chimiques et biologiques des échantillons de miels analysés	53
II.2.1. Paramètres physico-chimiques.....	53
II.2.1.1. Teneur en eau (%).....	53
II.2.1.2. Brix (%).....	54
II.2.1.3. pH	55
II.2.1.4. Acidité.....	56
II.2.1.5. HMF.....	57
II.2.1.6. Les sucres.....	58
II.2.1.7. Densité et indice de réfraction	59
II.2.2. Paramètres biologiques.....	60
II.2.2.1. Polyphénols.....	60
II.3. Etude de la cristallisation du miel.....	61
II.3.1. Teneur en eau.....	61
II.3.2. Teneur en sucres	62
II.3.3. Influence des rapports d'eau et sucres sur le type de cristallisation du miel.....	63
Conclusion	66
Références bibliographiques	
ANNEXES	



Introduction

Le miel est un produit très complexe d'une alchimie qui découle de la transformation du nectar des fleurs ou du miellat par l'abeille *Apis Mellifera* (abeille européenne, mouche de miel). Il est ce que l'Homme n'est jamais parvenu à fabriquer parfaitement lui-même [1]. C'est un aliment de première catégorie, de haute valeur énergétique et présentant certaines propriétés thérapeutiques [2].

Le miel est une solution hautement concentrée en sucres, notamment en glucose et en fructose, il contient de l'eau et renferme aussi une large gamme de composés mineurs (Protéines, enzymes, acides aminés, acides organiques, polyphénols et flavonoïdes....) [3]. Cependant, sa composition varie selon le type de plantes que l'abeille butine. Chaque constituant du miel, a des propriétés nutritionnelles et médicinales uniques, qui agissent en synergie, ce qui permet d'utiliser le miel dans divers domaines [4].

La commission internationale du miel, créée en 1990, introduit la standardisation de certaines méthodes d'analyses du miel (humidité, taux des sucres réducteurs, pH, acidité, conductivité électrique et HMF (hydroxyméthylfurfural), pour éviter la falsification [5].

Au bout d'un certain temps, et selon ses propriétés physico-chimiques, le miel, passe de l'état liquide à l'état cristallin : C'est la cristallisation. Ce phénomène naturel n'altère pas ses propriétés nutritionnelles ou thérapeutiques [6], il est plus ou moins bien contrôlé par quelques pratiques connues des apiculteurs [2].

L'objectif de notre étude est de comparer les caractéristiques physico-chimiques et biologiques de onze (11) variétés de miels de différentes régions d'Algérie frais, ainsi que ceux âgés d'un an et conservés à 25 °C, et l'effet de ces propriétés sur la cristallisation.

Le présent travail comporte deux parties:

La première est consacrée à une synthèse bibliographique scindée en deux chapitres :

- Le premier est consacré aux généralités sur le miel (Définition, origine, types, composition, technologie, les caractéristiques physico-chimiques, biologiques et organoleptiques) ;
- Dans le deuxième chapitre nous nous sommes intéressés au phénomène de cristallisation du miel (Définition, facteurs l'influençant, défauts de la cristallisation et comment les contrôler).

La partie expérimentale a été réalisée au laboratoire de contrôle de qualité et de conformité SNC PREVOLAB, situé à ELkseur et comporte deux chapitres :

Dans le premier, nous présenterons le matériel et les méthodes de caractérisation des différents types de miels.

Les résultats obtenus à l'issue de cette étude et leurs discussions seront présentés dans le deuxième chapitre.

Nous terminerons par une conclusion générale qui regroupe l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude.



Partie Théorique

Chapitre I
Généralités sur le miel

Ce chapitre est consacré aux généralités sur le miel (Origine, types, composition, les caractéristiques physico-chimiques, biologiques et organoleptiques).

I.1. Historique

Le mot « miel », apparu au XI^{ème} siècle, a pour origine le terme latin « mel » et l'abeille est apparue sur Terre il y a environ 80 millions d'années [7]. Cependant, la consommation de cet aliment par l'être humain est plus ancienne encore et tout porte à croire que nos ancêtres s'en nourrissaient avant même l'invention des ruches [8]. Ils le récoltaient notamment sur les troncs d'arbres, dans de petites fosses dans le sol ou sous les roches [7].

Tous les peuples de l'Antiquité connaissaient le miel, ils l'appréciaient et l'utilisaient, considérant que c'était un bienfait des dieux [9], d'ailleurs la Bible et le Coran mentionnent ses usages thérapeutiques. Son utilisation est toujours d'importance et ses préparations n'ont jamais subi de changements au cours des siècles [10].

En Egypte, l'abeille était exploitée dès 2400 ans avant J-C. Le Livre de préparation de médicaments pour toutes les parties du corps humain, a permis de découvrir des préparations à base de miel permettant de guérir toutes les blessures et maladies [9].

Au XX^{ème} siècle, les Russes utilisaient le miel durant la 1^{ère} guerre mondiale pour la Prévention des infections et pour accélérer la cicatrisation [10].

Dans certaines cultures, le miel était considéré comme un médicament aux nombreuses propriétés. Il est non seulement utilisé en thérapeutique et cosmétique mais il faisait partie de leur alimentation et utilisé également pour la conservation des aliments [8].

Le miel était cependant souvent utilisé, et même préféré au sucre [9]. Il est longtemps resté une des principales sources de glucides alimentaires jusqu'à ce que l'industrie du sucre prenne son essor en Europe au début des années 1800 avec la betterave [10].

Avec l'invention du microscope au XVII^{ème} siècle, les scientifiques ont pu s'intéresser à ce phénomène naturel et l'homme a fini par en maîtriser la production à partir du XIX^{ème} siècle avec la domestication des abeilles [7].

I.2. Définition

Selon la signification, le miel est issu du latin *mel*, *mellis* qui signifie « douceur » et « charme » apparenté au grec *meli*. Le miel est ainsi étroitement lié à la notion de douceur, autant dans la littérature que dans l'esprit du consommateur [11].

Et plus précisément, le miel est la denrée produite par les abeilles mellifiques à partir du nectar des fleurs ou de certaines sécrétions provenant de parties vivantes de plantes ou se trouvant sur

elles, qu'elles butinent, transforment, combinent avec des matières spécifiques propres, emmagasinent et laissent murir dans les rayons de la ruche. Cette denrée peut être fluide, épaisse ou cristallisée [12].

I.3. Origine

L'extraordinaire variété des miels d'un territoire dépend de la diversité des paysages qui le composent [13]. Le miel vient des plantes par l'intermédiaire des abeilles à partir du nectar recueilli dans la fleur, ou du miellat recueilli sur les plantes. Donc d'après leur origine botanique, les miels sont fabriqués à partir de deux façons [14] :

I.3.1. Le nectar des fleurs

Il provient des fines gouttelettes sucrées exsudées par les nectaires des fleurs. Butinées et travaillées par les abeilles, elles se transformeront en miel [13]. Pour recueillir un litre de nectar, on estime qu'il faut entre 20000 et 100000 voyages des abeilles [15,16].

Le nectar est composé de trois sucres principaux (le saccharose, le glucose et le fructose), d'acides organiques, de protéines dont des enzymes, des acides aminés, des substances aromatiques et des composés inorganiques. Tous ces éléments vont donner au miel sa couleur et ses arômes [3].

I.3.2. Le miellat

Il provient de l'exsudation déposée en pellicules gluantes sur les végétaux par certains pucerons qui se sont nourris des éléments azotés de la sève, récoltés par les abeilles et se transforment en miel [13]. Le miellat produit un miel plutôt sombre et moins humide que le miel de nectar [17]. Les miels de miellat sont caractérisés par une forte saveur, une couleur très foncée et une cristallisation lente [18]. Il est constitué d'azote, de minéraux, d'acides organiques, de glucose et de fructose ainsi que d'autres sucres tels que la mélézitose, le raffinose et l'isomaltose [19]. La figure 1 représente l'origine des miels [20].

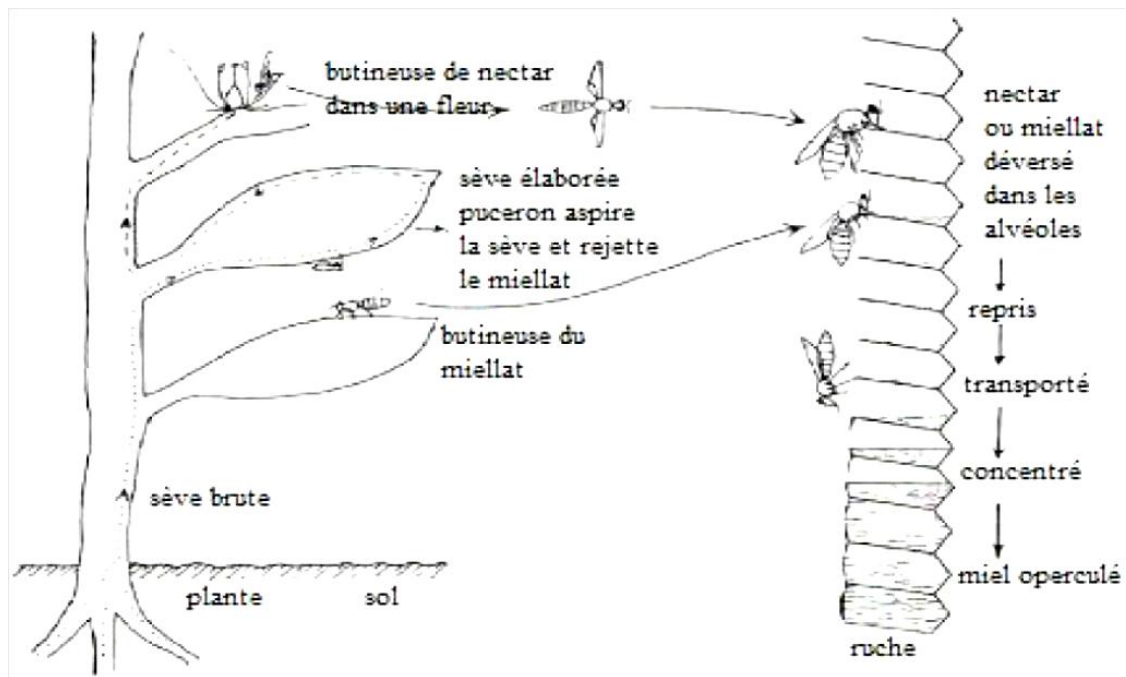


Figure 1: Origine des miels.

I.4. Types

Il existe plusieurs variétés de miels, correspondant aux fleurs et aux plantes butinées par les abeilles, ainsi qu'à la source récoltée (nectar ou miellat). Si le miel provient principalement d'une fleur, il est mono floral. Généralement, le miel provient souvent de plusieurs plantes (nectar ou miellat), il est dit multi-floral [21].

I.4.1. Miels mono-floraux

Un miel dit mono-floral est issu d'un nectar, ou d'un miellat, collecté par les abeilles sur un végétal unique et particulièrement attractif pour ces insectes [16]. Si de très nombreux végétaux possèdent des qualités mellifères, un nombre limité d'entre eux permet une production mono-florale caractéristique [13].

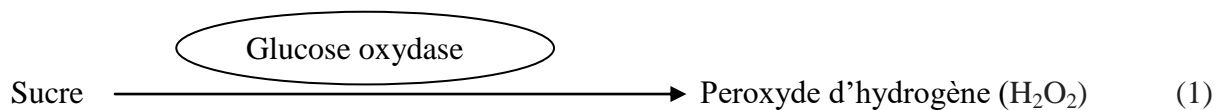
I.4.2. Miels multi-floraux

Les miels multi-floraux, ou miels toutes fleurs, sont souvent classés suivant les lieux de récolte (miel de montagne, de forêt, etc.), ou encore suivant les saisons (miel de printemps ou d'été) [15].

I.5. Bienfaits

I.5.1. Miel en médecine

Le miel contient une petite quantité d'acide formique et d'inhibines, des antibiotiques naturels qui empêchent le développement des bactéries, contribuant à soulager les gorges irritées et les bronches. Le miel entraîne, lors de l'ingestion, une augmentation de salive et de mucus, ce qui adoucit la gorge. C'est le glucose oxydase, qui permet de transformer de petites quantités de sucre en peroxyde d'hydrogène, plus connu sous le nom d'eau oxygénée selon la réaction (1). C'est ce qui explique son efficacité pour soulager les maux de gorge et la toux [22].



I.5.2. Miel en cosmétique

Le miel peut être utilisé de façon générique ou comme un ingrédient cosmétique actif véritable. Il a été utilisé pour ses propriétés nourrissantes, légèrement astringentes et éclaircissantes, pour traiter l'acné. Un de ses sucres, le mélibiose, a été utilisé largement de par ses propriétés hydrophiles dans des crèmes hydratantes. Le miel est aussi proposé pour atténuer l'apparition des rides [23].

La richesse en sucre du miel facilite la fixation des molécules d'eau qui protègent la peau de la déshydratation et l'aident à conserver sa souplesse et sa douceur. Plusieurs produits cosmétiques sont fabriqués à base du miel, on peut citer : les savons, les gels, les crèmes hydratantes, les masques, les exfoliants, les bains moussants ... etc [22].

I.5.3. Miel en Cuisine

Ajouter le miel à nos menus, est une façon de sucrer nos plats avec un produit 100 % naturel. Du point de vue nutritionnel, le principal avantage du miel sur le sucre blanc est que son pouvoir sucrant deux fois plus élevé, fait qu'on le consomme en petites quantités [22].

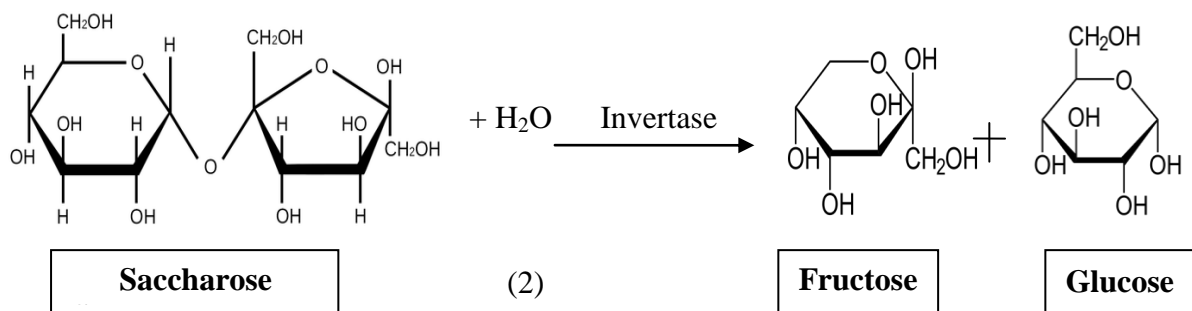
Les sucres sont très importants dans la mesure où ils fournissent l'énergie nécessaire aux mouvements et activités quotidiennes, ils contribuent à maintenir la température corporelle à 37° C [24]. Le miel réagit de manière différente par rapport au sucre ce qui donne du moelleux à nos préparations. Une autre grande qualité qui, d'ailleurs, va de pair avec le moelleux c'est que le miel retient l'eau, l'humidité et le glucose ce qui aide à la stabilisation des crèmes glacées, des sorbets et permet une meilleure conservation [25].

Cependant, malgré tous les avantages d'utilisation, le miel signifie aussi beaucoup de calories, et la consommation excessive de cette denrée provoque un gain en poids et le risque des maladies chroniques comme les maladies cardiaques et le diabète. La forte teneur en glucides contenus dans le miel fait qu'il peut causer des caries dentaires, tout comme le sucre. Il peut aussi provoquer l'érosion de l'émail, ce qui augmente la sensibilité des dents [22].

I.6. Technologie du miel

I.6.1. Production

Les abeilles ouvrières recueillent le nectar et l'emmagasinent dans une poche spéciale appelée la poche mellifère (jabot), pour le transporter de la fleur à la ruche [24]. Une enzyme, l'invertase, est sécrétée dans le jabot de l'abeille et s'ajoute au nectar, ce qui permet d'hydrolyser le saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en glucose ($C_6H_{12}O_6$) et en fructose ($C_6H_{12}O_6$) selon la réaction chimique présentée dans la réaction (2) suivante [26] :



En même temps, de nouveaux sucres de masse molaire élevée se forment, à savoir le raffinose et le mélizitose [27]. Une fois arrivée à la ruche, la butineuse transmet le nectar ingéré aux ouvrières, qui le régurgitent encore puis le passent à d'autres abeilles et ainsi de suite (phénomène de trophallaxie).

La teneur en eau du liquide sucré s'abaisse progressivement jusqu'à atteindre environ 18 % et s'enrichit en même temps en sucres gastriques et en substances salivaires.

Il est ensuite déposé dans des alvéoles qui seront operculées par une couche de cire afin d'assurer sa conservation [3,28].

La quantité de miel emmagasinée dans la ruche est largement supérieure aux besoins immédiats de la colonie, l'abeille possédant un fort instinct de stockage [29]. Sur la figure 2, sont représentées les différentes étapes de formation du miel [30].

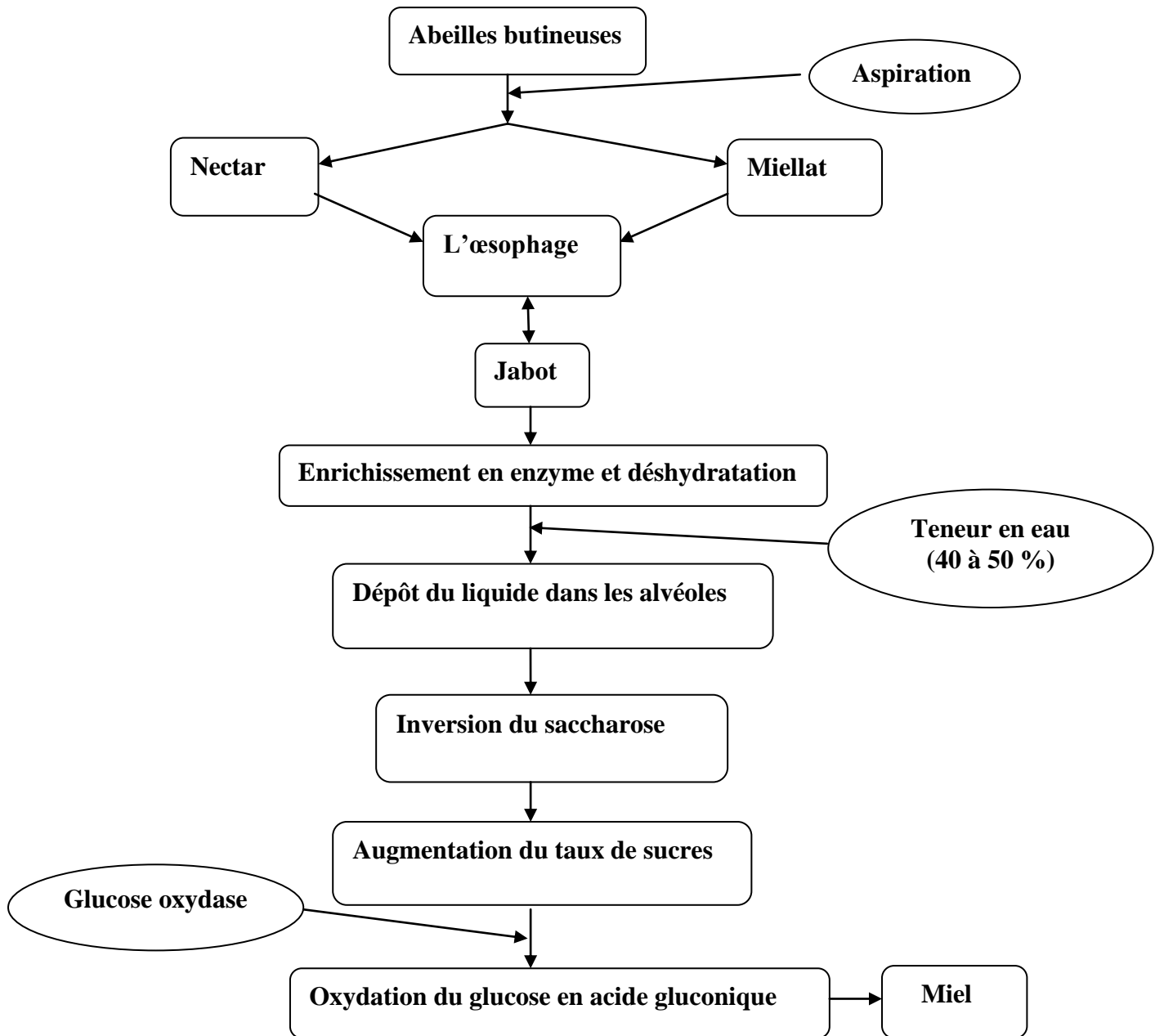


Figure 2 : Diagramme des différentes étapes de la formation du miel.

I.6.2. La récolte

Le miel récolté chaque année est le fruit du travail de plusieurs abeilles, mais ces dernières en surnombre doivent trouver leur place dans la ruche. La pose de hausses augmente le volume de la ruche, répondant du même coup à ce besoin et limitant le risque d'essaimage [31]. Récolter un miel demande un matériel parfaitement entretenu [32]. Les étapes de la récolte sont représentées dans la figure 3 :

I.6.2.1. Extraction des rayons à miel de la hausse (a)

Avant d'extraire les cadres de la hausse, l'apiculteur devra prendre toutes les précautions nécessaires pour déplacer les éléments de la colonie, on cite l'enfumage. Après ce dernier, il retirera la toiture et la remplacera par un voile pour éviter le pillage des abeilles. Pour entamer l'extraction, les cellules de rayon de la hausse doit être au moins 75% d'entre elle sont operculées [33].

I.6.2.2. Désoperculation (b)

L'apiculteur enlève les opercules de cire à l'aide d'un couteau à désoperculer (style machette) pour ouvrir les rayons et pour que le miel puisse se libérer [33].

I.6.2.3. Extraction du miel (c)

Les cadres ouverts (désoperculés) sont placés dans l'extracteur, on ferme le couvercle et on tourne la manivelle et le miel jaillit des rayons. Ne reste plus qu'à ouvrir le robinet et à le recueillir [32]. Dans les extracteurs les plus modernes, les rayons des deux faces peuvent être vidés simultanément et le miel précipite sur le fond du récipient [33].

I.6.2.4. Filtrage et maturation (d)

Le miel juste extrait contient plein de résidus variés : Cire, propolis, morceaux d'abeilles, pollen...etc. Pour les éliminer, deux opérations sont nécessaires : filtrer et décanté [32].

➤ La Filtration

Le miel est recueilli sur un filtre, ce dernier retient les débris de la cire. Entraîné lors de l'extraction,

il va être reçu dans un bac avant d'atteindre, après une deuxième filtration, le maturateur qui est un simple récipient de décantation [33].

➤ La Maturation

Le principe de cette opération est que le miel reste dans le maturateur jusqu'à ce que toutes les particules de cire et les bulles d'air qu'il contient remontent à la surface [33].

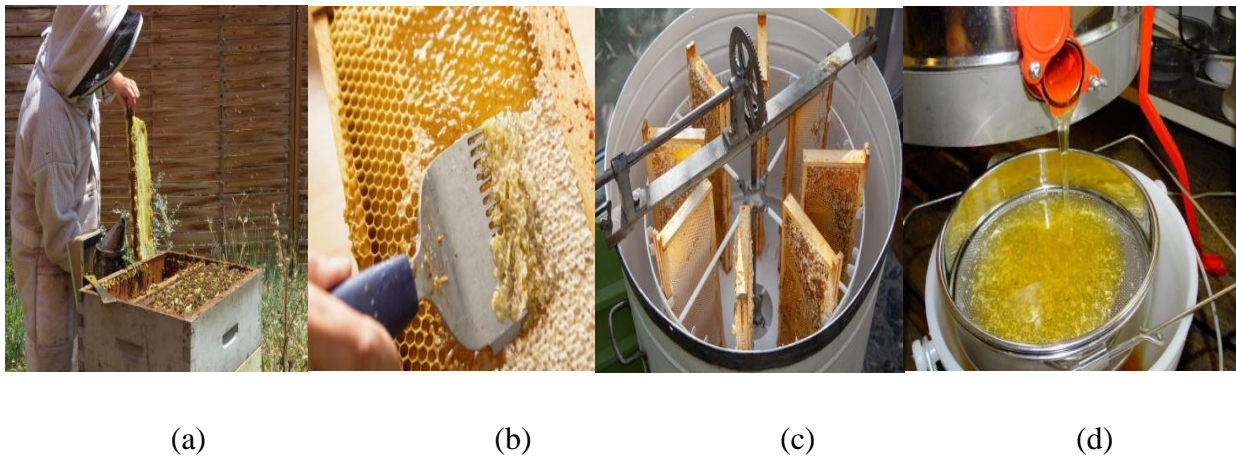


Figure 3 : Etapes de récolte du miel.

I.6.3. Les principales transformations du miel

I.6.3.1. La cristallisation

La cristallisation du miel est un processus naturel, sa vitesse dépend surtout de sa teneur en glucose [19]. C'est un processus naturel et inévitable qui modifie l'état du miel, sans altérer sa qualité [34].

I.6.3.2. La fermentation

Tous les miels naturels contiennent des levures, champignons microscopiques responsables de fermentations. Ils proviennent du nectar, mais également de pollutions accidentelles dues aux abeilles ou intervenant après la récolte [35]. Le miel qui fermente dégage des bulles de gaz carbonique, sa surface se soulève, son goût change, et il n'est plus commercialisable [36].

I.7. Composition du miel

Le miel est un produit très complexe dont la fabrication se fait en plusieurs étapes qui influent sur sa composition chimique finale [37]. En effet, elle est influencée par l'origine botanique des plantes butinées ou des miellats ingérés par les abeilles, la nature du sol sur lequel poussent ces plantes, les conditions météorologiques, ainsi que la race des abeilles [38], donc il n'existe pas un miel mais plusieurs variétés, et la figure 4 représente les principaux constituant du miel [39].

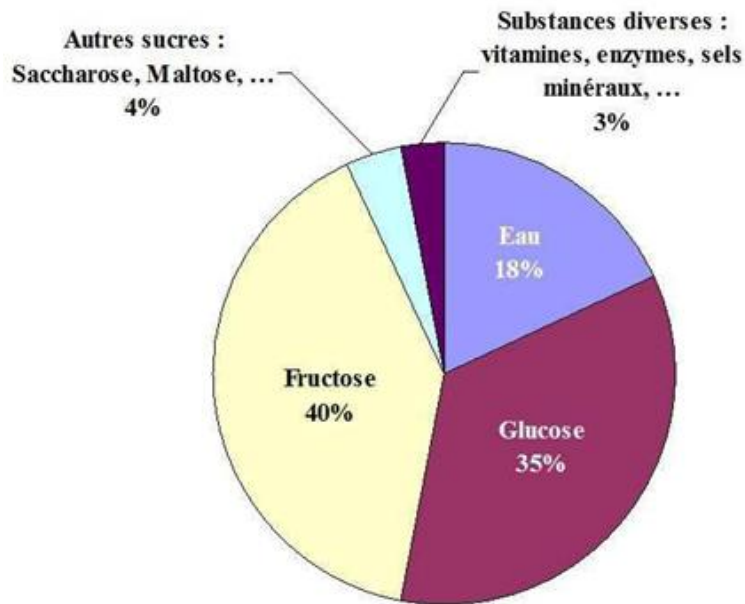


Figure 4 : Principaux constituants du miel.

I.7.1. Teneur en eau

La teneur en eau est l'une des caractéristiques les plus importantes des miels. Elle conditionne la conservation du produit, son poids spécifique et dans une certaine mesure sa cristallisation et sa saveur [19,18]. Elle varie de 17 à 19% [40], elle dépend de la source du miel, des conditions climatiques et d'autres facteurs (le degré de maturation). Si cette dernière est supérieure à 20%, le miel risque la fermentation [41].

I.7.2. Teneur en glucides

Leur teneur, varie de 78 à 80%. Les principaux glucides constitutifs du miel sont le fructose et le glucose avec une prédominance de fructose, et une petite quantité d'oligosaccharides, disaccharides et tri saccharides [42]. La composition en glucides dépend principalement de l'origine botanique du miel, de l'origine géographique, et elle est affectée par le climat, la transformation et le stockage [43,44].

I.7.3. Les acides organiques

Tous les miels ont une légère acidité, environ 0,57 % d'acides organiques [45] et la plupart d'entre eux sont ajoutés par les abeilles [46]. L'acide principal est l'acide gluconique. L'acide citrique est également présent dans le miel, et les concentrations de ces deux substances sont utilisées comme paramètre fiable pour différencier le miel du miellat [47].

I.7.4. Les protéines et les acides aminés

Les protéines et les acides aminés sont présents en faible quantité dans le miel (0,26 %) [48]. L'acide aminé le plus abondant dans le miel et le pollen est la proline. Cette dernière provient principalement des sécrétions salivaires des abeilles et représente un total de 50 à 85% d'acides aminés [49].

I.7.5. Les sels minéraux

La teneur en minéraux dans le miel varie de 0,04% dans les miels légers à 0,2% dans les miels sombres [48]. Certaines études classent botaniquement les miels selon l'estimation de leur teneur en minéraux. Les méthodes radiométriques les plus modernes permettent de déterminer les différents éléments dans le miel (Na, Ca, Mg, P, S, K...). Le potassium étant l'élément le plus abondant environ 80% de la matière minérale [16].

I.7.6. Les composés phénoliques

Ce sont des métabolites secondaires des plantes, dont les principales sources sont les sécrétions végétales (Propolis, nectar et pollen) [19]. Ils peuvent être divisés en acides phénoliques et flavonoïdes qui sont responsables de l'activité anti-oxydante du miel [50]. En plus des composés phénoliques, le miel contient aussi des caroténoïdes qui sont responsables en partie de la couleur et de l'activité anti-oxydante [51].

I.7.7. Hydroxyméthylfurfural (HMF)

L'HMF, est un paramètre de fraîcheur d'échantillons de miel, il est absent ou sous forme de traces dans les miels frais et tend à augmenter au cours des traitements. Les facteurs qui influencent la teneur en HMF sont : La température, le temps de chauffage, les conditions de stockage, le pH et la source florale [52]. L'analyse de la quantité de cette substance est considérée comme une excellente méthode pour apprécier la qualité d'un miel, son vieillissement et son chauffage [53]. Sa teneur ne doit pas dépasser 40 mg/ kg, et un miel de bonne qualité ne devrait pas avoir un taux d'HMF supérieur à 25 mg/ kg [54].

I.7.8. Autres composés mineurs

Le miel contient également divers autres composés qui sont très importants pour la santé de l'être humain, mais sont présents sous forme de traces tels que :

➤ **Les vitamines**

Les vitamines présentes dans le miel comprennent la vitamine B (B1, B2, B3, B5, B6, B8 ou H et B9), les vitamines C et E [55].

➤ **Les enzymes**

Les principales enzymes du miel sont : Les α et β amylases et la saccharase. Elles ont deux origines: végétale et animale. Elles sont détruites par la chaleur, et leur présence ou leur absence peut servir d'indication de sur chauffage du miel [56]. Les enzymes les plus importantes sont les invertases car elles sont responsables de la conversion du nectar et du miellat en miel.

➤ **Les composés aromatiques**

L'arôme est un facteur de qualité très important dans les produits alimentaires, particulièrement dans le miel d'abeille. Il dépend de la composition de la fraction volatile, sous influence de la composition de nectar et de l'origine florale. Le miel mono-floral est de haute valeur nutritionnelle [57].

➤ **Substances antibactériennes**

L'effet antibactérien du miel est dû à la haute teneur en sucre et à la présence de substances antibactériennes spécifiques telle que l'inhibine [38].

I.8. Propriétés du miel

I.8.1. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du miel sont très importantes en effet, elles nous renseignent sur sa qualité ainsi que sur les conditions optimales de sa conservation.

I.8.1.1. Densité et viscosité

La densité du miel varie approximativement de 1,39 à 1,44 à 20 °C [16]. C'est une donnée très utile pouvant être utilisée pour mesurer la teneur en eau du miel [29]. Plus un miel est riche en eau, moins il est dense [35].

La viscosité du miel dépend de trois facteurs : Sa teneur en eau, sa composition chimique et sa température. Elle diminue quand la température s'élève à 30°C (point d'inflexion vers 35°C) [35].

I.8.1.2. Humidité et indice de réfraction

La teneur en humidité est l'une des caractéristiques les plus importantes, influençant les propriétés physiques du miel telles que la viscosité et la cristallisation, ainsi que d'autres paramètres: Couleur, saveur, goût, gravité spécifique, solubilité et conservation [58]. Elle conditionne sa conservation : plus elle est élevée, plus le miel risque de se fermenter [59].

L'indice de réfraction est une propriété optique qui caractérise toute substance transparente [16]. Il permet de calculer une variable très importante, la teneur en eau. Il est inversement proportionnel à l'humidité. Il oscille entre 1,47 et 1,50 à une température de 20 °C. La teneur en eau d'un miel provient essentiellement de l'humidité du nectar mais elle peut être aussi influencée par de nombreux autres facteurs parmi lesquels: les conditions climatiques lors de la récolte et les conditions de stockage [60,61].

La table de CHATAWAYA (annexe I) permet de nous donner directement la correspondance entre l'indice de réfraction et la teneur en eau.

I.8.1.3. Le pH et l'acidité

Le pH ou potentiel à Hydrogène, détermine dans une solution la concentration des ions dissociés H_3O^+ . Les phénomènes de dégradation spontanée du miel lors de son vieillissement naturel ou d'un chauffage, sont largement dépendants de cette caractéristique [62]. Tous les miels sont acides. En effet, leur pH varie entre 3,2 et 5,5. Les miels de nectar ont un pH compris entre 3,3 et 4,0, tandis que les miels de miellat ont un pH un peu plus élevé (de 4,5 à 5,5) [63,64]. Cette acidité est due principalement à la teneur du miel en acide gluconique [65]. Cependant, la présence de différents acides organiques, l'origine géographique et la saison des récoltes peuvent affecter l'acidité des miels [66].

I.8.1.4. Teneur en cendres et conductivité électrique

La teneur en cendres est une mesure de la quantité de matières minérales contenues dans le miel.

La conductivité électrique du miel est liée à la teneur en cendres et à l'acidité, elle affirme la présence d'ions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ...), acides organiques et protéines [44,67]. Elle représente la capacité d'un corps à permettre le passage du courant électrique. Elle est exprimée en Siemens par centimètre (S/cm). Selon leur origine florale, les miels ont une conductivité variable [39]. C'est un paramètre efficace pour la distinction entre les miels floraux et les miels de miellats [68]. D'une manière générale, les miels de miellat conduisent beaucoup mieux le courant électrique que les miels de fleurs [39].

I.8.1.5. Le pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire est l'un des paramètres qui permet la distinction entre les miels en se basant sur la caractéristique optique des sucres de dévier le plan de la lumière polarisée. La majorité des miels font tourner à gauche la lumière polarisée, mais il existe des miels dextrogyres qui font tourner le plan de polarisation à droite [19].

I.8.1.6. La turbidité

La turbidité c'est la réduction de la transparence d'un liquide due aux matières non dissoutes (en suspension). Elle dépend donc de la concentration en MES (matières en suspension) de l'échantillon et des caractéristiques optiques et géométriques des particules [69,70].

Lorsque les miels sont sous forme liquide, ils sont généralement très transparents. Ils contiennent cependant des éléments en suspension qui leur confèrent une certaine turbidité (levures, poussières, grains de pollen, colloïdes, etc.) [39].

I.8.1.7. La solubilité

Le miel est soluble dans l'eau et l'alcool dilué, mais insoluble dans l'alcool fort, l'éther, le chloroforme et le benzène [71].

I.8.1.8. Activité diastasique

L'activité diastasique (amylase) est susceptible d'apporter de précieux renseignements sur l'état de fraîcheur d'un miel ou sur la dégradation éventuellement subie lors d'un excès de chauffage par exemple [72]. Elle dépend de l'origine florale du miel et du traitement que ce dernier subit. Un chauffage du miel détruit ces enzymes [73].

I.8.2. Propriétés organoleptiques

Décrire l'odeur, le goût et l'arôme d'un miel reste un exercice difficile et pourtant ces propriétés nous aident à l'identifier.

I.8.2.1. La couleur

La couleur du miel est l'un des paramètres qui varie le plus. Elle est principalement déterminée par son origine botanique. Cela dépend aussi de sa teneur en cendres, la température à laquelle le miel reste dans la ruche et le temps de stockage [74].

Il existe des miels limpides comme de l'eau, des miels jaunes, ambrés, verdâtres, rougeâtres, et certains presque noirs. À l'exception du violet et du bleu, la couleur des miels varie à l'infini. Les pigments colorent et aromatisent les miels. Cette diversité en couleur est à l'origine de différents composants du miel, notamment les minéraux. Plus le miel est clair, moins il est riche en minéraux et inversement [75]. Ce sont principalement des caroténoïdes, des xanthophylles et des flavonoïdes [3].

I.8.2.2. Goût, arôme et odeur

Le miel peut présenter une grande variété de saveurs et d'arômes, cela dépend des plantes où les abeilles ont récolté le nectar. Généralement les miels foncés ont un goût plus prononcé et une forte teneur en minéraux par contre les miels clairs ont une saveur très délicate [76]. Les odeurs varient considérablement mais s'évaporent rapidement. Elles sont végétales, florales ou fruitées, puissantes ou non, fines ou lourdes. Une odeur de fumée ou de fermentation dans le miel est un défaut [77].

I.8.2.3. Texture

Le miel peut se présenter sous de nombreux aspects : Cristallisé finement ou grossièrement, dur ou souple, pâteux ou liquide [3].

I.8.3. Propriétés biologiques

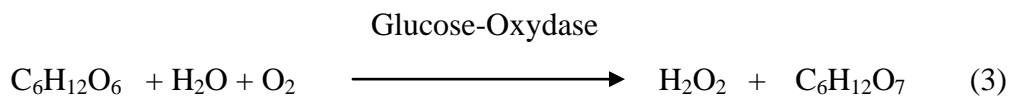
Les vertus thérapeutiques du miel sont attribuées à son activité anti-oxydante et antibactérienne. En effet, il est utilisé pour le traitement des brûlures, des désordres gastro-intestinaux, de l'asthme et des ulcères de peau [78,79].

I.8.3.1. Activité anti-oxydante

L'antioxydant est une substance qui peut inhiber l'oxydation d'autres molécules et le miel est utilisé comme source naturelle d'antioxydants qui sont efficaces pour la réduction des maladies. Les miels foncés et ceux ayant une forte teneur en eau ont une capacité anti-oxydante plus grande que celle des autres miels. De plus, l'activité anti-oxydante est très variable d'un miel à un autre et elle dépend essentiellement de son origine botanique [80]. Le miel a une importante activité anti-oxydante, incluant le glucose oxydase, la catalase, l'acide ascorbique, les acides organiques, les acides aminés, les protéines, et les carotènes [10], mais en général dans le miel ce sont les composés phénoliques et les flavonoïdes qui majorent [81-83].

I.8.3.2. Activité antimicrobienne

Les miels inhibent la croissance des micro-organismes et des champignons [84], ils ont un pouvoir antimicrobien [1,85]. L'eau oxygénée (H_2O_2), appelée aussi peroxyde d'hydrogène, est considérée comme la principale inhibine contenue dans le miel. L'eau oxygénée et l'acide gluconique ($C_6H_{12}O_7$) résultent de l'oxydation de l'eau et du glucose ($C_6H_{12}O_6$) selon la réaction (3), laquelle est provoquée par une enzyme secrétée par la glande nourricière de l'abeille qui est la glucose-oxydase [86].



De plus, le pH acide du miel situé entre 3,2 et 5,5 lui confère une acidité assez élevée capable de provoquer l'inhibition de plusieurs types de bactéries [87].

Chapitre II
Cristallisation du miel

Le miel est un produit qui subit au cours du temps un certain nombre de modifications aboutissant à la perte de certaines de ses qualités et le changement de son aspect en particulier la cristallisation. La plupart des miels cristallisent naturellement lorsqu'ils sont murs, mais cette cristallisation est loin d'être toujours satisfaisante [88].

II.1. Définition de la cristallisation

C'est un phénomène par lequel les parties d'une substance qui étaient à l'état liquide se rapprochent les unes des autres pour former un corps solide.

Le miel fraîchement récolté et non traité demeure généralement liquide pendant un temps assez court lors de sa commercialisation, il se solidifie ensuite. Les phénomènes complexes de «cristallisation du miel » sont plus ou moins bien contrôlés par quelques pratiques connues des apiculteurs [2]. En réalité, la cristallisation du miel ne se fait jamais à 100 %. Elle peut se représenter comme un réseau de cristaux entouré d'un sirop. Plus le réseau cristallin est dense, plus la consistance du miel est ferme [89-91].

II.2. Les facteurs qui influencent la cristallisation du miel

Depuis plus de cinquante ans, les chercheurs qui s'intéressent au miel, ont essayé de prédire leur tendance à cristalliser d'après leur composition chimique. En effet, en dehors de tout traitement technologique, certains miels, tel le miel de colza, cristallisent en peu de jours. D'autres cristallisent au bout de quelques mois. D'autres encore, comme les miels de sauge ou d'acacia ne cristallisent jamais, même après plusieurs années de conservation [91], cela est due à la teneur en sucres; la quantité de glucose qui majore joue le rôle le plus important dans ce phénomène puisqu'il est moins soluble dans l'eau que le fructose [92].

II.2.1. L'Humidité

Le miel absorbe facilement l'humidité de l'air ambiant, c'est pourquoi il doit être entreposé dans des locaux secs et dans des récipients hermétiquement fermés [65].

Les miels avec une teneur en eau de 15 à 18%, ont une bonne cristallisation et ceux dont la teneur est inférieure se cristallisent plus lentement. Les miels les plus tartinables, ont une teneur en eau de 17 à 18% mais ceux dont la teneur est supérieure à 18% restent mous [93]. Plus la teneur en eau d'un miel est élevée, plus la solution des sucres sera diluée [73].

Certains chercheurs ont conclu que seul le rapport glucose /eau peut être utilisé efficacement pour prédire la tendance des miels à cristalliser [64,94]. L'activité de l'eau dans un miel varie donc en sens inverse de son hygroscopicité [91].

II.2.2. La Température

La température joue un rôle important dans la vitesse de développement des cristaux, avec un optimum connu autour de 14°C. A une température inférieure, le miel devient plus visqueux, ce qui empêche l'établissement d'un réseau cristallin [94], et il forme de fins cristaux mais à une température supérieure à 25°C, la cristallisation est lente et le miel se fige en cristaux grossiers [93].

La solubilité des sucres augmente lorsque la température croît. Le miel à l'extraction est généralement liquide. Lorsque la température diminue, la limite de solubilisation est dépassée et le miel va former facilement des cristaux [89-91]. Dans la ruche, le miel est stocké à une température proche de 34°C. Il est donc toujours liquide. Une fois récolté, il est stocké à température ambiante, beaucoup plus basse, ce qui diminue la solubilité des sucres et enclenche le phénomène de cristallisation [64].

II.2.3. La Viscosité

Le miel a une viscosité très élevée à basse température. Elle décroît rapidement lorsque la température augmente [16]. Une température de 35°C paraît très suffisante pour assurer à un miel normal la fluidité dont il a besoin pour circuler dans les divers appareils de la miellerie [95]. Cependant, cette dernière aura une grande implication sur les différentes phases de la formation des cristaux (diffusion ou pré-cristallisation, la formation des cristaux et la phase de croissance) et pour cela, si la concentration en molécules de sucre dans le miel est importante et qu'elles sont bien réparties, les possibilités de rencontre entre elles et la formation d'agrégats et de cristaux primaires sont très élevées. Dans ce cas, on obtient un miel à cristallisation fine et régulière, inversement, si la concentration en molécules de sucres est faible, on obtient une cristallisation granuleuse [89-91].

II.2.4. La composition en sucres

Les deux principaux sucres présents dans le miel sont le fructose et le glucose. Un miel riche en fructose cristallisera lentement. A l'opposé, un miel riche en glucose cristallisera très rapidement [89-91], avec plus de 28% de glucose environ [93]. Le rapport de ces deux sucres va donc influencer la vitesse de cristallisation [89-91].

Un faible rapport fructose sur glucose (F/G) et un fort rapport glucose sur eau (G/E) favorisent l'apparition et la multiplication des granulations. La richesse en glucose (G/E supérieur à 2) est le meilleur indice de l'aptitude à une solidification rapide. Il y'a peu d'exceptions à cette règle usuelle, sans qu'il soit possible de préciser si cette évolution, spontanée et naturelle, conduit à des produits de texture agréable [2].

II.2.5. La présence d'amorces

Diverses amorces (Cristaux primaires, grains de pollens, poussières, etc.) participent à la cristallisation du miel [96]. Ce sont des centres de cristallisation qui agissent autour de l'agglutination des molécules de sucre [97,98]. Elles influent sur la nature de la cristallisation (grains fins ou grossiers) ainsi que sur la vitesse de la cristallisation (plus rapide en leur présence) [99]. La primo cristallisation d'un miel s'établit en général autour de cristaux primaires de sucres déjà présents dans le miel, ceux-ci servent de modèles, la cristallisation est lente au départ et elle s'auto-accélère au fur et à mesure que se développent de nouveaux cristaux [64].

II.3. Les défauts de la cristallisation du miel

II.3.1. La formation de givrage ou marbrures

La présence de marbrures qui se forment à la surface de certains pots et/ou le long des parois n'est pas liée à l'introduction d'air mais provient d'un choc thermique lors du stockage des pots cristallisés [89-91], provoqué par des infiltrations d'air entre les cristaux. Le givrage apparaît en particulier dans les miels au contenu hydrique peu élevé [93].

- Le miel soumis à de basses températures, se contracte plus rapidement que le verre dans lequel il est placé ;
- Dans le miel liquide ou mou, on verra apparaître un léger affaissement de la surface ;
- Dans le miel ferme, la masse cristallisée ne bouge presque pas, mais le sirop peut descendre d'un rien, en laissant apparaître la structure cristalline du glucose qui forme des nuages blanchâtres à la surface du produit [100]. On peut éviter ce phénomène par le contrôle de la cristallisation et un entreposage à 14°C [93].

II.3.2. La formation de doubles phases

La séparation de phases d'un miel le rend malheureusement souvent inconsommable [101].

Une trop forte teneur en eau ou un rapport fructose/glucose inadéquat (légèrement inférieur à 1,45) amène presque toujours le miel en cours de cristallisation à se séparer en deux couches : une couche liquide vers le haut (essentiellement composée de fructose) et une couche cristallisée grossièrement vers le bas (essentiellement composée de glucose) [89-91], et les levures peuvent se multiplier et provoquer la fermentation de ce miel [93].

II.3.3. La cristallisation en arborescence

La cristallisation en arborescence ne doit pas être confondue avec la séparation de phases car c'est un phénomène très différent même s'il peut se traduire également par une séparation de phases partielle. C'est toujours la conséquence d'un chauffage. Il s'agit le plus souvent d'une recristallisation secondaire suite à une fonte totale d'un miel cristallisé ayant détruit tous les cristaux présents dans le miel [101]. Cela modifie l'aspect extérieur du miel et n'attire pas le consommateur, mais n'altère pas le goût du miel.

II.3.4. La cristallisation grossière

Elle apparaît en particulier dans les miels à cristallisation lente, elle peut être évitée par la cristallisation dirigée [93].

Sur la figure 5 sont présentés, les différents défauts de la cristallisation [102].



Figure 5 : Défauts de cristallisation.

II.4. Contrôle de la cristallisation

La cristallisation naturelle de certains miels a tendance à produire de gros cristaux. Ils sont généralement peu appréciés en raison des sensations tactiles désagréables qu'ils laissent en bouche [99].

❖ Cristallisation dirigée

Cette méthode permet d'obtenir un miel à cristallisation fine, avec une texture souple et suffisamment cohérente pour qu'il ne s'effondre pas (séparation de phases) et cela en brisant les chaînes des cristaux d'un miel à basse teneur en eau. Comme il est aussi possible d'obtenir un miel crémeux, facilement tartinable, susceptible de se maintenir dans cet état durant plusieurs mois [88].

Afin d'éviter les défauts de la cristallisation et accroître la popularité d'un miel auprès des consommateurs, on peut agir sur différents paramètres tels que : la température, l'ensemencement et le mouvement (brassage) [99] :

II.4. 1. La température

Le miel a été filtré et décanté à plus de 20°C (idéalement plus de 25°C). Il faut donc abaisser rapidement la température pour arriver à moins de 16°C (idéalement aux alentours de 14°C). La température idéale sera atteinte d'autant plus vite que les volumes seront petits [103].

II.4.2. L'ensemencement

Certains apports extérieurs possédant une taille suffisante (poussières, cristaux de sucre...) peuvent catalyser la formation de nucléés (phase de formation). La présence de ces embryons de cristaux (starter) ajoutés lors de l'ensemencement influence directement l'aspect de la cristallisation [89-91]. Elle consiste à introduire dans un miel liquide une petite quantité (au moyen 5 à 10 %) de miel finement cristallisé appelé semence suivie d'un brassage [104].

II.4.3. Le mouvement (brassage)

Une certaine énergie est requise pour faire passer les molécules de l'état solide à l'état liquide. Donc, l'agitation est un agent mécanique extérieur qui peut fournir cette quantité d'énergie nécessaire [89-91].

L'objectif est de favoriser la rencontre des molécules de glucose, et cela peut se faire avec de très petits mouvements ou même de simples vibrations. Généralement, on mélange le miel à intervalles réguliers (quelques minutes de 3 à 5 fois par jour manuellement ou toutes les 60 à 120 minutes avec un malaxeur équipé d'un minuteur) [103].



Partie Pratique

Chapitre I

Matériel et Méthodes

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les diverses techniques d'analyse utilisées pour caractériser les différents échantillons de miel étudiés.

I.1. Echantillonnage

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques physico-chimiques et biologiques de onze (11) variétés de miel provenant de différentes régions d'Algérie. Le tableau 1 représente le codage utilisé, les différents types de miel, leur provenance géographique et la date de leur récolte. L'aspect et la couleur des différents échantillons de miel étudiés sont représentés dans la figure 6.

Tableau 1 : Présentation des échantillons de miel étudiés.

Echantillon	Région de récolte	Type de miel	Date de la récolte
1	HASSI BAHBAH (DJELFA)	Jujubier	Mai/Juin 2021
2	HASSI BAHBAH (DJELFA)	Multi-fleurs	Mai/Juin 2021
3	MELBOU (BEJAIA)	Multi-fleurs	Fin Juin 2021
4	BOUIGLA (DJELFA)	Jujubier	Fin mai/début juin 2021
5	ELBAYED	Euphorbe	Fin Juin 2021
6	AIN RICH (M'SILA)	Multi-fleurs	Fin Juin 2021
7	BEJAIA	Béton	Fin mai/début juin 2021
8	BOUSSADA (M'SILA)	Multi-fleurs	Fin mai/début juin 2021
9	DJELFA	Roquette	Mai/Juin 2022
10	BENI MENSOUR (BEJAIA)	Romarin	Mai/Juin 2022
11	TIMEZRITH (BEJAIA)	Orange	Mai/Juin 2022



Figure 6 : Aspect des différentes variétés de miels étudiés.

Les tableaux 2 et 3, représentent respectivement le matériel et les produits chimiques utilisés dans notre étude.

Tableau 2 : Matériels utilisés.

Appareils utilisés	Marques	Verreries et accessoires
pH-mètre	Hanna pH 211	Barreaux d'agitation magnétiques
Spectrophotomètre UV-Visible	Vis 7220G	Béchers et erlenmeyers
Balance analytique	OHAUS	Burettes et pipettes graduées
Etuve universelle	Nuve FN 400	Capsule en verre
Réfractomètre	Hanna RB 80	Eprouvette en verre
Four à moufle	Protherme	Papiers filtres et spatule
Chauffe ballon	ISO Lab	Fioles jaugées
Conductimètre	Hanna	Pissettes d'eau distillée
Polarimètre	OPTECH (Optical Technology)	Portoir pour les tubes

Tableau 3 : Produits chimiques utilisés.

Produits	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté(%)	Marque
Sulfate de cuivre	CuSO ₄	159,609	98	SIGMA ALDRICH
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,079	96	HONEYWELL/ Fluka
Tartrate double de potassium et de sodium	C ₄ H ₄ KNaO ₆	282,220	> 99,5	HONEYWELL/ Fluka
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997	> 98	SIGMA ALDRICH
Acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₅	176	> 99,7	CARLO ERBA
Permanganate de potassium	KMnO ₄	158,030	99	Chimie NOVA
Sulfate de fer et d'ammonium(III)	H ₄ FeNO ₈ S ₂	482,190	100	HONEYWELL/ Fluka
Ferrocyanure de potassium hydraté	C ₆ FeK ₄ N ₆ . 3H ₂ O	422,410	99	SIGMA ALDRICH
Acétate de zinc hydraté	C ₄ H ₆ O ₄ Zn. 2H ₂ O	219,500	99	SIGMA ALDRICH
Méthanol	CH ₃ OH	32,040	>99,7	HONEYWELL/ Fluka
Amidon	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	162	-	BIOCHEM
Iodure de potassium	KI	166,0028	99	SIGMA ALDRICH
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318,3228	-	BIOCHEM
Hydroxyde de potassium	KOH	56,11	-	BIOCHEM
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,068	96	SIGMA ALDRICH
Acide Acétique	CH ₃ COOH	60,05	99-100	SIGMA ALDRICH
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃	158,11	99	LABOSI
Ether diéthylique	(C ₂ H ₅) ₂ O	74,12	99,5	SIGMA ALDRICH
Hexane	C ₆ H ₁₄	86,18	-	BIOCHEM

I.2. Analyses physico-chimiques

I.2.1. Humidité et Brix

La détermination de la teneur en eau du miel est basée sur la mesure optique de l'indice de réfraction [105]. Quelques gouttes de miel sont étalées sur la surface du prisme du réfractomètre après étalonnage avec l'eau distillée. La lecture du Brix, de la teneur en eau et de la densité est faite à travers l'oculaire, au niveau de la ligne horizontale de partage entre une zone claire et une zone obscure [106] selon la figure 7.

Les calculs sont déterminés à partir de la table de CHATAWAY (Annexe 1)

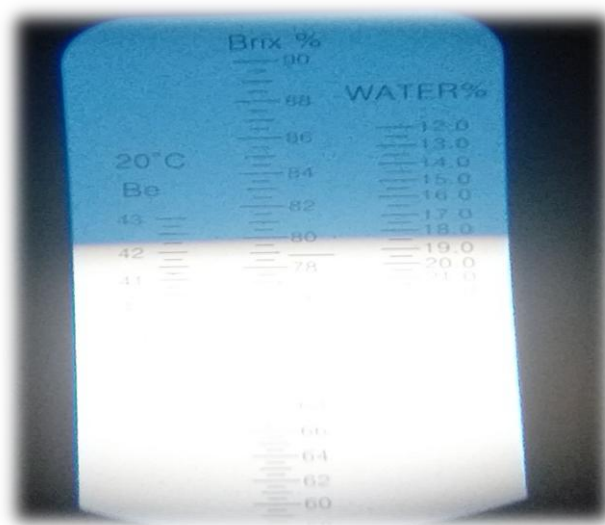


Figure 7 : Oculaire du réfractomètre du miel 11

I.2.2. pH

On dissout dans un bécher 10g de miel dans 75 mL d'eau distillée puis on plonge les électrodes du pH-mètre dans la solution et on enregistre le pH [107].

I.2.3. Conductivité

La mesure de la conductivité électrique de chaque échantillon de miel est effectuée à l'aide d'un conductimètre en plongeant la cellule dans la solution précédente. La technique est basée sur la mesure de la résistance électrique à 20°C [108].

I.2.4. Acidité

I.2.4.1. Acidité libre

L'acidité libre est un paramètre important qui nous renseigne sur la détérioration du miel. Il représente la quantité des molécules non cycliques contenues dans le miel [66].

On ajoute à la solution préparée (Voir I.2.2.), quelques gouttes de phénolphtaléine jusqu'à atteindre un pH de 8,5 [107]. L'acidité libre est déterminée selon l'équation (4) suivante :

$$\text{Acidité libre (meq/kg)} = (V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \times 1000) / m \quad (4)$$

Où :

m : Masse de la prise d'essai (g) ;

V_{NaOH} : Volume de NaOH nécessaire pour atteindre le point équivalent (mL);

C_{NaOH} : Normalité de NaOH (0.05N).

I.2.4.2. Acidité combinée (Lactones)

Les lactones, ont également une fonction acide, il s'agit surtout de la gluco-lactone qui représente la quantité de la forme aromatique [66].

Afin de déterminer l'acidité combinée (lactone), on ajoute 10 mL de NaOH (0,05N) dans la solution (voir I.2.4.1), ensuite on titre avec HCl jusqu'à atteindre un pH de 8,3 [109]. L'acidité combinée ou lactone, est déterminée à partir de l'équation (5)

$$\text{Lactones (meq /kg)} = [(V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}) \times C_{\text{HCl}} \times 10^3] / m \quad (5)$$

Avec :

V_{NaOH} : volume de NaOH (0,05N)

V_{HCl} : Volume de HCl nécessaire pour atteindre le point équivalent (mL) ;

C_{HCl} : Normalité de HCl (0.05N) ;

m : Masse de la prise d'essai (g).

I.2.4.3. Acidité totale

C'est la somme de l'acidité libre et la lactone [107]

$$\text{Acidité totale} = \text{Acidité libre} + \text{Lactone} \quad (6)$$

I.2.5. Détermination de la teneur en cendres

La détermination de la teneur en cendres du miel est déterminée selon le mode opératoire suivant : On introduit 3 g de miel dans un creuset séché, refroidi et pesé à vide dans

un four à 625°C. A la fin de la manipulation et après refroidissement, le creuset contenant les cendres est repesé [105].

La teneur en cendres (W) est déterminée en utilisant l'équation (7) :

$$W (\%) = ((m_1 - m_2) / m_3) \times 100 \quad (7)$$

Où :

m_1 : Masse du creuset après incinération (g) ;

m_2 : Masse du creuset vide (g) ;

m_3 : Masse de l'échantillon du miel (g).

• Traitement des cendres

Les cendres obtenues sont traitées de la manière suivante : On ajoute 2 à 3 mL d'eau distillée et 1mL de HCl pur dans chaque creuset contenant les cendres et on évapore l'ensemble dans un bain marie. On reprend avec 0,5 mL de HCl pur et 0,5 mL d'eau distillée. et on ajuste jusqu'à 100 mL dans une fiole pour obtenir la solution mère, laquelle nous permettra de déterminer les teneurs en Ca^{2+} , Na^+ et le fer total.

➤ Teneur en calcium (Ca^{2+})

On ajoute à 10mL de la solution mère précédente, 0.04 mL de NaOH et quelques grains de murexide et on fait le dosage avec l'EDTA jusqu'au virage au violet.

La teneur en ions calcium est déterminée selon l'équation (8) :

$$\text{Ca}^{2+} (\%) = \frac{([\text{EDTA}] \times V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Ca}} \times V_{\text{dilution}})}{(V_{\text{ech}} \times mpe \times 10^3)} \times 100 \quad (8)$$

Avec :

[EDTA]: Concentration de la solution d'EDTA (0,02N) ;

V_{EDTA} : Volume de la solution d'EDTA nécessaire pour atteindre le point équivalent (mL) ;

M_{Ca} : Masse molaire du calcium (40,08g/mol) ;

V_{dilution} : Volume de la dilution (mL) ;

V_{ech} : Volume de la prise d'essai (mL) ;

mpe: Masse de la prise d'essai (g).

➤ **Teneur en sodium (Na⁺)**

Dans une fiole de 100mL, on met 1mL de la solution mère précédente et on ajuste avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge. On ajoute quelques gouttes de chromate de potassium, et on titre avec nitrate d'argent (0,02N) jusqu'au virage d'une couleur rouge brique.

La teneur en sodium est calculée selon l'équation (9) :

$$\text{Na}^+ (\%) = (V_{\text{AgNO}_3} \times [\text{AgNO}_3] \times M_{\text{Na}}) / (V_{\text{éch}} \times m_{\text{pe}} \times 10^3) \times 100 \quad (9)$$

V_{AgNO_3} : Volume de AgNO_3 nécessaire pour atteindre le point équivalent (mL) ;

$[\text{AgNO}_3]$: Normalité de AgNO_3 (0,02N) ;

M_{Na} : Masse molaire du sodium (23g/mol)

$V_{\text{éch}}$: Volume de la prise d'essai (mL) ;

m_{pe} : Masse de la prise d'essai (g).

➤ **Teneur en fer (Fe)**

Dans une fiole de 50mL, On prélève 10 mL de la solution mère précédente et on ajuste jusqu'au trait de jauge. On ajoute 1mL d'hydroxylamine, 2mL d'acétate d'ammonium et 2mL de phénanthroline on mélange l'ensemble des réactifs et on mesure l'absorbance de chacun à une longueur d'onde de 510 nm.

La teneur en fer est exprimée selon la formule (10) :

$$\text{Fer} (\%) = [(C_{\text{fer}} \times V_{\text{SM}} \times V_{\text{dilution}}) / (V_{\text{éch}} \times m_{\text{pe}} \times 10^6)] \times 100 \quad (10)$$

C_{Fer} : Concentration en fer exprimée à partir de la courbe d'étalonnage (Annexe 4) en mg/l

V_{SM} : volume de la solution mère (mL)

V_{dilution} : Volume de la dilution (mL) ;

$V_{\text{éch}}$: Volume de la prise d'essai (mL) ;

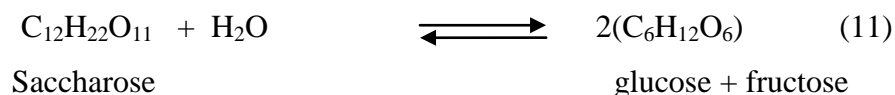
m_{pe} : Masse de la prise d'essai (g).

I.2.6. Dosage des sucres

I.2.6.1. Sucres totaux (ST)

On introduit dans un bain marie chauffé à 65°C, un mélange contenant 0,5 g de miel, 2 mL de HCl (2,2N) et on le laisse pendant 45 minutes.

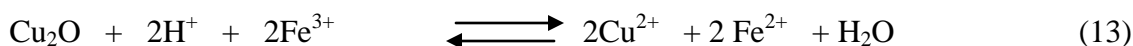
Après refroidissement, on neutralise ce mélange avec une solution de NaOH (2N) en présence de phénolphthaléine jusqu'à apparition de la coloration rose et on ajuste avec l'eau distillée à 100 mL. Ce protocole est réalisé selon la réaction (11) suivante :



Dans une fiole, on prélève 10 mL de la dilution préparé on ajoute 10 mL de liqueur de Fehling A et 10 ml de liqueur de Fehling B (on obtient une solution bleu). On chauffe jusqu'à ébullition pendant 3min et on obtient un précipité rouge brique selon la réaction (12) suivante :



On rince le précipité obtenu avec de l'eau distillée et on le récupère sur du papier filtre. On le dissout ensuite dans 10 mL de solution ferrique. On obtient une solution verte claire selon la réaction (13) suivante :



On titre la solution avec KMnO_4 (0,02N) jusqu'à obtention d'une couleur rose selon la réaction (14) suivante :



A partir des réactions (13) et (14), on tire la masse de cuivre selon la formule (15) pour calculer le pourcentage des sucres totaux présenté dans la formule (16) avec les tables des sucres invertis (annexe 2)

$$m(\text{cu}) = S \times V_{\text{KMnO}_4} \times C_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{cu}} \quad (15)$$

Où :

V_{KMnO_4} : Volume de KMnO_4 nécessaire pour atteindre l'équivalence (mL) ;

C_{KMnO_4} : Normalité de KMnO_4 (0,02N) ;

M_{cu} : Masse molaire du cuivre (63,54g/mol).

S : coefficient stœchiométrique (S= 5)

La teneur en ST est déterminée selon l'équation (16) :

$$ST (\%) = m_{SI} \times 10^{-3} \times (V_{\text{dilution}}/V_{\text{ech}}) \times (100/m_e) \quad (16)$$

Où :

m_{SI} : Quantité de sucre inverti (mg) ;

V_{dilution} : Volume de la fiole pour la dilution (100 mL) ;

V_{ech} : Volume de l'échantillon (10 mL) ;

m_e : Masse de la prise d'essai (0,5g).

I.2.6.2. Les sucres réducteurs (SR)

On introduit 0,5g de miel dans une fiole de 100 mL, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On agite jusqu'à obtention d'une solution homogène. On prélève 1 mL de cette solution à laquelle, on ajoute 10 mL de liqueur de Fehling A et 10 mL de liqueur de Fehling B. On chauffe la solution sur une plaque chauffante jusqu'à ébullition pendant 3 min on obtient un précipité rouge brique selon la réaction (12).

On rince ensuite le précipité avec de l'eau distillé chaude. On le filtre puis on lui ajoute 10 mL de solution ferrique. On obtient une solution vert clair selon la réaction (13).

On titre la solution obtenue avec $KMnO_4$ (0.02N) jusqu'à obtention d'une couleur rose selon la réaction (14).

A partir des réactions (13) et (14), On tire la masse du cuivre selon la formule (15) pour calculer le pourcentage des sucres réducteurs présenté dans la formule (17) avec les tables de conversion du glucose (Annexe 3).

Le pourcentage en SR est donné dans l'équation (17) :

$$SR (\%) = m_G \times 10^{-3} \times (V_{\text{dilution}}/V_{\text{ech}}) \times (100/m_e) \quad (17)$$

Avec :

M_G : Quantité de glucose (mg) ;

V_{dilution} : Volume de la fiole pour la dilution (100 mL) ;

V_{ech} : Volume de l'échantillon (10 mL) ;

m_e : Masse de la prise d'essai (0,5g).

Et pour calculer la teneur en saccharose en pourcentage on utilise la formule (18) :

$$\text{Saccharose (\%)} = (\text{ST} - \text{SR}) \times M (\text{saccharose}) / M (\text{glucose} + \text{fructose}) \quad (18)$$

I.2.7. L'Hydroxyméthylfurfural (HMF)

L'HMF (hydroxyméthylfurfural) est un composé chimique issu de la dégradation du fructose. En milieu acide, celui-ci se décompose et perd trois molécules d'eau [109].

Une quantité de 5 g de miel est dissoute dans 25 mL d'eau distillée et homogénéisée avec 0,5 mL de la solution de Carrez I (ferrocyanure de potassium) et ensuite avec 0,5 mL de la solution de Carrez II (acétate de zinc). Le volume du mélange est complété à 50 mL avec de l'eau distillée et la solution est filtrée avec du papier filtre. Un volume de 5 mL du filtrat est mélangé avec 5 mL de la solution de sodium bisulfite (NaHSO_3) à 0,2 % (solution de référence) et le même volume du filtrat est mélangé avec 5 mL d'eau distillée (solution échantillon).

Après homogénéisation, l'absorbance de la solution échantillon et celle de référence sont lues aux longueurs d'onde de 284 et 336 nm à l'aide d'un spectrophotomètre [106].

La teneur en HMF est calculée selon l'équation (19)

$$[\text{HMF}] (\text{mg/kg}) = [(A_{284} - A_{336}) \times k \times 5] / m \quad (19)$$

A_{284} et A_{336} : Sont respectivement les absorbances des solutions à 284 et 336 nm

m : Masse l'échantillon de miel (g) ;

k = constante (149,7)

I.2.8. Pouvoir rotatoire

La mesure du pouvoir rotatoire des miels est faite à l'aide d'un polarimètre, en utilisant une solution aqueuse de miel. Cette dernière est préparée par dissolution de 12 g de chaque échantillon de miel dans l'eau distillée, à laquelle on ajoute 10 mL de Carrez I (Hexacyanoferrate II de potassium) et on mélange bien pendant 30 secondes et 10 mL de Carrez II (Acétate de zinc), on mélange à nouveau pendant 30 secondes. Par la suite, le volume est ajusté à 100 mL avec de l'eau distillée. On laisse agiter pendant 24 heures.

Le lendemain, on filtre la solution, on la rince et on remplit un tube du polarimètre (Figure 8) propre de 1dm avec la solution. On place le tube dans un polarimètre et on lit la rotation angulaire (α). La mesure est prise à une température de 20°C [106].



Figure 8 : Polarimètre

Les résultats sont exprimés selon l'équation (20) :

$$\text{Rotation angulaire spécifique}[\alpha] = (\alpha \times 100) / (l \times p) \quad (20)$$

Avec :

α : Rotation angulaire trouvée ;

l : Longueur du tube du polarimètre (cm) ;

p : Masse de la matière séchée prélevée (g).

I.2.9. l'activité diastasique

La mesure de l'indice diastasique (l'activité de α -amylase), est basée sur la réaction entre l'amidon et l'iode donnant une coloration bleue et l'action de l' α amylase provoque une diminution de cette couleur. Cette activité est exprimée en unités de Schade par gramme de miel [108].

Pour la préparation de l'échantillon nous adoptons le mode opératoire suivant : Une masse de 10g de miel est dissoute dans 15 mL d'eau distillée et 5mL de la solution tampon acétate. Le mélange est versé dans un bécher de 50 mL contenant 3mL de (NaCl). Après homogénéisation du mélange, le volume est ajusté à 50 mL pour obtenir une solution dans laquelle on détermine l'activité diastasique.

- **Calibrage de la solution d'amidon**

Nous avons étalonné la solution d'amidon, pour déterminer la quantité d'eau nécessaire pour le milieu réactionnel afin d'avoir une absorbance entre (0,745 et 0,770) et cela selon le tableau 4 suivant :

Tableau 4 : Préparation des tubes pour le calibrage de la solution d'amidon [110].

Numéro du tube	1	2	3	4	5	6
Volume d'eau distillée (mL)	20,00	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00
Volume du mélange réactionnel (mL)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Volume de la solution d'iode diluée (mL)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00

- **Détermination de l'activité diastasique**

On chauffe dans un bécher 10 mL de la solution précédente et dans un autre 10 mL de la solution d'amidon au bain marie à 40°C. Après 15min, 5mL de la solution d'amidon sont versés à la solution de miel, l'ensemble du mélange est ensuite homogénéisé par agitation.

Ensuite, Cinq (5) minutes après le début de la réaction entre l'amidon et l'iode, 0.5mL du mélange sont ajoutés à 5mL de la solution d'iode diluée et a la quantité d'eau déterminée lors de la calibration de la solution d'amidon.

La lecture de l'absorbance à 660nm du mélange est obtenue après homogénéisation. A l'intervalle constant la même opération est répétée pour qu'on puisse obtenir 3 ou 4 valeurs entre les absorbances 0,456 et 0,155 [110].

L'activité diastasique exprimée en nombre de diastases (ND) est calculée selon l'équation (21) suivante :

$$ND= 300 / T_x \quad (21)$$

Où :

T_x : Temps nécessaire correspondant à une absorbance de 0,235

I.3. Analyse biologique

I.3.1. Détermination de la teneur en antioxydants

A) Extraction des antioxydants

L'extraction des antioxydants est réalisée avec un solvant organique (le méthanol 80%). Une masse d'un gramme de miel (1g) est mise en contact avec 5mL de méthanol, après agitation pendant 1heure, le mélange est filtré sur papier filtre puis on le traite une deuxième et une troisième fois pendant 30min, on récupère les trois filtrats, on note leur volume et on les conserve au frais.

B) Dosage des polyphénols

Cette méthode est basée sur la réaction colorée des composés phénoliques avec le réactif de Folin-Ciocalteu qui est utilisé pour déterminer les polyphénols dans l'échantillon [111].

La figure 9 représente la méthode de dosage des polyphénols [112].

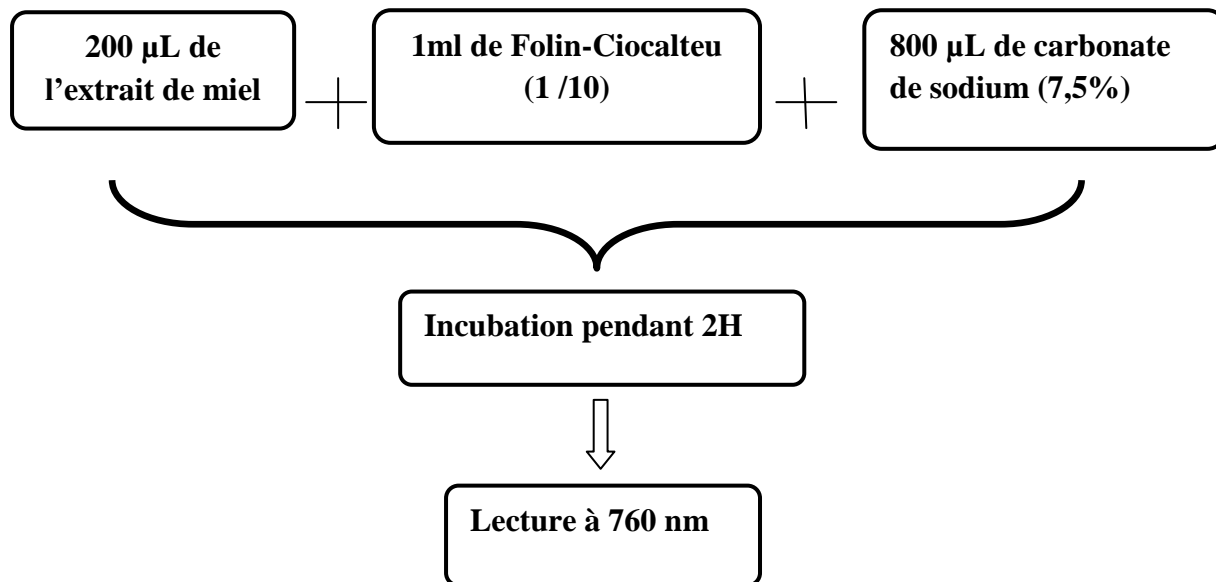


Figure 9 : Protocole de dosage des polyphénols.

La concentration des composés phénoliques contenus dans l'extrait, est exprimée en mg équivalent d'acide gallique par 100g de miel (mg/mL), en se référant à la courbe d'étalonnage (Annexe 4)

C) Dosage des flavonoïdes

Le principe de la méthode se traduit par la formation d'un complexe flavonoïdes-Métal. Le métal utilisé dans ce cas est l'aluminium sous forme de chlorure d'aluminium (AlCl_3) [113].

La figure 10 représente le dosage des flavonoïdes [114].

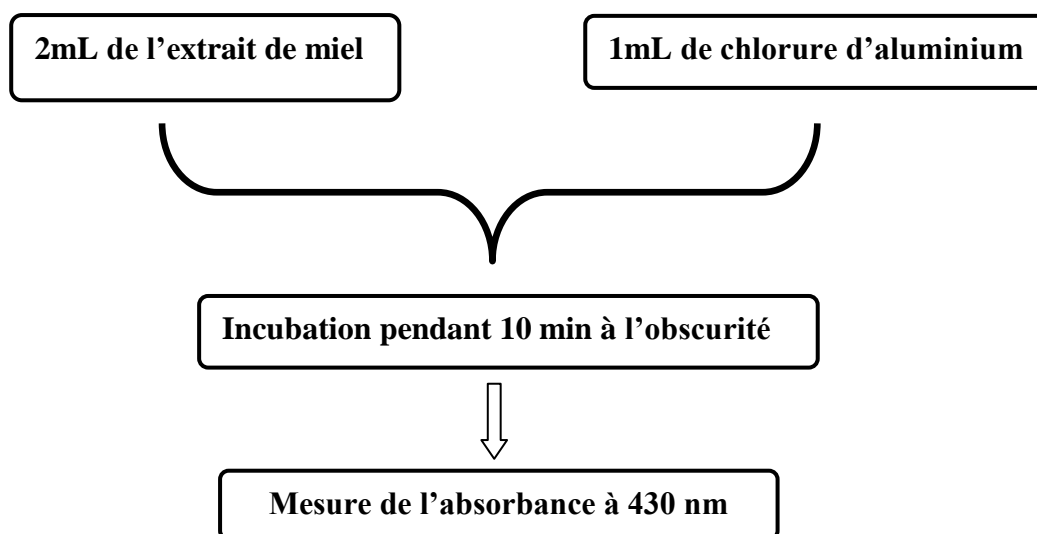


Figure 10: Protocole de dosage des flavonoïdes.

La teneur en flavonoïdes est exprimée en mg équivalent de la quercétine par 100g de miel (mg /mL), en se référant à la courbe d'étalonnage (Annexe 5).

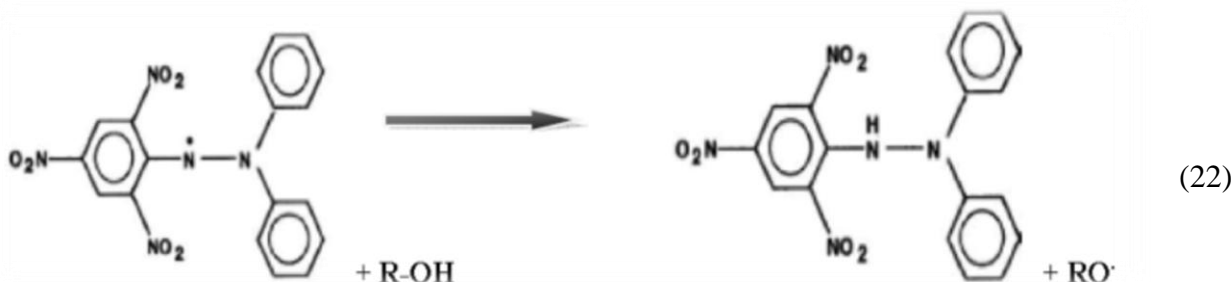
I.3.2. Détermination de l'activité anti-oxydante

I.3.2.1. Pouvoir anti-radicalaire

A) Test du DPPH

L'activité anti-radicalaire des extraits est déterminée en utilisant le radical stable DPPH [115] (diphénylpicryl-hydrazyl) qui fut l'un des premiers radicaux libres, ils sont utilisés pour étudier la relation structure activité antioxydante des composés phénoliques [116].

Les antioxydants réduisent le diphénylpicryl-hydrazyl ayant une couleur violette en un composé jaune, le diphénylpicryl-hydrazine [117], selon la réaction 22 [118] :



On mélange 500 μL d'extrait de miel avec 500 μL de DPPH (60 μmol), l'absorbance est mesurée à 517 nm après 1h30 min d'incubation à l'aide d'un spectrophotomètre.

Le pourcentage d'inhibition est donné selon l'équation (23) [115].

$$\text{Activité anti-radicalaire (\%)} = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100 \quad (23)$$

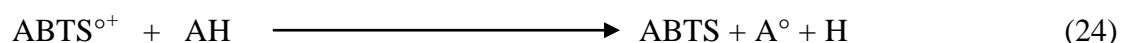
Avec :

A_0 : Absorbance du témoin ;

A_1 : Absorbance de l'échantillon.

B) Effet «scavenger» du radical ABTS

Ce test est basé sur la capacité d'un antioxydant à stabiliser le radical cationique $\text{ABTS}^{\circ+}$ de coloration bleu-vert, en le transformant en ABTS incolore, par piégeage d'un proton par l'antioxydant [119,120] selon la réaction (24) suivante



Pour obtenir le radical $\text{ABTS}^{\circ+}$, on mélange le réactif ABTS à 7mM avec 2,45mM de persulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Après 16h d'incubation, la solution $\text{ABTS}^{\circ+}$ est diluée avec l'éthanol pour obtenir une absorbance de $0,7 \pm 0,02$ à 734nm [121].

On additionnant 500 μL d'extrait à 500 μL de la solution d' $\text{ABTS}^{\circ+}$, on mesure l'absorbance à 734nm après 2,5 min d'incubation à l'obscurité.

Le pourcentage d'inhibition est donné selon l'équation (25) [115].

$$\text{Activité anti-radicalaire (\%)} = [(A_0 - A_1) / A_0] \times 100 \quad (25)$$

Avec :

A_0 : Absorbance du témoin ;

A_1 : Absorbance de l'échantillon.

I.3.2.2. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur est l'aptitude des antioxydants, présents dans les extraits, à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) du complexe ferricyanure en fer ferreux (Fe^{2+}). La forme réduite de ce complexe donne une couleur verte où l'absorbance accrue du mélange indique une augmentation de la capacité réductrice [122].

L'absorbance du milieu réactionnel est déterminée à 700 nm. Une augmentation de cette dernière correspond à un accroissement du pouvoir réducteur des extraits testés [123,124].

Le protocole est représenté dans la figure 11 [125] :

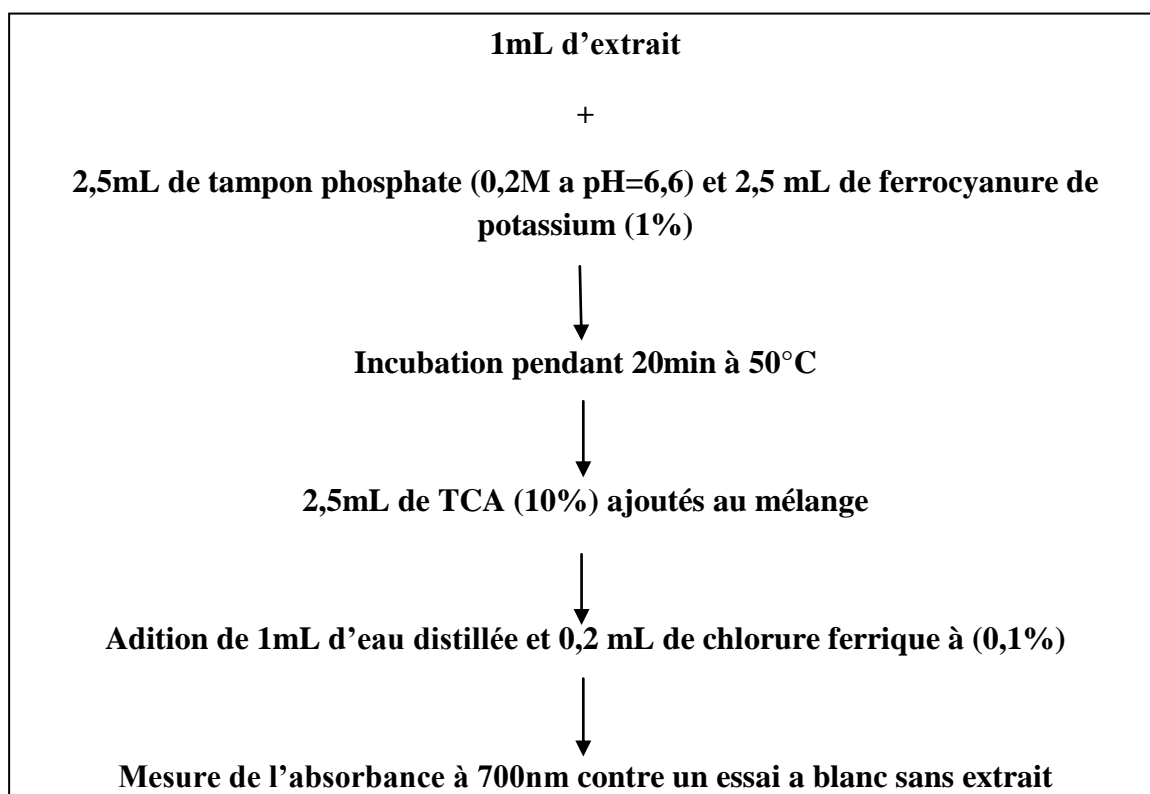


Figure 11 : Détermination du pouvoir réducteur.

Les résultats sont exprimés en milligramme équivalent en acide gallique par 100 g de matière sèche à partir d'une droite d'étalonnage. (Annexe 5)

I.3.3. Détermination de la teneur en vitamines

I.3.3.1. Teneur en vitamine E

On mélange 1g de miel, avec 10mL de la solution méthanolique d'acide ascorbique et on met cette préparation au bain marie pendant 15 à 20min. On retire ensuite cette solution et on lui ajoute 15mL de KOH saturé (70%) pour la saponification et on le remet au bain marie pendant 40min.

On transvase ensuite le contenu dans une ampoule à décanter en lavant d'abord le ballon avec 5mL d'eau distillé, puis avec 10mL d'éther éthylique pour la séparation des phases et on agite bien le mélange. On laisse décanter et on filtre sur Na_2SO_4 .

On prend 2mL de cette dernière solution à laquelle on ajoute 1mL de phénanthroline à 0,01% et 0,5mL de FeCl_3 à 0,1% (FeCl_3 dans l'éthanol). Après 3min on lit leurs absorbances à 510nm

La teneur en vitamine E est exprimée en mg/100g sur la courbe d'étalonnage (Annexe 6).

I.3.3.2. Teneur en vitamine A

On mélange 1g de miel avec 2mL de NaOH (50%) et on met la solution au bain marie pendant quelques minutes. Puis on ajoute 10 mL d'éthanol et 0,2mL d'hydroquinone et on remet le mélange au bain marie à 90°C pendant 30min. On centrifuge ce dernier et on récupère le surnageant et on lit son absorbance à 450nm.

Les résultats sont obtenus en $\mu\text{g}/100\text{g}$ à partir de la courbe d'étalonnage (Annexe 6) pour la β -carotène (provitamine A) selon la formule (26) :

$$\text{Vitamine A} = \text{Provitamine A}/12 \quad (26)$$

I.3.3.3. Teneur en vitamine C

Un mélange de 0,5g de miel et 10mL d'acide oxalique de concentration (4g/L), est soumis à une agitation pendant 20min puis filtré.

On prélève 5mL du filtrat et on le titre avec la solution (DCPI) jusqu'à apparition d'une coloration rose et on note le volume nécessaire pour l'équivalence.

La teneur en vitamine C, est donnée dans l'équation (27)

$$\text{TC}(\%) = [C \times V_2 \times V / V_1 \times m_{pe}] \times 100 \quad (27)$$

TC (%) : Teneur en vitamine C (mg /100g).

Avec :

C : Concentration de l'étalon en vitamine C (1g/L) ;

V : Volume de la prise d'essai (mL) ;

V1 : Volume de solution (DCPI) utilisé pour la solution étalon en vitamine C (mL) ;

V2 : Volume de la solution (DCPI) utilisé pour l'échantillon (mL).

I.4. Etude de la cristallisation

I.4.1. Effet de la teneur en sucres

I.4.1.1. Teneur en glucose

Dans un erlenmeyer de 100mL, on mélange 1mL de NaOH (0,1N) avec 10mL de miel (1%). On ajoute ensuite, 10mL de la solution d'iode (0,1N) et 15mL de NaOH (0,1N). On agite bien le mélange et on le laisse à l'obscurité pendant 15min.

Un essai à blanc est réalisé en opérant de façon identique, mais en remplaçant les 10mL de miel par 10mL d'eau distillée.

Après 15min, le milieu est acidifié avec 4mL de H₂SO₄ (0,5N), puis on procède au dosage avec le thiosulfate de sodium (Na₂S₃O₂) à 0,1N en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon jusqu'à disparition complète de la couleur bleu → (transparent).

La teneur en glucose est donnée dans l'équation (28) :

$$\text{Glucose (\%)} = C \times M_{\text{aldose}} (V_T - V_{\text{Ech}}) \quad (28)$$

Avec :

C : Concentration de Na₂S₃O₂ (0,1 N) ;

M_{aldose} : Masse molaire d'aldose (90g/mol) ;

V_T : Volume du témoin (essai à blanc) (mL) ;

V_{Ech} : Volume de l'échantillon (mL).

I.4.1.2. Teneur en fructose

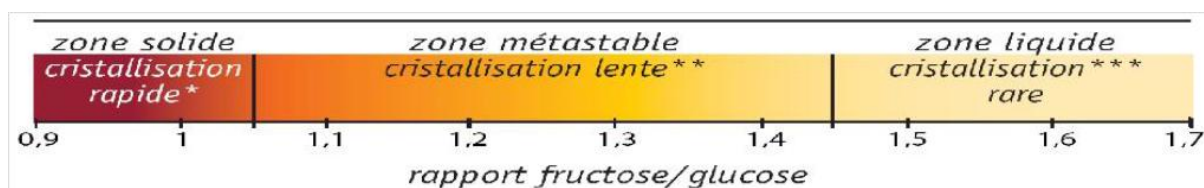
Le fructose immobilise par solvatation les molécules d'eau et freine ainsi la migration des molécules de sucre [91].

La teneur en fructose est déterminée à partir de l'équation (29) en utilisant la quantité des sucres réducteurs (SR), déterminée selon (voir I.2.6.2), et la quantité du glucose calculé précédemment (voir I.4.1.1) :

$$\text{Fructose (\%)} = \text{SR} - \text{Glucose} \quad (29)$$

I.4.1.3. Rapport Fructose/Glucose (F/G)

Le rapport (Fructose/Glucose) est un bon indicateur pour prédire la cristallisation. Un rapport est inférieur à 1,05 le miel sera ferme. Quand le rapport est supérieur à 1,45 le miel sera liquide. La figure 12, représente la vitesse de cristallisation des miels en fonction du rapport Fructose/Glucose [89-91].



* cristallisation rapide : complète au bout d'un mois

** cristallisation lente : 1 à 12 mois

*** cristallisation rare : + de 12 mois

Figure 12 : Vitesse de cristallisation des miels en fonction du rapport Fructose/Glucose.

I.4.2. Effet de la teneur en eau

La quantité de glucose et la teneur en eau jouent le rôle le plus important dans la cristallisation du miel selon les protocoles précédents.

I.4.2.1. Rapport Glucose/Eau (G/E)

Le rapport Glucose/Eau, est un indicateur permettant de prévoir les réactions du miel. Plus ce rapport est faible, plus le miel contient de l'eau. Plus ce rapport est élevé, plus le miel cristallisera rapidement. Pour des valeurs proches de 1.60 la cristallisation est pratiquement nulle ou très lente, toutefois les valeurs supérieures à 2 sont plus rapides et complets.

La figure 13 représente la Vitesse de cristallisation des miels en fonction du rapport glucose/eau [89-91].

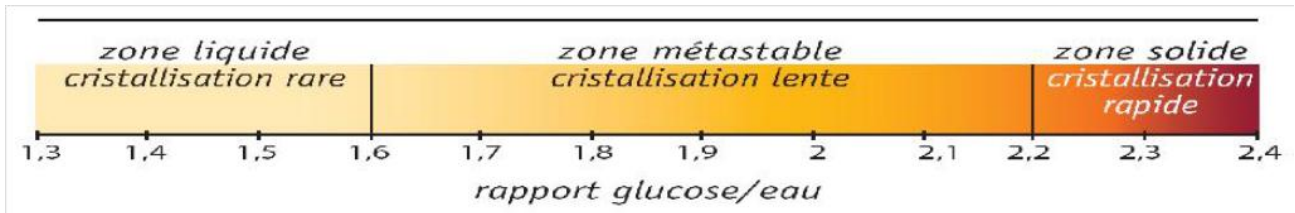


Figure 13 : Vitesse de cristallisation des miels en fonction du rapport Glucose/Eau.

Chapitre II

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus au cours de notre étude à savoir la caractérisation physico-chimique et biologique de différentes variétés de miel provenant de plusieurs régions d'Algérie, dans le but de contrôler leurs qualités.

II.1. Propriétés physico-chimiques et biologiques de différentes variétés de miel

II.1.1. Propriétés physiques

La teneur en eau est un élément important dans l'évaluation du degré de maturité du miel et de sa durée de vie. Généralement une quantité d'eau élevée provoque la fermentation du miel, la perte de sa saveur et de sa qualité [126]. Le miel est principalement constitué de glucides qui sont exprimés par le degré Brix [127].

Tableau 5 : Analyses physiques de différentes variétés du miel

Echantillon	Teneur en eau (%)	Brix(%)	Densité	Conductivité (ms/cm)	Indice de réfraction
1	14,2	84,39	1,4438	0,742	1,501
2	13,6	85,03	1,4481	1,055	1,5025
3	19,8	78,5	1,4046	1,249	1,4871
4	13,30	85,34	1,4498	0,455	1,5033
5	12,6	86	1,4445	0,362	1,5050
6	13,4	85,24	1,4495	0,296	1,503
7	19,4	78,97	1,4074	0,768	1,4880
8	14,2	84,18	1,4432	0,531	1,5010

Il ressort des résultats du tableau 5, que :

- La teneur en eau est inversement proportionnelle à la teneur en Brix, densité et indice de réfraction. Donc plus le miel contient de l'eau, moins il est dense ;
- La conductivité de différents échantillons de miel varie entre 0,296 et 1,249 ms/cm. Les différences entre les conductivités électriques des miels analysés peuvent être expliquées par la variabilité de leur origine botanique et de leur composition [61] ;
- Les échantillons 1, 2, 4, 5, 6, 8 ne présentent pas de différences significatives de leurs teneurs en eau, Brix, densités et indices de réfraction. Ceci peut être expliqué par leurs régions de collecte qui sont proches (Sud de l'Algérie) ;

- Le taux d'humidité et le pourcentage de Brix des échantillons varient respectivement entre 12,6 et 19,8 % et entre 78,5 et 85,39%. La densité et l'indice de réfraction sont presque les mêmes ;
- L'échantillon 5, contient, une faible teneur en eau (12,6%), donc le risque qu'il se fermente est très faible. Contrairement les échantillons 3 et 7, ont une teneur en eau plus élevée que celles des autres échantillons, cela peut être dû au fait que la région de leur collecte présente un taux d'humidité élevée (Melbou, Bejaia) ;
- Les paramètres mesurés (Teneur en eau, Brix, densité, indice de réfraction) sont conformes aux normes, mais concernant la conductivité, les deux échantillons de miels 2 et 3 sont supérieurs aux normes fixés ($\leq 0,8$ ms/cm) [66].

II.1.2 Propriétés chimiques

II.1.2.1. pH et acidité

La mesure du pH et l'acidité pour toutes les variétés de miel étudiées sont aussi importants pour connaître le type de miel [128-130]. Le pH et l'acidité libre vont influencer la stabilité du miel et ses conditions de conservation. Ils nous donnent également des informations sur son origine géographique ou botanique [128,130]

D'après les résultats obtenus représentés sur la figure 14, nous pouvons conclure que :

- Tous les miels analysés ont un pH acide ($\text{pH} < 7$) car le miel contient des acides organiques libres ou combinés sous forme de lactones. Les valeurs du pH, sont conformes aux normes (3,5 à 5,5) sauf pour l'échantillon 1 où la valeur est égale à 6,1 [66].
- L'acidité libre des différents échantillons de miel varie entre 8,92 et 39,69 (meq/kg). Ces résultats sont conformes au seuil limite qui est de 50 (meq/kg) [66]. Elle varie dans le même sens que l'acidité lactonique qui est comprise entre 0 et 2,75 (meq/kg) et l'acidité totale qui représente la somme de ces deux dernières et qui varie entre 9,41 et 42,44 (meq/kg).

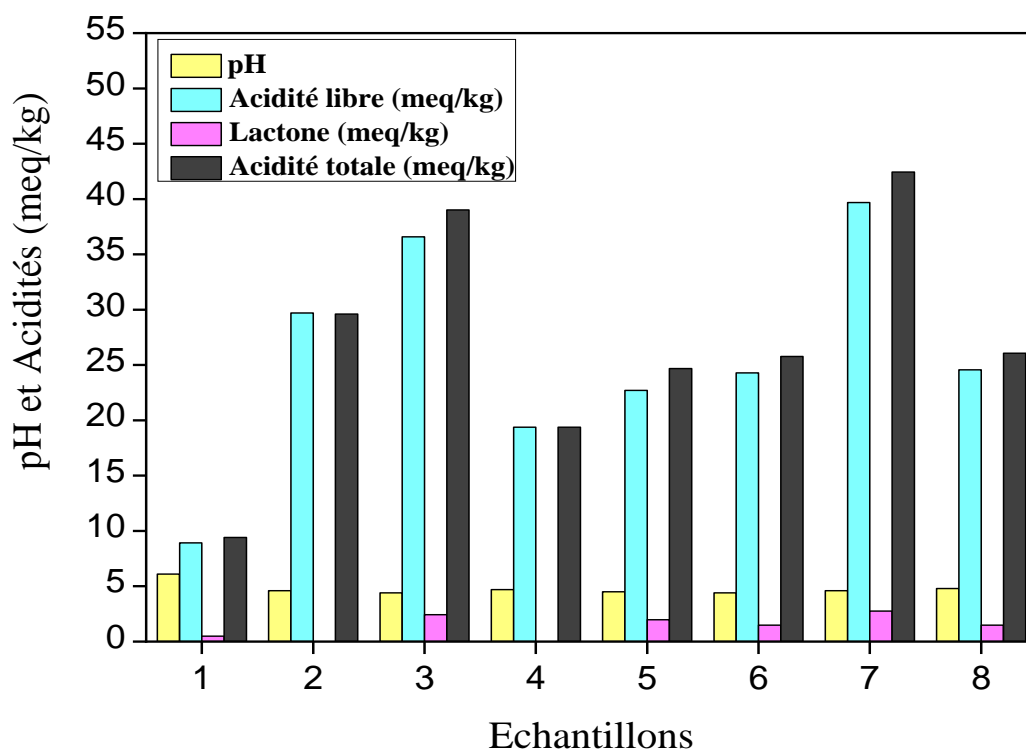


Figure 14 : pH et acidités des différents échantillons de miel.

II.1.2.2 Sucres

Les sucres représentent les principaux composants de tous les types de miel. Les sucres réducteurs (sucres invertis), principalement le fructose et le glucose sont les constituants majeurs du miel [51].

La figure 15 représente les résultats des teneurs en sucres présents dans le miel. Il apparaît sur cette figure que les valeurs des sucres totaux pour tous les échantillons de miels analysés répondent aux normes qui sont supérieures à 60% [66].

Selon les résultats les teneurs en sucres réducteurs, varient entre 55,36 et 66,97%, donc elles répondent aux normes (valeurs supérieures à 45%) [66].

On constate que l'échantillon 8, possède une forte teneur en sucres totaux et réducteurs, tandis que l'échantillon 7 contient de faibles teneurs. Ce qui explique que la composition en sucres dépend directement du type de fleurs butinées par les abeilles et les conditions climatiques [39]. La teneur en sucres totaux est toujours supérieure à celle des sucres réducteurs.

Le saccharose est un mélange de fructose et de glucose et sa teneur dans un miel est un paramètre d'authenticité. Les valeurs obtenues varient entre 0,38% pour le miel (2) et 7,40 % pour le miel (8). La teneur maximale obtenue (7,4%) ne répond pas à la norme fixée qui doit être inférieure à 5% [66], ceci pourrait peut être attribuée à une suralimentation des abeilles avec du sirop de saccharose, la falsification ou la récolte précoce de miel, le saccharose n'étant pas été entièrement transformé en glucose et fructose [131-133].

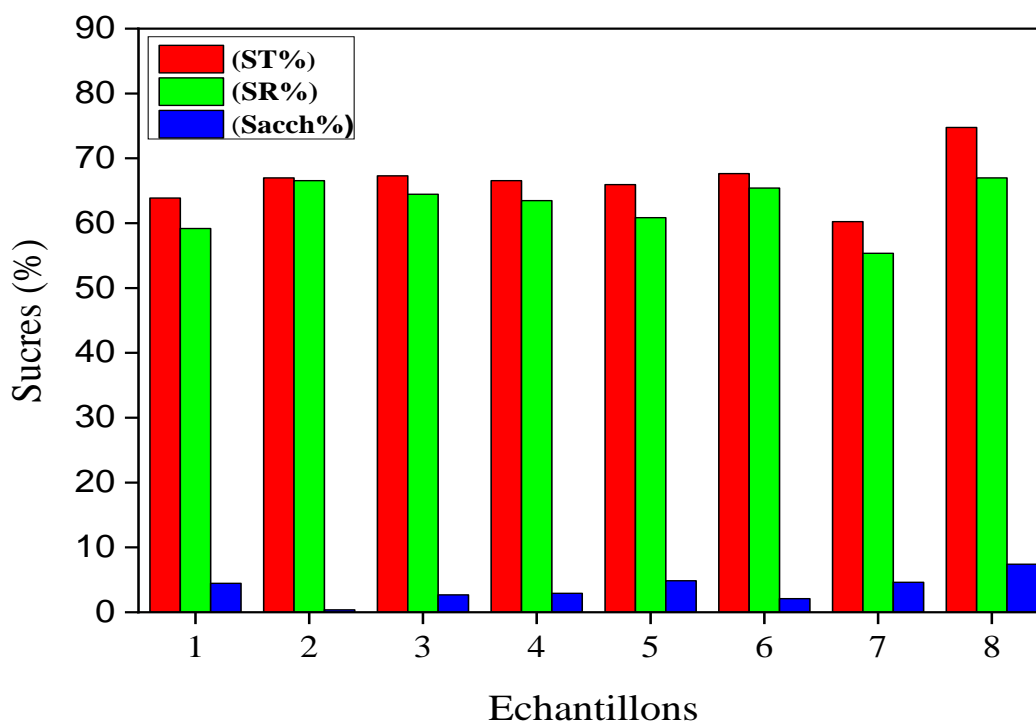


Figure 15 : Pourcentages des sucres présents dans le miel.

II.1.2.3. Les minéraux

Sur la figure 16, sont représentées les teneurs en minéraux (Na^+ , Ca^{2+} , Fe) contenus dans les échantillons de miels analysés. Il apparaît sur cette figure que les teneurs en ces minéraux répondent à l'ordre suivant : $\text{Na} \gg \text{Ca} > \text{Fe}$. Le sodium qui en excès dans le miel est responsable de l'équilibre liquidien dans l'organisme, quant au calcium il joue un rôle important dans la croissance et le bon fonctionnement du squelette [134].

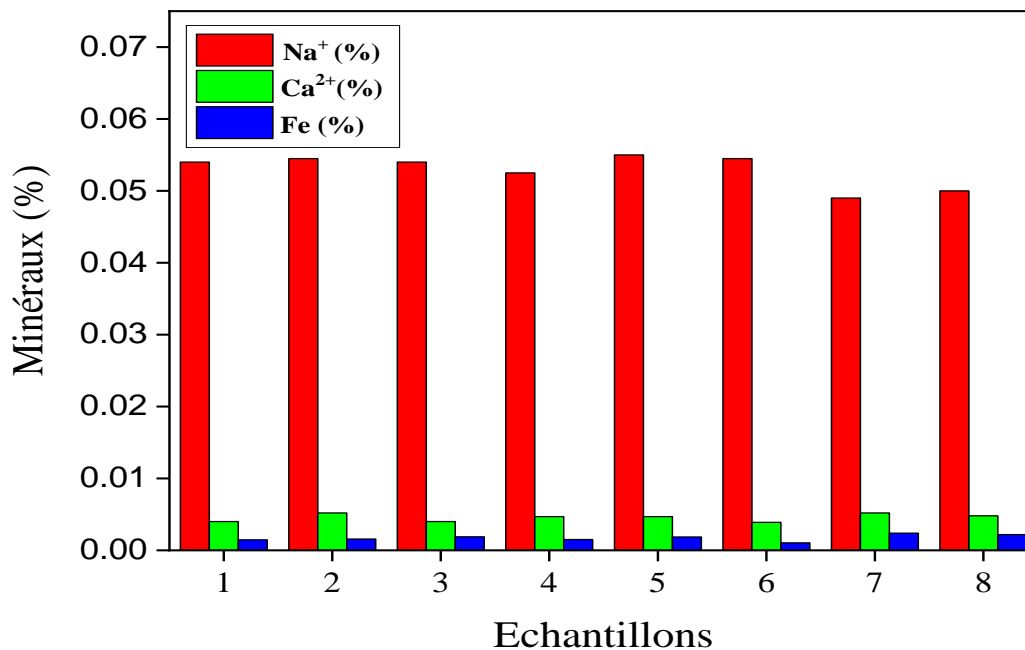


Figure 16 : Pourcentages des minéraux présents dans le miel.

II.1.2.4. Les vitamines

Nous représentons sur la figure 17, les différentes teneurs en vitamines présentes dans les échantillons de miels analysés. Il apparaît sur cette figure que la vitamine E, est prédominante. L'échantillon 5 (miel de la plante Euphorbe) a la teneur en vitamine E (222,421 (mg/100g) la plus élevée ce qui fait de ce miel un bon cicatrisant.

La teneur en vitamine C des miels analysés varient entre 28,4 et 59 mg/100g. Le miel, le plus riche en cette vitamine est l'échantillon 6, donc il est conseillé de le consommer contre le vieillissement cellulaire et pour l'assimilation du fer d'origine végétale [134].

La vitamine A, est présente à l'état de traces, sa teneur varie entre 0,323 et 0,742 mg/100g.

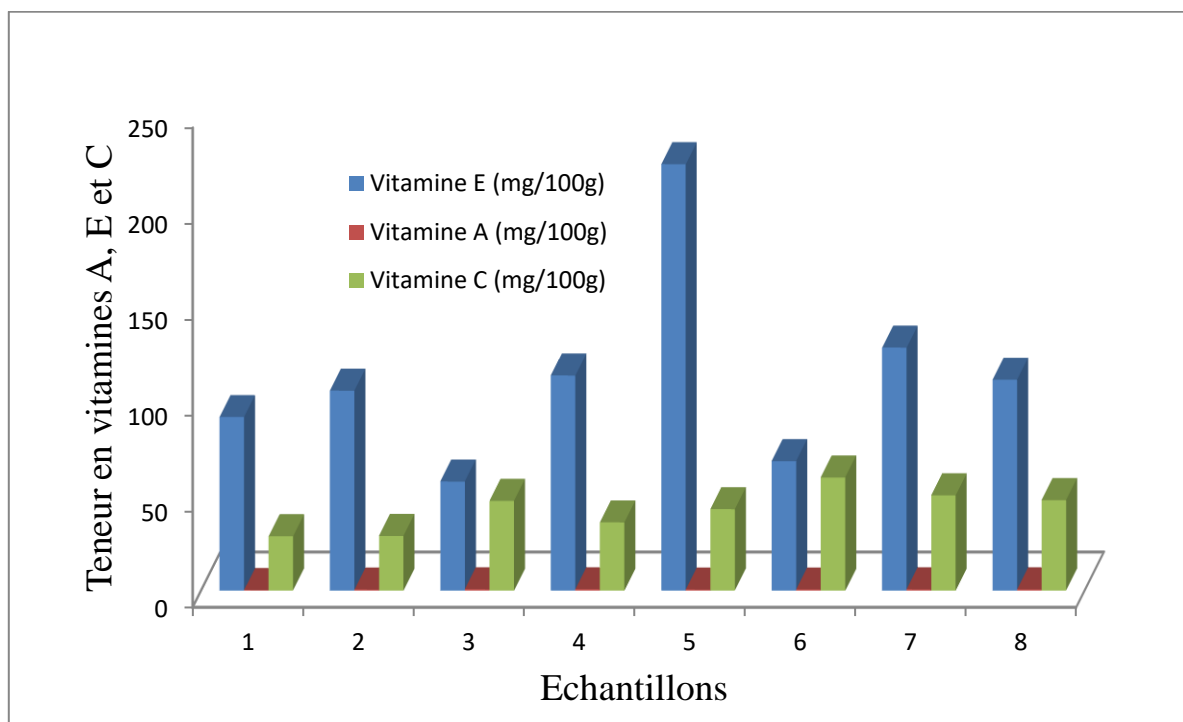


Figure 17 : Pourcentage des vitamines présentes dans le miel.

II.1.2.5. HMF et indice diastasique

Les HMF et l'indice diastasique dans un miel, sont des révélateurs d'une dégradation plus ou moins avancée du produit. Ils renseignent donc, sur l'état de fraîcheur et la qualité du miel [66].

Ces paramètres sont représentés sur la figure 18.

Selon les résultats observés sur cette figure, l'indice diastasique et l'HMF du miel varient respectivement entre 36,58 et 85,71 shade et entre 0,014 et 54,67 mg/kg.

Les miels 2 et 4 ne répondent pas aux normes fixées (≤ 40 mg/kg) de l'HMF avec des valeurs respectivement égales à 54,67 et 51,98 mg/kg [66]. Ceci peut être dû à leur stockage dans de mauvaises conditions.

L'indice diastasique est dans les normes fixées pour tous les miels analysés (>8 shade) [66].

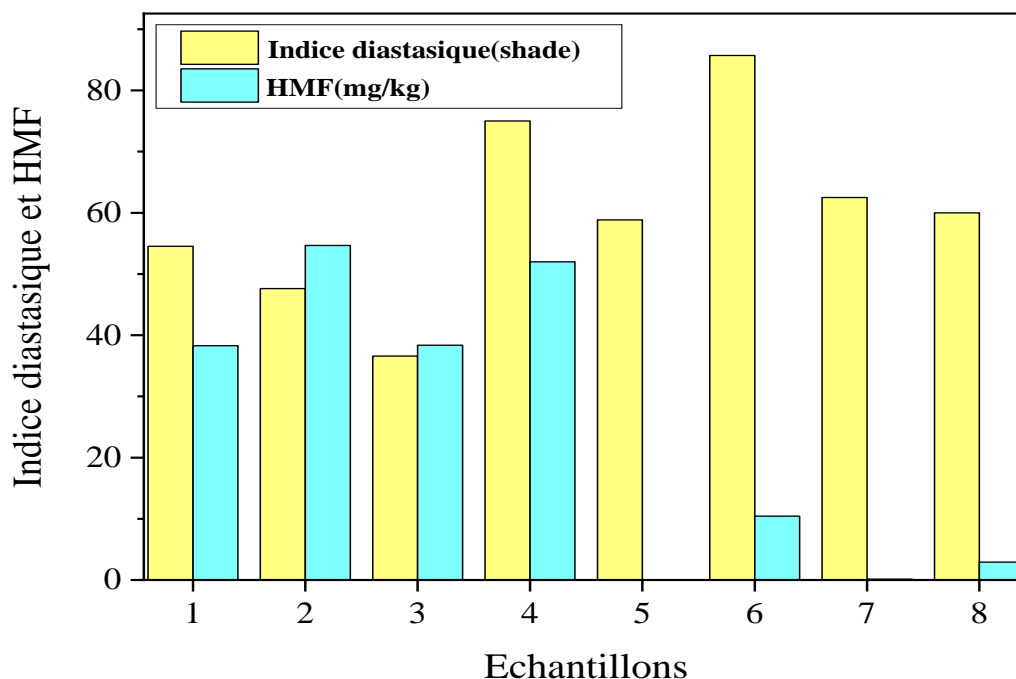


Figure 18 : Indices diastatiques et HMF des échantillons de miel analysés.

II.1.2.6. Le pouvoir rotatoire

Dans la nature, il existe deux types de substances actives qui font varier le plan de polarisation de la lumière : Dextrogyres, qui font tourner ce plan vers la droite et lévogyres, qui le font tourner vers la gauche. Dans les miels, cette propriété est attribuée aux sucres qui sont optiquement actifs grâce à leur structure [135]. Chaque miel est susceptible de contenir plusieurs glucides dont les deux principaux composants sont le glucose et le fructose avec un pourcentage de 70% de la composition totale. Le pouvoir rotatoire des échantillons de miels analysés est représenté sur la figure 19.

Les valeurs du pouvoir rotatoire des échantillons de miels varient entre - 46,38 et 11,58.

Les miels 1, 4 et 10 ont des pouvoirs rotatoires positifs, donc ils sont dextrogyres, tandis que les miels 3, 5, 6, 8, 9 et 11 ont des pouvoirs rotatoires négatifs, ils sont donc lévogyres.

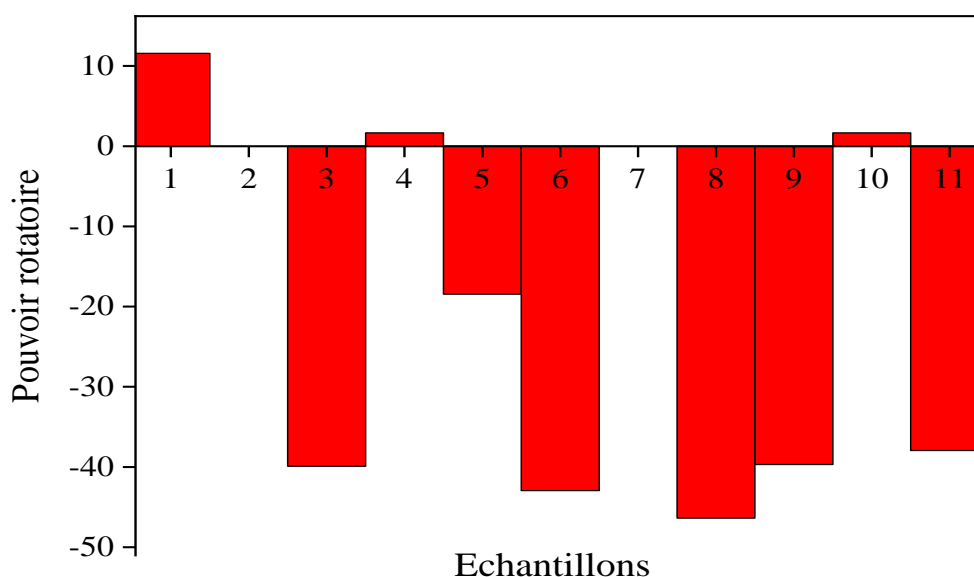


Figure 19 : Pouvoir rotatoire de quelques miels analysés

II.1.3. Propriétés Biologiques

II.1.3.1. Antioxydants

Les résultats obtenus concernant le dosage des antioxydants des extraits sont illustrés sur la figure 20. Il apparaît sur cette figure, que les teneurs en polyphénols de tous les échantillons de miels analysés sont largement supérieures à celle des flavonoïdes. Les miels riches en polyphénols sont en général foncés [136]. Ceci est confirmé pour les échantillons de miel que nous avons analysé. Nous constatons que l'échantillon 6 est pauvre en antioxydants (les teneurs en polyphénols et flavonoïdes sont respectivement égales à 38,65 et 1,645 mg/100g). L'échantillon 8 est celui dont la teneur en polyphénols est la plus élevée (70,58 mg/100g) et l'échantillon 2 est celui qui présente la teneur la plus élevée en flavonoïdes (4,323 mg/100g).

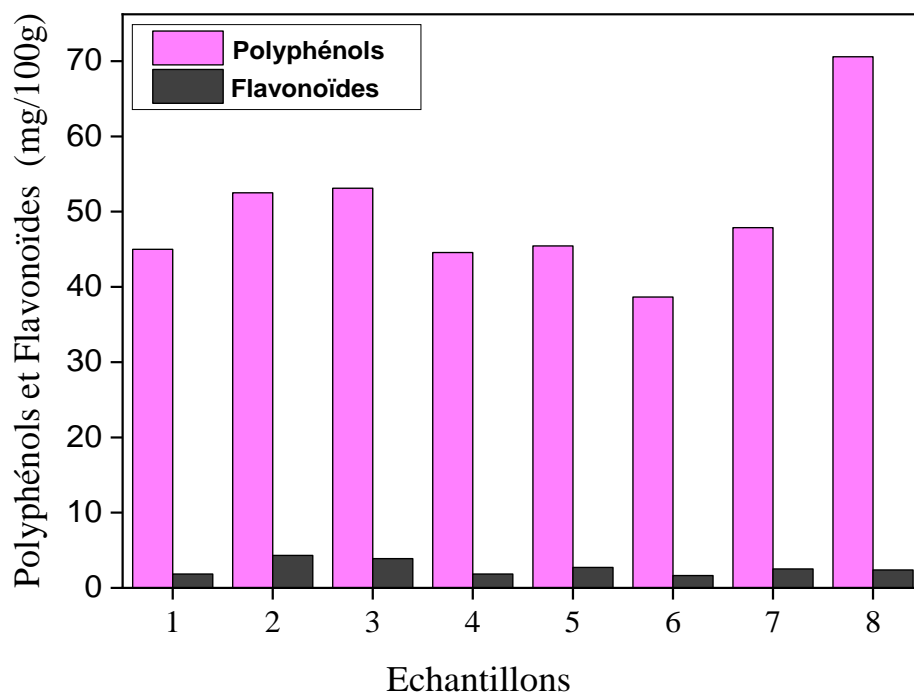


Figure 20 : Teneur en Polyphénols et Flavonoïdes des échantillons de miels analysés.

II.1.3.2. Activité anti-oxydante

La figure 21 représente les teneurs anti-oxydantes des différents échantillons de miel analysés. Il apparaît sur cette figure que la DPPH et l'ABTS varient respectivement entre 0 et 19,937% et entre 0 et 82,91%. Les échantillons de miels analysés ont une activité ABTS largement supérieure à la DPPH et le pourcentage en pouvoir réducteur se retrouve à l'état de traces. La teneur en ABTS la plus élevée est observée pour l'échantillon 7, l'échantillon 1, est celui dont la teneur en DPPH est la plus faible. Les échantillons de miel 2, 5 et 6 ont une activité anti-radicalaire nulle.

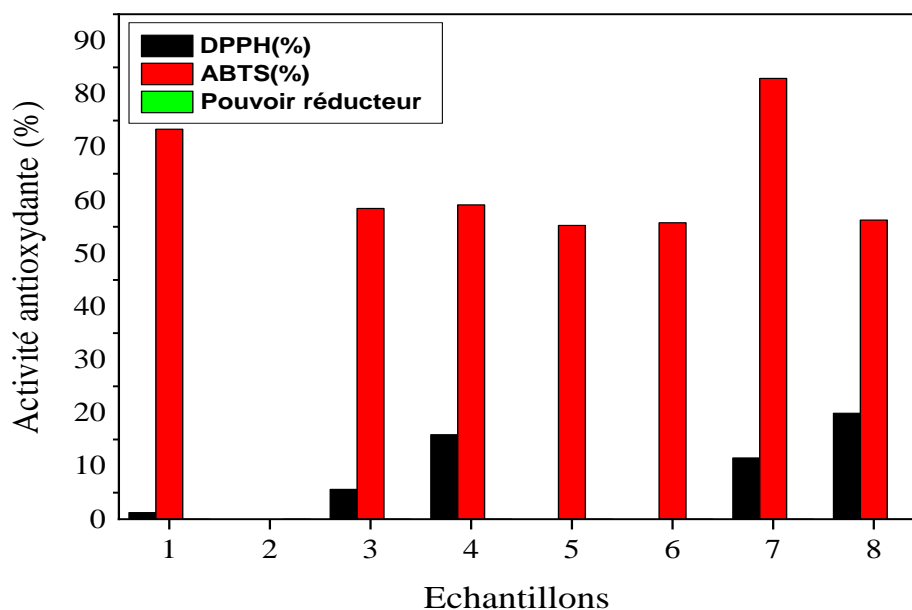


Figure 21 : Pourcentage des activités anti-oxydantes des échantillons de miel analysés.

II.2. Influence du temps sur les paramètres physico-chimiques et biologiques des échantillons de miels analysés

II.2.1. Paramètres physico-chimiques

II.2.1.1. Teneur en eau (%)

La teneur en eau est un critère de qualité qui évolue au cours du temps et du milieu de la récolte. Nous donnons dans la figure 22, les teneurs en eau des échantillons de miels analysés frais et après une année de récolte. L'analyse de cette figure, montre que la teneur en eau augmente après une année de récolte, surtout pour les échantillons 3 et 7 du littoral (Melbou et Bejaia).

L'échantillon 3 avec une teneur 23,5% a dépassé la norme qui doit être $\leq 20\%$, donc il s'est fermenté et est inconsommable.

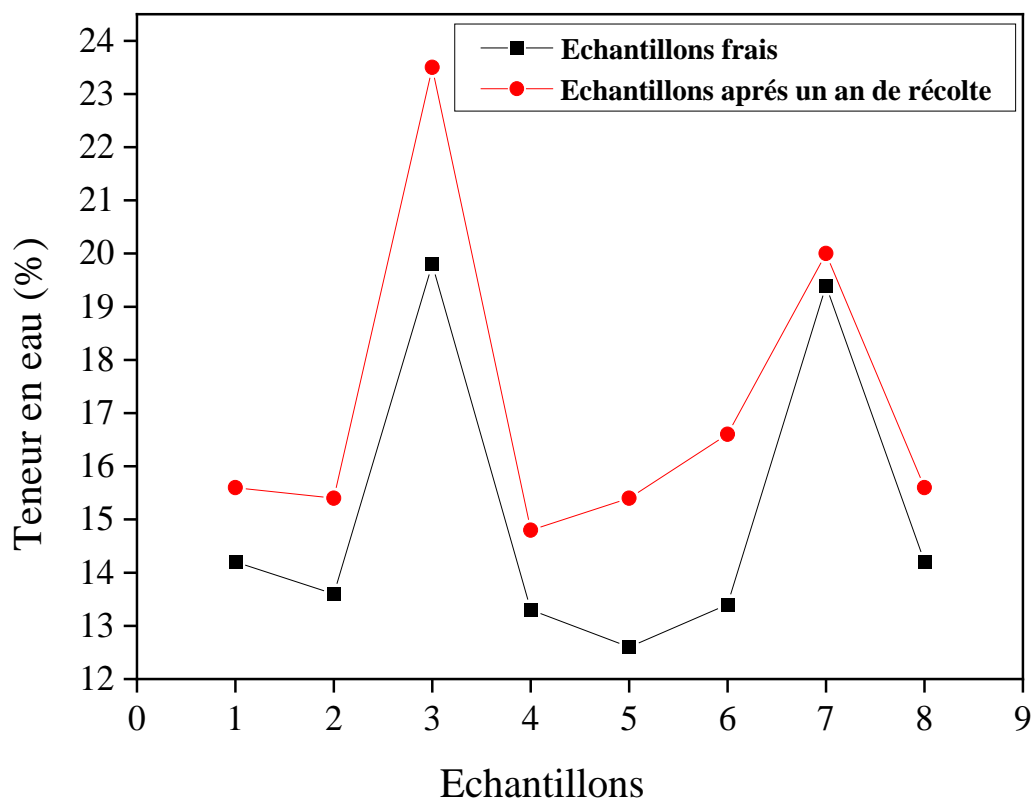


Figure 22 : Influence du temps sur la teneur en eau des miels analysés.

II.2.1.2. Brix (%)

Nous présentons sur la figure 23, les teneurs en Brix des échantillons de miels analysés frais et ceux après une année de récolte. Nous constatons que la teneur en Brix de tous les échantillons de miel diminue au cours du temps et que l'échantillon 3 présente la plus faible teneur en Brix aussi bien pour le miel frais (78,5%) que pour celui âgé d'une année (75%). Nous remarquons également que la teneur en eau est inversement proportionnelle à la teneur en Brix.

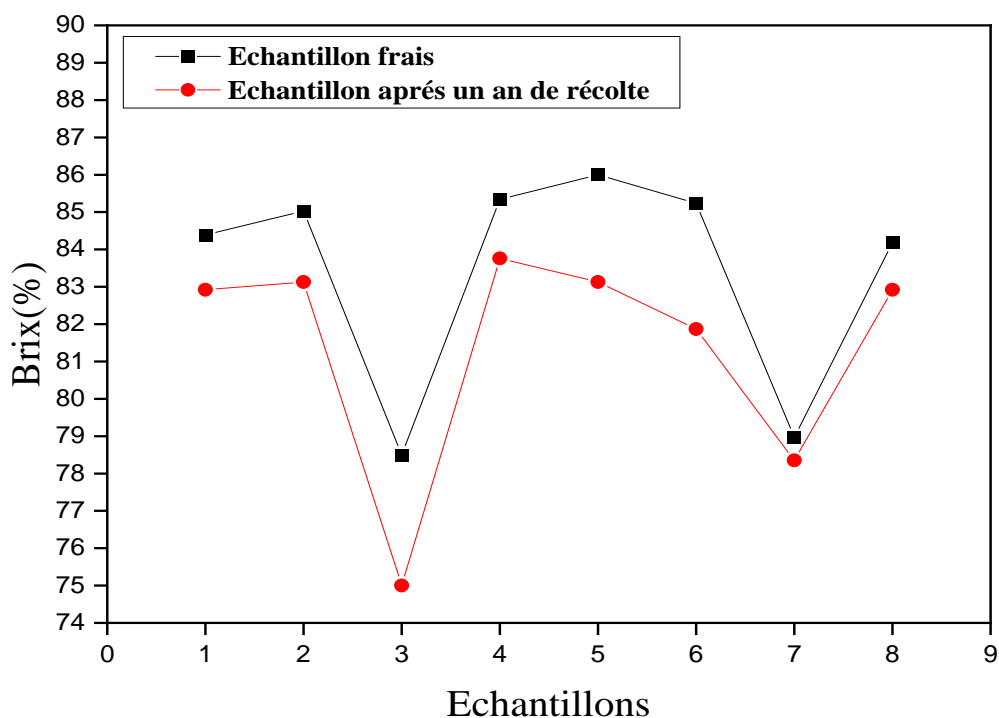


Figure 23 : Influence du temps sur le Brix des miels analysés.

II.2.1.3. pH

La figure 24, représente le pH des échantillons de miels analysés frais et après une année de récolte. Nous remarquons que tous les échantillons de miel analysés qu'ils soient frais ou après une année de récolte ont un pH acide et que ce dernier augmente au cours du temps. Nous constatons par ailleurs que l'échantillon 1 (Miel de Jujubier) présente les plus grandes valeurs de pH aussi bien le frais que celui âgé d'une année.

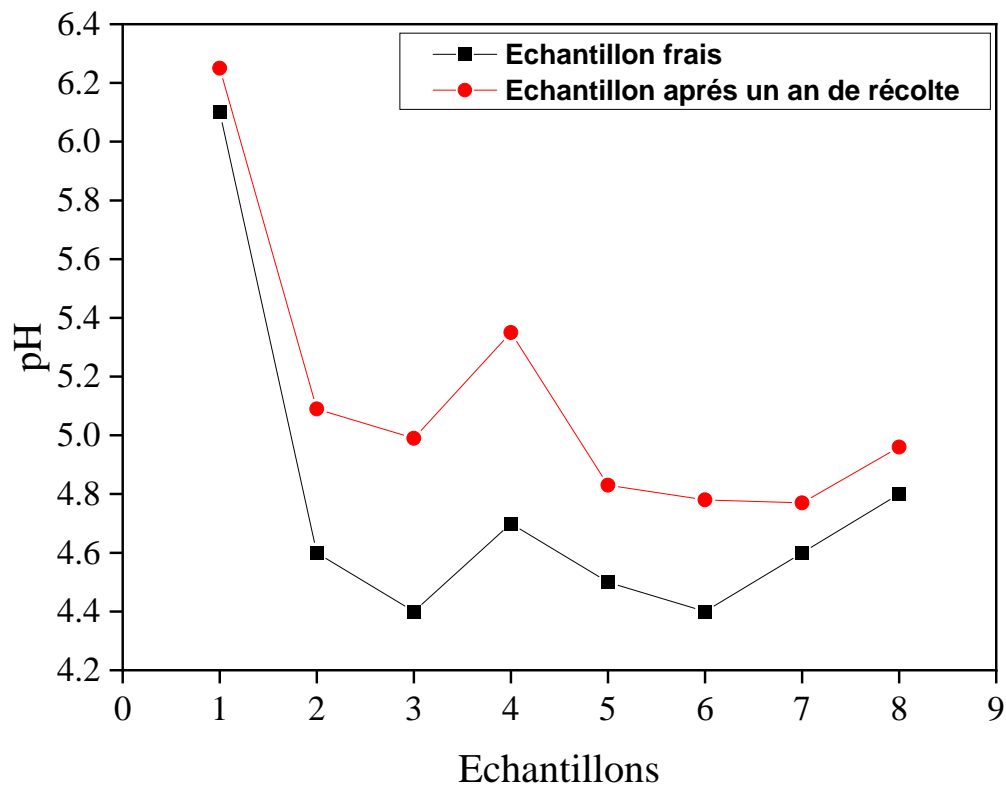


Figure 24 : Influence du temps sur le pH des miels analysés.

II.2.1.4. Acidité

Les valeurs de l'acidité libre, des lactones et de l'acidité totale, des échantillons frais et ceux après une année de récolte sont consignées dans le tableau 6.

Il ressort des résultats de ce tableau que l'acidité libre diminue au cours du temps, les lactones augmentent. L'acidité totale augmente au cours du temps pour les miels 4 et 8 et diminue pour les miels 1, 2, 3, 5, 6, 7.

Tableau 6 : Influence du temps sur l'acidité libre, des lactones et de l'acidité totale des miels analysés.

Echantillon	Acidité libre (meq/kg)		Lactone (meq/kg)		Acidité totale (meq/kg)	
	Durant la récolte	Après 1an	Durant la récolte	Après 1an	Durant la récolte	Après 1an
1	8,92	4,93	0,49	2,46	9,41	7,39
2	29,71	18,53	0	4,94	29,61	23,47
3	36,59	22,31	2,43	4,75	39,02	27,26
4	19,38	12,36	0	27,19	19,38	39,55
5	22,71	13,54	1,97	2,46	24,68	16
6	24,29	18,74	1,48	4,99	25,77	23,73
7	39,69	37,37	2,75	4,98	42,44	42,35
8	24,57	20,86	1,49	7,36	26,06	28,22

II.2.1.5. HMF

L'HMF est largement identifié comme un paramètre pour l'évaluation de la fraîcheur et/ou le sur-chauffage du miel [137] et plus l'HMF augmente plus le miel est de qualité.

La figure 25 présente l'influence du temps sur l'HMF des miels analysés.

Selon la figure, les échantillons 1, 2, 3 et 4 présentent une diminution de l'HMF au cours du temps tandis que les échantillons 5, 6, 7 et 8 présentent une large augmentation de ce paramètre, en restant toujours dans les normes fixées pour l'HMF (≤ 40 mg/kg).

Les HMF des échantillons de miel 5 et 7 frais ils sont passés respectivement de 0,014 et 0,149 mg/kg à 26,830 et 24,945 mg/kg pour les échantillons après une année de récolte. Cela confirme que ces échantillons de miel sont de bonne qualité.

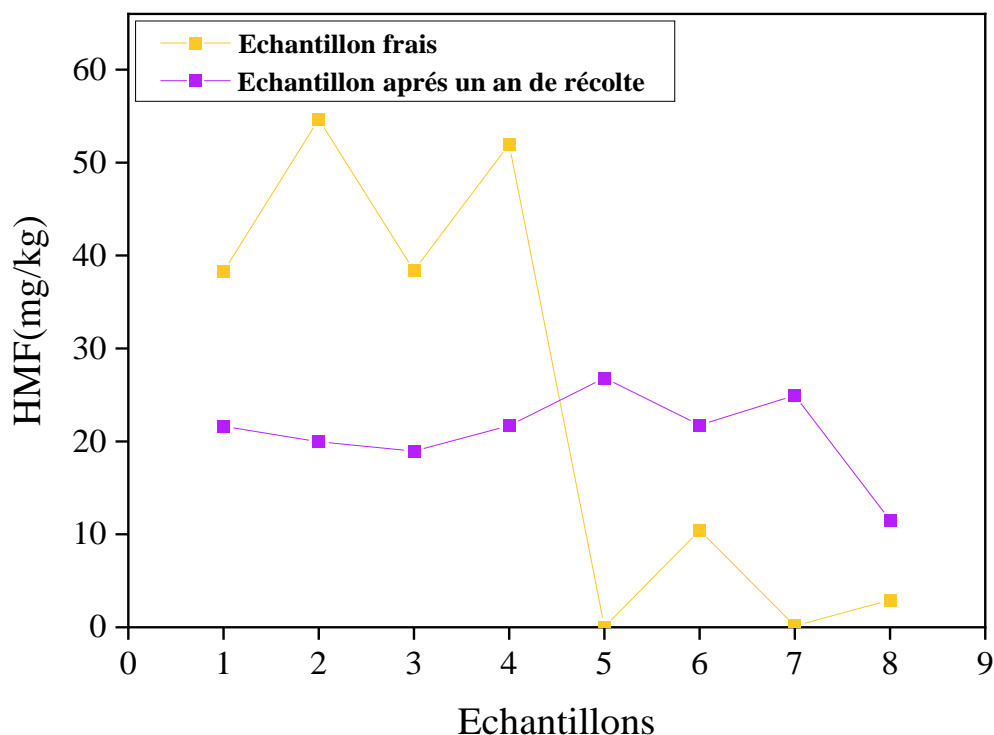


Figure 25 : Influence du temps sur l'HMF des miels analysés.

II.2.1.6. Les sucres

La variation de la teneur en sucres des échantillons de miel au cours du temps est présentée dans le tableau 7.

Le pourcentage des sucres totaux de tous les échantillons de miel diminue au cours du temps. Tous les miels répondent aux normes fixés ($\geq 60\%$) sauf pour le 7^{ème} avec une valeur de 54,48.

Le pourcentage en sucres réducteurs diminue au cours du temps, sauf pour l'échantillon de miel 1. Tous les miels répondent aux normes fixés ($\geq 45\%$).

Le pourcentage en saccharose des échantillons de miel 1, 3, 5, 6, 7, 8 diminue avec le temps, tandis que pour les échantillons 2,4, il augmente. Cette augmentation ou diminution des quantités de sucres au cours du temps peut être due à la composition chimique et la nature des fleurs butinées par les abeilles.

Tableau 7 : Influence du temps sur les teneurs en sucres des miels analysés.

Echantillon	Sucres totaux		Sucres réducteurs		saccharose	
	Durant la récolte	Après 1an	Durant la récolte	Après 1an	Durant la récolte	Après 1an
1	63,88	60,46	59,17	60,03	4,47	0,40
2	66,97	62,58	66,57	60,94	0,38	1,55
3	67,30	60,66	64,47	59,27	2,68	1,32
4	66,55	60,73	63,48	55,58	2,91	4,89
5	65,96	60,66	60,84	58,03	4,86	2,49
6	67,64	60,18	65,41	59,64	2,11	0,513
7	60,24	54,48	55,36	53,54	4,63	0,893
8	74,75	62,32	66,97	60,01	7,40	2,19

II.2.1.7. Densité et indice de réfraction

La comparaison entre la densité et l'indice de réfraction des échantillons de miel frais et ceux après une année de récolte est donnée dans la figure 26. Il ressort de cette dernière que l'indice de réfraction et la densité des échantillons de miel après une année de récolte sont inférieurs à ceux des échantillons frais.

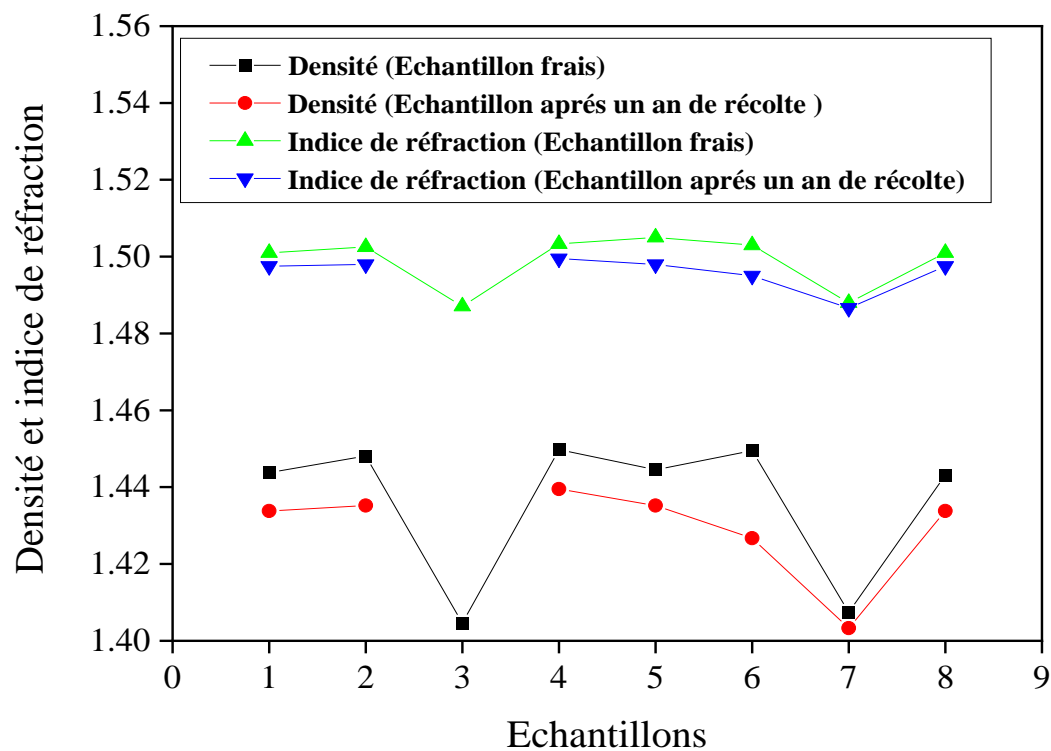


Figure 26 : Influence du temps sur la densité et l'indice de réfraction des miels analysés.

II.2.2. Paramètres biologiques

II.2.2.1. Polyphénols

Nous présentons sur la figure 27, la comparaison entre la teneur en polyphénols des échantillons frais et ceux après une année de récolte. Il apparaît sur cette figure que la teneur en polyphénols des échantillons de miel 1, 4, 5, 6 et 8 diminue au cours du temps tandis que pour les échantillons 2, 3 elle augmente.

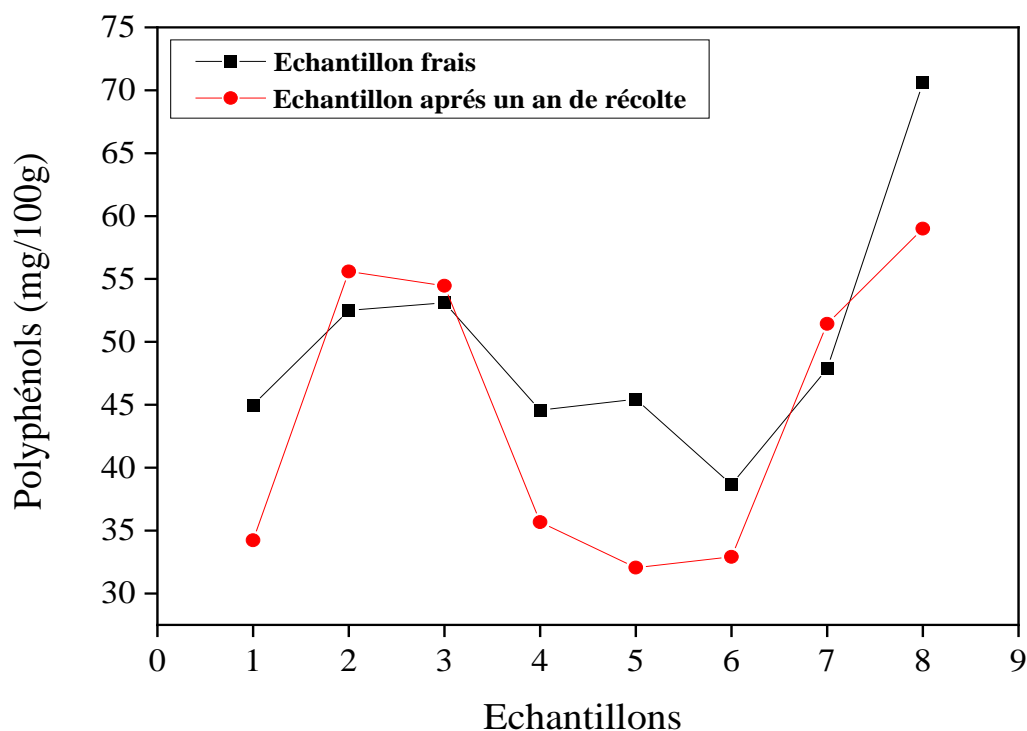


Figure 27 : Influence du temps sur la teneur en polyphénols des miels analysés.

II.3. Etude de la cristallisation du miel

II.3.1. Teneur en eau

Plus la teneur en eau d'un miel est élevée, plus la solution des sucres sera diluée. Le rapport Glucose/Eau est un indicateur permettant de prévoir les réactions du miel.

- G/E faible ($<1,6$) \longrightarrow le miel ne cristallisera pas, il reste liquide ;
- $1,6 < G/E < 2,2$ \longrightarrow le miel cristallisera lentement ;
- G/E élevé ($>2,2$) \longrightarrow le miel cristallisera rapidement et devient solide [89-91].

Le tableau 8, représente la relation entre le rapport Glucose/Eau et le type de cristallisation. Il ressort des résultats de ce tableau que :

Les échantillons de miel 1, 3, 6, 7, 10, et 11 dont le rapport Glucose/Eau varie, de 1,638 à 2,19, cristallisent lentement. Les échantillons 2, 4, 5, 8, 9 avec des valeurs qui oscillent entre 2,25 et 2,42 cristallisent rapidement.

Tableau 8 : Le rapport entre glucose eau et le type de cristallisation de chaque miel

Echantillon		Teneur en		Rapport	Type de cristallisation
Echantillon	Fructose (%)	Glucose (%)	Eau (%)	(Glucose/Eau) Rapport	Type de
1	29,25	15,6		1,875	lente
2	34,65	15,4		2,25	rapide
3	36,9	23,5		1,86	lente
4	35,82	14,8		2,42	rapide
5	35,55	15,4		2,30	rapide
6	35,64	16,6		2,14	lente
7	32,76	20		1,638	lente
8	36	15,6		2,30	rapide
9	33,3	14,40		2,31	rapide
10	38,25	17,40		2,19	lente
11	38,7	18,5		2,06	lente

II.3.2. Teneur en sucres

Les deux principaux sucres présents dans le miel sont le fructose et le glucose, Un miel riche en fructose cristallisera lentement. A l'opposé, un miel riche en glucose cristallisera très rapidement [89-91].

Le rapport entre la teneur en fructose et celle en glucose (F/G) est important car il détermine la vitesse de cristallisation du miel et sa stabilité [138,139].

- $F/G < 1,05$ \longrightarrow Cristallisation rapide ;
- $F/G > 1,45$ \longrightarrow Il n'y'a pas de cristallisation ;
- $1,05 < F/G < 1,45$ \longrightarrow Cristallisation lente.

Les résultats des analyses obtenus dans le tableau 9, montrent que l'échantillon 1, présente une cristallisation lente, les autres échantillons de miel cristallisent rapidement. Ceci peut s'expliquer par la teneur en glucose plus élevée pour l'échantillon 1, que pour les autres.

Tableau 9 : Le rapport entre fructose et glucose et le type de cristallisation de chaque miel

			(Fructose/Glucose)	crystallisation
1	31,21	29,25	1,06	lente
2	26,29	34,65	0,75	rapide
3	22,37	36,9	0,60	rapide
4	19,76	35,82	0,55	rapide
5	22,48	35,55	0,63	rapide
6	24	35,64	0,67	rapide
7	20,78	32,76	0,63	rapide
8	24,01	36	0,66	rapide
9	33,40	33,3	1,003	rapide
10	37,93	38,25	0,99	rapide
11	27,14	38,7	0,7	rapide

II.3.3. Influence des rapports d'eau et sucres sur le type de cristallisation du miel

II.3.3.1. Influence des rapports F/G et G/E

Nous représentons dans la figure 28, l'influence des rapports F/G et G/E sur le type de cristallisation du miel. Il ressort des résultats de cette figure que les échantillons de miels 2, 3, 6, 7, 10 et 11 présentent une cristallisation lente qui dure de 1 à 12 mois. Les miels (4, 5, 8, 9) sont complètement cristallisés au bout d'un mois [89-91]. On constate que le rapport G/E détermine beaucoup plus le type de cristallisation que le rapport F/G, cela explique que la teneur en eau joue un rôle très important dans la cristallisation du miel.

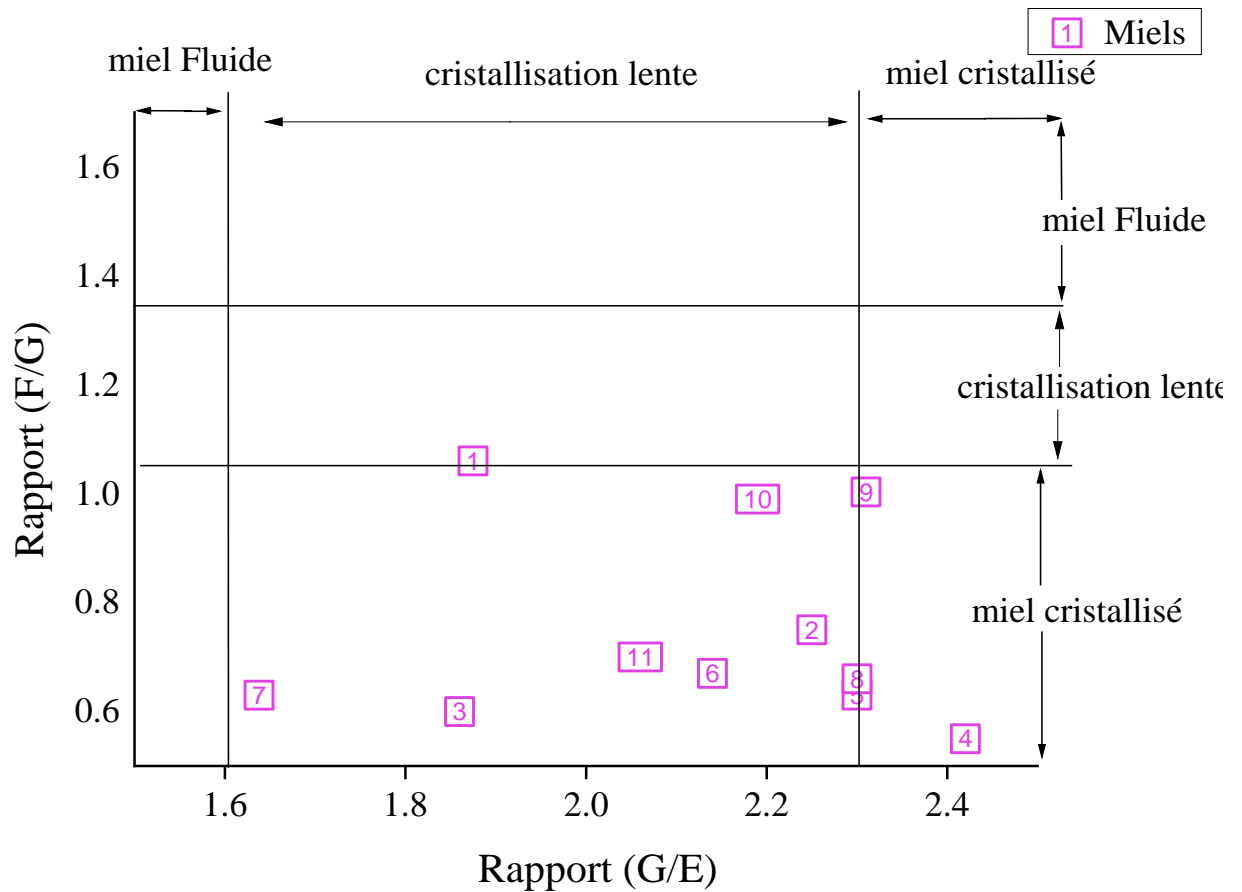


Figure 28 : Types de cristallisation des miels étudiés en fonction des rapports F/G et G/E

II.3.3.2. Influence des rapports F/G et F/E

A partir des résultats observés dans le tableau 10 et la figure 29, nous avons déterminé les intervalles suivants :

$F/E > 2$ et $F/E < 0,95$ —————> Cristallisation rapide.

$0,95 < F/E < 2$ —————> Lente cristallisation.

Il apparaît sur la figure que les miels 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8 et 11 cristallisent lentement alors que les miels 3, 9 et 10 cristallisent rapidement.

Tableau 10 : Les deux rapports F/G et F/E et le type de cristallisation de chaque miel

Echantillons	Rapport F/G	Rapport F/E	Type de cristallisation
1	1,06	2	Rapide
2	0,75	1.7	Lente
3	0,60	0.95	Lente
4	0,55	1.33	Lente
5	0,63	1.45	Lente
6	0,67	1.44	Lente
7	0,63	1.039	Lente
8	0,66	1.53	Lente
9	1,003	2.31	Rapide
10	0,99	2.17	Rapide
11	0,7	1.46	Lente

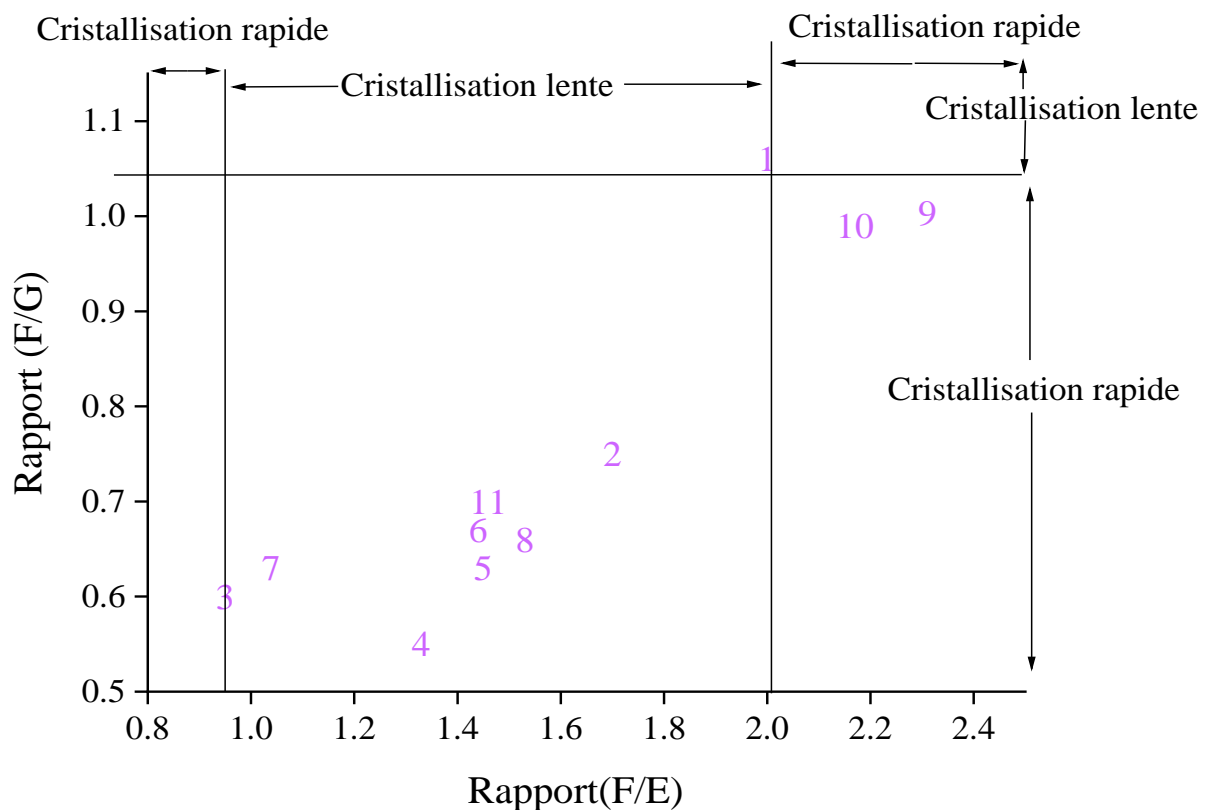


Figure 29 : Types de cristallisation des miels étudiés en fonction des rapports F/G et F/E



Conclusion

La présente étude est menée dans le cadre de l'évaluation de la qualité de onze (11) variétés de miels, récoltés dans différentes régions d'Algérie en se basant sur l'analyse de quelques paramètres physico-chimiques et biologiques et leur évolution au cours du temps.

Il ressort des résultats de ce travail que :

- Tous les miels analysés ont un pH acide ($\text{pH} < 7$) car le miel contient des acides organiques libres ou combinés sous forme de lactones. Les valeurs du pH, sont conformes aux normes sauf pour l'échantillon 1 dont la valeur est supérieure à 6,1 ;
- La teneur en eau est inversement proportionnelle à la teneur en Brix, densité et indice de réfraction;
- Les échantillons de miels analysés sont riches en sodium. Ils contiennent plus de vitamine E que de vitamine C, la vitamine A, se trouve à l'état de traces ;
- Les teneurs en polyphénols de tous les échantillons de miels analysés sont largement supérieures à celle des flavonoïdes ;
- L'activité anti-radicalaire DDPH est supérieure à ABTS et beaucoup plus grande que la capacité réductrice ;
- L'indice diastasique et l'HMF de tous les échantillons de miels analysés varient respectivement entre 36,58 et 85,71 shade et entre 0,014 et 54,67 mg/kg. Les valeurs des HMF des miels 2 (54,67 mg/kg) et 4 (51,98 mg/kg) sont supérieures à la norme fixée pour HMF qui doit être $\leq 40\text{mg/kg}$. Ceci peut être dû à leur stockage dans de mauvaises conditions. L'indice diastasique est dans les normes fixées pour tous les miels analysés ($>8\text{shade}$).

Dans la deuxième partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'influence du temps sur les propriétés physico-chimiques et biologiques du miel, nous constatons que :

- Au cours du temps, la teneur en eau augmente, le Brix diminue, le pH augmente, les teneurs en sucres totaux et sucres réducteurs diminuent, la densité, l'indice de réfraction et la teneur en polyphénols diminuent.

Dans la dernière partie de notre travail, nous avons étudié l'influence des rapports Glucose/Eau, et Fructose/Glucose sur le type de cristallisation. Nous constatons que le rapport Glucose/Eau détermine beaucoup plus le type de cristallisation que le rapport Fructose/Glucose cela explique que la teneur en eau joue un rôle très important dans la cristallisation du miel.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Sarah Koechler, (2015), Le miel dans la cicatrisation des plaies : un nouveau médicament ? Sciences pharmaceutiques. Université de Lorraine. hal-01733645
- [2] M. Gonnet S. Aubert P. Ferry (1986), évolution de la couleur du miel lors de sa cristallisation, Station de Zoologie et d'Apiculture, I.N.R.A., C.R.A. d'Avignon, Domaine Saint Paul, 84140 Montfavet, 17(1), 49-62
- [3] Hoyet Clémence. (2005). Le miel: De la source à la thérapeutique. Thèse de pharmacie en pharmacie. Faculté de pharmacie. Université Poincaré de Nancy 1, pp.17-37.
- [4] Patricia, V., Vargas, O., López, T., Valle, F.M., 2015a. Meliponini biodiversity and medicinal uses of pot-honey from El Oro province in Ecuador. Emirates J. Food Agric. 27, 502–506.
- [5] Bogdanov, S. (2002): Harmonized method of the international honey commission, Swiss Bee Research Center, FAM, Liebefeld, CH-3003 Bern, Switzerland
- [6] Dariusz M., Zbigniew S. et Dolatowski J. (2007). Effect of sonication on the crystallisation of honeys. Polish journal of food and nutrition sciences, 57(3): 133-136.
- [7] Famille Mary, [En ligne], disponible sur : <https://www.famillemary.fr/histoire-du-miel>. consulté le 15 avril 2022.
- [8] Sophie Fruleux. Miel Directe [En ligne] mis à jour le 3/02/2018, disponible sur : <https://www.miel-direct.fr/miel-a-travers-histoire/>, consulté le 15 avril 2022.
- [9] M. Lelbovici, (1968), « L'abeille et le miel dans l'histoire des religions », in : R. Chauvin, Traité de biologie de l'abeille, Paris, Masson, (2e éd.), vol. 5, p. 1-35.
- [10] BALAS Fanny, (2015) Les Propriétés Thérapeutiques Du Miel Et Leurs Domaines D'application En Médecine Générale Revue De La Littérature, Thèse (Diplôme D'état De Docteur En Médecine), Université De Nice Sophia-Antipolis ; Faculté De Médecine De Nice.
- [11] Dictionnaire Larousse [en ligne] disponible sur <https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/miel/51365>. consulté le 15 avril 2022
- [12] Donadieu Y. (2003). Les produits de la ruche. Ma pharmacie naturelle pour bien ou mieux se porter disponible sur [http://www.01santé.com/version-1/toutes thérapeutiques/produits_ruche/miel.htm](http://www.01santé.com/version-1/toutes_thérapeutiques/produits_ruche/miel.htm) . P 89
- [13] H. Clément. , (2015) « le guide des miels ; 50 miels à découvrir », Rustica édition, P. 63.
- [14] SANZ M. L, GONZALEZ M, LORENZO C, SANZ J ET MARTINEZ-CASTRO I. (2005). A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey. Food Chem. 91, 313- 317.
- [15] DONADIEU. Y, (1984): Pollen : thérapeutiques naturelles. 5ème Ed Maloine S.A Paris. 31p.

Références bibliographiques

- [16] GONNET. M, (1982) : Le miel ; composition, propriétés, conservation. INRA station expérimentale d'apiculture. Pp : 1-18.
- [17] Aupy, G., Paccalin, J. & Lostalot, J.D. (1994). Miel et abeilles. Diététique et Médecine, 4, p : 161-173.
- [18] Terrab A, Diez MJ, Heredia FJ. (2002). Characterisation of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. Food Chemistry; 79: 373-379.
- [19] BOGDANOV S, RUOFF K, ODDO PL, (2004): physicochemical methods for the Characterisation of unifloral honeys .apidologie 35. 17p.
- [20] Jean-Prost P. et Le Conte Y. (2005). Apiculture: connaître l'abeille. Conduire le rucher. 7^{ème} édition. Edition TEC & DOC Lavoisier. 697 p.
- [21] Ruoff K., Luginühl W., Kilchenmann V., Bosset J.O., von der Ohe K., von der Ohe W.eMulit Renato A. (2007). Apidologie. 38, p : 438-452.
- [22] Catherine .C, (2016), Les vertus miraculeuses du miel, les éditions de l'homme, 149 p
- [23] Pierre-François-Pascal Guerlain, Dossier de presse abeille royale, , Levallois, Perret, France, Guerlain.Com.
- [24] Barbara Romano, Unione Contadini Ticinese, (2009), L'école à la ferme ; Le chemin du miel, ©AGRIDEA, 23P. aussi disponible sur : www.ecolealaferme.ch.
- [25] Edda , 29 septembre 2014 [enligne] disponible sur : <https://www.undejeunerdesoleil.com/2014/09/miel-cuisine-conseils-recettes.html>. consulté le 17/04/2022.
- [26] Ouchemoukh, S. (2012). Caractérisation physicochimique, profils polliniques, glucidiques et phénoliques et activités antioxydantes de miels Algériens. Thèse Doctorat, Biochimie. Université Abderrahmane Mira de Bejaia, p.162.
- [27] Rabeharifara Zoelinoro Patricia, (2011). Caractérisation Alimentaire Des Miels Malgaches En Vue D'une Authentification : Cas Des Miels D'eucalyptus, Mémoire Pour L'obtention Du Diplôme D'études Approfondies De Biochimie, Université D'Antananarivo Faculté Des Sciences.
- [28] Alvarez, L.M. (2010). Honey Proteins and their Interaction with Polyphenols. Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, Univ. Brock, 93 p.
- [29] Emmanuelle H., Julie C .et Laurent G. (1996). Les Constituants Chimiques du Miel, école Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaire. APISERVICES, Galerie Virtuelle apicole.

Références bibliographiques

- [30] Aitlounis Lydia. (2012). Comparaison des caractéristiques physiques, polliniques, microbiologiques et organoleptiques de quelques miels locaux et ceux d'importation commercialisés, Mémoire d'Ingénieur d'Etat en Sciences Agronomiques spécialité Technologie Alimentaire, Université de Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou.
- [31] Riondet, J. (2015). Installer un premier rucher « guide pratique du débutant ». Ed :Ulmer.paris, pp : 35-36.
- [32] Patricia, B. (2011), Je veux des abeilles ! 50 leçons d'apiculture pour installer des ruches dans votre jardin et faire des abeilles vos meilleurs amis ! Larousse,.
- [33] Biri M. (1986). L'élevage moderne des abeilles. Manuel pratique. Ed Devecchi.S.A.
- [34] Huchet, E., Julie, C. et Laurent, G. (1996). Les constituants chimiques du Miel. Science et Médecine, 4: 1-7.
- [35] Louveaux J.(1985). « Les produits de rucher » In : Les abeilles et leur élevage ; Ed : OPIDA : 165-199.
- [36] Jean-Prost P.(1987). « Miel » ; In Apiculture ; Edition technique et documentation ; 6^{ème} édition : 310-346.
- [37] Rossant, Alexandra. (2011) Le Miel, Un Compose Complexe Aux Proprietes surprenantes ; pour l'obtention du Diplôme D'état de Docteur en Pharmacie, Universite De Limoges Faculte De Pharmacie.
- [38] Amri A. (2006). Évaluation physico-chimique et détermination de l'origine botanique de quelques variétés de miel produites à l'Est d'Algérie, Mémoire de magistère en Biochimie, Univ Badji Mokhtar, Annaba, Faculté des Sciences, 123p.
- [39] Louveaux J. (1968) Composition, propriétés et technologie du miel. In : CHAUVIN R. Traité de biologie de l'abeille.Editions Masson et Cie, Paris, Tome 3, 277-324.
- [40] Laurent O. (2005) .Les bienfaits du miel. Edition De Vecchi S.A. 101p
- [41] Gupta, R.K., Rybroeck, W. & Johan, W. R. (2014). Beeking for poverty alleviation and livelihood security. Ed. Springer: 1-114.
- [42] Delphine I. (2010). Le miel et ses propriétés thérapeutiques. Utilisation dans les plaies Doctorat en pharmacie. Faculté de pharmacie. Université de Limoges, pp. 56-57. Faculté de pharmacie. Université poincare de Nancy 1, pp.17-37.
- [43] Escuredo, O., Dobre, I., Fernández-González, M., & Seijo, M. C. (2014). Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon. Food Chemistry, 149, 84–90.

Références bibliographiques

- [44] Tornuk, F., Karaman, S., Ozturk, I., Toker, O. S., Tastemur, B., Sagdic, O., et al. (2013). Quality characterization of artisanal and retail Turkish blossom honeys: Determination of physicochemical, microbiological, bioactive properties and aroma profile. *Industrial Crops and Products*, 46, 124–131.
- [45] Karabagias, I. K., Badeka, A., Kontakos, S., Karabournioti, S., & Kontominas, M. G. (2014). Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics. *Food Chemistry*, 146, 548–557.
- [46] Echigo T.E. and Takenaka T. (1974). Production of organic acids in honey by honeybees. *J. of the Agr. Chem. Soc. of Japan (japanisch)*, 48: 225-230.
- [47] Mato, I. S., Huidobro, J. F., Simal-Lozano, J. S., & Sancho, M. T. (2006). Rapid determination of nonaromatic organic acids in honey by capillary zone electrophoresis with direct ultraviolet detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 1541–1550.
- [48] Alqarni, A. S., Owayss, A. A., & Mahmoud, A. A. (2012). Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia. *Journal of Saudi Chemical Society*, 5, 618–625.
- [49] Iglesias, M. T., Martian-Alvarez, P. J., Polo, M. C., Lorenzo, C., Gonzalez, M., & Pueyo, E. N. (2006). Changes in the free amino acid contents of honeys during storage at ambient temperature. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 54, 9099–9104.
- [50] Andersen, Ø. M., & Markham, K. R. (2006). Flavonoids chemistry, biochemistry and applications. In *Separation and quantification of flavonoids*. New York: Taylor & Francis. *Apidologie*, 12 (4) : 383-396.
- [51] Küçük M., Kolayli S., Karaoglu S., Ulusoy E., Baltaci C. et Candan F. (2007). Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. *Food Chemistry*. 100: 526-534.
- [52] Gomes S., Dias L.G., Moreira L.L., Rodrigues P. and Estevinho L. (2010). Physicochemical, microbiological and antimicrobial properties of commercial honeys from Portugal. *Food and Chemical Toxicology*, 48, p : 544-548.
- [53] Deshamps.V.C, (1998). Production et commercialisation du miel, Thèse de doctorat vétérinaire, Université Paul Sabatier, Toulouse, 118 P.
- [54] Nair S. (2014). Identification des plantes mellifères et analyses physico-chimiques des miels Algériens. Thèse de Doctorat de Biologie en Biochimie, Faculté des Sciences de la nature et de la terre. Université d'Oran, p. 28-43.

Références bibliographiques

- [55] Bonté, F., & Desmoulière, A. (2013). Le miel: Origine et composition. *Actualités Pharmaceutiques*, 531, 18–21.
- [56] Rossant A. (2011). Le miel : un composé complexe aux propriétés surprenantes. Thèse de Rustica, 2002, p. 354-384.
- [57] Cuevas-Glory, Pino Jorg A., Santiago Louis S., Sauri-Duch E. (2007). A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chemistry* 103 (2007) 1032-1043.
- [58] Escuredo, O., Míguez, M., Fernández-González, M., & Seijo, M. C. (2013). Nutritional value and antioxidant activity of honeys produced in a European Atlantic area. *Food Chemistry*, 138, 851–856.
- [61] Daily H. (2010). Le réfractomètre, un outil essentiel, revue « Technique ».
- [62] Lazarević, K.B., Andrić, F., Trifković, J., Tesić, Z. et Milojkovic-Opsenica, D. (2012). Characterisation of Serbian unifloral honeys according to their physicochemical parameters. *Food Chemistry*, 132: 2060-2064
- [61] Belay, A., Solomon, W.K., Bultona, G., Adgaba, N. et Melaku, S. (2013). Physicochemical properties of the Harena forest honey, Bale, Ethiopia. *Food Chemistry*, 141: 3386-3392.
- [62] Guerzou, Mokhtar. (2014) In Etude comparative de la qualité de quelque miels algériens et ceux importés ; en vue de l'obtention du diplôme de Magister en Sciences Agronomiques.
- [63] Bogdanov S. (2011). The honey book. Chapter 5, Honey composition. *Bee Product Science* : 1-10.
- [64] Lequet L. (2010). Du Nectar au Miel de Qualité: Contrôle Analytique du Miel et Conseils Pratiques à l'Intention de l'Apiculteur Amateur. Thèse de Doctorat Vétérinaire. Université Claude-Bernard Lyon I, France.
- [65] Cavia, M.M., Fernandez-Muino, M.A., Alonso-Torre, S.R., Huidobro, J.F. et Sancho, M.T. (2007). Evolution of acidity of honeys from continental climates: Influence of induced granulation. *Food Chemistry*, 100: 1728–1733.
- [66] Codex Alimentarius Commission (2001). Codex standard 12, Revises Codex Standard for honey, p : 1-7.
- [67] Suárez-Luque, S., Mato, I., Huidobro, J. F., & Simal-Lozano, J. (2005). Capillary zone electrophoresis method for the simultaneous determination of cations in honey. *Journal of Chromatography A*, 1083, 193–198.
- [68] Acquarone, C., Buera, P. et Elizalde, B. (2007). Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. *Food Chemistry*, 101: 695–703.

Références bibliographiques

- [69] Bertrand-Krajewski, J.-L., Laplace, D., Joannis, C., and Chebbo, G. (2000). Mesures en hydrologie urbaine et assainissement. Edition TEC & DOC/Lavoisier (ISBN 2743003804). 793p.
- [70] Ruban, G., Mabilais, D., and Lemaire, K. (2010). Particle characterization of urban wetweather discharges: methods and related uncertainties. In: NOVATECH 2010, Lyon, France: Graie, 10p.
- [71] PROST, P.J. (2005) Apiculture, connaître l'abeille –conduire le rucher. Lavoisier, Paris, p :382.
- [72] Gonnet M. (1963).L'hydroxyméthylfurfural dans les miels. Mise au point d'une méthode de dosage. Les Annales de l'Abeille, INRA Edition, 6 (1), pp.53-67.
- [73] O. Belhaj, J. Oumato, S. Zrira, (2015) Étude physico-chimique de quelques types de miels marocains, Rev. Mar. Sci. Agron. Vét. 3 (3):71-75
- [74] Gámbaro, A., Ares, G., Giménez, A., & Pahor (2007). Preference mapping of color of Uruguayan honeys. *Journal of Sensory Studies*, 22, 507–519.
- [75] Gonzales, A.P., Burin, L. et Buera, M.D.P. (1999). Color changes during storage of honeys in relation to their composition and initial color. *Food Research International*, 32: 185-191.
- [76] Bradbear N., (2005) - Apiculture et moyens d'existence durables. Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. ISSN 1813-6001, Rome, p64.
- [77] Guerzou, Mohamed. Nabil., et NADJI, Noureddine. (2009). Etude comparative entre les miels locaux et les miels importés. Mémoire en vue d'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en agropastoralisme. Université Zyan Achour. Djelfa, 25-26.
- [78] Al-Mamary M, Al-Meeri A et Al-Habori M. (2002). Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutr. Res.* 22, 1041– 1047.
- [79] Ferreira I C F R, Aires E, Barreira J C M et Estevinho L M. (2009). Antioxidant activity of Portuguese honey samples: different contributions of the entire honey and phenolic extract. *Food Chem.* 114, 1438-1443.
- [80] Meda A, Charles Euloge Lamien , Marco Romito , Jeanne Millogo , Odile Germaine Nacoulma (2005) ; Determination of the total phenolic, flavonoïde and proline contents in Burkina Fasahoney, as well as their radicals scavenging activity. *Food Chemistry.*91; 571-577.pp.
- [81] Alvarez-Suarez JM, Giamperi F, Battino M, (2013). Honey as a source of dietary antioxidants: structures, bioavailability and evidence of protective effects against human chronic diseases. *Current Med Chem*; 20(5):621-38.
- [82] Frankel S, Robinson GE, Berenbaum MR, (1998). Antioxidant capacity and correlated characteristics of 14 unifloral honey. *Journal of Apicultural Research*; 37(1): 27-31.

Références bibliographiques

- [83] Khalil MI, Sulaiman SA, (2010). the potential role of honey and its polyphenols in preventing heart diseases: a review. *Afr J Tradit Complement Altern Med.*; 7(4):315-21.
- [84] Bogdanov S. (2016). *Book of Honey, Chapter 8. Honey as Nutrient and Functional Food*, 1-47
- [85] Badawy O., Shasii S., Tharwat E., Kamal M. (2004). Antibacterial activity of bee honey and its therapeutic usefulness against *Escherichia coli* 157:H7 and *Salmonella typhimurium* infection. *Rev. Sci. Tech. Off. Int. Epiz.* 23: 1011-1022.
- [86] Bogdanov S., Blumer P. (2001) propriétés antibiotiques naturelles du miel. *RSA* 98(3) 107-114
- [87] Brudzynski K. (2006). Effect of hydrogen peroxide on antibacterial activities of Canadian honeys, *Can. J. Microbiol.* 52: 1228-1237.
- [88] F. Jeanne, (1975), *Guide pratique de l'apiculture, le miel ; « technique de la cristallisation dirigée »*, OPIDA, centre apicole F61370 Echauffour, B.T.A. 4(3).
- [89] Dyce, E.J. (1931) « Fermentation and crystallization of honey » *Bull. Cornell agric. Exp. Sta.* n° 528
- [90] White, J.W., Jr., Reithof, M.L., Subers. M.H. & Kushnir, I. (1962) « Composition of American honeys ». *Tech.Bull. U.S. Dep. Agric.* n° 1261 J.M. Van Dyck, liste Abeilles 2006
- [91] Tabouret, (1979) « Rôle de l'activité de l'eau dans la cristallisation du miel » *Apidologie*, Springer Verlag, 10 (4), p.341-358
- [92] Assil, H. I., Sterling, R., & Sporns, P. (1991). Crystal control in processed liquid honey. *Journal of Food Science*, 56, 1034–1037.
- [93] Bogdanov.S. (1999), *Stockage, cristallisation et liquéfaction du miel*, centre suisse de recherches apicoles, station de recherche laitières, liebefeld, CH-3003 Berne.
- [94] GONNET M. (1965). Les modifications de la composition chimique des miels au cours de la Conservation. *Ann. Abeille*, 8, (2), 129-146.
- [95] J. Louveaux (1959). *LA TECHNOLOGIE DU MIEL* (1). *Les Annales de l'Abeille*, INRA Editions, 2 (4), pp.343-354. hal-00890128
- [96] WHITE! W., A MHER J., (1951). - Detection of incipient granulation in honey. Instrument color classification of honey. *Amer. Bee J.*, 91, 376-377.
- [97] Siddiqui IR. (1970).The sugars of honey. *Adv. Carbohydrate Chem. And Biochem.* 25. 285-309.
- [98] Serra BJ. (1986). La cristallisation du miel, Facteurs que l'affectent. *Bull. Tech. Apic.*, 54, 13 (1),37-48.

Références bibliographiques

- [99] Ezéchielle Francine Bouet Kouanou, Akim Belco Latifou, Christiane Adda, Lucienne Edah, Cica Vissienon, Zachari Vissienonet Virgile Ahyi, (2020), Le Miel : Facteurs Influençant sa Qualité, International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT) ISSN: 2509-0119. Vol. 21 No. pp. 79-107
- [100] Manikis I. et Thrasyvoulou A. (2001). La relation entre les caractéristiques physiques et chimiques des miels et leurs paramètres de cristallisation. *Apiacta*, 36 (2) : 106-112.
- [101] Paul SCHWEITZER, (2008) .Anomalies de cristallisation : séparation de phase et arborescence, Laboratoire d'analyses et d'écologie apicole © CETAM-Lorraine
- [102] Bogdanov S., Jurendic T., Sieber R. et Gallmann P. (2008). Honey for Nutrition and Health: a Review. *American Journal of the College of Nutrition*, 27: 677-689.
- [103] Etienne BRUNEAU, (2011), travail du miel, Cristallisation et assouplissement, fiche technique, 17-20.
- [104] Hummel R. et M. Feltin M. (2014). Produire un miel de qualité quand on est apiculteur débutant. Syndicat des apiculteurs, Thann, p5.
- [105] Bogdanov S., Lüllam C., Martin P., Von Der Ohe w., Russman H., Vorwohl G., Oddo P. L., Sabatini A.G., Marcazzan G. L., Flamiini C., Morlot M., Lheriter J., Bornech R., Marioleas P., Tsiggouri A., Kerkevliet J., Ortiz A., Ivanov T., D'Arcy B., Mossel B. et Vit P.(1999). Honey quality and international regulatory standaed : review by the international honey commission. *Revue Suisse d'apiculture*. 80 : 61-69.
- [106] Stefan Bogdanov. (2009) , Harmonised methods of the international honey commission, *Apidologie*, p.1-61
- [107] Patricia Cunniff, AOAC international official method, 962.19, 1998
- [108] S. Bogdanov et al., (1995), Harmonised methods of the European honey commission, *Apidologie*, p.1-59.
- [109] Gonnet M., (1990). L'Hydroxyméthylfurfural dans les miels. *Abeille Fr.*, 753, 401-404.
- [110] Bogdanov S, Martin P, Lü llman C, Borneck R, Morlot M, Heritier J, Vorwohl G, Russmann H, Persano-Oddo L, Sabatini A G, Marcazzan G L, Marioleas P, Tsigouri A, Kerkvliet J, Ortiz A et Ivanov T. (1997). Harmonised Methods of The European Honey Commission. *Apidologie* .1– 59.
- [111] Naithani, V., Nair, S. et Kakkar, P. (2006). Decline in antioxidant capacity if Indian herbal teas during storage and its relation phenolic content. *Food Research International*,39: 176-181

- [112] Boizot N. et Charpentier J. P. (2006). Méthodes et outils pour l'observation et l'évaluation des milieux forestiers, partiels et aquatiques: Méthodes rapides d'évaluation du contenu en composés phénoliques des organes d'un arbre forestier. Le Cahier des Techniques de l'Inra, pp:79-82.
- [113] Arvouet-Grand A., Vennat B., Pourrat A et Legret P. (1994). Standardization of propolis extract and identification of principal constituents. *J. Pharm. Belg.* 49(6), 462-468.
- [114] Fadlinizal A. M. K., Nagendra P., Weng K. K. et Ismail A. (2010). Flavonoid, hesperidine, total phenolic contents and antioxidant activities from Citrus species, *African Journal of Biotechnology*.9, pp: 326-330.
- [115] Harris G.G., Brannan R.G. (2009). A preliminary evaluation of antioxidant compounds, reducing potential, and radical scavenging of pawpaw (*Asimina tribloba*) fruit pulp from different stages of ripeness. *LWT - Food Science and Technology*, 42: 275–279.
- [116] Nenadis N. et Tsimidou M. (2002). Observation on Estimation of Scavenging Activity of Phenolic Compounds Using Rapid 1, 1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH•) Tests. *Journal of the American Oil and Chemistry*.79, pp: 1191-1194.
- [117] Khalil, M.I., Moniruzzaman, M., Boukraâ, L., Benhanifia, M., Islam, M.A, Islam, M.N., Sulaiman, S.A. et Gan, S.H. (2012). Physicochemical and Antioxidant Properties of Algerian Honey. *Molecules*, 17: 11199-11215.
- [118] Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. et Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26: 1231–1237.
- [119] Damintoti et al, (2005) , Antioxidant and antibacterial activities of polyphenols from ethno medicinal plants of Burkina Faso, *African Journal of Biotechnology* Vol. 4 (8), pp. 823-828.
- [120] Osman, A. E ; Bahhady, F.; Hassan, N.; Ghassali, B.; AL Ibrahim, T., 2006. Livestock production and economic implications from augmenting degraded rangeland with *Atriplex halimus* and *Salsola vermiculata* in northwest Syria. *J. Arid Environ.*, 65 (3): 474-490.
- [121] Froehlicher T., Hennebelle T., Martin-Nizard F., Cleenewerck P., Hilbert J.L., Trotin F., Grec S. (2009). Phenolic profiles and antioxidative effects of hawthorn cell suspensions, fresh fruits, and medicinal dried parts. *Food Chemistry* 115: 897–903.
- [122] Buyukokuroglu M. E., Gulçin I., Oktay M. et Kufrevioglu O. (2001). In vitro antioxidant properties of dantrolene sodium. *Pharmacological research*. 44, pp: 491.

Références bibliographiques

- [123] Canadanovi-Brunet, J., Cetkovic, G., Saponjaca, V.T., Stajcica, S., Vulica, J., Djilas, S., Stajnerb, D. et Popovic, B. (2014). Evaluation of phenolic content, antioxidant activity and sensory characteristics of Serbianhoney-basedproduct. *Industrial Crops and Products*, 62: 1–7.
- [124] Liu, J.R., Ye, Y.L., Lin, T.Y., Wang, Y.W. et Peng, C.C. (2013). Effect of floral sources on the antioxidant, antimicrobial, and anti-inflammatory activities of honeys in Taiwan. *Food Chemistry*, 139: 938–943.
- [125] Gulçin,I., Buyukokuroglu,M.E., Oktay,M., Kufrevioglu, O.I. (2002). On the in vitro antioxidative properties of melatonin.*Journal of Pineal Research*, 33(3), 167-171.
- [126] Doukani K., Tabak S., Derriche A. et Hacini Z. (2014) .Etude physicochimique et phytochimique de quelques types de miels Algériens.*Revue Ecologie-Environnement* .10 :37-49.
- [127] Conti, M. E., Finoia, M. G., Fontana, L., Mele, G., Botrè, F., & Iavicoli, I. (2014). Characterization of Argentine honeys on the basis of their mineral content and some typical quality parameters. *Chemistry Central Journal*, 8(1), p: 44.
- [128] Thasyvorlor, A. J; Manikis, (1995). Some physicochemicals and microscopic characteristics of Greek honeys, *Apidologie*. 26, p.441-452.
- [129] M. Kieeg. Und Bland, (1985), The water activity of honey an related solution. *Wiss tech*. 14, p.1-6.
- [130] W. Stephen, (1946), The relationship of moisture content and yeast countent in honey *fermentation*, *Scie. Agri.*, 26, p.258-264.
- [131] Anklam E. (1998). A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey, *Rev. Food Che*. 63: 549–562
- [132] Azeredo L. D. C., Azeredo M. A. A., De Souza S. R. and Dutra V. M. L. (2003). Protein content and physicochemical properties in honey samples of *ApisMellifera* of different floral origins. *Food Chem*. 80: 249–254.
- [133] Guler A., Bakan A., Nisbet C. and Yavuz O.(2007). Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose (*Saccharum officinarum* L.) syrup. *Food Chem*. 105: 1119-1125.
- [134] Sarah Holtzman la composition du miel examinée a la loupe, [Enligne] mis a jour le 25/07/2020, disponible sur, <https://www.lerucherlareinedesvosges.fr/blog/post/la-composition-du-miel-examinee-a-la-loupe.html> , Consulté le 25/06/2022
- [135] Lazarevic Kristina., Filip Andric., Filip Andric., Jelena Trifkovic, (2012) Characterisation of Serbian unifloral honeys according to their physicochemical parameters . *Food Chemistry* 132(4):2060–2064.

Références bibliographiques

- [136] Carine MASSAUX, (2014) Les polyphénols : des alliés pour valoriser votre miel ! n°160 abeilles & cie,
- [137] Evelin, K., Raili, P., Kaie, M., Katrin, L. (2011). Physicochemical and melissopalynological characterization of Estonian summer honeys. *Procedia Food Science 1*, 616 – 624.
- [138] J. White, E. (1975). Crane, physical characteristics of honey, Heinemann,
- [139] J.White, (1962), *Composition of American honey*, Techno. Bull , p.1261.



Annexes

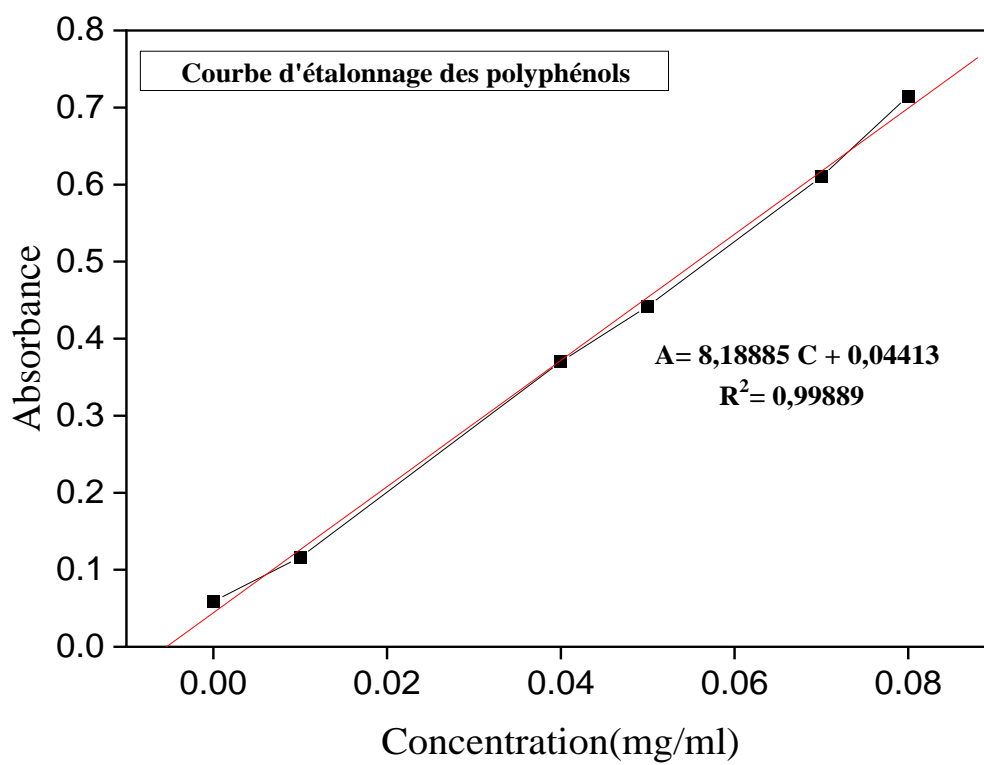
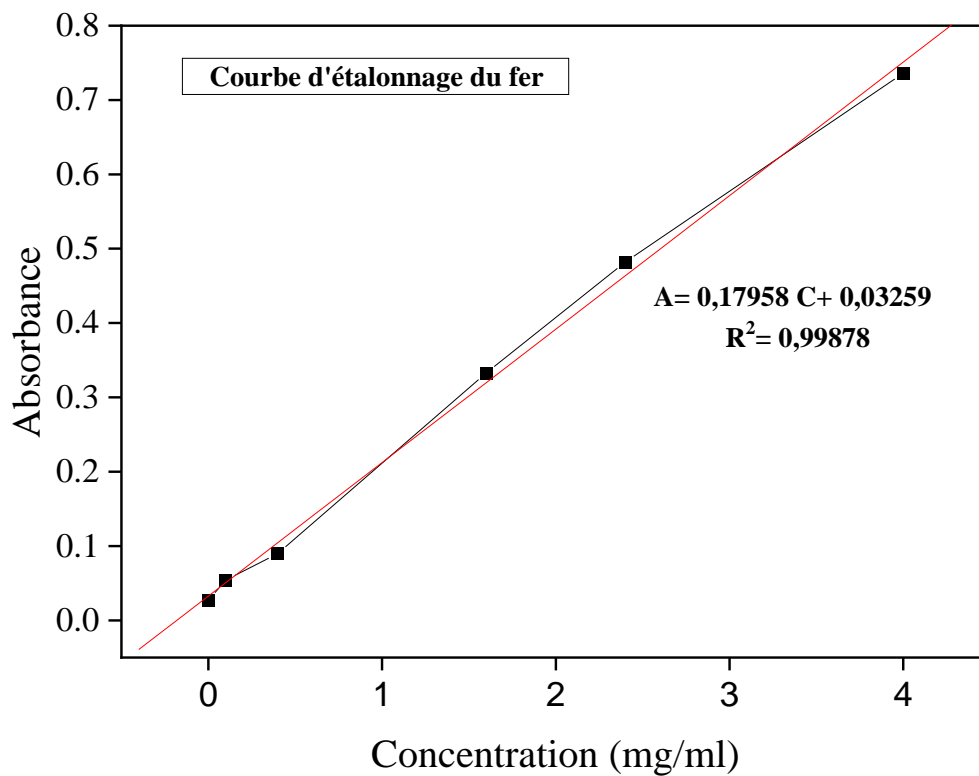
Conversion pour le miel (relation entre le Brix, densité et la teneur en eau)			
Humidité (%)	Densité (20°C)	° ou % Brix a 20°C (réfractomètre, plage de 0 a 90)	Indice de réfraction à 20°C
13	1,4525	85,66	1,5041
13,2	1,451	85,45	1,5035
13,4	1,4495	85,24	1,503
13,6	1,4481	85,03	1,5025
13,8	1,4466	84,82	1,502
14	1,4453	84,61	1,5015
14,2	1,4438	84,39	1,501
14,4	1,4428	84,18	1,5005
14,6	1,4409	83,97	1,5
14,8	1,4395	83,76	1,4995
15	1,4381	83,55	1,499
15,2	1,4367	83,34	1,4985
15,4	1,4352	83,13	1,498
15,6	1,4338	82,92	1,4975
15,8	1,4324	82,71	1,497
16	1,431	82,5	1,4965
16,2	1,4295	82,29	1,496
16,4	1,4282	82,08	1,4955
16,6	1,4267	81,87	1,495
16,8	1,4254	81,66	1,4945
17	1,4239	81,45	1,494
17,2	1,4225	81,25	1,4935
17,4	1,4212	81,04	1,493
17,6	1,4197	80,83	1,4925
17,8	1,4184	80,63	1,492
18	1,4171	80,42	1,4915
18,2	1,4156	80,21	1,491
18,4	1,4143	80,01	1,4905
18,6	1,4129	79,8	1,49
18,8	1,4115	79,59	1,4895
19	1,4101	79,39	1,489
19,2	1,4087	79,18	1,4885
19,4	1,4074	78,97	1,488
19,6	1,406	78,77	1,4876
19,8	1,4046	78,56	1,4871
20	1,4033	78,35	1,4866
20,2	1,402	78,15	1,4862
20,4	1,4006	77,94	1,4858
20,6	1,3992	77,74	1,4853
20,8	1,3979	77,53	1,4849

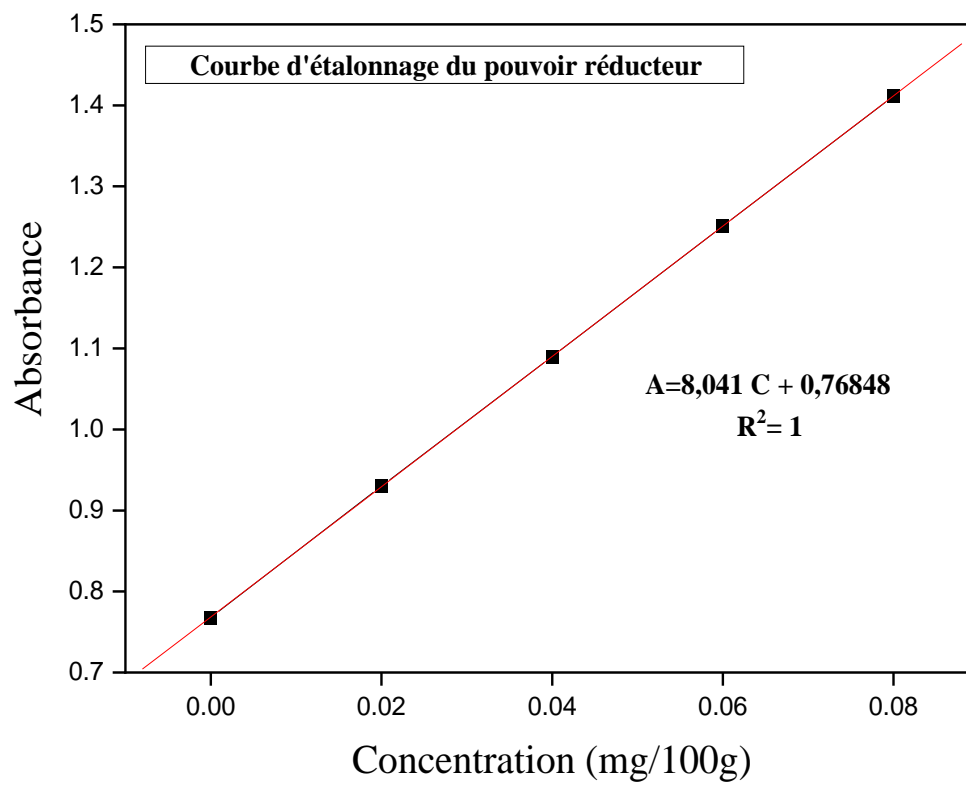
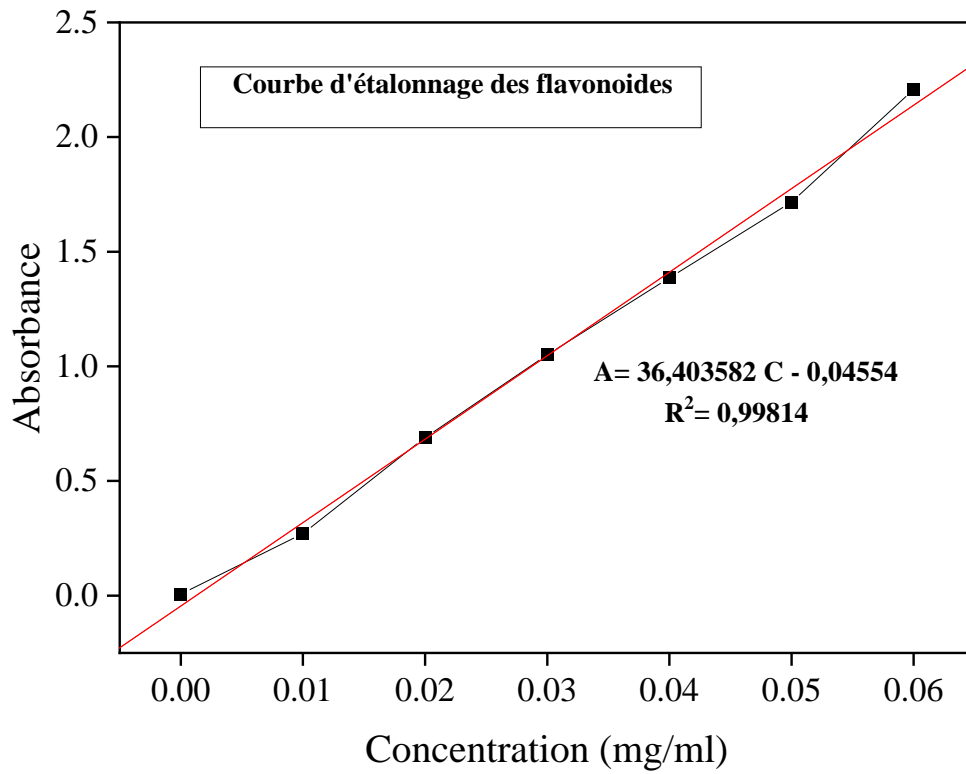
Sucre en mg	Cuivre en mg	Sucre en mg	Cuivre en mg	Sucre en mg	Cuivre en mg
10	20,6	40	77,7	70	129,2
11	22,6	41	79,5	71	130,8
12	24,6	42	81,2	72	132,4
13	26,5	43	83,0	73	134,0
14	28,5	44	84,8	74	135,6
15	30,5	45	86,5	75	137,2
16	32,5	46	88,3	76	138,9
17	34,5	47	90,1	77	140,5
18	36,4	48	91,9	78	142,5
19	38,4	49	93,6	79	143,7
20	40,4	50	95,4	80	145,3
21	42,3	51	97,1	81	146,9
22	44,2	52	98,8	82	148,5
23	46,1	53	100,6	83	150,0
24	48,0	54	102,5	84	151,6
25	49,8	55	104,0	85	153,2
26	51,7	56	105,7	86	154,8
27	53,6	57	107,4	87	156,4
28	55,5	58	109,2	88	157,9
29	57,4	59	110,9	89	159,5
30	59,3	60	112,6	90	161,1
31	61,1	61	114,3	91	162,6
32	63,0	62	115,9	92	164,2
33	64,8	63	117,6	93	165,7
34	66,7	64	119,2	94	167,3
35	68,5	65	120,6	95	168,8
36	70,3	66	122,6	96	170,3
37	72,2	67	124,2	97	171,9
38	74,0	68	125,9	98	173,4
39	75,0	69	127,5	99	175,0
				100	176,5

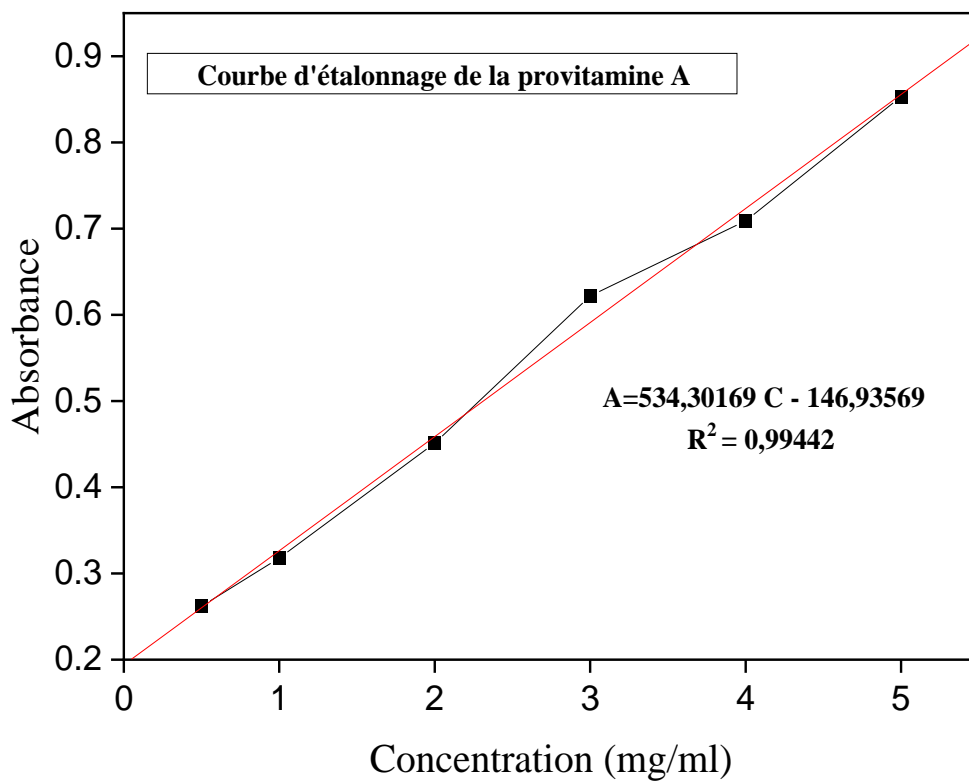
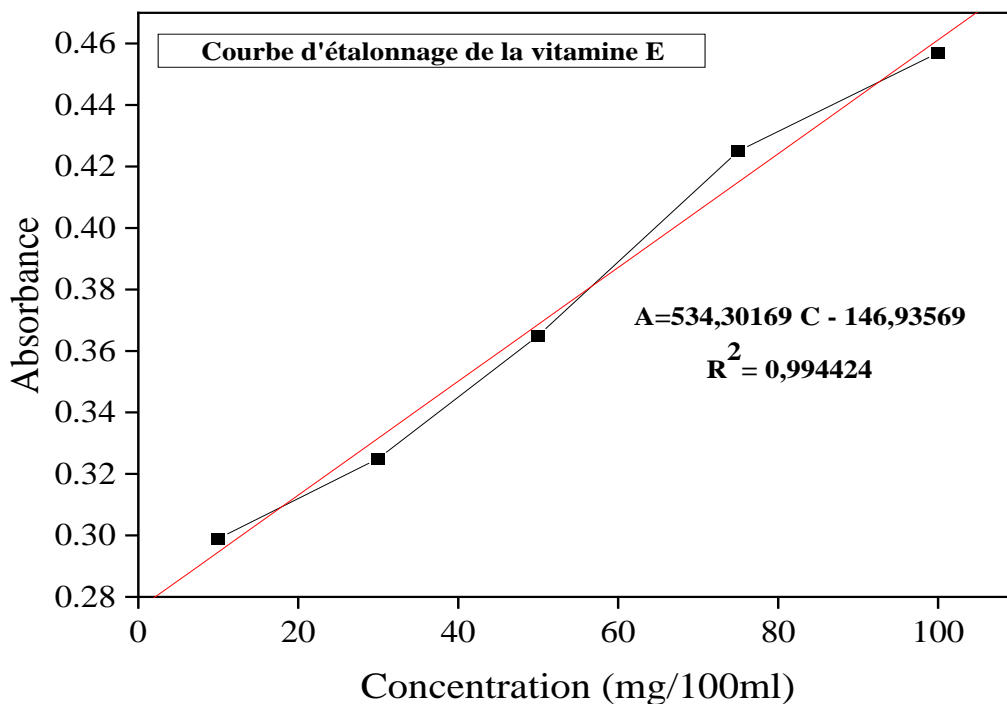
Annexe 3

Table de conversion glucose en mg

Glucose en mg	Cuivre en mg	Glucose en mg	Cuivre en mg	Glucose en mg	Cuivre en mg
10	20,4	40	77,5	70	129,8
11	22,4	41	79,3	71	131,4
12	24,3	42	81,1	72	133,1
13	26,3	43	82,9	73	134,7
14	28,3	44	84,7	74	136,3
15	30,2	45	86,4	75	137,9
16	32,2	46	88,2	76	139,6
17	34,2	47	90,0	77	141,2
18	36,2	48	91,8	78	142,8
19	38,1	49	93,6	79	144,5
20	40,1	50	95,4	80	146,1
21	42,0	51	97,1	81	147,7
22	43,9	52	98,9	82	149,3
23	45,8	53	100,6	83	150,9
24	47,7	54	102,3	84	152,5
25	49,6	55	104,1	85	154,0
26	51,5	56	105,8	86	155,6
27	53,4	57	107,6	87	157,2
28	55,5	58	109,3	88	158,8
29	57,2	59	111,1	89	160,4
30	59,1	60	112,8	90	162,0
31	60,9	61	114,5	91	163,6
32	62,8	62	116,2	92	165,2
33	64,6	63	117,9	93	166,7
34	66,5	64	119,6	94	168,3
35	68,3	65	121,3	95	169,9
36	70,1	66	123,0	96	171,5
37	72,0	67	124,7	97	173,1
38	73,8	68	126,4	98	174,6
39	75,7	69	128,1	99	176,2
				100	177,8







Paramètres physico-chimiques	Normes et limites
Teneur en eau	< 20%
Teneur en sucres totaux	> 60%
Teneur en sucres réducteurs	>45%
Teneur en Saccharose	< 5 %
Acidité libre	< 40 méq/kg
Indice diastasique	> 8 unités de Schade
Teneur en HMF	< 40 mg/kg
Conductivité électrique	<0,8 ms/cm

Résumé

Le miel est un produit largement connu et utilisé dans le monde entier grâce à ses propriétés nutritionnelles et thérapeutiques. Ce produit naturel subit au cours du temps un certain nombre de modifications aboutissant à la perte de certaines de ses qualités et le changement de son aspect tel que la cristallisation. L'objectif de notre travail vise à faire une comparaison des paramètres physico-chimiques tels que l'humidité, le Brix, l'HMF, diastase, sucres, vitamines, minéraux et biologiques tel-que les antioxydants, l'activité anti-oxydante ainsi que l'influence de la température sur ces paramètres et la cristallisation de quelques types de miel récoltés dans différentes régions d'Algérie tel que (Boussaâda, Djelfa, Ain rich, Elbayedh, Bejaia, Melbou, Tazmalt, Timezrith). Il ressort des résultats de nos analyses que tous les miels analysés ont un pH acide, La teneur en eau est inversement proportionnelle à la teneur en Brix, densité et indice de réfraction. Les échantillons de miels analysés sont riches en sodium. Ils contiennent plus de vitamine E que de vitamine C, la vitamine A, se trouve à l'état de traces. Par ailleurs, nous remarquons qu'au cours du temps, la teneur en eau augmente, le Brix diminue, le pH augmente, les teneurs en sucres totaux et sucres réducteurs diminuent, la densité, l'indice de réfraction et la teneur en polyphénols diminuent. Le rapport Glucose/Eau détermine beaucoup plus le type de cristallisation que le rapport Fructose/Glucose, cela explique que la teneur en eau joue un rôle très important dans la cristallisation du miel.

Mots clés : Miel, analyses physico-chimiques, analyses biologiques, cristallisation.

Abstract

Honey is a product widely known and used all over the world thanks to its nutritional and therapeutic properties. This natural product undergoes over time a certain number of modifications resulting in the loss of some of its qualities and the change of its appearance such as crystallization. The objective of our work aims to make a comparison of physico-chemical parameters such as humidity, Brix, HMF, diastase, sugars, vitamins, minerals and biological such as antioxidants, antioxidant activity as well as the influence of temperature on these parameters and the crystallization of some types of honey harvested in different regions of Algeria such as (Boussaâda, Djelfa, Ain rich, Elbayedh, Bejaia, Melbou, Tazmalt, Timezrith). It appears from the results of our analyzes that all the honeys analyzed have an acid pH. The water content is inversely proportional to the Brix content, density and refractive index. The honey samples analyzed are rich in sodium. They contain more vitamin E than vitamin C, vitamin A is found in trace amounts. In addition, we notice that over time, the water content increases, the Brix decreases, the pH increases, the total sugar and reducing sugar content decreases, the density, the refractive index and the polyphenol content decrease. . The Glucose/Water ratio determines the type of crystallization much more than the Fructose/Glucose ratio, which explains why the water content plays a very important role in the crystallization of honey.

Keywords: Honey, physico-chemical analyses, biological analyses, crystallization.