République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira de Béjaïa

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

Département Biologie Physico-chimique

Mémoire de Master

Filière: Sciences Biologique

Option: Pharmacologie Moléculaire

Thème

Caractérisation de quelques miels de Béjaïa, et corrélation couleur et taux polyphénols

Présenté par:

HADERBACHE Fazia & REDOUANE Souhila

Composition du jury

Mme D. ATMANI	Maitre de conférence A, A-Mira, Béjaïa	Présidente
Mr M. HAMOUM	Maitre-Assistant A, A-Mira, Béjaïa	Promoteur
Mr N. BELKACEM	Maitre-Assistant A, A-Mira, Béjaïa	Examinateur

Année Universitaire**: 2015 / 2016**

Remerciements

A la fin de la réalisation de ce mémoire, on remercie tout d'abord Le Dieu, le tout puissant et le miséricordieux, qui nous a donné santé, patience, la force et le courage afin d'achever ce travail.

Nos plus sincères remerciements s'adressent à notre enseignant, notre chef de département physico-chimique et notre promoteur Mr Hammoum M. Pour nous avoir proposé cet intéressant sujet et pour ses précieux conseils, encouragements, ses orientations et sa compréhension.

Merci beaucoup Mr Hammoum pour votre confiance, votre disponibilité et votre encadrement pour nous.

Nous remercions particulièrement tous membres de jury, en l'occurrence Mme Atmani D. et Mr Belkacem N. d'avoir accepté d'évaluer notre travail et pour l'intérêt qu'ils y portent.

Nous extériorisons nos remerciements les plus sincères à Mr Ouchemoukh S. pour toutes ses explications et sa disponibilité dans le laboratoire.

Au cours de cette formation, on a eu la chance de rencontrer Mr Balla H. qu'on tient à remercier très sincèrement pour sa collaboration et son aide.

Nous adressons aussi nos sincères remerciements à l'ensemble des doctorants (Mr Zaidi H. et Melle Maouche N. et les ingénieurs du laboratoire biophysique qui nous ont beaucoup aidé à réaliser ce travail dans des bonnes conditions.

Nous adressons également nos remerciements à toute la promotion Pharmacologie Moléculaire 2015/2016.

Dédicaces

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

A ma mère et à mon père qui ont tout fait pour moi pour que je réussisse dans ma vie et mes études. Un grand merci à vous et je ne vous oublierai jamais. Que Dieu vous préserve toujours dans ce bas monde en bonne santé.

A mes très chères Frères: Zidane, Mabrouk, Aissa et Khalaf.
qui m'ont encouragé, aidé, rassuré dans les moments difficiles de ma vie.

A mes très chères Soeurs: Nassima et Souad.

A mon cher fiancé Yassine.

A mes meilleurs amis (e) qui m'ont appuyé chacun de leur manière :
Soumia, Souhila, Yassmine, Lydia, Atika, Hanifa, Linda, Manel, Sonia et Sabrina.

Fazia

Dédicaces

C'est avec un très grand honneur que je dédie ce modeste travail :

Spécialement à mon père en témoignage d'un profond amour, de grande reconnaissance et pour toutes les sacrifices qu'il a consentis pour mon éducation et mon bonheur.
A ma chère mère pour ses sacrifices depuis qu'elle m'a mise au monde, à qui je dois énormément et qui a tant cru en moi.

A mes très chers frères ;
Nadjib, khayar, Hamza et Sur tous mon frère Elwardi

A mes très chères sœurs ;
Fatiha, Fahima, Fatima, Sabrina, Ibtissem et Asma

A mon cher fiancé ;
A toute ma famille et ma belle-famille ;
A ma binôme fazia et tout sa famille ;

A mes très chers amis ;
Sur tous Manel, Meriem, linda et Yousrra

A tous ceux qui me sont chers.

souhila

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction……..1

Chapitre I: Revue bibliographique

I-1-Généralité sur le miel…….3

I-1-1-Définition…….3

I-1-2-Origine et variété……....3

I-1-3-Type de miel……....4

I-1-4-Elaboration……..4

I-1-5-Récolte……..6

I-1-6-Extraction……6

I-2-Composition du miel……..7

I-3-Les composés phénoliques……...10

I-4-Propriétés du miel……16

Chapitre II: Matériels et Méthodes

II-1-Échantillons de miel……20

II-2-Analyses physico-chimique……....20

II-2-1-Humidité……...20

II-2-2-pH…….20

II-2-3-Conductivité électrique……...21

II-2-4-Couleur…….....21

II-2-5-Hydroxyméthylfurfural……..21

II-2-6-Protéines……...22

II-1-7-Proline……..22

II-2-8-Pouvoir rotatoire…….....23

II-3-Antioxydants et Activité antioxydantes…….....24

II-4- Analyses statistiques……..27

Chapitre III: Résultats et Discussions

III-1-Analyses physico-chimique……..29

III-1-1-Humidité…….....29

III-1-2-PH……30

III-1-3-Conductivité électrique…….....31

III-1-4-Couleur……...32

III-1-5-HMF…….....33

III-1-6-Protéines……34

III-1-7-Proline……35

III-1-8- Pouvoir rotatoire……...36

III-2-Antioxydants et activités antioxydantes……..36

III-3-Corrélations couleur, antioxydants et activités antioxydantes……43

Conclusions et perspectives……45

Références Bibliographiques……..47

Annexes

TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Figure	Titre	Page
01	Composition moyenne du miel.	7
02	Structure de l'acide benzoïque et l'acide cinnamique.	11
03	L'élément structural de base des flavonoïdes.	12
04	Mécanisme de la réaction du chlorure d'aluminium avec les flavonoïdes.	24
05	Réduction du radical DPPH.	25
06	Forme oxydée et réduite de l'ABTS.	26
07	Teneur en eau des échantillons de miels.	29
08	pH des échantillons de miels.	30
09	Conductivité électrique des miels.	31
10	Couleur des échantillons de miels.	32
11	HMF des échantillons de miels analysés.	33
12	Teneur en protéines des miels.	34
13	Teneur en proline des échantillons de miels.	35
14	Teneur en phénols totaux des échantillons de miels.	37
15	Teneurs en flavonoïdes des miels analysés.	38
16	DPPH des échantillons de miels.	40
17	Activité antiradicalaire ABTS des échantillons de miels.	40
18	Activité antiradicalaire par FRAP des échantillons de miels analysés.	41
19	Pouvoir réducteur des miels analysés.	43

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I	Les principales classes de composés phénoliques.	11
II	Principaux acides phénoliques du miel.	13
III	Principaux flavonoïdes du miel.	14
IV	Echantillons de miel analysés par région.	20
V	Protocole expérimental de dosage de la proline.	23
VI	Protocole d'évaluation du pouvoir réducteur du miel.	27
VII	Pouvoir rotatoire des miels analysés.	36

Liste d'abréviations

%: Pourcentage

< : Inférieure

Abs: Absorbance

ABTS: 2,2-azobis-ethylbenzothiazoline-6-sulphonique

AVUC: Analyse de la Variance à Un seul Critère de Classification

°C: Celsius

C: Carbone

cm: Centimètre

DPPH: 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

EAA: Equivalent d'Acide Ascorbique

EAG: Equivalent Acide Gallique

EBSA: Equivalent Bovin Serum Albumin

EC: Equivalent Catéchine

EQ: Equivalent de Quercétine

FRAP: Pouvoir Antioxydant de Réduction Ferrique

g: Gramme

h: Heure

H_2O_2: Peroxyde d'hydrogène

HMF: Hydroxy Méthyl Furfural

kcal: Kilocalorie

kg: Kilogramme

km: Kilomètre

m: mètre

M : Miel

méq: Milliéquivalent

mg: milligramme

min: Minute

ml: Millilitre

mm: Millimètre

Mm: Milli molaire

mPa s: Milli pascale

mS: Milli siemens

nm: Nanomètre

OH: Radical hydroxyle

pH : Potentiel d'hydrogène

r: Coefficient de corrélation

T°: Température

µl: Microlitre

µS: Microsiémens

INTRODUCTION

Introduction

Dès la préhistoire, le miel est un aliment unique, que l'homme peut consommer directement sans lui faire subir aucune transformation. Ce produit noble a toujours eu une place privilégiée dans beaucoup de croyances et civilisations, il est utilisé comme ingrédient dans plusieurs produits alimentaires.

Le miel est élaboré par les abeilles de l'espèce *Apis mellifera,* à partir de substances sucrées (nectar et/ou miellat) qu'elles prélèvent sur divers végétaux. Cet aliment naturel est composé d'un mélange complexe en sucres, dont les principaux sont le fructose, le glucose et l'eau. Il renferme aussi une large gamme de composés mineures tels que les protéines, les enzymes, les acides aminés, les acides organiques, les lipides, les vitamines, les minéraux, les flavonoïdes et les composés phénoliques **(Azeredo *et al.*, 2003)**.

En effet, la composition ainsi que la couleur du miel varient en fonction de la source florale utilisée par les abeilles, la période de la récolte, les conditions géo-climatiques des régions concernées et la compétence des apiculteurs.

Produit phare de la ruche, le miel n'est pas seulement un aliment sucré mais un produit médicinal car il possède plusieurs propriétés biologiques (antimicrobiennes, antioxydantes et thérapeutique…..). Les importants composés responsables de ses activités sont les composés phénoliques totaux (généralement les flavonoïdes et les acides phénoliques). Ces composés d'intérêt biologique sont caractérisés par la présence d'un cycle aromatique sur lequel viennent se greffer un ou plusieurs groupements –OH. Une des particularités des polyphénols réside dans leur incroyable diversité, plus de 8000 composés phénoliques, dont 5000 pour la sous classe des flavonoïdes **(Nkhili, 2009)**.

La couleur du miel est considérée chez les consommateurs comme un critère de qualité, qui attirent leur choix et qui préfèrent dans la plupart des miels de couleur foncée par rapport aux miels de couleur claire.

Dans le but d'éviter la falsification et de conserver la qualité des miels, la commission internationale du miel, crée en 1990 a standardisé certaines méthodes d'analyses du miel (humidité, teneur en sucres, pH, proline, conductivité électrique, HMF, couleur et composés phénoliques…) **(Bogdanov *et al.*, 2002).** Ces paramètres sont utilisés comme critères de qualité du miel.

Dans ce contexte, l'objectif global de ce travail est d'étudier les propriétés physico-chimiques, la caractérisation des composées phénoliques, la corrélation qui existe entre ces derniers et la couleur des échantillons de miel récoltés dans la région de Béjaïa.

Ce travail s'articule autour de trois grandes parties :

- Une première partie consacrée essentiellement à la synthèse bibliographique du miel (origine et variété, types du miel, élaboration et formation), ainsi ses caractéristiques physico-chimiques, propriétés biologiques, les composés phénoliques, leur biosynthèse, leur classification, composés phénoliques dans le miel et leur propriétés.
- La deuxième partie, visera à déterminer les caractéristiques physico-chimiques de 8 échantillons de miels et le dosage de quelques composés (proline, protéines et composés phénoliques totaux….). En plus, les activités antioxydantes sont déterminées par différentes méthodes (pouvoir réducteur, activité antiradicalaire avec le DPPH, l'ABTS et le FRAP).
- La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats de la recherche et leurs comparaisons avec des travaux précédents.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1-Généralité sur le miel

I-1-1-Définition

Le *Codex alimentarius* définit le miel comme suit:

« Le miel est la substance naturelle sucrée produite par les abeilles *"Apis mellifera"* à partir du nectar des plantes ou à partir des sécrétions provenant de parties vivantes de plantes ou à partir d'excrétions d'insectes butineurs laissées sur les parties vivantes de plantes, que les abeilles butinent, transforment en les combinant avec des substances spécifiques qu'elles sécrètent elles-mêmes, déposent, déshydratent, emmagasinent et laissent affiner et mûrir dans les rayons de la ruche » **(Codex, 2001)**.

Cette denrée peut être fluide, épaisse ou cristallisée.

I-1-2-Origine et variété

Il existe en fonction de l'origine de grandes catégories de miels qui sont les miels de fleurs ou de nectar et le miel de miellat:

I-1-2-1-Miels issus de nectar

Le nectar est un liquide sucré sécrété par les nectaires floraux; le plus souvent situés à la base des fleurs, ou extra floraux qui peuvent se trouver sur les feuilles et les tiges. Il se forme à partir de la sève élaborée des plantes **(Bogdanov *et al.*, 2004).**

Les compositions du nectar sont constituées d'eau, des sucres (saccharose, glucose et fructose) la teneur en sucres et le degré de densité sont très variable selon l'origine florale, l'âge de la fleur, le degré hygrométrique atmosphérique et les heures de la journée **(Lobreau-Callen *et al.*, 1999)**, ses proportion varient d'une plante à une autre et influent sur la qualité du miel. Le nectar contient aussi les acides aminés, les protéines, les lipides, les flavonoïdes, les vitamines, les pigments, les minéraux et les enzymes.

I-1-2-2-Miels issus de miellat

Le miellat est un produit plus complexe que le nectar faisant intervenir un intermédiaire, généralement, des insectes de la famille des Homoptères tel que les pucerons qui se nourrissent de la sève de certains arbres (sapin, épicéa, chêne…..). Ces dernier piques et absorbent les aliments liquides telle que la sève des végétaux et rejetant des gouttelettes sucrées qui se fixent sur les feuilles, que les abeilles récupèrent aléatoirement. Les miellats représentent une ressource alimentaire importante pour les abeilles lorsqu'elles ne trouvent pas des fleurs à leur disposition **(Climent, 2006)**.

La composition du miellat est plus proche de la sève végétale que celle du nectar. Elle est plus riche en azote (acides aminées et protéines), en minéraux et acides organiques. Le

miellat contient de glucose et fructose ainsi que d'autres sucres et de vitamines **(Bruneau, 2002)**.

I-1-3-Type de miel

Les variétés de miel sont selon l'origine florale, la détermination de l'origine géographique du miel repose sur l'analyse pollinique, en général, on admet qu'un miel provient principalement d'une certaine source de nectar lorsque le pollen correspondant est au stade dominant **(Louveaux, 1970)**.

Selon cette origine nous avons les miels monofloraux et les miels multifloraux.

I-1-3-1-Les miels monofloraux (unifloraux)

Un miel unifloral est un miel naturel, provenant principalement d'une seule espèce florale déterminée, tel que les miel d'Eucalyptus et d'Oranger **(Bogdanov *et al.*, 2004)**. Dans la nature, de tels miels peuvent être considérés comme exceptionnels, puisqu'il est impossible d'obtenir un miel monofloral à 100 %, car l'abeille garde toujours sa liberté de butiner **(Nazarian *et al.*, 2010).**

Les miels monofloraux possèdent des caractéristiques palynologiques, physico-chimiques et organoleptiques spécifiques, car ils sont mieux apprécies pour leur saveur et arôme fortement caractéristique **(Bogdanov, 2003)**.

I-1-3-2-Les miels multifloraux (polyfloraux)

Appelés parfois miels toutes fleurs, ce sont des miels récoltés à partir de plusieurs espèces florales, qui proviennent de mélange sans prédominance et donc sans origine florale précise. Les miels polyfloraux ne sont pas susceptibles d'avoir une appellation florale, ce qui ne les empêche pas de pouvoir prétendre à une excellente qualité **(Bonté et Desmoulière, 2013)**.

I-1-4-Elaboration

I-1-4-1-Organisation sociale des abeilles

Les abeilles sont des insectes de l'ordre des Hyménoptères vivant en colonies environ 20000 espèces d'abeilles.

Les mieux connus et les plus utilisées en apiculture est *Apis mellifera*, qui compte plusieurs races dont *Apis mellifera mellifère* **(Lobreau-Callen *et al.*, 1999)**.

Les abeilles sont tributaires les unes des autres qui sont divisées en castes ayant des rôles bien précis à accomplir dans la ruche et ne peuvent en aucun cas subsister isolement **(Ouchemoukh, 2012)**, est généralement constituée :

- **Reine**

C'est la mère de toutes les abeilles et son rôle c'est la reproduction. Sa durée vie d'environ 4 ans et se distingue des autres par sa grande taille. Elle naît d'un œuf ordinaire, déposé dans cellule royale, elle pond quotidiennement 2000 œufs et plus **(Breneau, 2002)**.

- **Les Faux-bourdons**

Les mâles (faux-bourdons) proviennent des œufs non fécondés dont le seul rôle connu est la fécondation des futures reines. Ils meurent après l'accouplement, Ils sont incapable de se nourrir seul, leurs nombre varient 1500 à 2000 et facilement reconnaissables par leurs taille importante, couleur sombre et possèdent des gros yeux.

- **Ouvrières**

Les petites abeilles, très agressives de couleur jaunâtre, elles proviennent d'œufs fécondés. Elles sont les plus nombreuses de la famille d'abeilles, peuvent atteindre 50.000 dans la ruche. Elles vivent en moyenne de 4 à 6 semaines. Elles sont des véritables moteurs de la ruche, possèdent plusieurs tâches dans la ruche: nettoyeuses, nourricières, cirières, gardiennes, ventileuses, magasinières et butineuses **(Bruneau, 2002)**.

I-1-4-2-Formation du miel

La première étape de formation du miel consiste de l'aspiration des matières première sucrée (nectar et miellat) grâce à la trompe de l'abeille butineuse, qui est effectuée 20 à 50 voyages par jour, chacun demandant environ 15 minutes et le rayon d'action moyenne se situe entre 500 m et 2 km **(Bruneau, 2002)**.

Le changement de la solution sucrée en miel commence déjà lors de voyage, au cours duquel elle est accumulée progressives dans le jabot du l'abeille qui sera mélangé avec ses sécrétions salivaires. La composition initiale se modifie sous l'influence d'enzymes hydrolysantes, notamment de l'invertase qui transforme le saccharose en glucose, fructose, maltose et autre sucres.

Au retour à la ruche, la butineuse transfère leur récolte prédigérée, la passe pour les autres abeilles ouvrières intérieure qu'elles-mêmes la communiquent entre elles par le phénomène de la trophallaxie. Durant cette phase, la maturation du miel se fait enrichissement en constituants biologiques et modifications enzymatiques des glucides donc d'autres sucres sont synthétisés, qui n'existent pas au départ. La goutte épaissie est déversée en suite dans une alvéole disponible sur les rayons de cire.

A ce moment, la solution sucrée transformée, qui contient encore 50 % d'eau, va subir une nouvelle concentration par évaporation, qui se fait sous la double influence de:

- La chaleur régnante dans la ruche et qui est d'environ 36 °C.
- La ventilation assurée par le travail des ventileuses qui entretiennent un puissant courant d'air ascendant par un mouvement très rapide de leurs ailes **(Huchet *et al.*, 1996)**.

Quand l'état de maturité est atteint (teneur en eau < à 20 %), l'abeille ajoute gouttelette de venin avec son aiguillon qui contient un acide formique empêche alors le miel de s'altérer et une oxydase qui transforme une partie du sucre en un puissant antiseptique (le peroxyde d'hydrogène). L'ensemble de ces opérations rend le miel imputrescible.

Les abeilles recouvrent ensuite les cellules d'un opercule de cire imperméable afin d'empêcher le miel emmagasiner, d'absorber l'eau de l'air et d'entrer ainsi en fermentation **(Bernadette et Roger D., 1985)**.

I-1-5-récolte

Les apiculteurs utilisent dans la récolte de miel principalement des ruches à cadres mobiles qui consistent grossièrement en une caisse en bois dans laquelle sont rangés parallèlement des cadres également en bois. Cette caisse se divise en deux parties principales:

- Un corps réservé à l'élevage du couvain et au stockage des provisions pour l'hiver. Le miel n'est jamais récolté dans cette partie.
- Une ou plusieurs hausses dans lesquelles les abeilles entreposent le miel lorsque le corps est rempli. C'est cette partie qui est prélevé par l'apiculteur.

La récolte intervient lorsque 80 à 90 % des alvéoles contenant du miel ont été operculées, elle débute habituellement vers la fin du mois de Mai pour se terminer en Octobre. Cette période de miellée est différente d'une région à l'autre et dépend des conditions climatiques et saisonnières **(Ouchemoukh, 2012)**.

I-1-6-Extraction

Deux techniques sont exploitées pour extraire le miel **(Lobreau-Callen *et al.*, 1999)** :

-Par pression: Le miel obtenu n'est pas pur car il contient des particules de propolis, cire, couvain et pollen.

-Par centrifugation: Cette technique est basée sur l'extraction de miel par centrifugation des rayons désoperculés des hausses.

L'extraction centrifuge ne donne pas un miel pur car elle présente l'inconvénient d'émulsionner le miel et de ne pas éliminer les particules de cire arrachées aux rayons, les fragments de propolis et les amas de pollen.

Selon **Louveaux (1985)**, pour avoir un miel prêt à la mise en pots, il faut lui faire subir une épuration soit:

- Par décantation: Cette méthode consiste à laisser le miel reposé durant quelques jours dans les récipients «maturateur». Cette technique permet d'éliminer les bulles d'air, la remontée des particules de cire et les amas du pollen en surface et le dépôt des graines de sable.
- Par filtration: Cette méthode est efficace pour éliminer les débris de cire et les grosses impuretés. Elle utilise des filtres à mailles de 0,1 mm et exige un chauffage modéré dans le cas d'un miel visqueux **(Biri, 2003)**.

I-2-Composition du miel

Le miel est un mélange biochimique très complexe varie d'un échantillon à l'autre par leur consistance, leur couleur, leur arôme et saveur d'où à la variation de leur composition chimique. Qui dépend de nombreux facteurs tels que la nature de la flore butinée, nature de sol, état physiologique de la colonie, la race d'abeilles, climat, saisons, l'altitude, l'exposition, la présence ou non d'autres insectes (pucerons, cochenilles), étapes de fabrication et méthodes de traitements utilisées par l'apiculteurs **(Azeredo *et al.*, 2003)**.

Le miel contient approximativement 181 composés **(AL-Mamary *et al.*, 2002)**. Ce produit de la ruche renferme principalement des glucides (79,5 %), l'eau (17 %) et divers autres substances (3,5 %) telles que les acides organiques, les protéines, les minéraux, les vitamines (B1, B2, C), les enzymes, les flavonoïdes, les acides phénoliques, les pigments et les substances volatiles. Il renferme des grains de pollen, levures, parfois des bactéries à l'état de spores du genre *Bacillus*, des champignons et des algues microscopiques **(Bruneau, 2002)**. La figure 01 présente la composition chimique de miel.

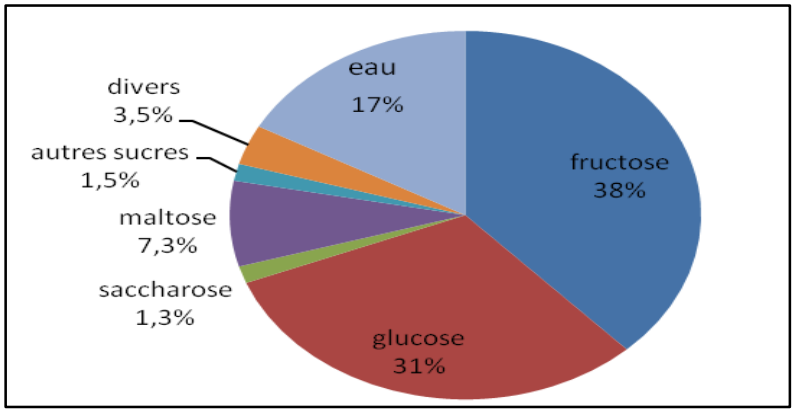


Figure 01: Composition moyenne du miel **(Bruneau, 2002)**.

I-2-1-Composition majeur

I-2-1-1-Glucides

Les glucides constituent les composants les plus importants du miel et ils varient en moyenne de 78 à 80% **(Bonté et Desmoulière., 2013).** Il existe au moins une vingtaine mais ils ne sont jamais tous présents à la fois dans un miel. Parmi eux, il existe:

- 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.
- Des disaccharides dont lesquels figurent le maltose (7,3 %) et le saccharose (1,3 %) et d'autres diholosides.
- Des tri- et polysaccharides représentent 1,5 à 8 %. Parmi eux, l'erlose, le raffinose, le mélézitose, le dextrantriose et le mélibiose.

I-2-1-2-Eau

La teneur en eau est l'une des caractéristiques les plus importantes des miels. Elle conditionne la conservation du produit et dans une certaine mesure sa qualité. En effet, s'il est trop peu liquide le miel est difficile à extraire et tandis que s'il est trop humide, il risque de fermenter sous l'action des levures.

Le miel est operculé par les abeilles lorsque sa teneur en eau atteint en moyenne 17 à 18 %. Après extraction, le miel peut perdre ou reprendre de l'eau, de telle sorte que les miels commercialisés ont une teneur en eau très variable, allant de 14 à 25 %. L'optimum se situe entre 17 et 18 %. Les miels titrant plus de 20 % d'eau (sauf s'il s'agit de miel de callune) peuvent être considérés comme des miels de qualité inférieure **(Terrab *et al.*, 2002)**.

I-2-2 -Composants mineurs

I-2-2-1-Acides organiques

Tous les miels sont des milieux acides en général l'acidité libre ne dépasse pas 50 méq / kg. Ils contiennent des acides organiques libres ou combinés sous forme de lactones.

Certains des acides présents dans le miel proviennent sans aucun doute du nectar ou du miellat, mais leur origine principale est à rechercher dans les sécrétions salivaires de l'abeille et dans les processus enzymatiques fermentatifs. Le principal acide organique du miel est l'acide gluconique. Celui-ci se forme à partir du glucose et ce phénomène s'accompagne d'un dégagement d'eau oxygénée (H_2O_2).

Les autres acides identifiés dans le miel sont sans doute d'origine végétale. On distingue ainsi de l'acide acétique, formique, lactique, succinique, malique et citrique **(Rossant, 2011).**

I-2-2-2- Substances azotées

Les substances azotées du miel sont en très faible quantité (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, l'histidine, l'alanine, la glycine et la méthionine **(Rossant, 2011)**. La proline est le plus abondant des acides aminés du miel. Sa quantité donne une indication sur la qualité du miel et elle ne doit pas être inférieure à 180 mg / kg **(Meda *et al*., 2005).**

I-2-2-3-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 y 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 avec production de peroxyde d'hydrogène, plus connu sous le nom d'eau oxygénée.

Les enzymes du miel ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études et d'observations, cela tient essentiellement au fait qu'on utilise pratiquement ces substances comme des indicateurs de chauffage du miel ; un miel subit un chauffage exagéré ne contient plus d'enzymes ; la destruction est sensiblement proportionnelle au temps du chauffage et à la température **(Serrano *et al.*, 2007).**

I-2-2-4- Sels minéraux

La teneur en sels minéraux du miel varie de 0,05 à 1,5 %. Cette teneur est soumise à des variations très importantes en fonction des plantes visitées et du type de sol sur lequel elles poussent ce qui permet parfois de déterminer l'origine géographique du miel. D'une façon générale, les miels clairs sont nettement moins riches en matières minérales que les miels foncés. Le potassium est l'élément le plus abondant (80 % de matière minérale totale),

suivi du calcium, du magnésium, du sodium, du phosphore, ainsi que d'éléments à l'état de traces incluant le fer, le cuivre, le zinc et le manganèse **(Lachman *et al.*, 2007).**

I-2-3-Autres constituants

- **Les vitamines**

Le miel est un aliment très pauvre en vitamines (2 mg / 100g). Il s'agit essentiellement de vitamines B (B1, B2, B3, B5, B6, B8, B9) qui seraient apportées par le pollen **(Huchet *et al.*, 1996)**.

- **Les lipides**

De très faible quantité de lipides ont été isolées dans le miel ou inexistants, issus du nectar. Ils sont représentés par des glycérides et des acides gras (acides palmitiques, oléiques et linoléiques) **(Lobreau-Callen *et al.*, 1999)**.

- **Les arômes**

Ce sont des mélanges de plusieurs dizaines de composés, alcools, cétones, acides, aldéhydes dont l'analyse sont compliquées car la composition des arômes n'est pas stable et évolue avec le temps. Les substances aromatiques jouent un rôle important dans l'appréciation sensorielle du miel **(Bogdanov *et al.*, 1995)**.

I-3-Les composés phénoliques

Les composés phénoliques ou les polyphénols constituent une famille de molécules très largement répandues dans le règne végétal, On les trouve dans les plantes. Les polyphénols sont des métabolites secondaires, très diversifiées, constituées d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles, libres ou engagés dans une autre fonction chimique (éther, méthylique, ester, sucre…) **(Nkhili, 2009)**.

Les composés phénoliques sont synthétisés par plusieurs voies réactionnelles, les plus importantes sont les voies du shikimate, acétate-malonate et acétate-mévalonate. Plus de 8000 structures sont identifiées et réparties en différentes classes selon leurs structures chimiques de base**.**

I-3-1-Classification des composés polyphénols

Les composés phénoliques peuvent être regroupés en de nombreuses classes (tableau I) qui se différencient par la complexité du squelette de base (allant d'un simple C_6 à des formes très polymérisées), par le degré de modification de ce squelette (degré d'oxydation, hydroxylation, de méthylation,….) et par liaisons possibles de ces molécules (glucides, lipides, protéines, autre métabolites secondaires peuvent être ou non des composés phénoliques) **(Macheix *et al.*, 2006)**.

Tableau I: Les principales classes de composés phénoliques **(Macheix *et al.*, 2006)**

Structure	Classe
C_6	Phénols simples, benzoquinones.
C_6-C_1	Acides phénoliques et composés dérivés.
C_6-C_3	Acides hydroxycinamiques, coumarines.
C_6-C_4	Naphtoquinones.
C_6-C_2-C_6	Stilbène, anthraquinones.
C_6-C_3-C_6	Flavonoïdes, iso flavonoïdes
$(C_6$-$C_3)_2$	Lignanes, neolignanes.
$(C_6$-$C_3)_n$	Lignines.
$(C_6$-C_3-$C_6)_n$	Tanines.

I-3-1-1-Les acides phénoliques

Les acides phénoliques font partie des formes les plus simples des composés phénoliques. Ils sont généralement présents sous forme soluble conjugués avec des sucres ou des acides organiques et sont abondants dans les aliments et divisés en deux classes qui sont les dérivés de l'acide benzoïque et des dérivés de l'acide cinnamique représenté dans la figure suivante 02 **(Meda, 2005).**

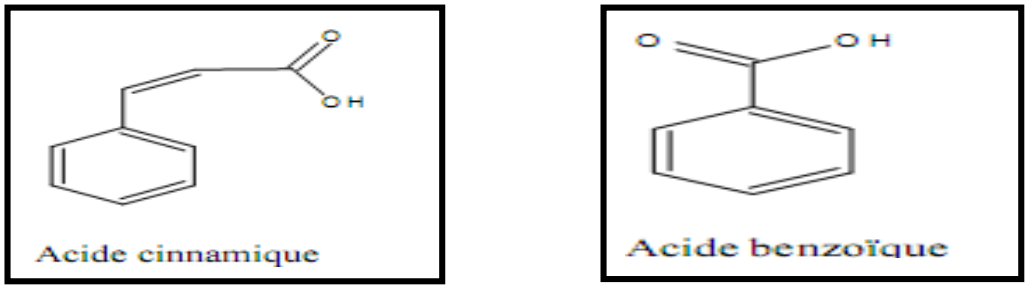


Figure 02: Structure de l'acide benzoïque et l'acide cinnamique **(Meda, 2005).**

- ✓ **Les acides hydroxy-benzoïques:** Sont des dérivés de l'acide benzoïque et ont une structure de base de type (C_6-C_1). Ces molécules existent souvent sous forme d'esters ou de glycosides. Les principaux acides hydroxybenzoïques retrouvés dans les végétaux sont les acides p-hydroxybenzoïque, protocatéchique, vanillique, gallique et syringique.
- ✓ **Les acides hydroxy-cinnamiques:** Ces acides possèdent une structure de base du type C_6-C_3 dérivent de celle de l'acide cinnamique.

Les composés les plus fréquents sont l'acide p-coumarique, l'acide caféique, l'acide fertarique et l'acide sinapique.

I-3-1-2-Les flavonoïdes

Le terme «flavonoïde» désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Ils sont considérés comme les pigments quasiment universels des végétaux, tous les flavonoïdes (plus de 4000) possèdent le même élément structural de base, à savoir l'enchaînement 2-phénylchromane (figure 03). **Barboni, (2006)** indique que les flavonoïdes se répartissent en plusieurs classes de molécules dont les plus importantes sont les flavones, les flavonols, les flavanones, les flavanols, les flavan-3-ols.

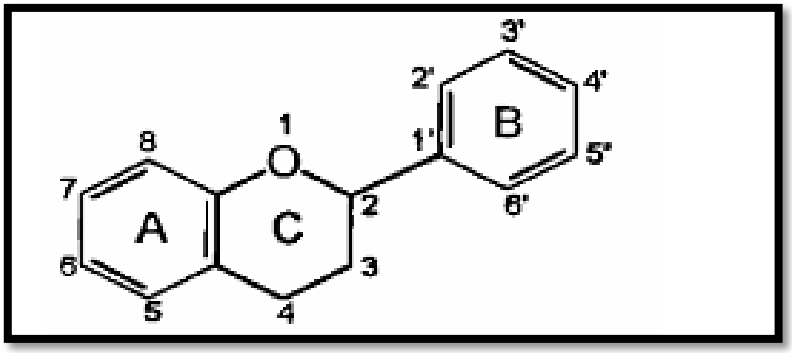


Figure 03: L'élément structural de base des flavonoïdes **(Ribérau-Gayon, 1968).**

I-3-1-3- Les tanins

$(C_6 - C_3 - C_6)_n$ sont des composés phénoliques de poids moléculaire relativement élevé qui ont la capacité de se complexer avec des glucides et des protéines. Les tanins se composent de deux grands groupes de métabolites : les tanins hydrolysables et les tanins condensés. Ces derniers sont les polyphénols les plus abondants dans les plantes ligneuses, mais sont moins fréquentes dans les plantes herbacées. Les tanins hydrolysables sont une occurrence plus restreint que les tanins condensés **(Cheynier *et al.*, 2013).**

I-3-2- Composés phénoliques du miel

Des études récentes ont montré que la concentration et le type de substances phénoliques dépendent de l'origine florale du miel, ils sont les principaux facteurs responsables pour ses activités biologiques (antibactériennes, anti-inflammatoires, anti-tumorales, anti-thrombiques, analgésiques, antivirales, anticancéreuses, anti-allergènes et anti-oxydantes) (**Doukani *et al.*, 2014**). Dans le miel, la plupart des composés phénoliques sont sous forme de flavonoïdes et acides phénoliques. Par ailleurs, 30 composés phénoliques ont été identifiés dans des miels Algériens (**Ouchemoukh, 2012).**

Les principaux acides phénoliques simples et flavonoïdes retrouvés dans le miel sont représentés dans les tableaux suivant II et III.

Tableau II: Principaux acides phénoliques du miel **(Ouchemoukh, 2012)**

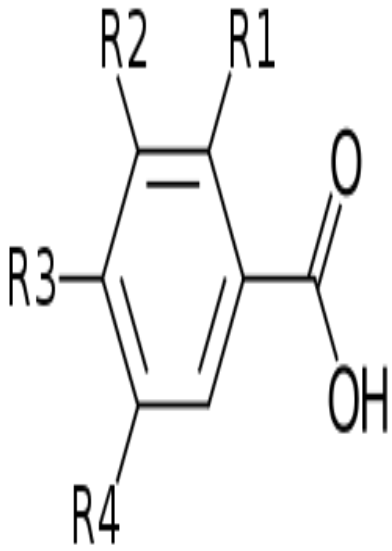
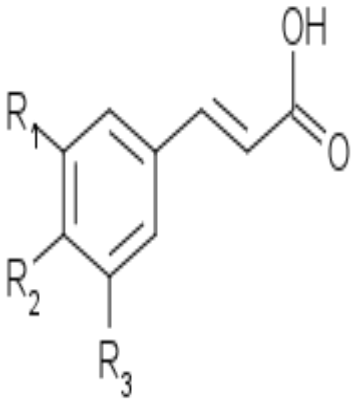
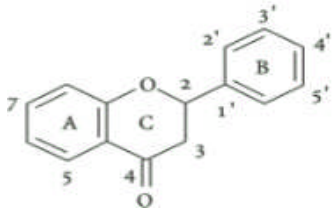
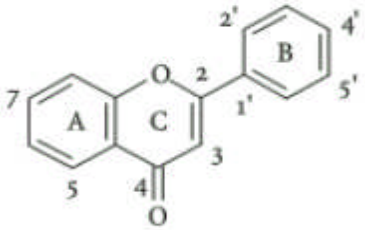
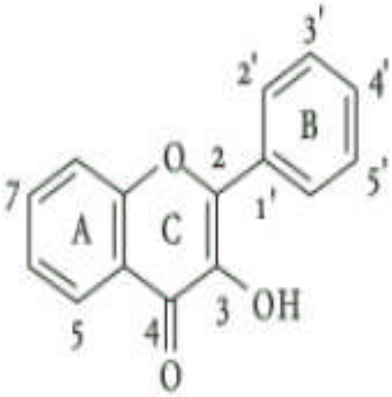
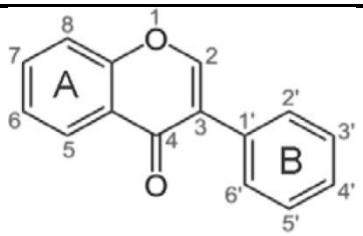
Classes		**Structures générales**	**Exemples de composés**	**Substituants**
Acides phénoliques	**Acides benzoïques**		Acide *p*-hydroxybenzoïque	R1=R2=R4=H, R3=OH
			Acide vanillique	R1=R4=H, R2=OCH3, R3=OH
			Acide gallique	R1=H, R2=R3=R4=OH
			Acide protocatéchuique	R3=R4=OH, R2=R1=H
	Acides cinnamiques		Acide *p*-coumarique	R1=R3=H, R2=OH
			Acide caféique	R1=R2=OH, R3=H
			Acide férulique	R1=OCH3**,** R2=OH, R3=H
			Acide sinapique	R1=R3=OCH3, R2=OH

Tableau III: Principaux flavonoïdes du miel **(Ouchemoukh, 2012).**

Classes		Structures générales	Exemples de composés	Substituants
Flavonoïdes	Flavanones		Hespéritine	5=7=3'=OH ; 4'= OCH3
			Isosakuranetine	5=7= OH ; 4'= OCH3
	Flavones		Lutéoline	5=7=3'=4'= OH
			Apigénine	5=7=4'= OH ; 3'=H
			Chrysine	5=7=OH ; 4'= 3'=H
	Flavonols		Quercétine	5=7=3'=4'=OH ; 5'=H
			Kaempférol	5=7=4'=OH; 5'=3'=H
			Isorhamnetine	5=7=4'=OH, 3'=OCH3
			Myricétine	5=7=3'=4'= 5'=OH
	Isoflavones		Daidzéine	7 =4'= OH
			Génistéine	5=7=4'= OH

I-3-3-Effets des composés phénoliques du miel

La composition du miel en composés phénoliques lui confère des propriétés antimicrobiennes, notamment des bactéricides et bactériostatiques, des virucides et des antiparasites, antioxydants, anti tumoral et antimutagènes et des différentes effets sur la santé.

I-3-3-1-Effets antimicrobiens, antiviraux et anti parasitiques

Il est à noter que ces composés agissent principalement sur les bactéries à gram positif. Le pH bas et la faible quantité d'eau du miel lui confèrent des propriétés naturelles de bactéricides et de bactériostatiques **(Bogdanov *et al.*, 2004).**

I-3-3-2-Effets antioxydants

Plusieurs études ont démontré les propriétés anti oxydantes des polyphénols. Ces molécules ont la capacité de piéger les radicaux libres et d'empêcher la génération de radicaux hydroxyles hautement réactifs. En outre, ils ont l'aptitude de chélater les métaux tels que le fer et le cuivre. Ils inhibent aussi la xanthine oxydase et par conséquence, ils empêchent la formation des radicaux libres **(Fang *et al.*, 2002)**. Les composés phénoliques interrompent la réaction en chaîne de la peroxydation lipidique cédant leurs atomes d'hydrogène aux radicaux pyroxylés (LOO˙).

La structure chimique des composés phénoliques est en relation directe avec l'activité antioxydante, cette dernière dépend essentiellement du nombre de radicaux hydroxyles et de leurs positions à l'intérieur de ces structures chimiques **(Furusawa *et al.*, 2005)**.

Selon **Rice-Evans *et al.* (1996)**, les composés phénoliques ayant la structure o-dihydroxy sur leurs noyaux sont les composés les plus antioxydants.

I-3-3-3-Effets anti tumoraux et antimutagènes

Dans notre vie quotidienne, nous sommes en permanence au contact de composés dangereux et toxiques. Certains de ces composés dit tumoraux, participerons au développement et à la prolifération anarchique des cellules, pour aboutir au cancer. Ces composés mutagènes attaqueront le code génétique, ce qui peut entraîner des mutations dangereuses voire létales pour l'organisme.

Le miel montre des propriétés anticancéreuses. Les composés du miel limitent la prolifération des cellules cancéreuses mais également, leur propagation par voie sanguine ou lymphatique. Egalement prouvé, le miel lutte efficacement contre le cancer de la vessie **(Bogdanov *et al.*, 2004).**

I-4-Propriétés du miel

I-4-1-Caractéristiques physico-chimique

I-4-1-1-Indice de réfraction et humidité

L'indice de réfraction du miel et en fonction de la teneur en eau et de la température sa mesure au moyen du réfractomètre constitue la méthode la plus rapide et l'une des plus sûres pour évaluer la teneur en eau des miels, en se référant à la table de CHATAWAY. L'humidité du miel conditionne sa conservation: plus elle est élevée, plus le miel risque de se fermenter (**Huchet *et al.*, 1996**).

La plupart des miels ont un indice de réfraction compris entre 1,5041 et 1,4915 pour une teneur en eau de 13 à 18 %; l'indice de réfraction du miel est d'autant plus élevé que sa teneur en eau est plus basse **(Lobreau-Callen *et al.*, 1999)**.

I-4-1-2-PH

L'étude de l'acidité d'un miel permet d'identifier son origine botanique. Les miels de nectar ont un pH faible de (3,3 à 4) tandis que les miels de miellat ont un pH un peu plus élevé de (4,5 à 5,5) (**Deschamps V, 1998)**.

Un pH extrême, en dehors de ces valeurs, révèle une dégradation biochimique (dégradations du glucose en acide gluconique), d'ions inorganiques et de mauvaises conditions de récolte ou de conservation.

I-4-1-3-Conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique est un bon critère pour déterminer l'origine botanique (nectar ou miellat) d'un miel **(Bogdanov *et al.*, 1997).** Elle dépend de la teneur du miel en minéraux et en acides. En général, la conductivité électrique d'un miel est d'autant plus élevée que sa teneur en substances minérales est élevée **(Lobreau - Callen *et al.*, 1999).**

Selon **Bogdanov *et al.* (1995)**, la conductivité électrique du miel de miellat est supérieure à 0,8 mS / cm et inférieure à cette valeur dans les miels de nectar.

I-4-1-4-Couleur

C'est un élément sensoriel important. Elle dépend de la source florale, de sa teneur en acide aminé et minéraux (plus le miel est clair, moins il est riche en minéraux et inversement), ainsi que les caroténoïdes et composée phénolique. Le chauffage, le vieillissement ainsi que la lumière provoquent une intensification de la coloration du miel. La couleur du miel varie du blanc transparent au noir ambré **(Oudjet, 2012).**

I-4-1-5-Densité

La densité varie entre 1,39 et 1,44 à 20 °C qui est déterminée par densimètre. Les variations de la densité des miels proviennent surtout des variations de la teneur en eau. Plus un miel est riche en eau et moins il est dense **(Bogdanov, 2011)**.

I-4-1-6-Viscosité

La viscosité de miel dépend de sa teneur en eau, composition chimique, température. La viscosité de certains miels Algériens varie de 1,12 à 8,98 mPa s **(Ouchemoukh *et al.*, 2007).**

I-4-1-7-Cristallisation

La cristallisation du miel est un phénomène physique naturel, sa vitesse dépend surtout de la teneur en glucose, le rapport glucose / eau et fructose / glucose. Il est généralement à l'état liquide. Mais c'est un état instable. Sous l'effet de la température et de la présence de germes de cristallisation (poussière, grains de pollen, bulle d'air) **(Bogdanov, 2004)**.

I-4-1-8- Pouvoir rotatoire

Les glucides comme beaucoup de molécules organiques possèdent des carbones «Asymétriques». En solution, ces molécules ont la propriété de dévier la lumière polarisée.

Le pouvoir rotatoire ou activité optique est utilisé pour distinguer entre les miels de nectar et les miels de miellat. La majorité des miels de miellat qui tournent à droite la lumière polarisée ont des valeurs positives «dextrogyres» (c'est le cas de saccharose et glucose) tandis que les miels de nectar qui tournent à gauche la lumière polarisée ont des valeurs négatives «lévogyres» (fructose) **(Bogdanov *et al.*, 2003)**.

I-4-2-Propriétés biologiques

Le miel a été considéré comme un agent de prévention de nombreuses maladies. Il est utilisé depuis l'Antiquité en médecine traditionnelle, on le retrouve également en médecine moderne grâce à ses nombreuses propriétés biologiques (nutritionnelles, antibactériennes, antioxydants, thérapeutiques) **(Lobreau-Callen *et al.*, 1999).**

I-4-2-1- Propriétés nutritionnelles

Le miel est un aliment naturel, riches en sucres simples (glucose et fructose), à haute valeur énergétique (310 kcal / 100g), mais ses valeurs nutritionnelles ne se limitent pas à celle des sucres, puisqu'il contient aussi des vitamines, oligo-éléments, enzymes et minéraux. Le miel est un aliment très favorable à tous les générations (enfants, personnes âgées et sportifs….) **(Gharbi, 2011).**

La consommation de miel est donc un très bon complément à la ration alimentaire habituelle, particulièrement très adapté à la correction des carences nutritionnelles responsables de troubles de la croissance, de déminéralisation osseuse. Il favorise aussi l'assimilation de calcium et la rétention de magnésium et il assure un bon fonctionnement de l'organisme **(Chauvin R, 1968)**.

I-4-2-2-Propriétés antimicrobiennes

L'activité antimicrobienne du miel est attribuée à des facteurs physiques (la haute pression osmotique, la faible activité de l'eau, l'acidité et la viscosité élevée) et chimiques (peroxyde d'hydrogène et inhibines non peroxydes) qui sont considérés comme étant les facteurs majeurs de l'activité antibactérienne **(Weston R, 2000).**

- **L'osmolarité**

L'osmolarité est la conséquence de la forte teneur en glucides du miel. Le miel agit donc de manière osmotique, en provoquant une forte déshydratation des germes qui n'ont plus alors suffisamment d'eau pour survivre **(Assie B, 2004)**. De plus, le miel étant une solution sursaturée, l'eau disponible pour permettre la croissance de la plupart des bactéries ou des levures est insuffisante due à une forte interaction entre les glucides du miel et l'eau, cet eau libre s'exprime en activité de l'eau. La croissance de la majorité des bactéries est inhibée à des activités de l'eau comprise entre 0,94 et 0,99 et les valeurs moyennes de l'activité de l'eau du miel varient entre 0,56 et 0,62.

- **L'acidité**

Le pH du miel est relativement acide, variant entre 3,5 et 6. Ce pH semble être efficace pour ralentir ou éviter la croissance de nombreuses espèces de bactéries pathogènes. On peut donc dire que le pH acide du miel renforce l'activité antibactérienne de celui-ci **(Assie B, 2004).**

- **Inhibines**

Le peroxyde d'hydrogène est produit par la glucose-oxydase, enzyme de la glande hypopharyngienne de l'abeille. Le miel mûr possède une concentration faible en peroxyde d'hydrogène car la glucose-oxydase possède un pH optimum de 6,1. Cette enzyme est fonctionnelle lorsque le miel est dilué.

Les inhibines non peroxydes, thermostables, regroupent les composés phénoliques et les substances volatiles et aromatiques. Parmi les phénols ayant une activité antibactérienne, il existe les acides-phénols dont les acides (2-hydroxybenzoïque et 2-hydroxy-3-

phénylpropionique) et les flavonoïdes dont (la pinocembrine et le kaempférol) **(Ouchemoukh, 2012)**.

I-4-2-3- Propriétés thérapeutiques

Les vertus thérapeutiques du miel sont attribuées à son activité antioxydantes et antibactérienne, il est utilisé pour le traitement des brûlures, des désordres gastro-intestinaux, de l'asthme et des ulcères de peau **(Al-mamary *et al.*, 2002)**. Le miel peut guérir ou soulager l'insomnie, les maux de gorge et certaines infections gastriques. Il augmente aussi la teneur du sang en hémoglobine et la vigueur musculaire. Le miel est également très connu pour ses action de traitement des blessures sa viscosité élevée aide à fournir une barrière protectrice pour empêcher l'infection. En outre, son acidité douce et son dégagement de peroxyde d'hydrogène aident à la réparation des tissus et ainsi contribue à l'activité antibactérienne du miel. Son activité anti-inflammatoire est essentiellement due aux propriétés anti-inflammatoires de certains de ses composants **(Meda, 2005)**.

I-4-2-4- Propriétés antioxydantes

Le mécanisme protecteur antioxydant du miel utilise à la fois les enzymes (catalase et peroxydase), les composants phénoliques, les flavonoïdes, les acides organiques (acide ascorbique) et des acides aminés (proline). Toutefois, les composés phénoliques sont les plus importants dans cette activité. Les antioxydants sont des substances qui, présentent à faible concentration, sont capables de supprimer, retarder ou empêcher les processus d'oxydation (espèces réactives oxygénées) et qui sont responsables de nombreuses maladies telles que le cancer, la cataracte, le diabète, les maladies cardio-vasculaires et les différents processus d'inflammation **(Meda *et al.*, 2005)**.

Les antioxydants sont classés en fonction de leurs mécanismes d'action:

- Les antioxydants primaires ou anti radicalaires: (exemple les composés phénoliques) leurs actions reposent sur leurs capacités à inactiver les radicaux libres, car ils inhibent la propagation des réactions radicalaires en fournissant des hydrogènes aux radicaux libres présents.
- Les antioxydants secondaires ou préventifs: ils préviennent la formation des radicaux libres par différents mécanismes. Certains chélates les ions métalliques réduisant l'effet pro-oxydants des ions; c'est le cas de certains acides organiques et de certaines protéines. D'autres sont des piégeurs d'oxygène comme par exemple l'acide ascorbique, les carotènes ou certains systèmes enzymatiques**.**

MATERIELS

ET

METHODES

Matériels et Méthodes

II-1-Échantillons de miel

Huit échantillons de miel sont récoltés dans différentes régions géographiques de la wilaya de Béjaïa. Quatre de ces échantillons (M1, M6, M7, M8) sont collectés auprès des apiculteurs et le reste des échantillons provient des apiculteurs amateurs (tableau IV).

Tableau IV: Echantillons de miel analysés par région.

Echantillons de miel	Origines géographique	Etat	Couleur
M1	Souk-El-Tenine	Liquide	Marron foncée
M2	El-Kseur (Ifneyne)	Demi-cristallisé	Marron
M3	Bni-maouche (Aguemaune)	Cristallisé	Brun
M4	Akbou (Timogra)	Cristallisé	Brun
M5	Akbou (Guendouza)	Liquide	Brun
M6	Aokas (Tizi-Berber)	Cristallisé	Brun
M7	Aokas (Tizi-Berber)	Cristallisé	Jaune
M8	Souk-El-Tenine	Cristallisé	Jaune

II-2-Analyses physico-chimique

II-2-1-Humidité

La teneur en eau du miel est la valeur déterminée par mesure optique de l'indice de réfraction en se référant à une table standard à 20 °C, selon la méthode rapportée par **Bogdanov *et al*. (1999)**. Une quantité de miel est introduite dans un bécher qui est placé dans une étuve à 60 °C afin de dissoudre les cristaux de sucres. Après homogénéisation, une quantité de miel est étalée pour couvrir la surface du prisme du réfractomètre Abbe, préalablement étalonné avec de l'eau distillée. L'indice de réfraction est lu après quelques secondes. La teneur en eau est obtenue par correspondance à la table de CHATWAY (Annexe I).

II-2-2-pH

Le pH est déterminé selon la méthode décrite par **Bogdanov *et al*. (1999)**. Une quantité de 2,5 g de miel est dissoute dans 25 ml d'eau distillée et le pH est lu avec le pH-mètre.

II-2-3-Conductivité électrique

La conductivité électrique est déterminée selon la méthode décrite par **Bogdanov *et al.* (1997)**. Elle se fait dans une solution de miel à 20 % de matière sèche. Une quantité de miel est pesée telle que M = (5 x 100) / MS (où MS est la teneur en matière sèche de miel) puis dissoute dans 25 ml de l'eau distillé de très faible conductivité (3,2 µS / cm). La cellule de mesure du conductimètre est introduite dans la solution de miel. La valeur de la conductivité électrique est lue sur l'appareil et les résultats sont exprimés comme suit :

CE (mS / cm) = valeur mesurée – A

CE: conductivité électrique

A: (la valeur mesuré x 0,032) x (T°-20°)

T°: Température ambiante de la mesure (dans notre cas elle varie entre 16 et 18 °C)

0,032: facteur de correction

II-2-4-Couleur

La couleur des miels est déterminée selon la méthode quantification spectroscopique décrite par **Bath et Singh (1999)**. Une quantité de miel (5g) est dissoute dans 20 ml de l'eau distillée. Après homogénéisation, l'absorbance est lue à 450 nm puis à 720 nm.

$$\textbf{Abs (nm)} = A_{450} - A_{720}$$

Abs: Absorbance de la couleur

A_{450}: Absorbance à 450

A_{720}: Absorbance à 720

II-2-5-Hydroxyméthylfurfural (HMF)

Les teneurs en HMF sont déterminées par la méthode **Bogdanov *et al*. (1997)**. Une masse de 5 g de miel est dissoute dans 25 ml d'eau distillée. 0,5 ml de solutions de Carrez I (solution d'hexacyanoferrate II de potassium à 15 %) et de Carrez II (solution d'acétate de zinc à 30 %) sont additionnées.

Le mélange est transféré dans une fiole de 50 ml puis le volume est ajusté avec de l'eau distillée. Après filtration, les premiers 10 ml du filtrat sont écartés, deux aliquotes de 5 ml sont alors introduits dans deux tubes à essai, l'un avec 5 ml d'eau distillée (aliquote d'analyse) et l'autre avec 5 ml de sodium bisulfite à 0,2 % (aliquote de référence). Après homogénéisation, l'absorbance de la solution d'analyse est lue contre celle de la solution de

référence à 284 nm et 336 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La teneur en HMF est donnée par l'équation suivante :

$$[HMF]\ (mg / kg) = (A_{284} - A_{336}) \times 149,7 \times 5 / W$$

A_{284}: absorbance à 284 nm

A_{336}: absorbance à 336 nm

W: masse en grammes de l'échantillon de miel

149,7: Coefficient de distinction

II-2-6-Protéines

La teneur du miel en protéines est déterminée par la méthode de Bradford. C'est une méthode colorimétrique dans laquelle un colorant, le bleu de Coomassie G250, de couleur marron en milieu acide, devient bleu en se fixant aux groupements NH_3^+ des protéines **(Bradford, 1976)**. Dans un tube à essai, un volume de 0,1 ml d'une solution de miel à 50 % est additionné d'un volume de 5 ml du réactif de Bradford. Après 2 min, l'absorbance est lue au spectrophotomètre à 595 nm **(Azeredo *et al.*, 2003)**. La teneur du miel en protéines est déterminée en utilisant, une courbe d'étalonnage avec le sérum albumine bovine (BSA) et les résultats sont exprimés en mg équivalent de BSA par 100 g de miel (mg EBSA / 100 g) (Annexe II, figure 1).

II-2-7-Proline

La teneur en proline du miel est déterminée selon la méthode rapportée par **Bogdanov *et al.* (1999)**. Les solutions utilisées sont de l'acide formique à 100 %, une solution éthanolique de ninhydrine à 3 %, une solution aqueuse de proline à 0,032 mg / ml, une solution aqueuse de propanol-2 à 50 % et les différentes solutions de miel à 0,05 g / ml. Le protocole expérimental utilisé est résumée dans le tableau suivant V.

Tableau V: Protocole expérimental de dosage de la proline

	Solution d'échantillons	Solution du blanc	Solution de standard
Solution de miel	0 ,5 ml	-	-
Eau distillé	-	0,5 ml	-
Solution de proline (0,8 mg / 25ml)	-	-	0,5 ml
Acide formique	1 ml	1 ml	1 ml
Solution de la ninhydrine	1 ml	1 ml	1 ml
Agitation	15 min	15 min	15 min
Bain marie à 100 °C	15 min	15 min	15 min
Transfert au bain marie à 70 °C	10 min	10 min	10 min
Solution aqueuse de 2-propanol (50 %)	5 ml	5 ml	5 ml
Temps d'incubation	45 min	45 min	45 min
Absorbance	510 nm	510 nm	510 nm

Une moyenne de trois mesures est effectuée par échantillon de miel et la concentration en proline est déterminée selon l'équation suivante:

$$\textbf{Proline (mg / kg)} = E_s / E_a \times E_1 / E_2 \times 80$$

E_s: Absorbance de la solution d'échantillon

E_a: Absorbance de la solution standard de la proline

E_1: mg en proline pris pour la solution standard

E_2: kg de miel pesé

II-2-8-Pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire est déterminé selon la méthode de **Bogdanov *et al*. (1997)**. C'est une méthode simple, basée sur la mesure directe par un polarimètre de solution aqueuse du miel claire et filtré. Une masse de 12 g de miel est dissoute dans de l'eau distillée. Un volume de 1 ml de la solution d'hexacyanoferrate de potassium (15 %) et 1 ml de la solution d'acétate de zinc (30 %) y sont ajoutés. Le volume est ajusté à 100 ml avec de l'eau distillé et après 24 h les solutions sont filtrées. Le filtrat est versé dans le polarimètre (Polaser-SI) ayant un tube

de 10 cm de longueur. La valeur affichée sur l'appareil à l'échelle de la solution de saccharose et à température de 20 °C donne la valeur du pouvoir rotatoire.

II-3-Antioxydants et Activité anti oxydantes

II-3-1-Antioxydants

II-3-1-1-Polyphénols totaux

Les composés phénoliques réagissent avec le réactif de Folin-Ciocalteu. Le mélange d'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$) et d'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{40}$) de ce réactif est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). La coloration bleue produite est proportionnelle au taux de composés phénoliques présents dans la solution **(Ribérau-Gayon *et al.*, 1982)**.

La teneur en composés phénoliques est évaluée selon la méthode décrite par **Naithani *et al.* (2006).** 100 µl de la solution de miel (0,1 g/ml) sont additionnés de 100 µl du réactif du Folin- Ciocalteu (50 %) et de 2 ml de carbonate de sodium (2 %). Après 30 min à l'obscurité, l'absorbance est lue à 720 nm. Les teneurs en composés phénoliques sont déterminées en se référant à la courbe d'étalonnage (annexe II, figure 2) réalisée avec l'acide gallique, les résultats sont exprimés en mg équivalent d'acide gallique par 100 g de miel (mg EAG / 100 g).

II-3-1-2-Flavonoïdes

La méthode de dosage des flavonoïdes est basée sur la formation des complexes flavonoïdes avec des métaux tels que l'aluminium, utilisé sous forme de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$)**.** Le chlorure d'aluminium forme des complexes jaunâtres avec les atomes d'oxygènes présents sur les carbones 4 et 5 des flavonoïdes comme le montre la figure 04 **(Ribéreau-Gayon, 1968).**

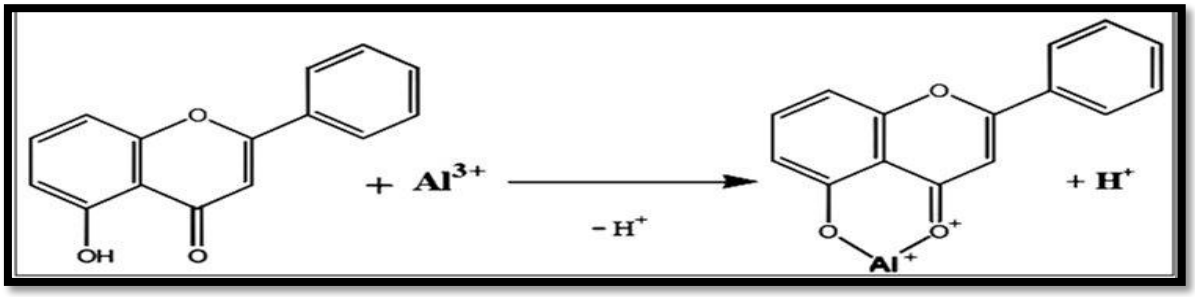


Figure 04: Mécanisme de la réaction du chlorure d'aluminium avec les flavonoïdes **(Ribereau-Gayon, 1968)**.

Un volume de 1 ml de la solution miel (0,1 g / ml) est mélangé avec 4 ml d'eau distillée et avec 300 µl de la solution nitrite de sodium ($NaNO_2$, 5 %). Après 5 min, 300 µl de trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$, 10 %) sont additionnés. Après 6 min on ajoute 2 ml de la solution hydroxyde de sodium (NaOH, 1M). L'absorbance du mélange est lue à 510 nm. Les résultats sont exprimés en mg équivalent de catéchine par 100 g de miel (mg EC / 100 g) (annexe II, figure 3).

II-3-2- Activité anti oxydantes

II-3-2-1-DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)

La molécule de DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) est un radical stable grâce à la délocalisation de son électron célibataire autour de la molécule empêchant ainsi sa polymérisation, ce qui est le cas de la plupart des radicaux (figure 05). La délocalisation de l'électron est responsable d'un développement d'une couleur violette foncée. La présence d'un antioxydant dans le milieu engendre la libération d'un proton réduisant ainsi le radical DPPH. Suite à cette réaction, l'intensité de la couleur violette diminue et l'absorbance est lue à 517 nm **(Gulçin *et al.*, 2003)**.

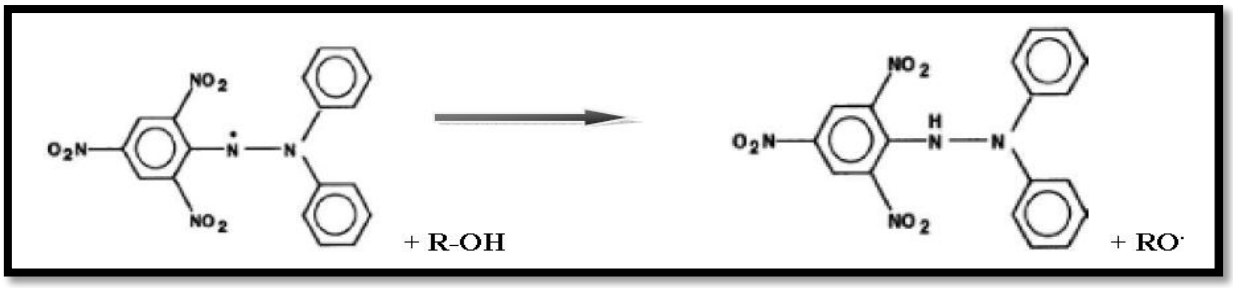


Figure 05: Réduction du radical DPPH **(Molyneux, 2004)**.

Un volume de 500 µl de la solution de miel (0,025 g / ml) est mélangé avec 1 ml de solution de DPPH. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant 15 min avant de lire l'absorbance à 517 nm. La différence d'absorbance entre la solution de DPPH en présence et en absence de l'échantillon reflète le potentiel des composés responsables de cette activité à réduire ce radical. Le pourcentage de réduction est donnée selon formule suivante **(Meda *et al.*, 2005)**:

$$\textbf{Activité antiradicalaire (\%)} = [(Abs_t - Abs_e) / Abs_t] \times 100$$

Abs_t: Absorbance de témoin.

Abs_e: Absorbance de l'échantillon (absorbance de la solution de DPPH en présence de l'échantillon).

II-3-2-2-ABTS 2, 2-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonique)

La méthode utilisant le radical ABTS se base sur la capacité d'un radical cationique $ABTS^{\cdot+}$ (2,2'-azobis-ethylbenzothiazoline-6-sulphonique) de coloration bleu-verte en se transformant en ABTS incolore, par piégeage d'un proton par l'antioxydant (Figure 06). La décroissance de l'absorbance causée par l'antioxydant reflète la capacité de capture du radical libre **(Re *et al.*, 1999)**.

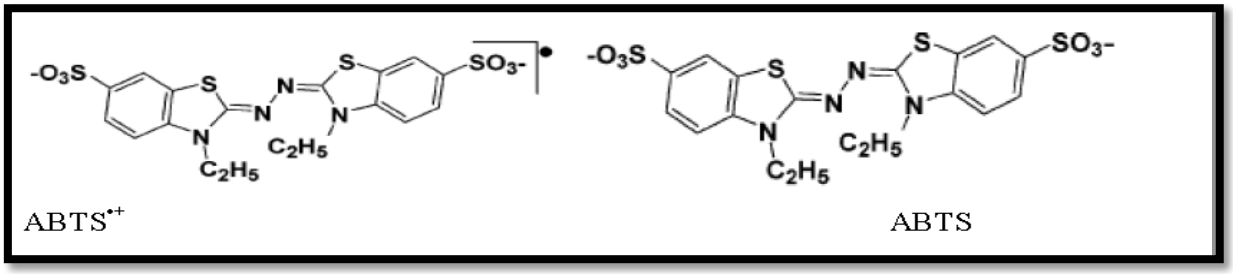


Figure 06: Forme oxydée et réduite de l'ABTS **(Huang *et al.*, 2005)**.

L'évaluation de la capacité antioxydante avec l'ABTS est effectuée suivant la méthode rapportée par **Re *et al.* (1999)**. Un volume de 0,1 ml de la solution miel (0,025 g / ml) est additionné à 1 ml de la solution ABTS (7 mM). Après 7 min d'incubation à température ambiante, l'absorbance est lue à 734 nm. Le pourcentage de réduction est donné selon la formule suivante :

Activité anti radicalaire (%) = [(Abs_t - Abs_e) / Abs_t)] x 100

Abs_t: Absorbance du témoin

Abs_e: Absorbance de l'échantillon

II-3-2-3-FRAP (Ferric reducing-antioxidant power)

Le test FRAP ou ferric reducing antioxydant power est basé sur la réduction d'un complexe ferrique tripyridyletriazine ferrique (TPTZ-$Fe^{3+)}$ en sa forme ferreux (TPTZ-Fe^{2+}) par un antioxydant à faible pH. La solution de TPTZ a une couleur bleu intense dont le maximum d'absorbance est de 593 nm **(Alvarez-Suarez *et al.*, 2010)**.

Un volume de 500 µl de la solution de miel (0,025g / ml) est additionné de 750 µl de la solution de FRAP [300 mM de la solution acétate de sodium; 40 mM TPTZ; 20 mM de la solution de chlorure de fer ($FeCl_3$, $6H_2O$)]. L'absorbance du mélange réactionnel est lue à 593 nm après incubation pendant 5 min à 37 °C. Les résultats sont exprimés en mg EAG / 100 g (annexe II, figure 4).

II-3-2-4-Pouvoir réducteur

Le test du pouvoir réducteur repose sur la réduction du chlorure ferrique ($FeCl_3$) en chlorure ferreux ($FeCl_2$) en présence d'un agent chromogène, le ferricyanure de potassium [$K_3Fe(CN)_6$] et en milieu acidifié par l'acide trichloroacétique. La forme réduite donne une couleur verte dont l'intensité est proportionnelle au pouvoir réducteur **(Gulçin *et al.*, 2005)**. Le pouvoir réducteur est évalué selon la méthode déterminée par **Beretta *et al*. (2005)**. Le protocole expérimental utilisé est résumé dans le tableau suivant VI.

Tableau VI: Protocole d'évaluation du pouvoir réducteur du miel.

	Solution d'échantillon	Solution du blanc
Solution de miel (0,05g/ml)	500 µl	-
Eau distillée	-	500 µl
Tampon phosphate (ph 6,6; 0,2 M)	500 µl	500 µl
Hexacynoferrate de potassium ($K_3Fe(CN)_6$,1 %)	500 µl	500 µl
Bain marie 50° C	20 min	20 min
Acide trichloroacétique (10 %)	500 µl	500 µl
Mélange réactionnelle	500 µl	500 µl
Eau distillé	800 µl	800 µl
Chlorure ferrique ($FeCl_3$; 0,1 %)	100 µl	100 µl
Temps d'incubation	10 min	10 min
Absorbance	700 nm	700 nm

II-4- Analyses statistiques

Les paramètres de la statistique descriptive (moyennes et écartypes) ont été calculés à l'aide du programme Microsoft Excel 2013.Toutes les données obtenues sont la moyenne de 3 essais. Le logiciel STATISTICA 5.5 est utilisé pour réaliser l'analyse de la variance à un seul critère de classification (AVUC) entre les différents échantillons de miel. Les corrélations entre les paramètres étudiées sont calculées avec statistique élémentaire en utilisant la matrice de corrélation.

Les résultats sont classés par ordre décroissant a>b>c>d>e>f>g. Les valeurs obtenues, pourtant la même lettre, ne présentent aucune différence du point de vue statistique et les barres verticales représentent les écarts types.

RESULTATS

ET

DISCUSSIONS

Résultats et discussions

III-1-Analyses physico-chimique

III-1-1-Humidité

L'humidité est l'une des caractéristiques les plus importantes du miel car c'est un facteur clé qui permet l'estimation du degré de maturité et peut renseigner sur sa stabilité et sa qualité contre la fermentation, cristallisation, viscosité et à sa saveur au cours de stockage **(Moniruzzaman *et al.*, 2014).**

L'humidité des échantillons de miels testés varient de 15,28 (M1, M4) à 18 % (M5) (figure 07) avec une moyenne de 16,58 ce qui correspond à des indices de réfraction de 1,4985 et 1,4915, respectivement. Ces résultats sont inférieurs à la limite maximale (20 %) fixée par le **Codex Alimentarius (2001)** et **l'union européenne (2002)**, ceci indique que les miels étudiés sont mûrs. Ils ne risquent pas de fermenter dans de bonnes conditions de stockage.

Les échantillons de miels provenant de Souk-El-Tenine (M1), Akbou (M4) et Aokas (M6) présentent une teneur en eau plus faible et ne présentent pas de différence significative entre eux. Cependant, l'échantillon M5 (Akbou) montre un taux d'humidité plus élevée et présente une différence significative par rapport à celles des autres miels. Par ordre décroissent, les résultats de l'humidité sont comme suit:

M5 > M3 > M8 = M7 > M2 > M6 = M1= M4 ($p < 0,05$).

Les humidités obtenues dans cette présente étude sont proches à celles rapportées par **Bogdanov *et al.* (2008)** indiquent que la teneur en eau du miel varié entre (15 à 20 %), **Belay *et al*. (2013)** (15,87 à 19, 35 %) sur les miels d'Ethiopie et **Amrouche et Kessi (2003)** sur les miels algériens (15 et 22,6 %).

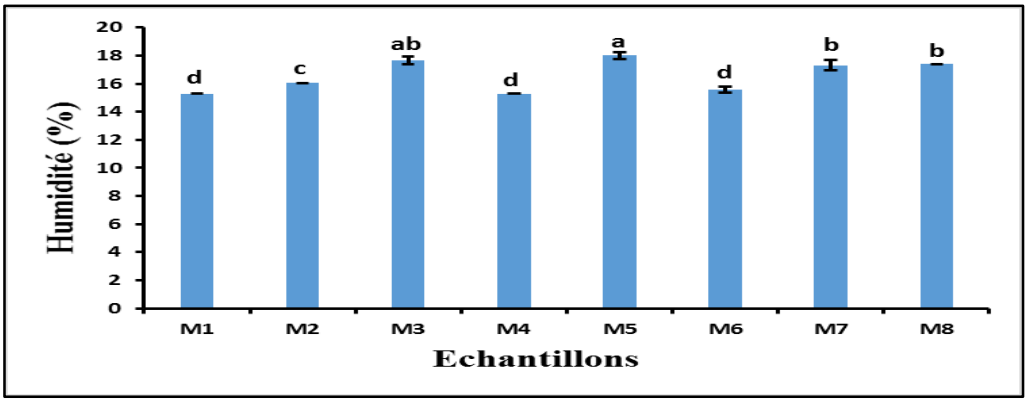


Figure 07: Teneur en eau des échantillons de miels.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

La variation d'humidité des miels analysés peut être due à la teneur en eau des plantes butinées par les abeilles ouvrières, à la force des colonies d'abeilles, à l'origine florale (nectar et / ou du miellat), au climat et aux compétences de l'apiculteur **(Ouchemoukh, 2012).**

III-1-2-PH

Le pH joue un rôle très important lors d'extraction du miel, il influence sur sa texture et sa stabilité durant la conservation.

Le pH se situe entre 3,5 et 4,5 pour les miels de nectar et entre 4,5 et 5,5 pour les miels de miellat **(Belay *et al.*, 2013).**

Les résultats obtenus pour les miels analysés (figure 08) oscillent entre 3,47 ± 0,06 (M7) et 3,89 ± 0,08(M6) avec une différence significative entre les deux valeurs ($p < 0,05$) et avec une moyenne de 3,67 ± 0,04 pour une même région (Aokas). Ces résultats démontrent que le caractère acide n'est pas lié à l'origine géographique.

La plupart des miels étudiés ont une acidité élevée leur pH est < à 4 et aucun de ces échantillons ne dépassait la limite permise, ce qui peut être considéré comme un indice de fraîcheur. On conclut que nos échantillons sont tous des miels de nectar.

Le miel de M6 a un pH élevé (3,89) qui diffère significativement de celui des autres miels. Ces derniers ont un pH inférieur à 4, ils sont classés selon l'ordre décroissant suivant: M2 > M1 = M3 > M5 > M8 = M4 > M7 ($p < 0,05$).

Ces résultats rentrent dans l'intervalle des pH obtenus par **Ouchemoukh (2012)** (3,45 et 4,38) pour les échantillons de miels Algériens et **Makhloufi *et al.* (2010)** sur 66 miels Algériens (3,40 à 6,23).

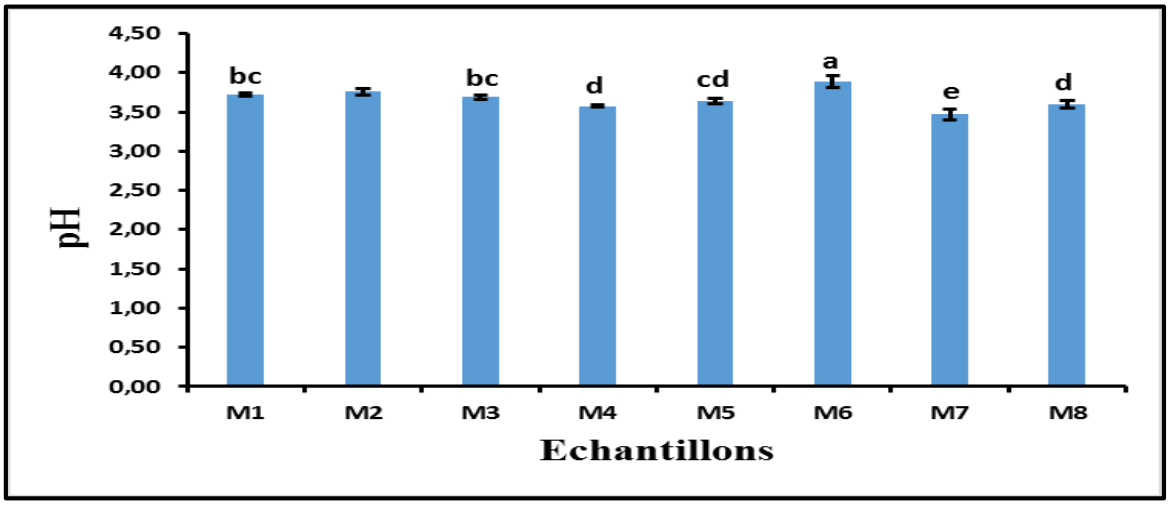


Figure 08: pH des échantillons de miels.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Généralement, le miel est naturellement acide et indépendamment de son origine géographique. Le pH du miel peut être influencé par les différentes sources de nectar, le sol, l'action du glucose oxydase et la quantité des minéraux. Le pH du miel est suffisamment bas pour ralentir ou empêcher la croissance de nombreuses espèces de bactéries (**Ribeiro *et al.*, 2014**)

III-1-3-Conductivité électrique

La conductivité électrique est un paramètre qui montre une grande variabilité liée à l'origine floral, il est considéré comme l'un des meilleurs paramètres pour la différenciation entre les miels (nectar et / ou miellat). **Doukani *et al.* (2014)** ont rapporté que les miels de nectar ont une conductivité inférieure à 0,8 mS / cm et ceux des miels de miellat supérieurs à 0,8 mS/cm.

La conductivité électrique des miels analysés (figure 09) est comprise entre 0,45 (M7, M8) à 0,84 mS / cm (M2) avec une moyenne de 0,65 ± 0,01 mS / cm. La plupart des miels analysés sont issus du nectar. Cependant, le miel M2 (El-Kseur) enregistre la conductivité électrique la plus élevée (0,84 mS / cm) qui diffère significativement de celle des autres miels et probablement issu du miel du miellat. Les miels M7 (Aokas) et M8 (Souk-El-Tenine) présentent une conductivité électrique plus faible et distincte significativement des autres miels ($p < 0,05$).

Les résultats obtenus pour les échantillons des miels analysés sont inclus dans l'intervalle trouvés par **Ouchemoukh *et al.* (2007)** et **Makhloufi *et al.* (2010)** (0,10 à 1,61 mS / cm) pour 151 des miels algériens.

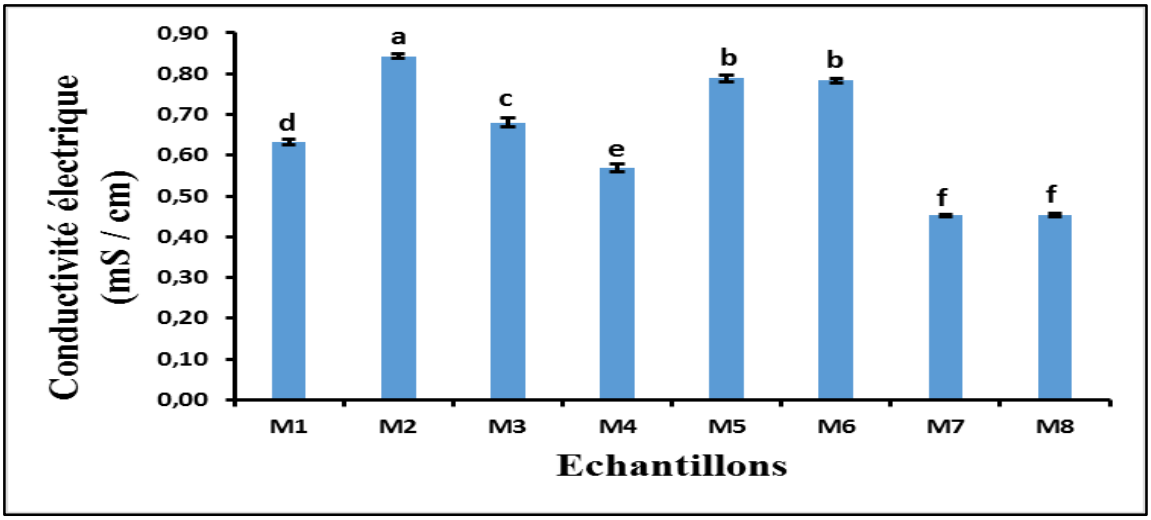


Figure 09: Conductivité électrique des miels

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n =3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Les différentes conductivités électriques des miels étudiés pourraient s'expliquer par la variabilité de l'origine botanique et de la composition chimique (teneurs en minéraux, teneur en eau, acides organiques, protéines et autres substances ionisables) de ces miels.

III-1-4-Couleur

La couleur est un critère très utile pour l'indication de l'origine et la classification des miels, cette caractéristique physique et l'une des propriétés sensorielles qui guide très souvent le choix du consommateur.

Les résultats de la couleur des miels analysés enregistrent des valeurs allant de 0,258 ± 0,041 (M8) à 0,776 ± 0,025 (M1) qui correspondant à la couleur jaune et marron foncé, respectivement, avec une moyenne de 0,587 ± 0,021. Cet intervalle est différent de celui obtenu par **Serem et bester (2012)** sur les miels de l'Afrique du sud (0,32 à 2,16).

Selon l'analyse de la variance, les miels analysés sont classés par l'ordre décroissant suivant: M1 > M2 > M4 = M3 > M6 > M5 > M7 = M8 ($p < 0,05$) (figure 10).

Le miel de Souk-El-Tenine (M1) présente la couleur la plus foncée avec une absorbance de 0,776 à l'inverse du miel de Souk-El-Tenine (M8) qui présente l'absorbance la plus faible (0,258) et donc le miel le plus claire. Des densités optiques similaires ($p < 0,05$) sont enregistrées pour les miels suivants: M3 et M4; M7 et M8.

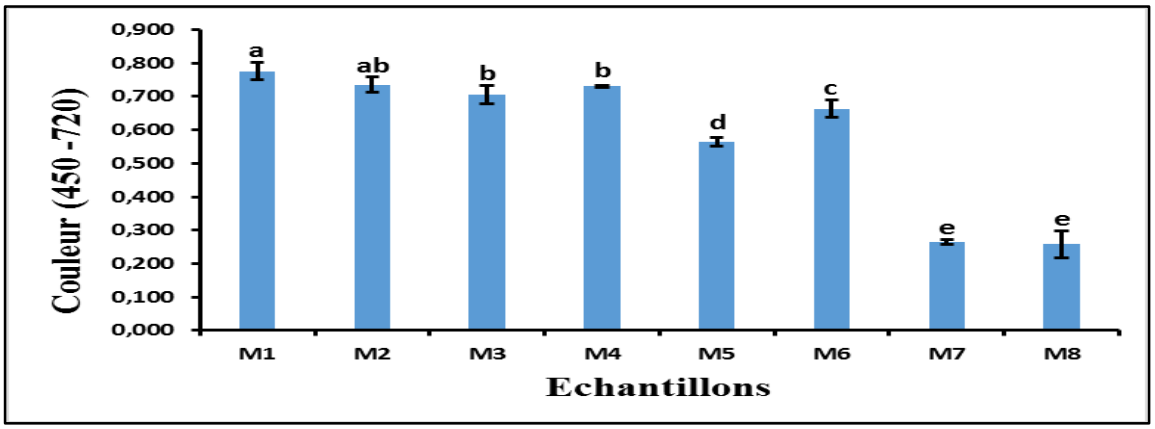


Figure 10: Couleur des échantillons de miels.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Une forte variabilité de la couleur des miels en fonction de leur origine florale est mise en évidence. La couleur foncée des miels M1, M2, M3, M4, M5 et M6 est probablement due à la diversité de la végétation.

Selon l'apparence, la couleur des miels analysés varie du jaune au marron foncé et elle est proportionnelle à la valeur de la densité optique enregistrée.

La couleur d'un miel est étroitement liée à son origine botanique, à sa composition chimique, à sa teneur en minéraux, pollen et principalement à la présence des pigments (caroténoïdes, flavonoïdes, dérivés des tannins et polyphénols) **(Ribeiro *et al.*, 2014**).
Plus un miel est de couleur foncée, plus sa teneur en phénols totaux, en minéraux et en acides est élevée **(Ouchemoukh *et al.*, 2010)**.

III-1-5-HMF

L'hydroxyméthylfurfural est un composé chimique issu de la dégradation du fructose et le miel brut ne contient pratiquement pas ce produit, ou ne contient que des traces (1 à 3 mg/kg). Cependant, sa teneur augmente au cours du stockage en fonction du pH et du chauffage prolongé des miels (**Khalil *et al*., 2012).**

La teneur de l' HMF dans le miel est un critère de qualité, largement utilisée comme un paramètre de fraîcheur. Sa teneur est faible dans les miels frais et tend à augmenter pendant le traitement thermique et/ou le vieillissement du produit, son taux ne doit pas dépasser, en général, 40 mg / kg.

Les teneurs en HMF des différents miels analysés varient de 2,54 ± 0,64 (M3) à 28,97 ± 3,07 mg / kg (M5) pour le miel de Bni-maouche et d'Akbou respectivement avec une moyenne de 12,03 ± 2,04 (figure 11). Ces résultats rentrent dans l'intervalle obtenu par **Bettar *et al.* (2015)** (2,54 à 85,48 mg / kg) et **Habib *et al*. (2014)** (0,17 à 79,26 mg / kg).

Tous les échantillons analysés ont des teneurs en HMF inférieurs à 40 mg / kg, limite maximale fixée par le **Codex alimentarius (1981)**. Par conséquent, ils sont des miels frais et de bonne qualité.

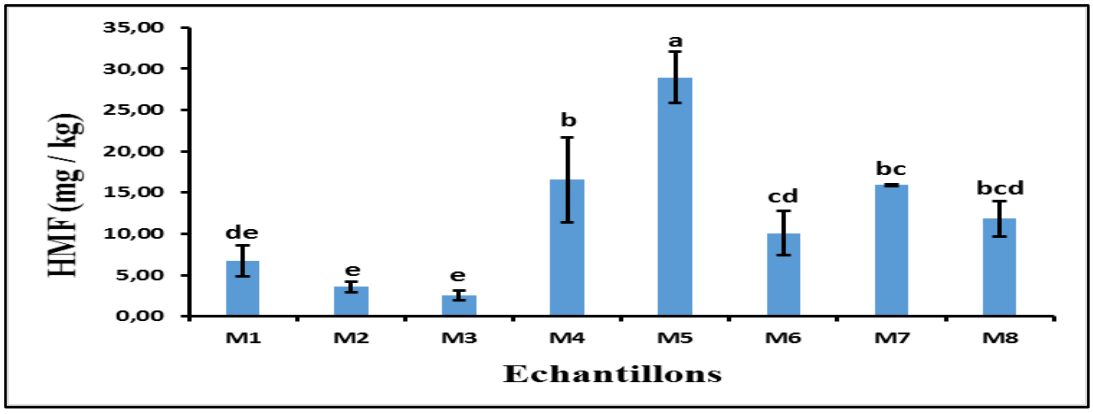


Figure 11: HMF des échantillons de miels analysés.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Les miels d'Akbou enregistrent les valeurs les plus élevée en HMF, qui diffère significativement de celle des autres échantillons. Cependant celui de Beni-Maouche et d'Al-

kseur possèdent des valeurs en HMF les plus faibles et ne présentent pas de différence significative ($p < 0,05$).

Plusieurs facteurs influencent le taux de l' HMF tels que le pH, la source florale, la température, le temps du chauffage et les conditions de stockage (**Bogdanov *et al.*, 2004; Habib *et al.*, 2014**).

III-1-6-Protéines

Les protéines du miel proviennent des grains de pollen, du nectar et de sécrétions de l'abeille ouvrière **(Hermosin *et al.*, 2003).**

La teneur en protéines des miels étudiés varie de 128,79 ± 2 (M4) à 229,85 ± 16,74 mg EBSA / 100 g (M5) avec une moyenne de 176,08 ± 4,36 mg EBSA / 100 g (figure 12). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par **Ouchemoukh, (2012)** (45,26-251,27 mg / 100g) sur les miels d'Algérie et **Morales *et al.* (2009)** sur les miels d'Espagne (110-830 mg / 100 g).

L'échantillon M4 présente la teneur en protéines la plus élevée qui diffère significativement de celle des autres miels, ceci peut être expliqué par la présence d'une concentration élevée du pollen dans ce miel et à l'origine botanique.

Les miels M1, M3, M7, M8 n'enregistrent pas de différence significative dans leur concentration en protéines ($p < 0,05$). Selon les taux en protéines, les miels analysés sont classés par ordre décroissant: M5 > M2 > M6 > M7 = M1 = M3 = M8 > M4.

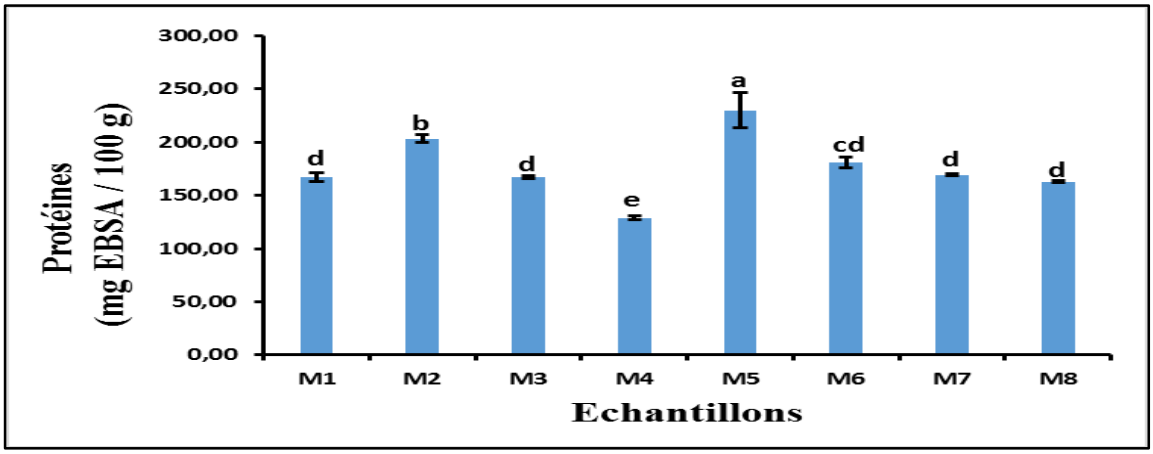


Figure 12: Teneur en protéines des miels.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Les concentrations en protéines des miels varient suivant leurs origines botanique et géographique, les conditions et le temps de leur entreposage, la présence des enzymes ajoutées par des abeilles pendant le processus de mûrissement et aux grains de pollen y présents (**Moniruzzaman *et al.*, 2013**).

III-1-7-Proline

La proline est l'acide aminé le plus abondant dans le miel, qui est produit la plupart du temps à partir des sécrétions salivaires des abeilles, pendant la conversion du nectar et/ou miellat au miel et tire son origine du pollen que l'abeille butine **(Ouchemoukh, 2012).** La teneur en proline donne des informations sur la maturité l'authenticité du miel et peut servir à détecter des falsifications. On considère qu'un miel est arrivé à maturité lorsque sa teneur en proline est supérieure à 180 mg / kg. Des valeurs plus basses indiquent un manque de maturité ou d'adultération du miel **(Bogdanov *et al.*, 1999).**

La concentration en proline dans les différents miels analysés (figure 13) varie de 373,23 ± 51,08 (M4) à 1213,47 ± 115,60 mg / kg (M5) avec une moyenne de 736,71 ± 63,07 mg/kg. Par conséquent, ces valeurs, étant toutes supérieures à 180 mg / kg, indiquent que la totalité des miels étudiés sont mûrs, authentiques et n'ont pas été sujets de falsifications.

L'analyse de la variance montre que les miels M5 et M2 présentent des teneurs en proline les plus élevées (1213,47 et 1101,31 mg / kg, respectivement) qui diffèrent significativement de celles des autres miels. Il n'existe pas de différence significative dans la concentration en proline entre les miels d'Aokas (M6) et de Beni-Maouche (M3).

Selon la figure les résultats obtenus sont classés par ordre décroissant:

M5 > M2 > M6 = M3 > M8 > M1 > M7 > M4.

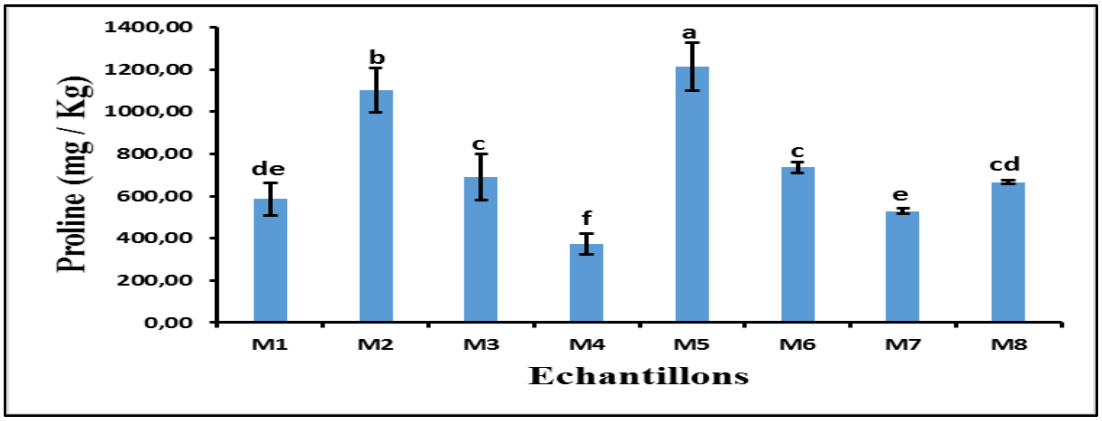


Figure 13: Teneur en proline des échantillons de miels.

Chaque valeur représente la moyenne ± écart type (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Les résultats de cette étude sont en accord avec ceux d'**Ouchemoukh (2012)** sur les miels Algériens (302,33 à 1420,07) et différent à ceux rapportés par **Meda *et al.* (2005)** sur les miels de Burkina-Faso (437,8-2169,4 mg / kg) et **Bentabol Manzanares *et al.* (2011)** sur des miels de miellat Espagnols (664-1689 mg / kg).

Les variations des teneurs en proline peuvent être dues à la source florale visitée par les butineuses et la force de la colonie d'abeilles.

III-1-8- Pouvoir rotatoire

L'activité optique du miel dépend des types et des proportions relatives de glucides. En raison de la fraction de masse élevée en fructose, le miel de nectar tourne l'angle de lumière polarisée vers la gauche (lévogyre), d'une part et d'autre part, le miel de miellat tourne l'angle de lumière polarisée vers la droite (dextrogyre) en raison de la fraction de masse plus élevée d'oligosaccharide. Donc le pouvoir rotatoire est un excellent moyen pour différencier les deux types de miels (**Lazarevic *et al*., 2012**).

Les résultats du pouvoir rotatoire des 8 échantillons des miels analysés varient de -1,37 ± 0,15 (M1) à -8,01 ± 0,02 (M8) avec une moyenne -4,88 ± 0,14. Ces résultats sont similaires à ceux rapporté par **Ouchemoukh (2012)** (-0,8 à -8,04) sur 35 échantillons du miel Algérien.

Tous les miels analysés sont lévogyres et donc tous d'origine de nectar. Le miel de Souk-El-Tnine (M1) est très lévogyre par rapport aux autres miels. Ce résultat est peut-être dû au rapport très élevé fructose/saccharose (tableau VII).

Tableau VII: Pouvoir rotatoire des miels analysés.

Echantillons de miel	Pouvoir rotatoire	Echantillons de miels	Pouvoir rotatoire
M1	-8,01 ± 0,02	**M5**	-2,40 ± 0,10
M2	-7,57 ± 0,21	**M6**	-5,37 ± 0,15
M3	-5,93 ± 0,15	**M7**	-3,63 ± 0,21
M4	-4,77 ± 0,15	**M8**	-1,37 ± 0,15

III-2-Antioxydants et activités antioxydantes

III-2-1-Antioxydants

III-2-1-1- Polyphénols totaux

Les polyphénols sont un groupe important de composés déterminant l'aspect et les propriétés fonctionnelles du miel (**Alvarez-saurez *et al.*, 2010).** La teneur en polyphénols est estimée par la méthode utilisant le réactif de Folin-Ciocalteu. Cette méthode est très sensible mais malheureusement peu spécifique car beaucoup de composés réducteurs non phénoliques peuvent interférer. Cependant, elle reste la méthode la plus utilisée pour déterminer la concentration des polyphénols totaux **(Ouchemoukh, 2012)**.

Les taux des composés phénoliques totaux des différents miels analysés varient de 25,92 ± 3,37 (M7) à 95,45 ± 1,52 mg EAG / 100 g (M1) avec une moyenne de 64,53 ± 1,56 mg d'EAG / 100 g (figure 14). Ces résultats rentrent dans l'intervalle de valeurs rapportés par **Al *et al.* (2009)** sur les miels de Roumanie (2,00-125,00 mg / 100 g). Ils sont supérieurs à ceux obtenus par **Lachman *et al.* (2010)** pour 40 échantillons de miels tchèques (8,36 à 24,25 mg EAG / 100 g).

Ces variations en composés phénoliques s'expliquent par l'origine botanique et/ou géographique du miel **(Ouchemoukh, 2012).**

Les miels de Souk-El-Tenine (M1) et d'El-Kseur (M2) enregistrent les taux les plus élevés en polyphénls totaux qui diffèrent significativement par rapport aux autres miels. Toutefois, les miels d'Aokas (M7) et Souk-El-Tenine (M8) présentent les taux les plus faibles en ces composés.

Par ordre décroissant, les taux en ces composés sont classés comme suit:
M1 > M2 = M5 > M6 > M3 > M4 > M8 = M7 (P < 0, 05).

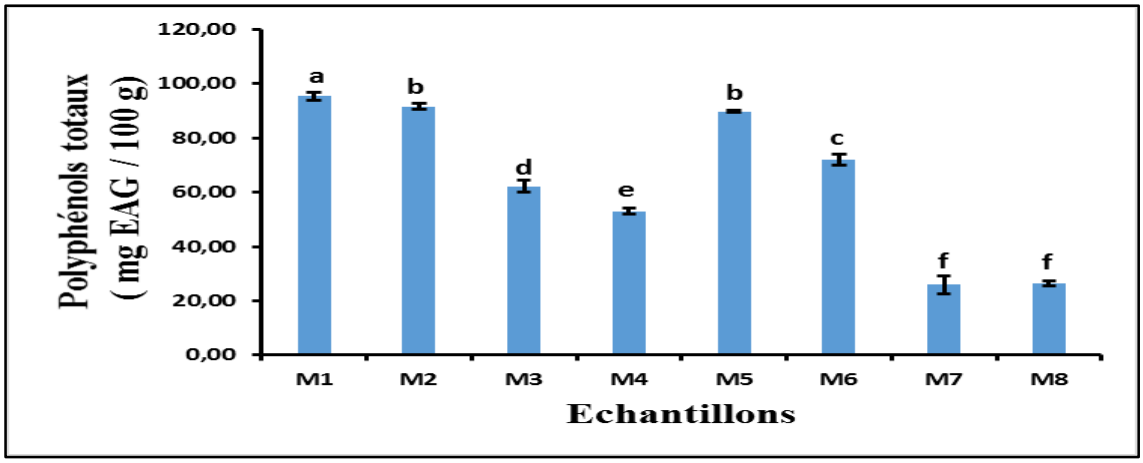


Figure 14: Teneur en phénols totaux des échantillons de miels.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Généralement, la teneur des composés phénoliques dans les miels clairs est inférieure à celle des miels foncés **(Berreta *et al.*, 2005).** En effet, ceci a été constaté dans la présente étude pour les miels (M7) et (M8) qui sont les plus clairs de la couleur jaune, ils contiennent la plus faible concentration en polyphénols et ne présentent aucune différence significative entre eux, tandis que les miels de la couleur marron foncé (M1), marron (M2) et brun (M3, M4, M5, M6) sont riches en composés phénoliques totaux.

La variation de la teneur en composés phénoliques totaux du miel dépend de leur origine géographique et surtout de l'origine florale, le contenu phénolique élevé dans les

plantes qui soit transféré dans le nectar et le pollen qui sont récoltés par les abeilles, l'année de la récolte, l'environnement de la ruche et la température de conservation, qui se traduisent par des différences marquées de leur couleur.

Khalil *et al.* (2012) ont rapporté que les substances phénoliques sont responsables de la coloration du miel; un miel foncé contient une quantité importante en composés phénoliques.

III-2-1-2-Flavonoïdes

Le dosage des flavonoïdes a été réalisé selon la méthode au trichlorure d'aluminium basée sur la formation de complexe jaunâtre suite à la chélation de métaux Al_3. La coloration formée est proportionnelle aux taux des flavonoïdes dans le mélange**.**

Les flavonoïdes sont des composés à faible poids moléculaire responsables de l'arôme et possèdent aussi plusieurs activités biologiques et peuvent être considérés comme des marqueurs de l'origine florale (**Mouniruzzman *et al*., 2014**).

Le taux des flavonoïdes des différents miels analysés est compris entre 1,11 ± 0,43 (M8) et 11,15 ± 0,20 mg EC / 100 g (M1) (figure) avec une moyenne de 7,43 ± 0,52 mg EC/100 g. Ces résultats sont similaires de ceux rapportés par **Ouchemoukh (2012)** sur des miels Algériens (0,30 à 35,61 mg EQ / 100 g) et **Meda *et al*. (2005)** (0,30 à 35,74 mg EQ / 100 g) et différents de ceux rapportés par **Habib *et al.* (2014)** sur des miels orientaux (12,76 ± 0,74 à 109,49 ± 0,99 mg EC / 100 g).

Selon l'analyse de la variance, les miels analysés sont classés par l'ordre décroissant suivant: M1 > M2 > M4 > M6 > M5 = M3 > M7 = M8 ($p < 0,05$) (figure 15).

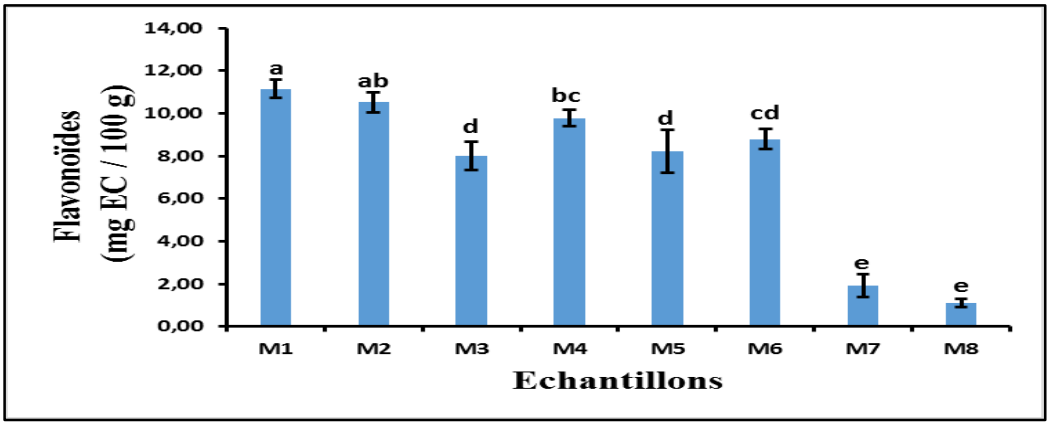


Figure 15: Teneurs en flavonoïdes des miels analysés.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

L'échantillon du miel de Souk-El-Tenine est le plus riche en flavonoïdes, il présente une teneur qui diffère significativement de celle des autres miels (11,15 ± 0,43).

Les échantillons M8 (Souk-El-Tenine) et M7 (Aokas) présentent des teneurs en flavonoïdes les plus faibles (1,11 ± 0,20 et 1,91 ± 0,54 mg EC / 100 g, respectivement) qui n'enregistrent pas des différences significatives entres eux.

Ouchemoukh (2012) a identifié dans les miels Algériens 16 flavonoïdes appartenant à 4 classes différentes: flavone (galangine, apigénine, chrysine et lutéoline), flavonol (kaempferol, quercétine, isorhamnetine, myricétine et kaempferide), flavonone (isosakuranetine, pinobanksine, pinocembrine) et isoflavones (génistéine et daidzéine).

Les flavonoïdes sont reconnus par leurs hautes activités pharmacologiques comme piégeurs de radicaux. L'intérêt récent pour ces substances a été stimulé par les avantages potentiels pour la santé découlant de leurs activités antioxydantes et anti-radicalaires contre, les maladies coronariennes et le cancer **(Saba *et al*., 2011).**

III-2-2-Activités antioxydantes

Le potentiel antioxydant des miels peut être mesuré à travers plusieurs tests.
Cependant, une seule méthode n'est pas recommandée pour l'évaluation de l'activité antioxydante des différents miels à cause de la complexité de leur composition. Par conséquent, la capacité antioxydante des miels naturels devrait être en associant plusieurs tests pour obtenir des résultats probants **(Ouchemoukh, 2012)**. La capacité antioxydante des miels analysées est estimée par quatre méthodes: activités antiradicalaires en utilisant le radical DPPH et l'ABTS$^{\bullet+}$, les pouvoirs réducteur et le FRAP.

III-2-2-1-Activité antiradicalaire par DPPH

Le radical DPPH est l'un des substrats les plus utilisés généralement pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante en raison de sa stabilité en forme radicale et la simplicité de l'analyse (**Zhou *et al*., 2012**).

L'activité antiradicalaire des différents miels étudiés varie de 24,70 ± 11,39 (M8) à 80,42 ± 0,73 % (M1) avec une moyenne de 52,80 ± 3,23 (figure 16). Ces résultats sont différents de ceux rapportés par **Al *et al*. (2009)** sur les miels de Roumanie (35,80 à 64,83 %) et similaire de ceux rapportés par **Ouchemoukh (2012)** sur les miels Algériens (2,97 à 87,68).

L'échantillon de miel (M1) révèle une intéressante activité antioxydante qui diffère significativement en comparaison avec d'autres miels. Ceci confirme la possibilité qu'il contient la plus grande quantité de composés accepteurs de radicaux libres et le plus grand potentiel antioxydant. Par contre, un faible pourcentage d'inhibition caractérise le miel (M8).

L'analyse statistique montre que les miels M2 et M5; M3 et M6; M7 et M8 qui ne présentent pas une différence significative entre eux ($p < 0,05$).

L'activité antiradicalaire des résultats obtenus sont classés comme suit:
M1 > M2 = M5 > M6 = M3 > M4 > M7 = M8 ($p < 0,05$).

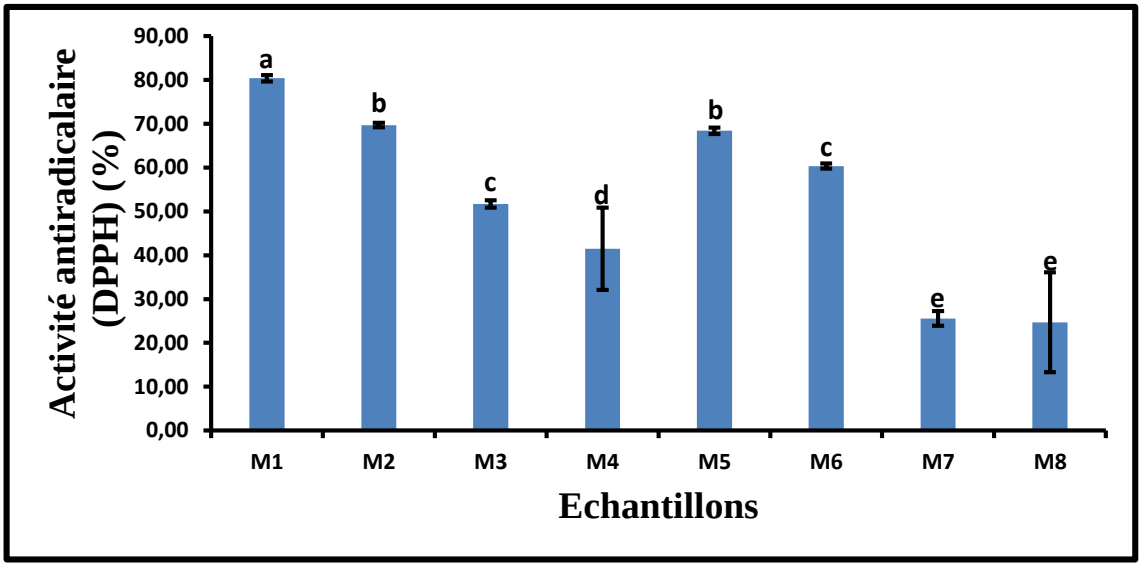


Figure 16: DPPH des échantillons de miels.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

L'activité antioxydante des miels dépend en grande partie de leur composition chimique (telle que les phénols, les flavonoïdes, les enzymes, les acides organiques, les acides aminés, l'acide ascorbique et les caroténoïdes) (**Rodriguez Flores *et al.*, 2015**).

Par ailleurs, la quantité de ces composants varie largement en fonction de l'origine florale et géographique du miel.

Beretta *et al.* (2005) ont constaté que les miels de couleur foncé ont une teneur élevée en composés phénoliques totaux et par conséquent une capacité antioxydante élevée.

III-2-2-2- Activité antiradicalaire par ABTS

L'activité antiradicalaire par l'ABTS est une autre méthode permettant d'évaluer l'activité antioxydante des molécules biologiques. Ce test consiste sur la capacité des substances antioxydantes existantes naturellement dans le miel de piéger le proton de l'$ABTS^{\cdot+}$.

L'activité antiradicalaire des différents échantillons de miels étudiés est comprise entre 16,98 ± 5,84 (M8) et 64,89 ± 0,69 % (M1) (Figure 17) avec une moyenne de 40,82 ± 3,29 %. Ces résultats sont distincts de ceux rapportés par **Habib *et al.* (2014)** (40 à 80 %).

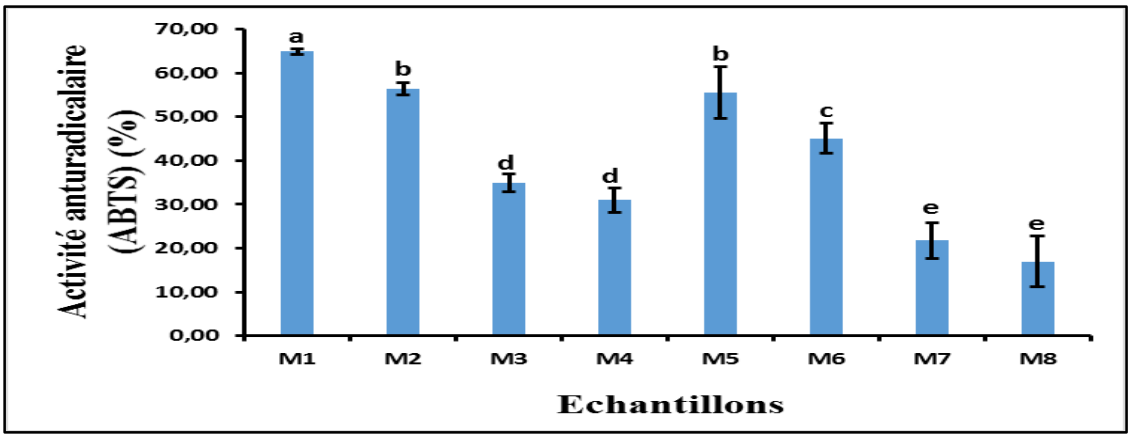


Figure 17: Activité antiradicalaire ABTS des échantillons de miels.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Le pouvoir antioxydant du miel M1 (Souk-El-Tenine) est le plus élevé parmi tous les miels, ceci est probablement dû aux phénols totaux car ce sont les principaux facteurs responsables des activités antioxydantes. Néanmoins, le miel M8 (Souk-El-Tenine) présente statistiquement le plus faible potentiel antioxydant par rapport aux autres échantillons, ceci est peut être dû à leur composition chimique, essentiellement en leur teneur en flavonoïdes, composés phénoliques totaux et en proline.

Les échantillons de miels M2 et M5; M3 et M4; M7 et M8 possèdent une activité antiradicalaire similaire même s'ils sont récoltés dans différentes régions géographiques.

Les propriétés antioxydantes du miel sont d'une part liées aux substances enzymatiques (catalase, glucose oxydase et la peroxydase) et d' autre part, elle est liée aux composés non enzymatiques (acide ascorbique, caroténoïdes, acides aminés, protéines, flavonoïdes et acides phénoliques). La quantité et le type de ces antioxydants dépendent en grande partie de la source florale ou de la variété du miel (**Khalil *et al*., 2012**).

III-2-2-3-FRAP

L'activité antioxydante des échantillons de miels est évaluée aussi par le test de FRAP, un test simple, rapide et reproductible. Cette méthode est basée sur la capacité des antioxydants à réduire le fer ferrique en fer ferreux (Fe^{3+} / Fe^{2+}) (**Moniruzzaman *et al*., 2013**).

Les résultats obtenus illustrés par la figure 18 montrent que la capacité de réduire le fer varie considérablement entre les échantillons analysés et oscille entre 239 ± 18,43 (M8) et 750,58 ± 20,28 mg EAG / 100g (M1) avec une moyenne de 505,23 ± 21,63 mg EAG / 100 g.

Ces résultats sont supérieurs à ceux de **Lachman et *al*. (2010)** sur les miels tchèques (29,5 à 77,6 mg EAA / 100 g).

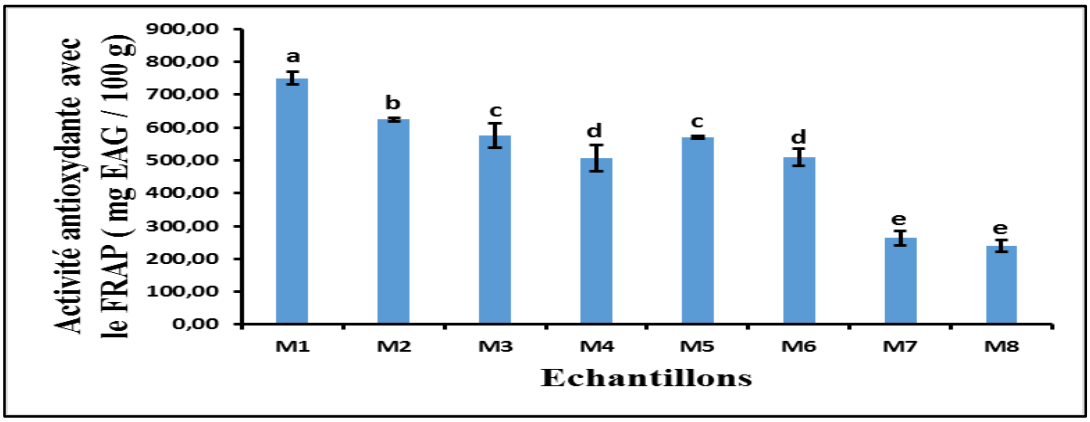


Figure 18: Activité antiradicalaire par FRAP des échantillons de miels analysés.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

L'échantillon M1 a un potentiel antioxydant le plus élevé qui se distingue significativement par rapport à celui des autres miels. Ceci indique leur grande réduction du fer ferrique en fer ferreux et leur puissant potentiel antioxydant. Le miel M8 indique la plus faible activité antioxydante. Par ailleurs, une activité antioxydante similaire est observée avec les échantillons M3 et M5; M4 et M6 malgré leur provenance de différentes régions de la récolte, ceci pourrait être dû à l'origine florale de ces différents miels.

Le potentiel antioxydant élevé des miels de M1, M2, M3, M4, M5, M6 est du probablement à leur teneur élevée en composés phénoliques et en flavonoïdes.

Selon **Balasundram *et al.* (2006)**, le pouvoir antioxydant est influencé par plusieurs facteurs dans la molécule antioxydante. La structure, le nombre de groupement hydroxyles attachés au noyau phénolique et le nombre de noyaux aromatiques jouent un rôle crucial dans l'activité antioxydante.

III-2-2-4-Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur du miel repose sur sa capacité de céder un électron en réduisant ainsi le fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}), permettant ainsi de bien apprécier l'activité antioxydante de l'échantillon testé **(Küçük *et al.*, 2007)**.

D'après les résultats de la présente étude, le pouvoir réducteur des 8 échantillons de miel étudies varie de 13,02 ± 0,52 (M8) à 55,02 ± 0,23 mg EAG / 100 g (M1) avec une moyenne de 33,17 ± 0,57 mg EAG / 100 g (figure 19). L'étude statistique montre des différences significatives ($p < 0,05$) entre les échantillons analysés dans leur capacité réductrice.

La capacité réductrice élevée pour le miel de Souk-El-Tenine (M1) n'est pas due qu'à sa teneur en composés phénoliques totaux et flavonoïdes. Cette activité élevée revient probablement à d'autres molécules non analysées tels que les acides organiques et l'acide ascorbique ce dernier représente un pouvoir réducteur élevé selon **Khalil *et al.* (2012)**.

Les miels de Souk-El-Tenine (M1), El-Kseur (M2) et de Bni-maouche (M3) sont les échantillons réducteurs du fer les plus puissants avec une moyenne de 43,70 mg EAG / 100g, ceci pourrait être dû à leur teneur élevée en composés phénoliques totaux, flavonoïdes et en proline. En revanche elle est faible pour M7 et M8 ayant un faible potentiel réducteur.

Les miels M2 et M5 n'ont révélée aucune différence significative dans leur activité réductrice ($p < 0,05$), ceci pourrait être expliqué par leur teneur semblable en polyphénols et flavonoïdes.

Les résultats de la présente étude montrent que le pouvoir réducteur est proportionnel à la teneur en composés phénoliques des miels étudiés.

Le pouvoir réducteur des différents miels testés sont classés par ordre décroissant comme suit: M1 > M2 = M5 > M6 > M3 > M4 > M7 > M8.

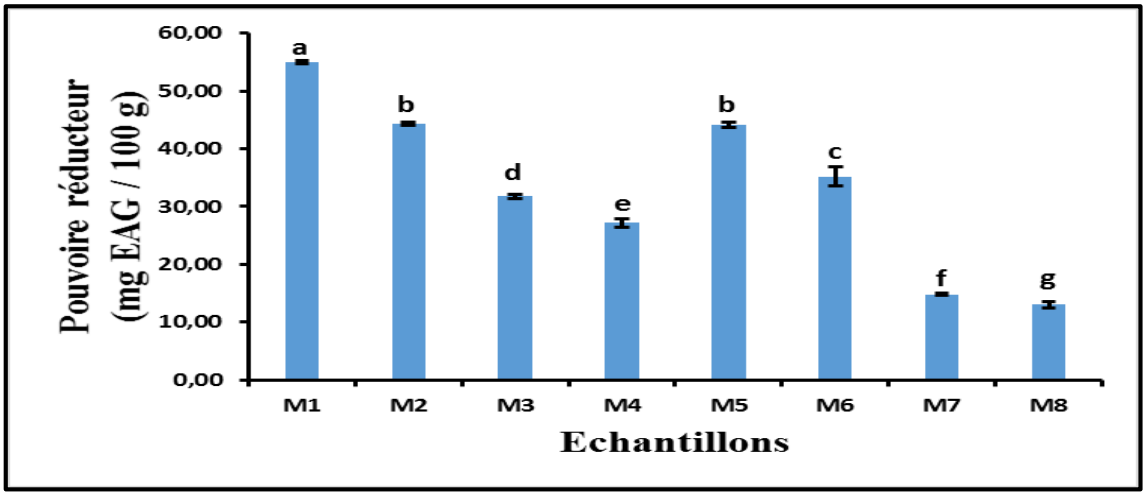


Figure 19: Pouvoir réducteur des miels analysés.

Chaque valeur représente la moyenne ± écartype (n = 3). Les valeurs portant des lettres différentes présentent des différences significatives.

Al-Mamary *et al.* (2002), montre que l'activité antioxydante est variable d'un miel à autre selon la source botanique, la présence de différents composés antioxydants et selon leur teneur en ces composés. Ainsi les composés phénoliques présents dans le miel sont des piégeurs efficaces des radicaux libres.

Selon **Küçük *et al*. (2007)** le pouvoir réducteur du miel est dû à la somme des activités réductrices partielles de ses composés réducteurs.

III-3-Corrélations couleur, antioxydants et activités antioxydantes.

L'analyse statistique des résultats de la présente étude indique l'existence d'une corrélation très hautement significative entre la couleur, les antioxydants et le potentiel antioxydant.

Corrélation très hautement significative entre les teneurs en composés phénoliques totaux et en flavonoïdes (r = 0,87) (figure1, annexe III). Ceci est en accord avec les résultats de **Ouchemoukh (2012)** ; **Escuredo *et al.* (2013)** et **Canadanovic *et al*. (2014)** (r = 0,83 ; 0,63 ; 0,87) respectivement.

En autre la teneur en composés phénoliques totaux signalent des corrélations très hautement significatives (p < 0,001) avec les différentes activités antioxydantes: pouvoir réducteur et les tests DPPH, FRAP et ABTS et dont les coefficients de corrélations sont: r = 0,98; 0,97; 0,92 et 0,96, respectivement (figures 2, 3, 4, 5, respectivement, annexe III). **Ouchemoukh (2012)** et **Mouniruzzman *et al.* (2014)**.

De même que des corrélations observées à p < 0,001 sont signalées entre les flavonoïdes et le pouvoir réducteur (r = 0,86) et les tests avec DPPH (r = 0,82), FRAP (r = 0,93) et ABTS (r = 0,80) (figure 6, 7, 8, 9, respectivement, annexe III). Ceci est en accord avec les résultats d'**Escuredo *et al.* (2013)**.

L'interdépendance étroite entre les phénols totaux et la capacité antioxydante du miel indique qu'elle est due à ces composés qui peuvent agir avec des substances biochimiques réactives. En effet, les échantillons de miels avec des teneurs élevées en ces composés exhibent une capacité antioxydante importante.

Une très forte corrélation (p < 0,001) est établie entre la couleur des différents miels étudiés et les composés phénoliques (r = 0,79), les flavonoides (r = 0,97) (figure 10 et 11, Annexe III), ainsi qu'avec quatre méthodes d'activités antioxydantes : pouvoir réducteur (r = 0,79), DPPH (r = 0,75), FRAP (r = 0,91) et ABTS (r = 0,71) (Figure 12, 13, 14, 15, respectivement, annexe III).

Les résultats obtenus sont en accord à certains travaux des auteurs dont **Serem et Bester (2012)** et **Ouchemoukh (2012)** qui ont rapporté l'existence de corrélation très hautement significative entre la couleur, les polyphénols et les flavonoïdes (r = 0,87; 0,89 et r = 0,74; 0,81, respectivement).

En outre, la présence de valeur très hautement significative (p < 0,001) entre la couleur et le potentiel antioxydant est indiquée par **Canadanovic *et al.* (2014)** (r = 0,87) et **Mouniruzzman *et al.* (2014)** (r = 0,83 et 0,89 pour DPPH et FRAP, respectivement) et

Ouchemoukh (2012) (r = 0,86 et r = 0,60 pour l'activité antiradicalaire et le pouvoir réducteur, respectivement).

De nombreuses études ont montré que l'activité antioxydante est fortement corrélée avec la teneur en composés phénoliques ainsi que l'activité antioxydante des miels foncés est plus élevée que celle des miels clairs **(Al-Mamary *et al.*, 2002)**. Ceci est relativement confirmé par la présente étude. Ainsi, l'échantillon d'Akbou (M7) et de Souk-El-Tenine (M8) de couleur très clair enregistrent des faibles teneurs en composés phénoliques et par conséquent, un potentiel antioxydant minime. D'autre part, les échantillons de miels M1, M2 ont les couleurs foncé révèlent de meilleurs activités antioxydantes et des taux élevés en phénols totaux.

En général, plus un miel est de couleur foncée, plus sa composition chimique est riche et donc des propriétés biologiques importantes.

CONCLUSIONS

ET

PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

La wilaya de Béjaia possède une diversité végétale très importante et des conditions climatiques favorables à la production du miel.

Cette étude est élaborée afin de connaître, la composition chimique, les propriétés physico-chimiques et les activités antioxydantes de 8 échantillons de miels récoltés dans différentes régions de la wilaya de Bejaïa : Souk-El-Tenine (M1 et M8), El-Kseur (M2), Beni-Maouche (M3), Akbou (M4 et M5), et Aokas (M7).

Les résultats physico-chimiques obtenus des miels analysés sont variables :
L'humidité des échantillons de miels analysés fluctue entre 15,28 à 18 %. Le pH est acide, oscille entre 3,47 à 3,89. La conductivité électrique est comprise entre 0,45 à 0,84 mS / cm. Le pouvoir rotatoire a permis de déduire que tous les miels analysés sont lévogyres. La teneur en HMF enregistre des valeurs allant de 2,54 à 28,97 mg / kg. Les teneurs en protéines et en proline varient de 128,79 à 246,07 mg EBSA / 100 g et de 373,23 à 735,68 mg / kg, respectivement. La couleur des miels analysés enregistrent des valeurs allant 0,258 à 0,776.

Les paramètres physico-chimiques sont influencés par de nombreux facteurs : nature des végétaux butinés par les abeilles, la force des colonies d'abeilles, la zone géographique, le climat et les compétences de l'apiculteur.

Les résultats physico-chimiques obtenus ont permis de déduire que tous les miels analysés s'accordent avec les normes établis par le Codex Alimentarius. Chacun des paramètres analysés contribue à une indication précise sur la qualité du miel. Ainsi, ils peuvent être classés en trois groupes ; ceux qui déterminent la maturité (teneur en eau et proline), l'origine florale (conductivité électrique, pH et le pouvoir rotatoire) et la fraîcheur (HMF).

La teneur en antioxydants varie significativement entre les échantillons de miels analysés. La teneur en polyphénoles totaux fluctuent entre 25,92 à 94,92 mg EAG / 100 g; le taux en flavonoïdes oscille de 1,11 à 11,15 mg EC / 100 g. Les miels M1, M2 et M5 les plus riches en ces substances présentent la couleur marron foncé, marron et brun respectivement ; les miels M7, M8 présentant une couleur claire sont les moins riches en antioxydants.

Le potentiel antioxydant des miels analysés est confirmé à travers quatre tests. L'activité antioxydante dépend de la composition des échantillons de miels et diffère d'un échantillon à un autre. Elle enregistre des valeurs de 80,40 à 27,70 % et de 16,98 à 64,89 % pour les activités antiradicalaires à savoir le DPPH et l'ABTS, respectivement ; de 13,02 à

55,02 % et 239 à 750,58 mg EAG / 100 g, pour les pouvoirs réducteur et le test de FRAP respectivement.

La matrice de corrélation a révélé la présence de plusieurs corrélations très hautement significatives sont enregistrées entre les différents paramètres :

- entre la couleur et les antioxydants (r = 0,79 avec les phénols, r = 97 avec les flavonoïdes).
- entre la couleur et les activités antioxydantes (r = 0,71 avec l'ABTS ; r = 0,75 avec le DPPH ; r = 0,91 avec FRAP et r = 0,79 pour les pouvoirs réducteur).
- entre les antioxydants les polyphénols et les flavonoïdes, r = 0,87.
- entre les activités antioxydantes et les polyphénols (r = 0,69 avec l'ABTS r = 0,97avec le DPPH ; r = 0,92 avec FRAP et r = 0,98 pour les pouvoirs réducteur et des bons coefficients de corrélation avec les flavonoïdes, r = 0,80 avec l'ABTS ; r = 0,82 avec le DPPH ; r = 0,93 avec FRAP et r = 0,86 pour les pouvoirs réducteur).

Ceci confirme que la couleur est un paramètre important pour un miel. Plus un miel est de couleur foncée, plus sa composition chimique est riche et meilleur sont ses propriétés biologiques. Ce paramètre manifeste des corrélations très hautement significatives avec les polyphénols et flavonoïdes ainsi qu'avec les activités antioxydantes.

Les résultats de la présente étude méritent d'être complétés, il serait intéressant:

- ✓ Effectué des analyses physico-chimiques sur une large gamme d'échantillon de miel afin de préciser des normes pour les miels spécifiques de Béjaïa et détecter les miels contrefait sur le marché ainsi que d'améliorer la production locale.
- ✓ D'identifier les différents antioxydants par des techniques plus performantes (RMN, HPLC) pour les miels Algérienne.
- ✓ De faire des tests *in vitro* et/ou *in vivo* afin d'étudier les différentes propriétés thérapeutiques (antiviral, anti-inflammatoire, anticancérigènes …).
- ✓ Approfondir l'étude sur la différenciation de la couleur de miel et leur effet thérapeutique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

- **Al, M.L., Daniel, D., Moise, A., Bobis, O., Laslo, L. and Bogdanov S. (2009).** Physico-chemical and bioactive properties of different floral origin honeys from Romania. *Food Chemistry*, 112: 863-867.
- **Al-Mamary, M., Al-Meeri, A. and Al-Habori, M. (2002).** Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutrition Research*, 22: 1041–1047.
- **Alvarez-Suarez, J.M., Tulipani, S., Diaz, D., Estevez, Y., Romandini, S., Giampieri, F., Damiani, E., Astolfi, P., Bompadre, S. and Battino, M. (2010).** Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds. *Food and Chemical Toxicology*, 48: 2490–2499.
- **Amrouche, L. et Kessi, L. (2003).** Etude de la qualité physico-chimique de quelques miels. Mémoire. Ingénieur, U.S.T.H.B, ALGER., p. 49.
- **Assie, B. (2004).** Le miel comme agent cicatrisant. *Thèse de pharmacie*, Faculté de pharmacie de Toulouse III, P. 100.
- **Azeredo, L .D. C., Azeredo, M. A. A., De Souza, S. R. and Dutra, V. M. L. (2003)**. Protection content and physicochemical properties in honey sample of Apis mellifera of different floral origins. *Food Chemistry*, 80: 249-254.

B

- **Balasundram, N., sundram, K., samman, S.** (**2006).** Phenolic compounds in plants and agriindustrial by-products: antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food chemistry*, 99: 191-203.
- **Barboni, T. (2006)**. Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes EGE et de risques d'incendie. *Thèse de doctorat*, Univ. Bretagne, p. 292.
- **Bath, P. K. and Singh, N. (1999).** A comparison between *helianthus annus* and *ecaliptus lanceolatus* honey. *Food Chemistry*, 67: 389-397.
- **Belay, A., Solomon, W.K., Bultossa, G., Adgaba, N. et Melaku S. (2013).** Physicochemical properties of the Harenna forest honey, Bale, Ethiopia. *Food Chemistry*, 141: 3386-3392.
- **Bentabol Manzanares, A., Hernandez Garcia, Z., Rodriguez Galdon, B., Rodriguez Rodriguez, E. and Diaz Romero, C. (2011).** Differenciation of blossom

and honeydew honeys using multivariate analysis on the physicochemical parameters and sugar composition. *Food Chemistry*, 126: 664-672.

- **Beretta, G., Granata, P., Ferrero, M., Orioli, M. and Facino, R.M. (2005).** Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/ fluorimetric assays and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 533:185-191.
- **Bernadette, Roger, D. (1985).** La vie des abeilles. Paris F Nathan, p70.
- **Bettar, I., M. González-Miret, L., Hernanz, D., Marconi, A., Heredia, F. J. and Terrab, A. (2015).** Characterisation of Moroccan Spurge (Euphorbia) honeys by their physicochemical characteristics, mineral contents and color. *Arabian Journal of Chemistry*.
- **Biri, M. (2003).** Le grand livre des abeilles. Cours d'apiculteurs moderne. Edition vecchi S.10e éd.
- **Bogdanov S. (2011).** The honey book. Chapter 5, Honey composition. Bee Product Sience, 1-10.
- **Bogdanov S., Bieri K., Figar M., Figueiredo V., Iff D., Känzig A., Stöchli H. &ZürcherK. (1995)**. Miel : définition et directives pour l'analyse et l'appréciation. *Centre Suisse de Recherche Apicoles*, 1-26.
- **Bogdanov, S. (1997).** Antibacterial substances in honey. *Swiss Bee Research Centre*.
- **Bogdanov, S., Bieri, K., Gremaud, G., Iff D., Kanzig, A., Seiler, K., Stockli, H. et Zurcher, K**. **(2003).** Produits Apicoles. *Miel*, 23: 1-37.
- **Bogdanov, S., Charrère, J.D., Indorf, A., Kilchenmann, V. and Fluri, P. (2002).** Determination of residues honey after treatments with formic and oxalic acid under fieldcondition. *Apidologie*, 33: 399-409.
- **Bogdanov, S., Jurendic, T., Sieber, R. and Gallmann, P. (2008)**. Honey for Nutrition and Health, a Review. *American Journal of the College of Nutrition*, 27: 677-689.
- **Bogdanov, S., Lüllman, C., Martin, P., Von Der Ohe, W., Russmann, H.,Vorwohl, G., Persano-Oddo, L., Sabatini, A. G., Marcazzan, G. L., Piro R. *et al*. (1999).** Honey quality and international regulatory standards : revie w by the internationalhoney commission. *Bee World*, 80 (2): 61- 69.
- **Bogdanov, S., Rouff,K. and Oddo, L.P. (2004).** Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honey: *A review. Apidologie*, 35:4-17.

- **Bonté, F. et Desmoulière, A. (2013).** Le miel : origine et composition. *Actualités pharmaceutiques*, 531: 18-21.
- **Bradford, M. M. (1976).** A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, 72: 248-254.
- **Bruneau, E. (2002)**. Le miel. In « le Traité Rustica de l'Apiculture ». Edition Rustica, 63-354.

C

- **Canadanovic-Brunet, J., GordanaCetkovic, G., Saponjaca, V.T., Stajcic, S., Vulica, J., Djilas, S., Stajner, D. and Popovic, B. (2014).** Evaluation of phenolic content, antioxidant activity and sensory characteristics of Serbian honey-based product. *Industrial Crops and Products*, 62: 1-7.
- **Chauvin, R. (1968).** Action physiologique et thérapeutique des produits de la ruche. In« Traité de biologie de l'abeille ». Editions Masson, p.116-154.
- **Cheynier, V., Comte, G., Davies, K.M., Lattanzion, V. et Martens, S. (2013).** Plant phenolics: Recent advances on their biosynthesis, genetics, and ecophysiology. *PlantPhysiology and Biochemistry*, vol.72, P 1-20.
- **Climent, H. (2006).** " Le Traité Rustica de l'apiculture" ; Editions Rustica / FLER ; Paris : 528.
- **Codex Alimentarius (1981).** Reised codex standard for honey. *Codex stan*, 12: 1 10.
- **Codex Alimentarius Commission. (2001).** Revised codex standard for honey. Revue, 1 2: 1-7.
- **Commission Européenne. (2002).** Directive 2001/110/EC du 20 décembre 2001 relative au miel. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 10: 47-52.

D

- **Deschamps, V. C. (1998)**. Production et commercialisation du miel. *Thèse de doctorat vétérinaire*, Université Paul Sabatier, Toulouse, p.118.
- **Doukani, K., Tabak, S., Derrriche, A. et Hacini, Z. (2014**). Etude physicochimique et phytochimique de quelques types de miels Algériens. *Ecologie-Environnement*, 10: 37-49.

E

- **Escuredo, O., Seijo, M. C., Salvador, J. et González-Martín, M. I. (2013).** Near infrared spectroscopy for prediction of antioxidant compounds in the honey. *Food Chemistry*, 141: 3409 –3414.

F

- **Fang, Y. Z., Yang, S. and Wu, G. (2002)**. Free Radicals, Antioxidants, and Nutrition. *Nutrition*, 18:872-879.
- **Furusawa, M., Tanaka, T., Ito, T., Nishikawa, A., Matsuura, N., Tsuchiya, H., Nagayama, M. and Linuma, M. (2005).** Antioxidant activity of hydroxyl flavonoids. *Journal of Health Science*, 51 (3): 376-378.

G

- **Ghrbi, M. (2011).** Les produits de la ruche : Origines, Fonctions naturelles, CompositionPropriétés thérapeutiques. Apithérapie et perspectives d'emploi en médecine vétérinaire.*Revue bibliographique Thèse de doctorat vétérinaire* d'Université de Lyon I.
- **Gulçin, I., Alici, H. A. and Cesur, M. (2005).** Determination of *in vitro* Antioxidant and Radical Scavenging Activities of Propofol. *Chemical and Pharmaceutical Bulttetin*, 53 (3): 281-285.
- **Gulçin, I., Oktay, M., Kirreçci, E. and Kufrevioglu, O. I. (2003).** Screening of antioxydant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinellaanisum L.*) seed extracts. *Food Chemistry*, 83:371-381.

H

- **Habib, H. M., Al Meqbali, F. T., Kamal, H., Souka, U. D. and Ibrahim, W. H. (2014).** Physicochemical and biochemical properties of honeys from arid regions. Food Chemistry, 153: 35–43.
- **Hermosin, I., Chicon, R. M. and Dolores Cabezudo, M. (2003)**. Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 83: 263-268.
- **Huang, D., Ou, B. and Prior, R.L. (2005).** The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricalural. Food Chemistry*, 53: 1841-1856.
- **Huchet, E., Julie, C. et Laurent, G. (1996).** Les constituants chimiques du Miel. *Science et Medecine*, 4: 1-7.

K

- **Khalil, M. I., Moniruzzaman, M., Boukraâ, L., Benhanifia, M., Islam, M. A., Islam, M. N., Sulaiman, S. A. et Gan, S.H. (2012).** Physicochemical and antioxidant properties of Algerianhoney. *Molecules*, 17 (9): 11199–11215.
- **Küçük, M., Kolayli, S., Karaoglu, S., Baltaci C. and Candan, F. (2007).** Biological activites and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. *Food Chemistry*, 85: 663-640.

L

- **Lachman, J., D. Kilihova, D. Miholova, J. Kosata, D. Titera and K. Kult (2007)**. Analysis of minority honey components: possible use for the evaluation of honey quality. *Food Chemistry*, 101: 973-979.
- **Lachman, J., Orsák, M., Hejtmánková, A. and Kovářová, E. (2010).** Evaluation of antioxidant activity and total phenolics of selected Czech honeys. *LWT - Food Science and Technology*, 43:52–58.
- **Lazarević, K. B., Andrić, F., Trifković, J., Tešić, Ž. and Milojković-Opsenica, D. (2012).** Characterisation of Serbian unifloral honeys according to their physicochemical parameters. Food Chemistry 132: 2060–2064.
- **Lobreau-Callen, D., Marmion, V., Clement, M.C. (1999).** "Les miels. In technique de l'ingénieur", 1-20.
- **Louveau, J., Maurizo, A., Vorwohl, G. (1970).** ″ Les méthodes de la mélisso-palynologie″ ; commission internationale de botanique apicole de l'U.I.S.B, 17.
- **Louveaux, J. (1985)**. Les produits du rucher. In « les abeilles et leur élevage » : 165-199.

M

- **Macheix, J.J., Fleuriet, A et Sarni-Manchado, P. (2006).**Composés phénoliques dans la plante, structure**,** biosynthèse, répartition et rôle. In : Les poly phénols en agroalimentaire. Edition *Technologie et document.* Paris, p. 2-10.
- **Makhloufi, C., Kerkvliet D., Ricciardelli, D'albore G., Choukri, A. and Samar, R. (2010).** Characterization of Algeriean honeys by palynological and physic-chemical methods. *Apidologie*, 41: 509-521.

- **Meda, A. (2005).** Utilisations thérapeutiques des produits de la ruche, étude phytochimique et activités biologiques des miels du Burkina Faso. *Thèse de doctorat*, Université de Ouagadougou, p.139.
- **Meda, A., Lamien, C. E., Romito, M., Millogo J. and Nacoulma, O. G. (2005).** Determination of total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honey, as well as their radical scavenging activity. *Food Chemistry*, 91:571–577.
- **Molyneux, P. (2004).** The use of the free stable radical diphenylpicryl-hydrasyl (DPPH) forestimating antioxidant activity, *Songlakarin. Journal of Science Technoogiel*, 26(2): 211-219.
- **Moniruzzaman, M., An, C.Y., Rao, P.V., Hawlader, M.N., Amirah, S., Bintimohd, A., Sulaiman, S.A. et Gan, S.H. (2014).** Identification of phenolic acids and flavonoids in monofloral honey from Bangladesh by High Performance Liquid Chromatography: Determination of antioxidant capacity. *Hindawi Publishing Corporation*, 1-13.
- **Moniruzzaman, M., Sulaiman, S.A., Khalil, M.I. and Gan, S.H**. **(2013).** Evaluation of physicochemical and antioxidant properties of sourwood and other Malaysian honeys: a comparison with manuka honey. *Chemistry Central Journal*, 7:38.
- **Morales, V., Sanz, M.L., Martin-Alvarez, P.J. and Corzo, N. (2009).** Combined use of HMF and furosine to assess fresh honey quality. *J. Sci. Food Agri*, 89:1332-1338.

N

- **Naithani, V., Nair, S. and Kakkar, P. (2006).** Decline in antioxydant capacity if Indian herbal teas during storage and its relation phenolic content. *Food Research International*, 39: 176-181**.**
- **Nazarian, H., Taghavizad, R. and Majd, A. (2010).** Origin of honey proteins and method forits quality control. *Pakistan Journal of Botany*, 42(5): 3221-3228.
- **Nkhili, EZ. (2009).** Polyphénols de l'Alimentation : Extraction, Interactions avec les ions du Fer et du Cuivre, Oxydation et Pouvoir antioxydant. *Thèse de doctorat*, Univ. Marrakech, p.320.

O

- **Ouchemoukh, S**. **(2012)**. Caractérisation physicochimique, profil polliniques, glucidiques et phénolique et activités antioxydantes de miels Algériens. *Thèse de doctorat*. Université abderrahmane Mira de Béjaia, p.162.

- **Ouchemoukh, S., Louaileche, H. and Schweitzer, P. (2007).** Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Algerian honeys. *Food Control*, 18: 52–58.
- **Ouchemoukh, S., Schweitzer, P., Bey, M. B., Djoudad-Kadji, H. and Louaileche, H. (2010).**HPLC sugar profiles of Algerian honeys. *Food Chemistry*, 121: 561 568.
- **Oudjet, k. (2012).** Le miel, Une Denrée à Promouvoir. *Infos-CACQE*, N°:00: 1-3.

R

- **Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. et Rice-Evans, C. (1999).** Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation de colorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26: 1231–1237.
- **Ribeiro, R. O. R., Mársico, E. T., da Silva Carneiro, C., Guerra Monteiro, M. L., Júnior, C. A. C., Mano, S. et Oliveira de Jesus, E. F.(2014).**Classification of Brazilian honeys by physical and chemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF^{1} H NMR). *LWT - Food Science and Technology*, 55: 90-95.
- **Ribéreau-Gayon, J., Peynaud, E., Sudraud, P.** et **Ribéreau-Gayon, P. (1982).** Composés phénolique. In « traité d'oenologie, science et technique du vin ». *Edition Dunod*, 477-499.
- **Ribéreau-Gayon, P. (1968).** Les composés phénoliques des végétaux. *Edition. Dunod*, 254p.
- **Rice-Evans, C. A., Miller, N. J. and Paganga, G. (1996).** Structure antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology and Medicine*, 20 (7): 933-956.
- **Rodriguez-Flores, M. S. Escuredo, O. et Carmen Seijo, M. (2015).** Assessment of physicochemical and antioxidant characteristics of *Quercus pyrenaica* honey dew honeys. *Food Chemistry*, 166: 101–106.
- **Rossant, A. (2011).** Le miel, un compose complexe aux propriétés surprenante. *Thèse de Doctorat*, Pharmacie. Université de Limoges.

S

- **Saba, Z. H., Yusoff k. M., Makpol, S. and Yusoff, M. A. Y. (2011).** Antioxidant Capacities and Total Phenolic Contents Increase with Gamma Irradiation in Two Types of Malaysian Honey. *Journal molecules*, 16:6378-6395.

- **Serem, J. C. and Bester**, **M. J. (2012).** Physicochemical properties, antioxidant activity and cellular protective effects of honeys from southern Africa. *Food Chemistry*, 133: 1544–1550.
- **Serrano, S., Espejo, R., Villarejo, M. and Jodral, M. L. (2007).** Diastase and invertase activities in Andalusian honeys. *International Journal of Food Science and Technology*, 42, 76-79.

T

- **Terrab, A. Díez, M. J. and Heredia, F. J. N. (2002).** Characterisation of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. *Food Chemistry*, 79:373–379.

W

- **Weston, R. J. (2000).** The contribution of catalase and other natural products to the antibacterial activity of honey. *Food Chemistry*, 71: 235-239.

Z

- **Zhou, J., Li, P., Cheng, N., Gao, H. Wang, B. Wei, Y. et Cao, W**. **(2012).** Protective effects of buckwheat honey on DNA damage induced by hydroxyl radicals. *Food and Chemical Toxicology*, 50: 2766–2773.

ANNEXES

Annexe I: Table de CHATAWAY **(Bogdanov, 1999).**

Teneur en eau (g/100 g)	Indice de réfraction à 20 °C	Teneur en eau (g/100 g)	Indice de réfraction à 20 °C
13.0	1.5044	19.0	1.4890
13.2	1.5038	19.2	1.4885
13.4	1.5033	19.4	1.4880
13.6	1.5028	19.6	1.4875
13.8	1.5023	19.8	1.4870
14.0	1.5018	20.0	1.4865
14.2	1.5012	20.2	1.4860
14.4	1.5007	20.4	1.4855
14.6	1.5002	20.6	1.4850
14.8	1.4997	20.8	1.4845
15.0	1.4992	21.0	1.4840
15.2	1.4987	21.2	1.4835
15.4	1.4982	21.4	1.4830
15.6	1.4976	21.6	1.4825
15.8	1.4971	21.8	1.4820
16.0	1.4966	22.0	1.4815
16.2	1.4961	22.2	1.4810
16.4	1.4956	22.4	1.4805
16.6	1.4951	22.6	1.4800
16.8	1.4946	22.8	1.4795
17.0	1.4940	23.0	1.4790
17.2	1.4935	23.2	1.4785
17.4	1.4930	23.4	1.4780
17.6	1.4925	23.6	1.4775
17.8	1.4920	23.8	1.4770
18.0	1.4915	24.0	1.4765
18.2	1.4910	24.2	1.4760
18.4	1.4905	24.4	1.4755
18.6	1.4900	24.6	1.4750
18.8	1.4895	24.8	1.4745
25.0	1.4740		

Annexe II: Courbes d'étalonnages

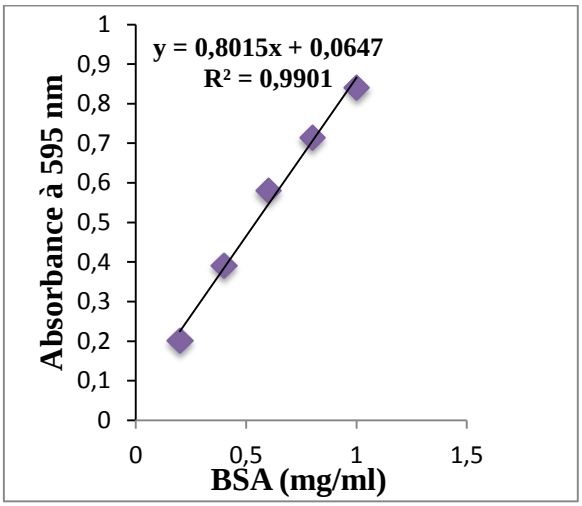


Figure 1: Courbe d'étalonnage des protéines.

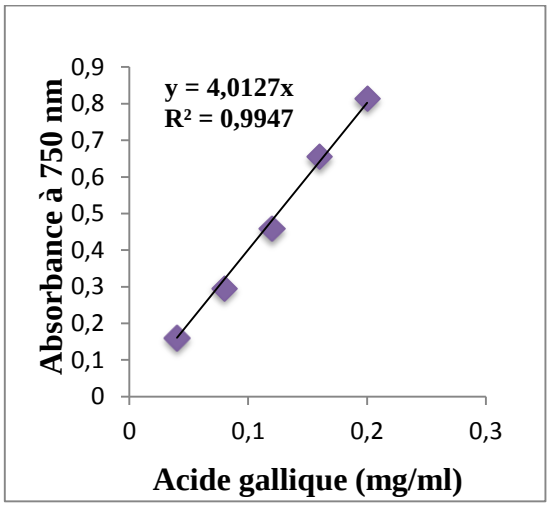


Figure 2: Courbe d'étalonnage des polyphénols.

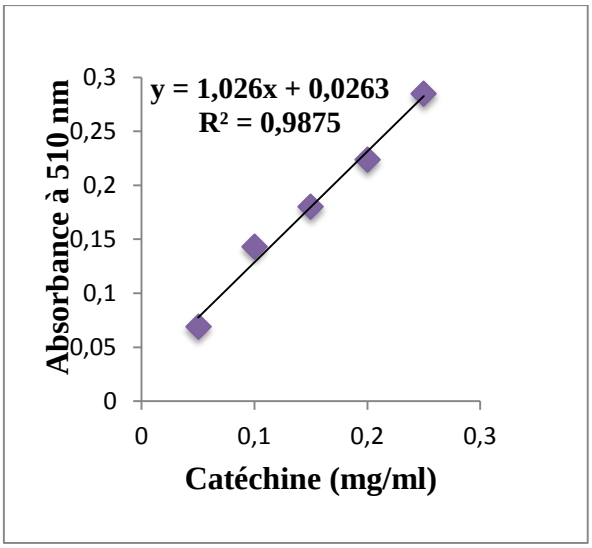


Figure 3: Courbe d'étalonnage des flavonoïdes

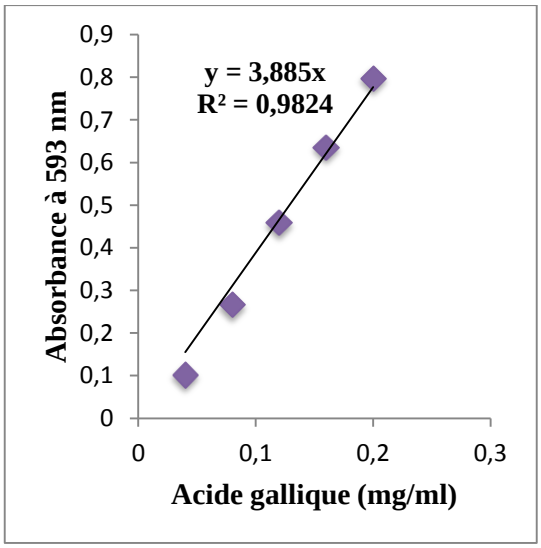


Figure 4: Courbe d'étalonnage de test FRAP

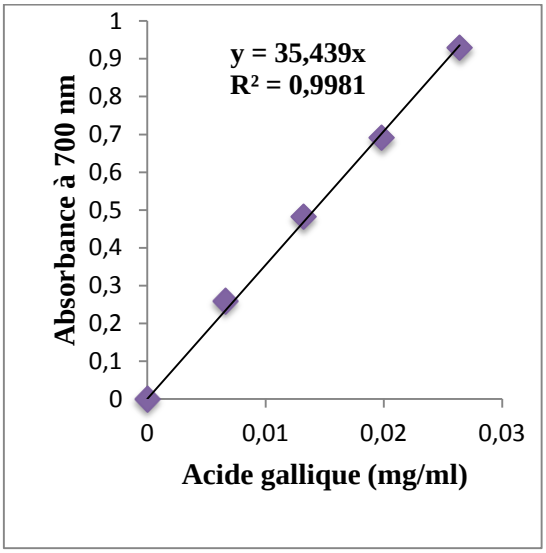


Figure 4: Courbe d'étalonnage du pouvoir réducteur

Annexe III: Courbes des corrélations

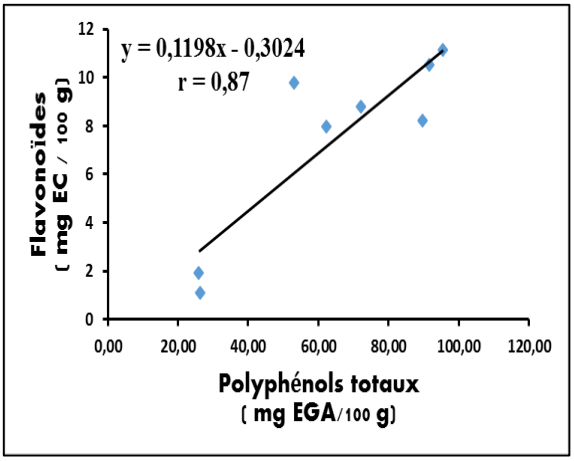


Figure 1: Corrélation polyphénols et flavonoïdes.

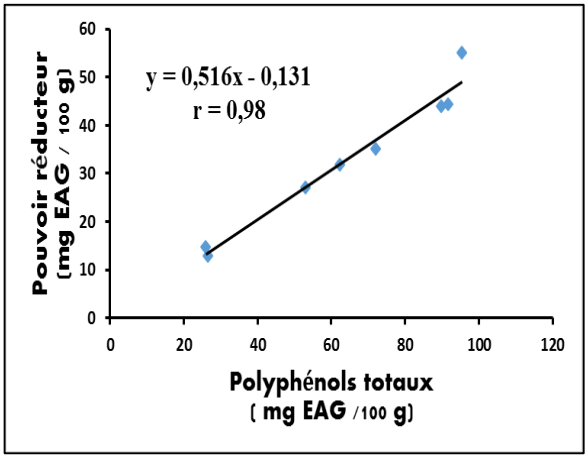


Figure 2: Corrélation polyphénols et pouvoir Réducteur.

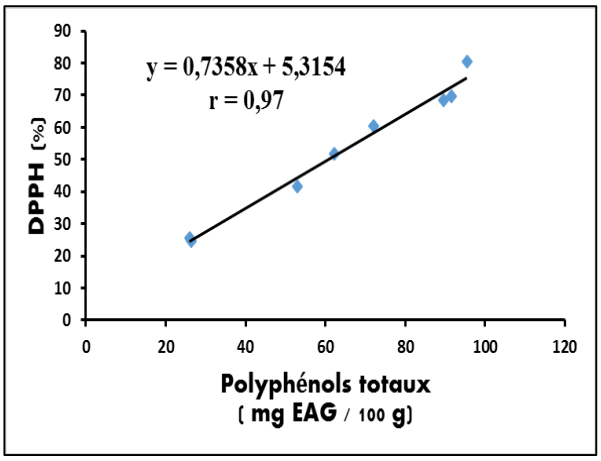


Figure 3: Corrélation polyphénols et DPPH.

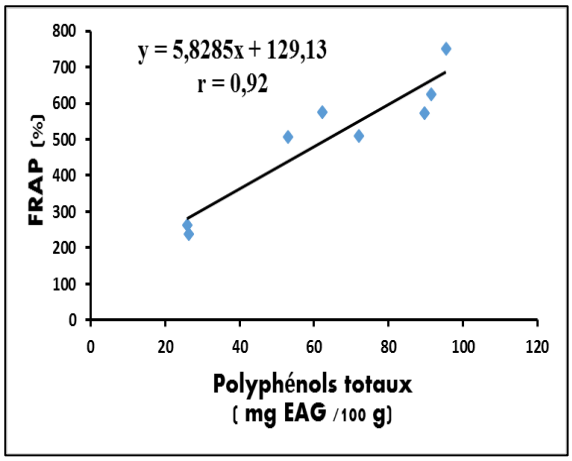


Figure 4: Corrélation polyphénols et FRAP.

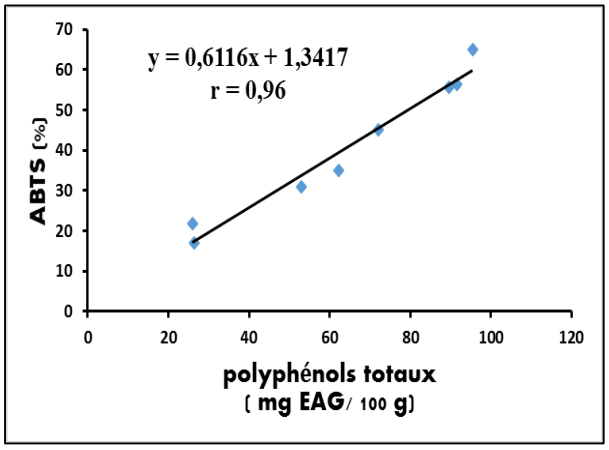


Figure 5: Corrélation polyphénols et ABTS.

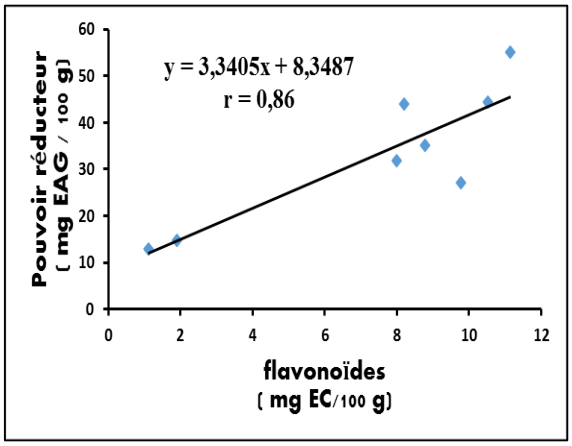


Figure 6: Corrélation flavonoïdes et pouvoir réducteur.

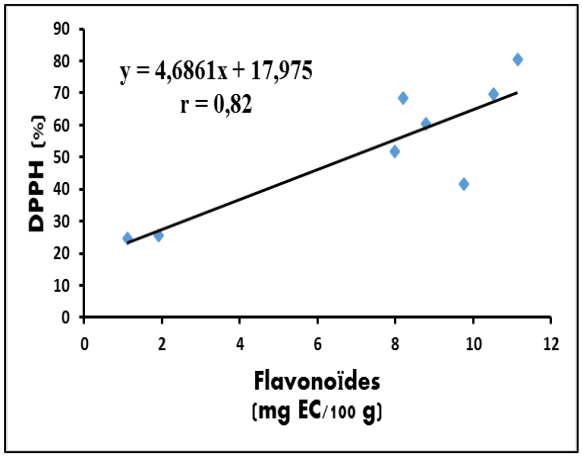


Figure 7: Corrélation flavonoïdes et DPPH.

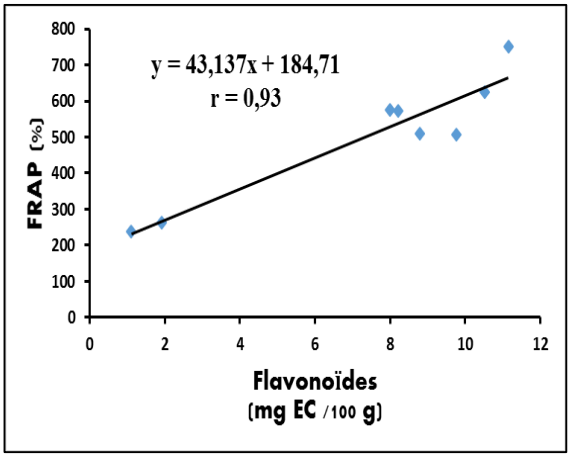


Figure 8: Corrélation flavonoïdes et FRAP.

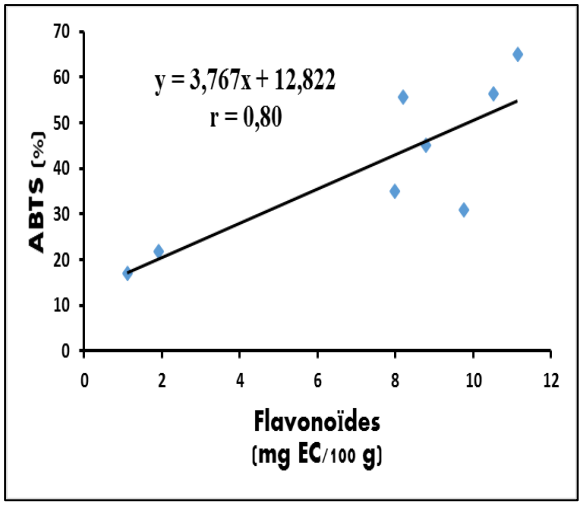


Figure 9: Corrélation flavonoïdes et ABTS

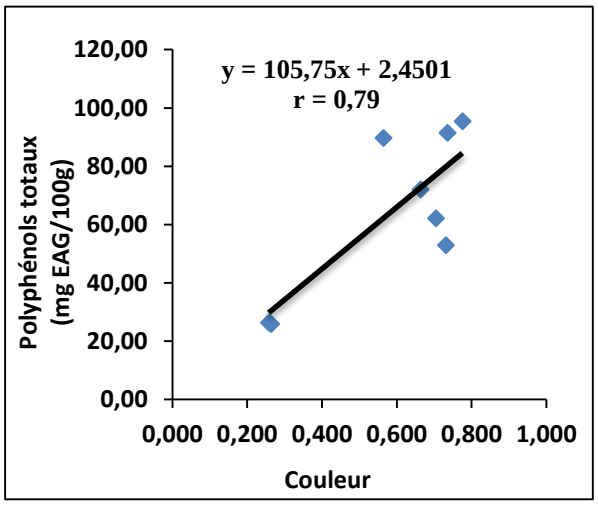


Figure 10: Corrélation couleur et polyphénols

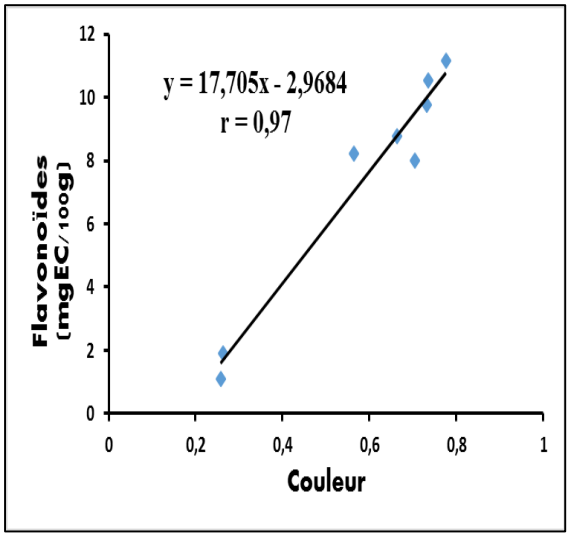


Figure 11: Corrélation couleur et flavonoïdes.

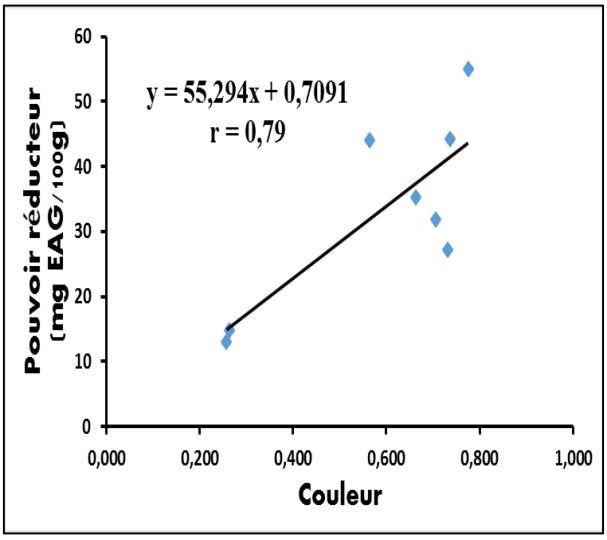


Figure12: Corrélation couleur et pouvoir réducteur.

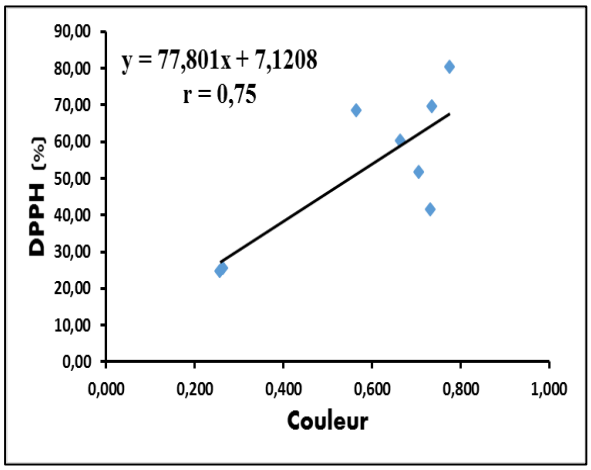


Figure 13 : Corrélation couleur et DPPH.

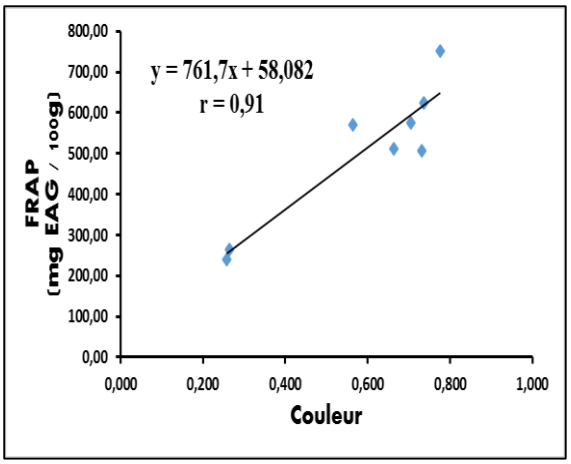


Figure 14 : Corrélation couleur et FRAP.

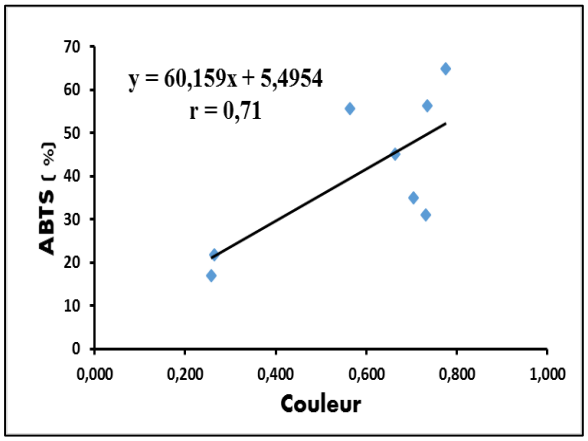


Figure15 : Corrélation couleur et ABTS.

Annexe IV: Matrices de corrélation.

Corrélations (new.sta)

Suite...

Corrélations significatives marquées à p < ,05000
N=24 (Suppression des observ. à VM)

Variable	COUL	HUM	PH	COND	HMF	PRO	P_ROT	PROTE	COM_PHE	FLAV	DPPH	ABTS	FRAP	P_RED
COUL	1,00	-,59	,59	,68	-,34	,11	-,01	,00	,79	,97	,75	,71	,91	,79
HUM	-,59	1,00	-,39	-,17	,34	,37	-,08	,41	-,33	-,59	-,33	-,36	-,45	-,39
PH	,59	-,39	1,00	,72	-,41	,32	-,20	,26	,62	,59	,59	,54	,54	,56
COND	,68	-,17	,72	1,00	-,09	,73	,03	,65	,85	,73	,78	,76	,69	,74
HMF	-,34	,34	-,41	-,09	1,00	,22	,03	,31	-,09	-,22	-,10	-,07	-,26	-,12
PRO	,11	,37	,32	,73	,22	1,00	,05	,93	,57	,21	,51	,53	,29	,45
P_ROT	-,01	-,08	-,20	,03	,03	,05	1,00	,07	-,01	-,07	,11	,04	,04	,03
PROTE	,00	,41	,26	,65	,31	,93	,07	1,00	,53	,11	,50	,54	,24	,44
COM_PHE	,79	-,33	,62	,85	-,09	,57	-,01	,53	1,00	,87	,97	,96	,92	,98
FLAV	,97	-,59	,59	,73	-,22	,21	-,07	,11	,87	1,00	,82	,80	,93	,86
DPPH	,75	-,33	,59	,78	-,10	,51	,11	,50	,97	,82	1,00	,95	,91	,97
ABTS	,71	-,36	,54	,76	-,07	,53	,04	,54	,96	,80	,95	1,00	,89	,97
FRAP	,91	-,45	,54	,69	-,26	,29	,04	,24	,92	,93	,91	,89	1,00	,95
P_RED	,79	-,39	,56	,74	-,12	,45	,03	,44	,98	,86	,97	,97	,95	1,00

Figure 01: Corrélations significatives marquées à p < 0,05.

Corrélations (new.sta)

Suite...

Corrélations significatives marquées à p < ,01
N=24 (Suppression des observ. à VM)

Variable	COUL	HUM	PH	COND	HMF	PRO	P_ROT	PROTE	COM_PHE	FLAV	DPPH	ABTS	FRAP	P_RED
COUL	1,00	-,59	,59	,68	-,34	,11	-,01	,00	,79	,97	,75	,71	,91	,79
HUM	-,59	1,00	-,39	-,17	,34	,37	-,08	,41	-,33	-,59	-,33	-,36	-,45	-,39
PH	,59	-,39	1,00	,72	-,41	,32	-,20	,26	,62	,59	,59	,54	,54	,56
COND	,68	-,17	,72	1,00	-,09	,73	,03	,65	,85	,73	,78	,76	,69	,74
HMF	-,34	,34	-,41	-,09	1,00	,22	,03	,31	-,09	-,22	-,10	-,07	-,26	-,12
PRO	,11	,37	,32	,73	,22	1,00	,05	,93	,57	,21	,51	,53	,29	,45
P_ROT	-,01	-,08	-,20	,03	,03	,05	1,00	,07	-,01	-,07	,11	,04	,04	,03
PROTE	,00	,41	,26	,65	,31	,93	,07	1,00	,53	,11	,50	,54	,24	,44
COM_PHE	,79	-,33	,62	,85	-,09	,57	-,01	,53	1,00	,87	,97	,96	,92	,98
FLAV	,97	-,59	,59	,73	-,22	,21	-,07	,11	,87	1,00	,82	,80	,93	,86
DPPH	,75	-,33	,59	,78	-,10	,51	,11	,50	,97	,82	1,00	,95	,91	,97
ABTS	,71	-,36	,54	,76	-,07	,53	,04	,54	,96	,80	,95	1,00	,89	,97
FRAP	,91	-,45	,54	,69	-,26	,29	,04	,24	,92	,93	,91	,89	1,00	,95
P_RED	,79	-,39	,56	,74	-,12	,45	,03	,44	,98	,86	,97	,97	,95	1,00

Figure 02: Corrélations significatives marquées à p < 0,01.

Corrélations (new.sta)

Suite...

Corrélations significatives marquées à p < ,001
N=24 (Suppression des observ. à VM)

Variable	COUL	HUM	PH	COND	HMF	PRO	P_ROT	PROTE	COM_PHE	FLAV	DPPH	ABTS	FRAP	P_RED
COUL	1,00	-,59	,59	,68	-,34	,11	-,01	,00	,79	,97	,75	,71	,91	,79
HUM	-,59	1,00	-,39	-,17	,34	,37	-,08	,41	-,33	-,59	-,33	-,36	-,45	-,39
PH	,59	-,39	1,00	,72	-,41	,32	-,20	,26	,62	,59	,59	,54	,54	,56
COND	,68	-,17	,72	1,00	-,09	,73	,03	,65	,85	,73	,78	,76	,69	,74
HMF	-,34	,34	-,41	-,09	1,00	,22	,03	,31	-,09	-,22	-,10	-,07	-,26	-,12
PRO	,11	,37	,32	,73	,22	1,00	,05	,93	,57	,21	,51	,53	,29	,45
P_ROT	-,01	-,08	-,20	,03	,03	,05	1,00	,07	-,01	-,07	,11	,04	,04	,03
PROTE	,00	,41	,26	,65	,31	,93	,07	1,00	,53	,11	,50	,54	,24	,44
COM_PHE	,79	-,33	,62	,85	-,09	,57	-,01	,53	1,00	,87	,97	,96	,92	,98
FLAV	,97	-,59	,59	,73	-,22	,21	-,07	,11	,87	1,00	,82	,80	,93	,86
DPPH	,75	-,33	,59	,78	-,10	,51	,11	,50	,97	,82	1,00	,95	,91	,97
ABTS	,71	-,36	,54	,76	-,07	,53	,04	,54	,96	,80	,95	1,00	,89	,97
FRAP	,91	-,45	,54	,69	-,26	,29	,04	,24	,92	,93	,91	,89	1,00	,95
P_RED	,79	-,39	,56	,74	-,12	,45	,03	,44	,98	,86	,97	,97	,95	1,00

Figure 03: Corrélations significatives marquées à p < 0,001.

Résumé:

L'objectif principal de cette étude consiste à la détermination des caractéristiques physico-chimiques (humidité, pH, couleur, conductivité électrique, HMF, protéines, proline et pouvoir rotatoire), des taux en antioxydants (polyphénols totaux, flavonoïdes), des activités antioxydantes (DPPH, l'ABTS, FRAP et Pouvoir réducteur), la corrélation entre couleur et taux polyphénols de 8 échantillons de miel récoltés de déférentes régions de la Wilaya de Béjaïa. Les résultats physico-chimiques obtenus montrent que ces miels diffèrent selon l'origine florale et/ou géographique, la force des colonies d'abeilles, la compétence de l'apiculteur et le climat. Tous les miels analysés sont conformes à la législation. Le taux d'humidité est inférieur à 18%. Le pH moyen est de 3,67, la conductivité électrique moyenne est de 0,65 mS/cm. La teneur moyenne en protéines, en proline et en HMF est de 176,08 mg EBSA/100 g, 736,71 mg/kg et 12,03 mg/kg, respectivement. Tous les miels analysés sont lévogyres. Le taux en polyphénols allant de 25,92 à 95,45mg EAG/100 g. Pour les flavonoïdes, leurs taux se situent entre 1,11 à 11,15 mg EC/100 g. L'étude de la capacité antioxydante par 04 méthodes différentes (le pouvoir réducteur, le test de FRAP et les activités antiradicalaires contre le DPPH et l'ABTS) révèlent que les miels analysés possèdent des activités antioxydantes qui diffèrent d'un miel à un autre. Des corrélations très hautement significatives sont obtenues entre la couleur, les antioxydants et les activités antioxydantes des miels analysés, plus un miel est de couleur foncée, plus sa composition est riche en polyphénols.

Mots clés: Miel, Propriétés physico-chimiques, Composés phénoliques, couleur, Activité antioxydantes.

Summary:

The main aim of this study consists to the determination of the physicochemical characteristic (moisture, pH, color, electric conductivity, HMF, proteins, content of proline and rotational power), the rates of antioxydants (total polyphenols, flavonoïdes), the antioxydant activities (DPPH, the ABTS, FRAP and reduction power) and the correlation between color and rates polyphenols of 8 samples of honey collected of deferent areas of Bejaïa. The physicochemical results obtained show that these honeys differ according to the floral and/or geographical origin, the power of the bees colonies, the competence of the bee-keeper and the climate. All analyzed honeys are in conformity with the legislation. The water content is lower than 18 %. The average pH is of 3, 67, average electric conductivity is 0, 65 mS / cm. The average content of proteins, proline and HMF is of 176, 08 mg EBSA / 100 g, 736, 71 mg / kg and 12, 03 mg / kg, respectively. All analyzed honeys are levogyrous. The polyphenol rate going from 25, 92 to 95, 45 mg EAG / 100 g. For the flavonoïdes, their rates account between 1, 11 for 11, 15 mg EC / 100 g. The study of the antioxydant capacity by 04 different methods (reduction power, the test of FRAP and the antiradicalaires activities against the DPPH and the ABTS) reveal that analyzed honeys have antioxydant activities which differ from a honey to another. Very highly significant correlations are obtained between color, antioxydants and antioxydant activities of analyzed honeys, more honey is dark in color, more it is rich in polyphenols.

Key words: Honey, Properties physicochemical, phenolic Compounds, color, antioxydants Activitys

ملخص:

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية (الرطوبة، درجة الحموضة، اللون، قدرة نقل الكهرباء، HMF، البروتينات، البرولين و الدوران الضوئي)، و المستويات المضادة للأكسدة (مجموع البوليفينول، الفلافونويد)، بالإضافة إلى النشاط المضاد للأكسدة (FRAP، ABTS، DPPH و القدرة الإرجاعية) و العلاقة بين اللون و مجموع البوليفينول ل 8 عيّنات من العسل التي تم إنتقائها من مختلف مناطق ولاية بجاية.
النّتائج الفيزيوكيميائية المحصّل عليها أظهرت أنّ عيّنات العسل تختلف حسب المصدر النّباتي و/أو الجغرافي، حسب قوة مملكة النّحل، قدرات النّحل و الطقس. كل النّتائج المحصّل عليها مطابقة للمقاييس الدّولية. نسبة الرّطوبة أقل من 18%، معدّل الحموضة 3,67، معدّل نقل الكهرباء هو 0,65 mS/cm، معدّل البروتينات، البرولين وال HMF هي 176,08 مغ E BSA / 100غ، 736,71 مغ / كغ و 12,03 مغ / كغ على التوالي. كل العسل الذي تم تحليله هو أيسري التدوير.
نسبة محتويات البوليفينول تتراوح ما بين 25,92 إلى 95,45 مغ E AG / 100غ و مركبات الفلافونويد محصورة ما بين 1,11 إلى 11,15 مغ EQ / 100غ. دراسة القدرة المضادة للأكسدة عبر 4 طرق مختلفة (القدرة الإرجاعية،FRAP و الأنشطة المضادة للجذور عن طريق DPPH وABTS) بينت أن العسل الذي تم تحليله يملك نشاط مضاد للأكسدة يختلف من نوع العسل لِآخر. لقد تم الحصول على إرتباط كبير بين اللون و مضادات الأكسدة و النشاط المضاد للأكسدة للعسل الذي تم تحليله، كلما يكون العسل بلون داكن، كلما تكون تركيبته غنية بمادة البوليفينول.

كلمات المفتاح : العسل، الخصائص الفيزيوكيميائية، المركبات الفينولية، اللون، النشاط المضاد للأكسدة.