

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université - Ain Temouchent -Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Sciences de la Matière



Projet de Fin d'études
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : Science de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Thème

Détection d'Adjonction de sucre dans le miel

Présenté Par :

- 1) Melle. Meçabih Asma
- 2) Melle. Mekherbeche Allia

Devant les jurys composés de :

| | | | |
|------------------------|-------|--------------------------|--------------|
| Dr. AZZI HADJAR | M A A | UAT.B.B (Ain Temouchent) | Présidente |
| Dr. CHAKER HANANE | M C A | UAT.B.B (Ain Temouchent) | Examineur |
| Dr. CHIKHI ILAYS | M C A | UAT.B.B (Ain Temouchent) | Encadrant |
| Dr. DERGAL HADJ FAYCAL | CRAPC | UAT.B.B (Ain Temouchent) | Co-Encadreur |

Année universitaire 2020/2021

Remerciement

Nos remerciements s'adressent premièrement et avant tout au «Bon Dieu » tout puissant, qui nous a donné la santé pour réaliser ce travail, et pour sa grâce tout au long de notre vie.

Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr. CHIKHI ILYES, on le remercie pour la qualité de son encadrement, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

On remercie également Dr. DERGAL FAYSEL pour avoir codirigé ce travail, pour sa présence, son soutien et ses conseils.

Nos remerciements s'adressent aux membres du jury, Dr. CHAKER Hanane et Dr.AZZi Hadjer de juger notre travail, on est convaincue que votre savoir nous permettra d'avancer encore plus loin dans nos études dont nous sommes passionnées.

Nous remercions tous particulièrement le personnel de laboratoire de chimie de l'université d'Ain Témouchent qui nous a soutenus, encouragé et motivé tout au long de la période pratique.

Un grand merci à nos familles, pour leur soutien permanent et indéfectible qui nous a permis de chercher au plus profond de nous-même la force, la volonté et la persévérance à même d'arriver à cet instant des plus importants de notre vie.

Un merci pudique à nos amis, nos collègues en Master 2 et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de cette œuvre.

Dédicaces

Arrivé au terme de mes études, j'ai le grand plaisir de dédier ce

Modeste travail :

Au nom du DIEU clément et miséricordieux qui termine par leur

Aubaine tous les travaux et que le salut de DIEU soit sur son

Prophète MOHAMED

À mon père Mohammad, ma force est ma source parfaite de joie et de bonheur, la personne qui s'est toujours sacrifiée pour me voir réussir et qui a toujours cru en moi avec ou sans bons résultats. Que Dieu vous protège et reste toujours une couronne sur ma tête.

À ma chère mère, source de tendresse, de d'amour et un exemple d'optimisme qui n'a jamais cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Que Dieu vous bénisse pour moi.

A nos frères pour leurs encouragements tout au long de notre parcours.

A mes tantes, et ma grand-mère je n'oublie pas votre soutien et vos encouragements, qui m'ont toujours soutenu tout au long de mes études.

A tous mes amis surtout mes meilleurs amis Mariam et Fatima.

Une dédicace spéciale à mon cher et meilleur ami qui m'a beaucoup encouragé et soutenu dans ce travail.

A mon binôme Allia pour son amitié rarissime,

Sa compréhension et sa patience

A tous les autres que je n'ai pas cités mais à qui je pense aussi.

Asma

Dédicace

Tout d'abord je remercie Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité, la volonté et de la patience pour réaliser ce travail

Je dédie ce modeste travail à :

La prunelle de mes yeux, l'espoir de ma vie

Celle qui m'a entourée de son amour et de sa tendresse,

À ma chère mère MASDOUA toriya

Que dieu la garde

A celui qui m'a toujours appris comment

Réfléchir avant d'agir, à celui qui m'a soutenu tout au

Long de ma vie scolaire, à celui qui

N'à jamais épargner un effort pour mon bien,

Mon cher père SAID

Que dieu me le garde

A mon fiancé BARRALEM sidahmed qui m'a toujours encouragé

A ma sœur imene et son fils Mohamed Adam

A mes frères : chamso et Younes

A ma millieur amie et mon binôme Asma

Ca été grand plaisir de vous avoir connu

A tous ce qui mont aider de prés et de loin

A tous ceux qui mon sont chers

Allia

Liste des figures

CHAPITRE 1

Fig 1 : Composition moyenne du miel (Bruneau E., 2002)

Fig 2 : structure moléculaire du 5-hydroxy-méthyl2-fluraldéhyde (HMF).

Fig 3 : Les différents types et couleurs du miel.

CHAPITRE 2

Fig 1 : image de refractomètre

Fig 2 : image de pH mètre

Fig 3 : image de conductimètre

Liste des tableaux

CHAPITRE 1

Tableau 1: Principales différences Entre miel de miellat et miel de nectar (Bruneau E., 2002).

Tableau 2 : Les normes de miels selon Codex Alimentarius et l'Union Européenne.

Tableau 03 : Principaux sucres décrits dans les miels (adapté de Alves-Moreira et Bastos-de Maria 2001; Alvarez-Suarez et coll. 2010b; Ruiz-Matute et coll. 2010).

Tableau 04: Principaux sels minéraux et oligo-éléments présents dans le miel (www.produitsapicoles23Amiel.fr).

CHAPITRE 2

Tableau 1 : Noms des différents échantillons de miel pur avec différentes sucre et leurs pourcentages.

CHAPITRE 3

Tableau 1 : Les résultats des analyses des paramètres physico-chimiques des Miels Étudiés.

Liste des abréviations

% : pourcentage.

Kg : kilogramme.

Mg : Milligramme.

g : gramme.

mg/kg : milligramme par kilogramme.

ms/cm : milésienne par centimètre.

ppm : polypropylène multifilament.

mg/g : milligramme par gramme.

HMF : hydroxy-méthyle-furfural.

meq/kg : milliéquivalent par kilogramme.

Mt : malte

PH : potentiel d'hydrogéné.

HFCS : le sirop de maïs à haute teneur en fructose.

IS : le sirop de sucre inversi.

CS : le sirop de maïs.

IRMS : Récemment spectrométrie de masse à rapport isotopique.

HFC : hydrofluorocarbures.

SCIRA : analyse commune du rapport isotopique du carbone stable.

CCM : chromatographie sur couche mince.

HPAEC-PAD : chromatographie d'échange d'anions haut performance avec détection ampérométrique pulsée 19.

E : échantillons

NaOH : hydroxyde de sodium.

M : molarité.

H₃O⁺ : hydronium.

Log : logarithme.

H⁺ : l'hydron.

ml : millilitre.

Et al : et autres auteurs.

V : volume.

°C : degré de Celsius.

GC : chromatographe en phase gazeuse.

LC : chromatographe en phase liquide.

HPLC : chromatographie liquide haut performance.

FTIR : la spectroscopie infrarouge transformée de Fourier.

DSC : calorimétrie différentielle à balayage.

NIR : Near-infrared spectroscopie.

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse.

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

IR : spectroscopie infrarouge.

HPAEC : la chromatographie ionique couplée à l'ampéromtrie pulsée.

Q-TOF-MS : spectrométrie de masse en tandem quadripôle – temps de vol.

Sommaire

Introduction général..... 01

1^{ere} Partie : étude bibliographique

Chapitre I: généralité sur le miel

| | | |
|-------|---|----|
| II. | DEFINITION DU MIEL | 03 |
| III. | ORIGINE ET VARIETES DU MIEL..... | 03 |
| 1. | Nectar | 03 |
| 2. | Le pollen..... | 04 |
| 3. | Le miellat..... | 04 |
| III. | TYPE DE MIEL..... | 05 |
| 1. | Miels monofloraux..... | 05 |
| 2. | Miels polyfloraux..... | 05 |
| IV . | Principales différences entre miels de nectar et de miellat | 05 |
| V . | Paramètres d'identité et de qualité du miel | 06 |
| VI . | COMPOSITION CHIMIQUE DU MIEL..... | 07 |
| 1. | L'eau..... | 08 |
| 2. | Les hydrates de carbones..... | 08 |
| 3. | Les acides organiques | 09 |
| 4. | Les acides aminés et protéines | 10 |
| 5. | Les lipides..... | 10 |
| 6. | Les sels minéraux..... | 10 |
| 7. | Les enzymes..... | 11 |
| 8. | Les vitamines | 11 |
| 9. | Les pigments | 12 |
| 10. | Des arômes | 12 |
| 11. | L'hydroxyméthylfurfural (HMF) | 12 |
| 12. | Autre composés..... | 13 |
| VII . | PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DU MIEL | 13 |

| | |
|--|----|
| 1. La couleur | 14 |
| 2. Teneur en eau (l'humidité)..... | 14 |
| 3. Le PH..... | 14 |
| 4. La viscosité | 14 |
| 5. L'Acidité libre | 15 |
| 6. La densité..... | 15 |
| 7. L'indice de réfraction..... | 15 |
| 8. L'odeur | 15 |
| 9. Le goût et les arômes | 15 |
| 10. La Conductivité électrique | 15 |
| 11. Analyse phénolique quantitative | 16 |
| VIII. Production de miel..... | 16 |
| IX. L'adultération du miel | 16 |
| X Contrôler l'adultération du miel | 16 |
| XI .Méthodes de détection des adultérant | 17 |

2^{eme} Partie: partie expérimental

| | |
|--|-----------|
| Chapitre II : Matériels et méthodes | 18 |
| I -LIEU DE L'ETUDE | 18 |
| II- TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES | 18 |
| 1. Echantillon de miel | 18 |
| III. Appareillages utilisés | 19 |
| 1. Le refractomètre..... | 19 |
| 2. Le pH mètre | 20 |
| 3. Le conductimètre | 20 |
| IV. METHODES D'ANALYSES | 21 |
| IV-1 Analyses physico-chimiques | 21 |
| IV-1-1 Teneur en eau | 21 |
| - Mode opératoire :..... | 21 |
| IV-1-2 Conductivité électrique | 22 |

| | |
|--|----|
| - Mode opératoire :..... | 22 |
| IV-1-3 L'acidité libre | 22 |
| - Mode opératoire..... | 22 |
| - Mode de calcul..... | 23 |
| IV-1-4 Le pH | 23 |
| - Mode opératoire :..... | 23 |
| 1.Etalonnage de l appareil | 23 |
| 2.Mesure du pH de no échantillons | 23 |
| Chapitre III : Résultats et discussions | 24 |
| I- Teneur en eau | 25 |
| II- La conductivité électrique | 27 |
| III. Acidité libre | 28 |
| IV. pH..... | 30 |
| Conclusion | 32 |

Introduction

I. Introduction

Le miel est une excellente source d'énergie contenant environ 80 % des glucides (glucose, fructose et saccharose), 20 % d'eau, il contient également des acides organiques responsables de l'acidité du miel et contribuent largement à son goût caractéristique [1]. Les vitamines et les minéraux sont présents dans le miel en très faible quantité, entre autre le fer et le cuivre qu'ils lui confèrent des propriétés d'oxydoréduction.

Les principaux enzymes du miel sont l'invertase, la diastase et le glucose oxydase. Les acides aminés, les composés phénoliques et les flavonoïdes sont présents dans le miel. Ces derniers sont les principaux contributeurs pour la couleur, le goût et l'arôme du miel [2-3].

Le miel est de plus en plus accepté comme agent thérapeutique réputé et efficace par la médecine conventionnelle. Le miel possède diverses propriétés biologiques, il est utilisé pour les traitements des maladies inflammatoires, microbiennes, cardiaques, cancérigènes et des troubles gastriques [4-5]

En tant que produit naturel dont le prix est relativement élevé, le miel a longtemps la cible d'adultération. L'authenticité du miel est d'une grande importance tant du point de vue commercial que sanitaire. La détection de l'adultération dans le miel est difficile en raison de l'existence de plusieurs variétés du miel. L'adultération du miel peut se produire par l'ajout de substances étrangères telles que l'amidon, le glucose, le saccharose, les édulcorants naturels, et les sirops naturels. D'autre part, l'utilisation de chaleur excessive pour la pasteurisation et la liquéfaction pourrait avoir des effets indésirables sur la qualité du miel, elle provoque la perte de composés volatils et la réduction de l'activité enzymatique [5]. Par ailleurs, le miel récolté avec une humidité élevée peut entraîner la fermentation et la détérioration du miel. Le miel frelaté perd une partie de sa valeur nutritionnelle et médicinale par rapport au miel pur et peut varier considérablement les propriétés physico-chimiques du miel.

Les études des propriétés physiques et chimiques du miel ont augmenté ces dernières années parce que la valeur de ces paramètres est importante pour le processus de certification qui détermine la qualité du miel, dans cette démarche s'inscrit notre recherche l'idée est de déterminer les paramètres physico-chimiques du miel pur et falsifié pour créer une base de données des différents miels.

1^{ere} Partie : étude bibliographique

Chapitre I: généralité sur le miel

II. DEFINITION DU MIEL

Le miel est une substance douce naturelle, produite par les abeilles à partir du nectar des plantes ou excrétion d'insectes suceurs de plantes sur les parties vivantes de plantes, que les abeilles collectent, transforment en se combinant avec des substances spécifiques qui leur sont propres, déposent, déshydrater, stocker et laisser en nid d'abeilles mûrir et mûrir [1]. Le miel contient glucides, protéines et acides aminés, vitamines et composés phénoliques [2–3].

III. ORIGINE ET VARIETES DU MIEL

. Le miel est fabriqué par les abeilles dites «mellifères», présente un peu partout à travers le monde. Les abeilles sont des insectes appartenant à l'ordre des hyménoptères et il en existe plus de 20 000 espèces dont une majorité ne produit pas de miel. Celles de nos contrées existant depuis l'apparition des plantes à fleurs et se sont adapté aux climats et aux biotopes. Elles sont caractérisées par un comportement hautement social avec, au sein d'une colonie, trois castes assurant une tâche particulière: la reine, les ouvrières et les faux bourdons (mâles). Le genre qui nous intéresse est le genre «Apis» dont font partie les abeilles mellifères.[4]

Environ 80% des plantes à fleurs et 75% des cultures dépendent des abeilles pour leurs pollinisations. En une journée, une colonie de 40000 abeilles (dont 30000 butineuses) visite environ 21 millions de fleurs, ce qui équivaut à 700 fleurs par abeille. Les organes floraux visités sont parfois extrêmement complexes et se distinguent par leurs couleurs et leurs odeurs afin de permettre à l'abeille de repérer la fleur et de trouver facilement le chemin vers le nectar et le pollen cachés à l'intérieur [4]

1. Nectar

Le nectar, exsudation sucrée plus ou moins visqueuse, contient environ 90 % de sucres, les plus courants étant le saccharose, le glucose et le fructose. Les proportions de chacun d'entre eux sont relativement stables pour une même espèce végétale. Le nectar contient

également des acides organiques (acides fumarique, succinique, malique, oxalique, etc.), des protéines, notamment des enzymes, des acides aminés libres (acides glutamique et aspartique, méthionine, sérine, tyrosine, etc.), et des composés inorganiques (comme les phosphates). Dans certains nectars peuvent se retrouver des composés huileux, des alcaloïdes ou des substances bactéricides. Chaque espèce végétale fournit un nectar aux caractéristiques propres qui confèrent au miel sa saveur et son parfum. Ce nectar est produit par des glandes nectarifères ou nectaires et sa quantité dépend de très nombreux facteurs dont la structure des inflorescences, la durée de floraison, l'humidité de l'air et le moment de la journée. Dans de bonnes conditions, lorsqu'une espèce végétale produit un nectar en quantité, une colonie peut en récolter jusqu'à 5 kg par jour.[4]

2. Le pollen

L'appareil sexuel mâle des fleurs possède une ou plusieurs étamines, chacune étant constituée de deux parties, le filet et l'anthere qui contient les grains de pollen. Les grains de pollen représentent les gamètes mâles chez les plantes supérieures. En moyenne, un grain renferme 20 % de protides, dont 50 % sont des acides aminés indispensables, 5 % de lipides, 36 % de glucides, 11 % d'eau et 3 % de sels minéraux (potassium, magnésium, calcium, fer, etc.). Il comporte également de nombreux pigments (caroténoïdes, rutine) et des vitamines issues des groupes B, C, D, E, et A. Le pollen constitue la principale source de protéines pour l'abeille. Au total, 10 à 30 mg sont ramassés par voyage, travail qui peut être réalisé en dix minutes. Une ruche récolte ainsi 30 à 40 kg de pollen durant le printemps et l'été. [4]

3. Le miellat

Le miellat est un liquide épais et visqueux constitué par les excréments liquides des homoptères (psylles, cochenilles et surtout pucerons). Il est plus dense que le nectar, plus riche en azote, en acides organiques, en minéraux et sucres complexes.

Il est récolté par les abeilles en complément ou en remplacement du nectar et produit un miel plutôt sombre, moins humide que le miel de nectar. La récolte du miellat par les abeilles est très aléatoire, se réalisant essentiellement sur les arbres forestiers ou d'ornementation comme le sapin, l'épicéa, le pin sylvestre, le tilleul et le chêne. qui n'existaient pas au départ, sont synthétisés comme l'erlose et le raffinose. Sucée et étalée plusieurs fois, la solution va alors subir une nouvelle concentration par évaporation qui s'effectue sous la double influence

de la chaleur régnant dans la ruche et de la ventilation assurée par les abeilles “ventileuses” qui créent, par un mouvement rapide de leurs ailes, un puissant courant d’air ascendant dans la ruche. En moins de cinq jours, la composition du miel passe de 50 % à un peu moins de 18 % d’eau pour 80 % de sucre. Une fois remplie de miel, l’alvéole est obturée par un opercule de cire qui permet de le conserver dans de bonnes conditions.

Il existe deux catégories de miel détenant chacune des propriétés et caractéristiques physicochimiques bien distinctes. [4]

III. TYPE DE MIEL

1. Miels mono floraux

Les miels mono floraux sont élaborés à partir du nectar et/ou du miellat provenant d’une seule espèce végétale, ce qui nécessite d’installer les ruches à proximité de la plante recherchée.

Il existe plusieurs types de miels mono floraux tels que les miels d’acacia, de lavande, de romarin, de callune, de tilleul, de châtaignier, de jujubier, de thym sont bien caractérisés. Enfin, des miels mono floraux plus rares sont élaborés sur des territoires exigus : miels de cerisier, de framboisier, de serpolet, d’aubépine, [5-6]. La matrice sucrée du miel est susceptible d’influer sur la biodisponibilité des molécules qu’elle contient.

2. Miels poly floraux

Les miels poly floraux sont élaborés à partir du nectar provenant de plusieurs espèces végétales. Ils sont caractérisés par leur origine représentée soit par l’aire de production (région, département, massif), soit par un type de paysage faisant référence à une flore identifiée (garrigue, maquis, forêt). [4]

IV. Principales différences entre miels de nectar et de miellat

Le miel de miellat est de couleur plus sombre et possède un goût plus prononcé que le miel de nectar. Il possède également des sucres plus complexes comme le mélézitose ou l’erlose, qui sont formés dans le tube digestif des Homoptères. Il est aussi plus riche en azote, en acides organiques et en minéraux. Ces différentes caractéristiques permettent d’identifier les miels de miellats (tableau 1). [12]

| | Miel de miellat | Miel de nectar |
|--------------------|-----------------|----------------|
| Ph | 4.5 | 3.9% |
| Minéraux(cendres) | 0.58% | 0.26% |
| Fructose + glucose | 61.6% | 74% |
| Mélezitose | 8.6% | 0.2% |
| Raffinose | 0.84% | 0.03% |
| Maltose+isomaltose | 9.6% | 7.8% |

NB : il s'agit de teneur moyenne.

Tableau 1: Principales différences Entre miel de miellat et miel de nectar (Bruneau E., 2002).

V. Paramètres d'identité et de qualité du miel

Les lois concernant l'identité miel sont élaborées en tenant compte des exigences normes alimentaires. L'authenticité du miel est définie internationalement par le Codex Alimentarius, qui établit l'identité et les exigences essentielles de qualité du miel destiné à la consommation humaine. Ces normes sont appliquées au miel produit par les abeilles et couvrent tous les types de miel [18]

les réglementations du commercialisation du miel prennent en compte les propriétés sensorielles et physico-chimiques (conductivité électrique, indice de fraîcheur, teneur en cendres et en eau la maturité, l'acidité, l'activité de la diastase et le taux de sucres), la maturité, et la pureté [18]

| Critère de qualité | Norme de codex | Les normes européennes |
|---------------------------|----------------|------------------------|
| Teneur en eau | <21g/100g | <21g/100g |
| Teneur en sucre réducteur | <60g/100g | <45g/100g |
| Teneur en minéral | <0.6g/100g | <0.6g/100g |
| Acidité libre | <50meq/kg | <40meq/kg |
| Ph | <6 | <6 |
| HMF | 60mg/kg | 40mg/kg |
| Conductivité électrique | <0.8ms/cm | <0.8ms/cm |

Tableau 2 : Les normes de miels selon Codex Alimentarius et l'Union Européenne.

VI. COMPOSITION CHIMIQUE DU MIEL

Le miel est une substance alimentaire complexe, composée de 180 à 200 substances différentes, notamment du sucre, de l'eau, des protéines, des vitamines, des minéraux, des composés poly phénoliques et des dérivés végétaux [7,8]. Selon l'origine, le miel peut être classé comme miellat ou fleur. Le miel de miellat est produit par la collecte de sécrétions de plantes vivantes, de pucerons et d'insectes [9], tandis que le miel de fleurs est produit par la collecte de nectar de fleurs et caractérisé par sa teneur en pollen. Le miel de fleurs peut être divisé en uni floral, où l'origine botanique est principalement d'une espèce de fleur, ou multi floral, où de multiples sources d'espèces de fleurs peuvent être identifiées [10]. De plus, la composition des composés actifs présents dans le nectar végétal peut varier en fonction de la situation géographique et des conditions climatiques [11]. Tous ces différents composants peuvent influencer la qualité du miel et par la suite sur les propriétés biologiques des miels.

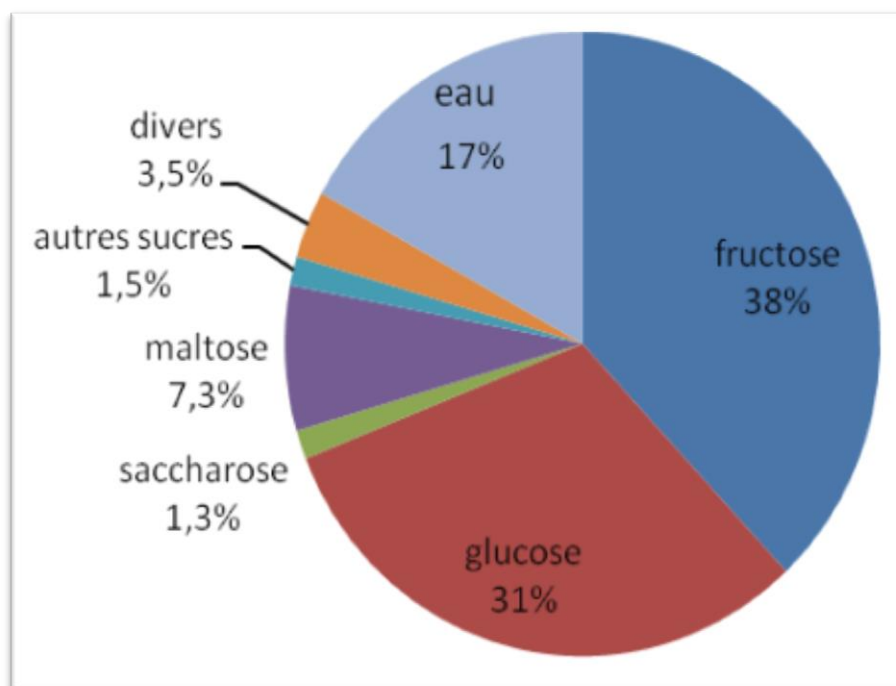


Fig. 1: Composition moyenne du miel (Bruneau E., 2002).

On peut toutefois établir la liste des principaux éléments constitutifs de la façon suivante :

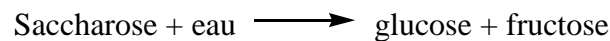
1. L'eau

La teneur en eau des miels varie entre 14 et 25%. L'optimum se situe autour de 17%, car un miel trop épais est difficile à extraire et à conditionner, tandis qu'un miel trop liquide riche en eau risque de fermenter. [12]

2. Les hydrates de carbones

Constituent la partie la plus importante du miel. Il s'agit essentiellement de sucres dont le pourcentage représente en moyenne 78 à 80 %. Une quinzaine de sucres différents ont été identifiés dans les miels par chromatographie, mais ils ne sont jamais tous présents simultanément. Parmi eux, on retrouve :

Des monosaccharides avec en moyenne 31% de glucose et 38% de fructose (ou lévulose). Ce sont les deux principaux sucres du miel. Ils proviennent en grande partie de l'hydrolyse du saccharose (présent dans le nectar ou le miellat) par l'invertase ou les acides selon la réaction suivantes :



Des disaccharides comme le maltose (7,3%), et le saccharose (1,3%)

Des tri et polysaccharides qui représentent 1,5 à 8%. On peut citer parmi eux : l'erylose, le raffinose, le mélézitoze, le kojibiose, le dextrantriose, le mélibiose, etc.

Le fructose est donc le sucre le plus abondant, suivi par le glucose. Le saccharose est normalement très peu présent hormis dans certains miels, comme les miels de lavande ou de pissenlit, pour lesquels la teneur en saccharose est d'autant plus élevée que la miellée a été intense. Les autres disaccharides et sucres supérieurs sont présents en petite quantité. [12]

Monosaccharides

Glucose
Fructose (Galactose)

Disaccharides

| <i>Majorité</i> | <i>Minorité</i> | <i>Traces</i> |
|-----------------|-----------------|-------------------------|
| Isomaltose | Cellobiose | Isomaltulose |
| Kojibiose | Gentiobiose | aminaribiose |
| Maltose | Maltulose | Leucrose |
| Sucrose | Nigerose | Melibiose |
| Turanose | Palatinose | Trehalose |
| Trisaccharides | | |
| Majority | Minority | Traces |
| Erlose | Isomaltotriose | Centose |
| Theanderose | Isopanose | 1-Kestose |
| Panose | Melezitose | Laminaritriose |
| Maltotriose | Raffinose | Planteose |
| | | a-3-Glucosyl-isomaltose |

Oligosaccharides

Traces

Isomaltotetraose

Maltotetraose

Isomaltopentaose

Nystose

Tableau 03 : Principaux sucres décrits dans les miels (adapté de Alves-Moreira et Bastos-de Maria 2001; Alvarez-Suarez et coll. 2010b; Ruiz-Matute et coll. 2010).

3. Les acides organiques

La plupart des acides organiques du miel proviennent des nectars des fleurs ou des transformations opérées par l'abeille. C'est l'acide gluconique dérivé du glucose qui prédomine. On y trouve également une vingtaine d'acides organiques comme l'acide acétique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide malique, l'acide oxalique, l'acide butyrique, l'acide pyroglutamique et l'acide succinique. On trouve également des traces d'acide formique (un

des constituants du venin d'abeille), l'acide chlorhydrique et d'acide phosphorique sont aussi présents.(Pham Délègue M., 1999).[12]

4. Les acides aminés et protéines

Ils sont présents en faible quantité dans le miel de l'ordre de 0,26 %. Il s'agit essentiellement de peptones, d'albumines, de globulines et de nucléoprotéines qui proviennent soit de la plante (nectars, grains de pollen), soit des sécrétions de l'abeille. Il y a également des traces d'acides aminés comme la proline, la trypsine, l'histidine, l'alanine, la glycine, la méthionine, etc. La proline est la plus abondant des acides aminés du miel. La quantité de proline donne une indication sur la qualité du miel, elle ne doit pas être inférieure à 183 mg/ kg (Meda A. et al. 2005).[12]

5. Les lipides

La proportion de lipides est infime sous forme de glycérides et d'acides gras (acide palmitique, oléique et linoléique) ; ils proviendraient vraisemblablement de la cire. [12]

6. Les sels minéraux

La teneur en minéraux ou en cendres du miel n'est que de 0,1% à 1% La manne, principalement du potassium, du calcium et du sodium, Magnésium, cuivre, chlore, manganèse et une trentaine d'oligo-éléments. Miel noir Contient plus de miel que de miel pur. Le taux dépend du type de plantes et du sol visité, En particulier, la teneur la plus élevée en miel multifloral est le fer (callosités, pain), le calcium Bien que le miel soit généralement considéré comme un produit relativement "propre", le miel peut contenir Tracez les contaminants tels que le plomb et le cadmium. Le dosage de ces Les polluants sont de bons indicateurs de la pollution de l'environnement [12]

| | mg/kg | | mg/kg |
|-----------|------------|-----------|--------------|
| Potassium | 200 à 1500 | Manganèse | 0.2 à 10 |
| Sodium | 16 à 170 | Chrome | 0.1 à 0.3 |
| Calcium | 40 à 303 | Cobalt | 0.01 à 0.5 |
| Magnésium | 7 à 130 | Nickel | 0.3 à 1.3 |
| Fer | 0.3 à 40 | Aluminium | 3 à 60 |
| Zinc | 0.5 à 20 | Cuivre | 0.2 à 6.0 |
| Plomb | 0.02 à 0.8 | Cadmium | 0.005 à 0.15 |

Tableau 04: Principaux sels minéraux et oligo-éléments présents dans le miel

(www.produitsapicoles23Amiel.fr).

7. Les enzymes

Les activités enzymatiques sont liées à l'intensité du flux de nectar, c'est-à-dire à la quantité de nectar qui coule des fleurs (concentration et composition du nectar). Les miels de sources riches en nectar, comme l'acacia, contiennent souvent une faible teneur en enzymes naturelles. La teneur en enzymes peut être considérablement diminuée par traitement du miel, chauffage et stockage prolongé, de sorte que la mesure de leur activité peut fournir des informations sur l'intensité du traitement thermique effectué et le degré de vieillissement du produit. [13]

8. Les vitamines

Le miel contient de petites quantités détectables de vitamines, principalement solubles dans l'eau en raison de la nature aqueuse de la matrice, même si elle ne doit pas être considérée comme une bonne source de vitamines du tout, car leurs concentrations sont dans les gammes de parties par million (ppm). La plupart des vitamines proviennent des grains de pollen présents en suspension, de sorte que la filtration commerciale des miels réduit considérablement leur contenu en raison de l'élimination presque complète du pollen. L'acide ascorbique est la vitamine prédominante et on le trouve généralement dans presque tous types de miel; les teneurs moyennes ont été indiquées à environ 2 mg / 100 g. L'analyse de la vitamine C est l'un des indicateurs souvent utilisés pour évaluer la qualité nutritionnelle d'un aliment, car il est très vulnérable aux produits chimiques et oxydation enzymatique, encore accélérée par des facteurs tels que la lumière, l'oxygène ou la chaleur. Différentes vitamines du complexe B

sont également présentes dans le miel, dont la thiamine (B1), la riboflavine (B2), l'acide nicotinique (B3), l'acide pantothénique (B5), biotine (B8 ou H) et acide folique (B9).[13]

9. Les pigments

On peut citer principalement les caroténoïdes et les flavonoïdes. Ils sont responsables de la coloration du miel. Les flavonoïdes qui appartiennent aux groupes des polyphénols possèdent des propriétés anti-oxydantes très intéressantes, car ils participent à la neutralisation des radicaux libres de l'organisme. La quantité et le type de flavonoïdes varient selon la source florale. En règle générale, plus les miels sont foncés (comme ceux issus du tournesol, du sarrasin et de miellat), plus ils sont riches en flavonoïdes. Parmi les flavonoïdes retrouvés dans le miel, on peut citer : la pinocembrine, la pinobanskine, la chrysin, la galangine, la quercetine, la lutéoline et la kaempférol. [12]

10. Des arômes

Ce sont des mélanges de plusieurs dizaines de composés, alcools, cétones, acides, aldéhydes dont l'analyse est compliquée car la composition des arômes n'est pas stable et évolue avec le temps.[12]

11. L'hydroxyméthylfurfural (HMF)

Le (HMF) une substance qui provient de la transformation du fructose en milieu acide, est présent dans les vieux miels ou ceux ayant subi un sur chauffage. Plus sa teneur est faible plus le miel est meilleur. Le dosage de l'HMF permet de détecter si le miel a été chauffé et donc dénaturé..[16]

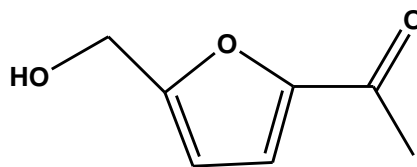


Fig. 2 : structure moléculaire du 5-hydroxy-méthyl-2-fluraldéhyde (HMF) .

12. Autre composés

Outre les produits déjà mentionnés, un certain nombre de substances encore mal identifiées est regroupées sous le nom d'inhibine donnent au miel des propriétés antibactériennes. Des travaux récents publiés par des chercheurs hollandais en juillet 2010 montrent qu'un peptide, la β -défensine produite dans le miel par les abeilles, possède de puissantes propriétés antibactériennes .

Le miel contient également un principe cholinergique en quantité extrêmement faible, mais cependant suffisante pour représenter un facteur déterminant dans les propriétés pharmacologiques du miel. Ce facteur serait simplement de l'acétylcholine présente avec de la choline, ce qui expliquerait sa stabilité. Des facteurs doués d'activités hormonales, favorisant par exemple l'enracinement des végétaux, ou provoquant des réactions semblables à celles des œstrogènes ou des androgènes, seraient également présents dans le miel (Docteur Sablé, 1997).

On peut aussi retrouver dans le miel, des pollens, des spores, des algues unicellulaires, des levures osmotolérantes (responsables de la fermentation), et des champignons microscopiques. Toutefois, le miel possédant une forte pression osmotique, les microorganismes qui parviennent dans le miel ne peuvent pas s'y développer. On trouve dans le miel beaucoup moins de bactéries que dans d'autres produits d'origine animale. Il n'y a en particulier, aucune sorte de bacilles pathogènes pour l'homme. [12]

VII. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUE DU MIEL

L'authenticité du miel est définie au niveau international par le Codex Alimentarius, Basé sur des normes applicables à tous les types de miel destinés à la consommation Humanité. Le but de ces normes est d'établir l'identité et la qualité du miel par rapport au miel. Ces propriétés sensorielles, physiques et chimiques [15] . Dans ces analyses, il y a plusieurs Vérifiez les paramètres tels que la maturité, la pureté et la détérioration du miel. Afin de Le règlement évaluait la teneur en sucre et en humidité avant la date limite; pour la pureté, il a analysé Cendres, conductivité et solides insolubles dans l'eau; et pour À maturité, il vérifie la teneur, l'acidité et l'activité de l'hydroxyméthyl furfural (HMF) Diarrhée [15].

1. La couleur

. Dans de nombreux pays, le prix du miel est lié à sa couleur. Les miels légèrement colorés en général ont une valeur plus élevée, bien que les miels foncés soient appréciés dans certaines régions.



Fig 3: *Les différents types et couleurs du miel*

2. Teneur en eau (l'humidité)

L'eau est le deuxième plus grand constituant du miel. Son contenu peut varier de 15 à 24 g pour 100 g du miel, la teneur en eau peut varier selon l'origine botanique du miel, le niveau de maturité réalisé dans la ruche, les techniques de transformation et les conditions de stockage. La teneur en humidité est l'une des caractéristiques les plus importantes, elle influence sur les propriétés du miel telles que la viscosité, la cristallisation, la couleur, la saveur, le goût, la densité, la solubilité. [19]

3. Le PH

Le ph du miel varie entre 3,2 et 4,5, l'acidité naturelle du miel inhibent la croissance de micro-organismes, car le pH optimal pour la plupart des organismes se situe entre 7,2 et 7,4 [20-21] D'autre part, la détermination du pH pourrait également être corrélée avec d'autres paramètres d'authenticité pour vérifier les adultérations.

4. La viscosité

La plupart des miels ont une viscosité normale, c'est-à-dire qu'ils suivent les lois suivantes Le flux de fluide de Newton. Le miel dépend de trois facteurs, à savoir l'humidité, la

composition chimique et Température. La quantité de matière colloïdale augmentera également la viscosité Contient du miel: le miel foncé a une viscosité plus élevée que le miel léger.[17]

5. L'Acidité libre

L'acidité libre est un paramètre important lié à la détérioration du miel. Il est caractérisé par la présence d'acides organiques en équilibre avec la lactone, interne les esters et certains ions inorganiques tels que les phosphates, les sulfates et les chlorures [22]. Le Comité du [24] autorise une valeur de 50 meq kg⁻¹ pour l'acidité libre. Des valeurs plus élevées peuvent provoquent la fermentation des sucres en acides organiques. L'origine géographique et la saison de récolte peuvent affecter l'acidité des miels [23]

6. La densité

La densité, c'est-à-dire le rapport de la masse d'un miel avec le même volume d'eau, se détermine au pèse du miel ou au densimètre. La valeur moyenne de la densité du miel est de 1,4225 à 20°C.[12]

7. L'indice de réfraction

Il oscille entre 1,47 et 1,50 suivant sa teneur en eau à la température de 20°C. Il est souvent utilisé pour déterminer la teneur en eau.[12]

8. L'odeur

Dans les différents miels, les odeurs varient considérablement mais s'évaporent très rapidement. Elles sont végétales, florales ou fruitées, puissantes ou non, fines, lourdes, vulgaires. Une odeur de fumée ou de fermentation est un défaut [26]

9. Le goût et les arômes

Suivant son origine florale, le miel peut présenter une grande variété de saveurs et d'arômes différents. Il existe une roue d'odeurs et d'arômes qui permet de décrire, les sensations perçues tant au niveau olfactif que gustatif lors de la dégustation d'un miel.[14]

10. La Conductivité électrique

La conductivité électrique du miel est liée à la teneur en cendres (minéraux contenu) et l'acidité, elle révèle la présence d'ions, d'acides organiques et de protéines [25] , plus leurs teneur est élevée, plus la conductivité résultante est élevée. Il est un indicateur souvent utilisé dans le contrôle de la qualité du miel qui peut être utilisé pour distinguer les miels floraux et les miels de miellat .

11. Analyse phénolique quantitative

Les composés phénoliques sont connus par la capacité de réduire les dommages oxydatifs. Ils peuvent piéger les radicaux libres directement ou les piéger grâce à une série de réactions couplées avec des enzymes antioxydantes (Sakat, Juvekar et Gambhire, Quelques études ont associé la capacité antioxydante des composés phénoliques à un rôle dans la stabilisation de la peroxydation lipidique. [17]

VIII. Production de miel

La production de miel est en baisse en raison des coûts de main-d'œuvre et les faibles bénéfices de l'industrie du miel. Par conséquent, pour surmonter ce déclin le miel est frelaté avec des produits chimiques et de l'eau Selon Codex Alimentarius, le miel destiné à la consommation humaine ne doit pas contenir des ingrédients autre que le miel, ce dernier doit donc être exempt d'additifs alimentaires, de matières organiques et inorganiques étrangères à ses constituants d'origine (Commission européenne, 2001). [28]

IX. L'adultération du miel

L'adultération altère la qualité et la sécurité du miel. Par exemple, le miel frelaté avec les produits chimiques réduisent la valeur médicinale et peuvent nuire aux consommateurs. Les adultérant du miel sont principalement du sirop d'amidon, du sirop inversé, miel de qualité médiocre ajouté au miel à prix élevé. L'adultération du miel peut être directe ou indirecte. L'adultération directe est l'ajout d'une substance dans le miel. Les méthodes indirectes sont lorsque l'abeille est nourrie avec du miel, produits chimiques et sucres industriels et donc la détection de l'adultération indirecte est un défi par rapport à la contamination directe. Les principaux adultérant du miel sont le sucre, comme l'ajout de sirops de maïs à haute teneur en fructose, sirops d'inuline à haute teneur en fructose, sirops invertis et sirops de maïs. Le sirop où les constituants invertis du sucre sont les mêmes que les constituants naturels du miel, donc ces adultérant ne sont pas facilement détectables; un défi pour les scientifiques de découvrir une nouvelle méthode de distinction des différences entre le miel pur et frelaté. [28]

X. Contrôler l'adultération du miel

Les pratiques frauduleuses dans le secteur alimentaire sont fréquentes depuis l'Antiquité. Récemment, la fraude est devenue plus compliquée en raison de l'utilisation d'adultérant inhabituels ou artificiels, Le déséquilibre entre l'augmentation de la consommation demande

et la disponibilité limitée de l'approvisionnement en miel de haute qualité a entraîné une augmentation du prix et l'a rendu plus vulnérable à l'adultération. Par conséquent, des techniques efficaces de contrôle de la qualité et de détection dès l'adultération est d'une grande importance pour garantir la qualité et la sécurité. [27]

XI. Méthodes de détection des adultérant

Traditionnellement, les adultérants du miel sont détectés par les méthodes physico-chimiques. La falsification du miel par le sucre de canne cristallisé, le sirop de sucre inverti et le sirop de sucre de canne peut être détectée avec les paramètres physico-chimiques, y compris HMF, glucose, saccharose, fructose et diastase (Codex Alimentarius).

La détection par chromatographie pulsée par échange d'anions (HPAEC-PAD) a été utilisée dans la détection du sirop de maïs à haute teneur en fructose (HFCS) et du sirop de maïs (CS). Les méthodes utilisées pour détecter les matières adultères du miel ont été résumées par Yilmaz et Al (2014), les techniques cités sont : l'analyse électrochimique, les méthodes enzymatiques, la chromatographie sur couche mince (CCM), la Chromatographie liquide à haute performance (HPLC), la chromatographie liquide par échange d'anions (LC), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la mesure par calorimètre différentiel (DSC), la chromatographie en phase gazeuse (GC-MS), la résonance magnétique nucléaire (RMN) .[28]

2^{ème} Partie :

Partie expérimentale

Chapitre 02

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

I -LIEU DE L'ETUDE

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire des sciences de la matière à l'université d'Ain Témouchent.

II- TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

Dans cette partie, l'étude a été réalisée sur 29 échantillons de miel provenant de Sud et d'Ouest d'Algérie, les miels sont classés selon les lieux de récolte (miel de montagne, de forêt,... etc.) ce qui explique la différence en caractéristiques sensorielles essentiellement la couleur et le goût. Donc cette recherche propose de vérifier :

- Les paramètres physico-chimiques des miels pur et trafiqué.

1. Echantillon de miel

Pour les besoins de cette étude, échantillons de miel pur avec différentes sucre en plusieurs pourcentage (5% 10% 20% 30% 40% 50%),ces miels sont récoltés et conservés dans des flacons en verre bien stérilisés et bien fermés à température ambiante (tableau 1).

| <i>Le nom de miel et le sucre (trafic)</i> | | | | | |
|---|-------------------------|----------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| <i>Zaitara + glucose</i> | | <i>Zaitara + fructose</i> | | <i>Zaitara + saccharose</i> | |
| Echantillon | Le pourcentage % | Echantillon | Le pourcentage % | Echantillon | Le pourcentage % |
| E1 | 5% | E7 | 5% | E13 | 5% |
| E2 | 10% | E8 | 10% | E14 | 10% |
| E3 | 20% | E9 | 20% | E15 | 20% |
| E4 | 30% | E10 | 30% | E16 | 30% |
| E5 | 40% | E11 | 40% | E17 | 40% |
| E6 | 50% | E12 | 50% | E18 | 50% |
| <i>Le nom de miel pur</i> | | | | | |
| Le nom vernaculaire de miel | Echantillon | | Région de récolte | | |
| <i>Miel de roquette</i> | E19 | | Bechar | | |
| <i>Miel de férule</i> | E20 | | Ain Temouchent | | |
| <i>Miel de jujubier</i> | E21 | | Aricha | | |
| <i>Miel multifloraux</i> | E22 | | Tlemcen | | |
| <i>Miel polyfloraux</i> | E23 | | Mechria | | |
| <i>Miel thym</i> | E24 | | Tlemcen | | |

| | | |
|--------------------------|-----|-------------|
| Miel multifloraux | E25 | Sidi yakoub |
| Miel de saule | E26 | Tlemcen |
| Miel polyfloraux | E27 | Nedroma |
| Miel d'aliboufier | E28 | El bayed |
| Miel de sidr | E29 | |

Tableau 1 : Noms des différents échantillons de miel pur avec différentes sucre et leurs pourcentages.

III. Appareillages utilisés

1. Le réfractomètre

Un réfractomètre est un appareil qui mesure l'indice de réfraction d'une substance, ce qui permet d'analyser un échantillon liquide ou solide afin de déterminer son identité, sa pureté ou sa concentration. Cette technique appelée la réfractométrie s'appuie sur un phénomène physique, la lumière ne se déplace pas à la même vitesse suivant la substance qu'elle traverse. En effet chaque échantillon pur ou mélange de substance possède un indice spécifique de réfraction de la lumière, ce qui permet d'identifier, de quantifier cette substance.

Dans le réfractomètre, la présence d'un prisme dévie la lumière avec un angle connu lorsque l'on place de l'eau distillée dans la fenêtre d'analyse, c'est notre valeur 0.[1]



Fig. 1 : image de réfractomètre

2. Le pH mètre

Le pH-mètre est un appareil permettant de mesurer le pH d'une solution. Il est constitué de deux éléments : un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur.

Le fonctionnement du pH-mètre est basé sur le rapport entre la concentration en ions H_3O^+ et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans l'électrode de verre.

En général cette électrode est une électrode combinée, c'est-à-dire qu'elle est constituée de deux électrodes : une dont le potentiel est connu et constant et l'autre dont le potentiel varie avec le pH. Le potentiel entre ces deux électrodes est nul à $pH=7$. On peut alors déterminer la valeur du pH par corrélation car la différence de potentiel entre les deux électrodes évolue proportionnellement au pH.[2]



Fig. 2 : image de pH mètre

3. Le conductimètre

Boîtier électronique Un conductimètre est un appareil permettant de mesurer la conductivité d'une solution. Il est constitué de deux parties : un qui affiche la valeur de la conductivité et d'une cellule qui mesure cette valeur.

La mesure de la conductivité se fait en courant alternatif pour éviter la polarisation des électrodes. L'appareil mesure la tension aux bornes d'une cellule plongeant dans la solution à étudier et l'intensité du courant qui y circule.[2]



Fig. 3 : image de conductimètre

IV. METHODES D'ANALYSES

IV-1 Analyses physico-chimiques

IV-1-1 Teneur en eau

La teneur en humidité est mesurée optiquement Réfraction (IR) du miel à 20 ° C. Le facteur de correction est de 0,00023 par degré Celsius. Cette La correction est additive, si la mesure est effectuée au-dessus de 20 ° C, elle est soustraite L'opposé.[3]

- **Mode opératoire :**

Selon LOUVEAUX, La mesure de la teneur en eau se fait très simplement au moyen d'un Réfractomètre: une goutte de miel pur avec différentes pourcentage (5% 10% 20% 30% 40% 50%) de différents sucres (glucose, fructose, saccharose.) est déposée sur la platine du prisme d'un réfractomètre. La lecture est faite à travers l'oculaire au niveau de la ligne horizontale de

partage entre une zone claire et une zone obscure. Cette ligne coupe une échelle verticale graduée directement en indice de réfraction. Les résultats obtenus seront portés à la table de CHATAWAY voir (annexe n°-01) qui indique la teneur en eau.

IV-1-2 Conductivité électrique

La détermination de la conductivité est basée sur la mesure de la résistance électrique, sa conductivité est la réciproque. Conductivité d'un Le fluide correspond à la conductance d'une colonne de liquide entre deux électrodes 1 centimètre carré de métal. Les surfaces sont séparées les unes des autres de 1 cm. Il se compose d'un compteur de conductivité. En raison de ce phénomène, le temps de mesure doit être aussi court que possible. La polarisation peut conduire à des résultats erronés. [4] La mesure a été effectuée à 20 ° C (solution aqueuse de miel à 20% (p / v)). [5]

- **Mode opératoire :**

-Peser dans un petit bécher 5g du miel pur avec différents pourcentage (5% 10% 20% 30% 40% 50%) de sucre (glucose, fructose, saccharose) le dissoudre dans 25ml d'eau distillée.

-Bien mélanger jusqu'à homogénéisation.

-Placer la solution au bain marie réglé à 20°C.

-Plonger l'électrode du conductimètre dans la solution (lorsque la température est un peu près 20°C).

-La valeur s'affiche sur l'écran.

La conductivité du miel est mesurée en siemens par cm: ms/cm.

IV-1-3 L'acidité libre

L'acidité libre est la quantité d'acide qui peut être titrée par une solution d'hydroxyde de sodium Jusqu'au point d'équivalent.

- **Mode opératoire**

-Préparer une solution de miel (10 g de miel pur avec différents pourcentages (5% 10% 20% 30% 40% 50%) du sucre (glucose, fructose, saccharose) pour 75 ml de l'eau distillée).

- Bien l'agiter à l'aide d'un agitateur magnétique.

- Mesurer le pH initial de la solution de miel.

- Remplir la burette avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,1M.
- Agiter modérément la solution de miel avec un agitateur magnétique et effectuer un dosage rapide avec l'hydroxyde de sodium ; le tirage sera suivi par pH-mètre jusqu'à pH=8,30.
- Enregistrer le volume de NaOH utilisé.
- Calculer l'acidité libre en milléquivalent

- **Mode de calcul**

Soit V le volume en ml de soude à 0,1M utilisé lors de la titration. L'acidité libre du miel est exprimée en milliéquivalent par kilogramme de miel et déterminée par la formule suivante :

$$AL = (\text{Volume de } 0,1 \text{ N NaOH en ml}) \times 10.$$

IV-1-4 Le pH

Le pH du miel est calculée partir d'une solution à 10% de miel à l'aide d'un pH-mètre. C'est une méthode potentiométrique utilisant une électrode de verre spécifique aux ions H⁺. La notion de pH qui traduit « l'acidité » d'une solution rend compte de la concentration en ions H⁺ (H₃O⁺) de la solution grâce à la relation suivante : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ [4]

- **Mode opératoire :**

1. **Étalonnage de l'appareil**

Pour l'étalonnage en pH, on utilise des solutions tampons de pH 4 et pH 7. Plonger la sonde dans la solution de calibration pH 4 et attendre la stabilisation de la mesure. Recommencer l'opération avec la solution de calibration pH 7.

2. **Mesure du pH de nos échantillons**

Selon la méthode de Bogdanov (1997); sur une solution de miel à 10% (p/v), peser dans un petit bécher 2,5g du miel pur avec différents pourcentage (5% 10% 20% 30% 40% 50%) du sucre (glucose, fructose, saccharose) le dissoudre dans 25ml d'eau distillé. Rincer l'électrode à l'eau distillée puis sécher là avec du papier joseph. Placer la solution de miel à analyser sous agitation magnétique. Plonger l'électrode propre et sèche dans la solution à analyser. Attendre la stabilisation de la valeur du pH. La valeur du pH est directement lue sur l'écran de l'appareil.

Conclusion

Conclusion

La question de la fraude dans le miel est un sujet très sensible et a des concepts différents selon les régions. Il existe des façons nombreuses et variées de falsifier le miel. Ces méthodes changent de jour en jour. C'est un sujet qui préoccupe souvent les consommateurs.

Dans cette recherche, nous avons développé une méthode de détection du miel frelaté en étudiant et en comparons les propriétés physico-chimiques des miels purs et de miels frelatés avec le saccharose, le fructose et le glucose.

Les résultats de cette étude indiquent que tous les échantillons des miels purs sont de bonne qualité chimique et physique, qui répondent tous aux normes internationales. En revanche, les valeurs des analyse physico-chimiques des miels frelatés ne conforment pas aux normes.

A la lumière des résultats obtenus et dans le but d'approfondir ce projet, les prescriptives suivantes sont nécessaire :

Effectuer des analyses physico-chimiques sur une large gamme d'échantillons de miel afin de contrôler la qualité des miels d'Algérie.

Réaliser une étude détaillée de la composition chimique des miels, en utilisant les différentes méthodes d'analyse.

*Références
bibliographiques*

Reference de introduction

- [1] : de Rodríguez, G. O., B. S. de Ferrer, et al. (2004). "Characterization of honey produced in Venezuela." *Food Chemistry* 84(4): 499-502.
- [2] : Bertoneclj, J., U. Doberšek, et al. (2007). "Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and colour of Slovenian honey." *Food Chemistry* 105(2): 822-828.
- [3] : Karabagias, I. K., E. Dimitriou, et al. (2016). "Phenolic profile, colour intensity, and radical scavenging activity of Greek unifloral honeys." *European food research and technology* 242(8): 1201-1210.
- [4] : Ladas, S. D., D. N. Haritos, et al. (1995). "Honey may have a laxative effect on normal subjects because of incomplete fructose absorption." *The American journal of clinical nutrition* 62(6): 1212-1215.
- [5] : Nasir, N.-A. M., A. S. Halim, et al. (2010). "Antibacterial properties of tualang honey and its effect in burn wound management: a comparative study." *BMC Complementary and Alternative Medicine* 10(1): 1-7.

Chapitre I

- [1]: Bogdanov, S.; Martin, P. Honey authenticity: A review. *Mitt. Lebensm. Hyg* 2002, 93, 232–254
- [2]: Bogdanov, S. Honey Composition. In *The Honey Book*. Available online: <http://www.bee-hexagon.net/en/protected-sid-NUNvbXBvc2l0aW9uSG9uZXkucGRm.htm> (accessed on 28 February 2012).
- [3]: White, J.; Doner, L.W. Honey composition and properties. *Beekeep. USA* 1980, 335, 82–91.
- [4]: Bonté, F. and A. Desmoulière (2013). "Le miel: origine et composition." *Actualités pharmaceutiques* 52(531): 18-21.
- [5]: Archambault JC, Desmoulière A. Miels et plantes : de la thérapeutique à la cosmétique. *La Phytothérapie Européenne*. 2011;63:22-8.
- [6]: Gomez-Caravaca AM, Gomez-Romero M, ArraezRoman D et al. Advances in the analysis of phenolic compound in product derived from bees. *J Pharm Biomed Analysis*. 2006;41:1220-34
- [7]: El Sohaimy, S.A.; Masry, S.H.D.; Shehata, M.G. Physicochemical characteristics of honey from different origins. *Ann. Agric. Sci.* 2015, 60, 279–287. [CrossRef]
- [8]: Bucekova, M.; Jardekova, L.; Juricova, V.; Bugarova, V.; Di Marco, G.; Gismondi, A.; Leonardi, D.; Farkasovska, J.; Godocikova, J.; Laho, M.; et al. Antibacterial Activity of Different Blossom Honeys: New Findings. *Molecules* 2019, 24, 1573. [CrossRef].
- [9]: Vasić, V.; Đurđić, S.; Tosti, T.; Radoičić, A.; Lušić, D.; Milojković-Opsenica, D.; Tešić, Ž.; Trifković, J. Two aspects of honeydew honey authenticity: Application of advance analytical methods and chemometrics. *Food Chem.* 2020, 305, 1–9. [CrossRef] [PubMed].
- [10]: Manivanan, P.; Rajagopalan, S.M.; Subbarayalu, M. Studies on authentication of true source of honey using pollen DNA barcoding. *J. Entomol. Zool. Stud.* 2018, 6, 255–261.
- [11]: Pita-Calvo, C.; Vázquez, M. Differences between honeydew and blossom honeys: A review. *Trends Food Sci. Technol.* 2017, 59, 79–87. [CrossRef]
- [12]: Rossant, A. (2011). "Le miel, un composé complexe aux propriétés surprenantes."
- [13]: Santos-Buelga, C. and A. M. González-Paramás (2017). Chemical composition of honey. *Bee Products-Chemical and Biological Properties*, Springer: 43-82.
- [14]: Abersi Djedjiga, h. k., Rahem Amina (2015-2016). "caractéristique physico-chimique et organoleptiques de certains miels locaux et importés."

- [15]: Da Silva, P.M., Gauche, C., Gonzaga, L.V., Oliveira Costa, A.C., Fett, R. Honey: Chemical Composition, Stability and Authenticity. *Food Chemistry*, 2015, S0308-8146(15)01394-1.
- [16]: Khalil, M.I., Sulaimain, S.A., Kerkvliet, J.D., Ricciardelli D'albore, G., Choukri, A., Samar, R. Characterization of Algerians honey by palynological and physico-chemical methods. *Apidologie*, 2010, 41 :509-521.
- [17]: Ruiz-Ruiz, J. C., A. J. Matus-Basto, et al. (2017). "Antioxidant and anti-inflammatory activities of phenolic compounds isolated from *Melipona beecheii* honey." *Food and Agricultural Immunology* **28**(6): 1424-1437.
- [18]: Codex Alimentarius Committee on Sugars. (2001) Codex standard 12, Revised Codex Standard for Honey. *Standards and Standard Methods*, 11, 1-7.
- [19]: 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.
- [20]: Suárez-Luque, S., Mato, I., Huidobro, J. F., Simal-Lozano, J., & Sancho, M. T. (2002). Rapid determination of minority organic acids in honey by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 955, 207–214.
- [21]: 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.
- [22]: Moreira, R. F. A., Maria, C. A. B., Pietrolungo, M., Trugo, L. C. (2007). Chemical changes in the non-volatile fraction of Brazilian honeys during storage under tropical conditions. *Food Chemistry*. 104, 1236–1241.
- [23]: 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.
- [24]: Codex Alimentarius Committee on Sugars. (2001) Codex standard 12, Revised Codex Standard for Honey. *Standards and Standard Methods*, 11, 1-7.
- [25]: Yücel, Y. & Sultanoglu, P. (2013). Characterization of honeys from Hatay region by their physicochemical properties combined with chemometrics. *Food Bioscience I*, 1, 16–25.

- [26] : Guerzou Mohamed Nabil et NADJI Nouredine.(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.P25-26.
- [27]: Siddiqui, A. J., S. G. Musharraf, et al. (2017). "Application of analytical methods in authentication and adulteration of honey." *Food Chemistry* **217**: 687-698.
- [28]: A. Naila, S.H. Flint, A.Z. Sulaiman, A. Ajit and Z. Weeds, *Food Control*, 90 (2018) 152.

Chapitre II

[1] : <https://www.abcclim.net/refractometre.html>.

[2] : <http://www.ipgp.fr/~losno/Manips/pH/appareilsdemesure.html>

[3] : Yahia Mahammed sarah, y. m. w. (2015). "analyse physico-chimique du miel de quelque miel de la wilaya: Ain Defla,Djendel,Bathia, Bourached et miliana.

[4] : A. Assia, Contrôle qualité des miels locaux et importés, Thèse Doctorat. Université Mouloud Mammeri. Faculté de médecine Tizi ouzou, 2018.

[5] : S.Bogdanov, and Harmonised methods of the International Honey Commission. "Bee Product Science." Recuperado de <http://www.ihc-platform.net/ihcmethods2009.pdf> (2009).

ANNEXE

ANNEXE

Annexe I : Table de CHATAWAY

| Indice de réfraction à 20°C | Pourcentage réel d'eau | Indice de réfraction à 20°C | Pourcentage réel d'eau |
|--------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| 1,5041 | 13,0 | 1,4910 | 18,2 |
| 1,5035 | 13,2 | 1,4905 | 18,4 |
| 1,5030 | 13,4 | 1,4900 | 18,6 |
| 1,5025 | 13,6 | 1,4895 | 18,8 |
| 1,5020 | 13,8 | 1,4890 | 19,0 |
| 1,5015 | 14,0 | 1,4885 | 19,2 |
| 1,5010 | 14,2 | 1,4880 | 19,4 |
| 1,5005 | 14,4 | 1,4876 | 19,6 |
| 1,5000 | 14,6 | 1,4871 | 19,8 |
| 1,4995 | 14,8 | 1,4866 | 20,0 |
| 1,4990 | 15,0 | 1,4862 | 20,2 |
| 1,4985 | 15,2 | 1,4858 | 20,4 |
| 1,4980 | 15,4 | 1,4853 | 20,6 |
| 1,4975 | 15,6 | 1,4849 | 20,8 |
| 1,4970 | 15,8 | 1,4844 | 21,0 |
| 1,4965 | 16,0 | 1,4828 | 21,5 |
| 1,4960 | 16,2 | 1,4815 | 22,0 |
| 1,4955 | 16,4 | 1,4802 | 22,5 |
| 1,4950 | 16,6 | 1,4789 | 23,0 |
| 1,4945 | 16,8 | 1,4777 | 23,5 |
| 1,4940 | 17,0 | 1,4764 | 24,0 |
| 1,4935 | 17,2 | 1,4752 | 24,5 |
| 1,4930 | 17,4 | 1,4739 | 25,0 |
| 1,4925 | 17,6 | 1,4726 | 25,5 |
| 1,4920 | 17,8 | 1,4714 | 26,0 |
| 1,4915 | 18,0 | 1,4702 | 26,5 |

ملخص

تؤثر العديد من العوامل على الخصائص الأساسية للعسل. من بين الأنواع الأخرى، الأنواع النباتية التي توفر الرحيق وأنواع النحل والمنطقة الجغرافية وظروف الحصاد. كما تتأثر جودة وتركيب العسل بالغش بالسكريات (سكروز وسكر الفواكه والجلوكوز). غالبًا ما يكون من الصعب التحقق من نقاء وجودة العسل. في هذا العمل درسنا المعلمات الفيزيائية والكيميائية لضبط جودة العسل. أظهرت نتائج الاختبار أن الموصلية الكهربائية تتناقص تدريجياً مع زيادة النسبة المئوية في المواد الزاوية (الفركتوز ، الجلوكوز ، السكروز). بالإضافة إلى ذلك، بالنسبة لعينات العسل المغشوش هناك انخفاض في درجة الحموضة، ومن ناحية أخرى هناك زيادة معنوية في قيم الحموضة للعسل المغشوش مقارنة بالعسل النقي.

Résumé :

De nombreux facteurs affectent les propriétés de base du miel. Entre autres, les espèces végétales qui fournissent le nectar, les types d'abeilles, la zone géographique et les conditions de récolte. La qualité et la composition du miel sont également affectées par la falsification avec les sucres (saccharose, fructose et glucose). Il est souvent difficile de vérifier la pureté et la qualité du miel. Dans ce travail nous avons étudié les paramètres physiques chimiques pour contrôler la qualité du miel. Les résultats d'analyse montrent que la conductivité électrique diminue progressivement avec l'augmentation en pourcentage des adultérants (fructose, glucose, saccharose). En outre, pour les échantillons de miel frelaté, on enregistre une diminution du pH. En revanche, on signale une augmentation significative des valeurs d'acidité des miels falsifiés par rapport aux miels purs.