

175401063

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma

175401063

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} année master



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

Présenté par :

Etudiants

Amari Ilyas

Atailia Noureddine

Analyse physico-chimique des miels

Sous la Direction de :

Pr Omeddour Rabeh

Juin 2012



REMERCIEMENT

Nous remercions au premier très fort « Dieu » qui nous donne la santé, la patience pendant cette durée de travail.

Il est de notre devoir de saluer avec un grand respect et remerciement sincère au monsieur « Omeddour Rabeih » qui nous a inspiré notre sujet d'étude et nous sous relâche et toutes les personnes qui ont aidé par engagement et leur assistant à réalisé ce mémoire.

A toutes nous disons merci

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de Cinq ans d'étude à mes chers parents, pour leur générosité et leur encouragement pendant la réalisation de ce mémoire.

A mon frère, à mes sœurs aussi à mes cousins et cousines, à mes amis de travail, tout la promo 2012.

A toutes les personnes qui m'aime et à toute ma famille.

A toutes ceux que j'ai connu de près ou de loin.

ILYAS

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de Cinque ans d'étude à mes chers parents, pour leur générosité et leur encouragement pendant la réalisation de ce mémoire.

A mes sœurs aussi à mes cousins et cousines, à mes amis de travail, tout la promo 2012.

A toutes les personnes qui m'aime et à toute ma famille.

A toutes ceux que j'ai connu de pris ou de loin.

NOUREDDINE

Sommaire

Introduction

Chapitre I: Généralité sur le miel

I. Historique	1
II. Définition	2
III. Origine	3
IV. le Nectar	3
1. Définition de nectar.....	4
2. Composition du nectar.....	4
V. Le miellat.....	5
1. Définition	5
2. Types du miellat	5
VI. Fabrication du miel par les abeilles	5
1. Transformation du nectar	5
2. L'emmagasinage.....	6
3. Maturation.....	6
VII. Paramètres physiques.....	7
1. Conductivité électrique.....	7
2. Coloration	7
3. Turbidité.....	7
4. Indice de réfraction.....	8
5. Consistance	8
6. Saveur.....	8
7. PH.....	8
8. La densité.....	8
VIII. Composition du miel.....	8

1. Eau.....	9
2. Les Sels minéraux.....	9
3. Les protides.....	9
4. Les vitamines.....	10
5. Les glucides.....	11
6. Les enzymes.....	12
7. Les lipides.....	12
8. Hydroxyméthylfurfural.....	12
9. Les composés phénoliques	13
10. Substances aromatiques.....	13
IX. Propriétés du miel.....	14
1. Propriétés nutritives.....	14
2. Propriétés thérapeutiques.....	14

Chapitre II : Les carbohydrates (les sucres)

I. Les sucres	16
II. Les différents sucres constitutifs du miel	16
1. fructose/ glucose($C_6H_{12}O_6$)	16
2. Saccharose($C_{12}H_{22}O_{11}$)	18
3. Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	19
4. Isomaltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)	19
5. Turanose($C_{12}H_{22}O_{11}$)	20
6. Méléitose (tri saccharides) ($C_{18}H_{32}O_{16}$)	21
7. Raffinose($C_{18}H_{32}O_{16}$)	22

Chapitre III : Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier

I. Spectroscopie infrarouge	24
1. Base et théorie	24
2. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF.....	26

Chapitre IV : Partie expérimentale

<i>I .Méthodes d'analyses et appareillage</i>	<i>30</i>
1. <i>Echantillonnage.....</i>	<i>30</i>
2. <i>Appareillage.....</i>	<i>30</i>
3. <i>Résultats et discussion</i>	<i>33</i>
4. <i>Etude du miel par l'analyse en composantes principale.....</i>	<i>35</i>

Conclusion

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviations

Partie théorique

Introduction

Introduction

Dès la préhistoire, le miel produit par les abeilles a été récolté par l'homme de façon très artisanale pour ses propriétés nutritives et thérapeutiques. Aujourd'hui, l'apiculteur s'efforce d'obtenir de ses abeilles un produit de qualité en quantité suffisante pour répondre à la demande des consommateurs et ce malgré la tendance à l'affaiblissement et à la mortalité des colonies d'abeilles dans le monde entier.

Actuellement, le miel est perçu par le grand public comme un aliment naturel, non pollué et bénéfique pour la santé. Cette image d'un miel guérisseur persiste malgré quelques cas d'allergie ou d'intoxication liée à la présence de contaminants. Cependant, les étapes d'élaboration du miel sont complexes et susceptibles d'être altérées par les activités humaines, de manière volontaire ou involontaire.

La production des miels en Algérie reste très inférieure par rapport aux potentialités mellifères existantes. La douceur relative du climat, et la présence de ces ressources naturelles très variées des zones rurales du littoral ainsi des zones steppiques pourrait pourtant nous offrir la possibilité de développer la production nationale des miels, et d'éviter par ailleurs les importations massives en cette matière surtout en absence des normes nationales de qualité, ce qui favorise les fraudes et engendre une dévaluation des miels de terroir face à ceux importés.

Les enjeux actuels de telles recherches en amont sont bien sûr d'ordre économique et environnemental, les apiculteurs sont soucieux de préserver l'image d'un miel pur et naturel. Ils souhaitent pouvoir garantir aux consommateurs la qualité de leur produit et être en mesure de contrôler la composition de leurs miels. Ainsi le vide juridique en matière d'importations du miel nous rend fragile devant l'ouverture du marché internationale ainsi nous nous pouvant en aucun cas être rigoureux en matière de contrôle de qualité.

C'est pourquoi il nous a semblé important d'identifier les moyens qu'on dispose actuellement au laboratoire pour contrôler la qualité du miel.

Chapitre I :
Généralités sur le miel

I. Historique :

Présent dans le delta du Nil et à Sumer, le miel servait à sucrer les aliments. Plusieurs papyrus égyptiens en font mention, le plus vieux étant celui dit d'Edwin Smith, datant de plus de 4 500 ans. En plus de sa consommation comme aliment ou condiment, il a été utilisé dès l'Antiquité pour embellir la peau et soigner les blessures.

Lors des Jeux olympiques antiques, les athlètes buvaient de l'eau miellée pour retrouver rapidement leurs forces. Hippocrate (le plus grand médecin de l'Antiquité, 460/377 av. J.-C.) disait que l'usage du miel conduisait à la plus extrême vieillesse, et le prescrivait pour combattre la fièvre, les blessures, les ulcères et les plaies purulentes.

Dans l'Antiquité, le miel de la Narbonnaise était considéré comme l'un des meilleurs.

Dans Rome antique, les premiers apiculteurs distinguent deux sortes de miel : le miel le plus cher et le meilleur, récolté sous les ruches car il s'agissait du miel qui en tombait, et un miel de moindre qualité obtenu après broyage des ruches d'abeilles, moins cher.

À partir du Moyen Âge en Chine, puis en Europe, il sert à la fabrication du pain d'épices. Jusqu'à l'époque de Paracelse, le miel jouissait d'une haute estime en médecine. Il était utilisé notamment comme agent antiseptique pour la guérison des infections et s'avère efficace pour le soin en douceur des verrues, boutons infectieux, furoncles.

Le miel de romarin aussi appelé « Miel de Narbonne » était un des multiples constituants de la thériaque de la pharmacopée maritime occidentale au XVIIIe siècle [1].

Durant les première et seconde guerres mondiales, on l'utilisait pour accélérer la cicatrisation des plaies des soldats. Il a également été utilisé pour confire les fruits et les légumes en l'associant au vinaigre et à la moutarde, mais aussi à adoucir les mets. Il a permis la conservation de la viande. Il a de même servi pour la fabrication de l'hydromel (eau + miel) : par fermentation des levures présentes dans ledit miel, apparition de la boisson alcoolisée.

Le miel comme une « substance sirupeuse et sucrée, de couleur ambrée, que les abeilles élaborent dans leur jabot avec le nectar des fleurs ou d'autres matières végétales, et qu'elles dégorgent dans les alvéoles des rayons pour la nourriture de leur communauté ».

Le mot « miel » est issu du latin *mel*, *mellis* qui signifie « miel » et « douceur » apparenté au grec *meli*, *melitos* ainsi qu'au gothique *milith*. Le miel est ainsi étroitement lié à la notion de douceur, autant dans la littérature que dans l'esprit du consommateur.

II. Définition :

Réglementairement, le miel est de fait « la substance sucrée naturelle produite par les abeilles de l'espèce *Apis mellifera* à partir du nectar de plantes ou des sécrétions provenant de parties vivantes des plantes ou des excréments laissés sur celles-ci par des insectes suceurs, qu'elles butinent, transforment, en les combinant avec des matières spécifiques propres, déposent, déshydratent, entreposent et laissent mûrir dans les rayons de la ruche.

À l'exception du miel filtré, aucun pollen ou constituant propre au miel ne doit être retiré, sauf si cela est inévitable lors de l'élimination de matières organiques et inorganiques étrangères. »

La détention, la vente ou la distribution gracieuse sous l'appellation « miel » de tout produit ne répondant pas aux dispositions de ce décret est strictement interdite.

Les miels produits par des espèces proches de l'abeille domestique telles qu'*Apis cerana* et *Apis dorsata*, ou encore par les abeilles mélipones ou par les bourdons, seront obligatoirement identifiés autrement, leur composition en sucres étant très différente [2].

Le miel est donc, par définition, un produit 100% naturel, l'homme n'intervenant absolument pas dans sa fabrication proprement dite. Le travail de l'apiculteur consiste à fournir aux abeilles des conditions favorables, puis à récolter le miel, à s'assurer qu'il soit de bonne qualité et qu'il se conserve correctement.

III. Origine :

Les principales variétés de miel se classent en fonction de l'origine (miel de nectar ou miel de miellat) ou bien selon le mode d'obtention (miel en rayon, miel avec morceau de rayon, miel égoutté, miel centrifugé et miel pressé).

Le mot miel peut par ailleurs, être éventuellement complété par une indication ayant trait à l'origine florale ou végétale, si le produit provient de façon prépondérante de l'origine indiquée, ou par un nom régional, territorial ou topographique.

IV. le Nectar :

Le nectar, qui est en général la source principale de miel, est le liquide sucré sécrété par les glandes, dites nectarifères, présentes sur de nombreuses plantes. Les nectaires qui abritent ces glandes sont situés le plus souvent dans les fleurs, mais peuvent aussi se trouver à la base de certaines feuilles [3].

Pour certains miels (le miel de sapin par exemple) la principale source sucrée est le miellat. Il s'agit de l'excrétion d'insectes parasites vivant sur la plante, tels que des pucerons, des cochenilles ou des cicadelles. Il est difficile d'observer les abeilles effectuer ce type de butinage. Il a été montré qu'en présence d'une grande quantité de nectar, elles délaissent le miellat. Cependant, lorsque les conditions climatiques sont défavorables, le miellat peut représenter une source nutritive intéressante pour l'abeille [4].

La composition du nectar est différente de celle du miellat qui se rapproche de celle de la sève végétale. Mais une fois de retour à la ruche, l'abeille les transforme tous deux de la même manière, afin d'en obtenir du miel.

Le miel de fleurs étant le plus représenté sur le marché, notre étude se limitera à la transformation du nectar en miel.

1. Définition de nectar :

Le nectar est sécrété par les glandes nectarifères des nectaires de la plante en quelques heures à quelques jours [5].

En fonction de leur localisation, on distingue (figure 1) :

- les nectaires extra-floraux, situés sur les parties végétatives de la plante (sur les bractées, feuilles, pétioles, stipules et tiges),

- les nectaires floraux, situés sur le réceptacle floral, à la base du périanthe (sépalés et pétales), ou des organes reproducteurs : étamines ou pistil [6].

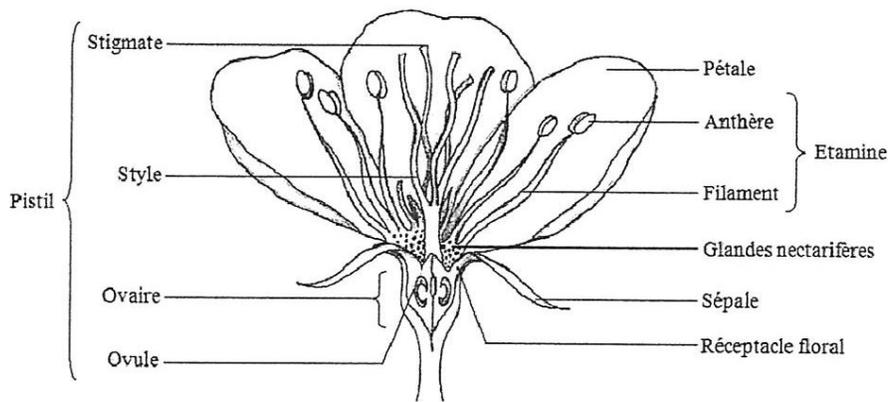


Figure 1 : Exemple de localisation des nectaires sur une plante

2. Composition du nectar

Le nectar est un mélange chimique complexe, le nectar peut contenir jusqu'à 70% d'eau, et contient entre 90 et 99% de sucres dans sa matière sèche [11], et autres substances (protéines, lipides, minéraux, etc.). Dans la majorité des nectars floraux, les sucres constitutifs sont le glucose, le fructose et le saccharose. Leurs proportions relatives sont propres à chaque espèce végétale [7].

Selon, les différences de composition des nectars des différentes espèces végétales peuvent être expliquées de deux manières [8] :

- soit le processus de sécrétion des nectaires contrôlerait la composition chimique et varierait selon les espèces végétales.

- soit les constituants du nectar reflèteraient la composition chimique de la sève élaborée et celle-ci varierait entre les espèces.

V. Le miellat :

1. Définition :

Il s'agit d'un liquide sucré sécrété par des hémiptères essentiellement des pucerons (*Buchneria*) ou des cochenilles (*Physokermes hemicryphus*), à partir de la sève des végétaux et dont se nourrissent les fourmis et les abeilles [9].

Ravazzi (1996), ajoute que ce dernier se distingue du miel par sa composition plus poisseuse et par sa forte teneur en protéines ; Il note aussi qu'il y a plusieurs types de miellats différents en leur couleur, parfum, saveur, composition et vitesse de cristallisation.

2. Types du miellat :

·Miellat d'origine animale :

Produit par des pucerons qui attaquent les feuilles particulièrement riche en liquide sucré, ces pucerons ne digérant qu'une faible partie de matière absorbée, et expulsent la plus grande portion de liquide qui retombe sur les feuilles en gouttes.

·Miellat d'origine végétale ou miellée :

Provient d'une d'exsudation des feuilles on peut alors la voir perler par toutes les orifices stomatiques et se réunir en gouttelettes sucrées sur toute la surface de la feuille, surtout sur la face inférieure [10].

VI. Fabrication du miel par les abeilles :

1. Transformation du nectar :

Une butineuse effectue entre 20 et 50 voyages par jour, chacun demandant environ 15 minutes. Le rayon d'action moyen se situe entre 500 m et 2 km, elle prélève sur les fleurs le nectar, sécrète par des glandes dites nectarifères, présenté sur des nombreuses plantes.

VII. Paramètres physiques :

1. Conductivité électrique :

La conductivité électrique 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. D'une manière générale, les miels de miellat conduisent beaucoup mieux le courant que les miels de fleurs [12].

Du point de vue législatif, la conductivité doit être supérieure à 800 $\mu\text{S/cm}$ pour les miels de miellat et de châtaignier et inférieure à 800 $\mu\text{S/cm}$ pour la majorité des autres miels.

2. Coloration :

La coloration est une caractéristique physique importante des miels car elle est en rapport avec leur origine florale ainsi qu'avec leur composition. La couleur du miel peut aller d'une teinte presque incolore au brun sombre. Le chauffage, le vieillissement ainsi que la lumière provoquent une intensification de la coloration du miel [13].

3. Turbidité :

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.) [14].

La néphélométrie est une des techniques de mesure de la teneur en particules en suspension ou de la turbidité d'un milieu (respectivement gazeux ou liquide). Elle fait partie de la photométrie des milieux troubles.

Elle consiste à mesurer la lumière diffusée à 90° d'angle par rapport à la lumière incidente.

L'instrument utilisé pour faire les mesures est le néphélomètre. Il est généralement constitué d'une source de lumière blanche ou de lumière infrarouge.

4. Indice de réfraction :

Il est inversement proportionnel à l'humidité du miel. Cette propriété est d'ailleurs utilisée pour mesurer la teneur en eau d'un miel en se référant à des tables de correspondance [15].

5. Consistance :

En fonction de sa composition et de ses conditions de conservation, le miel peut avoir une consistance fluide, épaisse ou cristallisée.

6. Saveur :

Le goût et l'arôme varient et dépendent de l'origine végétale, mais le miel ne doit pas présenter de goût étranger ou d'odeur étrangère (fumée, etc.) ni avoir commencé à fermenter.

7. pH :

Son pH est acide (environs 3-5) il dépend de son origine botanique (nectar ou miellat).

8. La densité :

Sa densité moyenne est d'environ 1,4 à 20°C. Elle peut varier si les conditions de conservation sont mauvaises.

VIII. Composition du miel :

Comme l'avons vu précédemment, le nectar à l'origine du miel possède une composition différente pour chaque plante [16].

Cette différence, aussi infime soit-elle, se retrouve dans les miels, ce qui leur donne une saveur, une couleur ainsi qu'une évolution propre. Comme pour les vins, les récoltes de miels

Sont différentes selon les régions, mais aussi selon les conditions climatiques de l'année. On n'obtient donc jamais le même miel d'une année sur l'autre.

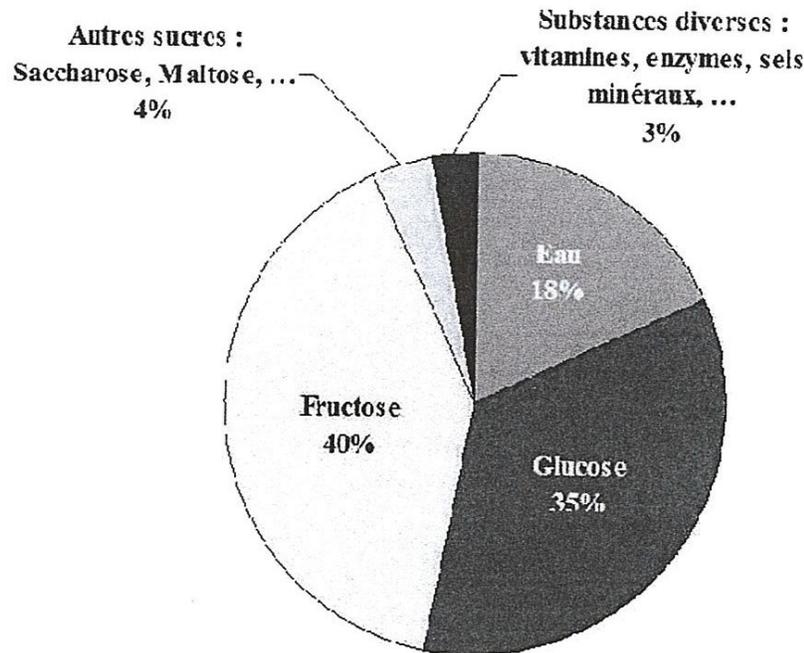


Figure 2 : Diagramme de composition du miel

Les caractéristiques légales de la composition d'un miel:

1. Eau :

La teneur en eau varie entre 14 et 25% selon les miels. L'humidité du miel favorisant sa fermentation, nous verrons que pour qu'un miel de fleurs se conserve plus de 2 ans, il ne faut pas que sa teneur en eau dépasse 18%. Le législateur a fixé une limite à 20% d'humidité pour la majorité des miels, à l'exception des miels suivant : 23% d'humidité pour le miel de bruyère Calluna 1 destiné à la consommation directe, 23% d'humidité pour les miels destinés à l'industrie, à l'exception du miel de bruyère Calluna destiné à l'industrie dont le taux d'humidité peut atteindre 25%.

2. Les sels minéraux :

La teneur en sels minéraux d'un miel est en général faible, avec d'importantes variations : les miels foncés en contiennent plus que les miels clairs.

3. Les protides :

Les miels convenablement récoltés sont pauvres en protéines, la source de protéine dans la ruche étant le pollen. Quelques traces de pollen sont cependant inévitables et participent d'ailleurs à son identification florale.

4. Les vitamines :

L'ensemble des recherches effectuées jusqu'à ce jour permet d'affirmer que, si l'on reste dans le cadre des consommations journalières normales, le miel est totalement incapable de couvrir les besoins vitaminiques de l'homme: on peut considérer que les vitamines qu'il apporte, et qu'il semble bien provenir surtout de grains de pollen en suspension puisqu'une filtration poussée les élimine en grande partie, représentent une quantité pratiquement négligeable [17]. On n'y trouve aucune vitamine liposoluble (vitamine A et vitamine D), mais un peu de vitamine C [18].

Les vitamines du groupe B présentes dans le miel sont la thiamine, la riboflavine, la pyridoxine, l'acide folique, l'acide nicotinique et la biotine voir tableau 1.

Tableau 1 : Teneur en vitamines dans 100 g de miel [19].

Vitamines	Teneur dans 100 g de miel
A	UI
B ₁	0,004 à 0,006 mg
Complexe B	----
Riboflavine	0,002 à 0,006
Acide nicotinique	0,11 à 0,36 mg
B ₆ (pyroxidine)	0,008 à 0,32 mg
Acide pantothénique	0,02 à 0,18 mg
Acide folique	----
B ₁₂	----
C (acide ascorbique)	2,2 à 2,4 mg
D	IU

UI: unité internationale ,

----: non mesuré

5. Les glucides :

Selon les miels, les glucides représentent 90 à 99% de la matière sèche. Les principaux sucres constitutifs du miel sont le fructose et le glucose. De nombreux autres sucres sont également présents dans le miel, en plus faible quantité. Certains sont d'origine purement végétale (ils entrent dans la composition du nectar ou du miellat) : le glucose, le fructose, le saccharose, le mélézitose et le raffinose. D'autres, tels que le maltose, l'isomaltose, l'erlose et le dextrantriase, apparaissent seulement comme des produits secondaires après transformation par les enzymes de l'abeille.

La proportion des différents sucres présents dans un miel est très aléatoire. Elle dépend, en effet, directement du type de fleurs butinées par les abeilles [20]. Les nectars de ces fleurs sont caractérisés par leur ratio saccharose / (glucose + fructose), qui est constant au sein d'une espèce mais varie grandement d'une espèce à l'autre [21]. Il est par conséquent impossible d'obtenir deux fois le même miel sur le même site, lors de deux récoltes différentes de la même année ou d'une année sur l'autre.

La teneur totale en fructose et glucose ne doit pas être inférieure à 60g pour 100g d'un miel de fleurs et 45g pour 100g d'un miel de miellat ou mélange de miel de miellat avec du miel de fleurs.

En ce qui concerne le saccharose, on ne doit pas en trouver plus de 5g dans 100g de miel. Quelques particularités sont à détailler pour certains miels :

- Pour le miel d'acacia (*Robinia pseudoacacia*), de luzerne (*Medicago sativa*), d'agrumes et de quelques autres plantes exotiques, ce seuil est de 10g / 100g.
- En ce qui concerne le miel de lavande (*Lavandula spp.*) et de bourrache (*Borago officinalis*), on ne peut dépasser 15g / 100g.

Enfin, le miel ne contient que très peu d'amidon, car une enzyme de l'abeille, la diastase ou amylase, provoque la dégradation de l'amidon du nectar en dextrine puis en maltose.

6. Les enzymes :

- Les enzymes contenues dans le miel sont de deux origines : végétale et animale.
- Le nectar contient des enzymes produites par les nectaires de la plante.
- Les abeilles ajoutent des enzymes provenant de leurs glandes salivaires.

Deux enzymes sont étudiées plus particulièrement : l'invertase, qui provoque la scission du saccharose en fructose et en glucose, et l'amylase (couramment appelée diastase), qui provoque la dégradation de l'amidon en dextrine puis en maltose.

On trouve également une catalase, une phosphatase et une glucose-oxydase. Cette dernière transforme le glucose en acide gluconique, principal acide du miel (comme nous l'avons vu dans le paragraphe sur la maturation du miel).

L'activité enzymatique du miel est utilisée comme indicateur de chauffage du miel.

D'un point de vue légal, un miel ne doit, en effet, pas être chauffé au point que ses enzymes naturelles soient détruites ou considérablement inactivées. Or cette destruction est proportionnelle au temps et à la température de chauffage.

Légalement, l'indice diastasique d'un miel doit être supérieur à 8, à l'exception des miels destinés à l'industrie. Pour les miels ayant une faible teneur naturelle en enzymes (par exemple les miels d'agrumes) et une teneur en HMF inférieure à 15 mg/kg, l'indice diastasique doit être supérieur à 3.

7. Les lipides :

De très faibles quantités de lipides ont été isolées dans le miel, principalement l'acide palmitique, acide oléique et très peu d'acide laurique, myristolique, stéarique et linoléique [18].

8. Hydroxyméthylfurfural :

L'HMF est un composé organique dérivé de la déshydratation du fructose. Ni les nectars ou miellats, ni les miels frais n'en contiennent.

Cette molécule apparaît au cours du processus de vieillissement naturel du miel. Ce processus est accéléré si les miels sont chauffés ou s'ils sont très acides.

plaies, comme l'explique très bien notre consoeur Camille TOMCZAK dans sa thèse d'exercice vétérinaire [33].

Cependant, lors d'un chauffage prolongé, le miel perd ses propriétés (de moitié pour un chauffage à 80°C pendant 30 min, d'un quart pour un chauffage à 65°C pendant 5 minutes) [34]. Il est par conséquent préférable d'utiliser en thérapeutique un miel qui n'a pas été chauffé à plus de 40°C.

Chapitre II :
Les carbohydrates
(Les sucres)

I. Les sucres :

Les glucides ou encore appelés hydrates de carbone à cause de leur formule générique de base $C_n(H_2O)_n$, sont des molécules organiques caractérisées par la présence de chaînons carbonés porteurs de groupements hydroxyles, et de fonctions aldéhydes ou cétoniques, et éventuellement de fonctions carboxyle ou amine. Ils se divisent en oses et osides.

Selon les miels, les glucides représentent 90 à 99% de la matière sèche. Les principaux sucres constitutifs du miel sont le fructose et le glucose. De nombreux autres sucres sont également présents dans le miel, en plus faible quantité. Certains sont d'origine purement végétale (ils entrent dans la composition du nectar ou du miellat) ; le glucose, le fructose, le saccharose, le turanose, le mélézitose et le raffinose. D'autres, tels que le maltose, l'isomaltose, et trehalose, apparaissent seulement comme des produits secondaires après transformation par les enzymes de l'abeille.

II. Les différents sucres constitutifs du miel :

1. fructose / glucose ($C_6H_{12}O_6$) :

Les hexoses (fructose et glucose) dominent toujours, leur somme présente 80 à 90% ou même d'avantage des sucres totaux. Le rapport de ces hexoses (F/G) entre eux est la caractéristique de certains miel et déterminé aussi pour leur consistance dans le miel (mélange de nectar et de miellat). Le rapport F/G dépasse à peine dans la règle 1; c'est à dire que ces miels contiennent des quantités à peu près égales de ces deux hexoses, le fructose domine légèrement. En revanche, le miel que les abeilles ont butiné presque de la même espèce végétale, contiennent souvent passablement plus de fructose que de glucose, ou le contraire (mais c'est toute fois plus rare) d'avantage de glucose que de fructose. Parmi les miels riche en fructose (F/G = 1,5 à 1.7), il faut citer par exemple: le miel de sauge et le miel de châtaignier.

Les miels riches en fructose restant longtemps liquides et ne cristallisent souvent qu'au bout de plusieurs années. Les miels riches en glucose (F/G inférieur à 1) sont plus rares. Ils cristallisent en général aussitôt après la récolte et parfois déjà dans les rayons, ce sont par exemple le miel de pissenlit et du colza ^[35].

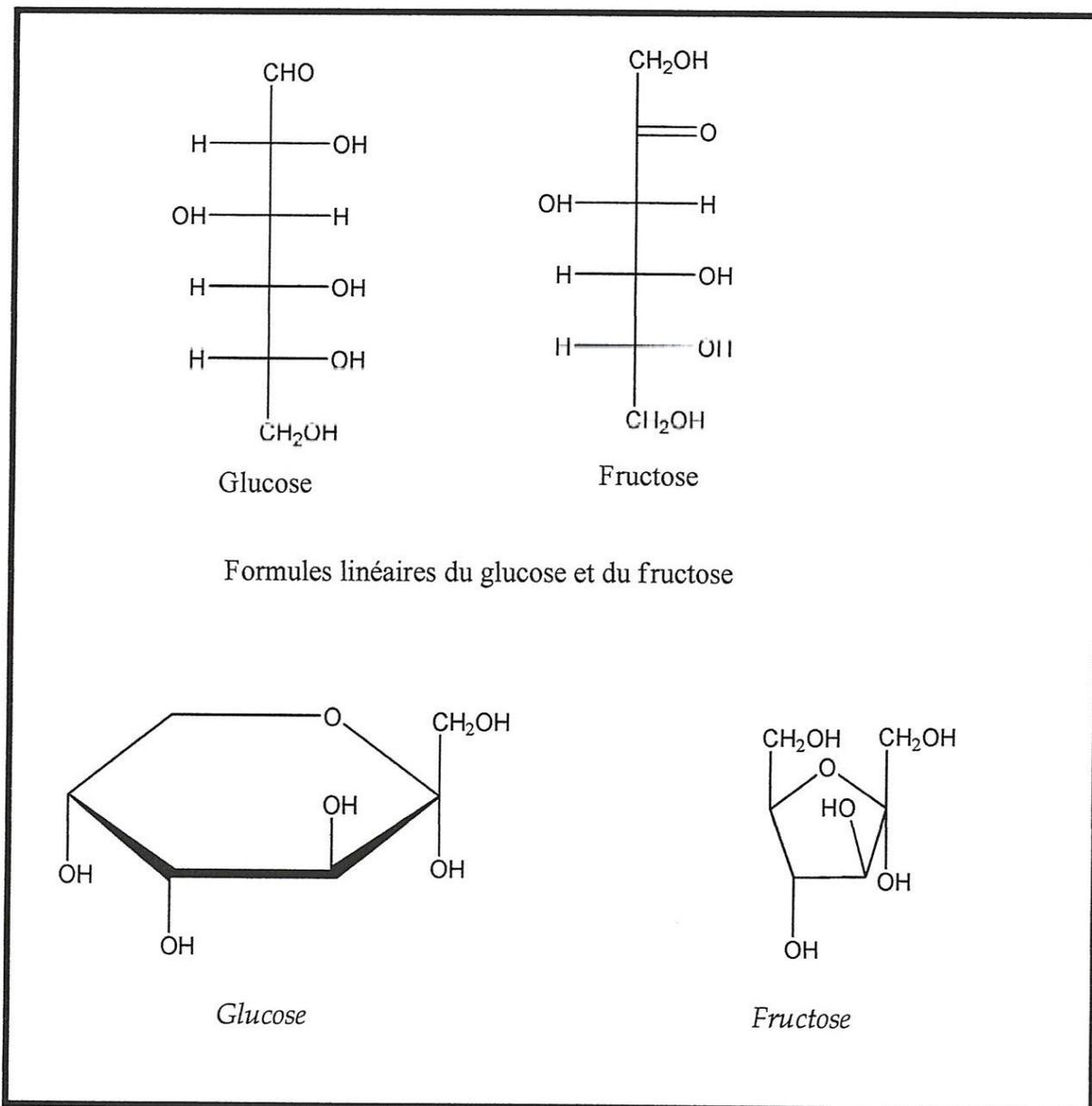


Figure 1 : les formules cycliques et linéaires du glucose et du fructose.

2. Saccharose($C_{12}H_{22}O_{11}$) :

Des récentes analyses ont montré que la teneur en saccharose des miels naturels est généralement plus basse qu'on le supposait jusqu'à présent, souvent elle n'atteint même pas des quantités mesurables.

Le miel de châtaignier, tilleul, bruyère, de fleurs d'oranges et de certaines espèces de labiacées sont riches en saccharose, alors que les miels de colza de trèfle et de sarrasin sont pauvre en saccharose.

La limite maximale de la teneur en saccharose est de 10 % et il est rare de trouver des teneurs très élevées de cette quantité.

L'abeille est en effet capable de transformer le saccharose en glucose et en fructose grâce à une enzyme appelée l'invertase. Une relation étroite existe entre l'activité de l'invertase et le pourcentage de saccharose résiduel dans les miels, les plus fortes teneurs en saccharose sont observées lorsque la miellée est très courte, ou lorsque les colonies sont faibles. [36]

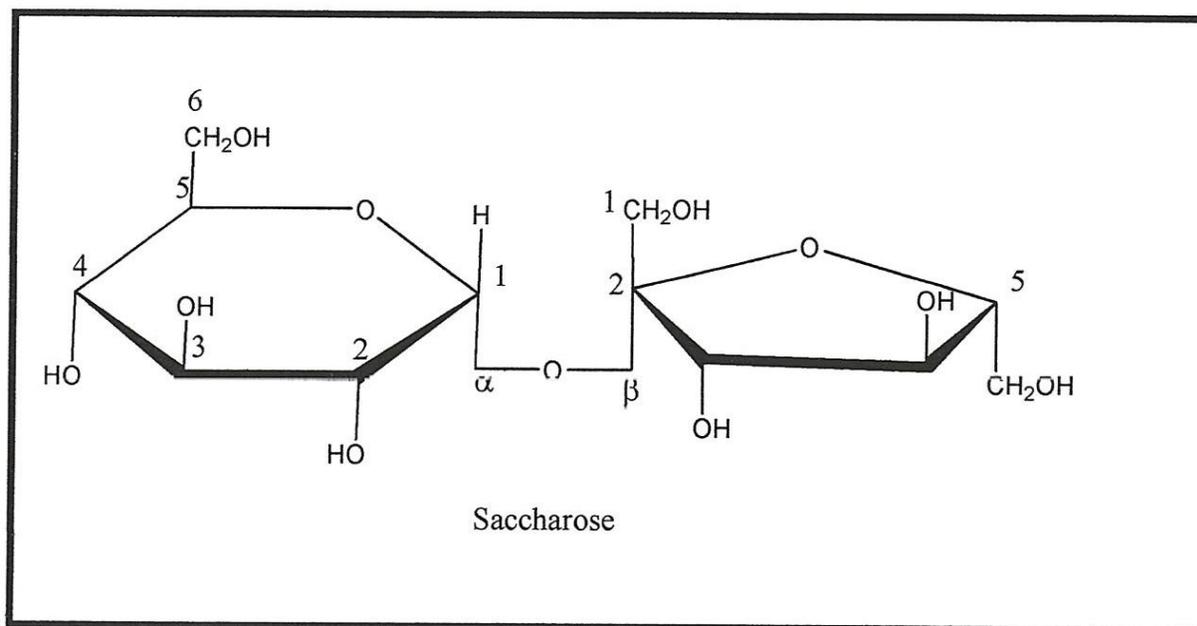


Figure 2: La formule du Saccharose.

3. Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) :

La teneur en maltose est sensiblement plus élevée que la teneur en saccharose, aussi bien dans les miels des fleurs que dans les miels de miellat. Ces derniers lorsque ils sont purs, contiennent souvent 2 à 3 fois et parfois jusqu'à 10 fois de maltose que de saccharose, compte tenu de l'ensemble du groupe maltose, il est possible de rencontrer du miel contenant 10% de maltose et du iso-maltose. [37]

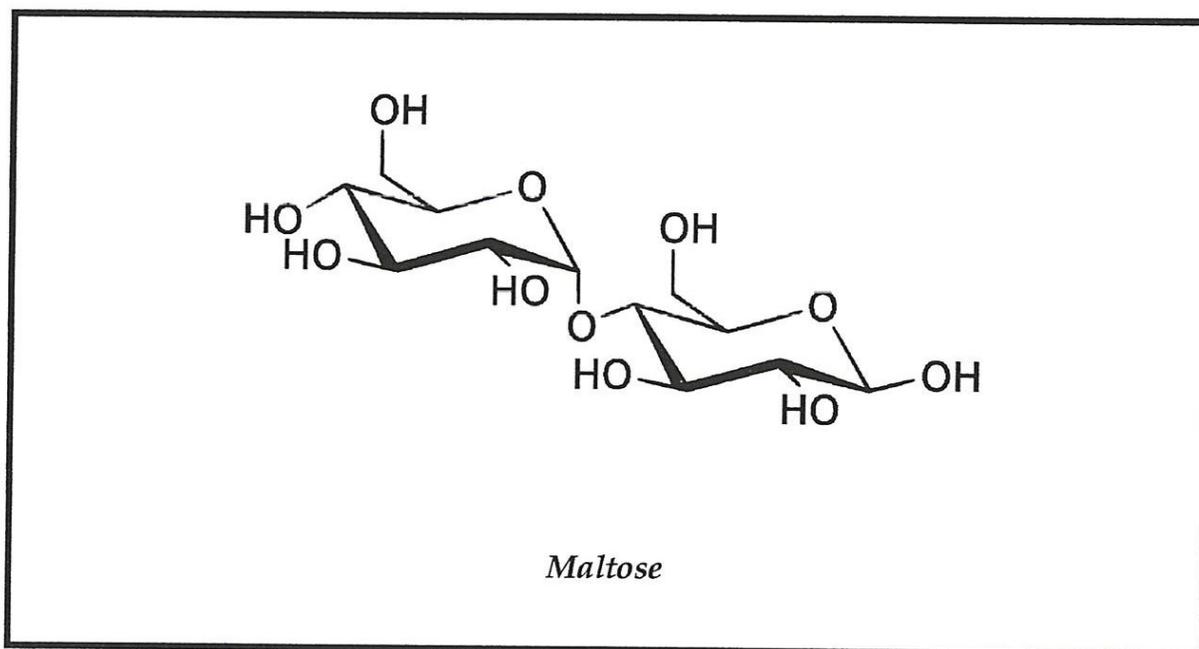


Figure 3: La formule du Maltose

4. Isomaltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) :

L'isomaltose est naturellement présent dans les graines de plante et dans certain miel (miel de tilleul : 1,2 a 1,6%). [58] On peut l'obtenir par une hydrolyse de l'amidon ou du glycogène.

L'isomaltose c'est un homodiholoside tout comme le maltose et le cellobiose, car ils ne contiennent qu'une sorte d'ose, le glucose.

Ainsi la structure de l'isomaltose est similaire a celle du maltose, la différence résidant dans la nature de la liaison osidique qui relie les deux glucoses.

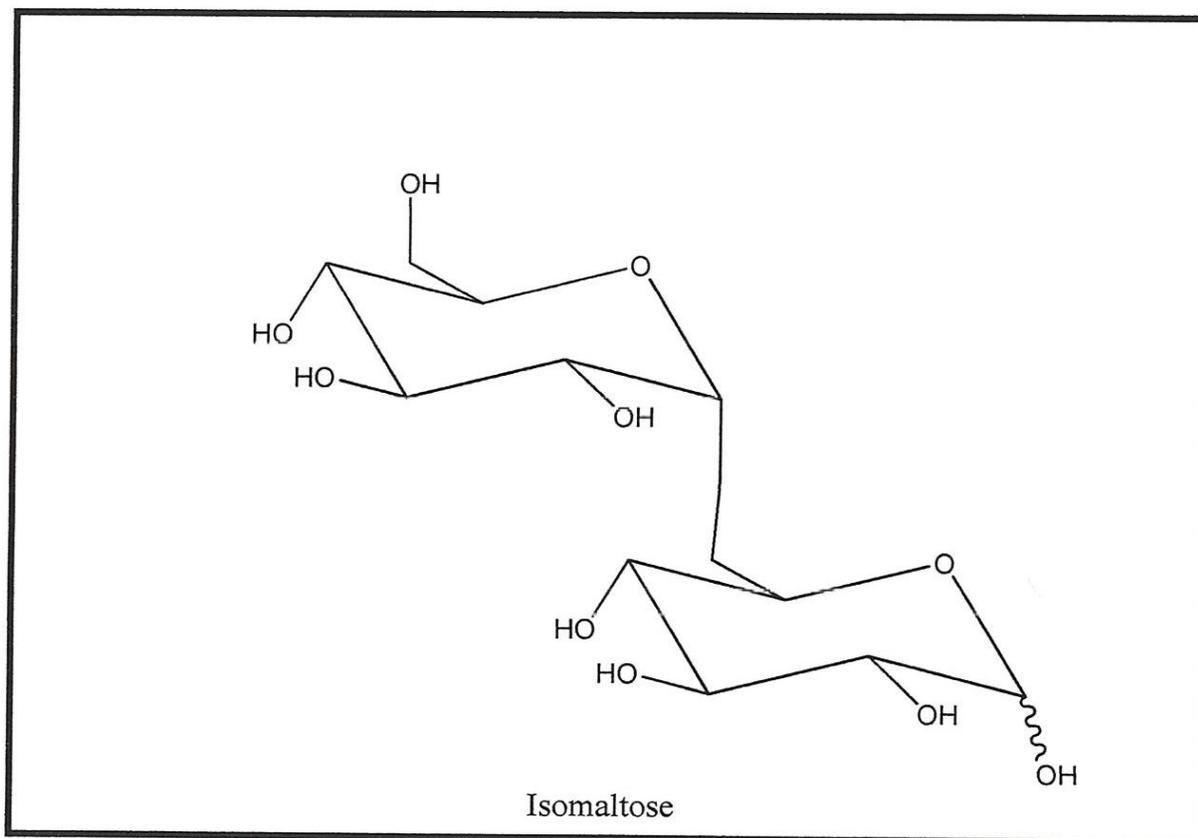


Figure 4: La formule du Isomaltos

5. Turanose($C_{12}H_{22}O_{11}$) :

Le turanose est un diholoside réducteur typiquement présent dans le miel. [38]

Turanose est dérivé du mot Turan (Turkestan en Persan (fa)) et ose (autre mot pour sucre) référant à la présence de ce diholoside dans une manne du Turkestan. [39]

Le turanose est un sucre typique des miels et que l'on ne rencontre pratiquement que dans ceux-ci, il est présent en faible quantité dans le miel, de 0 a 3 % suivant l'origine du miel. [40]

La quantification du turanose dans le miel permet de définir si un miel a été additionné de sirop de sucre. [41]

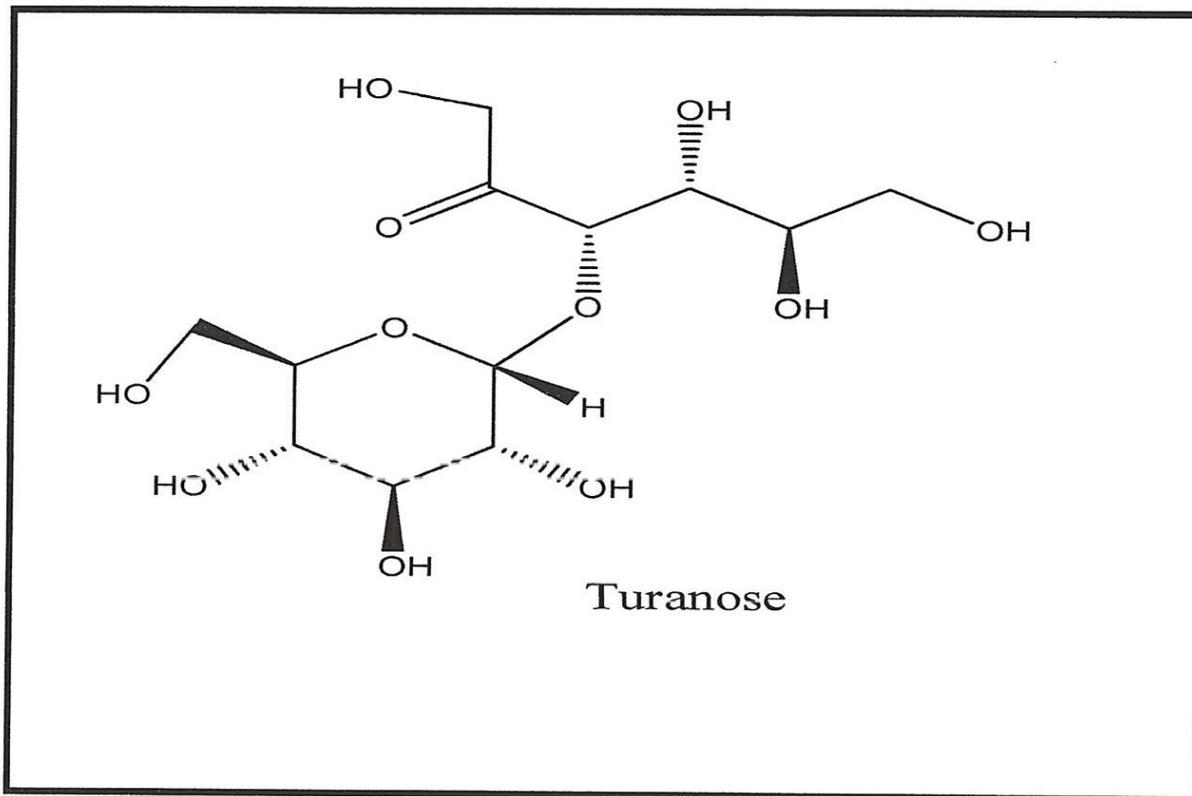


Figure 5: La formule du Turanose.

6. Mélézitose (tri saccharides) ($C_{18}H_{32}O_{16}$) :

Une teneur élevée en mélézitose est caractéristique de certains miels de miellat, tandis que ce sucre fait défaut dans les miels des fleurs (miels de nectar). Le mélézitose est considéré comme étant le sucre prépondérant dans les relations pucerons-fourmis. [42]

Ainsi dans l'expérience de Volkl et al. 1999, le mélézitose et le raffinose ne sont retrouvés que chez les pucerons myrmécophiles. Le mélézitose serait synthétisé à partir du glucose et du sucrose dans le but d'attirer les fourmis. [43]

La production de mélézitose et de certains trisaccharides ont été sélectionnés car l'entretien par les fourmis présentes des avantages pour le puceron. [44]

Les miels riches en mélézitoses se cristallisent souvent alors qu'ils sont encore dans les rayons, de sorte qu'ils sont difficiles à récolter. Parmi ces miels riches en mélézitose et difficiles à centrifuger on trouve par exemple des miels élaborés à partir du miellat de mélèze,

et de tilleul ou certaines variétés d'épicéa ; d'après Pourtalier [45], certains miellats arrivent à renfermer des taux de mélésitoses atteignant 15 à 18%.

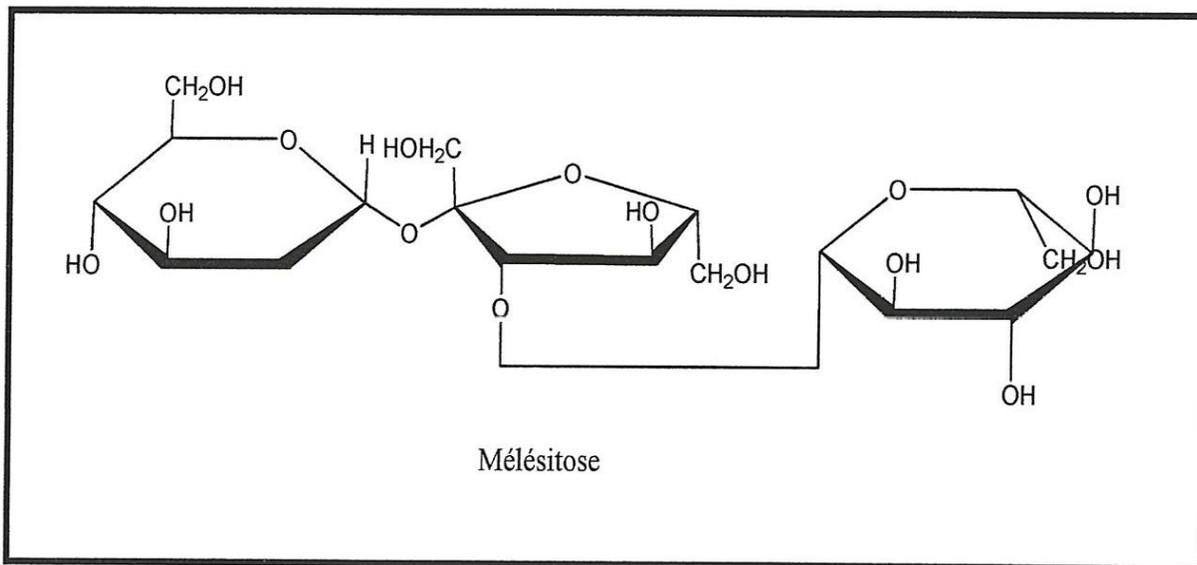


Figure 6 : La formule du Mélézitose

7. Raffinose (C₁₈H₃₂O₁₆) :

Le raffinose est un triholoside (oligoside) compose d'une unité de galactose, d'une unité de glucose et une unité fructose. Ou plus simplement c'est une unité de galactose attachée a une unité de saccharose par son glucose.

On trouve le raffinose dans un nombre important de légumes comme, les haricots, choux communs, choux de Bruxelles, brocoli, asperge et autres plantes a grains (comme les graines de soja). [46]

Le raffinose n'est pas un sucre réducteur, les carbones hemiacetaliques sont impliqués dans la liaison osidique. L'hydrolyse du raffinose par une α -galactosidase donne du saccharose et du galactose.

Les humains et autres animaux monogastriques (cochon et poule) ne possèdent pas l'enzyme α -galactosidase, ainsi cet oligoside n'est pas digère par l'estomac et l'intestin grêle.

Par contre il est partiellement fermenté par les bactéries présentes dans le gros intestin ce qui produit du dioxyde de carbone, du méthane et de l'hydrogène, conduisant à la formation de flatulence généralement associée à la consommation de haricots et autres légumes. [47]

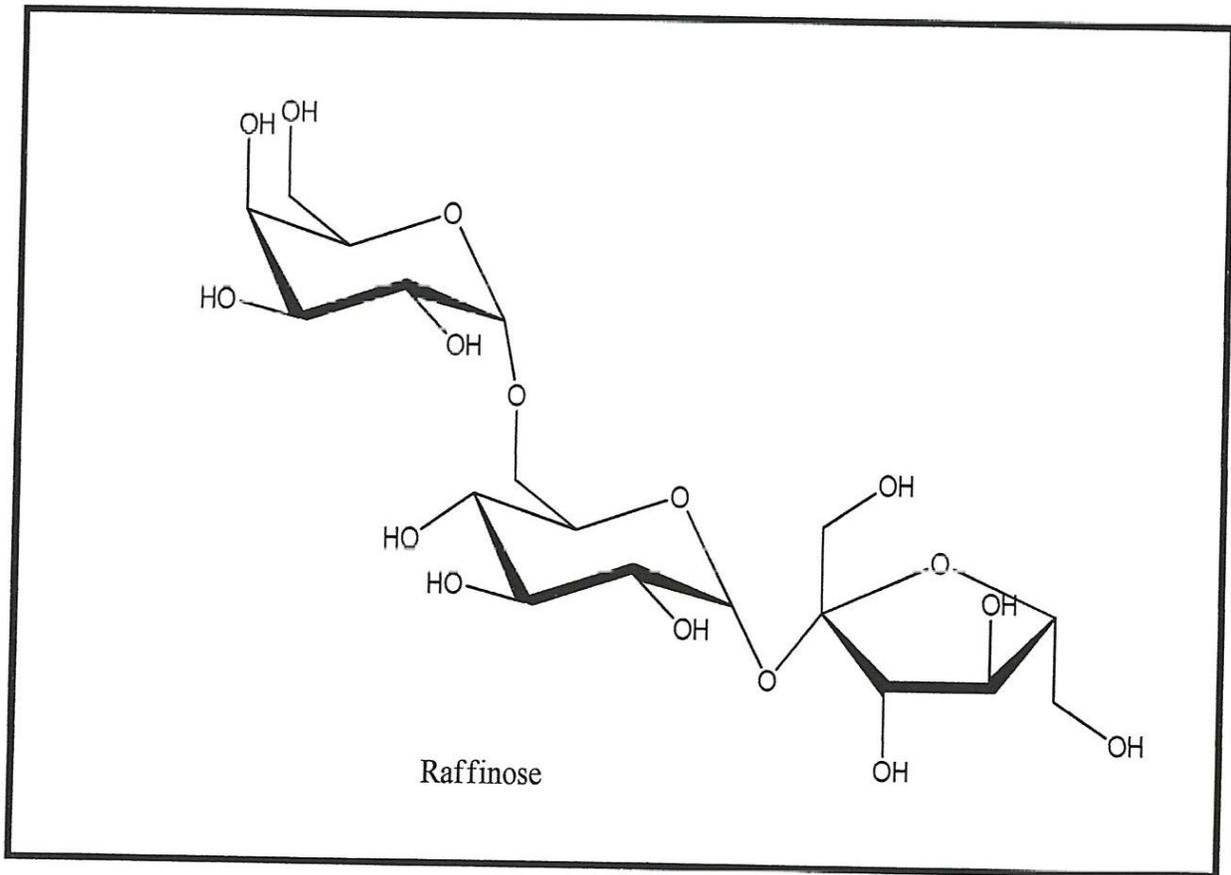


Figure 7 : La formule du Raffinose.

Chapitre III :
Spectroscopie infrarouge a
transformée de fourrier

Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibratoire associé.

Afin qu'un mode vibrationnel dans une molécule soit actif dans l'infrarouge, il doit être associé à des modifications du dipôle permanent.

En particulier, dans les approximations de Born-Oppenheimer et harmonique, lorsque le Hamiltonien moléculaire correspondant à l'état fondamental électronique peut être approximé par un oscillateur harmonique au voisinage de la géométrie moléculaire d'équilibre, les fréquences de résonance sont déterminées par les modes normaux correspondant à la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental électronique moléculaire. Néanmoins, les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière.

Les molécules diatomiques n'ont qu'une seule liaison, qui peut être étirée. Les molécules les plus complexes ont beaucoup de liaisons, et les vibrations peuvent être conjuguées, ce qui conduit à des absorptions infrarouges à des fréquences caractéristiques qui peuvent être liées à des groupes chimiques. Ainsi par exemple, les atomes d'un groupe CH_2 , que l'on trouve communément dans les composés organiques peut vibrer de six manières différentes : étirements (stretching) symétriques et antisymétriques, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (wagging) et torsion (twisting).

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. On peut alors produire les spectres en absorbance ou en transmittance, et indiquer les longueurs d'ondes d'absorption.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent.

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. [48]

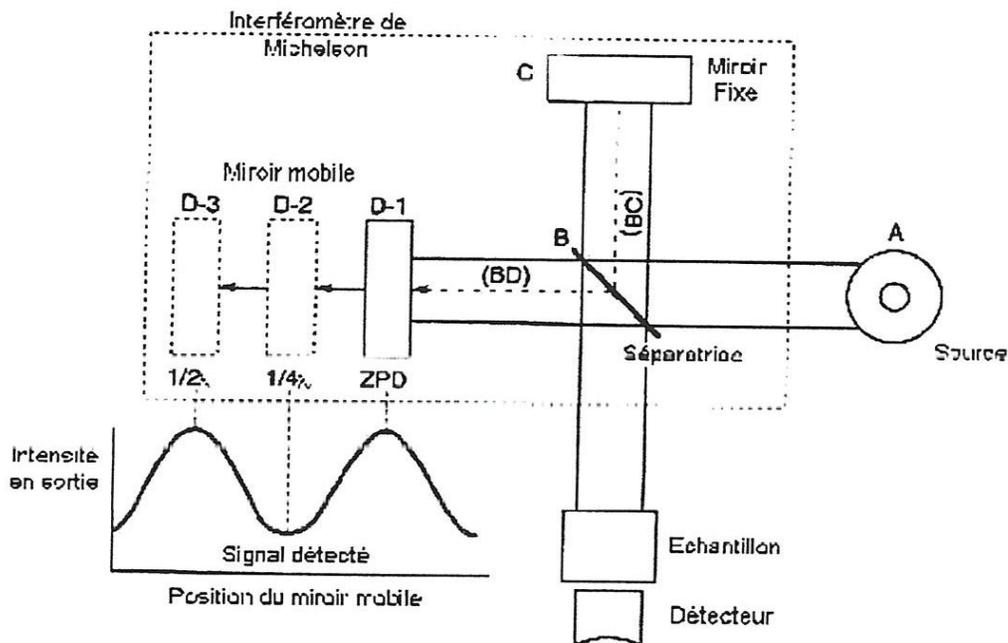


Figure 1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 2), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

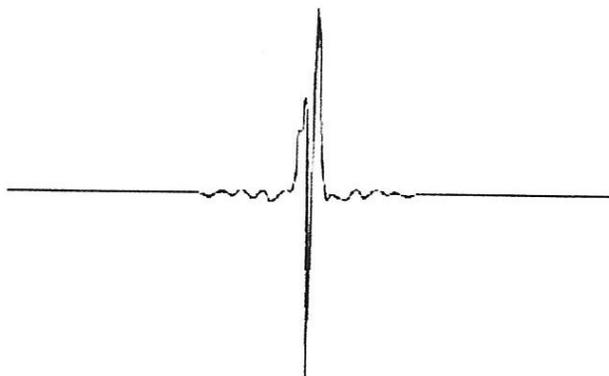


Figure 2 : Interférogramme en sortie du détecteur

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- ✓ **-Informations qualitatives** : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques.
- ✓ **-Informations quantitatives** : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Tableau 1 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)
Alcane	CH _x stretching	2950-2850
	CH _x déformation	1500-1400
Insaturé	CH _x stretching	3050-3000
	C=C stretching	1600-1500
Alcool	OH stretching	3400 (large)
	C-O stretching	1050-1250
	OH déformation	(1aire<2aire<3aire<Phénol)
Cétone	C=O stretching	1690-1680
Aldéhyde	H-C=O	2800-2650
	C=O stretching	1710-1700

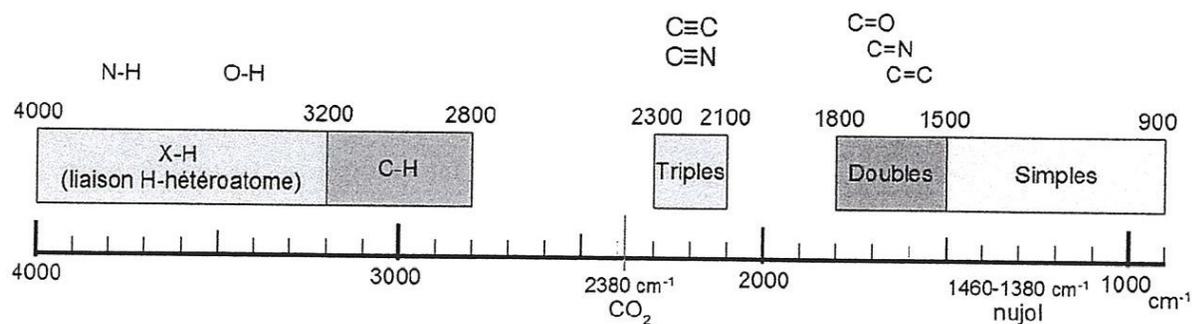


Figure 3 : Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm⁻¹

Chapitre IV :

Partie expérimentale

I. Méthodes d'analyses et appareillage :

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la caractérisation des produits du miel et sucre cristallisé par l'Infrarouge à Transformée de Fourier.

1. Echantillonnage :

Les échantillons étudiés 5 types des miels et sucre cristallisé comme le montre le tableau 1.

Tableau 1 : Echantillons étudiés par IRTF

Désignation	Echantillon
1	Miel Tamlouka
2	Miel Bouhachana
3	Miel Souk ahras
4	Miel Manoua
5	Miel Annaba
6	Sucre cristallisé

2. Appareillage :

Le spectromètre IR à transformée de Fourier utilisé pour cette étude est le Spectrum one de Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée (figure 1).

3. Résultats et discussion :

L'étude par infrarouge à transformée de Fourier est réalisée au niveau du laboratoire d'analyses, université de Guelma.

Les spectres obtenus de tous les échantillons sont superposés et représentés sur la figure 1.

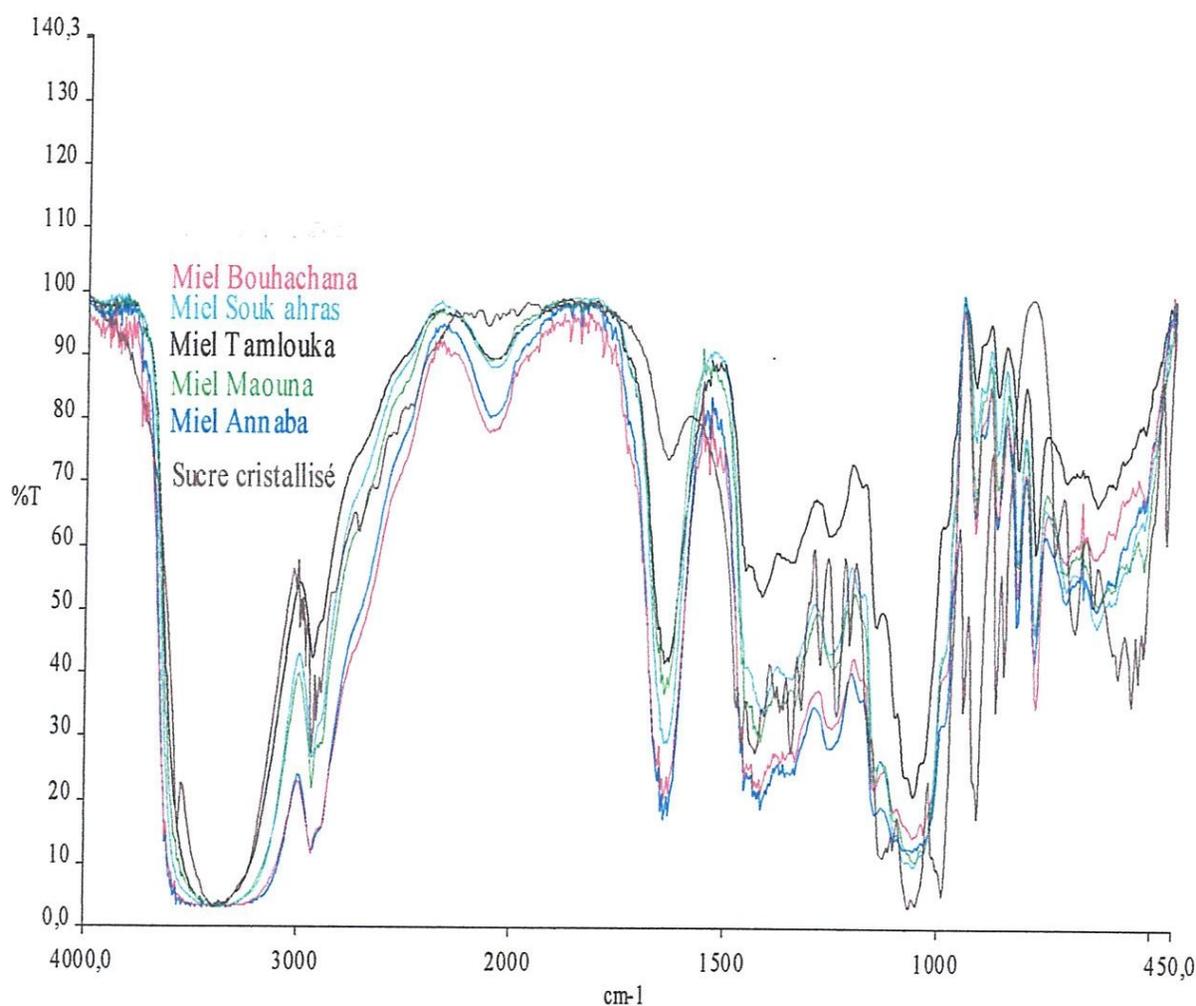


Figure 2 : Spectres infrarouge des échantillons étudiés

Dans le but de veiller à la qualité du miel nous avons procédé à l'analyse d'un côté du sucre cristallisé et de l'autre de miels de différentes provenances. Les miels analysés proviennent tous de montagnes de l'est algériens et plus précisément : Souk ahras, Bouhachana, Maouna, Tamlouka dans la wilaya de Guelma et enfin des montagnes d'Annaba.

Le spectre du sucre cristallisé présente de bandes caractéristiques dans la région 818cm^{-1} jusqu'à 990cm^{-1} la région 1067cm^{-1} jusqu'à 1200cm^{-1} .

On peut voir clairement 6 bandes fines à 990cm^{-1} , 942cm^{-1} , 909cm^{-1} , 867cm^{-1} , 849cm^{-1} et 818cm^{-1} . Pour du sucre cristallisé et trois bandes larges à 1128cm^{-1} , 1100cm^{-1} et 1067cm^{-1} .

Les spectres des miels de collectes différentes présentent des similitudes et quelques différences qui peuvent constituer une empreinte des miels particuliers. Une bande large de faible intensité à 1257cm^{-1} suivi d'une large bande à 1059cm^{-1} sur laquelle on peut voir clairement 3 bandes d'intensités décroissantes.

On peut voir clairement 4 bandes fines à 919cm^{-1} , 867cm^{-1} , 818cm^{-1} et 778cm^{-1} . Pour les miels en provenance de Souk ahras, Tamlouka et Annaba la bande 919cm^{-1} est moins intense que la bande 867cm^{-1} alors que pour les miels en provenance de Bouhachana et Mahouna la bande 919cm^{-1} est plus intense que la bande 867cm^{-1} . Ceci constitue un critère de différenciation de ces miels.

Une étude comparative de miels a été réalisée non seulement pour s'assurer de la qualité mais aussi pour lutter contre l'adultération des miels par le sucre. La différence des spectres peut nous guider aisément pour combattre ce fléau.

La méthode traditionnelle de production du miel repose sur l'utilisation de fumée d'oxyde de carbone. Malheureusement pour les 5 miels on trouve une bande plus ou moins intense à 2108cm^{-1} relative à la contamination des miels.

4. Etude du miel par l'analyse en composantes principale (ACP) :

Pour classer et mieux visualiser les différences entre les différents types de miel, une étude statistique par l'analyse en composant principales a été réalisée en se basant sur les données, spectrales en il apparait des différences.

Cette matrice est construite à partir de 18 variables (les transmittances à des longueurs d'onde bien précise).

Les données retenues sont regroupées dans le tableau 2 :

Tableau 2 : Les valeurs du transmittances de différents types du miel

	T778	T818	T849	T867	T909	T919	T942	T990	T1059	T1067
Sucre cristallisé	98,43	89,94	39,69	34,22	17,55	22,84	34,29	5,22	4,93	3,39
Miel SoukAhras	46,82	57,60	88,2	75,12	84,44	76,85	97,85	42,88	9,96	10,51
Miel Annaba	42,05	47,97	81,52	63,3	76,36	65,1	95,21	32,01	12,48	12,75
Miel Tamlouka	36,1	47,33	77,9	62,67	74,13	60,87	96,09	31,84	9,28	9,51
Miel Bouhachana	61,36	70,47	89,49	80,84	87,71	81,21	97,33	59,1	21,5	23,62
Miel Maouna	46,8	56,97	82,06	69,64	78,18	68,30	97,31	42,64	10,96	12,07

	T1100	T1128	T1257	T1430	T1639	T2108	T2936	T3563
Sucre cristallisé	15,37	11,16	56,71	27,83	73,95	95,39	29,25	15,31
Miel SoukAhras	14,69	25,68	43,19	37,14	29,47	88,24	26,6	7,89
Miel Annaba	14,12	18,98	28,25	21,91	19,63	80,53	11,82	3,54
Miel Tamlouka	11,35	17,40	32,06	22,01	34,37	88,32	14,18	6,77
Miel Bouhachana	33,16	46,72	55,41	46,33	38,08	86,47	31,94	14,4
Miel Maouna	17,11	26,09	42,14	32,02	38,57	89,27	21,71	10,63

La projection du miel dans un plan factoriel Cp_1 et Cp_2 représenté sur la figure 3 :

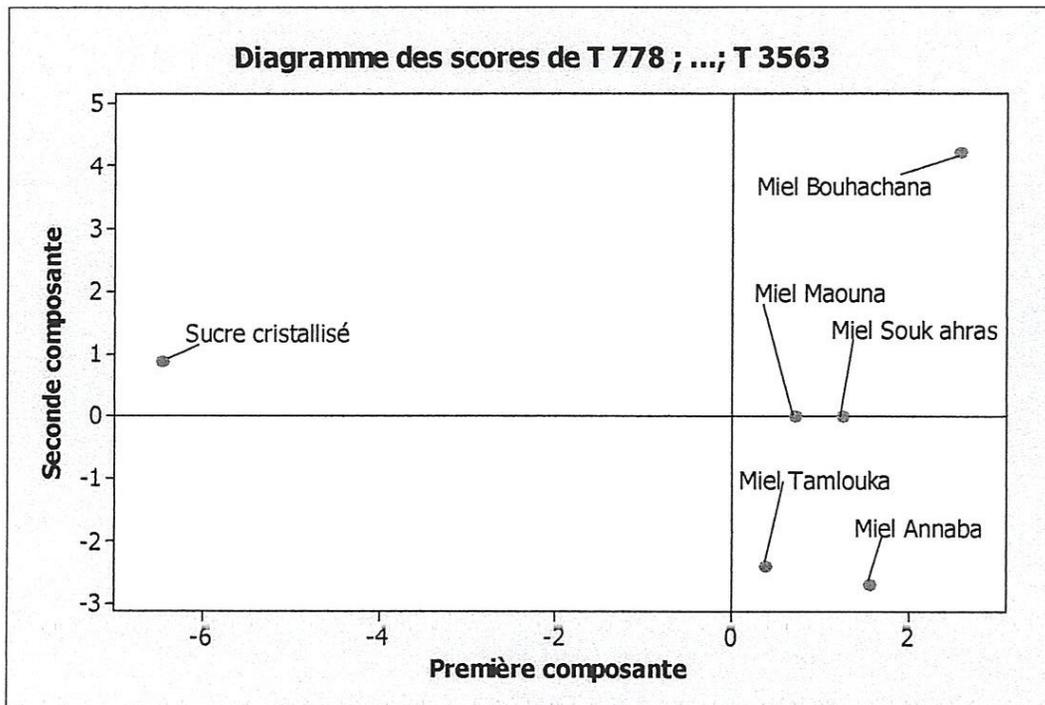


Figure 3 : Diagramme de projection du miel dans un plan factoriel

On la premier axe Cp_1 donne 58,87 % de l'information contenue les variables de départ figure 4 :

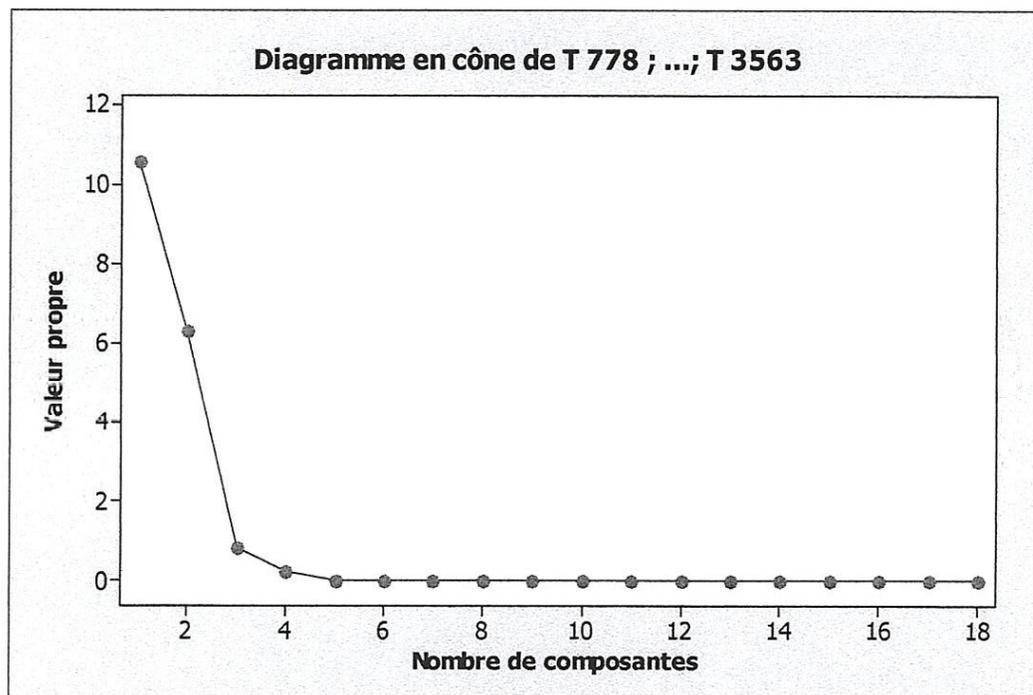


Figure 4 : Diagramme en cône de $T^{778} \dots T^{3563}$

Par contre le deuxième axe Cp_2 contribue par 35,25%, donc un cumul de 94,12%.

On remarque aussi une nette séparation des échantillons dont les caractéristiques sont :

➤ Le sucre est le seul échantillon qui procède une valeur négative de Cp_1 pour faire la classification des miels on va baser sur les valeurs de Cp_2 .

- Le miel de Bouhachana est caractérisé par une valeur (+) positive de Cp_2 .
- Le miel de Maouna et Souk ahra sont caractérisés par une valeur nulle de Cp_2 .
- Les miels, Annaba et Tamlouka ont des valeurs (-) négatives de Cp_2 .
- Les axes Cp_1 et Cp_2 sont des combinaisons linéaires des variables initiales (T%),

Le diagramme de contribution des variables initiales dans les valeurs des composantes principales est donnée par la figure 5 :

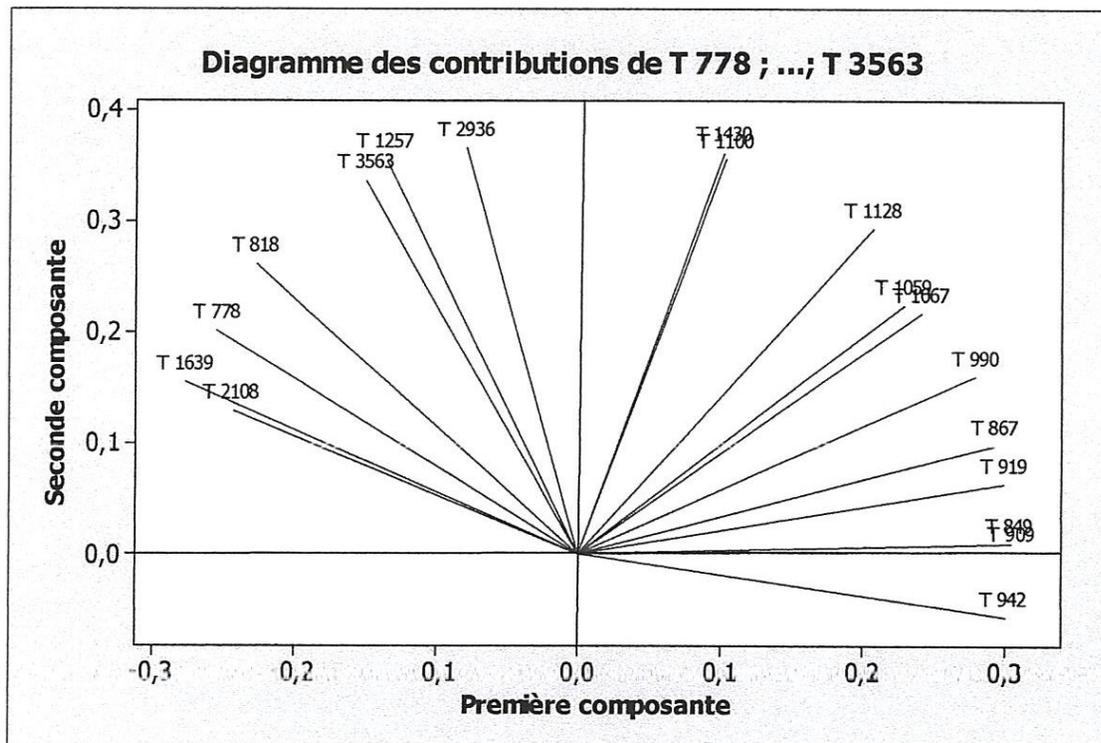


Figure 5 : Diagramme de contribution des variables initiales dans les valeurs des composantes principales

Conclusion

Le miel occupe une place de choix dans la production nationale. Sa consommation ne cesse de s'accroître en raison de ces vertus thérapeutiques avérées. Le marché local est loin d'être satisfait en raison d'une forte demande. Les apiculteurs sont des gens passionnés avant tout par l'élevage des abeilles, mais aussi par la production de ce produit à grande valeur économique. Ces êtres vivants qui vivent en société bien organisée ou chaque individu apporte sa contribution en fournissant un effort colossal pour la collecte et la production d'une petite quantité de miel.

Sur un autre plan la production nationale du miel en nette progression doit se mettre aux normes de qualité exigées partout ailleurs. Il est impératif de non seulement produire du miel en quantité mais en qualité aussi.

Ce travail a pour objectif de faire une cartographie des miels par régions. Le miel produit dans la région Est et plus particulièrement dans trois wilayas Souk Ahras, Guelma et Annaba a fait l'objet d'une première étude qui se poursuivra dans l'avenir. Beaucoup de consommateurs se posent la question si le miel est bon ou moins bon ou au pire des cas contaminé.

Cette première étude par spectroscopie IR-FT et chimométrie nous a livré quelques informations utiles aussi bien en terme de qualité ou encore en terme de provenance géographique du produit.

Références

- [1]. *Codex norme pour le miel , Codex Stan 1981*
- [2]. *Joshis et al .2000*
- [3]. *Marcheray.P et Berard .L.2007*
- [4]. *Clement .H.2006*
- [5]. *Fahn.A 2000 cité par Pacini .E et al .2003*
- [6]. *Beutler. R 1953 et Marcheray.P. et Berard .L.2007*
- [7]. *Wykes.G.R.1952. cité par Vear et al .1990*
- [8]. *Barrera et Nobel.P.S 2004*
- [9]. *Barrera et Nobel.P.S 2004*
- [10]. *Luttge .U 1977*
- [11]. *Luttge .U 1977 et Vear .F et al .1990*
- [12]. *Couveaux .J 1968*
- [13]. *Couveaux .J 1968*
- [14]. *Couveaux .J 1968*
- [15]. *Bogdanov .S et al .2007*
- [16]. *Wykes G.R.1952 cité par Vear.F et al.1990*
- [17]. *Allipi A M ,2000*
- [18]. *White.1980*
- [19]. *White.1980*
- [20]. *Couveaux .J 1968*
- [21]. *Adler .L.S 2000*
- [22]. *Gonnet .M 1963*
- [23]. *Villanueva V R et al .1970*

- [24]. Bogdanov S. 1984
- [25]. Alix J et al. 1985
- [26]. Bousseta A et al. 1992
- [27]. [28]. @: <http://www.memoireonline.com/07/08/1340/dosage-biochimique-composes-phenoliques-datte-miel-sud-algerie.html>
- [29]. Gout .J. 2009
- [30]. Chauvin .R. 1968
- [31]. Guarch .C. 2008 et chanaud .P. 2010
- [32]. Chauvin .R. 1968
- [33]. Lavie .P. 1968 et Tomczak .C. 2010
- [34]. Gonnet .M. et Lavie.P.1960
- [35]. R Ancellin, , *Glucides et sante . Etut des lieux, evoluution et recommandations*
- [36]. Robert Shallenberger, *Taste Chemistry, London, Springer, 1993, 613 pages*
- [37]. @ :[http:// toolserv. org/~magnus/ cas. php?cas=58367-01-4& language=fr& title=Glucose](http://toolserv. org/~magnus/ cas. php?cas=58367-01-4& language=fr& title=Glucose)
- [38]. Peter M. Collins, *Dictionary of carbohydrates, CRC Press, 2005, 1282 p.*
- [39]. Alexander Senning, *Dictionary of Chemoetymology, Elsevier, 2006, 433 p.*
- [40]. SR Joshi, H Pechhacker, *A William & W von der Ohe.*
- [41]. Jean-Francois Cotte, *Herœ Casabianca, Monique Albert, Marie-Florence Grenier Loustalot & Joel Lheritier*
- [42]. @: <http://toolserv. org/~magnus/ cas. php?cas=597-12-6& language=fr& title=M. C3. AW. C3. Avritose>
- [43]. @: <http://twinmail. de?http://esis. jrc. ec. europa. eu/?LANG=fr& GENRE=ECNO& ENTREE=209-894-9>
- [44]. Peter M. Collins, *Dictionary of carbohydrates, CRC Press, 2005, 1282 p*

[45]. Harry Hepworth, *Chemical Synthesis*

[46]. Raffinose, 5-Hydrate (<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/r0300.htm>)

[47]. @:<http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=512-69-6&language=fr&title=Raffinose>

[48].@: <http://www.biophyresearch.com/ftir>

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1 : Exemple de localisation des nectaires sur une plante.....	4
Figure 2 : Diagramme de composition du miel.....	9

Chapitre II

Figure 1: les formules cycliques et linéaires du glucose et du fructose.....	17
Figure 2: La formule du Saccharose.....	18
Figure 4: La formule du Maltose.....	19
Figure 5: La formule du Isomaltos.....	20
Figure 6: La forme du Turanose.....	21
Figure 7: La formule du Mélézitose.....	22
Figure 8 : La formule du Raffinose.....	23

Chapitre III

Figure 1: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	27
Figure 2 : Interférogramme en sortie du détecteur.....	28
Figure 3 : Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1}	29

Chapitre IV

Figure 1 : Spectromètre IRTF utilisé dans cette étude.....	31
Figure 2 : Spectres infrarouge des échantillons étudiés.....	33
Figure 3 : projection du miel dans un plan factoriel	36
Figure 4 : Diagramme en cône de $T^{778} \dots T^{3563}$	36
Figure 5 : contribution des variables initiales dans les valeurs des composantes principales.....	37

Abréviations

HMF : Hydroxyméthylfurfural .

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

KBr : Bromure de potassium.

DTGS : détecteur (deuterated triglycine sulfate).

ACP : analyse composantes principales.

T : Transmittance.

Cp₁ : Composent principales.

(+) : valeur positive.

(-) : valeur négative.