

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de Technologie

THÈSE DE DOCTORAT D/LMD

Spécialité : Analyse et Contrôle

NOM Prénom

BENMEBAREK Ahmed Abdelmoutaleb

THEME

Etude de propriétés physico-chimiques des extraits de miels et de propolis de la région du nord d'Algérie

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

M. BENALIA Mokhtar	Professeur	Univ. Laghouat	Président
M. GHERIB Abdelaziz	Professeur	Univ. Laghouat	Directeur de thèse
M. FODILI Mokhtar	Professeur	Univ. Djelfa	Examineur
M. DJEDID Mebrouk	MCA	Univ. Laghouat	Examineur
M. LAIDANI Ykhlef	MCA	Univ. Chlef	Examineur
M. BAKCHICHE Boulanouar	MCA	Univ. Laghouat	Invité

Année Universitaire : 2018 – 2019

الإهداء

إلى أبي الغالي محمد بن مبارك رحمه الله وأسكنه فسيح جنانه
إلى أمي العزيزة أطال الله في عمرها و أعانني على طاعتها
إلى اخوتي حاتم، خليل، حمزة، عبد الرزاق و محب الدين الأعزاء على
قلبي

إلى الحاج بوشارب و منير هباطي

إلى كل الأحباب و الأصدقاء

REMERCIEMENT

Toujours une étape difficile d'écrire des remerciements car il est sûr que ce seront les seules pages lues intégralement par toutes les personnes ayant le manuscrit en main.

Au terme de ce travail, je tiens tout d'abord à remercier particulièrement et profondément mon directeur de thèse le professeur **GHERIB Abdelaziz**, qui a assuré la direction de ce travail. Je lui suis reconnaissant pour son aide, son accessibilité, sa disponibilité et pour tout le temps qu'il a consacré à ma thèse.

Je remercie Monsieur **BEN ALIA Mokhtar** Professeur à l'université de Laghouat, pour l'honneur et le plaisir qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de ma thèse.

Merci aux membres du jury, les professeurs **Mr. M. DJEDID**, à **Mr. M. FODILI** et à **Mr. Y. LAIDANI**, d'avoir accepté de juger mon travail. Je suis convaincue que votre savoir me permettra d'avancer encore plus loin dans ce sujet qui m'a passionné pendant plus de huit ans.

Je tiens à remercier vivement **Dr. BAKCHICHE Boulanouar** de m'apporter toute l'aide et l'information dont j'avais besoin.

Je voudrais remercier tous les membres du laboratoire d'ingénierie des procédés (LGP) où j'ai eu le grand honneur de travailler avec eux.

J'exprime ma profonde reconnaissance au mon amie **HABATI Mounir** de m'apporter toute l'aide et leur soutien et leur présence dans les moments les plus pénibles.

Je remercie également **Mme M. GUEDOUDA**, responsable de laboratoire du département de Génie des procédés, ainsi qu'à tous les membres de son équipe.

Merci à tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont aidé pendant mon travail de thèse. Certaines par leurs conseils et leurs connaissances scientifiques, d'autres par leur soutien et leurs présences dans les moments les plus pénibles.

BENMEBAREK Ahmed Abdelmoutaleb

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	1
LISTE DES FIGURES	11
LISTE DES TABLEAUX	14
LISTE D'ABRÉVIATIONS	15
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	16
Résumé	18
INTRODUCTION GÉNÉRALE	21
PREMIÈRE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	23
Chapitre I : L'apiculture et les produits de la ruche	24
1. L'apiculture	25
1.1. Définition	25
1.2. L'apiculture dans le Monde	25
1.3. L'apiculture en Algérie	25
2. Les produits de la ruche.....	26
2.1. Le pollen	26
2.2. La cire.....	27
2.3. La gelée royale	28
2.4. Le venin	28
Chapitre II : Le miel	30
1. Introduction	31
2. L'utilisation du miel au fil des siècles	31

3. Définition du miel	35
4. Classification des miels.....	35
4.1. Miel de nectar de fleurs.....	35
4.1.1. Composition du nectar	36
4.1.2. Différents types du miel de nectar de fleurs.....	36
4.1.2.1. Miels mono floraux	36
4.1.2.2. Miels multi floraux.....	37
4.2. Miel du miellat	37
4.2.1. Composition du miellat.....	37
5. Classification du miel selon le mode de récolte.....	38
5.1. Miel en rayon.....	38
5.2. Miel vierge (miel d'égouttage).....	38
5.3. Miel coulé.....	38
5.4. Miel pressé	38
5.5. Miel jeune (non mur)	39
6. Production et récolte du miel.....	39
6.1. Production du miel par les abeilles	39
6.1.1. Transformation chimique (l'emmagasiner).....	39
6.1.2. Transformation physique (Maturation).....	39
6.2. Récolte du miel par l'apiculteur	40
6.3. Pasteurisation.....	40
6.4. Emballage et étiquetage	41
6.5. Conditionnement et stockage.....	41
7. La composition chimique du miel.....	42
7.1. Eau	43
7.2. Les sucres	44
7.3. Hydroxyméthylefurfural (HMF).....	44
7.4. Acides organiques.....	44
7.5. La matière azotée.....	45
7.6. Les minéraux et les oligoéléments	45

7.7. Les composés phénoliques	46
7.8. Substances diverses	46
8. Propriétés physico-chimiques	46
8.1. La densité	46
8.2. La teneur en eau.....	47
8.3. La conductivité électrique	47
8.4. pH	47
8.5. La teneur en cendres	48
8.6. L'acidité	48
8.7. Coloration.....	48
9. Qualité du miel et normes internationales	49
9.1. Qualité du miel.....	49
9.2. Facteurs essentiels de qualité.....	49
9.3. Les normes internationales relatives aux miels	49
9.4. Projets du Codex Alimentarius et de l'UE relatifs aux normes pour le miel	49
10. Les propriétés nutritionnelles et les vertus thérapeutiques du miel	51
10.1. Propriétés nutritionnelles	51
10.2. Les vertus thérapeutiques.....	52
10.2.1. Les propriétés antibactériennes et antifongiques.....	52
10.2.2. Propriétés anti-diarrhéiques.....	52
10.2.3. Propriétés expectorantes et anti-toux.....	52
10.2.4. Propriétés anti-cicatrisantes et anti-inflammatoires.....	52

Chapitre III : La Propolis **53**

1. Introduction	54
2. L'histoire de la propolis	54
3. Définition de la propolis	55
4. Provenance de la propolis	56
4.1. Théorie de l'origine interne	56

4.2.	Théorie de l'origine mixte.....	56
4.3.	L'origine botanique de la propolis.....	56
5.	la récolte de la propolis	57
5.1.	La récolte de la propolis par les abeilles	57
5.2.	La récolte de la propolis par l'Homme	57
6.	Conservation de la propolis.....	58
7.	La composition chimique de la propolis.....	59
7.1.	Les glucides.....	60
7.2.	Les protides	60
7.3.	Les lipides	60
7.4.	Les minéraux.....	60
7.5.	Les vitamines.....	60
7.6.	Les pigments.....	60
7.7.	Les substances à l'origine des émissions odorantes.....	61
7.8.	Les acides	61
7.9.	Substances diverses	61
8.	Caractéristiques physico-chimiques de la propolis.....	61
8.1.	Consistance.....	61
8.2.	Densité	61
8.3.	Saveur	62
8.4.	Odeur.....	62
8.5.	Couleur.....	62
8.6.	Solubilité	62
8.7.	Point de fusion.....	62
9.	Utilisation de la propolis	62
9.1.	Utilisation de la propolis par les abeilles	62
9.2.	Utilisation de la propolis par l'homme	63
9.2.1.	Cosmétique.....	63
9.2.2.	Médecine	63
9.2.3.	Technologie alimentaire	64

Chapitre IV : Les radicaux libres et les antioxydants

65

1. Introduction	66
2. Les radicaux libres	66
3. Les sources des radicaux libres.....	66
4. Les dommages liés aux radicaux libres.....	67
5. Le stress oxydatif.....	67
6. Les conséquences du stress oxydatif.....	67
7. Les antioxydants du miel et propolis	67
7.1. Les composés phénoliques.....	68
7.2. Les flavonoïdes.....	69
7.3. Les caroténoïdes	70
7.4. L'acide ascorbique.....	70
7.5. Les oligoéléments	70
8. Les activités biologiques des antioxydants	70
9. Les intérêts thérapeutiques des polyphénols	71
10. L'évaluation de l'activité antioxydante	71

Chapitre V : La contamination des quelques produits de la ruche par les métaux lourds

75

1. Introduction	77
2. Les métaux lourds	77
2.1. Définition	77
2.2. Classification	77
2.2.1. Les éléments traces essentiels	77
2.2.2. Les éléments traces non essentiels	77
3. Usage des métaux lourds	77
4. Impacte des métaux lourds sur l'environnement.....	78
4.1. Contamination des sols	78
4.2. Contamination de l'air	78

4.3. Contamination de l'eau.....	78
5. Sources et origines de contamination des abeilles et des produits apicoles	78
5.1. Contamination provenant de l'environnement	78
5.2. Contamination par les pesticides (agriculture)	79
5.3. Contamination médicamenteuse.....	79

DEUXIÈME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE **80**

Chapitre VI : Matériels et méthodes **81**

1. Présentation de différents échantillons	82
2. Analyses physicochimiques du miel et propolis.....	83
2.1. Mesure de l'humidité (la teneur en eau)	83
2.2. Mesure de la matière sèche (solide totaux).....	83
2.3. Mesure du taux des sucres (Degré Brix).....	83
2.4. Mesure de la densité	84
2.5. Mesure de la conductibilité électrique	84
2.6. Mesure de la teneur en cendres	84
2.7. Mesure du pH	85
2.8. Détermination de l'acidité libre, des lactones et de l'acidité totale.....	85
2.9. Détermination de la couleur (indice de Pfund)	85
2.10. Dosage des protéines	86
3. Teneurs en antioxydants et activités antioxydantes du miel et propolis	87
3.1. Extraction et dosage des antioxydants	87
3.1.1. Extraction	87
3.1.1.1. Le miel.....	87
3.1.1.2. La propolis	87
3.1.2. Dosage des polyphénols totaux.....	88
3.1.3. Dosage des flavonoïdes	88
3.2. Détermination des activités antioxydantes du miel et propolis	89

3.2.1. Activité antiradicalaire	89
3.2.1.1. Test d'activité antiradicalaire (DPPH)	89
3.2.1.2. Test d'activité antiradicalaire (ABTS)	91
3.2.2. Pouvoir réducteur.....	92
3.2.2.1. Test de la réduction du fer (FRAP)	92
3.2.2.2. Test de phosphomolybdate (PPM)	94
4. Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis	95

TROISIÈME PARTIE : RESULTAS ET DISCUSSION **99**

Chapitre VII : Analyses physicochimiques du miel **100**

1. Humidité (la teneur en eau).....	101
1.1. Le miel	101
1.2. La propolis	102
2. La matière sèche (solides totaux).....	104
2.1. Le miel	104
2.2. La propolis	105
3. Le taux des sucres (Degré Brix) du miel	105
4. La densité du miel	107
5. La conductivité électrique	108
5.1. Le miel	108
5.2. La propolis	109
6. La teneur en cendres	111
6.1. Le miel	111
6.2. La propolis	112
7. Le pH.....	113
7.1. Le miel	113
7.2. La propolis	114

8. L'acidité libre, des lactones et totale	115
8.1. L'acidité libre	115
8.1.1. Le miel.....	115
8.1.2. La propolis.....	116
8.2. L'acidité des lactones dans le miel	117
8.3. L'acidité totale du miel	118
9. La couleur (indice de Pfund) du miel	120
10. La teneur en protéines	121
10.1. Le miel	121
10.2. La propolis	123
11. Matrice de corrélation entre les paramètres physicochimies	124
11.1. Le miel	124
11.2. La propolis	125
12. Conclusion	125

Chapitre VIII : Teneurs en antioxydants et activités antioxydantes du miel et propolis 129

1. Teneurs en antioxydants	130
1.1. La teneur en polyphénols totaux	130
1.1.1. Le miel.....	130
1.1.2. La propolis.....	132
1.2. La teneur en flavonoïdes	133
1.2.1. Le miel.....	133
1.2.2. La propolis.....	135
2. Activités antioxydantes	136
2.1. Activité antiradicalaire	137
2.1.1. Test d'activité antiradicalaire (DPPH).....	137
2.1.1.1. Le miel.....	137
2.1.1.2. La propolis	138
2.1.2. Test d'activité antiradicalaire (ABTS).....	140

2.1.2.1. Le miel.....	140
2.1.2.2. La propolis	141
2.2. Pouvoir réducteur	143
2.2.1. Test de la réduction du fer (FRAP).....	143
2.2.1.1. Le miel.....	143
2.2.1.2. La propolis	144
2.2.2. Test de phosphomolybdate (PPM).....	145
2.2.2.1. Le miel.....	146
2.2.2.2. La propolis	147
3. Matrice de corrélation entre les antioxydants et les activités antioxydantes	148
3.1. Le miel	148
3.2. La propolis	149
4. Conclusion	150

Chapitre IX : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds 152

1. Détermination de la teneur en éléments minéraux (macroéléments)	153
1.1. Le Potassium (K)	153
1.1.1. Le miel.....	153
1.1.2. La propolis.....	154
1.2. Le sodium (Na)	155
1.2.1. Le miel.....	155
1.2.2. La propolis.....	156
2. Détermination de la teneur en métaux lourds (oligoéléments)	157
2.1. Le fer (Fe)	157
2.1.1. Le miel.....	157
2.1.2. La propolis.....	158
2.2. Le cuivre (Cu)	159
2.2.1. Le miel.....	160
2.2.2. La propolis.....	160

2.3. Le cobalt (Co)	161
2.3.1. Le miel.....	162
2.3.2. La propolis	163
2.4. Le nickel (Ni)	164
2.4.1. Le miel.....	164
2.4.2. La propolis.....	165
2.5. Le cadmium (Cd) et le plomb (Pb).....	166
3. Conclusion	166
CONCLUSION GÉNÉRALE	169
PERSPECTIVES	172
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE	174
LES ANNEXES	206

LISTE DES FIGURES

1. Peinture rupestre de la grotte de l'araignée, Valence, Espagne (Nolwenn EON, 2011)	32
2. Tombades de Pabasa, 26 e Dynastie, 760-656 av. J.-C.....	32
3. The bee goddess Artemis.	33
4. Ancien texte biblique hébreu.....	34
5. Coran, Sourat 16 An-Nahl (les abeilles) verset 69.	34
6. Origines du miel (Prost, 2005)	38
7. Processus de formation du miel (Nair, 2014).	42
8. La composition moyenne du miel (Bruneau, 2004) ...	43
9. La récolte de la propolis par raclage et grattage des cadres.	58
10. La récolte de la propolis au moyen des grilles.....	58
11. La composition chimique de la propolis (Tosi et al, 2006)	59
12. Les abeilles réduisent le trou de vol avec de la propolis (Bogdanov, 2017)	63
13. Structure de quelques acides phénoliques présents dans le miel et la propolis (Amiot et al., 1989)	68
14. Structure de quelques flavonoïdes présents dans le miel et la propolis (Meda, 2005)	69
15. Carte de la région d'étude montrant les provinces des échantillons de miel et de propolis.....	82
16. Courbe d'étalonnage des protéines (Sérum albumine bovine SAB)	87
17. Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des polyphénols	88
18. Courbe d'étalonnage de la retene pour le dosage des flavonoïdes.....	89
19. Mécanisme réactionnel intervenant lors du test DPPH entre l'espèce radicalaire DPPH' et un antioxydant.....	90
20. Test DPPH pour l'acide ascorbique.....	90
21. Test ABTS pour le trolox.....	92
22. Mécanisme réactionnel intervenant lors du test FRAP entre le complexe ferricyanure ferrique Fe (III) et un antioxydant (AH).....	92
23. Test FRAP pour l'acide ascorbique.....	93

24. Test FRAP pour le trolox.....	93
25. Test PPM pour l'acide ascorbique.....	94
26. La Courbe d'étalonnage de Potassium (K) et Sodium (Na).....	96
27. Courbe d'étalonnage de Fer (Fe), Cuivre (Cu) et le Cobalt (Co)	97
28. Courbe d'étalonnage de Nickel (Ni), le Cadmium (Cd) et le Plomb.....	98
29. La teneur en eau (Humidité) des échantillons de miel.....	101
30. La teneur en eau (Humidité) des échantillons de propolis.....	103
31. La teneur en matière sèche des échantillons de miel.....	104
32. La teneur en matière sèche des échantillons de propolis.....	105
33. La teneur en degré Brix des échantillons de miel.....	106
34. La densité de chaque variété de miel.....	107
35. Conductivité électrique des échantillons de miel.....	108
36. Conductivité électrique des échantillons de propolis.....	110
37. La teneur en cendres dans les échantillons de miel.....	111
38. La teneur en cendres dans les échantillons de propolis.....	112
39. pH des échantillons de miel.....	113
40. pH des échantillons de propolis.....	114
41. L'acidité libre des échantillons de miel.....	115
42. L'acidité libre des échantillons de propolis.....	117
43. L'acidité des lactones des échantillons de miel.....	118
44. L'acidité totale des échantillons de miel.....	119
45. La couleur (indice de Pfund) des échantillons de miel.....	120
46. La teneur en protéine des échantillons de miel.....	121
47. La teneur en protéine des échantillons de propolis.....	123
48. La teneur en polyphénols totaux des échantillons de miel.....	131
49. La teneur en polyphénols totaux des échantillons de propolis.....	132
50. La teneur en flavonoïdes des échantillons de miel.....	134
51. La teneur en flavonoïdes des échantillons de propolis.....	135
52. Activité antiradicalaire des différents échantillons de miel vis-à-vis du DPPH'.....	137
53. Activité antiradicalaire des différents échantillons de propolis vis-à-vis du DPPH'.....	139

54. Activité antiradicalaire des différents échantillons de miel vis-à-vis du ABTS ⁺	140
55. Activité antiradicalaire des différents échantillons de propolis vis-à-vis du ABTS ⁺	142
56. Pouvoir réducteur par le test FRAP des échantillons de miel.....	143
57. Pouvoir réducteur par le test FRAP des échantillons de propolis.....	144
58. Pouvoir réducteur par le test PPM des échantillons de miel.....	146
59. Pouvoir réducteur par le test PPM des échantillons de propolis.....	147
60. La teneur en potassium (K) pour les échantillons de miel.....	153
61. La teneur en potassium (K) pour les échantillons de propolis.....	154
62. La teneur en sodium (Na) pour les échantillons de miel.....	155
63. La teneur en sodium (Na) pour les échantillons de propolis.....	156
64. La teneur en fer (Fe) pour les échantillons de miel.....	158
65. La teneur en fer (Fe) pour les échantillons de propolis.....	159
66. La teneur en cuivre (Cu) pour les échantillons de miel.....	160
67. La teneur en cuivre (Cu) pour les échantillons de propolis.....	161
68. La teneur en cobalt (Co) pour les échantillons de miel.....	162
69. La teneur en cobalt (Co) pour les échantillons de propolis.....	163
70. La teneur en nickel (Ni) pour les échantillons de miel.....	164
71. La teneur en nickel (Ni) pour les échantillons de propolis.....	165

LISTE DES TABLEAUX

1. Composition du nectar de quelques espèces végétales (Meda, 2005)	36
2. Les normes de miel selon (Codex Alimentarius, 2001) et (Directive Conseil de l'Union européenne, 2002)	50
3. Teneur en sucre et conductivité électrique : Proposition d'une nouvelle norme (Bogdanov, 1999)	51
4. Méthodes de détermination de l'activité antioxydante (Karadag et al., 2009)	73
5. Présentation de différents échantillons.....	82
6. Couleur du miel exprimée en absorbance et indices de Pfund (Naab et al., 2008)	86
7. Matrice de corrélation des analyses physico-chimiques des échantillons de miel	124
8. Matrice de corrélation des analyses physico-chimiques des échantillons de propolis.....	125
9. Résultats des paramètres physico-chimiques des différents échantillons de miel et de propolis.....	128
10. Matrice de corrélation entre les antioxydants et les activités antioxydantes des échantillons de miel	148
11. Matrice de corrélation entre les antioxydants et les activités antioxydantes des échantillons de propolis	149
12. Résultats des antioxydants et les activités antioxydantes des échantillons de miel et de propolis.....	151
13. Résultats de la teneur en minéraux et métaux lourds des échantillons de miel et de propolis.....	168

LISTE D'ABRÉVIATION

- **HMF** : Hydroxyméthylfulfural
- **ABS** : Absorbance
- **°C** : Celsius
- **mS** : Millisiemens
- **nm** : Nanomètre
- **meq** : Milliéquivalents
- **mM** : Millimolaire
- **pH** : Potentiel d'hydrogène
- **R** : Coefficient de corrélation
- **SAB** : Sérum albumine bovine
- **EAG** : Equivalent d'acide gallique
- **ET** : Equivalent trolox
- **ER** : Equivalent rutine
- **EAA** : Equivalent Acide ascorbique
- **DPPH** : 2,2-diphinol-1-picrylhydrazyl
- **ABTS** : acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)
- **FRAP** : Ferric reducing antioxydant power
- **PPM** : phosphomolybdate.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Publications

Ahmed. A. Benmebarek, Abdelaziz.Gherib, Boulanouar. Bakchiche, Mounir. Habati ‘Study Of Physicochemical Parameters And Antioxidant Activites In Honey Collected From Different Location Of Algeria’,*Carpathian Journal Of Food Science And Technology*, Indexed in THOMSON REUTERS.

Mounir Habati, Abdelaziz Gherib, Boulanouar Bakchiche, **Ahmed. A. Benmebarek** ‘Study On The Physicochemical, Antioxidant Properties And Mineral Content Of Five Honeys Produced In The Central Region Of Algeria’, *Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, Indexed in SCOPUS.

Boulanouar Bakchiche, Mounir Habati, **Ahmed Benmebarek**, Abdelaziz Gherib ‘Total Pheno- lic, Flavonoid Contents and Antioxidant Activities of Honey and Propolis Collected from the Region of Laghouat (South of Algeria)’, *World News of Natural Sciences*.

B. BAKCHICHE, M. HABATI, **A. BENMEBAREK**, A. GHERIB ‘Caractéristiques physico- chimiques, concentrations en composés phénoliques et pouvoir antioxydant de quatre variétés de miels locales (Algérie)’, *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires*

Communications internationals

Ahmed. A. BENMEBAREK, Boulanouar. BAKCHICHE, Abdelaziz. GHERIB, Mounir. HA- BATI, Hadjira. GUENANE ‘Mineral Analysis, Total Phenolic Content and Free Radical Scavenging Activity Of Three Algerians Propolis’. The 1st International Congress On Biotechnologies for Sus- tainable Development CIBSDD, 2017 October 24th-25th, Boumerdes, Algeria.

Mounir. HABATI, Boulanouar. BAKCHICHE, Abdelaziz. GHERIB, **Ahmed. A. BENMEBAREK**, Hadjira. GUENANE ‘Physicochemical Parameters, Mineral and Phytochemical Analysis of for Honeys Produced in the Northern and Central Regions of Algeria’. The 1st International Congress On Biotechnologies for Sustainable

Development CIBSDD, 2017 October 24th-25th, Boumerdes, Algeria

Ahmed. A. BENMEBAREK, Mounir. HABATI, Boulanouar. BAKCHICHE, Abdelaziz. GHE- RIB, Hadjira. GUENANE ‘Antioxidants Activities And Mineral Contents Of Three Algerians Pro- polis’ *Séminaire International sur : Phytodiversité et Plantes d’intérêt écologique et économique en Algérie Inventaire, Conservation et Valorisation – SIPA.ICV17* 29 - 30 OCTOBRE 2017, M’sila, Algérie.

Mounir. HABATI, **Ahmed. A. BENMEBAREK**, Boulanouar. BAKCHICHE, Abdelaziz. GHE- RIB, Hadjira. GUENANE ‘Evaluation of for honeys produced in the northern and central regions of algeria’ *Séminaire International sur : Phytodiversité et Plantes d’intérêt écologique et économique en Algérie Inventaire, Conservation et Valorisation – SIPA.ICV17* 29 - 30 OCTOBRE 2017, M’sila, Algérie.

Communications nationales

Ahmed. A. Benmebarek ‘Antioxidant activities of three Algerians Propolis’ Quatrième Journée Doctorale de la Faculté de Technologie 4JDFT 2017 Le 12 Avril 2017, Laghouat, Algérie.

Ahmed. A. Benmebarek, B. Bakchiche, A.Gherib, M.Habati, H. Guenane ‘LaTeneur En Minéraux De Six Variétés De Miels Algériens’ Séminaire National sur la Chimie des Matériaux, 24 & 25 Avril 2017, Boumerdès, Algérie.

M. Habati, B. Bakchiche, A.Gherib, **Ahmed. A. Benmebarek**, H. Guenane ‘La Teneur En Minéraux De Trois Variétés De Propolis Algériens’ Séminaire National sur la Chimie des Matériaux, 24 & 25 Avril 2017, Boumerdès, Algérie.

B.Bakchiche, M.Habati, **Ahmed. A. Benmebarek**, A.Gherib ‘Etude physicochimique et activité antioxydant de quelques types de miels locales (Laghouat)’ Séminaire Sur La Phytothérapie Et La Santé 16 & 17 Mai 2017, Blida, Algérie.

Ahmed. A. Benmebarek ‘Antioxidant activities of différents types of Algerians Honeys’ Cinquième Journée Doctorale de la Faculté de Technologie 5JDFT 2018 Le 25 Avril 2018, Laghouat, Algérie.

ملخص

منتجات النحل عبارة عن مركبات بيولوجية معقدة للغاية و ذات تنوع كبير ، وهذا ما يعطيها العديد من الخصائص ، سواء من الناحية التغذوية أو العلاجية. ان الهدف من هذه الدراسة هو تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية وأنشطة مضادات الأكسدة والمحتوى المعدني لبعض عينات العسل والعكبر من المنطقة الشمالية للجزائر.

تظهر نتائج المعلمات الفيزيوكيميائية أن جميع عينات العسل مطابقة للمعايير الدولية التي وضعتها هيئة الدستور الغذائي وأن جميع عينات العكبر ذات جودة عالية. تختلف المعلمات المدروسة من عسل إلى آخر ونلاحظ أن جميع عينات العسل التي تم تحليلها هي من أصل الرحيق.

فيما يتعلق بمضادات الأكسدة ، تختلف القيم التي تم الحصول عليها من عينة إلى أخرى. تميزت عيناتنا بقيم عالية في المركبات الفينولية والفلافونويدات, وهذا يدل على غنى منتجات النحل الجزائرية بالمركبات الفينولية. تم تقييم فعالية مضادات الأكسدة من خلال أربع طرق للاختبار الطيفي (FRAP, ABTS, DPPH و PPM)، والتي كشفت أن جميع مستخلصاتنا من العسل و العكبر لها نشاط مضاد للأكسدة و يختلف من مستخلص إلى آخر.

تشير نتائج محتوى المعادن والفلزات الثقيلة إلى أن عينات العسل و العكبر التي تم جمعها من مناطق مختلفة من شمال الجزائر كانت جميعها ذات جودة كيميائية جيدة وتفي بالمعايير المفروضة. العناصر السامة المكتشفة في العينات المدروسة، لا تشكل أي خطر لأنها أقل من الحد الأقصى المسموح. هذا يسمح لنا بالقول أن منتجات النحل التي تمت دراستها هي ذات نوعية جيدة ومناسبة للاستهلاك.

الكلمات المفتاحية: العسل, العكبر, المعلمات الفيزيوكيميائية, المركبات الفينولية, الفلافونويدات, مضادات الأكسدة, المعادن, الفلزات الثقيلة.

Abstract

The bee products are very complex biological compounds of great diversity, giving it a multitude of properties, both nutritionally and therapeutically. The objective of this study is the determination of the physicochemical characteristics, the antioxidant activities and the mineral content of some honey and propolis samples from the northern region of Algeria.

The results of the physicochemical parameters show that all the honey samples conform to the international standards established by the Codex Alimentarius Commission and that all propolis samples are of high quality. The studied parameters differ from one honey to another and note that all the honey samples analyzed are of nectar origin.

Regarding antioxidants, the values obtained vary from one sample to another. Our samples are characterized by high values in phenolic compounds and flavonoids. This indicates the wealth of Algerian apicultural products with phenolic compounds. The effectiveness of the antioxidants was evaluated by four spectral test methods (DPPH, ABTS, FRAP and PPM), which revealed that all our extracts of honey and propolis have antioxidant activity that varies from one extract to another.

The results of the content of minerals and heavy metals indicate that samples of honeys and propolis collected in different regions of northern Algeria, were all of good chemical quality and meeting the standards imposed. The toxic elements detected in the samples studied, pose no risk because they are below the maximum residual limit. This allows us to say that the bee products studied are of good quality and fit for consumption.

Keywords: honey, propolis, physicochemical parameters, phenolic compounds, flavonoids, antioxidants, metals, heavy metals.

Résumé

Les produits de la ruche sont des composés biologiques très complexes, d'une très grande diversité, lui conférant une multitude de propriétés, aussi bien sur le plan nutritionnel que sur le plan thérapeutique. L'objectif de cette étude est la détermination des caractéristiques physico-chimiques, les activités antioxydantes et la teneur en minéraux de quelques échantillons de miel et de propolis provenant de la région du nord d'Algérie.

Les résultats des paramètres physico-chimiques montrent que tous les échantillons de miel étaient conformes aux normes internationales établies par la Commission du Codex Alimentarius et que tous les échantillons de propolis sont de haute qualité. Les paramètres étudiés diffèrent d'un miel à un autre et relèvent que tous les échantillons de miels analysés sont d'origine nectar.

Concernant les antioxydants, les valeurs obtenues sont variables d'un échantillon à un autre. Nos échantillons sont caractérisés par des valeurs élevées en composés phénoliques et en flavonoïdes. Cela indique la richesse des produits apicoles algériens avec les composés phénoliques. L'efficacité des antioxydants a été évaluée par quatre méthodes de test spectrales (DPPH, ABTS, FRAP et PPM), qui ont révélé que tous nos extraits de miel et de propolis possèdent une activité antioxydante qui varie d'un extrait à un autre.

Les résultats de la Teneur en éléments minéraux et métaux lourds indiquent que les échantillons de miels et propolis prélevés dans différentes régions du nord d'Algérie, étaient tous de bonne qualité chimique et répondaient aux normes imposées. Les éléments toxiques décelés dans les échantillons étudiés, ne représentent aucun risque du fait qu'ils sont au-dessous de la limite maximale résiduelle. Ce qui nous permet de dire que Les produits apicoles étudiés sont de bonne qualité et propres à la consommation.

Mots clés : miel, propolis, paramètres physico-chimiques, composés phénoliques, flavonoïdes, antioxydants, minéraux, métaux lourds.

Introduction Générale

« Si l'abeille venait à disparaître, l'homme n'aurait plus que quelques années à vivre »,
Albert Einstein...

L'apiculture est une activité pratiquée depuis la plus haute Antiquité et encore largement répandue dans le monde, elle est très importante dans le domaine agricole, et en particulier dans celui de la pollinisation croisée de nombreuses plantes cultivées et fécondées par les abeilles. A l'instar des pays du monde et en particulier arabes, l'Algérie est considérée comme un pays, traditionnellement, grand consommateur de miel, mais toutefois l'Algérie ne réalise toujours pas son autosuffisance au niveau de la production apicole. L'Algérie possède en son sein des grandes possibilités dans ce domaine, de la douceur de son climat aux ressources mellifères.

L'apiculture en Algérie remonte à environ 2500 ans. Selon les statistiques du ministère algérien de l'Agriculture de l'année 2015, le nombre d'apiculteurs traditionnels et ceux qui utilisant des méthodes modernes sont au nombre de 40 000 et s'occupent d'environ 1,3 millions de colonies, et la production du miel a dépassé les six millions de kilogrammes avec un taux inférieur à 5 kilogrammes de la cellule (**Izeboudjen, 2016**).

L'apithérapie est l'une des méthodes de soin naturelle. Elle est basée sur les produits de la ruche tel que : le miel, la gelée royale, la propolis, le cire, le pollen . . .etc.

La caractéristique la plus importante des produits apicoles est leur structure chimique unique. Pour en savoir plus sur les caractéristiques de ces produits, nous avons choisi deux composés importants : le miel et la propolis.

Le miel et la propolis sont des produits, facilement accessibles pour les abeilles, de plus en plus populaires en raison de leur rôle potentiel dans la santé humaine. Ces deux produits apicoles produits naturellement et sont disponibles en quantité suffisante.

Le miel est une substance naturelle produite par les abeilles (*Apis mellifera*) à partir du nectar des fleurs et des sécrétions des plantes. Il est connu pour avoir des activités antioxydantes enzymatiques et non enzymatiques (**Özkök et Silici, 2017**).

Selon les conditions géographiques et climatiques, différents types de miel contiennent une large gamme de composés phytochimiques, notamment des polyphénols et des acides phénoliques, qui agissent comme antioxydants.

La propolis est un produit naturel des abeilles à caractère collant et résineux. Il est recueilli par les abeilles (*Apis mellifera*) à partir des bourgeons et des écorces de différents arbres et enrichi dans la ruche par addition de sécrétions salivées et de cire (**Özkök et Silici, 2017**). Comme le miel, la variabilité chimique de la propolis est due à son origine végétale et aux différents emplacements géographiques des plantes sources (**Özkök et Silici, 2017**).

Ces deux produits précieux, possède plusieurs propriétés nutritionnelles, thérapeutiques, et sont utilisés pour le traitement de nombreuses maladies. Les vertus thérapeutiques de ces produits sont principalement dues à ses activités antimicrobiennes et antioxydantes. Les principaux agents antioxydants du miel et de la propolis sont les composés phénoliques et les flavonoïdes qui ont comme rôle de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres présent dans l'organisme. Ces derniers interagissent avec toute une série de substrats biologiques induisant la dénaturation des protéines, l'inactivation des enzymes, l'oxydation du glucose et plusieurs autres dommages (**Aljadi et Kamaruddin, 2004**).

Notre travail vise à déterminer les caractéristiques physicochimiques et évaluer l'activité antioxydante et déterminer les minéraux et métaux lourds de quelques échantillons de miels et propolis de la zone nord de l'Algérie. Trois parties seront développées dans cette thèse.

Dans la première partie, nous aborderons les différentes connaissances bibliographiques sur l'apiculture, le miel et la propolis, leurs propriétés avec généralités sur l'activité antioxydante et la détermination des minéraux et métaux lourds pour différents échantillons de miel et propolis.

Dans la deuxième partie, nous développerons le matériel d'étude et les méthodes analytiques utilisées pour les analyses physicochimiques, la détermination de la teneur en antioxydants (les polyphénols totaux et les flavonoïdes), ainsi que l'activité antioxydante estimée par méthodes différentes (DPPH, ABTS, FRAP et PPM) et la détermination du profil en minéraux et métaux lourds des différents échantillons de miel et propolis.

La troisième partie sera consacrée à la présentation des résultats obtenus dans notre étude et leur discussion.

A la lumière des résultats obtenus, différentes perspectives de recherche seront évoquées.

Première Partie

Synthèse Bibliographique

Chapitre I

L'apiculture et les produits de la ruche

1. L'apiculture

1.1. Définition

L'Apiculture est l'élevage des abeilles domestiques, d'une part pour l'exploitation des produits qu'elles élaborent (miel, gelée royale, pollen, cire, la propolis) et d'autre part dans le domaine agricole, et en particulier dans celui de la pollinisation croisée de nombreuses plantes cultivées et fécondées par les abeilles.

L'apiculture est un art autant qu'une science d'élevage et des soins à donner aux abeilles en vue d'obtenir de leur travail dirigé, le miel, la cire, le pollen, la gelée royale et la propolis **(Biri, 2003)**.

L'apiculture concerne l'élevage de l'abeille à miel domestique (*Apis mellifera*). Cette activité est pratiquée depuis la plus haute antiquité et encore largement répandue, l'apiculture est originaire du proche- Orient. Il y a plusieurs millénaires, les premiers élevaient des abeilles et faisaient déjà le commerce du miel et de la cire le long de la côte orientale de l'Afrique sont les Egyptiens.

1.2. L'apiculture dans le Monde

L'apiculture diffère d'une région à une autre. D'un pays à un autre et d'un continent à un autre. Cela à cause du climat, de la flore existante et aussi des conditions techniques et organisationnelles dans lequel on pratique l'apiculture.

Le nombre d'apiculteurs dans le monde est estimé à 6.6 millions possédant plus de 5 millions de ruches.

Le premier producteur du miel dans le monde est l'Asie suivie par l'Europe et de l'Amérique du nord et centrale. Dans le cadre du commerce mondial, la Chine est le premier exportateur mondial du miel avec 93000 tonnes et l'Union Européenne est le premier marché d'importation avec 196000 tonnes **(Badren, 2016)**.

1.3. L'apiculture en Algérie

L'Algérie est riche de possibilités apicoles. L'abeille algérienne très proche de l'abeille noire d'Europe, est bien acclimatée aux différents écosystèmes. Elle dispose d'une abondante flore mellifère spontanée et cultivée.

A l'exception des régions incultes et désertiques, l'apiculture est largement pratiquée dans les régions montagneuses à population dense, comme les Aurès, la Kabylie, le Dahra : dans les plaines littorales comme celle d'Annaba, de la Mitidja, de Relizane, d'Oran ; dans les vallées des grands oueds comme l'oued El Kébir, la Soummam, l'Isser, l'oued El Hammam et la Tafna **(Badren, 2016)**.

L'apiculture est donc pratiquée surtout dans les villes Nord du pays où se trouve une flore mellifère pendant presque toute l'année.

Dans les zones désertiques de l'Algérie où les températures sont très hautes et les vents violents, nous avons trouvé des ruches traditionnelles en pierre et en terre glaise. Les ruches modernes utilisées en Algérie sont principalement de type Langstroth aux quelles certaines modifications ont été apportées, liées au climat très chaud. Nous obtenons de bonnes récoltes de miel des colonies logées dans ces ruches (**Badren, 2016**).

Le nombre des nouveaux ruchers dans l'Algérie est estimé à 464282 ruches, alors que le nombre des ruches traditionnelles est de l'ordre de 100704 ruches (**FAO, 2015**).

2. Les produits de la ruche

2.1. Le pollen

Le terme pollen vient du Grec « Palé » qui signifie « farine ou poussière » (**Amigou, 2016**). Le pollen, contenu dans les anthères situés à l'extrémité des étamines, est l'appareil sexuel mâle des fleurs. C'est une matière première fondamentale pour les abeilles, mais aussi un produit de la ruche. Une colonie en récolte environ 20 à 40 kg par an (**Bradbear, 2010**).

L'anatomie des abeilles est particulièrement adaptée à sa récolte (nombreux poils, corbeilles à pollen). Les butineuses ramènent à la ruche un chargement de 10 à 20 mg à chaque voyage (**Toullec, 2008**). Le pollen récolté est mélangé à des sécrétions salivaires pour en faire des pelotes. Ce pollen amassé contient différentes sécrétions apiaires, qui, contiennent des lactofermentés nécessaires à la formation ultérieure du pain de pollen. Les pelotes de pollen sont réceptionnées par des ouvrières qui se chargent de le stocker dans des alvéoles : elles le tassent au fond d'une cellule et rajoutent une fine couche de propolis. Parfois, le pain d'abeille peut être operculé.

En observant des rayons dans lesquels sont stockés du pollen, on constate qu'il y a de nombreuses couleurs différentes : cela montre que les abeilles d'une colonie récoltent le pollen de différentes espèces de plantes (même si une abeille se concentre sur un type de fleurs) (**Bradbear, 2010**). Cela participe à la variété du régime alimentaire des abeilles. En effet, la composition du pollen varie en fonction de son origine florale. C'est l'unique source protéique (20 à 35% de la matière sèche) et la principale source de vitamines, de lipides et de sels minéraux (essentiellement potassium, phosphore, fer, manganèse, zinc et cuivre) des abeilles (**Adam, 2011**). Il contient également des glucides, de l'eau, des lipides, des enzymes, des antibiotiques, des anti-oxydants et des ferments.

C'est un aliment clé du développement des larves. Ce sont les nourrices qui en consomment le plus (vers 9-10 jours), afin de produire la gelée royale. En milieu tempéré, les

besoins varient en fonction de la saison : en hiver, il n'y a quasiment pas de couvain ce qui entraîne des consommations moindres en pollen (Adam, 2011).

De part sa forte proportion de protéines avec tous les acides aminés essentiels, le pollen est un complément alimentaire intéressant pour les humains. 100 g de pollen contiennent la même quantité de protéines que 7 oeufs ou 400 g de viande bovine (Toullec, 2008). Il contient tous les acides aminés essentiels. Il possède également des propriétés thérapeutiques : il est utilisé par exemple comme anti-anémique ou comme régulateur de transit (en cas de diarrhée ou de constipation) (Prost, 2005).

Pour le récupérer, l'apiculteur peut installer des trappes à pollen. Toutefois, elles ne doivent être mises en place que pendant de courtes périodes, et sur des colonies fortes. Il ne faut prélever qu'une partie du pollen pour ne pas trop ralentir le développement de la colonie (Segeren et al., 2004). Le pollen doit être récupéré presque tous les jours, car il est très sensible à l'humidité. Il doit donc être conservé dans un endroit sec, après séchage ou congélation (moins de pertes de ses propriétés).

2.2. La cire

La cire est produite par les glandes cirières de l'abeille. Lorsqu'elle sort des glandes cirières, la cire est liquide, et il s'agit d'une sécrétion glandulaire malaxée avec de la salive d'abeille. La cire exsude et se solidifie en écailles que l'abeille détache à l'aide de ses pattes postérieures. Puis elle la malaxe avec ses mandibules avant de l'utiliser (Millet, 2006). Elle est de couleur jaune clair à l'origine, mais lors de son utilisation comme matériau de construction pour les cellules de la ruche, elle se charge de matières étrangères qui modifient sa couleur, qui passe alors du jaune (dû à la présence d'une matière colorante : la chryisine ou 5-7 dihydroxyflavone) au brun foncé. Ce changement de coloration est dû à l'incorporation des pigments du pollen, et de la propolis. La cire est essentiellement constituée de corps gras, et sa composition moyenne est la suivante : 71 % d'acides gras (acide palmitique, oléique et linoléique), 14 % d'acides libres, 12 % d'hydrocarbures saturés, et 3 % d'eau. Elle est insoluble dans l'eau et plus ou moins soluble dans les solvants organiques comme le benzène ou l'essence de térébenthine. Au sein de la ruche, on distingue d'une part, la cire fraîche qui sert à operculer les cellules, et d'autre part, la cire présente au niveau des rayons. La cire est connue, renommée et utilisée depuis la plus haute Antiquité. Elle a été employée à de nombreux usages domestiques (bougies, encaustique...), religieux (cierges), artistiques (moulages à cire).

La cire d'abeille est utilisée dans de nombreux domaines : en cosmétique (40%), dans l'industrie pharmaceutique (30%) pour ses propriétés antibiotiques et anti-inflammatoires

entre-autres, ou encore pour faire des bougies (20%) (**Bradbear, 2010**). Aujourd'hui, le problème des contaminants se pose. A la manière d'une éponge, la cire accumule les pesticides ou résidus de médicaments employés pour lutter contre les maladies apiaires, et notamment les acaricides (**Prost, 2005**).

2.3. La gelée royale

D'après (**Prost, 2005 et Gharbi, 2011**), La gelée royale est la substance produite par les nourrices pour alimenter les larves de moins de 3 jours (ouvrières et faux-bourçons y compris), les larves royales et la reine. Toutefois, sa composition diffère selon les castes et l'âge des larves. Elle contient beaucoup d'eau (50 à 70%), des protides, (11-14%), des glucides (11-23%), des lipides (3-5%) dont un acide gras particulier : l'acide 10-hydroxy-trans-2-décénoïque (10H2DA), des vitamines, des minéraux et d'autres substances pas encore identifiées. Cette substance, qui, comme son nom l'indique, a un aspect gélatineux, est de couleur blanche ou quelquefois jaune. Elle est produite par les ouvrières à partir des glandes hypopharyngiennes (sécrétion claire), et une petite fraction à partir des glandes mandibulaires (sécrétion blanche), de J6 à J12 environ. Les glandes labiales seraient impliquées dans l'élaboration de la gelée royale. Elle permet une croissance exceptionnelle des larves, avec un poids multiplié par 1800 en 5 jours.

La méthode de production de gelée royale la plus utilisée est celle de la ruche orpheline. Les abeilles élèveront alors de nouvelles reines. L'apiculteur récolte la gelée royale directement dans les cellules royales (naturelles ou artificielles) sur des larves âgées de 2 à 3 jours, là où la quantité de gelée royale est maximale.

C'est un produit de la ruche très prisé pour ses nombreuses propriétés thérapeutiques : action revitalisante sur le métabolisme, action antioxydante, immunostimulante, antibactérienne, antivirale, antifongique.

2.4. Le venin

C'est un produit mineur de la ruche. En effet, il faut environ 10 000 abeilles pour récolter 1 gramme de venin (**Bradbear, 2010**). Il est produit par des glandes situées à la partie postérieure de l'abdomen des ouvrières et de la reine. Il s'accumule dans le sac à venin relié à l'aiguillon piqueur. Les mâles n'ont pas de glande à venin. Les ouvrières se servent de leur aiguillon pour se défendre et défendre la colonie. La reine ne se sert de son aiguillon que contre une autre reine. Le venin est un liquide transparent d'une odeur prononcée et d'un goût âcre (**Jean, 2007**).

Le venin d'abeille est majoritairement constitué d'eau (85% environ). Il contient de nombreux autres composés dont certains sont volatils (phéromone d'alarme). Une piqûre

Chapitre I : L'apiculture et les produits de la ruche

d'abeille entraîne en général une atteinte locale : douleur, démangeaison, œdème local, et peut être à l'origine d'une toxicité générale, quelques heures à quelques mois après la piqûre. C'est donc une substance potentiellement dangereuse, notamment en cas de réaction allergique.

Il est utilisé par l'industrie pharmaceutique pour en faire des pommades et des produits à usage interne contre les rhumatismes (**Armin, 2010**).

Chapitre II

Le miel

1. Introduction

L'abeille, insecte social de l'ordre des hyménoptères, est née au Crétacé, il y a plus de cent millions d'années. Associée à l'image du miel, elle a toujours fasciné les hommes qui ont progressivement appris à l'élever, à l'entretenir et à la soigner. C'est *Apis mellifera* qui est l'espèce la plus intéressante en apiculture. Originaires d'Asie, elle a été disséminée par l'Homme à travers le monde.

Avant l'apparition du sucre de canne, le miel était la seule substance sucrée disponible pour les préparations culinaires. Il était aussi considéré comme un remède capable de prévenir et de guérir de nombreux maux, et ce, dans diverses civilisations. Mais, avec l'avènement de la chimie moderne, son usage est tombé dans l'oubli. N'ont subsisté que des utilisations empiriques.

Des études scientifiques commencent à redonner au miel et aux produits de la ruche, la juste place que les anciens leur avaient attribuée.

Des chercheurs ont récemment démontré scientifiquement les multiples vertus du miel : antibactérien, antifongique, antiviral, cicatrisant....

A l'heure où la médecine moderne se trouve confrontée à divers problèmes (résistances aux antibiotiques, augmentation des dépenses de santé...), les thérapeutiques dites naturelles suscitent un regain d'intérêt.

Le miel, au vu de ses multiples propriétés, mériterait plus d'attention de la part du corps médical.

Son coût peu élevé en fait une thérapeutique idéale tant dans les pays en voie de développement où les médicaments manquent cruellement que dans les pays développés où les économies de santé sont devenues le maître mot. Il est temps de redécouvrir les vertus du miel.

2. L'utilisation du miel au fil des siècles

La connaissance et l'utilisation du miel remontent aux temps les plus reculés de l'histoire de l'Homme.

On sait que le miel est un aliment connu depuis fort longtemps : sur les parois de la grotte de l'Araignée (*cueva d'aralia*) près de Valence en Espagne, on a retrouvé des peintures préhistoriques montrant que l'homme pratiquait la cueillette d'essaims. On y voit un homme suspendu à des lianes, portant un panier pour recueillir sa récolte, la main plongée dans un tronc d'arbre à la recherche de rayons de miel (Figure 1).



Figure 1 : Peinture rupestre de la grotte de l'araignée, Valence, Espagne (Nolwenn EON, 2011).

On lui reconnaît aussi depuis la plus haute Antiquité des propriétés médicinales préventives et curatives qui ont été longtemps utilisées empiriquement. Dès 2700 avant J.-C., des tablettes d'argile mésopotamiennes mentionnent le miel non pas comme un aliment, mais comme un médicament.

Mille ans plus tard, le papyrus d'Ebers écrit à Thèbes, donne la formule d'un mélange de miel et de pain de Saint Jean indiqué comme médicament propre à la diurèse.

Les égyptiens connaissaient bien le miel dont ils se servaient mélangé à de la propolis pour embaumer leurs morts et les empêcher de se putréfier. Ils l'utilisaient également pour panser les blessures et pour soigner les yeux (Figure 2).



Figure 2 : Tombades de Pabasa, 26 e Dynastie, 760-656 av. J.-C.

A Babylone, des textes médicaux assyriens font état de l'utilisation du miel en friction : "Tu froteras la bouche du malade avec du miel et du beurre purifié".

Dans la vieille Grèce, l'abeille, un symbole sacré d'Artemis, était un design important sur les pièces d'époque éphésiennes depuis près de 6 siècles (Figure 3).



Figure 3: The bee goddess Artemis.

Les médecins hindous déclaraient, il y a 5000 ans que les hommes ne s'alimentant que de lait et de miel pouvaient vivre 500 ans.

Les philosophes grecs Démocrite et Pythagore, affirmaient que leur exceptionnelle longévité était due à leur consommation régulière de miel. Comme en Egypte, le miel joue un rôle essentiel dans les rites funéraires, et il est aussi utilisé pour nourrir les dieux de l'Olympe. Les Grecs et les Romains appliquaient le miel sur la peau pour ses propriétés adoucissantes, régénératrices, nourrissantes et hydratantes. Hippocrate (460-377 avant J.-C.), « père spirituel » de la médecine, disait que l'usage du miel conduisait à la plus grande vieillesse et il le prescrivait pour combattre la fièvre, les blessures, les ulcères et les plaies purulentes (**Domerego, 2002**).

Lors des jeux Olympiques les athlètes buvaient de l'eau miellée pour recouvrer rapidement leurs forces.

Hippocrate (460-377 avant J.-C.), père spirituel de la médecine, conseillait le miel dans le but de prolonger l'existence dans toute sa vigueur. Il faisait du miel un fortifiant de la vue et des organes sexuels, un remède contre les douleurs d'oreille et un cicatrisant efficace des plaies de toutes sortes.

Nikandros de Colophon (135 avant J.-C.) donne des formules à base de miel : ce sont les fameuses thériaques.

En Israël, le pays où le miel et le lait coulent, le miel était très important et a été mentionné 54 fois dans l'Ancien Testament. Le plus célèbre est la parole du roi Salomon : « Mangez-vous, ma chérie, car elle est bonne ». Dans le Nouveau Testament, il joue un rôle dans la

résurrection du Christ : le jour où le Christ a ressuscité et est apparu devant ses disciples, il a demandé de la nourriture. Ils lui ont donné du poisson grillé et un nid d'abeille (Luc 24 : 42). Christ a mangé la nourriture pour prouver aux apôtres qu'il était vraiment ressuscité et non seulement un Esprit ou une Pensée (Figure 4).



Figure 4 : Ancien texte biblique hébreu.

Dans la tradition musulmane aussi, Dans le Coran, le miel a eu une valeur religieuse importante « Puis mangez de toute espèce de fruits, et suivez les sentiers de votre Seigneur, rendus faciles pour vous. De leur ventre, sort une liqueur, aux couleurs variées, dans laquelle il y a une guérison pour les gens. Il y a vraiment là une preuve pour des gens qui réfléchissent. » (Coran, Sourat 16 An-Nahl (les abeilles) verset 69). Le miel est une source de "guérison pour les gens" stipule le verset (Figure 5).



Figure 5 : Coran, Sourat 16 An-Nahl (les abeilles) verset 69.

Au Moyen Age, le miel était utilisé pour la fabrication du pain d'épices, mais aussi pour la réalisation de pansements sans désinfection préalable des blessures.

Durant la première et la seconde guerre mondiale, le miel a beaucoup été utilisé pour accélérer la cicatrisation des plaies des soldats. Par la suite, avec le développement de nouveaux produits inscrits à la pharmacopée pour la cicatrisation des plaies, le miel a été délaissé. De même, avec l'apparition du sucre de canne, l'utilisation du miel comme agent sucrant a peu à peu été oubliée. Actuellement un regain d'intérêt pour l'usage du miel en médecine refait surface. Toutefois, il reste encore peu utilisé. De nombreuses recherches tentent de rationaliser et d'optimiser son usage.

3. Définition du miel

Selon la réglementation, le miel « est la substance sucrée naturelle produite par les abeilles de l'espèce *Apis mellifera* à partir du nectar de plantes ou des sécrétions provenant de parties vivantes des plantes ou des excréments laissés sur celles-ci par les insectes suceurs, qu'elles butinent, transforment, en les combinant avec des matières spécifiques propres, déposent, déshydratent, entreposent et laissent mûrir dans les rayons de la ruche. A l'exception du miel filtré, aucun pollen ou constituant propre au miel ne doit être retiré, sauf si cela est inévitable lors de l'élimination de matières organiques et inorganiques étrangères » (**Commission Européenne, 2002**).

4. Classification des miels

Selon (**Sanz et al, 2005**), le miel vient des plantes par l'intermédiaire des abeilles à partir du nectar recueilli dans la fleur, ou du miellat recueilli sur la plante. Donc d'après leur origine botanique les miels peuvent être classifiés en :

4.1. Miel de nectar de fleurs

Dans les fleurs, sur les pétioles ou sur les bractées, des glandes spéciales, les nectaires, produisent un liquide plus ou moins sucré de la sève élaborée ou de la sève brute, c'est le nectar qui attire les insectes et constitue la matière première de la majorité des miels.

Les nectaires sont généralement situés au fond de la corolle des fleurs. Pour y accéder, la butineuse doit pénétrer dans la fleur et allonger sa langue. Elle aspire le nectar, par pompage et par capillarité (**Hoyet, 2005**).

Les butineuses vont de fleur en fleur aspirer le nectar. Elles remplissent leurs jabots (environ 40 mg), reviennent à la ruche et transmettent leur butin sucré d'une bouche d'abeille ouvrière à une autre, c'est le phénomène de trophallaxie.

Le transport d'un litre de nectar nécessite de nombreux voyages d'abeilles. Des nombres de l'ordre de 20000 à 100000 voyages sont couramment cités.

4.1.1. Composition du nectar

Le nectar est mélange chimique complexe constituer d'eau, de sucres, ainsi que d'autre substances (protéines, lipides, minéraux, etc.) (**Lequet, 2010**). Les composants essentiels du nectar sont les glucides (5 à 75 %), dont le fructose, le glucose et le saccharose (**Prost, 2005**). Le nectar contient aussi des acides aminés (0,25-15,5 $\mu\text{mol} / \text{ml}$), des protéines (petites quantités), des lipides (traces), des antioxydants (traces), des vitamines (traces), des pigments (faibles quantités), des huiles essentielles (1-3 %) et des enzymes. En fonction de sa teneur en eau, le nectar est plus ou moins visqueux (**Meda, 2005**).

La teneur en sucre du nectar varie avec l'humidité atmosphérique et le temps, la production du nectar et sa qualité sont sous la dépendance de facteurs écologiques (nature de sol , hygrométrie, altitude, exposition) et météorologique (**Schweitzer, 2004**).

Le nectar est composé de trois sucre principaux (le saccharose, le glucose, le fructose). Les proportions de ces trois sucres varient d'une plante a une autre et influent sur la qualité du miel d'après (**Schweitzer, 2005**) les nectars contiennent plus ou moins de saccharose.

On les classe en :

Des nectars à saccharose prédominant ;

Des nectars à taux égaux de saccharose, fructose et glucose ;

Des nectars avec prédominances du glucose et fructose.

Tableau 1 : Composition du nectar de quelques espèces végétales (**Meda, 2005**).

Type de nectar	Nectar de lavande	Nectar de chèvre feuille
Composition	8 % Eau 8 % Saccharose 7.5% Glucose 4.5% Gomme, résidu et pertes	76 % Eau 12 % Saccharose 9 % Glucose 3 % Dextrine, Gomme et pertes

4.1.2. Différents types du miel de nectar de fleurs

Selon **Nair (2006)**, les miels de nectar de fleurs peuvent être divisés en deux groupes :

4.1.2.1. Miels mono floraux

Un miel uni florale est un miel récolté par les abeilles sur une espèce végétale unique .de tels miels sont exceptionnels, car il est rare que l'abeille ne butine qu'une seule espèce mellifère. On peut donc considérer que ces miels unis floraux naturels, sont des miels provenant d'une plante déterminée mais non à 100 %.

4.1.2.2. Miels multi floraux

Miels donnés par plusieurs espèces végétales ou sans origine florale précise, il peut y avoir la dominance d'un pollen accompagné par d'autres, en petites quantités ou bien il peut présenter une mosaïque de pollens.

4.2. Miel du miellat

Pour certains miels (le miel de sapin par exemple) la principale source sucrée est le miellat. Il s'agit d'un liquide sucré produit par plusieurs espèces d'insectes parasites vivant sur la plante, tels que des pucerons, des cochenilles ou des cicadelles par exemple. Ces insectes munis d'un appareil buccal piqueur suceur, prélèvent la lymphe végétale dont ils se nourrissent en perforant la plante qui les abrite (**Bruneau, 2004**).

Il est difficile d'observer les abeilles effectuer ce type de butinage. Il a été montré qu'en présence d'une grande quantité de nectar, elles délaissent le miellat. Cependant, lorsque les conditions climatiques sont défavorables, le miellat peut représenter une source nutritive intéressante pour l'abeille (**Clément, 2006**).

4.2.1. Composition du miellat

D'après (**Bogdanov et al., 2005**), le miellat est composé généralement des sucres d'où la composition est très différente des nectars avec présence du glucose, de triholoside comme le mélézitose et même quelquefois de sucres supérieurs.

Le miellat contient aussi de dextrine, de gommes, de protéines et d'acides aminés, de vitamines telles que la thiamine et la biotine et d'acides organiques (acides nitriques et acides maliques) ; la charge minérale est également très importante (**Bruneau, 2004**).

Leur production est sous la dépendance de nombreux facteurs écologiques : sol, microclimat, insectes « éleveurs de puceron » comme les fourmis, (**Schweitzer, 2004**).

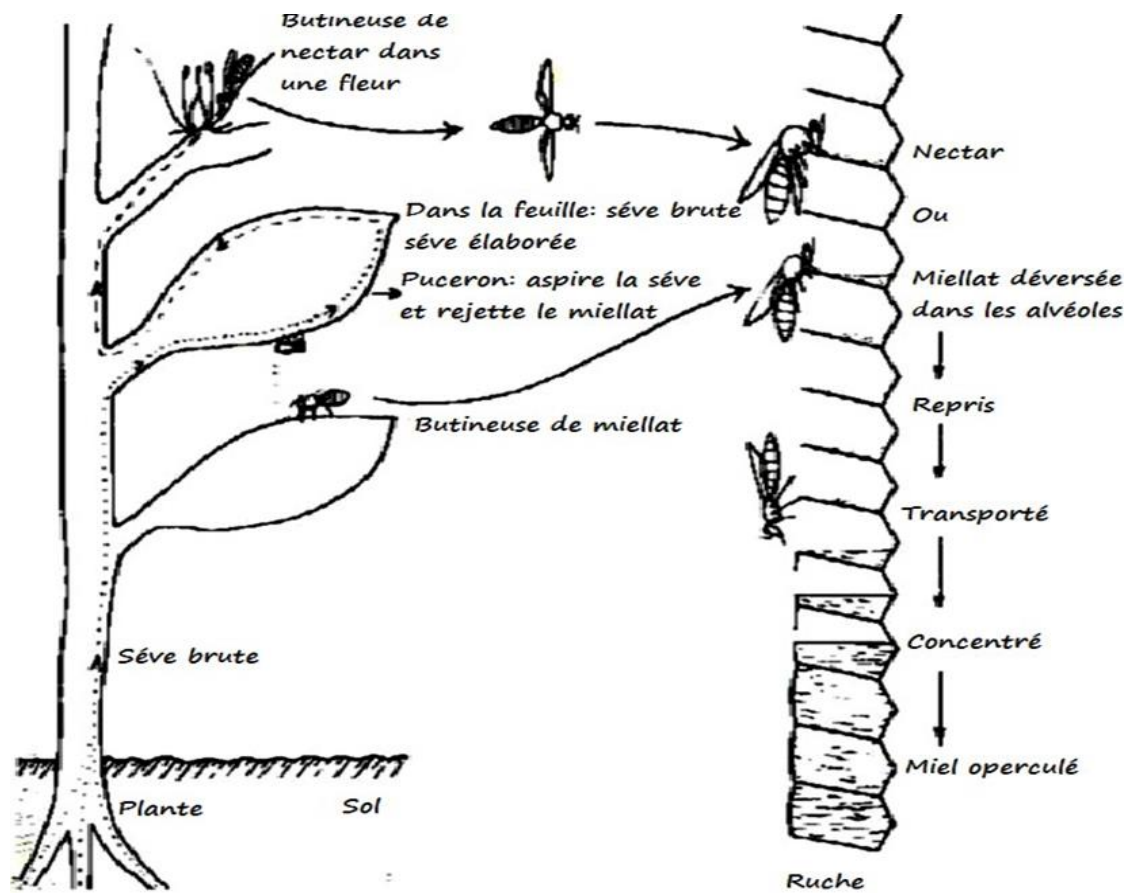


Figure 6 : Origines du miel (Prost, 2005).

5. Classification du miel selon le mode de récolte

(Bogdanov et al., 1995) ont distingué différentes sortes de miel :

5.1. Miel en rayon

C'est le miel contenu dans les alvéoles fraîchement constituées operculées, sans couvains, de couleur blanchâtre où une très belle récolte. Ce miel est vendu en rayon ou une partie en rayons.

5.2. Miel vierge (miel d'égouttage)

Il s'écoule naturellement sans intervention, alvéoles non operculés, et exemptes de couvain.

5.3. Miel coulé

Il est obtenu par centrifugation des alvéoles exemptes de couvain alors qu'il a encore la température de ruche.

5.4. Miel pressé

Il est récolté à froid au moyen d'une presse hydraulique dont les alvéoles sont exemptes de couvain.

5.5. Miel jeune (non mur)

C'est le produit retiré des alvéoles non encore operculées, sa teneur en eau est généralement supérieure à celle du miel parvenu à maturité (plus de 20%).

6. Production et récolte du miel

6.1. Production du miel par les abeilles

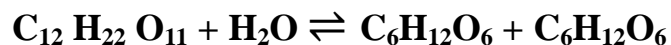
Une butineuse effectue entre 20 et 50 voyages par jour, chacun demandant environ 15 minutes (Alvarez, 2010). Le rayon d'action moyen se situe entre 500 mètres et 2 kilomètres, d'où l'importance, en plus des conditions climatiques et de la nature du sol, de la végétation des alentours du rucher. Elle prélève le nectar, sécrète par des glandes dites nectarifères, ou le miellat (Huchet et al., 1996).

Le miellat et /ou nectar recueillies par la trompe arrivent par l'œsophage dans le jabot de l'abeille butineuse. Celle-ci, une fois arrivée à la ruche, transforme ce produit en lui donnant son empreinte personnelle (Tojonirina, 2008).

6.1.1. Transformation chimique (l'emmagasinage)

Tout d'abord, elle mélange ces solutions sucrées à des sécrétions salivaires riches en enzymes et contenant notamment une invertase qui transforme le saccharose en glucose et fructose (Chouia, 2014).

L'inversion s'exprime par l'équation suivante :



Cette réaction chimique est contrôlable au polarimètre et le passage du plan de polarisation de droite dans le nectar ou miellat, à gauche dans le miel révèle l'inversion. L'évolution du nectar ou du miellat en miel s'accompagne par autre la progression de la quantité des sucres et de la naissance d'autres sucres (Prost, 2005).

A son retour, la butineuse régurgite sa charge, la passe aux ouvrières, qui elles -mêmes la communique à d'autres et ainsi de suite. D'individu en individu, la teneur en eau s'abaisse. La goutte épaisse est déversée ensuite dans une alvéole, d'où l'eau du miel s'évapore.

6.1.2. Transformation physique (Maturation)

La solution sucrée transformée, qui encore 50% d'eau d'environ, va subir une nouvelle concentration par évaporation, qui se fait sous la double influence :

D'abord de la chaleur régnant dans la ruche qui est d'environ 36°C. En suite de la ventilation par le travail des ventileuses qui entretiennent un puissant courant d'air ascendant par un mouvement très rapide de leurs ailes (**Gonnet, 1982 ; Lobreau-Callen et al.,1999**).

Dans la ruche, le miel se garde bien, car il est très concentré en sucres. Mais on dit que les abeilles, pour plus de sécurité, injectent dans chaque cellule une gouttelette de venin. Et celui-ci est un produit conservateur. Quand la teneur en eau du miel est inférieure à 19%, le miel est mûr et il sera operculé par une couche de cire (**Huchet, 1996**).

6.2. Récolte du miel par l'apiculteur

La récolte du miel peut se pratiquer dès la fin de la miellée quand les (3/4) des alvéoles des rayons de cire sont operculés (**Prost et Médori, 2005**). Cette période se situe entre le mois d'avril et le mois de novembre en une ou plusieurs fois (**Donadieu, 2003**).

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 du 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 reposer durant quelques jours dans le récipient « 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 grains 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**).

6.3. Pasteurisation

La pasteurisation consiste à porter le miel à l'abri de l'air, à une température de l'ordre de 80 °C pendant 6 à 7 minutes, puis le refroidir rapidement. L'appareillage comporte principalement des plaques chauffantes parallèles entre lesquelles le miel va circuler en lames minces. La pasteurisation tue les levures, refond les cristaux primaires de glucose qui sont les indicateurs de la cristallisation, détruit environ 30% de l'invertase et 25% de l'amylase, ne modifie pas la nature des sucres, n'invertit pas le saccharose, mais peut augmenter très

sensiblement la couleur et le taux d'hydroxyméthylfurfural (H.M.F). Cette substance résulte d'une dégradation de l'hexose en milieu acide ; elle caractérise les miels chauffés ou vieillis (**Hebbar et al., 2003**).

La pasteurisation du miel est permise sans ultrafiltration qui éliminerait le pollen, à condition que la teneur en HMF reste inférieure à 40 mg par kg de miel. Dans les miels ni vieillis ni chauffés, elle est de 4 à 6 mg par kg (**Prost, 2005**).

6.4. Emballage et étiquetage

Les récipients doivent être étanches à l'eau et à l'air pour éviter toute pénétration d'humidité dans le miel. Les récipients et cuves en fer blanc, en aluminium, en acier chromé et en plastique (qualité alimentaire) conviennent parfaitement à cet usage (**Schweitzer, 2004**).

Pour les emballages de consommation, les pots en verre, mais aussi ceux en plastique (qualité alimentaire) et en fer blanc conviennent. Quant aux boîtes en paraffine, elles ne sont étanches ni à l'eau ni à l'air et sont en conséquence inutilisables pour le stockage du miel. Selon la loi sur les denrées alimentaires, elles sont même interdites (car la paraffine contient des substances toxiques qui peuvent migrer dans le miel) et ne pourront plus être utilisées une fois la période de transition est écoulée (**Bogdanov, 1999**).

D'après (**Prost, 2005**), le verre est le meilleur emballage pour le miel, mais son poids, sa fragilité et transparence rend visible les traînées blanche, causées par les bulles d'air, dans le miel cristallisé lui font préférer le carton ou la matière plastique.

- L'étiquette doit fournir les indications suivantes :
- Le nom et l'adresse de l'apiculteur,
- L'appellation du miel ou une autre appellation légale,
- Le poids du miel contenu dans le récipient,
- Une date de garantie, à consommer de préférence avant fin mois/année, mais il ne s'agit pas d'une date de péremption (**Guerriat, 1996**) ;
- En outre, l'apiculteur valorise d'autant mieux son produit qu'il mentionne aussi le résultat d'une analyse de laboratoire (espèces butinées, consistance...) et une région de production (**Bogdanov, 1999**).

6.5. Conditionnement et stockage

La rapidité de la dégradation du miel dépend de la composition du produit ainsi que les conditions de sa conservation. Le miel confiné en atmosphère humide absorbe l'eau rapidement, ce phénomène gagne rapidement en profondeur et le miel hydraté acquiert une structure très fragile (**Jeanne, 1993**).

Dans la mesure du possible, les locaux de conservation du miel seront secs et aérés et les emballages se feront en contraires pleins et fermés hermétiquement. Si le produit s'échauffe, on observe alors une dégradation plus en moins rapide des sucres, dégradation qui s'effectue essentiellement aux dépens du Fructose et s'accompagne de la formation d'hydroxyméthylfurfural (HMF) (Manikis et Thrasivoulou, 2001).

L'acidité et une disparition rapide des enzymes sont directement liées à des mauvaises conditions de stockages.

Certains miels sont plus fragiles que d'autres en fonction de leur acidité naturelle, en effet ; tous les miels dont le pH est inférieur à 4 se dégradent plus vite que ceux de caractéristique inverse. Il convient donc de garder le miel dans des locaux frais ou la température ne dépasse pas 20°C, si le miel à stocker présente un risque de fermentation, il faudra impérativement le pasteuriser ou le conserver à une température de 4 à 5 C° (Louveaux, 1985).

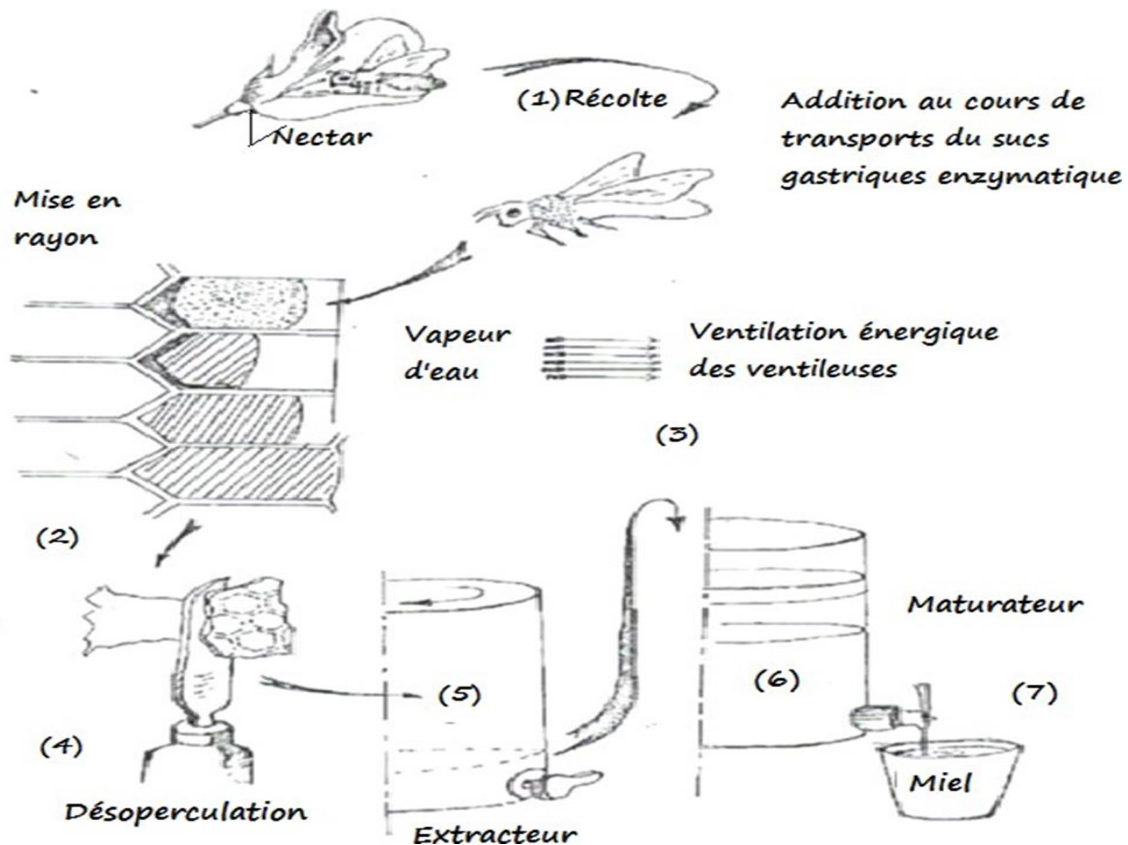


Figure 7 : Processus de formation du miel (Nair, 2014).

7. La composition chimique du miel

La qualité nutritionnelle et organoleptique du miel dépend principalement des fleurs, des régions géographiques, du climat et des espèces d'abeilles impliquées dans sa production. En moyenne, la composition chimique finale du miel est le résultat de la fabrication des abeilles par plusieurs étapes qui ont chacune une influence sur sa composition.

Le miel est un complexe nutritionnel qui regroupe plus de 200 substances qui ont des propriétés différentes vis-à-vis de l'organisme. Il est composé principalement de sucres (glucose, fructose, sucrose, lévulose, maltose et saccharose), d'eau et d'autres constituants tels que les enzymes, les acides aminés, les acides organiques, les caroténoïdes, les vitamines (à l'exception de la vitamine A), les sels minéraux et les substances aromatiques. Le miel contient aussi des éléments figurés tels que pollens, levures, algues unicellulaires et spores. Il contient également des flavonoïdes et de acides phénoliques qui sont dotés des effets biologiques et agissent comme des antioxydants naturels (Da Silva et al., 2016 ; Werner et Laccourreye, 2011).

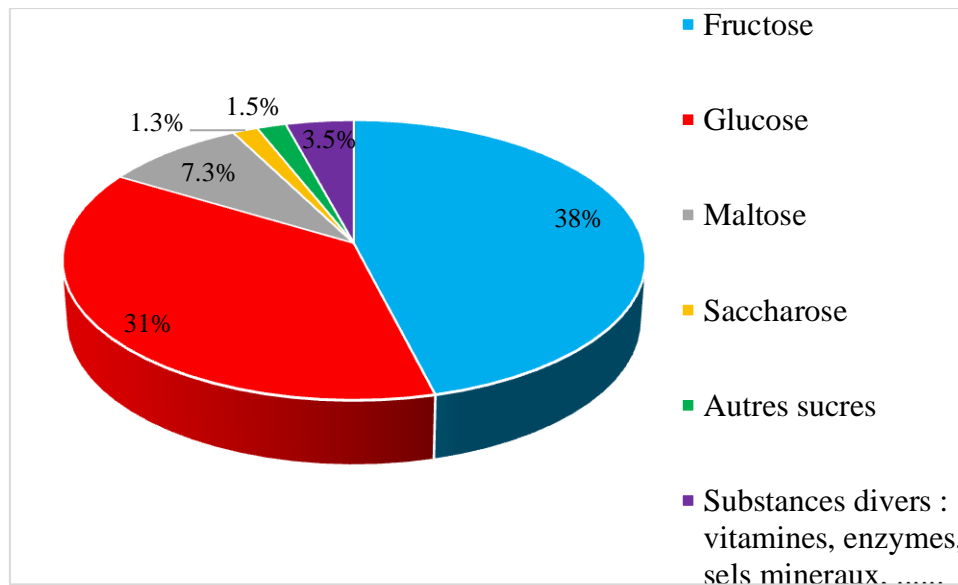


Figure 8 : La composition moyenne du miel (Bruneau, 2004).

7.1. Eau

La teneur en eau est l'une des caractéristiques la plus importante des miels. Elle conditionne la conservation du produit, son poids spécifique, et dans certaine mesure sa cristallisation (Terrab et al. 2002).

En générale, la teneur en eau se situe dans la plupart des cas entre 15% et 20%, sauf quelque cas exceptionnelles (miel de callune dont la teneur en eau est normalement supérieure à 23%) un excès d'eau augmente le risque de fermentation. La teneur en eau d'un miel provient essentiellement de l'humidité du nectar mais peut être influencée par de nombreux facteurs, parmi lesquels les conditions de stockage et les conditions climatiques lors de la récolte et le degré de maturité du miel. Selon le **Codex Alimentarius (2001)**, la teneur en eau ne doit pas dépasser 20 %.

7.2. Les sucres

Il est bien connu que les sucres représentent la plus grande partie de la composition de miel, ils forment à eux seuls 95 à 99 % de la matière sèche (**Meda, 2005**). Les sucres du miel sont formés par l'action de l'invertase sur le saccharose du nectar. Les glucides dans le miel sont responsables de quelques propriétés telles que la viscosité, l'hygrométrie, la granulation et la valeur énergétique (**Ouchemoukh et al., 2010**).

Une quinzaine de sucres différents ont été identifiés dans le miel, mais ils ne sont jamais tous présents simultanément. Les plus dominants des glucides sont les monosaccharides, fructose et glucose (60 – 85 %) et de nombreux d'autres osides : maltose, saccharose, l'erlose, la raffinose, le mélézitose et le mélibiose.

Généralement, dans tous les types de miel, la proportion du fructose est supérieure à celle du glucose vue l'utilisation de ce dernier par des réactions chimiques à l'exception de quelques miels comme celui de colza (**Escuredo et al., 2014**).

La composition en sucres dépend fortement du type floral employé par les abeilles aussi bien que les conditions régionales et climatiques (**Zamora et chirife, 2006**).

7.3. Hydroxyméthylfurfural (HMF)

L'HMF est une substance qui provient de la dégradation du fructose en milieu acide par déshydratation moléculaire (**Bath et Singh, 1999**). En effet, l'HMF est un paramètre de fraîcheur d'échantillons de miel, il est absent ou se forme de traces dans les miels frais et tend à augmenter au cours des traitements et/ou de vieillissement du produit. Les facteurs qui influencent le niveau de l'HMF sont : la température, le temps de chauffage, les conditions de stockage, le pH et la source florale (**Gomes et al., 2010**). La limite maximale du **Codex Alimentarius (2001)** est de 40 mg / kg, alors que la limite est de 80 mg / kg pour les régions très chaudes (**Bogdanov et al., 2004**).

7.4. Acides organiques

La provenance des acides organiques est diverse, certains du nectar des fleurs et d'autres des transformations opérées par l'abeille (réactions enzymatiques et de fermentation). Une vingtaine d'acides organiques sous forme libre ou combinée sont présents dans le miel tels que les acides acétique, benzoïque, citrique, lactique, malique, oxalique, butyrique, pyroglutamique et succinique (**Bonté et Désomulière, 2013**).

L'acide gluconique présente 70 à 90 % de la teneur du miel en acides organiques, il est issu du D-glucose transformé par le glucose oxydase d'où la forte acidité du miel (**Moniruzzaman et al., 2013**).

7.5. La matière azotée

Le miel contient une très faible quantité de matière azotée (inférieur à 1 %), représentée par de faibles quantités d'acides aminés libres et de protéines, la matière azotée du miel peut être attribuée à la présence des enzymes. Certains sont sécrétés par les abeilles et d'autres sont dérivés du nectar (**Saxena et al., 2010**). Les enzymes du miel sont représentés essentiellement par l' α amylase, la gluco-invertase, la catalase, la glucose oxydase et la phosphatase (**Kücü̇k et al., 2007**).

La teneur en protéines varie avec la quantité de grains de pollen dans les miels, les miels sont généralement pauvres en protéines. Les protides du miel sont soit des protéines, soit des acides aminés libres. Différents acides aminés peuvent être détectés dans le miel comme la lysine, l'histidine, l'arginine, l'acide aspartique, la thréonine, la sérine et la proline. Ce dernier acide aminé qui est le plus important, il provient principalement des sécrétions salivaires des abeilles, pendant la conversion du nectar en miel (**Terrab et al., 2002 ; Ouchemoukh et al., 2007**). D'après (**Bogdanov et al., 1995**), le miel est mature lorsque sa teneur en proline est supérieure à 183 mg / kg. Des valeurs plus basses indiquent un manque de maturité ou une falsification.

7.6. Les minéraux et les oligoéléments

Les matières minérales représentent un taux d'environ 0.1% dans le miel. Il varie en fonction des plantes visitées par les abeilles ainsi que le type de sol sur lequel elles poussent (**Roussant, 2011**). Selon (**Bogdanov et al., 2004**), le potassium est le minéral le plus abondant dans le miel et il en existe d'autres : le calcium, le sodium, le magnésium, le cuivre, le manganèse, le chlore, le phosphore, le soufre et le silicium (**Huchet, 1996**). Les miels de fleurs contiennent 0,1g à 0,35g de sels minéraux et d'oligo-éléments pour 100g de miel tandis que les miels de miellat contiennent jusqu'à 1g ou plus pour 100g de miel (**Bogdanov et al., 2004**). D'une manière générale, ces éléments sont à l'origine de la couleur du miel, ainsi les miels clairs d'après (**Louveaux, 1968**), cité par (**Makhloufi, 2000**) sont moins riches en cendres que les miels foncés.

Aujourd'hui, au lieu de la teneur en matières minérales (cendres), on détermine la conductivité électrique du miel. Elle est plus facilement mesurable et utilisée principalement pour la caractérisation des miels monofloraux (**Nanda et al., 2003**).

Selon l'origine géographique et botanique des miels, la teneur en matières minérales et la conductivité électrique seront différentes (**Nair, 2006**).

Il existe un rapport linéaire entre conductivité électrique et teneur en matières minérales d'un miel sur la base duquel il est possible de calculer la teneur en matières minérales à partir des mesures de la conductivité électrique (**Bogdanov et al., 2004**).

7.7. Les composés phénoliques

Les polyphénols constituent une classe importante des molécules bioactives typiquement trouvés dans les produits végétaux. Ils sont des antioxydants neutralisant les radicaux libres et empêchant l'oxydation lipidique (**Da saliva et al., 2016**).

Les flavonoïdes représentent la majorité des polyphénols et varient en fonction de la source florale (**Ibrahim et al., 2012 ; Bonté et Désomulière, 2013**).

Généralement, les miels les plus foncés contiennent des quantités en polyphénols supérieures aux miels plus clairs, ainsi qu'une plus grande capacité antioxydante (**Čanadanović-Brunet et al., 2014**).

Les polyphénols peuvent servir comme marqueurs chimiques pour la détermination de l'origine botanique du miel (**Bogdanov et al., 2004 ; Kenjerić et al., 2007**).

7.8. Substances diverses

Le miel est constitué de plusieurs autres constituants qui sont sous forme de traces (avec des teneurs négligeables). Les lipides sont pratiquement inexistant dans le miel ; mais on trouve cependant, des glycérides et des acides gras tels que les acides palmitiques, oléique et linoléique (**Gonnet, 1982**). Les vitamines sont peu nombreuses et en très faible quantité. Elles appartiennent très rarement au groupe A, D et K et, plus souvent, au groupe B (**Gonnet, 1982**). Le miel regroupe également des facteurs antibiotiques naturels, des alcools et des esters, des levures, des substances aromatiques, des matières pigmentaires spécifiques à chaque miel qui lui donnent sa couleur et enfin des grains de pollen (**Meda, 2005**).

8. Propriétés physico-chimiques

8.1. La densité

Le poids spécifique est en fonction principalement de la teneur en eau. Un miel récolté trop tôt, extrait dans un local humide ou abandonné longtemps dans un maturateur contient trop d'eau. Ce défaut se décèle au densimètre ou au réfractomètre (**Prost, 2005**).

La valeur de la densité varie entre 1,39 et 1,44 à 20 °C Le miel est donc un produit relativement dense. Les variations de la densité proviennent surtout des variations de la teneur en eau (**Prost, 2005**). Plus un miel est riche en eau et moins il est dense.

On peut pratiquement se servir de la densité comme moyen de connaître la teneur en eau d'un miel.

8.2. La teneur en eau

La teneur en eau est un facteur hautement important car il permet l'estimation du degré de maturité des miels et peut renseigner sur sa stabilité contre la fermentation et la cristallisation au cours du stockage ; donc elle conditionne la conservation du produits (**De Rodriguez et al. 2004 ; Küçük et al. 2007**). Le risque de fermentation est très faible pour les miels qui contiennent moins de 18% (**Carvalho et al. 2009**).

Le miel tend à absorber l'humidité de l'air et, si on le laisse trop longtemps dans une atmosphère humide, cette absorption peut être considérable.

Un miel "normal", contenant 18% d'eau, peut atteindre, au bout de trois mois, une hygrométrie de 55% : son poids a alors augmenté de 84%.

D'autre part, lorsqu'on veut dessécher le miel, il est nuisible de le maintenir en atmosphère rigoureusement sèche, parce qu'il se forme en surface une pellicule dure qui empêche le reste d'eau de s'évaporer (**Huchet et al., 1996**).

8.3. La conductivité électrique

La conductivité électrique est un paramètre qui montre une grande variabilité liée à l'origine florale, il est considéré comme l'un des meilleurs paramétrés pour la différenciation entre les miels de différentes origines florales (**Terrab et Heredia, 2004 ; Terrab et al. 2004**). La conductivité électrique permet de distinguer aisément des miellats, des miels des fleurs, d'après (**Downey et al., 2005**) les miels de miellat, possèdent une conductibilité électrique beaucoup plus élevée que les miels de fleurs.

D'autre part la conductibilité électrique d'un miel est en rapport avec sa couleur, selon (**Gonnet, 1982 ; Louveaux, 1985 ; Alqarni et al., 2012**), les miels foncés conduisent mieux le courant électrique que les miels clairs.

(**Alqarni et al., 2012 ; Piazza et al.,1991**) ont indiqué qu'il existait une corrélation entre le contenu de substances minérales et le couleur, étant les miels plus foncés celles qui présentent un contenu de cendres plus important.

8.4. pH

Tous les miels sont acides. Le pH ou potentiel d'hydrogéné ou indice de Sorensen est défini comme le cologarithme de concentration en ions H dans une solution. Pour le miel, est un indice de la « réactivité acide » du produit (**Vanhanen et al.,2011 Louveaux, 1985**).

Le pH de miel va de 3,2 à 5,5. Il est généralement inférieur à 4 dans les miels de nectar et supérieur à 5 dans les miels du miellat (**Prost et Médori., 2005**). Cette acidité est due principalement à la teneur du miel en acide gluconique (**Cavia et al., 2007**). Le pH influence la stabilité du miel et ses conditions de conservation. Les miels à pH bas accélèrent le

processus de la formation de l'HMF, ce qui il faudra alors prendre un soin particulier à leur conservation (**Ibrahim et al., 2012**).

8.5. La teneur en cendres

Les cendres représentent le résidu minéral du miel après incinération. La détermination des cendres offre la possibilité de connaître la teneur en matière minérale globale du miel (**Silva et al., 2009**). Les cendres sont déterminées par le contenu de substance minérale du miel. Ce contenu dépend fondamentalement et quantitativement aux caractéristiques du sol et du climat de la région du miel (**Vanhanen Leo et al., 2011**). (**White, 1980 ; Feás et al., 2011**) ont confirmé l'existence d'une relation entre la couleur des miels et leurs teneurs en cendres. Les miels clairs sont nettement moins riches en cendres que les miels foncés.

8.6. L'acidité

L'acidité est un critère de qualité important durant l'extraction et le stockage, en raison de son influence sur la texture et la stabilité du miel. Cette, en raison de son influence sur la texture et la stabilité du miel. Cette acidité provient d'acides organiques dont certains sont libre et d'autres combinés sous forme de lactones. Certains de ces acides proviennent du nectar ou du miellat mais leur origine principale provient des sécrétions salivaires de l'abeille ; le principal acide dérive du glucose sous forme d'acide gluconique. Sa formation accompagne de de dégagement d'eau oxygénée (**Louveaux, 1968 ; Gomes et al., 2010**).

8.7. Coloration

La couleur du miel peut aller du blanc au noir. Il existe des miels sans couleur ; transparents (miel de *Robinia pseudoacacia*), d'autres sont blancs (miels de *Rosmarinus officinalis*, *Citrus* sp), mais la plupart des miels multif floraux sont ambrés, et certains sont très foncés, presque noirs (miel de *Quercus* sp). Plusieurs composés sont à l'origine de la couleur des miels tels que les caroténoïdes (carotène, xanthophylles), composés phénoliques (flavonols. . .), de même que les minéraux et les acides aminés (tyrosine, tryptophane) (**Negueruela et Perez-Arquillue, 2000**).

Les normes internationales établissent des échelles de couleur des miels avec des standards (par exemple Pfund et Lovibond), qui déterminent de manière subjective principalement l'attribut luminosité toutefois, il est important d'évaluer la chromaticité au moyen d'un spectrocolorimètre (**Negueruela et Perez-Arquillue, 2000**).

9. Qualité du miel et normes internationales

9.1. Qualité du miel

Un miel de qualité doit être un produit sain, extrait dans de bonnes conditions d'hygiène, conditionné correctement, qui a conservé toutes ses propriétés d'origine et qui les conservera le plus longtemps possible. Il ne doit pas être adultéré et doit contenir le moins possible (peut-on encore dire pas du tout) de polluants divers, antibiotiques, pesticides, métaux lourds ou autres produits de notre civilisation industrielle (**Schweitzer., 2004**).

9.2. Facteurs essentiels de qualité

Le miel vendu en tant que tel ne doit pas contenir d'ingrédient alimentaire, y compris des additifs alimentaires, et seul du miel pourra y être ajouté. Le miel ne doit pas avoir de matière, de goût, d'arôme ou de contamination inacceptable provenant de matières étrangères absorbées durant sa transformation et son entreposage. Le miel ne doit pas avoir commencé à fermenter ou être effervescent. Ni le pollen ni les constituants propres au miel ne pourront être éliminés sauf si cette procédure est inévitable lors de l'élimination des matières inorganiques ou organiques étrangères. Le miel ne doit pas être chauffé ou transformé à un point tel que sa composition essentielle soit changée et/ou que sa qualité s'en trouve altérée. Aucun traitement chimique ou biochimique ne doit être utilisé pour influencer la cristallisation du miel (**Codex Alimentarius, 2001**).

9.3. Les normes internationales relatives aux miels

Les normes internationales concernant le miel sont spécifiées dans une directive européenne relative au miel et dans la norme pour le miel du (**Codex Alimentarius, 2001**) qui font tous deux actuellement l'objet d'une révision. Vu qu'aujourd'hui on utilise des méthodes d'analyse à la fois nouvelles et plus performantes, il est nécessaire de revoir les normes qui s'appuient sur ces nouvelles méthodes (**Bogdanov, 1999**).

9.4. Projets du Codex Alimentarius et de l'UE relatifs aux normes pour le miel

Cette norme valable pour le commerce international du miel devra être respectée par tous les gouvernements. Les critères spécifiques relatifs à la composition du miel de qualité n'ont par contre pas force de loi et les partenaires commerciaux sont libres de les appliquer (**Bogdanov, 1999**).

Tableau 2 : Les normes de miel selon (Codex Alimentarius, 2001) et (Directive Conseil de l'Union européenne, 2002).

Critères de qualité		Projet du Codex	Projet de l'UE
Teneur en eau	Général	≤21 g/100g	≤21 g/100g
	Miel de bruyère, de trèfle	≤23 g/100g	≤23 g/100g
	Miel industriel ou miel de pâtisserie	≤25 g/100g	≤25 g/100g
Teneur en sucres réducteurs	Miel de miellat ou mélanges de miel de miellat et de nectar	≥45 g/100 g	≥60 g/100 g
	Xanthorrhoeapr.	≥53 g/100 g	≥53 g/100 g
Teneur en saccharose apparent	Miels qui ne sont pas mentionnés ci-dessous	≤5g/100g	≤5g/100g
	Robini, Lavandula, Hedysarum, Trifolium, Zitrus, Medicago, Eucalyptus cam., Eucryphialuc. Banksia menz.	≤10 g/100 g	≤10 g/100 g
	Calothamnus san., Eucalyptus cab., Banksiagr. Miel de miellat et mélanges de miel de miellat et de nectar	≤15 g/100 g	-
Teneur en matières insolubles dans l'eau	Général	≤0,1 g/100 g	≤0,1 g/100 g
	Miel pressé	≤0,5 g/100 g	≤0,5 g/100 g
Teneur en matières minérales (cendres)	Teneur en matières minérales (cendres)	≤0,6 g/100 g	≤0,6 g/100 g
	Miel de miellat ou mélanges de miel de miellat et de nectar, miel de châtaignier	≤1,2 g/100 g	≤1,2 g/100 g
Acidité	Acidité	≤50 meq/kg	≤40 meq/kg
Activité diastasique, (indice diastasique en unités de Schade) Après traitement et mise en pot (Codex)	Tous les miels du commerce (UE)	≥8	≥8
	Général	≥3	≥3
Teneur en hydroxyméthylfurfural HMF	Après traitement et mise en pot (Codex). Tous les miels du commerce (UE)	≤60 mg/kg	≤40 mg/kg

Tableau 3 : Teneur en sucre et conductivité électrique : Proposition d'une nouvelle norme (Bogdanov, 1999).

Nouveaux critères de qualité proposés		Valeur proposée
Teneur en sucre	Somme du fructose et du glucose	
	Miel de nectar	≥ 60 g / 100 g
	Miel de miellat ou mélanges de miel de miellat et de nectar	≤ 25 g/100g
	Saccharose	
	Miels qui ne sont pas énumérés ci-dessous	≥ 45 g / 100 g
	Banksia, Zitrus, Hedysarum, Medicago, Robinia, , Rosmarinus	≤ 10 g/ 100 g
	Lavandula	≤ 15 g/ 100 g
Conductivité électrique	Miel de nectar à l'exception des miels énumérés ci-dessous et des mélanges de ceux-ci; mélanges de miel de miellat et de nectar.	$\leq 0,8$ mS/cm
	Miel de miellat et de chataîgnier, à l'exception des miels énumérés ci-dessous et des mélanges de ceux- ci. Exceptions: Banksia, Erika, Eucalyptus, Eucryphia, Leptospermum, Melaleuca, Tilia.	$\geq 0,8$ mS/cm

10. Les propriétés nutritionnelles et les vertus thérapeutiques du miel

10.1. Les propriétés nutritionnelles

Le miel est un aliment naturel, riche en sucres simples (glucose- fructose), directement assimilable, doué d'un pouvoir sucrant important que le sucre blanc, et ayant un apport calorique moindre (100g de miel apportent 300 calories, alors que 100g de sucre en apportent 400 calories), donc on l'utilise dans les cas diététique (Khenfer et Fettal, 1997).

Le miel est largement disponible mais son potentiel médical est encore peu exploitable. Son mode d'action n'est pas encore complètement élucidé et ses propriétés curatives demandent plus d'évaluation et d'investissement (Gonnet, 1982).

10.2. Les vertus thérapeutiques

10.2.1. Les propriétés antibactériennes et antifongiques

Le miel non dilué inhibe la croissance des bactéries comme *Staphylococcus aureus*, de certains agents pathogènes de l'intestin et des levures comme *Candida albicans*. A une concentration variant de 30 à 50%, le miel s'est montré supérieur à certains antibiotiques conventionnels utilisés pour traiter les infections urinaires (**Khenfer et Fettal, 1997**).

Le mécanisme exact de l'effet antimicrobien du miel n'est pas encore élucidé : un pH faible, une perturbation osmotique des agents pathogènes et une présence des substances bactéricides appelées dans l'ensemble "inhibine", peuvent tous jouer un rôle important dans l'inhibition de la croissance microbienne (**Franty, 1984**).

10.2.2. Propriétés anti-diarrhéiques

A une concentration de 40%, le miel a un effet bactéricide sur différentes bactéries de l'intestin souvent associées à la diarrhée et la dysenterie comme *Salmonella*, *Shigella*, *E. coli* enteropathogène et *Vibrio cholera*. Une étude a montré que le miel donné avec un liquide de réhydratation aux enfants réduit la durée de la diarrhée bactérienne (**Khenfer et Fettal, 1997**).

10.2.3. Propriétés expectorantes et anti-toux

Ces propriétés sont liées à la capacité du miel de diluer les sécrétions bronchiques et d'améliorer la fonction d'épithélium bronchique (**Philippe, 1995**).

10.2.4. Propriétés anti-cicatrisantes et anti-inflammatoires

Le miel est considéré comme un remède précieux pour le traitement des brûlures, des blessures chirurgicales infectées et des ulcères de décubitus. Le miel est très visqueux capable ainsi d'absorber l'eau entourant les tissus en inflammation. Une étude en Afrique occidentale a montré que la greffe de peau, l'intervention chirurgicale voire l'amputation ont été évitées grâce à l'application locale du miel qui a favorisé la cicatrisation des blessures au moment où le traitement classique a échoué. Une autre étude a montré que grâce à l'application locale du miel, une cicatrisation accélérée des blessures a été observée chez les femmes ayant subi une ablation radicale de vulve à cause d'un cancer. De plus, des auteurs ont suggéré que le miel puisse être utile dans le traitement des ulcères chroniques d'odeurs fétides observées en cas de lèpre (**Gonnet, 1982 ; Franty, 1984**).

Chapitre III

La propolis

1. Introduction

L'industrie alimentaire et pharmaceutique a favorisé, au cours des dernières années, l'émergence d'innombrables travaux de recherche portant sur les produits de la ruche, notamment en ce qui concerne la composition de la propolis et ses propriétés biologiques. Les informations scientifiques rassemblées révèlent les énormes potentialités de cette résine en tant que source de composés naturels ayant de nombreuses applications nutraceutiques, des aliments et des boissons aux produits de la vie quotidienne tels que les savons et les dentifrices. La propolis est une résine obtenue à partir de plantes utilisées par les abeilles pour protéger le nid d'abeilles contre la pénétration des courants d'air, des prédateurs et des micro-organismes. La composition chimique de ce produit apicole est très variable et complexe, en fonction des sources végétales disponibles pour les abeilles sur le site de collecte, ainsi que des conditions géographiques et climatiques du site. La connaissance de la composition chimique ainsi que des sources de la plante est nécessaire pour la typification de la propolis et donc pour sa normalisation chimique et pour assurer la qualité et la sécurité nécessaire à sa commercialisation.

2. L'histoire de la propolis

Le mot "propolis" vient du grec "pro" (pour "devant", "à l'entrée de") et "polis" ("communauté" ou "ville") et désigne une substance ayant un rôle de protection pour la colonie d'abeilles (**Bogdanov et Bankova, 2011**). La propolis est un vieux remède connu depuis des siècles et largement utilisé par différentes cultures à différentes fins, parmi lesquelles l'utilisation en médecine est incluse. L'histoire rappelle son utilisation au moins jusqu'à 300 av. J.-C. et reste aujourd'hui dans les remèdes à la maison et les produits personnels (**Ghisalberti, 1979**). Dans l'Égypte ancienne, la propolis était connue pour ses propriétés anti-putréfiantes et était utilisée dans l'embaumement de cadavres (**Crane, 1997**). Les anciens Juifs considéraient le tzori, le mot hébreu pour la propolis, comme un médicament, mentionné dans l'Ancien Testament (**Crane, 1997**). Les Grecs utilisaient la propolis comme ingrédient principal d'un parfum appelé polyanthus, qui combinait propolis, oliban, styrax et herbes aromatiques (**Bogdanov et Bankova, 2011**).

En outre, plusieurs médecins grecs et romains, tels qu'Aristoteles, Dioscorides, Hippocrate, Pliny et Galen ont signalé des préparations médicinales et des applications de propolis (**Kuropatnicki et al., 2013**). Bien que les méthodes de récolte dans le monde antique soient inconnues, le savant romain Pliny (23-79 après JC) a postulé que la propolis provenait des bourgeons de différents arbres comme le saule, le peuplier, l'orme, le roseau et d'autres

plantes (**Bogdanov et Bankova, 2011**). Marcos Terentius Varro a écrit que les médecins utilisaient la propolis pour la fabrication de cataplasmes et que, pour cette raison, son prix était supérieur à celui du miel sur la Via Sacra (**Kuopatnicki et al., 2013**). Les soldats romains utilisaient la propolis comme médicament d'urgence contre les blessures de guerre (**Salatino et al., 2005**). De plus, les Incas utilisaient la propolis comme agent antipyrétique et les Perses la décrivaient comme une drogue contre les eczémas, les myalgies et les rhumatismes (**Kuopatnicki et al., 2013**).

Au Moyen Âge et chez les médecins arabes, la colle d'abeille était décrite dans des préparations médicinales utilisées pour le traitement des infections buccales et pharyngiennes, des caries dentaires, ainsi que comme antiseptique et cicatrisant dans le traitement des plaies (**Castaldo et Capasso, 2002**). En Europe, les pharmacopées londoniennes du dix-septième siècle ont classé la propolis comme une pommade cicatrisante dans le traitement des inflammations et des plaies, qui avaient pour origine les bourgeons noirs du peuplier (**Bogdanov et Bankova, 2011**). Entre le XVIIe et le XXe siècle, la propolis est devenue très populaire en Europe en raison de son activité antibactérienne (**Castaldo et Capasso, 2002**).

Le développement de la recherche sur la propolis était strictement lié au développement de la chimie. Le premier travail répertorié par Chemical Abstracts sur la composition de propolis date de 1908 et le premier brevet est décrit en 1904 (USA - Composition pour le traitement des punaises et des cordes de piano). Cent neuf ans après la première publication dans le Chemical Abstract, le nombre de publications sur la propolis a atteint 3 880 dans les revues et 2 884 dans les brevets (**Toreti et al., 2013**). Actuellement, on constate un regain d'intérêt pour la composition de propolis, ses propriétés biologiques et son application en tant que complément alimentaire, ainsi que pour son utilisation dans les industries pharmaceutique et cosmétique (**Banskota et al., 2001**).

3. Définition de la propolis

La propolis est une substance produite par les abeilles qui constitue un mélange de cire et de matériel botanique comme les bourgeons, les résines végétales. Elle est utilisée par les ouvrières pour colmater les trous et les fissures de leur ruche pour la protéger contre les conditions météorologiques défavorables et comme c'est une substance antiseptique, elle protège ainsi la ruche contre les contaminations bactériennes ainsi que les invasions étrangères (**Philippe, 1999 ; Andelkovi et al., 2016**). Elles se servent aussi de cette substance pour momifier les petits rongeurs morts à l'intérieur de la ruche. Comme elles n'ont pas la

force de les transporter à l'extérieur, elles les embaument pour éviter leur putréfaction (Ferhoum, 2010).

4. Provenance de la propolis

Depuis les temps les plus anciens, les apiculteurs se sont aperçus que les abeilles récoltaient la résine des bourgeons de divers arbres et en particulier celle du peuplier. Cette ancienne hypothèse de l'origine externe de la propolis a été remise en question au début de siècle, et certains spécialistes estiment pour leur part que certaines variétés de propolis sont d'origine interne ou mixte (Debuyser, 1984).

4.1. Théorie de l'origine interne

Selon (Kustenmacher cités par Ferhoum, 2010), la propolis est un résidu issu de la première phase de digestion du pollen dans un petit organe situé entre le jabot et l'intestin moyen appelé le gésier à pollen. La propolis serait ensuite régurgitée par l'abeille. La présence d'enveloppe de grains de pollen et de soie d'abeilles appuyait cette théorie. Cependant des grandes divergences de composition chimique entre le pollen et la propolis rendent cette hypothèse peu vraisemblable.

4.2. Théorie de l'origine mixte

Dans les années trente, (Philip cités par Ferhoum, 2010), affirme qu'il existait deux types de propolis. La véritable propolis est élaborée à partir du pollen dans le pro ventricule. Il lui attribua le rôle principal qui consiste à vernir l'intérieur des alvéoles avant la ponte de la reine. La propolis provenant des arbres est utilisée à des fins moins importantes telles que le rétrécissement du trou de vol ou l'embaumement de prédateurs.

On pense actuellement que la propolis trouvée dans la ruche est en grande partie, constituée par les résines recueillies sur les bourgeons de certains arbres, il s'agit de Peuplier surtout et aussi de Châtaigniers, Marronniers d'Inde, Sapins, etc. (Kumazawa et al., 2008).

4.3. L'origine botanique de la propolis

Il existe plusieurs types de propolis qui sont fonction de la zone géographique de la ruche, des végétaux présents sur cette zone, de la disponibilité des végétaux pendant la saison et de l'espèce de l'abeille. Tout cela explique que l'on trouve des propolis de couleur jaune ambre jusqu'au brun foncé en passant par des variétés qualifiées de vertes ou de rouges. L'abeille va aller chercher sa résine dans son écosystème et c'est bien de cet écosystème que va dépendre la composition de la propolis (Burdock, 1998).

Il est bien connu qu'en Europe et dans les régions au climat tempéré. Les abeilles récoltent ses précieuses substances sur les bourgeons de Peupliers, les Bouleaux, les Aulnes, les Marronniers d'Inde, les Frênes, les Saules, les Epicéas et les Chênes, etc. **(Bankova et al., 2000)**. Dans les autres régions, il existe d'autres plantes à part celles citées avant telles que la Macaranga Tanarius **(Kumazawa et al., 2008)**.

La connaissance de la source végétale de la propolis est très importante pour sa standardisation chimique. La propolis est ainsi facilement caractérisée **(Segueni., 2011)**.

5. La récolte de la propolis

La récolte de la propolis s'effectue d'abord par les abeilles et ensuite par l'homme **(Donadieu, 1981)**.

5.1. La récolte de la propolis par les abeilles

Le nombre de butineuses, spécialisées dans la récolte des résines et la fabrication de la propolis est relativement restreint au sein d'une colonie d'abeilles.

Les ouvrières butineuses localisent la source de résines et triturent celle-ci avec leurs mandibules, les mélangent à d'autres substances de leurs propres sécrétions afin de fabriquer de la propolis. Une fois fabriquée, la propolis est transportée à la ruche dans les corbicules (ou corbeilles) situés dans les pattes postérieures de l'abeille **(Philippe, 1994)**.

La quantité de propolis fabriquée dépend de la race d'abeille, de la flore butinée et de la saison. Au sein d'une même race, la quantité de propolis récoltée par les abeilles est de l'ordre de 100 à 300 g par ruche par an **(Philippe, 1994)**.

5.2. La récolte de la propolis par l'Homme

Traditionnellement, la propolis est ramassée par les apiculteurs moyennant le grattage des cadres ou en introduisant une grille à l'intérieur de la ruche que les abeilles se chargent de "propoliser" **(Philippe, 1994)**.

Après avoir récolté la propolis brute avec beaucoup d'impuretés, il faut la nettoyer par les solvants appropriés, le plus souvent avec de l'alcool afin d'obtenir une teinture. Pendant l'extraction, toute la cire et les impuretés sont éliminées.

Selon la concentration, on peut obtenir des teintures à 5%, à 10% et même à 30% de résidu sec de propolis. C'est à partir de ces extraits que les laboratoires fabriquent les teintures, les gélules, les capsules, les baumes, les crèmes, les dentifrices, les bains de bouche et les divers sirops.

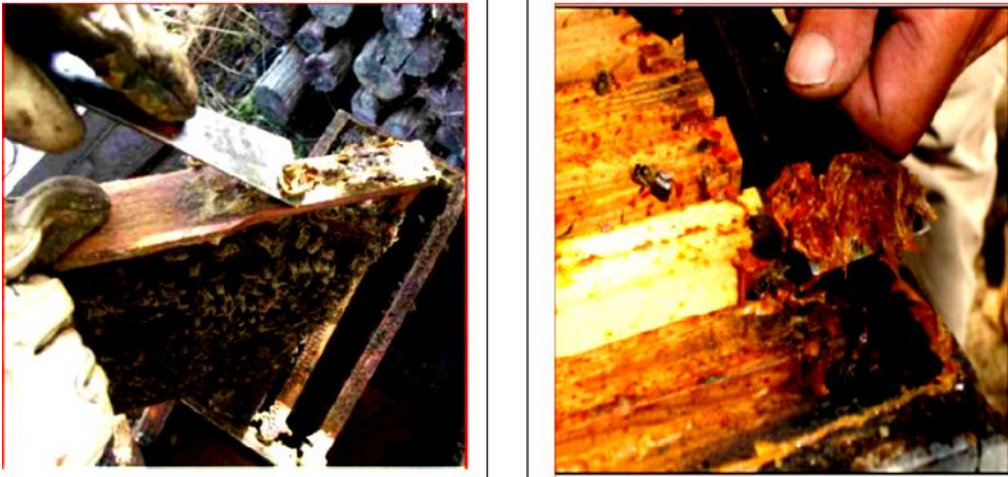


Figure 9 : La récolte de la propolis par raclage et grattage des cadres.



Figure 10 : La récolte de la propolis au moyen des grilles.

6. Conservation de la propolis

La propolis est un produit facile à conserver, quelle que soit la forme sous laquelle elle se présente. Il est toutefois préférable de la conserver dans des récipients hermétiques, à l'abri de la lumière, de l'humidité et de la chaleur. Pour bénéficier de toutes ses propriétés, il est recommandé d'utiliser la propolis aussi fraîche que possible (**Philippe, 1994**).

Elle présente un intérêt certain sous forme lyophilisée, car ce procédé de conservation assure, pendant un temps presque illimité, le maintien de toutes ses propriétés et de la composition chimique du produit. Une première méthode de lyophilisation, brevetée aux Etats-Unis, propose une solution hydroalcoolique de propolis évaporée sous vide à basse température (**Philippe, 1994**).

Une seconde méthode utilisée en Roumanie, propose une préparation préliminaire d'extrait mou de propolis par dissolution d'alcool éthylique. Cet extrait mou de propolis est ensuite

dissout par le biais de solvants à groupe amine (amines organiques). La solution résultante est filtrée et les résidus de cire sont éliminés par précipitation. Elle devient alors soluble à l'eau et cette solution aqueuse peut être lyophilisée sous vide et congelée (**Philippe, 1994**).

7. La composition chimique de la propolis

La composition chimique de la propolis est extrêmement complexe. Elle est composée essentiellement de cire, résine et produits volatiles. La cire est sécrétée par les abeilles. Les deux autres composants proviennent des sécrétions des plantes butinées lors de la collecte de la propolis (**Marcucci, 1995**).

La composition chimique de la propolis a éveillé l'intérêt de nombreux chercheurs. Plusieurs travaux ont été effectués sur des propolis de différents pays et ont abouti aux conclusions suivantes : la composition chimique de la propolis varie selon l'origine botanique (**Popova et al., 2002**), l'espèce d'abeille, le temps de la récolte et la zone géographique (**Ghisalberti, 1979**), mais elle présente tout de même qualitativement de nombreuses substances qui s'y retrouvent de façon constante et relativement stable (**Justin, 1996**).

D'une manière générale la propolis est composée de 40 à 50 % de résine, de baume composé de flavonoïdes et d'acides phénoliques ou de leurs esters, 20 à 30 % de cire (mélange de cire verte d'origine végétale et de cire d'abeille), 5 à 10 % d'huiles essentielles, 5 % de pollen et 5 % de matières diverses (**Tosi et al, 2006**).

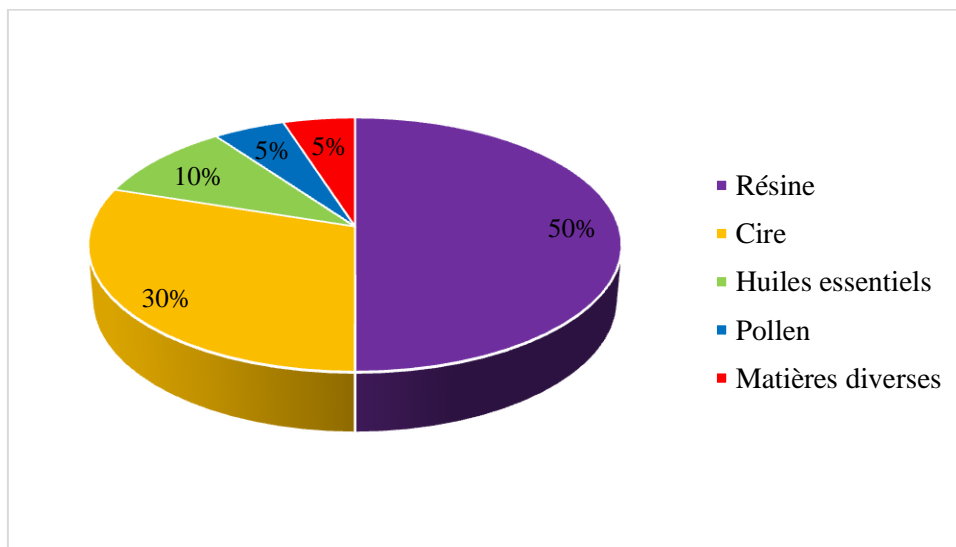


Figure 11 : La composition chimique de la propolis (**Tosi et al, 2006**).

7.1. Les glucides

Contrairement au miel, la propolis n'est pas très riche en glucides. Le glucose, le ribofuranose, le fructose, ainsi que le saccharose sont les glucides les plus retrouvés dans la propolis (**Walker et Crane, 1987**).

7.2. Les protides

Ils sont très minoritaires et proviennent également du pollen. D'où la présence d'acides aminés, notamment les acides aminés essentiels : l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane, la thréonine et la valine. Ainsi que les acides aminés semi-essentiels : l'arginine et l'histidine. Sont aussi présents l'acide aspartique, l'acide glutamique, l'alanine, la cystéine, la glycine, la proline, la sérine, la tyrosine (**Cousin, 2014**).

7.3. Les lipides

On peut les différencier en deux parties, ceux qui proviennent de la cire et les terpénoïdes tels que le farsénol (**Cousin, 2014**).

7.4. Les minéraux

Le pollen contenu dans la propolis en est la principale source. Le fer, le cuivre et le manganèse sont les plus représentés mais la propolis contient aussi de l'aluminium, de l'argent, du baryum, du bore, du calcium, du chrome, du cobalt, du cuivre, de l'étain, du fer, du magnésium, du manganèse, du molybdène, du nickel, du phosphore, du plomb, du sélénium, du silicium, du strontium, du titane, du vanadium et du zinc (**Cousin, 2014**).

7.5. Vitamines

Les vitamines les plus retrouvées dans la propolis sont les vitamines A, C, E et B (particulièrement la B1, la B2 et la B3) (**Aljadi et Kamaruddin, 2004**).

7.6. Les pigments

Les pigments végétaux sont aussi très nombreux dans la propolis, ils sont originaires de résines végétales qui recouvrent les bourgeons et dont le rôle est de protéger ces derniers.

Les pigments lui confèrent ses multiples teintes, les pigments sont très nombreux. Ils sont représentés notamment par les caroténoïdes, dont la provitamine A (**Cousin, 2014**).

7.7. Les substances à l'origine des émissions odorantes

Elles englobent plusieurs familles chimiques de molécules, ainsi des alcools, des aldéhydes (notamment vanillique et isovanillique) et des cétones, des acides, des esters interviennent dans l'odeur de la propolis (**Cousin, 2014**).

7.8. Les acides

La propolis renferme des nombreux acides qu'ils soient des acides aromatiques (dérivés de l'acide benzoïque et cinnamique), des esters d'acides (cinnamique, coumarique, férulique, isoférulique et caféique), ou des acides aliphatiques (notamment les acides arachidonique, linoléique, linoléinique, oléique, palmitique, lactique) ; ils ont un rôle primordial dans les activités thérapeutiques de la propolis. Le plus célèbre des acides qu'elle contient est l'acide acétylsalicylique (connu sous la dénomination « Aspirine ») (**Cousin, 2014**).

Parmi la famille des acides aromatiques ayant des propriétés diverses (antiallergique, antibactérienne, anti-inflammatoire, immuno-modulatrice...), les principaux sont l'acide caféique et un de ses dérivés le phénéthyl-caféate (le CAPE) qui ont des propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires (**Cousin, 2014**).

7.9. Substances diverses

La propolis contient aussi divers polyphénols, des coumarines (comme l'esculétole et le scopolétole) et d'autres substances non encore identifiées (**Kurek et al., 2013**). Les coumarines peuvent avoir des propriétés anticoagulante, hypotensive, hypothermisant, antispasmodique, stimulatrice du système nerveux et anti-infectieuse. La propolis contient également de nombreux flavonoïdes ainsi que de l'Artépilline C et de la Chrysine (**Cousin, 2014**).

8. Propriétés physico-chimiques de la propolis

8.1. Consistance

La propolis est une substance naturelle de consistance variable suivant la température :

- À 15°C, elle est dure et friable.
- À 30°C, elle est molle et malléable.
- Entre 30 et 60°C, elle devient collante ou gluante, jusqu'à fondre en moyenne vers 60-70°C ou plus (**Donadieu, 2008**).

8.2. Densité

La densité de la propolis est de 1,2 (soit supérieure à celle de l'eau) (**Donadieu, 2008**).

8.3. Saveur

Elle est souvent âcre et parfois amère (**Donadieu, 2008**).

8.4. Odeur

Variable selon son origine botanique : en général arôme agréable et douceâtre, mélangé à celui du miel, de la cire et d'autres produits (cannelle, vanille, etc.). Lorsqu'on la brûle, elle dégage une odeur très délicate et très recherchée du fait des résines aromatiques qu'elle contient (**Donadieu, 2008**).

8.5. Couleur

Très variable suivant sa provenance, allant du jaune clair au brun très foncé, presque noir, en passant par toute la gamme des bruns (**Donadieu, 2008**).

8.6. Solubilité

La propolis est insoluble dans l'eau à froid. Elle est, en revanche, partiellement soluble dans l'acétone, l'alcool, l'ammoniaque, le benzène, le chloroforme, etc. Il importe de noter que la propolis est beaucoup plus soluble dans une solution de soude caustique à 2% (**Donadieu, 2008**).

8.7. Point de fusion

Son point de fusion se situe autour de 70°C. Chauffée au bain-marie, elle se divise en deux parties :

- Une partie visqueuse qui tombe au fond du récipient ;
- Une partie liquide appelée cire de propolis, qui reste en surface et qui a de nombreux usages dans le domaine apicole (**Donadieu, 2008**).

9. Utilisation de la propolis

9.1. Utilisation de la propolis par les abeilles

A l'intérieur de la ruche, la propolis sert de mastic de ciment ou de baume. Les abeilles l'emploient pour (**Prost, 2005**) :

- Assurer une meilleure isolation thermique ;
- Obturer les fissures ;
- Réduire l'ouverture de trou de vol dans les régions à climat froid ;(**Figure 12**).
- Recouvrir les corps étrangers (souris, cétoines, frelons.etc.) qu'elles ne peuvent pas évacuer ;

- Réparer les rayons et renforcer les minces parois des alvéoles en l'incorporant à la cire que l'abeille sécrète ;
- Stériliser les alvéoles avant la ponte.



Figure 12 : Les abeilles réduisent le trou de vol avec de la propolis (**Bogdanov, 2017**).

9.2. Utilisation de la propolis par l'homme

La propolis est largement utilisée dans plusieurs domaines tels que :

9.2.1. Cosmétique

La propolis et ses extraits ont été largement utilisés dans la dermatologie et la cosmétique (**Lejeune et al., 1988**). Ses effets sur la régénération et la rénovation des tissus ont été bien étudiés. Avec ses caractéristiques bactéricides et fongicides, elle offre de nombreux bénéfices dans diverses applications (**Krell, 1996**).

9.2.2. Médecine

La propolis est utilisée dans divers traitements tels que :

- Les problèmes cardio-vasculaires ;
- Appareil respiratoire (pour diverses infections) ;
- Soins dentaires ;
- Les ulcères ;
- Les infections des muqueuses et les lésions ;
- Le cancer.

Elle est utilisée aussi dans le soutien et l'amélioration du système immunitaire (**Krell, 1996**).

9.2.3. Technologie alimentaire

Les activités antioxydantes, antifongiques et antibactériennes de la propolis lui offre une place de choix dans ce domaine. Les résidus des propolis semblent avoir un effet généralement bénéfique sur la santé humaine. Cependant, seulement très peu d'études ont été faites sur les effets secondaires possibles sur la plus grande consommation des propolis. D'après la littérature, certains composants identifiés dans les propolis peuvent être très préjudiciables à la santé humaine (**Krell, 1996**).

La propolis peut être utilisée comme préservatifs en matériel d'emballage de nourriture (**Mizuno et al., 1987**). Elle est aussi utilisée pour la prolongation de la vie d'entreposage en congélation des poissons (**Donadieu, 1981**).

Chapitre IV

Les radicaux libres et les antioxydants

1. Introduction

Le métabolisme cellulaire normal de l'oxygène produit de manière continue de faibles quantités des dérivés réactifs de l'oxygène. Une forte production de ces réactifs entraîne un stress oxydatif qui peut être défini comme un déséquilibre entre la production et la destruction de ces molécules, ce dysfonctionnement est à l'origine de diverses maladies dégénératives tels que le diabète, les maladies cardiovasculaires, les troubles neuro-dégénératifs et différents types de cancers (**Nafia et al., 2005 ; Bandyopadhyay et al., 2008 ; Iacopini et al., 2008**).

Les radicaux libres peuvent être piégés ou neutralisés par des substances antioxydantes naturellement présentes dans les plantes médicinales, les fruits et les légumes (**Schramm et al., 2003**).

Le miel est un produit naturel qui a accompagné l'homme depuis la plus haute antiquité. Cet élixir précieux est élaboré par les abeilles de l'espèce *Apis mellifera* à partir du nectar des fleurs aussi bien que du miellat (**Azeredo et al., 2003**). Les composés phénoliques du miel contribuent de manière significative à son pouvoir antioxydant, ainsi que d'autres composés, moins importants. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que l'activité antioxydante du miel varie largement en fonction de la source florale (**Doukani et al., 2014**). Un autre produit de la ruche connaît de plus en plus un intérêt dans l'apithérapie, elle s'agit de la propolis. De nombreuses études ont démontré que la propolis était une source importante de polyphénols, et notamment de flavonoïdes (**Walker et Crane, 1978**), elle est considérée comme une source d'antioxydants qui sont des substances de protection pour l'organisme.

2. Les radicaux libres

Un radical libre se définit comme toutes substances chimiques possédant un ou plusieurs électrons non appariés dits célibataires sur l'orbitale externe. Cette caractéristique rend les radicaux libres très électrophiles car ils vont tenter de ré-apparier leurs électrons célibataires en agressant toute molécule susceptible de se faire arracher un électron. Leur durée de vie est ainsi très courte. L'espèce agressée est rendue à son tour radicalaire initiant de cette façon un processus de réaction en chaîne (**Ré et al., 2005**).

3. Les sources des radicaux libres

Les radicaux libres sont produits en permanence dans l'organisme dans des conditions physiologiques ou pathologiques (**Ouchemoukh, 2012**) :

- Des fuites d'électrons au niveau de la chaîne respiratoire de la mitochondrie.
- Des processus inflammatoires produits par les cellules phagocytaires activées.

- La xanthine oxydase génère des radicaux libres en réduisant l'hypoxanthine en xanthine et la xanthine en acide urique.
- D'exposition à des agressions de l'environnement comme des agents infectieux, la pollution, UV, la fumée de cigarette et le rayonnement (**Belyagoubi, 2012**).

4. Les dommages liés aux radicaux libres

De part leur nature instable, les radicaux libres sont toxiques et interagissent avec toute une série de substrats biologiques importants et induisant la dénaturation des protéines, l'inactivation des enzymes et l'oxydation du glucose. Ils peuvent causer des altérations au niveau de l'ADN en augmentant les possibilités de mutation. Les processus de peroxydation lipidique peuvent alors apparaître avec des conséquences souvent irréversibles pour la cellule pouvant aller jusqu'à la mort cellulaire. C'est ainsi que certains radicaux libres semblent jouer un rôle dans les phénomènes de vieillissement, qui pourraient être la conséquence des dommages oxydants irréversibles accumulés tout au long de l'existence (**Pincemail et al., 2002**).

5. Le stress oxydatif

Dans une situation physiologique normale, la balance, antioxydants/prooxydants, est en équilibre, mais lorsque cet équilibre est corrompu en faveur de ces derniers, il y aura apparition du stress oxydatif, ce qui conduit à des dégâts cellulaires irréversibles.

Un déficit en antioxydants (une alimentation pauvre en antioxydants, inactivation d'enzymes... etc.) et /ou une surproduction des radicaux libres (pollution, absorption d'alcool, etc.) peut contribuer à l'apparition du stress oxydatif (**Pincemail et al., 2002**).

6. Les conséquences du stress oxydatif

Les radicaux libres ont la capacité de protéger l'organisme contre les dommages causés par les microorganismes, toutes fois leur production excessive provoque plusieurs complications biologiques comprenant les carcinogènes, mutagenèses, vieillissement... etc. (**Al-mamary et al., 2002**).

Le stress oxydant est aussi impliqué dans la genèse de plusieurs maladies plurifactorielles telles que le diabète, le rhumatisme, les maladies cardiovasculaires et neuro dégénératives telles que les maladies d'Alzheimer et de Parkinson (**Ouchemoukh, 2012**).

7. Les antioxydants du miel et propolis

Les antioxydants sont des substances chimiques réagissant contre les radicaux libres. Ils sont présents dans les plantes médicinales, les fruits et légumes et étant donné que le miel est élaboré à partir des plantes, il est tout à fait normal qu'il contienne ces substances

antioxydantes. Les principaux agents antioxydants du miel et propolis sont : les composés phénoliques, les flavonoïdes, les caroténoïdes, la vitamine C, proanthocyanidines et les oligoéléments (Al- Mamary et al., 2002 ; Aljadi et Kamaruddin, 2004).

7.1. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques appelés aussi polyphénols regroupent plus de 8000 molécules, divisées en une dizaine de classes chimiques qui présentent toutes dans leur structure d'au moins un cycle aromatique à 6 atomes de carbone, lui-même porteur d'un nombre variable de fonctions hydroxyles (OH) (Boussahel, 2011).

Les composés phénoliques sont des substances provenant des sécrétions de bourgeons et des exsudats de divers organes des plantes, ils sont représentés essentiellement par les flavonoïdes et les acides phénoliques (Amiot et al., 1989).

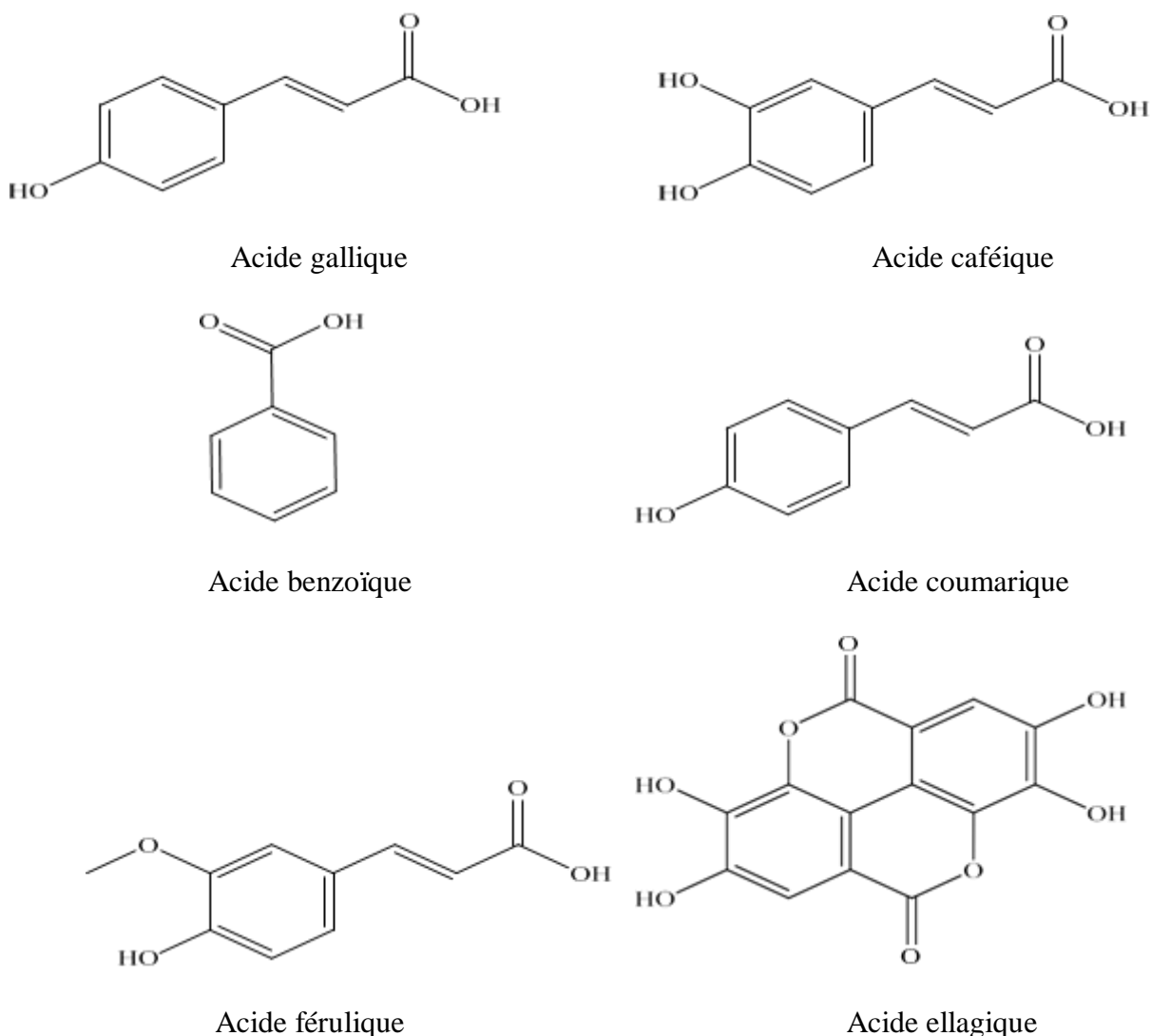


Figure 13 : Structure de quelques acides phénoliques présents dans le miel et la propolis (Amiot et al., 1989).

7.2. Les flavonoïdes

Le terme flavonoïde désigne une très large gamme de composés naturels appartenant à la famille des polyphénols. Ils sont considérés comme des pigments quasi des végétaux. Leur structure de base est constituée de deux noyaux aromatiques (A et B) et un hétérocycle oxygéné (cycle C) (**Figure 3**). Ils possèdent en plus de la propriété antioxydante, des propriétés anti-inflammatoires, antibactériennes... etc. (**Boussahel, 2011**).

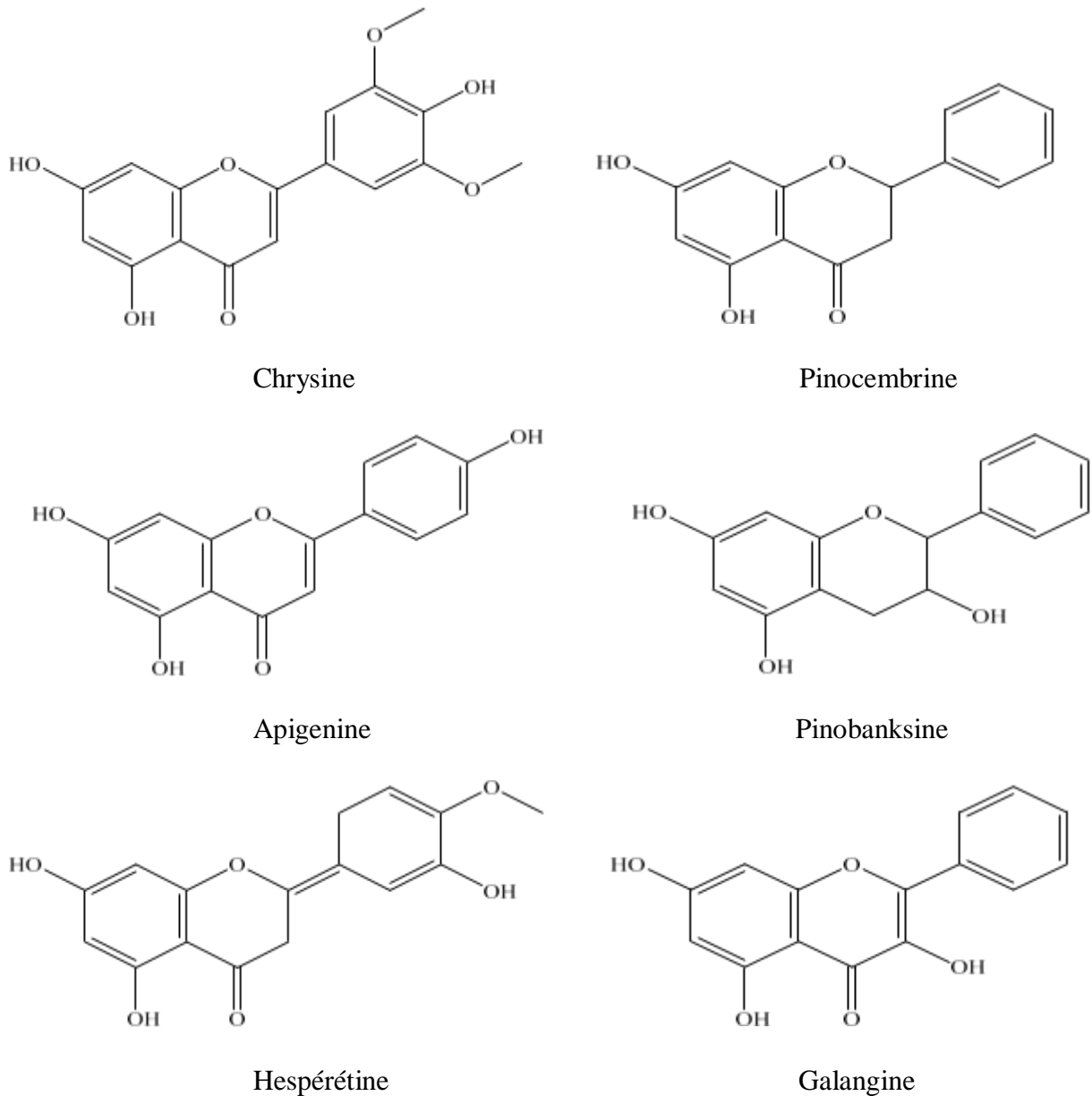


Figure 14 : Structure de quelques flavonoïdes présents dans le miel et la propolis (**Meda, 2005**).

7.3. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments naturels synthétisés par les plantes et les microorganismes. Ils sont responsables de la couleur rouge, jaune et orange des variétés de fruits.

Les caroténoïdes sont de longues molécules à caractère lipophile possédant de très nombreuses doubles liaisons conjuguées qui sont responsables de leur activité antioxydante. Ils sont divisés en carotène (β -carotène et lycopène) et en xanthophylle (lutéine, zaxantine et cryptoxantine) (Connell et al., 2007).

7.4. L'acide ascorbique

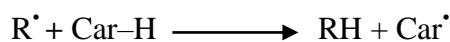
L'acide ascorbique ou vitamine C, est l'antioxydant hydrosoluble majeur. Elle est facilement oxydée par l' O_2 en milieu neutre ou alcalin, stable en milieu acide et très stable lorsqu'elle est séchée. Elle est thermosensible et subit une altération en contact avec les métaux et la lumière. En plus, elle se trouve en très faible quantité dans le miel (Lobreau-Callen et al., 1999).

7.5. Les oligoéléments

Les oligo-éléments sont des micronutriments présents en très petites quantités dans l'organisme (éléments traces) et sont indispensables à son bon fonctionnement. Ils doivent être apportés par la ration alimentaire quotidienne. Certains d'eux présentent une propriété antioxydante tel que : le sélénium, cuivre, manganèse et zinc (Ouchemoukh, 2012).

8. Les activités biologiques des antioxydants

- Les polyphénols sont capables de piéger les radicaux libres tels que les radicaux hydroxyles (OH), anion superoxyde (O_2^-) et radicaux peroxylipidiques grâce à leurs groupements hydroxyle (C_3-OH) fortement réactifs (Pietta, 2000).
- Chélation des cations métalliques par les polyphénols inhibent la formation des radicaux libres (Puppo, 1992).
- Les composés phénoliques inhibent la peroxydation lipidique par capture directe des composés radicalaires et interrompent la propagation de la réaction en chaîne radicalaire (Havsteen, 2002).
- Les caroténoïdes neutralisent les radicaux libres par transfert d'hydrogène et aussi ils sont capables d'inhiber le radical peroxyde (ROO^\bullet) (Dutta et al., 2005).



Ainsi ils sont capables d'inhiber le radical peroxyde (ROO^\bullet) selon la réaction :



- Les caroténoïdes sont des piègeurs très efficaces contre l'oxygène singulet, ce dernier va transférer son énergie d'excitation vers le caroténoïde qui va revenir à son état initial par la dissipation de cette énergie sous forme de chaleur (**Dutta et al., 2005**).
- La vitamine C peut capter directement l'O₂⁻ et l'OH, cette vitamine pourrait aussi avoir des propriétés prooxydantes (**Servais, 2004**).

9. Les intérêts thérapeutiques des polyphénols

La principale caractéristique des polyphénols c'est qu'ils sont des agents antioxydants très puissants. En effet, ils sont capables de piéger les radicaux libres et d'activer les autres antioxydants présents dans le corps. Cette même activité antioxydante permet aux polyphénols de réguler les radicaux libres bon-mauvais, comme l'oxyde nitrique qui favorise une bonne circulation sanguine, coordonne l'activité du système immunitaire avec celle du cerveau et module la communication entre les cellules de ce dernier. L'activité antioxydante des polyphénols peut s'exercer sur les transporteurs des lipides du sang et tout particulièrement sur le « mauvais » transporteur du cholestérol (les LDL ou les lipoprotéines de faible densité). Les polyphénols empêchent ainsi la formation des LDL oxydés, formation qui prend place lors d'états pathologiques variés caractérisés par un stress oxydatif. Ils aident à combattre l'inflammation et réduisent la fragilité des capillaires, ils réduisent les effets du diabète et protègent la peau contre les rayons ultraviolets en diminuant les dommages causés par les rayons solaires. De nombreuses études épidémiologiques montrent qu'une alimentation riche en polyphénols diminue le risque des maladies chroniques (**Karadag et al., 2009**).

10. L'évaluation de l'activité antioxydante

Un antioxydant est défini comme une substance qui, ajoutée à faible dose à un produit naturellement oxydable à l'air, est capable de ralentir ou d'inhiber le phénomène d'oxydation. Cette définition peut être élargie et le terme "antioxydant" englobe ainsi toutes les substances qui protègent les systèmes biologiques contre les effets délétères potentiels des processus ou réactions qui engendrent une oxydation excessive (**Akroum, 2011**). Ils agissent en formant des produits finis non radicaux, d'autres en interrompant la réaction en chaîne de peroxydation, en réagissant rapidement avec un radical d'acide gras avant que celui-ci ne puisse réagir avec un nouvel acide gras, tandis que d'autres antioxydants absorbent l'énergie excédentaire de l'oxygène singulet pour la transformer en chaleur. En même temps, les antioxydants arrêtent la réaction, la plupart du temps parce que la structure des antioxydants est relativement stable (**Karadag et al., 2009**).

À l'heure actuelle, la capacité antioxydante des produits naturels contenant des polyphénols constitue un sujet de recherche très étudié (**Akroum, 2011**). L'intérêt pour les antioxydants naturels a commencé depuis les années 1990 où on a largement identifié l'influence de plusieurs produits alimentaires et boissons comprenant des fruits, des légumes, du thé, du vin rouge, du café et du cacao sur la santé humaine qui s'avère être étroitement associée à la capacité antioxydante de polyphénols contenus. De nos jours, l'activité antioxydante des produits naturels est considérée comme un paramètre distinctif déterminant leur valeur sur le marché (**Manallah, 2012**). Ce dernier a stimulé le développement de méthodes efficaces et fiables afin de déterminer la capacité antioxydante de ces produits.

Il existe une grande diversité de méthodes physico-chimiques pour évaluer l'activité antioxydante et il est très difficile de les classer. Plusieurs méthodes s'intéressent à l'analyse des étapes distinctes du processus d'oxydation en suivant le comportement de certains marqueurs. Dans d'autres, il n'existe pas de distinction claire entre les diverses étapes du processus d'oxydation (**Manallah, 2012**). En général, les systèmes utilisés pour mesurer la capacité antioxydante sont constitués d'un substrat, d'un oxydant et d'un amorceur (**Manallah, 2012**).

L'ajustement de certains paramètres tels que l'augmentation de la température, l'augmentation de la pression partielle en oxygène, l'addition de métaux de transition ou l'utilisation d'amorceur pour induire plus rapidement la formation de radicaux libres, l'exposition à la lumière, et l'emploi d'une agitation mécanique afin d'augmenter le contact entre les composants du système ont été utilisés dans le but d'étudier le comportement des antioxydants sur le processus d'oxydation dans des temps raisonnables (**Manallah, 2012**).

Ces méthodes impliquent le mélange d'espèces oxydantes, tels que les radicaux libres ou les complexes métalliques oxydés, avec un échantillon qui contient des antioxydants capables d'inhiber la génération de radicaux. Ces antioxydants peuvent agir selon deux mécanismes majeurs : soit par transfert d'atome d'hydrogène, soit par transfert d'électron (**Karadag et al, 2009**). Afin que ceux-ci deviennent stables (**Tableau 4**).

Tableau 4 : Méthodes de détermination de l'activité antioxydante (Karadag et al, 2009).

Classe de méthodes	Equation du mécanisme spécifique	Exemples
Transfert d'atome d'hydrogène	$AH + X' \longrightarrow XH + A'$ <p>AH: Antioxydant (donneur d'atome d'hydrogène) X': Radical libre (accepteur d'atome d'hydrogène) XH : Radical libre inhibé A' : Antioxydant stable</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Capacité d'absorption des radicaux libres (test ORAC). • Capacité de piégeage des radicaux libres (test TRAP). • Inhibition de l'oxydation de l'acide linoléique. • Inhibition de l'oxydation de lipoprotéines basse densité.
Transfert d'électron	$M(III) + AH \longrightarrow AH' + M(II)$ <p>M(III) : Antioxydant (donneur d'un électron) AH : radical libre (accepteur d'un électron) AH' : radical libre inhibé M(II) : antioxydant stable</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Pouvoir réducteur (test FRAP). • Réduction du radical stable DPPH. • Contenu en phénols totaux. • Capacité antioxydant en équivalent Trolox.

Les méthodes basées sur le transfert d'atome d'hydrogène mesurent la capacité globale d'un antioxydant à réprimer les radicaux libres par donation d'un atome d'hydrogène, alors que les méthodes basées sur le transfert d'électron mesurent la capacité d'un antioxydant à transférer un électron qui réduira n'importe quel composé, incluant les métaux, les carbonyles et les radicaux. Compte tenu de la complexité des processus d'oxydation, il n'existe pas de

Chapitre IV : Les radicaux libres et les antioxydants

méthode unique qui permettrait de refléter le profil antioxydant d'un échantillon. Il faut donc combiner les réponses obtenues à l'aide de tests différents et complémentaires.

C'est pourquoi notre choix s'est porté sur l'utilisation de quatre tests chimiques, à savoir : la réduction du phosphomolybdate, le pouvoir réducteur de l'ion ferrique (FRAP), le piégeage du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH[•]) et de radical cationique acide 2,2-azino-bis-(3-éthylebenzothiazoline) -6-sulfonique) (ABTS^{•+}). Le principe de ceux-ci repose sur un changement de couleur qui a été suivi par la lecture de l'absorbance à des longueurs d'ondes spécifiques (**Beddou, 2015**).

Chapitre V

La contamination des quelques produits de la ruches par les métaux lourds

1. Introduction

Le miel c'est une solution hautement concentrée en sucres, dont les principaux sont le glucose et le fructose. Il renferme aussi une large gamme de composés mineurs tels que, les vitamines, les minéraux, les protéines, les acides organiques, les flavonoïdes...etc. La composition du miel est en fonction des espèces végétales, du climat, des conditions environnementales et de la contribution de l'apiculteur (**Yaiche Achour et Khalil, 2014**).

La propolis aussi possède une composition variable selon les espèces botaniques que les abeilles visitent. Néanmoins, on a pu identifier plus de 150 constituants différents qui la compose. De manière générale, la propolis que l'on trouve dans la ruche est constituée d'environ 50 % de résines (contenant les composés phénoliques), 30 % de cires et d'acides gras, 10 % d'huiles essentielles, 5 % de pollen et 5 % de matières organiques et minérales diverses.

La principale source naturelle de micro et macro éléments dans les produits apicoles est la consommation de plantes par les abeilles, ainsi que la composition du sol sur lequel les plantes poussent (**Eremia et al., 2010**). Certains éléments sont transportés par le système racinaire jusqu'aux plantes et leur composition en nectar reflète les caractéristiques du sol. Bien que la quantité de micro-éléments et de macro-éléments dépend de l'origine botanique des produits apicoles (**Lachman et al., 2007**), la pollution de l'environnement doit également être considérée comme une source supplémentaire de certaines micro et macro-substances éléments toxiques dans les produits apicoles tels que Cd, Ni, Cr, Cu, Fe, Co, Pb et Zn. Ces éléments peuvent compromettre la qualité et la sécurité des produits apicoles et présenter un risque potentiel pour la santé humaine (**Pohl et al., 2009**).

Plusieurs aspects de la qualité du miel et d'autres produits apicoles ont été étudiés au cours des dernières années. De nombreuses études traitent de la détermination de la teneur en éléments macro, micro et toxiques dans les produits apicoles (**Pohl et al., 2011 ; Van der Steen et al., 2011 ; 2015 ; Meli et al., 2015**), souvent pour les utiliser comme bioindicateurs (**Saunier et al. 2013 ; Krakowskaa 2015**), pour certifier leur origine géographique (**Bonvehí et Bermejo, 2013 ; Pellerano 2012 ; Conti et al., 2014**), ou pour évaluer la qualité du miel (**Lachman et al., 2007 ; Pisani et al., 2008**). D'autres études portent sur l'utilisation de produits apicoles pour la biosurveillance d'autres contaminants de l'environnement (**Balayiannis et Balayiannis, 2008 ; Bargańska et al., 2016**).

2. Les métaux lourds

2.1. Définition

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environs 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5g /cm³ (**Adriano, 2001**).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement mais en général en quantité très faible (traces) (**Adriano, 2001**).

2.2. Classification

La classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » et certains éléments ne sont pas des métaux mais des métalloïdes (**Miquel, 2001**).

Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfère à l'appellation métaux lourds, celle de « éléments en traces métalliques » E.T.M ou par extension « éléments traces » (**Miquel, 2001**).

2.2.1. Les éléments traces essentiels

Ce sont des éléments indispensables à l'état de traces pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques (**Loué, 1993**).

Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe), etc.... (**Loué, 1993**).

2.2.2. Les éléments traces non essentiels

Ils n'ont aucun intérêt connu pour la cellule, mais un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration c'est le cas du plomb (Pb), du cadmium (Cd) et du mercure (Hg) (**Chiffolleau, 2004**).

Ce sont des micropolluants de nature à entrainer des nuisances, même quand ils sont rejetés en quantités très faibles, leur toxicité se développe par bioaccumulation le long de la chaîne alimentaire (**Chiffolleau, 2004**).

3. Usage des métaux lourds

La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont trop utiles, voir indispensable à l'homme en effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se trouvent à de nombreux niveaux : métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, etc. Il semble donc assez difficile de s'en passer ou de les substituer (**Di Benedetto, 1997**).

4. Impacte des métaux lourds sur l'environnement

4.1. Contamination des sols

Les métaux lourds peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et ils n'ont aucune signification sur l'environnement, mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de leur disponibilité pour les plantes, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux lourds dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles (**Miquel, 2001**).

4.2. Contamination de l'air

Les principales sources de métaux lourds dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc.... (**Adriano, 2001**).

4.3. Contamination de l'eau

Les principales sources de contamination de l'eau en métaux lourds sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la protection agricole (les pesticides), les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau etc... (**Di Benedetto, 1997**).

5. Sources et origines de contamination des abeilles et des produits apicoles

Les fleurs sont des organismes qui peuvent être très exposés aux retombées de polluants atmosphériques, puisqu'elles tirent les minéraux du sol pour leur alimentation ; certains ingrédients peuvent alors passer du sol à la plante et se retrouver dans le pollen et le nectar de la fleur. L'abeille qui, lors de la recherche de son butin, elle se retrouve en contact directe avec l'environnement qu'elle prospecte (plantes, l'air, l'eau, le sol). Si les éléments qu'elle butine sont fortement contaminés, l'abeille sera susceptible de les transporter jusqu'à la ruche, contaminant de ce fait les constituants et produits de la ruche (**Warnier, 2016 ; Laramée, 2007**).

5.1. Contamination provenant de l'environnement

La pollution des compartiments de l'environnement par les métaux lourds provenant de l'industrie et du trafic routier varie selon les lieux (**Bogdanov et al ; 2003**).

Selon (**Bogdanov et al, 2003**), les substances toxiques provenant de l'environnement peuvent parvenir par différentes voies dans la colonie d'abeilles. Elles peuvent être transportées par le biais de l'eau et de l'air jusqu'à la colonie, les plantes peuvent aussi se

Chapitre V : La contamination des quelques produits de la ruche par les métaux lourds

charger de substances toxiques par l'air, l'eau ou le sol, et après en avoir butiné le nectar ou le pollen, l'abeille les ramène dans la ruche, cette source de contamination indirecte est plus importante du point de vue qualité du miel. Toutefois, la santé de la colonie dépend de l'ensemble des polluants.

5.2. Contamination par les pesticides (agriculture)

Les abeilles sont fortement menacées car les agriculteurs du monde entier utilisent de plus en plus de pesticides, la pollution par les pesticides est un problème de plus en plus grave, lorsque les abeilles se trouvent dans des zones agricoles traitées par les pesticides, elles récoltent souvent leur nectar et leur pollen sur des plantes cultivées dans des champs, dans des vergers, les agriculteurs traitent aussi ces zones aux pesticides et aux herbicides, la plupart de ces produits chimiques sont toxiques pour les abeilles et certains sont extrêmement dangereux à la fois pour les abeilles et les êtres humains (**Fleché, 1993**).

Si les pesticides sont aspergés sur un champ en floraison, même en petites quantités ; ils risquent de détruire de nombreuses colonies d'abeilles (**Bradbear, 2010**).

Les effets négatifs de certains types de pesticides n'apparaissent que bien tard ou lorsqu'ils sont administrés en doses massives, mais aucun pesticide ne peut être utilisé sans risque, et s'ils ne tuent pas les abeilles, ils peuvent interférer avec le fonctionnement normal de la colonie, en faisant perdre leur capacité de communiquer entre elles (**Bradbear, 2010**).

Les fongicides (utilisés contre les champignons et les mauvaises herbes) sont souvent considérés sans danger pour les abeilles, mais ce n'est pas le cas si les abeilles n'ont pas d'eau fraîche près de la ruche ou de leur nid, elles récolteront de la rosée le matin sur les brins d'herbe ou sur les feuilles d'autres cultures qui se trouvent à proximité, si cette culture a été pulvérisée, les abeilles risquent de s'empoisonner lorsqu'elles récolteront l'eau (**Fleché, 1993**).

5.3. Contamination médicamenteuse

Les colonies d'abeilles sont traitées régulièrement contre le parasite *varroa jacobsoni* et occasionnellement contre les loques, la nosérose, l'acariose. Les traitements sont effectués habituellement au redémarrage des colonies en fin d'hiver ainsi qu'à l'automne, avant la pause hivernale (**Fleché, 1994**).

Ces traitements sont donc effectués en dehors de la miellée. Mais des enquêtes systématiques ont permis de mettre en évidence des dérives par rapport à ces recommandations d'où le risque d'apparition de résidus de traitements dans les miels (**Fleché, 1994**).

Deuxième Partie

Partie

Expérimentale

Chapitre VI

Matériels et méthodes

1. Présentation de différents échantillons

Notre étude a porté sur cinq échantillons de miel et cinq échantillons de propolis collectés chez des apiculteurs de différentes régions du nord d'Algérie (figure 15 et tableau5). Dans ce travail de recherche la collecte des échantillons de miel et propolis a été effectuée durant les années 2015 et 2016. Les échantillons collectés sont conservés dans des pots en plastique à la température de 4 °C pour éviter une éventuelle altération chimique et biologique.

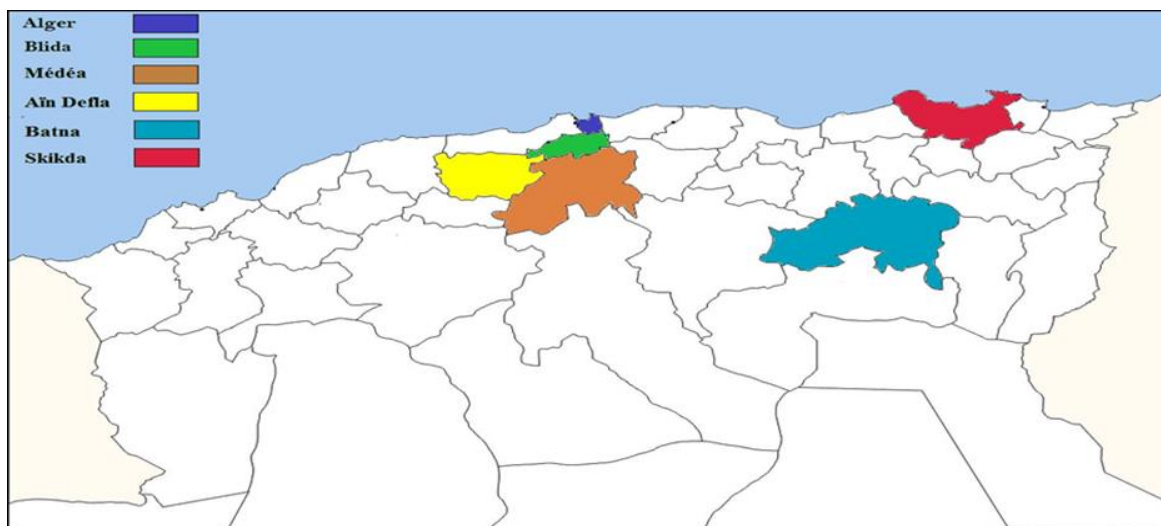


Figure 15 : Carte de la région d'étude montrant les provinces des échantillons de miel et de propolis.

Tableau 5 : Présentation de différents échantillons.

Code	Origine géographique	Origine florale	Année de récolte
E1	Merouana (Batna)	Miel de montagne	Juin 2015
E2	Draa smar (Médéa)	Carottes sauvages	Juillet 2015
E3	Si mahdjoub (Médéa)	Miel d'Aubépine	Juillet 2015
E4	Rouina (Ain defla)	Polyfloral	Août 2015
E5	Ain benian (Alger)	Miel de Thym	Août 2015
P1	Alger	Plante locale	Septembre 2016
P2	Blida	Plante locale	Septembre 2016
P3	Médéa	Plante locale	Août 2016
P4	Skikda	Plante locale	Juillet 2016
P5	Batna	Plante locale	Octobre 2016

2. Analyses physicochimiques du miel et propolis

2.1. Mesure de l'humidité (la teneur en eau)

La teneur en eau du miel est le critère de qualité qui détermine la capacité du miel à rester stable et à résister à la détérioration par fermentation de la levure : la teneur en eau influe sur la fermentation du miel pendant le stockage. La technique la plus simple pour mesurer le taux d'humidité dans un miel est la réfractométrie (Guo et al., 2010).

Les indices de réfraction des échantillons de miel ont été mesurés à en utilisant un réfractomètre d'Abbé. La teneur en eau a été mesurée en trois exemplaires, et le pourcentage d'humidité, ce qui correspond à l'indice de réfraction corrigé, a été calculée en utilisant la table de CHATAWAY (Annexe I) (AOAC, 1990 ; Bogdanov et al., 1997).

Par la méthode EHC (European Honey Commission, 2014), on peut aussi déterminer la teneur en eau du miel par la formule suivante :

$$\text{Humidité \%} = [- 0.2681 - \log(n(D20) - 1)] / 0.002243$$

Où $n(D20)$: indice de réfraction du miel à 20°C.

Pour la propolis, la teneur en eau est déterminée sur une partie aliquote de 4 g d'échantillon coupé en petits morceaux dans une capsule en porcelaine puis séché dans une étuve réglée à une température de 105°C pendant 6 heures, jusqu'à obtention d'un poids constant (Woisky et Salatino, 1998).

Le taux d'humidité (%) dans les échantillons de propolis a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$\text{Humidité \%} = [(M_1 - M_2) / P] * 100$$

Soit :

M1 : Masse de la capsule + matière fraîche avant séchage en g.,

M2 : Masse de l'ensemble après séchage en g.,

P : Masse de la prise d'essai en g.

2.2. Mesure de la matière sèche (solide totaux)

La teneur totale en solides totaux (%) dans les échantillons de miel et de propolis a été calculée en utilisant la formule (Amin et al., 1999) :

$$\text{Solide Totaux \%} = 100 - \text{Taux d'humidité}$$

2.3. Mesure du taux des sucres (Degré Brix)

Le degré Brix du miel indique la quantité de sucre en gramme contenue dans 100 grammes de miel refroidi à 20°C. Il existe donc une légère différence entre le degré Brix et le pourcentage de matière sèche d'un miel. L'inverse du Brix (100-brix) ne nous donne donc pas strictement la teneur en eau. Plus le miel est minéralisé, plus il contient de matières autres que

des sucres et plus l'écart entre le véritable pourcentage de matière sèche et le pourcentage de sucres (degré Brix) risque de devenir appréciable (**Dailly,2008**).

Le taux des sucres solubles (% Brix) a été obtenus de manière similaire à partir de l'indice de réfraction du miel en faisant référence au tableau standard (Annexe II).

2.4. Mesure de la densité

La densité appelée aussi le poids spécifique. Selon (**Louveaux, 1968**), Le poids spécifique du miel est en fonction principalement de sa teneur en eau. La mesure du poids spécifique au moyen d'un densimètre ou de réfractomètre. Selon (**Prost, 2005**), la densité de miel à 20 °C est comprise entre 1.39 et 1.44, il ajoute qu'un miel récolté trop tôt ou extrait dans un endroit humide contient trop d'eau.

2.5. Mesure de la conductibilité électrique

La conductivité électrique représente un bon critère pour la détermination de l'origine botanique du miel. Cette mesure dépend de la teneur en minéraux du miel et propolis ; plus elle est élevée, plus la conductivité électrique correspondante est élevée et il existe une relation linéaire entre ces grandeurs de mesures (**Acquarone et al., 2007**).

La conductivité électrique a été déterminée à 20°C en utilisant un conductimètre. Les déterminations ont été effectuées sur des solutions aqueuses du miel et propolis à 20% (m/v) (**Vanhanen et al., 2011**).

2.6. Mesure de la teneur en cendres

Le taux de cendre du miel et de la propolis est le pourcentage de matière minérale. Les cendres ont été obtenus par l'incinération de 5g d'un échantillon du miel ou de propolis dans un four à moufle à 600 °C pendant 3 heures jusqu'au poids constant. Ces mesures ont été exprimées en pourcentage (%). L'incinération du miel ou de propolis est donc le procédé qui permet de connaître sa teneur en constituants minéraux, cette teneur est très variable. La teneur en cendres est un critère de qualité dépend de l'origine botanique du miel. Le miel de nectar à une teneur en cendres plus faible que le miel de miellat (**AOAC, 1990 ; Bogdanov et al., 1997**).

La teneur en cendres (%) dans les échantillons du miel et de propolis a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$\text{La teneur en cendres (\%)} = [(M'_1 - M'_2) / M_0] * 100$$

M'₁ : Masse de la capsule avec les cendres en g ;

M'₂ : Masse de la capsule vide en g ;

M₀ : Prise d'essai en g.

2.7. Mesure du pH

Le pH des échantillons est déterminé potentiométriquement à 20 °C en utilisant un pH-mètre (inolab ph Level 1). L'électrode a été calibrée par des solutions tampon de pH 7 et 4. Les déterminations ont été effectuées sur des solutions aqueuses de miel à 10% (m/v) et pour la propolis à 5% (m/v) (Codex Alimentarius, 2001).

2.8. Détermination de l'acidité libre, des lactones et de l'acidité totale

La méthode selon (AOAC, 1990 ; Bogdanov et al., 1997 cités par Acquarone et al., 2006) est utilisée pour la mesure de ces trois paramètres. L'acidité libre est obtenue par la neutralisation de 25 ml d'une solution de miel à 10% (une solution de 5% pour la propolis) avec une solution d'hydroxyde de sodium (0.05N). L'acidité des lactones est obtenue par l'addition d'un excès de solution d'hydroxyde de sodium (10 ml) à la solution de miel et le titrage de retour avec de l'acide sulfurique (0.05 N). Pour mesurer l'acidité libre, acidité des lactones et acidité totale on utilise les formules suivantes :

$$\text{Acidité libre (meq/kg)} = (1000 * V * N) / M$$

$$\text{Acidité combinée (meq/kg)} = (1000 * [(10 - V) * N - 0.05 * V']) / M$$

$$\text{Acidité totale (meq/kg)} = \text{Acidité libre} + \text{acidité des lactones}$$

V : Le volume en millilitre d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre le pH du point équivalent E lors de la neutralisation du miel ;

V' : Le volume en millilitre d'acide sulfurique pour atteindre le pH du point équivalent lors du dosage en retour ;

N: La normalité d'hydroxyde de sodium;

M : Prise d'essai en gramme.

2.9. Détermination de la couleur (indice de Pfund)

La coloration est une caractéristique physique importante des miels car elle est en rapport avec leur origine florale et avec leur composition. (Louveaux, 1968), indique que la couleur du miel est liée à la teneur en matière minérale et en protéines. Ainsi les miels foncés sont plus riches en cendres, en protéines, et en colloïdes. La couleur joue un rôle très important dans la détermination de la capacité antioxydante du miel. De nombreuses études ont analysé la corrélation entre l'activité antioxydante du miel et l'intensité de la couleur ; une couleur foncée indique une forte activité antioxydante et la présence des pigments (caroténoïdes, flavonoïdes) (Beretta et al., 2005).

La couleur des miels est déterminée selon le protocole suivant :

Les échantillons de miel sont dilués à 50 % (m/v) avec de l'eau chaude (50 °C). La solution obtenue est filtrée à travers un papier filtre pour assurer une absence totale de

particules grossières dans les solutions de miel. L'absorbance est lue avec un spectrophotomètre à 635 nm.

L'intensité de couleur exprimée en indice de Pfund (mm) est donnée par la formule suivante (Naab et al., 2008) :

$$\text{mmPfund} = - 38.7 + 371.39 * \text{Absorbance}$$

Les résultats sont traduits en « Indice de Pfund », la correspondance entre l'absorbance et l'échelle de Pfund est représentée dans le Tableau suivant :

Tableau 6 : Couleur du miel exprimée en absorbance et indices de Pfund (Naab et al., 2008).

Couleur de miel	Absorbance	mm Pfund
Blanc d'eau	0.104 - 0.125	0 - 8
Extra blanc	0.125 - 0.148	8 - 16.5
Blanc	0.148 - 0.195	16.5 - 34
Ambré extra clair	0.195 - 0.238	34 - 50
Ambré clair	0.238 - 0.333	50 - 85
Ambre	0.333 - 0.411	85 - 114
Ambre foncé	> 0.411	> 114

2.10. Dosage des protéines

Le dosage des protéines s'effectue selon la méthode de (Lowry et al., 1951), basée sur la formation d'un complexe protéino-cuivre et la réduction du phosphomolybdate et du phosphotungstate présent dans le réactif Folin-Ciocalteau à l'hémocolybdène bleu et au bleu de tungstène respectivement. L'intensité de la coloration dépend donc de la quantité d'acides aminés aromatiques présents et varie selon les protéines.

Réactif de Lowry

- **Solution A** : carbonate de sodium (2 %, m/v) préparé dans la soude 0,1N ;
- **Solution B** : sulfate de cuivre (0.5 %, m/v) préparé dans de l'eau distillée ;
- **Solution C** : tartrate double de sodium et de potassium (1%, m/v) préparé dans de l'eau distillée ;
- **Solution D** : réactif de Folin-Ciocalteu 10 %.

On mélange deux volumes égaux de solution B et solution C (0.5 ml) puis on dilue ce mélange dans 50 ml de la solution A. On ajoute 5 ml du réactif de Lowry à 1 ml de l'échantillon, après l'agitation à température ambiante pendant 10 min on ajoute 0.5 ml de la solution D et on laisse le mélange reposer 40 min à l'obscurité. Quand les 40 min se sont

finies en mesure l'absorbance à 750 nm contre un témoin obtenu par addition 1 ml d'eau physiologie à 5 ml de réactif de Lowry de la solution D dans les mêmes conditions.

La courbe d'étalonnage est faire à l'aide d'une solution mère de sérum albumine bovine (SAB) (figure 16).

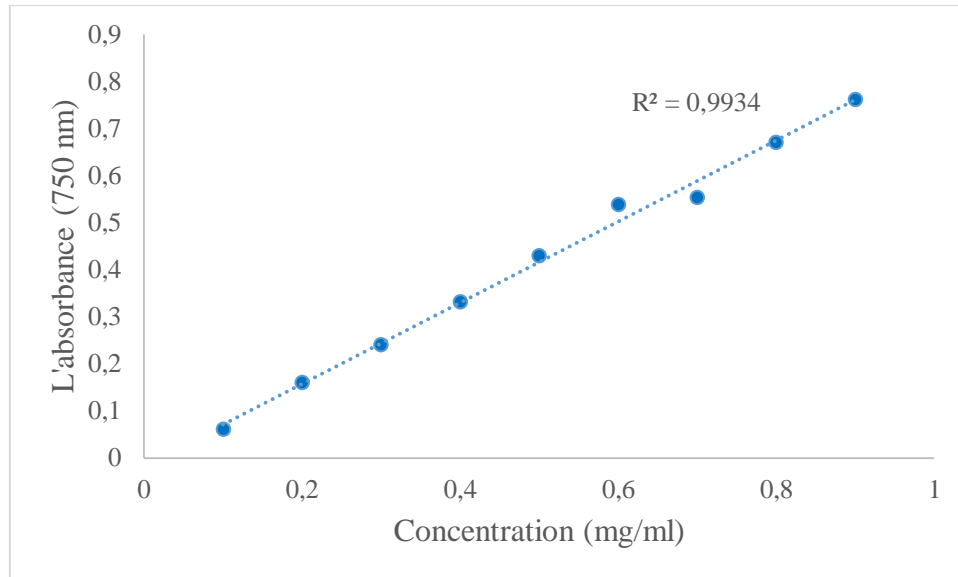


Figure 16 : Courbe d'étalonnage des protéines (Sérum albumine bovine (SAB)).

3. Teneurs en antioxydants et activités antioxydantes du miel et propolis

3.1. Extraction et dosage des antioxydants

3.1.1. Extraction

L'analyse des composés phénoliques au sein de miel ou de la propolis, l'une des fractions les plus étudiées, nécessite un processus d'extraction préalable, qui permettra d'éliminer le matériau inerte.

3.1.1.1. Le miel

Une prise d'essai du miel 10g est mise en contact avec 100ml de solvant d'extraction (éthanol 50%). La solution est agitée pendant 24 heures pour le miel et 72 heures pour la propolis à température ambiante à l'abri de la lumière. Après une centrifugation à 3000 tour/min pendant 20 minutes, le surnageant est récupéré, filtré et conservé à 4 °C (Bakchiche et al., 2017).

3.1.1.2. La propolis

Une prise d'essai de 5 g de la propolis est mélangée avec 100 ml de solvant (éthanol absolu). La solution est agitée pendant 72 heures à température ambiante à l'abri de la lumière. Après une centrifugation à 3000 tour/min pendant 20 minutes, le surnageant est récupéré, filtré et conservé à 4 °C (Bakchiche et al., 2017).

3.1.2. Dosage des polyphénols totaux

Le dosage des polyphénols totaux dans les différents extraits est effectué suivant la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu selon le protocole de (Singleton et Ross, 1965) cités par (Habati et al., 2017), la méthode est basée sur la réduction en milieu alcalin de la mixture phosphotungstique (WO_4^{2-}) phosphomolybdique (MoO_4^{2-}) de réactif de Folin par les groupements oxydables des composés phénoliques, conduisant à la formation de produits de réduction de couleur bleue. Ces derniers présentent un maximum d'absorption à 765 nm dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans l'échantillon.

Un volume de 0.2 ml d'extrait est additionné de 1 ml du réactif de Folin–ciocalteu (dilué à 1/10). Après une minute d'agitation, 0.8 ml d'une solution de carbonate de sodium à 7.5% est ajouté au mélange. La lecture de l'absorbance est réalisée à 760 nm après 30 min d'incubation à l'obscurité.

La concentration en composés phénoliques des échantillons est déterminée en se référant à une courbe d'étalonnage réalisée en utilisant l'acide gallique comme standard (figure 17). Les résultats sont exprimés en (mg d'EAG/100g de miel) et en (mg d'EAG/g de la propolis).

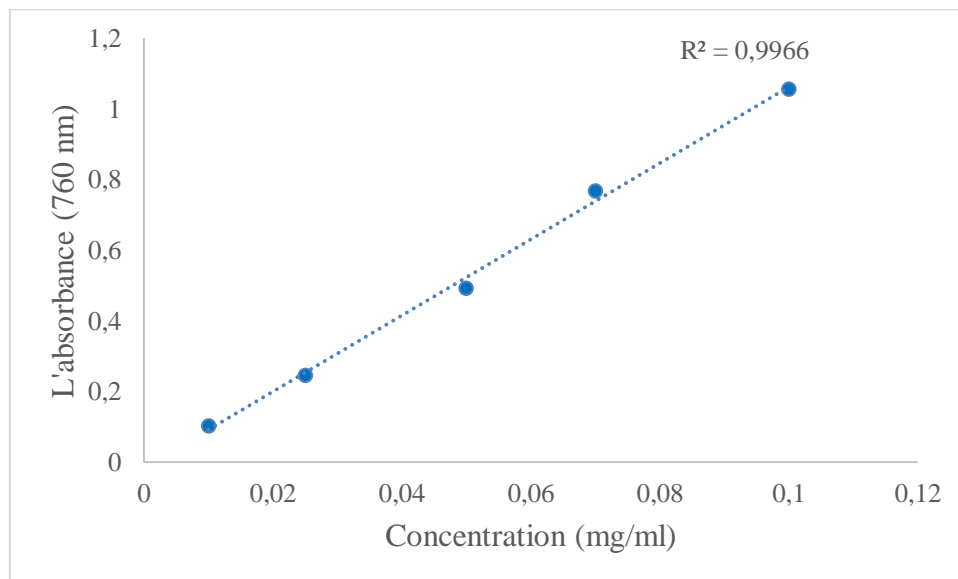


Figure 17 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique pour le dosage des polyphénols.

3.1.3. Dosage des flavonoïdes

Le contenu en flavonoïdes est déterminé par la méthode colorimétrique décrite par (Marquele et al., 2005).

Le principe de la méthode de dosage des flavonoïdes se traduit par la formation d'un complexe flavonoïdes-métaux tel que l'aluminium qui est utilisé sous sa forme de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) qui forme des complexes jaunâtres avec les atomes d'oxygènes présents sur les carbones 4 et 5 des flavonoïdes (Arvouet-Grand et al., 1994). La coloration jaune

produite est proportionnelle à la quantité de flavonoïdes présente dans l'extrait (**Bakchiche et al., 2017**)

Un volume de 1.5 ml d'extrait est mélangé avec 1.5 ml d'une solution de chlorure d'aluminium à 2 %. Après une incubation de 15 min à température ambiante, l'absorbance est lue au spectrophotomètre à 430 nm ; La quantité de flavonoïdes est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec la rutine (figure 18).

Les résultats obtenus sont exprimés en (mg d'ER/100g de miel) et en (mg d'ER/g de propolis).

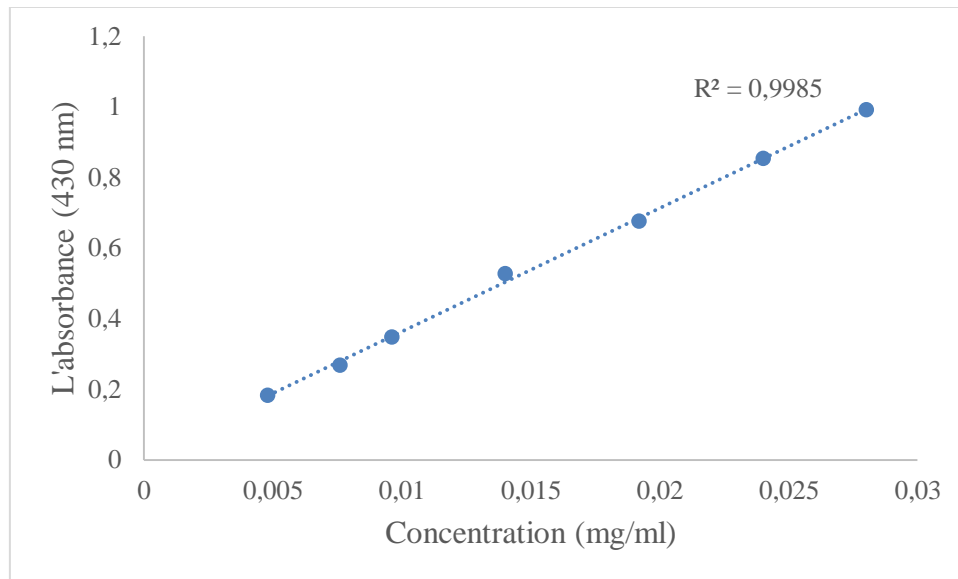


Figure 18 : Courbe d'étalonnage de la rutine pour le dosage des flavonoïdes.

3.2. Détermination des activités antioxydantes du miel et propolis

Quatre tests ont été utilisés pour l'évaluation de nos extraits phénoliques. Il s'agit de l'activité scavenger de radical libre DPPH^{*} (2,2-diphényl-1-picryl hydrazyl) et de radical cationique ABTS^{•+} (acide 2,2-azino-bis-(3-éthylebenzothiazoline) -6-sulfonique), du pouvoir réducteur au ferricyanure de potassium et de test au phosphomolybdate d'ammonium.

3.2.1. Activité antiradicalaire

3.2.1.1. Test d'activité antiradicalaire (DPPH)

Le composé chimique DPPH (2,2 diphenyl-1-picryl hydrazyl) est un radical libre de couleur violacée qui absorbe dans l'UV-visible à la longueur d'onde de 517nm (**Wootton-Beard et al., 2011**). Il fut l'un des premiers radicaux libres utilisé pour étudier la relation structure-activité antioxydante des composés phénoliques (**Osman, 2011 ; Floegel et al., 2011**). Il possède un électron non apparié sur un atome du pont d'azote. En présence d'antioxydants, l'électron célibataire devient apparié, ce qui conduit à la décoloration de DPPH du violet foncé (forme radicalaire DPPH) au jaune pâle (forme réduite DPPH-H)

(Figure 19). Cette décoloration est dû à la capacité d'échantillon de piéger ce radical (Ramadan, 2010).

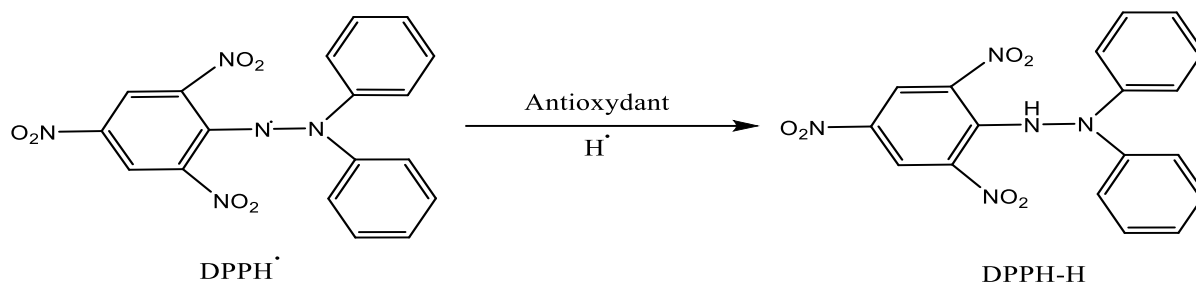


Figure 19 : Mécanisme réactionnel intervenant lors du test DPPH entre l'espèce radicalaire DPPH[•] et un antioxydant.

L'évaluation de la capacité antioxydante est réalisée comme suit : 1.5 ml d'une solution méthanolique de DPPH (60 mM) est mélangé avec (0.75 ml pour les extraits de miel et 50 ml pour les extraits de propolis). Le mélange obtenu est ensuite gardé à l'abri de la lumière à la température ambiante pendant 30 min. Puis l'absorbance est mesurée à 517 nm contre un témoin composé de 1.5 ml de la solution de DPPH et de 50 ml de méthanol. La préparation des échantillons et du témoin est réalisée dans les mêmes conditions opératoires (Habati et al., 2017). L'acide ascorbique est utilisé comme antioxydant de référence (figure 20).

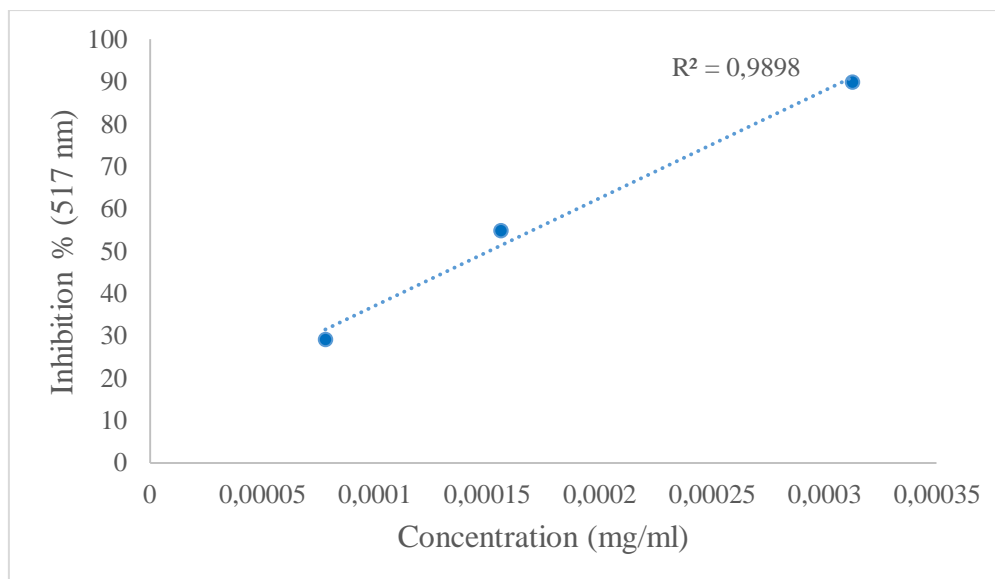


Figure 20 : Test DPPH pour l'acide ascorbique.

La décroissance de l'absorbance est mesurée au spectrophotomètre et les résultats sont exprimés en pourcentage d'inhibition qui est donné par la formule suivante :

$$I \% = [(A_{DPPH} - A_S) / A_{DPPH}] * 100$$

Dont:

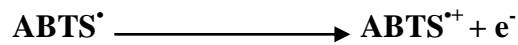
A_S : est l'absorbance de l'extrait de l'échantillon lorsque la solution a été ajoutée.

A_{DPPH} : est l'absorbance de la solution DPPH.

Les graphes de pourcentage d'inhibition en fonction des concentrations des échantillons, nous permettent d'obtenir la quantité d'antioxydant nécessaire pour diminuer la concentration DPPH^{*} initiale à 50%. Cette valeur est appelée la concentration efficace EC50 et parfois notée IC50. Une faible valeur d'IC50 correspondant à une grande efficacité de l'extrait.

3.2.1.2. Test d'activité antiradicalaire (ABTS)

La méthode de radicale ABTS est l'un des tests les plus utilisés pour la détermination de la concentration des radicaux libres. Il est basé sur la neutralisation d'un radical-cation résultant de la mono électronique oxydation du chromophore synthétique [acide 2,2-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulphonique)] (ABTS^{*}) :



Cette réaction est suivie par spectrophotométrie par la variation de spectre d'absorption (Jiri et al., 2010).

Le radical cation ABTS^{*+} est généré en mélangeant à volume égal une solution de 2,45 mM de persulfate de potassium K₂S₂O₈ et une solution stock d'ABTS à 7 mM, qui présente une coloration bleu-vert correspondant à la formation du radical cationique ABTS^{*+}, le tout est conservé à l'abri de la lumière et à la température ambiante durant 16 h avant utilisation (Awika et Rooney, 2004). La solution obtenue est diluée avec l'éthanol pour obtenir une absorbance de 0.700. (0,2 M, pH 7,4) la lecture est faite à 734 nm après 30 min pour chaque série d'analyses.

Pour le Miel prend un volume de 0.8 ml d'extrait est additionné à 1.6 ml de la solution d'ABTS (7 mM). Après 30min d'incubation à température ambiante, la lecture de l'absorbance est faite à 734nm. Pour la propolis prend un volume de 0.1ml d'extrait est additionné à 1.9ml de la solution alcoolique d'ABTS (7mM). Après 10 min d'incubation à température ambiante, la lecture de l'absorbance est faite à 734 nm. Le trolox est utilisé comme standard (figure 21).

Un volume de 0.5 ml d'extrait est homogénéisé avec 0.5 ml de tampon phosphate (0.2M, pH : 6.6) et 0.5 ml de ferricyanure de potassium (1%). Après incubation au bain marie (50 °C / 20 min), 0.5 ml d'acide trichloracétique (TCA) (10 %) sont additionnés. La solution est centrifugée à 2000g pendant 20 min, puis un volume de 0.5 ml de surnageant est homogénéisé avec 0.5 ml d'eau distillée. L'absorbance est lue à 700 nm après l'ajout de 0.1 ml de chlorure de fer (1%).

Afin d'exprimer les résultats en équivalent de l'acide ascorbique (mg d'EAA/g) et de trolox (mg d'ET/g) pour les extraits du miel et de la propolis respectivement, le pouvoir réducteur est évalué dans les mêmes conditions en utilisant différentes concentrations de ces standards (Figure 23 ; Figure 24).

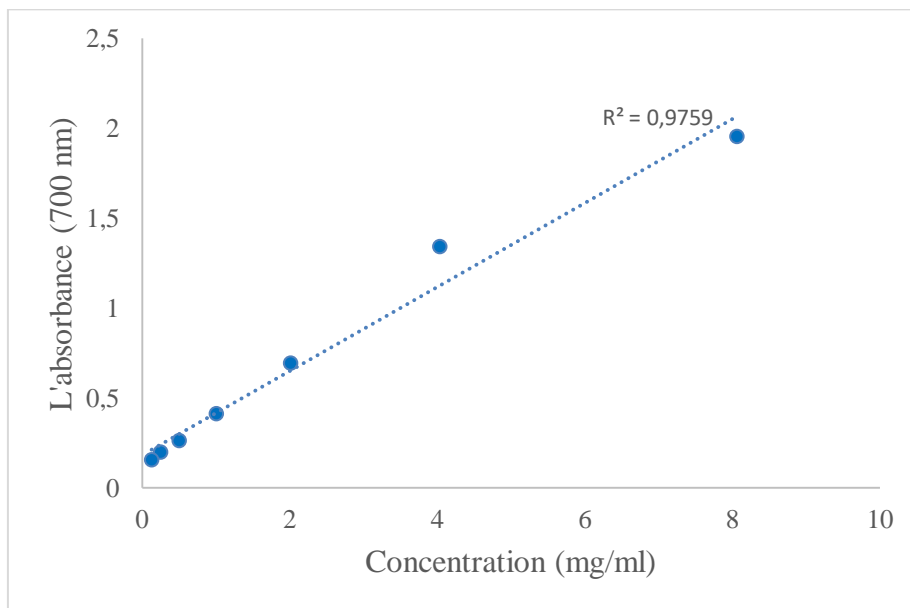


Figure 23 : Test FRAP pour l'acide ascorbique.

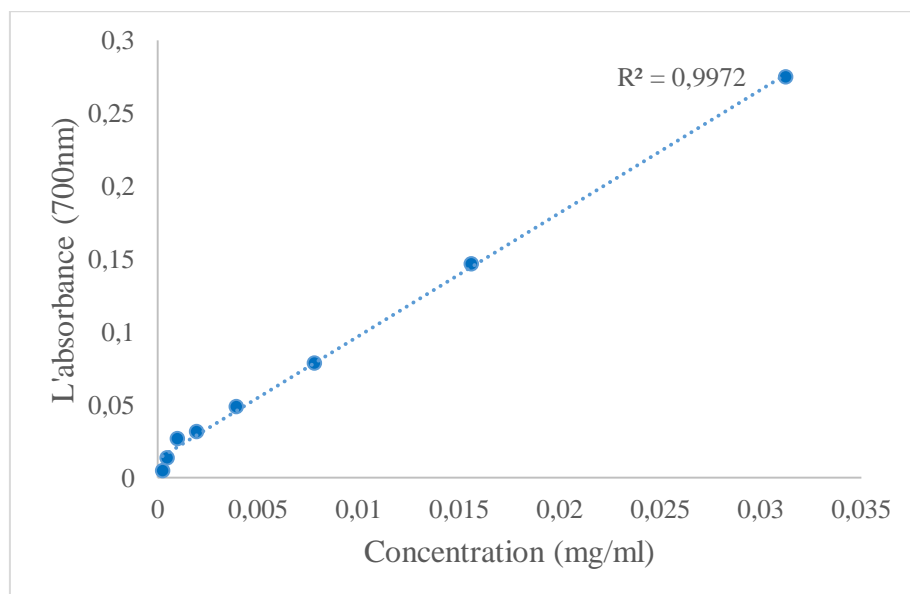


Figure 24 : Test FRAP pour le trolox.

3.2.2. Test de phosphomolybdate (PPM)

Au cours de ce test, l'hydrogène et l'électron sont transférés du composé réducteur (extrait-antioxydant) vers le complexe oxydant (complexe de phosphomolybdène). Ce transfert dépend du potentiel redox, du pH du milieu et de la structure du composé antioxydant.

Le test est basé sur la réduction du molybdène de l'étage d'oxydation (VI) à l'étage d'oxydation (V). Cette réduction se matérialise par la formation d'un complexe verdâtre (phosphate/ Mo (V)) à un pH acide. On mesure la diminution de la coloration du complexe molybdène (VI) en présence d'antioxydant. A la différence des autres tests, ce test permet non seulement de quantifier l'apport de l'activité antioxydante des polyphénols mais aussi d'autres composés antioxydants tel que la vitamine (C) (Prieto et al., 1999).

La méthode de (Prieto et al., 1999) consiste à introduire dans un tube 300 μ l chaque concentration d'extraits (une série de dilution décroissante) mélangée à 3 ml d'un réactif composé de H_2SO_4 (0,6 M), de NaH_2PO_4 (28 mM) et du molybdate d'ammonium (4 mM). Le tube est ensuite bien fermé puis incubé à 95 °C pendant 90 minutes. Après les avoir refroidis, l'absorbance est mesurée à 695 nm.

Le témoin est constitué de 300 μ l d'éthanol mélangé avec 3 ml du réactif mentionné ci-dessus. Les échantillons et les témoins sont incubés dans les mêmes conditions.

Les résultats sont exprimés en milligramme équivalents acide ascorbique par gramme d'échantillon (mg d'EAA/g) en utilisant la courbe standard d'acide ascorbique (Figure 25).

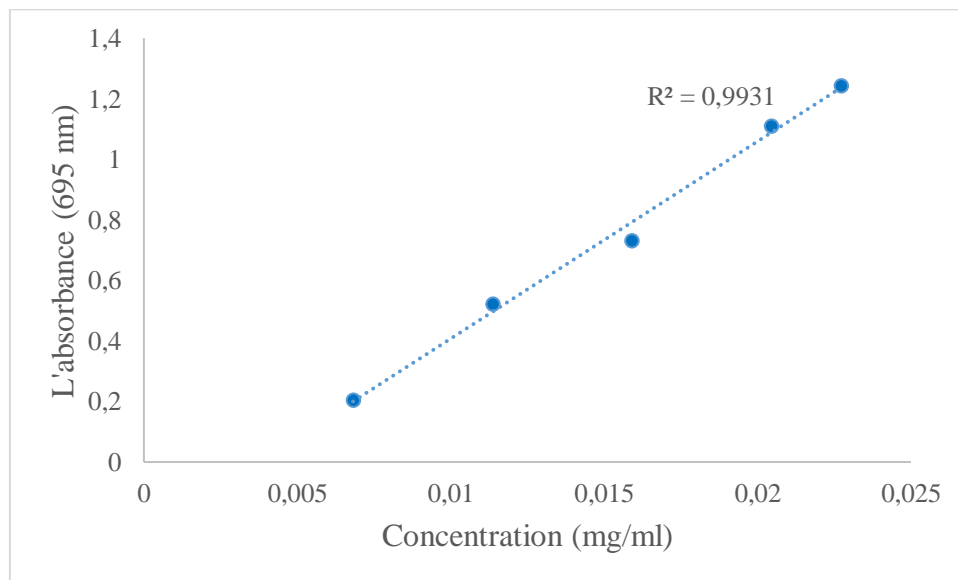


Figure 25 : Test PPM pour l'acide ascorbique.

4. Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

Ces dernières années l'analyse minérale a fait des progrès énormes grâce aux techniques d'analyses spectrométriques. Ces techniques utilisent certaines propriétés physiques des atomes métalliques soumis à diverses excitations.

La spectrométrie d'émission de flamme, a permis de simplifier considérablement les analyses des métaux alcalins et de certains alcalino-terreux tel le calcium. La spectrométrie d'absorption atomique, est venue compléter la première de telle sorte qu'ensemble leur spectre d'activité couvre la quasi-totalité des métaux.

Les concentrations des minéraux et métaux lourds dans les différents types des échantillons a été effectuée selon le protocole décrit par (AOAC, 1990 ; Ioannidou et al., 2005 ; Souza et al., 2016). Les éléments minéraux étudiés ont été dosés dans la calcination du résidu de produit d'échantillon à 500 ° C pendant 5 heures pour la cendre, avec une portion d'essai de (10 g pour le miel et 2 g pour la propolis). Ensuite, les cendres calcinées ont été dissoutes dans 100 ml d'acide chlorhydrique 2N. La détermination des minéraux et métaux lourds a été réalisée par :

- Les teneurs en K et en Na ont été déterminées en utilisant un photomètre à flamme
- L'analyse des métaux lourds étudiés (Fe, Cu, Co, Cd, Pb et Ni) a été mesurée par spectromètre d'absorption atomique avec la lampe appropriée pour chaque ion mesuré. Environ 2300 ° C a été utilisé pour la température.

Des solutions mères standard ont également été préparées.

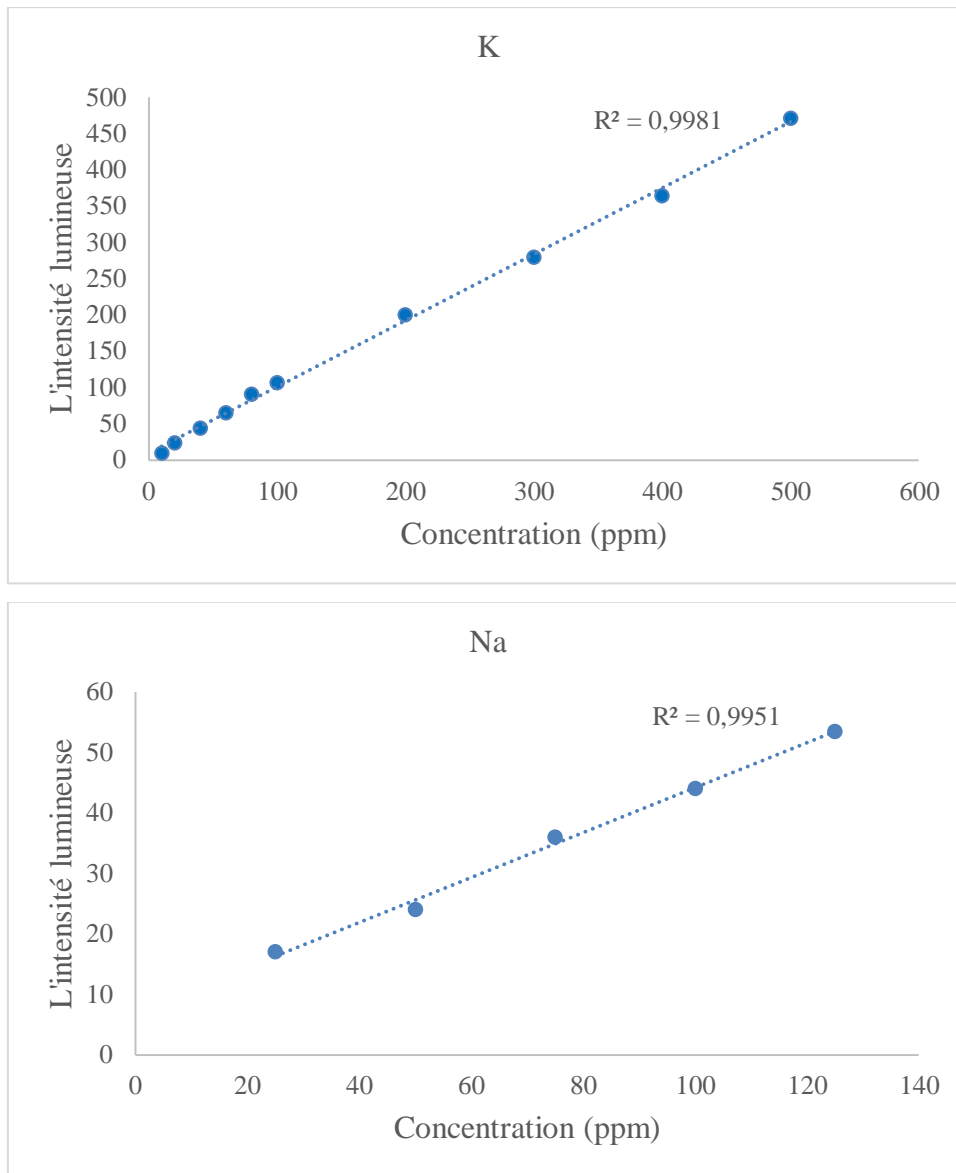


Figure 26 : Courbe d'étalonnage de Potassium (K) et Sodium (Na).

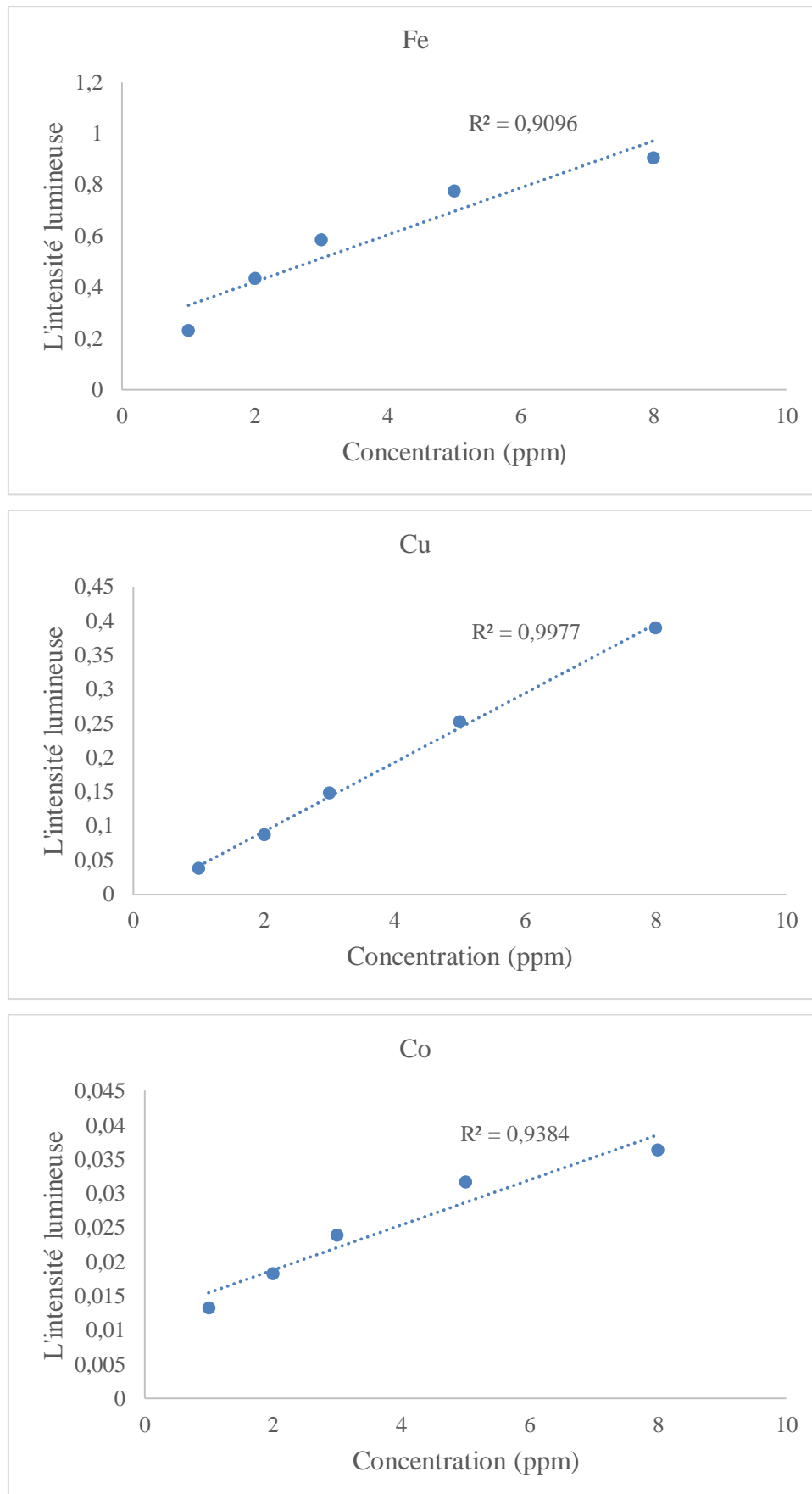


Figure 27 : Courbe d'étalonnage de Fer (Fe), Cuivre (Cu) et le Cobalt (Co).

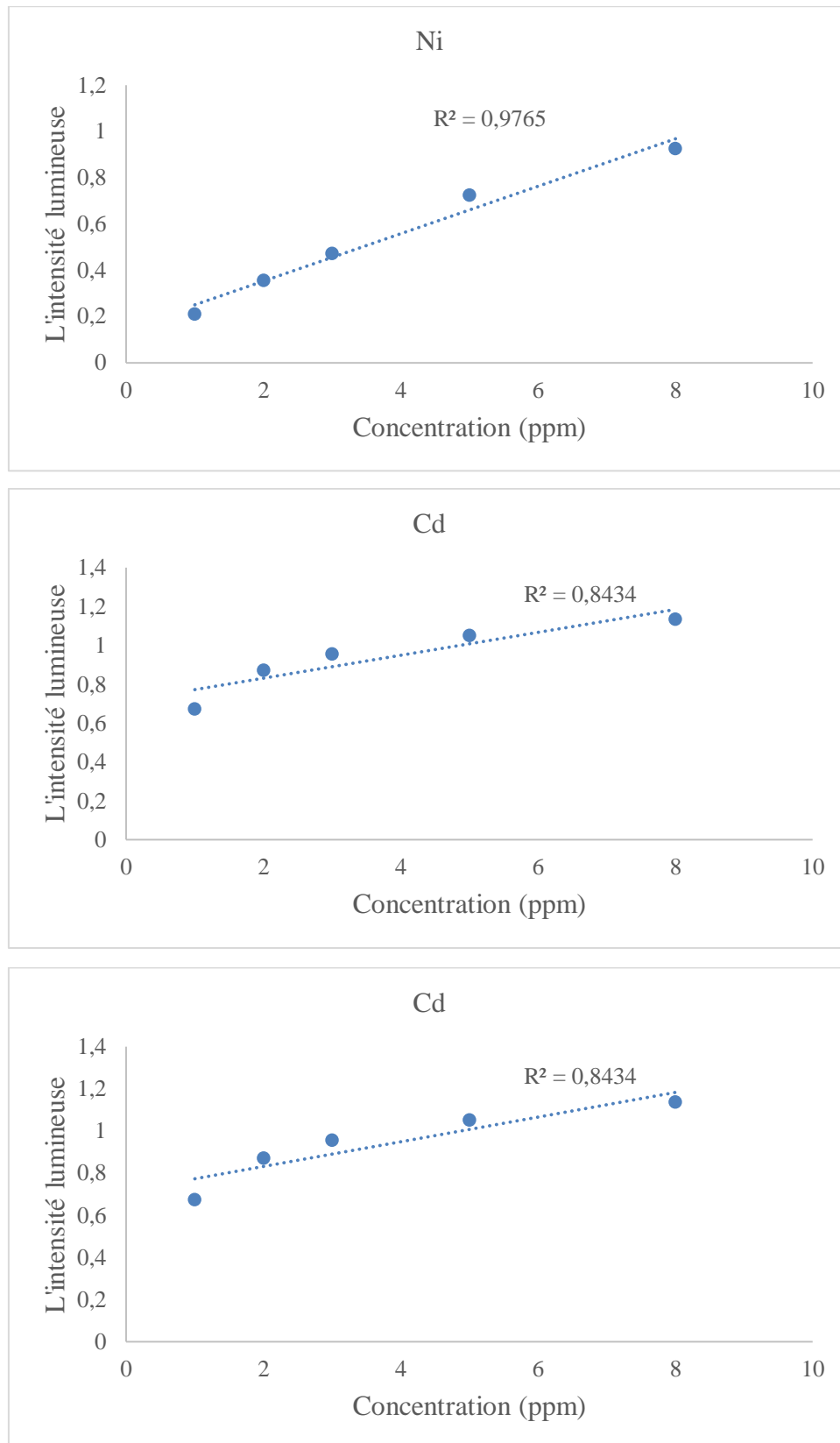


Figure 28 : Courbe d'étalonnage de Nickel (Ni), le Cadmium (Cd) et le Plomb.

Remarque : toutes les mesures dans cette partie sont faites en trois répétitions et les valeurs sont des moyennes \pm SD.

L'analyse statistique a été effectuée à l'aide de Microsoft Office Excel 2010.

TROISIÈME PARTIE

RESULTAS ET

DISCUSSION

Chapitre VII

Analyses physico-chimiques du miel
et de propolis

1. Humidité (la teneur en eau)

1.1. Le miel

La teneur en eau est un facteur hautement important car il permet l'estimation du degré de maturité des miels et peut renseigner sur sa stabilité contre la fermentation et la cristallisation au cours de stockage (Nair, 2014).

Les valeurs d'humidité obtenues sont représentées sur la figure 29.

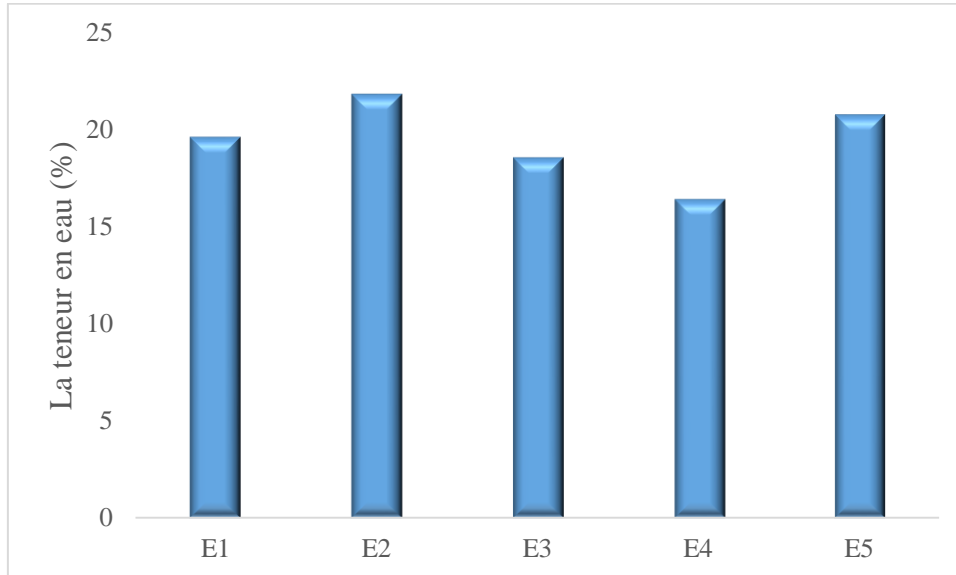


Figure 29 : La teneur en eau (Humidité) des échantillons de miel.

La teneur en eau des échantillons de miel varie entre $16.44 \pm 0.09\%$ et $21.85 \pm 0.08\%$ avec une moyenne de $19.40 \pm 0.09\%$. Tous les miels étudiés représentent des valeurs inférieures ou égales à 21%, le maximum préconisé par (Codex Alimentarius, 2001).

Les résultats obtenus concordent avec ceux rapportés par (Habati, 2018), qui sont de 14.10 à 20.41% avec une moyenne de 17.28%.

En comparaison avec les résultats des autres auteurs :

Les travaux de (Doukani et al., 2014) sur des miels Algériens qui sont de 13.4 à 17.2% avec une moyenne de 15.44%.

(Chibane et Djillali 2007) ont observé que la teneur en eau varie de 13 à 19,2% avec une moyenne de 17%.

(Jilani et al., 2008) ont trouvé que la teneur en eau des miels tunisiens varie de 16 à 21,8%, pour les miels marocains les valeurs varient de 18.5 à 21% (Belhaj et al., 2015).

L'étude de 25 miels espagnols indique que leur valeur d'humidité est comprise entre 14.2 et 19.8% (Terrab et al., 2004).

La teneur en humidité est un élément important d'évaluation du degré de maturité du miel et de sa durée de vie. Généralement une quantité d'eau élevée provoque la fermentation de

miel, la perte de saveur et la perte de sa qualité. Les risques de fermentation d'un miel sont très élevés dans le cas où sa teneur en eau est supérieure à 19% c'est le cas de nos échantillons E1, E2, E5 et ceci est probablement due au phénomène d'hygroscopie, à la récolte précoce ou aux mauvaises conditions de stockage ou à la teneur en eau du nectar de plante butinée par l'abeille. Des telles humidités prédisposent le miel à la fermentation au cours de la conservation. Un taux d'humidité élevé peut entraîner la fermentation du miel pendant le stockage cette réaction est due à l'action des levures osmotolérantes conduisant à la formation de l'alcool éthylique et le dioxyde de carbone. L'alcool peut être ensuite oxydé en acide acétique et de l'eau résultant en un goût amer (Amri, 2016). La fermentation devient rare dans les miels ayant une teneur en eau inférieure à 19% c'est le cas de nos échantillons E3, E4 qui peut être liée au climat chaud et dont l'extraction probablement faite durant les périodes de l'année très chaudes (printemps et été) d'où la déperdition d'eau. Au-dessous de 17% la fermentation n'intervient pas à cette faible valeur d'humidité. Selon (Manikis et Thrasivoulou, 2001) la cristallisation des miels est directement liée à quelques paramètres sensibles tels que la teneur en eau. D'après (Zerrouk et al., 2013), une teneur en eau plus faible est très importante pour la durée de conservation du miel pendant le stockage.

La teneur en eau est une fonction complexe d'un grand nombre de variables, pratiques d'extraction et maniement du produit, nature hygroscopique du produit qui dépend à son tour aux conditions climatiques, la période de l'année (printemps et été), l'humidité initiale du nectar, le degré de maturation atteint, ainsi que de son origine géographique (Salamanca et al., 2002).

La variation de la teneur en humidité est due à différentes conditions environnementales telles que le climat, l'origine florale des échantillons de miel, la teneur en eau des nectars, la granulation et la texture, les techniques de traitement et les conditions de stockage (Bogdanov et al., 2004).

1.2. La propolis

Le taux d'humidité nous renseigne sur les variations de teneur en eau de chaque échantillon de propolis collecté. Les résultats obtenus représentés par la figure 30.

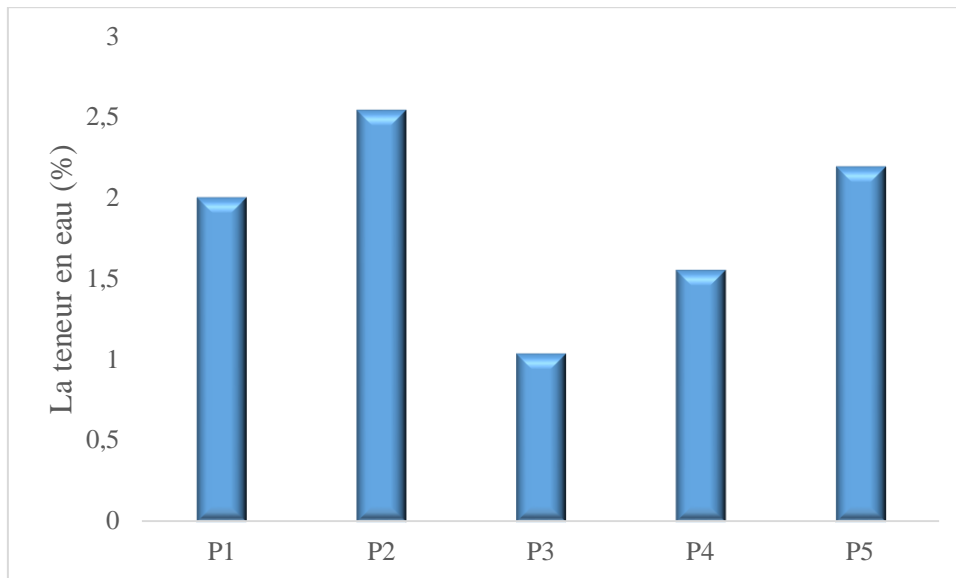


Figure 30 : La teneur en eau (Humidité) des échantillons de propolis.

Les valeurs de la teneur en eau des échantillons de propolis analysés oscillent entre $1.04 \pm 0.064 \%$ et $2.54 \pm 0.053 \%$ avec une moyenne de $1.86 \pm 0.086 \%$.

Les résultats obtenus étaient généralement inférieurs à 8%, ce qui est conforme à la spécification relative à la propolis brute suggérée par (Cunha et al., 2004).

La propolis de Blida (P2) a représenté le taux d'humidité le plus élevé qui est de l'ordre de 2.54%, cela peut s'expliquer par les mauvaises conditions de conservation de cet échantillon (conservation à l'air libre), par contre un autre échantillon de la région de Médéa (P3) a présenté un taux d'humidité de l'ordre 1.04% c'est-à-dire deux fois moins que le premier échantillon, Les autres échantillons ont présenté un taux d'humidité moyen de (2.19%, 2% et 1.55%) respectivement pour la propolis de Batna (P5), Alger (P1) et de Skikda (P4).

Ces résultats sont inférieurs à celle obtenue par (Bedascarrasbure et al., 2001) sur les propolis Argentins (3.5 – 6.3 %) ; (Dias et al., 2012) sur les propolis Portugaises (3.4 – 5.4 %) ; (Rodríguez et al., 2012) sur les propolis Colombiennes (5.7 – 11.7 %) ; (Figueiredo et al., 2015) (3.4 – 5.4 %) sur les propolis Brésiliennes et (Nurhamizah et al., 2016) sur les propolis Malaisiennes (9.9 – 23.72 %), mais Ils sont similaires à ceux obtenus par (Ferhoum, 2010) sur les propolis Algériennes (1.47 - 3.89 %).

La teneur en eau dépend de divers facteurs tels que la saison de la récolte, les conditions climatiques, l'humidité de la plante d'origine et les conditions de stockage.

2. La matière sèche (solides totaux)

2.1. Le miel

Les solides totaux est principalement constitué de sucres ; le fructose, le glucose et le saccharose. De plus, les composés organiques tels que les acides et les minéraux ont également contribué au total des solides solubles dans le miel (Malika et al., 2005).

Les données obtenues sont présentées dans la figure 31.

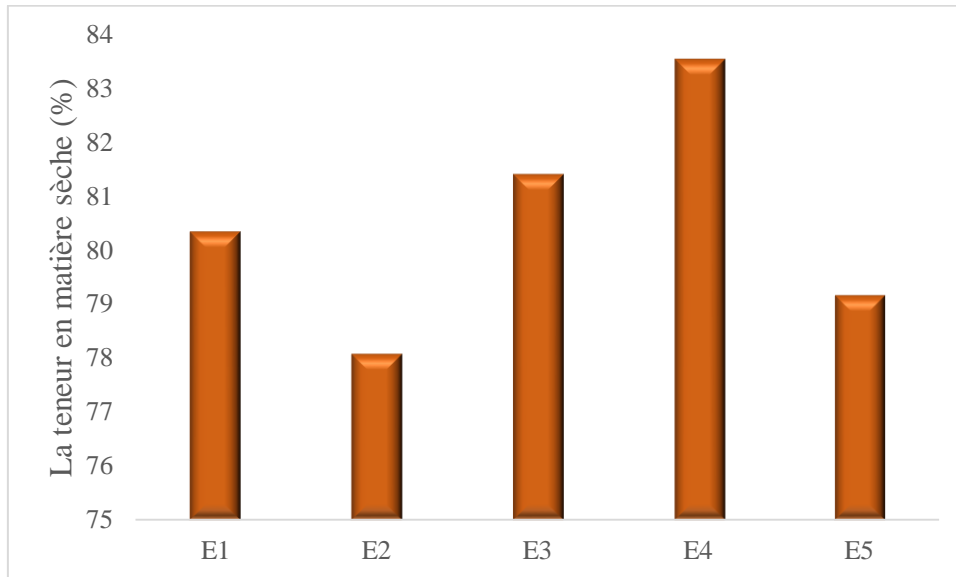


Figure 31 : La teneur en matière sèche des échantillons de miel.

L'examen des résultats montre que la matière sèche varie entre $78.14 \pm 0.08\%$ et $83.55 \pm 0.09\%$ avec une moyenne de $80.20 \pm 0.09\%$. Le miel (E4) de Ain defla représente la plus forte de matière sèche contrairement le miel (E2) de Médéa.

Ces résultats sont proches à ceux rapportés par (Habati, 2018) sur des miels Algériens (79.85 – 85.89 %) et (El-Haskoury et al., 2018) sur les miels Marocains (78 – 82.7 %).

Le miel contenant moins de 80% de solides solubles est susceptible de fermenter pendant le stockage. Selon le système de classement du ministère de l'Agriculture des États-Unis (USDA, 1985), le miel dont la teneur totale en solides solubles est supérieure ou égale à 81.4% est considéré comme de qualité supérieure (A et B), tandis que celui de 80% à 81.3% être de qualité inférieure C. Pour tous les échantillons de miel étudié, les solides solubles totaux étaient généralement supérieurs à 80% et donc peuvent être considérés comme de haute qualité et très stables au stockage.

La matière sèche de miel est en relation inversé avec la teneur en eau. Il existe une légère différence entre le degré Brix (le pourcentage de sucre) qui est de 80% du pourcentage de matière sèche (Nyau et al., 2013).

2.2. La propolis

La matière sèche (MS) constitue la partie d'un produit végétal qui reste une fois que l'eau en a été totalement extraite. Elle est déterminée par séchage à l'étuve ventilée de l'échantillon.

Les résultats de détermination de la matière sèche des différents échantillons analysés sont présentés dans la figure 32.

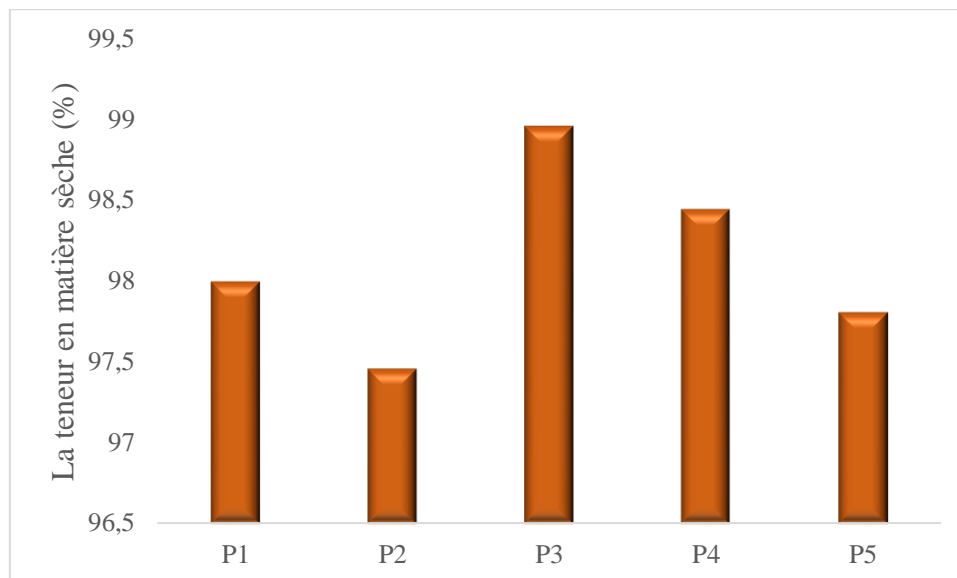


Figure 32 : La teneur en matière sèche des échantillons de propolis.

Les valeurs de la matière sèche (MS) varient entre 97.45 ± 0.053 et 98.96 ± 0.064 % avec une moyenne de 98.13 ± 0.086 %.

La propolis (P3) de Médéa possède le plus élevée valeur de la matière sèche suivie respectivement par les échantillons du propolis (P4) de Skikda (98.44 ± 0.123 %), (P1) d'Alger (97.99 ± 0.032 %) et (P5) de Batna (97.80 ± 0.078 %). L'échantillon du propolis (P3) de Blida est considéré le plus faible (98.99 ± 0.053 %).

Les analyses des échantillons ont révélé des taux très élevés de matière sèche. Cela signifie que la presque totalité du poids de la propolis est constituée par la matière sèche.

3. Le taux des sucres (Degré Brix) du miel

Les critères de qualité du miel en ce qui concerne les sucres sont d'une part la quantité totale de glucose et fructose, d'autre part, la teneur en saccharose (Lequet, 2010). Le degré Brix représente le pourcentage en masse de sucre dans la solution, c'est-à-dire la masse de sucre dans 100 g.

En se référant à la table de Brix (Annexe II) et à partir des valeurs de l'indice de réfraction retrouvées par réfractomètre, nous pouvons déduire le taux des sucres correspondants.

Les valeurs de la teneur en degré Brix obtenues sont représentées sur la figure 33.

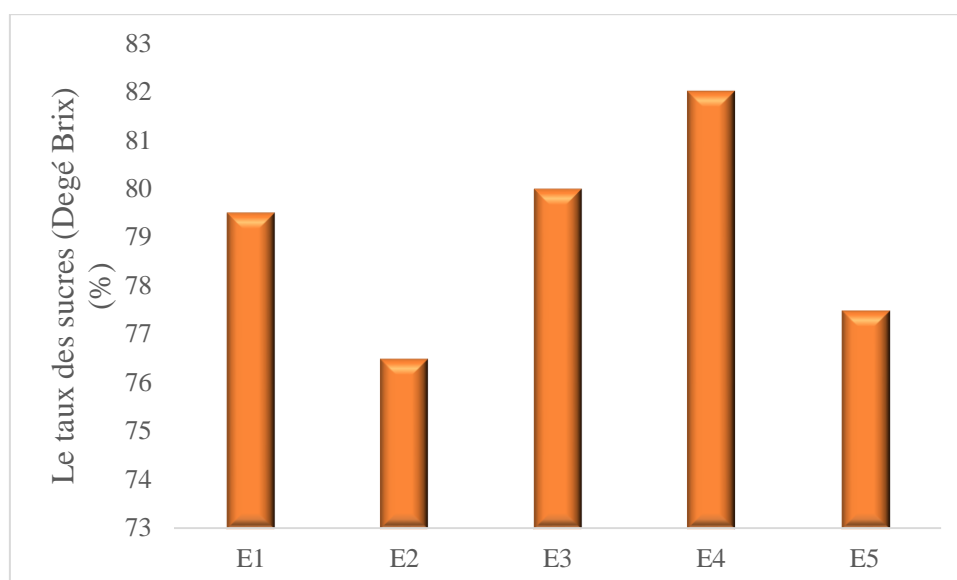


Figure 33 : La teneur en degré Brix des échantillons de miel.

Le taux des sucres varié de 76.25 ± 0.21 à 82 ± 0.22 % avec une moyenne de 79.10 ± 0.22 %. Les résultats du taux des sucres des échantillons de miel que nous avons analysés sont similaires aux valeurs trouvées pour certains miels algériens rapportés par (Zerrouk et al., 2013 ; Doukani et al., 2014 ; Rebiai et Lanez., 2014 ; Habati, 2018) qui sont de 80.17 – 84.73 % ; 73.98 – 82.12% ; 80.5 – 84.5% et 77.96 – 84.52% respectivement. Les résultats sont aussi proches à celles données par (Silva et al., 2009) sur les miels portugais (79 -82.2 %) et celles de (Habib et al., 2014) sur l'étude des miels des régions arides (79 à 84.10 %) et supérieures à celles obtenues par (Islam et al., 2012) sur les miels du Bangladesh (42.8 à 60.6 %) ainsi à celles des miels Malaysiens (55.33 à 64.93 %) rapportées par (Moniruzzaman et al., 2013).

Le (Codex Alimentarius, 2001) fixe la teneur en degré de Brix au minimum 65 %, et les échantillons étudiés ont des teneurs supérieures et donc, sont conformes à la norme.

Selon la norme proposée par (Bogdanov et al., 2001), les miels qui présentent un degré de Brix supérieur à 60% ont pour origine de nectar. Nous pouvons donc dire que tous nos échantillons de miel sont d'origine nectar.

Les sucres représentent les principaux composants de tous les types de miel. Les réducteurs (sucre inverti) ; principalement le fructose et le glucose ont été jugés comme constituants majeurs du miel (Küçük et al., 2007).

Les sucres des miels sont responsables de sa viscosité et de sa cristallisation. La répartition entre les différents sucres va donner de précieux renseignements qui permettront de prévoir la vitesse de cristallisation et la stabilité de la structure d'un miel (Pourtallier et Talierno, 1970).

Les teneurs en eau et en sucre du miel sont strictement corrélées. Les échantillons de miel ayant une teneur en humidité plus élevée ont un taux des sucre inférieur et vice versa.

La teneur en sucre de tout type de miel dépend largement de la source de nectar. De plus, une teneur élevée de ce sucre signifie, la plupart du temps, une récolte précoce du miel, c'est-à-dire un produit dans lequel le saccharose n'a pas été complètement transformé en glucose et fructose par l'action de l'invertase (Azeredo et al., 2003).

(Louveaux, 1968 cité par Belhaj et al., 2015) précise que la composition en sucres permet dans certains cas d'identifier l'origine botanique de quelques miels monofloraux et la proportion des différents sucres présents dans un miel est très variable. Elle dépend, en effet, directement du type de fleurs butinées par les abeilles.

La composition en sucres dans le miel dépend de l'origine botanique des plantes à partir desquelles le miellat ou le nectar a été récolté, de l'environnement, du climat et des conditions de stockage (Ouchemoukh, 2012).

4. La densité du miel

La densité est un indicateur important de la qualité du miel, c'est un facteur à classer. La figure 34 représente les résultats de la densité des différents échantillons de miel.

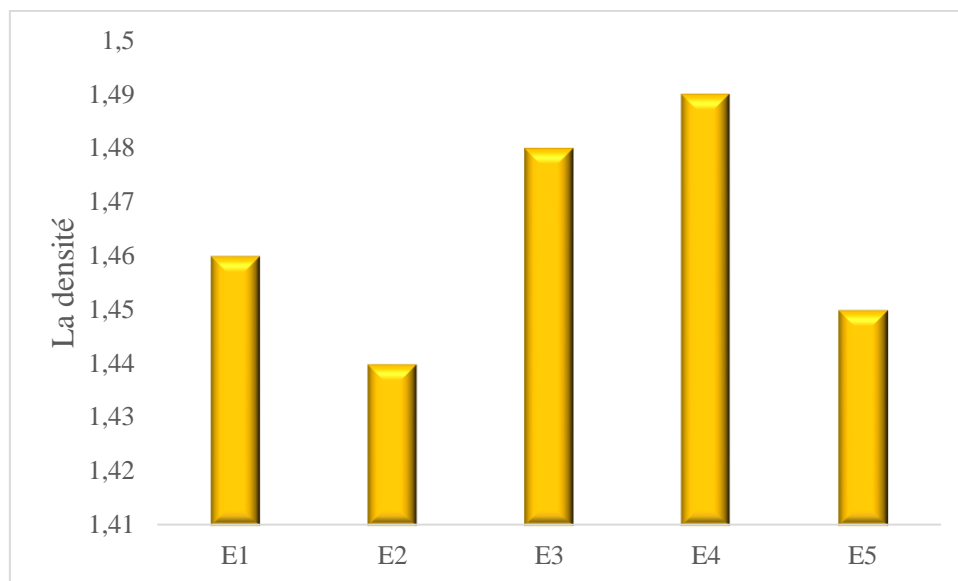


Figure 34 : La densité de chaque variété de miel.

L'examen des résultats montre que la densité du miel varie entre 1.44 ± 0.7 et 1.49 ± 0.01 avec une moyenne de 1.46 ± 0.3 , ce qui signifie que le miel est plus dense que l'eau.

Les résultats obtenus sont semblables à ceux donnés par (Rebiai et al., 2015 ; Habati et al., 2017) sur les miels d'Algérie qui varient de : $1.47 - 1.50$ et $1.43 - 1.51$ respectivement, mais sont supérieurs à celles données par (Babarinde et al., 2011) sur les miels de Nigeria ($1.17 - 1.31$).

(Louveaux, 1985), indique que 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, c'est ainsi que l'échantillon (E4) représente le miel le plus dense à 1.49 avec une teneur en eau la plus faible soit 16.44%.

En revanche, on observe que l'échantillon (E2) est le moins dense avec une densité de 1.44, ce miel présente une teneur en eau de 21.85%.

Le poids spécifique est en fonction principalement de la teneur en eau, on peut pratiquement se servir de la densité comme moyen de connaître la teneur en eau d'un miel. Un miel récolté trop tôt, extrait dans un local humide ou abandonné longtemps dans un maturateur contient trop d'eau (Prost, 2005). Elle est fonction de la teneur en eau et à moindre degré de la composition chimique du miel.

5. La conductivité électrique

5.1. Le miel

La conductivité électrique est un paramètre qui montre une grande variabilité liée à l'origine florale, il est considéré comme l'un des meilleurs paramètres pour la différenciation entre les miels de différentes origines florales (Terrab et Heredia, 2004). Cette mesure est l'un des paramètres qui permettent de séparer les miels de nectar des miels de miellat, d'après (Downey et al., 2005) ; les miels de miellat, possèdent une conductibilité électrique beaucoup plus élevée que les miels de fleurs.

Les résultats obtenus sur la conductivité électrique sont représentés sur la figure 35.

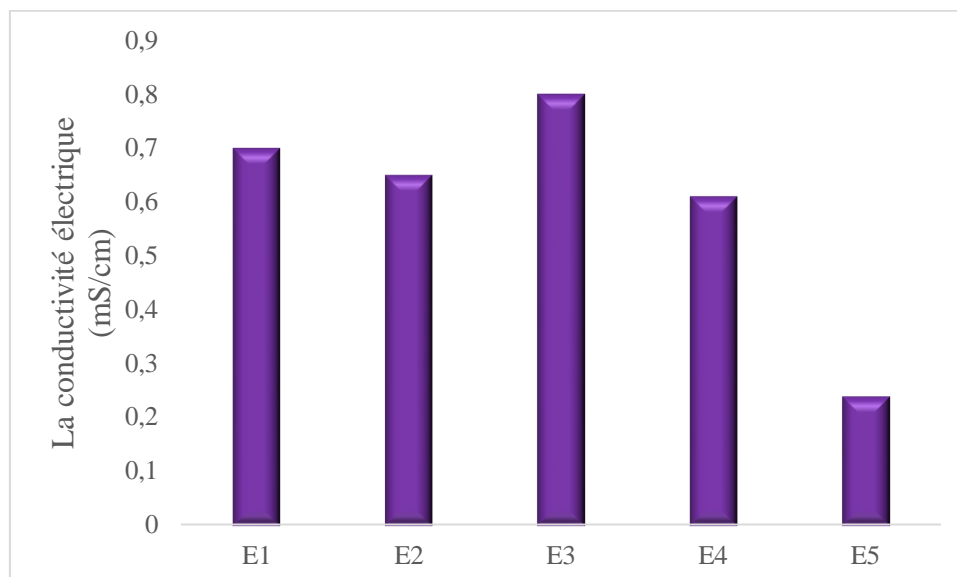


Figure 35 : Conductivité électrique des échantillons de miel.

Les valeurs de la conductivité électrique varient entre 0.24 ± 0.02 mS/cm et 0.80 ± 0.04 mS/cm avec une valeur moyenne de 0.6 ± 0.02 mS/cm. Tous les résultats cadrent les normes

internationales et qui sont $\leq 0.80\text{mS/cm}$ pour les miels de nectar et $\geq 0.80\text{mS/cm}$ pour le miel de miellat (**Bogdanov et al., 2004**), on peut dire que tous les types des miels étudiés sont d'origine de nectar (Conductivité électrique $\leq 0,8\text{mS/cm}$).

Ces résultats obtenus dans le présent travail sont semblables à ceux donnés par (**Belaid, 1999 ; Doukani et al., 2014 ; Rebiai, 2016**) sur les miels Algériens qui sont de $0.25 - 0.77\text{ mS/cm}$; $0.267 - 0.729\text{ mS/cm}$ et $0.142 - 0.846\text{ mS/cm}$ respectivement, mais sont différents de ceux trouvés par (**Zhou et al., 2012**) sur les miels Chinois ($0.35 - 0.63\text{ mS/cm}$) ; (**Yucel et al., 2013**) sur les miels Turques ($0.17 - 1.04\text{ mS/cm}$) ; (**Yaiche et al., 2014**) sur les miels Algériens ($0.21 - 1.61\text{mS/cm}$) et (**Lazarevic et al., 2012**) sur les miels de serbe ($0.14 - 0.6\text{ mS/cm}$).

La conductivité dépend de la teneur en minéraux du miel ; plus elle est élevée, plus la conductivité électrique correspondante est élevée et il existe une relation linéaire entre ces grandeurs de mesures (**Acquarone et al., 2006**).

(**Alqarni et al., 2014 ; Piazza et al., 1991**) ont indiqué qu'il existait une corrélation entre le contenu de substances minérales et le couleur, étant les miels plus foncés celles qui présentent un contenu de cendres plus important. Les résultats trouvés dans notre travail confirment cette hypothèse. Les teneurs en matières minérales et conductibilité électrique évoluent dans le même sens.

Selon (**Rodier, 1997**), la conductivité électrique est influencée par le pH de la solution, la valence des ions et le degré d'ionisation.

(**Zerrouk et al., 2011**) signalent que la conductivité électrique du miel est étroitement liée à la concentration des sels minéraux, d'acides organiques et de protéines, elle est considérée comme étant un paramètre de grande variabilité selon l'origine florale et l'un des meilleurs paramètres de différenciation entre miels à fleurs et miellats.

5.2. La propolis

Les résultats de la conductivité électrique des différents échantillons de propolis sont représentés dans la Figure 36.

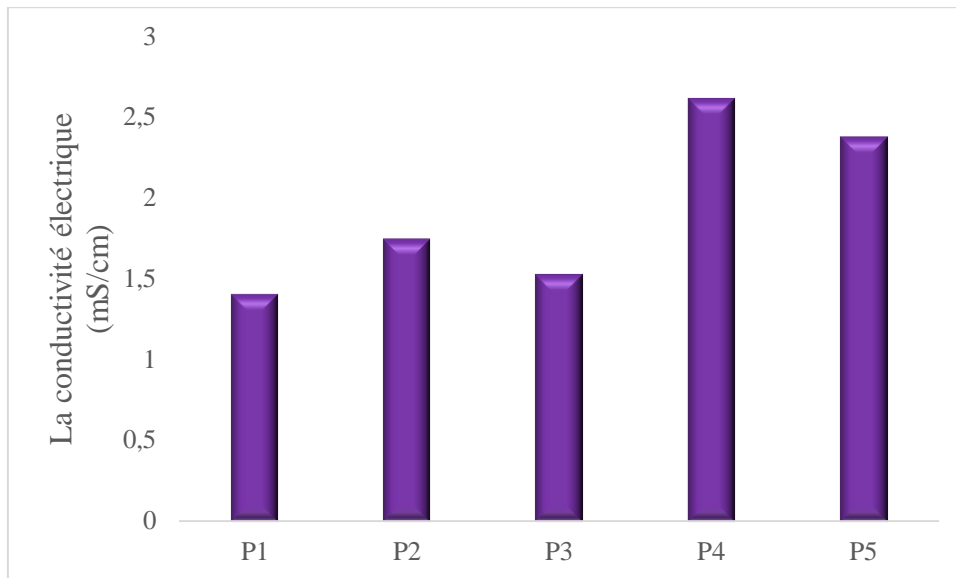


Figure 36 : Conductivité électrique des échantillons de propolis.

L'examen des résultats montre que la conductivité électrique des échantillons est comprise entre 1.41 ± 0.08 et 2.62 ± 0.02 mS/cm avec une valeur moyenne de 1.93 ± 0.03 mS/cm.

L'échantillon (P4) de Skikda est le meilleur conducteur du courant électrique (2.62 ± 0.02 mS/cm) suivi respectivement par les échantillons (P5) de Batna (2.38 ± 0.01 mS/cm), (P2) de Blida (1.75 ± 0.04 mS/cm), (P3) de Médéa (1.53 ± 0.03 mS/cm) et (P1) d'Alger qui est considéré le plus faible conducteur du courant électrique avec une valeur de 1.41 ± 0.08 mS/cm.

Les résultats obtenus sont similaires de ceux trouvés par **(Dias et al., 2012 ; Feás et al., 2014)** sur les propolis Portugaises qui sont de (1.2 – 2.4 mS/cm et 2 – 2.5 mS/cm) respectivement.

La variabilité des résultats est due à la fluctuation des concentrations en sels minéraux, en acides organiques et protéines. Ces différences sont dues à des origines botaniques et géographiques différentes. En effet, la composition de la propolis est très variable en raison de la diversité des plantes autour de la ruche à partir desquelles les abeilles collectent les exsudats **(Bankova et al., 2000)**.

La conductivité électrique exprime l'aptitude de la solution aqueuse à conduire un courant électrique. Elle est en corrélation positive avec la teneur en sels solubles. La teneur de ces derniers dans les solutions diluées est proportionnelle à la conductivité **(Amellal, 2008)**.

6. La teneur en cendres

6.1. Le miel

La Teneur en cendres est un critère de qualité qui détermine l'origine botanique et géographique du miel (**Belay et al., 2013**). La détermination des cendres offre la possibilité de connaître la teneur en matière minérale globale du miel (**Silva et al., 2009**).

Les résultats de la teneur en cendres sont représentés sur la figure 37.

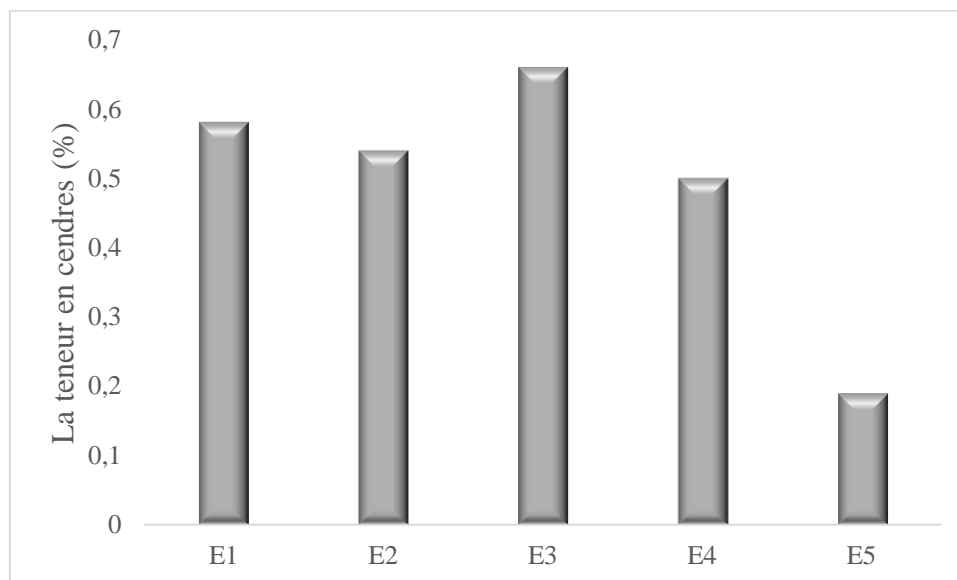


Figure 37 : La teneur en cendres dans les échantillons de miel.

Les teneurs en cendres des échantillons du miel sont comprises entre 0.19 ± 0.02 et 0.66 ± 0.03 % avec une moyenne de 0.49 ± 0.02 %. Selon le Codex Alimentarius, qui établit un maximum de 0.6% pour miels de fleurs et de 1% pour miels de miellat (**Terrab et al., 2005**). Les échantillons de miel étudiés ont des teneurs en cendres inférieures ou égale à 0,6 %, cela signifie que tous les échantillons de miel sont d'origine de nectar.

Nos résultats sont en accord avec les résultats rapportés par les auteurs (**Belaid, 1999 ; Ouchmoukh et al., 2007 ; Silva et al., 2009 ; El-Haskoury et al., 2018 ; Habati, 2018**) qui varient de 0.02-0.65% ; 0.06-0.54% ; 0.09-0.53% ; 0.13 – 0.69 % et 0.14-0.5 respectivement.

Nos valeurs de la teneur en cendres sont inférieures de ceux rapportés par (**Chefrou, 2008 ; Alqarni et al., 2014 ; Amri, 2016**) qui varient de 0,11 – 1,56% ; 0,043 – 1,723% et 0.023 – 0.839% respectivement.

D'après (**Fuenmayor et al., 2012**) la cendre du miel dépend fortement de l'origine botanique et l'espèce d'abeille. La variation de la teneur en cendres peut s'expliquer par les procédés de récolte, les techniques de l'apiculture et les matériels collectés par les abeilles lors de la recherche de nourriture sur la fleur (**Finola et al., 2007**) et principalement déterminée par le sol et le climat caractéristiques (**Acquarone et al., 2007**).

Il ressort que les miels de couleur marron sont plus riches en substances minérales que les miels de couleur jaune. (Feás et al., 2011) ont confirmé l'existence d'une relation entre la couleur des miels et leurs teneurs en cendres.

La teneur en cendre est aussi en corrélation avec la conductivité électrique, l'origine botanique du miel et les éléments chimiques (Na, Fe, Cl, S) du terrain dans le quel poussent les plantes où les abeilles recueillent leur nectar ou leur miellée (Amri, 2016).

6.2. La propolis

Le taux des cendres nous renseigne sur la quantité totale en sels minéraux présents dans un échantillon de propolis, et par déduction le taux de la matière organique présent dans le même échantillon. Les résultats de la teneur en cendres sont montrés sur la figure 38.

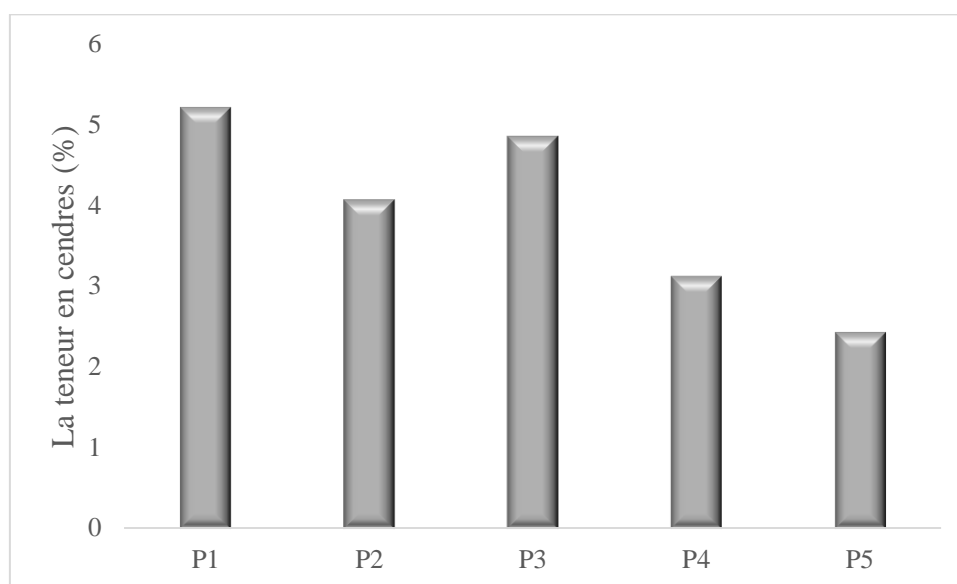


Figure 38 : La teneur en cendres dans les échantillons de propolis.

Le taux de cendres des propolis analysées varie entre 2.44 ± 0.1 et 5.21 ± 0.09 % avec une valeur moyenne de 3.94 ± 0.07 %.

La propolis (P1) d'Alger possède le plus élevée valeur de la teneur en cendres suivie respectivement par les échantillons du propolis (P3) de Médéa (4.86 ± 0.12 %), (P2) de Blida (4.07 ± 0.01 %) et (P4) de Skikda (3.13 ± 0.07 %), Tandis que l'échantillon du propolis (P5) de Batna est considéré le plus faible avec une teneur en cendres de 2.44 ± 0.1 %. Ces résultats ne peuvent pas être expliqués par la conductivité électrique des échantillons, car la conductivité électrique à montrer une tendance différente de celle obtenue pour la teneur en cendres.

Les résultats obtenus sont similaires de ceux trouvés par (Ferhoum, 2010) sur les propolis algériennes (1.58 – 5.32 %) et (Nurhamizah et al., 2016) sur les propolis de Malaisie (4.11 – 5.99 %), mais ils sont différents à celles obtenus par (Bedascarrasbure et al., 2001) (1.75 –

7.63 %) sur les propolis d'Argentine, (**Dias et al., 2012**) sur les propolis de portugale (1.6 – 2.2 %), (**Rodríguez et al., 2012**) sur les propolis de la Colombie (0.4 – 3.9 %) et (**Figueiredo et al., 2015**) (2.44 – 3.84 %) sur les propolis de Brésil.

Les cendres sont déterminées par le contenu de substances minérales de la propolis. Ce contenu dépend fondamentalement et quantitativement aux caractéristiques du sol, du climat et de la région d'origine de la propolis.

7. Le pH

7.1. Le miel

Le pH est un critère de qualité et qui figure dans les normes internationales. Les valeurs de pH obtenues sont représentées sur la figure 39.

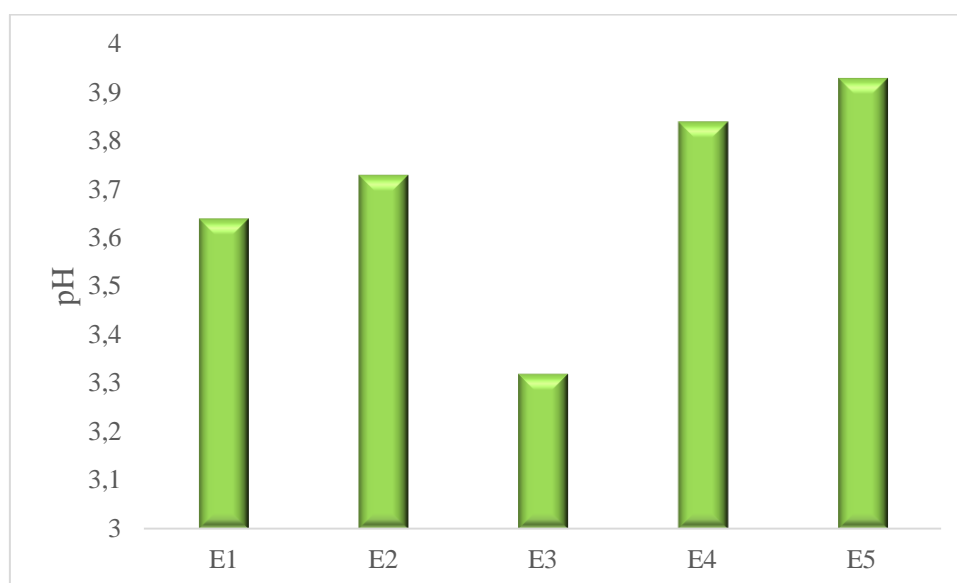


Figure 39 : pH des échantillons de miel.

Les valeurs de pH des miels étudiés tendent vers l'acidité, elles sont comprises entre 3.32 ± 0.01 et 3.93 ± 0.02 avec une moyenne de 3.69 ± 0.02 . Ces valeurs sont en accord avec les recommandations du (**Codex Alimentarius 2001**).

Selon (**Pesenti et al ; 2008**), les miels de nectar ont un pH allant de 3,3 à 4,5 tandis que les miels de miellat ont un pH un peu plus élevé, on peut dire que tous les types des miels étudiés sont d'origine de nectar.

Nos résultats sont similaires à (**François et al., 2018**) qui a trouvé une valeur de pH variant de 3.65 à 4.09. Les mêmes résultats ont été notés par (**Nayar et al., 2017**). Dans des variétés des miels indiens avec une valeur de pH qui varie entre 3.72 à 3.97. D'après (**Doukani et al., 2014**), tous les miels Algériens étaient de nature acide avec un pH qui varie entre 3,70 et 4,05. Ces valeurs sont similaires à celles rapportées par (**Khan et al., 2006**) qui ont signalé que les miels pakistanais ont un pH compris entre 3.29 et 4.05.

La diminution du pH l'un des meilleurs facteurs inhibant la croissance des microorganismes et de leurs stabilités dans les échantillons de miel (**Baroni et al.,2009**). Ceci est dû à la quantité d'acide gluconique produite par l'enzyme glucose oxydase lors de l'oxydation du glucose. D'autres composés comprennent les acides non aromatiques et aromatiques, phosphate respectivement (**Alvarez, 2010 ; Nanda et al.,2009**).

(**Ibrahim et al., 2012**) indiquent que le miel est naturellement acide indépendamment de son origine géographique, qui peut être due à la présence d'acides organiques qui contribuent à sa saveur et sa stabilité contre la détérioration microbienne. Les valeurs de pH de miel sont d'une grande importance lors de l'extraction et de stockage, l'acidité peut influencer par la texture, la stabilité et la durée de conservation de miel (**Terrab et al., 2003**).

7.2. La propolis

Les valeurs des pH des échantillons de propolis obtenues sont représentées par la figure 40.

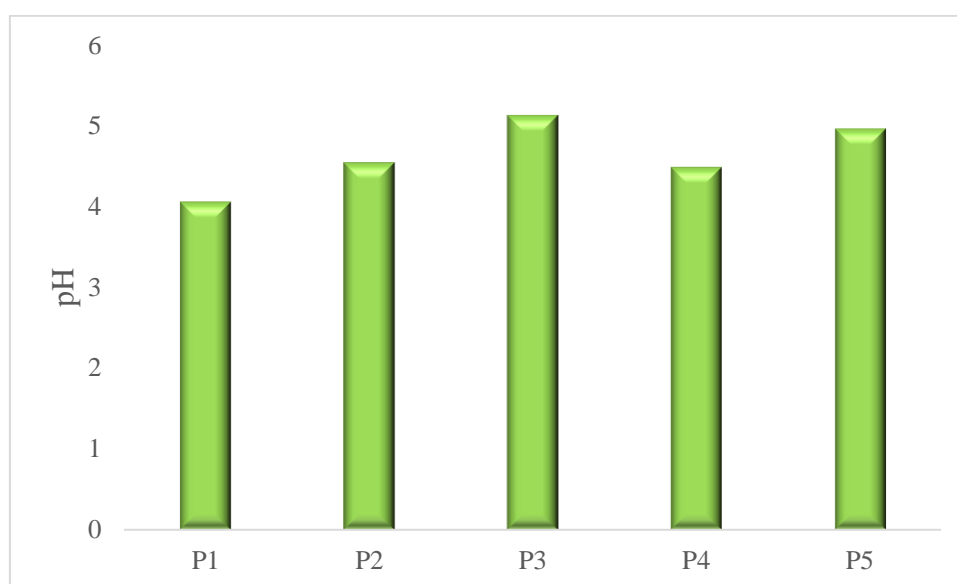


Figure 40 : pH des échantillons de propolis.

Les différents échantillons de propolis ont montré un pH variant entre 4.06 ± 0.02 et 5.13 ± 0.12 avec une moyenne de 4.64 ± 0.05 . Ce qui signifie que tous les échantillons de propolis sont de nature acide, cette acidité est due à sa composition riche en acides aromatiques (dérivés de l'acide benzoïque ; dérivés de l'acide benzaldéhyde ; dérivés de l'acide cinnamique) et acides aliphatiques.

Le pH le plus élevé revient à l'échantillon (P3) de Médéa (5.13 ± 0.12) et le plus faible est celui de (P1) d'Alger (4.06 ± 0.02), ce qui indique que ce dernier est plus riche en acides aromatiques par rapport aux autres échantillons.

Les résultats obtenus sont concordés avec ceux rapportés par (**Dias et al., 2012**) sur les propolis de Portugal (4.7 – 5.3), mais sont supérieurs à celles obtenus par (**Ferhoum, 2010**)

sur les propolis d'Algérie (4.24 – 4.66) et (Feás et al., 2014) sur les propolis de Portugal (4.7 – 4.9).

8. L'acidité libre, des lactones et totale

L'acidité est un critère de qualité important durant l'extraction et le stockage, en raison de son influence sur la texture et la stabilité du miel. Cette acidité provient d'acides organiques dont certains sont libres et d'autres combinés sous forme de lactones. Certains de ces acides proviennent du nectar ou du miellat mais leur origine principale provient des sécrétions salivaires de l'abeille ; le principal acide dérive du glucose sous forme d'acide gluconique. Sa formation s'accompagne de dégagement d'eau oxygénée (Gomes et al., 2010).

La fermentation du miel provoque une augmentation de l'acidité dans le miel, c'est pourquoi une valeur maximale est très utile, bien qu'il existe une fluctuation naturelle considérable. La teneur en acide est utilisée par les normes internationales.

8.1. L'acidité libre

8.1.1. Le miel

Parmi les paramètres spécifiques relatifs à la composition du miel, il y a l'acidité libre qui est un critère important de la qualité. Cette acidité est déterminée par le point d'équivalence ou tous les acides ont réagi avec la soude (Ouchemoukh, 2012).

Tous les résultats obtenus sont représentés par la figure 41.

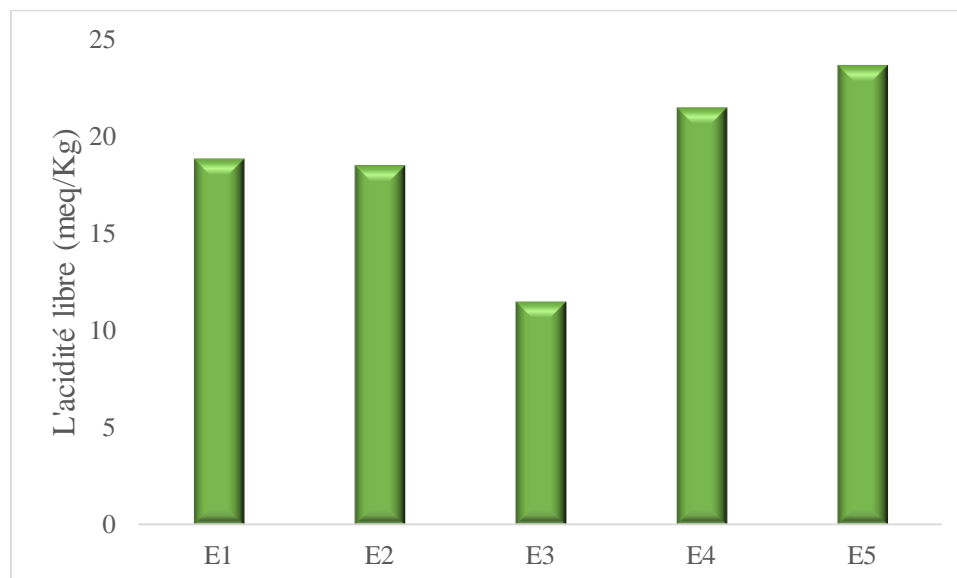


Figure 41 : L'acidité libre des échantillons de miel.

L'acidité libre des échantillons de miel étudiés présentent des teneurs allant de 11.5 ± 1 meq/Kg à 23.66 ± 0.57 meq/Kg avec une moyenne de 18.63 ± 0.86 meq/Kg. La plus faible valeur est constatée avec le miel d'Aubépine (E3), alors que le miel de Thym (E5) présente la valeur la plus importante, ce qui indique que ce dernier est plus riche en acides organiques par

rapport aux autres échantillons. On peut dire que tous les résultats cadrent les normes requises du (**Codex Alimentarius 2001**) qui est ≤ 50 meq/Kg.

Les résultats obtenus se rapprochent de celles rapportées par (**Makhloufi, 2011 ; Amri, 2016 ; Habati, 2018**) sur les miels Algériens qui varient de 3 – 22.5 meq/kg ; 7.47 – 25.62 meq/Kg et 9.97 – 22.51 meq/Kg respectivement, mais sont différents de ceux trouvés par (**Silva et al., 2009**) sur les miels Portugais (10.5 – 38.1 meq/kg), (**Nair, 2014**) sur les miels Algériens (10 – 55 meq/kg) et (**El-Haskoury et al., 2018**) sur les miels Marocains (11 – 42.5 meq/kg).

Aucun des échantillons n'a dépassé la limite permise, ce qui peut être considéré comme révélateur de la fraîcheur de tous les échantillons de miel (**Gomes et al., 2010**).

L'acidité libre est due à la présence d'acides organiques, en particulier l'acide gluconique, qui sont en équilibre avec les lactones correspondantes et certains ions inorganiques tels que le phosphate ou le sulfate.

Selon (**Ajlouni et al., 2010**), une acidité libre élevée peut être un indice d'une fermentation par des levures. En effet, au cours de la fermentation, le glucose et le fructose sont convertis en alcool, ce dernier est à son tour hydrolysé en présence d'oxygène et converti en acide acétique, ce qui contribue à l'augmentation de l'acidité libre.

La variation de l'acidité dans les différents miels peut être attribuée à l'origine florale, la région géographique ou à des variations en raison de la saison de la récolte (**Terrab et al., 2002**).

On peut expliquer la trop haute acidité libre d'un miel qui découle d'une trop forte humidité par différents facteurs : miel récolté trop tôt, non operculé, extrait dans de mauvaises conditions, des conditions de stockage, et évidemment de l'humidité du nectar transformé bien sûr (**Bogdanov, 2011**).

8.1.2. La propolis

L'acidité libre nous renseigne sur la quantité en acides organiques présents dans l'échantillon de propolis.

Les résultats de dosage de l'acidité libre des échantillons de propolis sont présentés dans la figure 42.

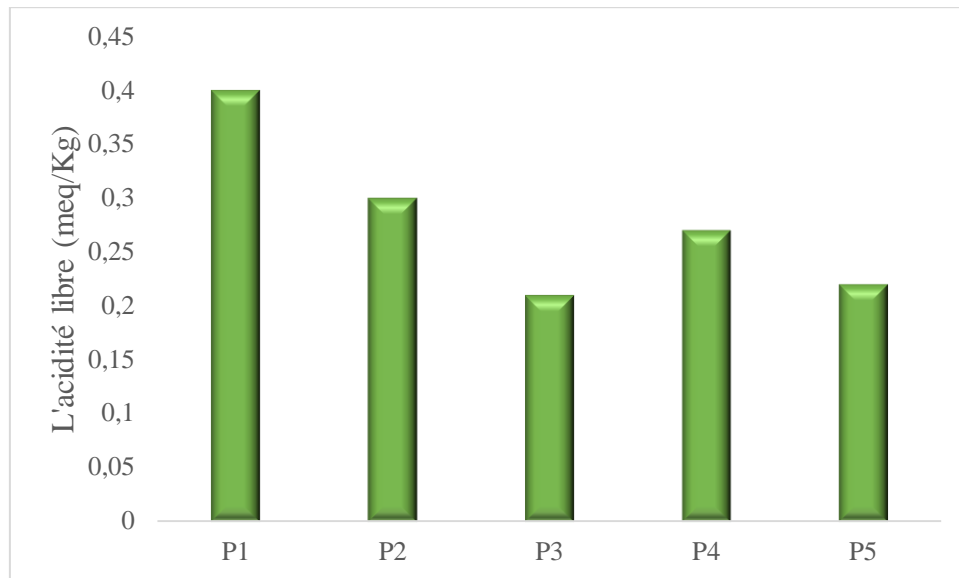


Figure 42 : L'acidité libre des échantillons de propolis.

Les résultats obtenus mettent en évidence la nature acide de la propolis. L'acidité libre de la propolis étudiée varie entre 0.21 ± 0.103 et 0.4 ± 0.06 meq/Kg avec une valeur moyenne de 0.28 ± 0.082 meq/Kg.

L'échantillon (P3) de Médéa a montré la valeur la plus faible de (0.21 ± 0.103 meq/Kg). Par contre la propolis (P1) d'Alger a montré la valeur la plus élevée de (0.4 ± 0.06 meq/Kg), ce qui peut être expliqué par la dégradation de l'échantillon ou bien la différence de l'origine botanique entre ces deux régions.

Ces résultats obtenus dans le présent travail sont différents de ceux trouvés par (**Ferhoum, 2010**) sur les propolis d'Algérie ($0.47 - 1.06$ meq/Kg).

La variation de l'acidité dans les différentes propolis peut être attribuée à l'origine florale, la région géographique ou à des variations en raison de la saison de la récolte, les procédures de récolte et les conditions de stockage.

8.2. L'acidité des lactones dans le miel

L'acidité des lactones (ou l'acidité combinée) est la quantité de la forme cyclique.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 43.

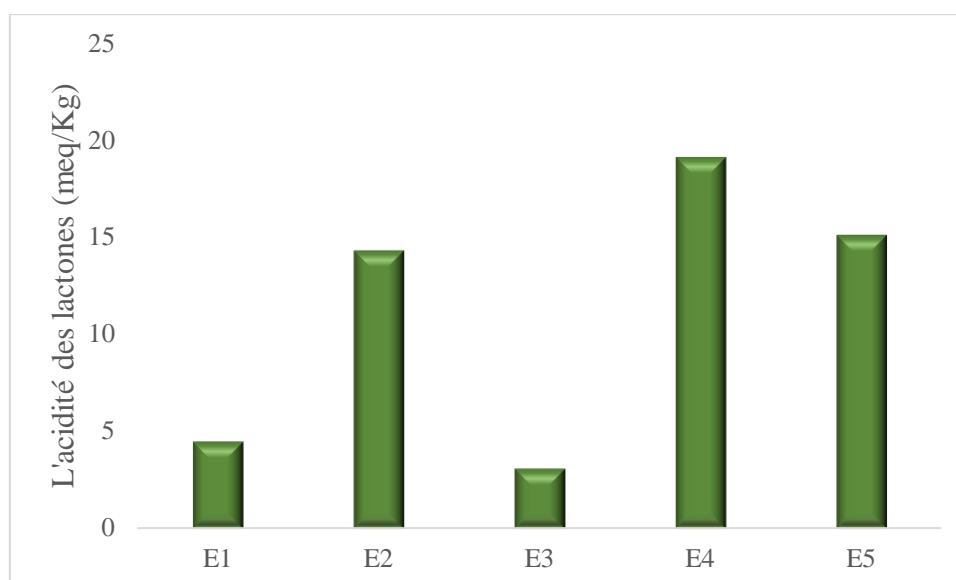


Figure 43 : L'acidité des lactones des échantillons de miel.

Les valeurs de l'acidité des lactones sont situées entre 3.16 ± 0.25 meq/Kg et 19.16 ± 0.41 meq/Kg avec une moyenne de 11.62 ± 0.78 meq/Kg.

(Silva et al., 2009 ; Habib et al., 2014 ; Bettar et al., 2015 ; Chakir et al., 2016 ; Habati et al., 2017) ont rapporté des résultats similaires qui varient de 4.2 – 16.5 meq/Kg ; 6.15 – 17.31 meq/Kg ; 0,5 – 16,65 meq/kg ; 2.68 – 14.17 meq/Kg et 3.66 – 18 meq/Kg respectivement. Ces résultats sont différents de ceux trouvés par (Ouchemoukh, 2012 ; Zerrouk et al., 2013) sur les miels d'Algérie qui varient de 9,23 – 30,37 meq/kg et 3.06 – 8.98 meq/Kg respectivement. Ceci confirme l'idée de (Cavia et al., 2007) qui témoigne que la teneur des lactones dans le miel est irrégulière.

L'acidité des lactones est considérée comme la réserve d'acidité lorsque le miel devient alcalin (Silva et al., 2009).

8.3. L'acidité totale du miel

Cette acidité provient d'acides organiques dont certains sont libres et d'autres combinés sous forme de lactones. Certains de ces acides proviennent du nectar ou du miellat mais leur origine principale provient des sécrétions salivaires de l'abeille ; le principal acide dérive du glucose sous forme d'acide gluconique. Sa formation s'accompagne de dégagement d'eau oxygénée (Gomes et al., 2010). L'acidité est un critère important de qualité, elle donne des indications très importantes de l'état du miel (Doukani et al., 2014).

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 44.

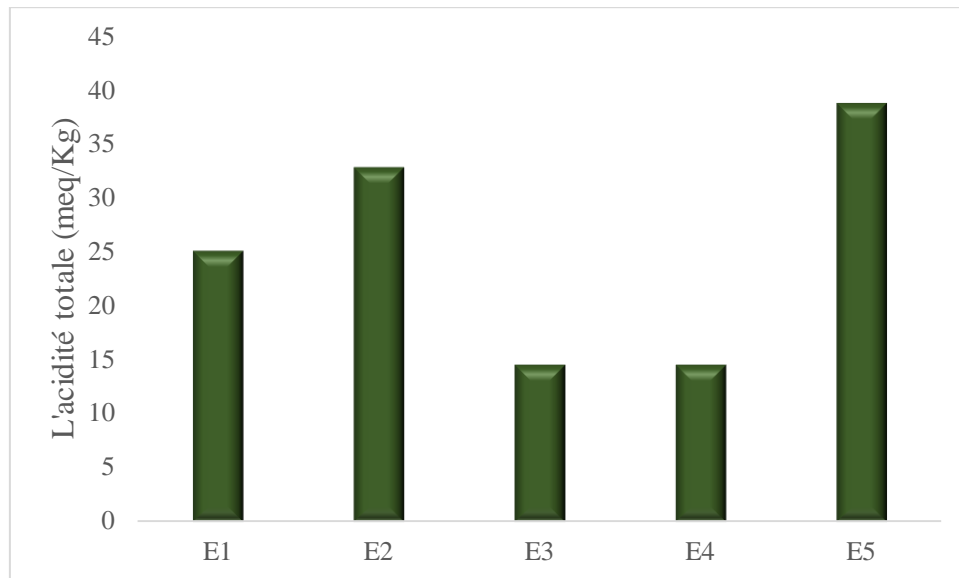


Figure 44 : L'acidité totale des échantillons de miel.

Les résultats des analyses de l'acidité totale de nos échantillons varient entre 14.66 ± 1.25 et 40.66 ± 1.89 meq/kg avec une moyenne de 30.42 ± 1.18 meq/kg. On observe que la plus faible acidité (14.66 ± 1.25 meq/kg) est présentée par l'échantillon (E3) de provenance de Médéa, par contre le miel (E4) originaire de Ain defla a la teneur la plus élevée (40.66 ± 1.89 meq/kg).

Les résultats obtenus d'acidité totale concordent avec ceux rapportés par (**Mondragón-Cortez et al., 2013 ; Habib et al., 2014 ; Habati, 2018**) qui varient de : $17.3 - 36.6$ meq/kg ; $10.88 - 40.69$ meq/kg ; $16.83 - 39.5$ meq/kg respectivement. D'autre part nos résultats sont faibles par rapport à des résultats ont été signalés par (**Silva et al., 2009 ; Salgado et Maidana, 2014 ; Chakir et al., 2016 ; El-Haskoury et al., 2018**) qui varient de $17 - 51.5$ meq/kg ; $8 - 68$ meq/kg ; $11.94 - 58.03$ meq/kg et $17.5 - 59$ meq/kg respectivement. Les différences entre nos résultats et ceux d'autres études peuvent être dus à des différences de géographie, les procédures de récolte et les conditions de stockage. L'acidité naturelle du miel s'accroît avec le vieillissement du miel, lorsqu'il est extrait de rayons fortement propolisés et notamment lorsqu'il s'altère par fermentation (**Horn et Lüllmann, 1992**).

Le principal acide présent dans le miel est l'acide gluconique. Il est produit par action d'une enzyme de l'abeille sur le glucose, la gluco-oxydase. Cette réaction est à l'origine du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) présent dans les miels. Or, l'acide gluconique peut se « cycliser ». La forme non cyclique est la forme acide alors que la forme cyclique est une lactone. Il existe dans tous les miels un équilibre entre les deux formes, qui dépend du pouvoir « tampon » de chaque miel (**Bogdanov, 2011**).

(Alqarni et al., 2012) rapporte que l'acidité totale est un indicateur de l'évolution du miel et la possibilité de la présence des alcools ou d'acide par les ferments lactiques.

La variation de l'acidité dans les différents miels peut être attribuée à l'origine florale ou à des variations en raison de la saison de la récolte (Pérez-Arquillué et al., 1995). En outre les caractéristiques saveurs et arôme sont en rapport avec l'acidité puisque cette dernière détermine le goût et la plus grande ou plus petite libération des composés volatils responsables de l'arôme (Pataca et al., 2007 ; Lazarević et al., 2012).

9. La couleur (indice de Pfund) du miel

La couleur des miels est une donnée importante, c'est une caractéristique physique dépendant de l'origine du produit mais également un élément sensoriel primordial qui détermine en partie le choix du consommateur (Ouchemoukh, 2012). Les miels sont divisés en sept catégories de couleurs (Naab et al., 2008), elle va du jaune très pâle (presque blanc) au brun très foncé (presque noir) en passant par toute la gamme des jaunes, oranges, marrons et même parfois des verts ; mais le plus souvent le miel est blond (Donadiou, 1978).

Les résultats obtenus sur la couleur sont représentés sur la figure 45.

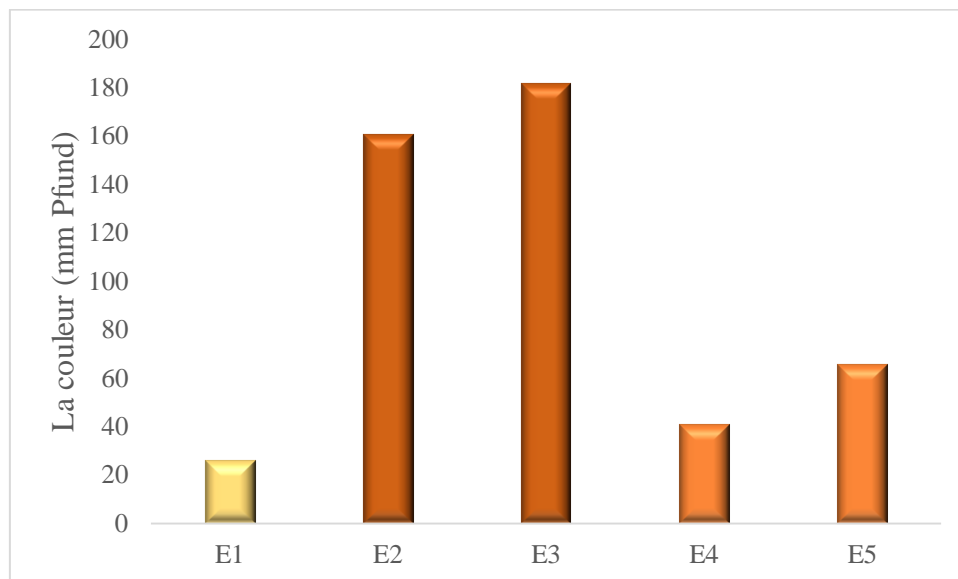


Figure 45 : La couleur (indice de Pfund) des échantillons de miel.

L'indice de couleur de nos échantillons varie entre 25.92 ± 0.98 et 181.90 ± 3.17 mm Pfund avec une valeur moyenne de 95.07 ± 1.58 mm Pfund. Ce qui signifie que nos échantillons sont de couleurs différents. La couleur de nos miels analysés est confirmée par les normes de (Codex Alimentarius, 2001) qui indiquent que les miels clairs ont des valeurs des couleurs entre 0 et 85 mm Pfund et les miels foncés supérieurs à 114 mm Pfund.

Les résultats d'échantillons étudiés sont différents de ceux de (Makhloufi, 2011 ; Rebiai, 2016 ; Habati, 2018) sur les miels Algériens qui varient de : 18 – 119 mm Pfund ; 23.3 –

256.9 mm Pfund et 21.96 – 264.23 mm Pfund respectivement. Cependant, ils sont proches de ceux déterminés par (Pontis et al., 2014) sur les miels de Brésil (31.12 – 166.68 mm Pfund).

La couleur représente une caractéristique très importante du miel et ses mesures peuvent être employées dans l'identification de l'origine florale du miel parce que les différences en origine et composition de miel sont sensiblement exhibées dans leur couleur (Cimpoi et al.,

2013). La couleur foncée des miels E2 et E3 est probablement due à la diversité de la végétation des régions de Draa smar et Si mahdjoub, subséquemment une forte variabilité de leur composition chimique. Plus un miel est de couleur foncée, plus sa teneur en phénols totaux, en minéraux et en acides est élevée (Ouchemoukh et al., 2010).

Le test de l'intensité de la couleur peut montrer qu'il existe une forte corrélation entre l'activité antioxydante et leurs contenus en composés phénoliques dans les différents types du miel (Irina et al., 2010). Ce paramètre peut être interprété comme un indice fiable de la présence de pigments ayant une activité antioxydant et elles que les caroténoïdes et les flavonoïdes (Irina et al., 2010).

En effet, l'augmentation de l'intensité de la couleur semble être liée à une augmentation des propriétés antioxydantes et de la teneur en polyphénols du miel (Beretta et al., 2005).

10. La teneur en protéines

10.1. Le miel

Le dosage des protéines de miel est un caractère qui ne figure pas les normes internationales. Cependant, leur richesse donne une valeur nutritionnelle aux miels. L'ensemble des résultats obtenus est représenté par la figure 46.

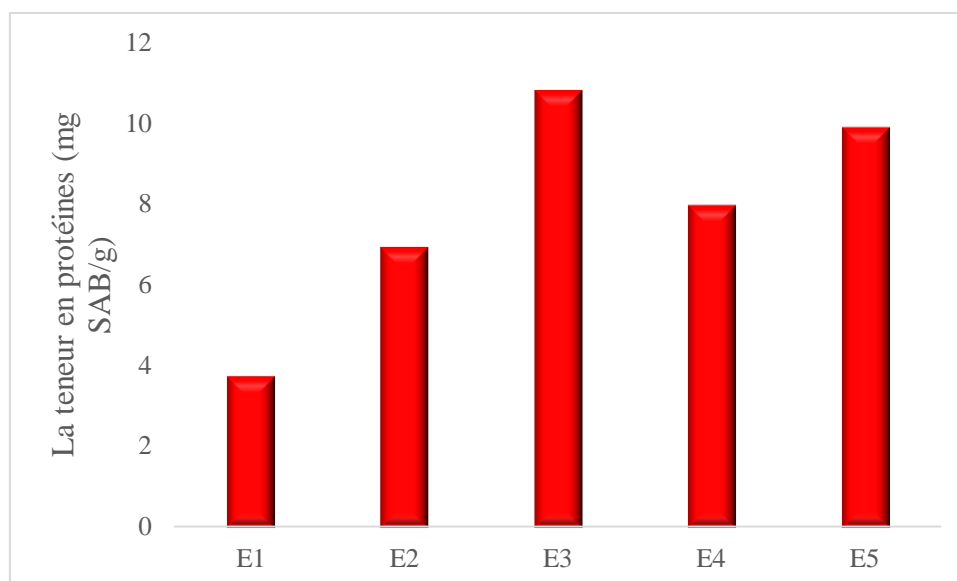


Figure 46 : La teneur en protéine des échantillons de miel.

Chapitre VII : Analyses physico-chimiques du miel et de propolis

Les miels analysés présentent des teneurs en protéines allant de 3.75 ± 2.25 à 10.81 ± 0.50 mg/g avec une moyenne de 7.87 ± 1.01 mg/g.

Les résultats de la teneur en protéine des échantillons de miel sont similaires à celles rapportés par (**Chefrour et al., 2009**) dans les miels du nord- est d'Algérie ($2.2 - 9.6$ mg / g), (**Chua et Adnan, 2014**) sur 6 miels de Malaisie ($3.6 - 10.2$ mg / g), (**Buba et al., 2013**) sur 18 miels de Nigeria ($3.5 - 10.8$ mg / g)., mais sont supérieures à ceux rapportées par (**Valachová et al., 2016**) sur 20 miels de Slovaquie ($0.22 - 0.49$ mg / g), (**Liberato et Morais ,2013**) sur 22 miels de Brésil ($0.12 - 1.12$ mg / g), (**Amri et al., 2007**) sur les miels produits à l'est Algérien ($0.76 - 2.66$ mg /g). D'autre part ils sont beaucoup moins que ceux rapportées par (**Jonathan et al., 1978**) sur les miels Américains ($58 - 786$ mg /g).

Selon les résultats obtenus de la teneur en protéines des différents échantillons de miels, le miel de Médéa (E3) représente la valeur la plus élevée de 10.81 ± 0.50 mg/g, tandis que le miel de Batna (E1) possède le plus faible teneur en protéines avec une valeur de 3.75 ± 2.25 mg/g.

La teneur élevée en protéines de l'échantillon (E3) de Médéa peut être expliquée par la présence d'une concentration élevée en pollen ou bien par son origine botanique. Cette richesse lui confère une valeur nutritionnelle élevée.

(**Anchling, 2001**) signale que les protides sont présents dans le miel en faible quantité 1.7 g/kg, soit une teneur de 0.26 %, ainsi il confirme qu'il s'agit essentiellement de peptone, d'albumines, de globulines et d'acides aminés libres telle que la proline, qui provient des sécrétions salivaires de l'abeille.

La teneur en protéines dans les miels peut être attribuée à la présence d'enzymes, dont certaines sont introduits par les abeilles eux-mêmes, et d'autres sont pensés pour être dérivé à partir du nectar. Chaque protéine et enzyme dans les miels à un but biologique ; il joue un rôle dans le traitement biochimique des constituants du miel tels que les sucres. Apparemment, les abeilles sécrètent et déposent la quantité de protéines nécessaire pour ces processus. (**Von der Ohe, 1994**) a noté que la quantité de protéines dans les miels, qui proviennent de la sécrétion des abeilles, est affectée par la saison de travail des abeilles, le nectar cueilli, l'âge des abeilles ouvrières et l'abondance des fleurs épanouies. (**Gonnet, 1986**) a rapporté que lors de l'extraction manuelle par pression des gâteaux de cire, quelques larves d'abeilles ainsi que des pollens sont très souvent écrasés, augmentant ainsi la concentration des protéines dans ce miel.

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 (Alvarez-Suarez et al., 2010 ; Moniruzzaman et al., 2013).

10.2. La propolis

Les résultats analytiques de la teneur en protéine des échantillons de propolis sont représentés dans la Figure 47.

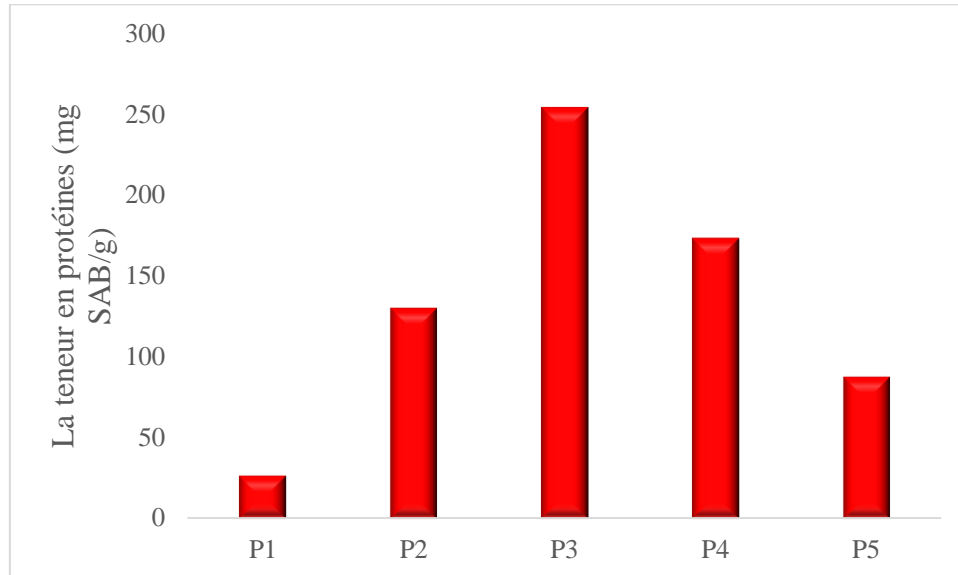


Figure 47 : La teneur en protéine des échantillons de propolis.

L'examen des résultats montre que la teneur en protéine dans les échantillons de propolis varie entre 27.05 ± 0.112 et 254.79 ± 0.031 mg/g avec une moyenne de 134.83 ± 0.065 mg/g.

L'échantillon (P1) de Médéa a montré la valeur la plus faible de la teneur en protéine (27.05 ± 0.112). Par contre l'échantillon (P3) de Médéa a montré la valeur la plus élevée (254.79 ± 0.031 mg/g).

Nos valeurs de la teneur en protéines sont largement supérieures à celles obtenus par (Habati, 2018) sur les propolis d'Algérie qui sont variées de 0.27 à 2.11 mg/g.

La propolis est l'un des produits les plus pauvres en protéines. La teneur en protéines de la propolis est normalement inférieure à 0.7 % (Bogdanov., 2017). La propolis n'est pas la principale source de protéines pour les abeilles.

La méthode de Lowry permet de déterminer les faibles concentrations en protéines. Cette méthode est très sensible à de très nombreuses substances interférentes : EDTA, phénols, détergents, agents réducteurs (Bensadoun et Weinstein., 1976). Dans cette étude, les phénols sont à l'origine d'interférences dans les échantillons de propolis.

La teneur en protéines varie avec la quantité de grains de pollens dans les propolis. Des études récentes ont rapporté que la propolis est souvent contaminée par une petite quantité de pollen et de fragments de feuilles de plantes (Eroglu et al., 2016).

11. Matrice de corrélation entre les paramètres physicochimies

Ce test statistique permet de déceler les interrelations entre les paramètres physico-chimiques. Le calcul des coefficients de corrélation linéaire entre les variables prise deux à deux ont été réalisé grâce au **Microsoft Office Excel 2010**.

11.1. Le miel

Tableau 7 : Matrice de corrélation des analyses physico-chimiques des échantillons de miel.

	Humidité	MS	Brix	Densité	CE	Cendre	pH	Al	Ac	At	Pfund	Protéines
Humidité	1											
MS	-0.99997	1										
Brix	-0.98824	0.988561	1									
Densité	-0.97838	0.978967	0.964631	1								
CE	-0.31158	0.309718	0.376522	0.389772	1							
Cendre	-0.29928	0.297378	0.364972	0.376534	0.999882	1						
pH	0.144395	-0.14619	-0.19968	-0.31487	-0.80667	-0.80335	1					
Al	0.107378	-0.10832	-0.14417	-0.28249	-0.81518	-0.81239	0.986587	1				
Ac	-0.08842	0.084438	-0.02237	-0.04527	-0.57646	-0.57629	0.843483	0.7613	1			
At	0.86211	-0.86149	-0.87575	-0.91218	-0.73111	-0.72131	0.580717	0.566801	0.261318	1		
Pfund	0.324018	-0.32502	-0.3739	-0.15444	0.389221	0.390278	-0.61299	-0.71953	-0.28827	-0.0757	1	
Protéines	-0.13422	0.136284	0.020506	0.263129	-0.25146	-0.26124	-0.16227	-0.22211	0.122729	-0.09681	0.524239	1

MS : matière sèche % ; **CE** : conductivité électrique mS/cm ; **Al** : Acidité libre meq/kg ; **Pfund** : indice de couleur mm Pfund.

Il existe une corrélation négative entre l'humidité, la matière sèche ($R = -0.99$), le degré de Brix ($R = -0.98$) et la densité ($R = -0.97$), mais il est significativement corrélé avec l'acidité ($R = 0.86$).

La matière sèche est positivement corrélée avec degré de Brix et la densité ($R = 0.989$ et $R = 0.97$) respectivement, cela a été confirmé par (**Habati, 2018**).

Le degré Brix présente une corrélation positive avec la densité ($R = 0.96$).

Il existe une corrélation positive, entre la teneur en cendres, la conductivité électrique ($R = 0,99$) et la couleur ($R = 0,39$) et entre la conductivité électrique et la couleur ($R = 0,38$), cela a été confirmé par les auteurs (**Popek, 2002 ; Makhloufi, 2011**) sur l'importance de ces trois critères dans la détermination de l'origine botanique des miels. Les trois variables changent en raison de la source botanique des échantillons (**Makhloufi, 2011**). A présent, selon (**Persano Oddo et Piro, 2004**), la conductivité électrique est le paramètre de qualité le plus utilisé dans la classification de miels monofloraux.

On a observé que l'acidité totale est bien corrélée avec le pH, l'acidité libre et l'acidité combinée. Les valeurs de cette corrélation sont respectivement ($R = 0.58$; $R = 0.56$; $R = 0.26$).

11.2. La propolis

Tableau 8 : Matrice de corrélation des analyses physico-chimiques des échantillons de propolis.

	Humidité	MS	CE	Cendre	pH	Al	Protéines
Humidité	1						
MS	-1	1					
CE	0.293368	-0.29337	1				
Cendre	-0.37355	0.373553	-0.96593	1			
pH	-0.31053	0.310526	0.333457	-0.45996	1		
Al	0.359624	-0.35962	0.528521	-0.51552	0.36588	1	
Protéines	-0.71586	0.715864	-0.0277	-0.05775	0.699294	-0.37939	1

MS : matière sèche % ; **CE** : conductivité électrique mS/cm ; **Al** : Acidité libre meq/kg.

La matrice de corrélation montre une corrélation négative entre l'humidité et la matière sèche ($R = -1$) dans les échantillons de propolis.

La teneur en cendres présente une corrélation négative avec la conductivité électrique ($R = -0.96$).

La conductivité électrique est corrélée positivement avec le pH ($R = 0.33$) et avec l'acidité ($R = 0.52$).

On a observé une corrélation positive entre le pH et l'acidité libre ($R = 0.36$).

12. Conclusion

En vue de déterminer les caractéristiques physicochimiques et de vérifier la qualité des miels et des propolis Algériens. Cinq échantillons de miel et Cinq échantillons propolis ont été collectés puis analysé.

Les principaux paramètres physico-chimiques étudiés sont (l'humidité, la matière sèche, le degré Brix, la densité, la conductivité électrique, la teneur en cendres, le pH, l'acidité et enfin la couleur (indice de Pfund)).

L'humidité (la teneur en eau) : les valeurs obtenues des teneurs en eau des différents types de miel et de propolis varient de (16.44 ± 0.09 à $21.85 \pm 0.08\%$) et (1.04 ± 0.064 à $2.54 \pm 0.053\%$) respectivement. Les valeurs établies par (**Codex Alimentarius, 2001**) confirment bien nos résultats.

La matière sèche : les valeurs obtenues de la matière sèche des différents types de miel et de propolis varient de (83.55 ± 0.09 à $78.14 \pm 0.08\%$) et (97.45 ± 0.053 à $98.96 \pm 0.064\%$) respectivement.

Chapitre VII : Analyses physico-chimiques du miel et de propolis

Le taux des sucres (Degré Brix) : les valeurs obtenues du taux des sucres des différents types de miel oscillent entre 76.25 ± 0.21 et 82 ± 0.22 %.

La densité : La densité : les valeurs obtenues de densité des différents types de miel oscillent entre 1.44 ± 0.7 et 1.49 ± 0.01 .

La conductivité électrique : les valeurs obtenues de la conductivité électrique des différents types de miel et de propolis varient de (0.24 ± 0.02 à 0.80 ± 0.04 mS/cm) et (1.41 ± 0.08 à 2.62 ± 0.02 mS/cm) respectivement, ce qui signifie que nos échantillons de miel sont d'origine nectar. Les valeurs établies par (**Bogdanov et al., 2004**) confirment bien nos résultats.

La teneur en cendres : les valeurs obtenues de la teneur en cendres des différents types de miel et de propolis varient de (0.19 ± 0.02 à 0.66 ± 0.03 %) et (2.44 ± 0.1 et 5.21 ± 0.09 %) respectivement, laissant supposer que les échantillons de miel analysés sont issus de nectar, et que tous les échantillons de propolis sont riches en minéraux. Les valeurs établies par (**Codex Alimentarius, 2001**) confirment bien nos résultats du miel ($<0.6\%$).

Le pH : les valeurs obtenues des pH des différents types de miel et de propolis varient de (3.32 ± 0.01 à 3.93 ± 0.02) et (4.06 ± 0.02 et 5.13 ± 0.12) respectivement, ce qui signifie que nos échantillons de miel sont d'origine Nectar. Les valeurs établies par (**Codex Alimentarius, 2001**) confirment bien nos résultats.

L'acidité : les valeurs obtenues de l'acidité libre des différents types de miel et de propolis varient de (11.5 ± 1 à 23.66 ± 0.57 meq/Kg) et (0.21 ± 0.103 à 2.2 ± 0.03 meq/Kg) respectivement, ces valeurs témoignent de l'absence de fermentation de ces échantillons. Les valeurs établies par (**Codex Alimentarius, 2001**) confirment bien nos résultats du miel (≤ 50 meq/Kg).

La couleur (indice de Pfund) : les valeurs obtenues de la couleur des différents types de miel oscillent entre 25.92 ± 0.98 et 181.90 ± 3.17 mm Pfund, ce qui signifie que nos échantillons sont de couleurs différentes.

La teneur en protéines : les valeurs obtenues des teneurs en protéines des différents types de miel et de propolis varient de (3.75 ± 2.25 à 10.81 ± 0.50 mg/g) et (27.05 ± 0.112 à 254.79 ± 0.031 mg/g) respectivement.

Les résultats physicochimiques obtenus nous permettent de constater que 100% de notre miel s'accordent avec les normes établies par (**Codex Alimentarius, 2001**), et que tous les échantillons de propolis sont de haute qualité. Les paramètres étudiés diffèrent d'un miel à un autre et relèvent que tous les échantillons de miels analysés sont d'origine nectar.

Chapitre VII : Analyses physico-chimiques du miel et de propolis

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

Tableau 9 : Résultats des paramètres physico-chimiques des différents échantillons de miel et de propolis.

Code d'éch	Paramètres physico-chimique											
	Humidité	MS	Degré Brix	Densité	CE	Cendre	pH	Al	Ac	At	Pfund	
M1	19.63±0.16	80.36±0.16	79.5±0.13	1.46±0.01	0.70±0.03	0.58±0.02	3.64±0.04	18.83±0.7	4.5±0.5	25.1±1.5	25.92±0.9	
M2	21.85±0.08	78.1 ±0.08	76.5±0.25	1.44±0.7	0.65±0.01	0.54±0.01	3.73±0.02	18.5±1	14.3±1	32.83±2	160.9±1	
M3	18.58±0.06	81.42±0.06	80±0.17	1.48±0.08	0.80±0.04	0.66±0.03	3.32±0.01	11.5±1	3.1±0.2	14.6±1.2	181.9±3.1	
M4	16.44±0.09	83.55±0.09	82±0.22	1.49±0.01	0.61±0.03	0.50±0.02	3.84±0.02	21.5±1	19.1±1	14.6±1.2	40.7±0.64	
M5	20.81±0.06	79.18±0.06	77.5±0.33	1.45±0.7	0.24±0.02	0.19±0.02	3.93±0.02	23.66±0.5	15.1±0.2	38.8±0.3	65.7±2.04	
P1	2±0.03	97.99±0.03	-	-	1.41±0.08	5.21±0.09	4.06±0.02	0.4±0.06	-	-	-	
P2	2.54±0.05	97.45±0.05	-	-	1.75±0.04	4.07±0.01	4.55±0.03	0.3±0.14	-	-	-	
P3	1.04±0.06	98.96±0.06	-	-	1.53±0.03	4.86±0.12	5.13±0.12	0.21±0.1	-	-	-	
P4	1.55±0.12	98.44±0.12	-	-	2.62±0.02	3.13±0.07	4.49±0.05	0.27±0.08	-	-	-	
P5	2.19±0.07	97.80±0.07	-	-	2.38±0.01	2.44±0.1	4.97±0.04	0.22±0.03	-	-	-	
Cd x U N	N M N M	≤21%		≥45		≤0.8	≤0,6	3.5 – 5.5	≤50			De 0 à 85 Claire ≥114 Foncé
				≥45		≥0.8	≤1.2					
				≥60		≤0.8	≤0.6					
				≥60		≥0.8	≤1.2					

MS : matière sèche % ; **Degré Brix** : la teneur en sucres % ; **CE** : conductivité électrique mS/cm ; **AL** : Acidité libre meq/kg ; **Ac** : Acidité des lactones meq/kg ; **At** : Acidité totale meq/kg ; **Pfund** : indice de couleur mm Pfund ; **Cdx** : Codex Alimentarius 2001 (pour le miel) ; **UN** : Directive Conseil de l'Union européenne 2002 (pour le miel) ; **N** : nectar ; **M** : miellat

Chapitre VIII

Teneurs en antioxydants et activités antioxydantes du miel et propolis

1. Teneurs en antioxydants

L'étude quantitative des extraits préparés à partir des échantillons de miel et de propolis, au moyen des dosages spectrophotométriques avaient pour objectif la détermination de la teneur totale des polyphénols et les flavonoïdes. La raison principale pour le choix de ces substances réside dans le fait que la majorité des effets pharmacologiques des plantes leur sont attribués. L'analyse semi-quantitative des phénols totaux et des flavonoïdes des extraits phénoliques a été réalisée par la procédure décrite précédemment, en se référant à des étalons tels que l'acide gallique (phénols totaux) et la rutine (flavonoïdes). Deux courbes d'étalonnage ont été tracées précédemment, la première réalisée avec de l'acide Gallique à différentes concentrations, l'autre avec la Rutine ; les mesures d'absorbance ont été réalisées à 760 nm pour les polyphénols et à 430 nm pour les flavonoïdes.

1.1. La teneur en polyphénols totaux

1.1.1. Le miel

La teneur en polyphénols est estimée par la méthode colorimétrique de Folin- Ciocalteu. C'est l'une des méthodes les plus anciennes conçue pour déterminer la teneur en polyphénols des plantes médicinales et des aliments (**Abdel-Hameed, 2009**).

Les composés phénoliques ou polyphénols sont l'une des classes de composés les plus importantes du miel (**Ibrahim et al., 2012**). La dose totale de polyphénols nous donne une estimation globale de la teneur en différentes classes de composés phénoliques contenus dans les échantillons analysés (**Pawlowska et al., 2006**).

Le taux de polyphénols totaux dans les échantillons de miel, exprimé en mg d'EAG/100 g est déterminé à partir de l'équation de régression de la courbe d'étalonnage réalisée avec l'acide gallique. La figure 48 représente les teneurs en polyphénols totaux des échantillons de miel étudiées.

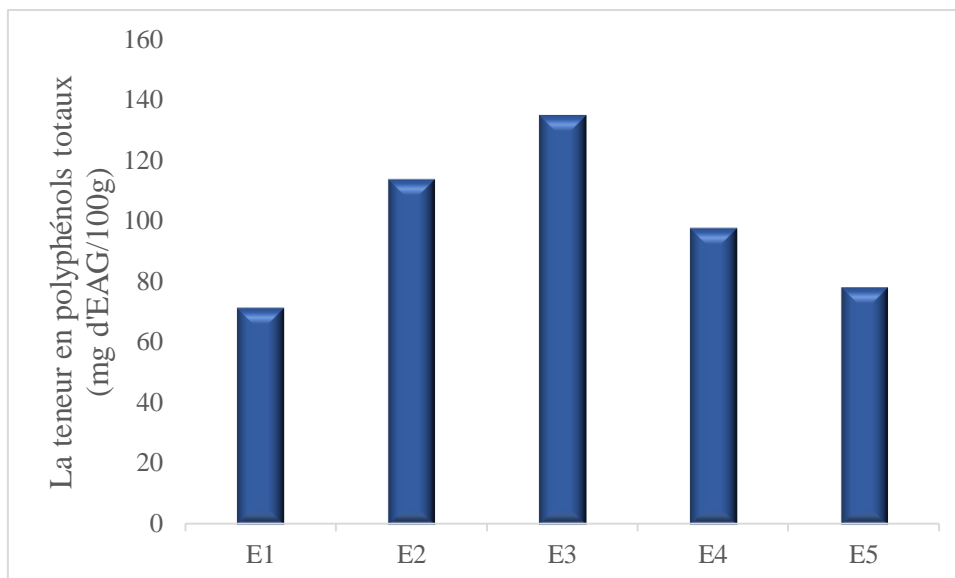


Figure 48 : La teneur en polyphénols totaux des échantillons de miel.

Tous les échantillons testés contiennent des teneurs en polyphénols, elles varient entre 71.60 ± 1.4 et 134.97 ± 0.80 mg d'EAG /100g de miel avec une valeur moyenne de 99.30 ± 1.89 mg d'EAG /100g. La valeur la plus faible a été enregistrée dans le miel E1 ($71,60 \pm 1,4$ mg d'EAG /100g de miel) et la plus forte concentration de polyphénols a été établie à ($134,97 \pm 0,80$ d'EAG /100g de miel) pour l'échantillon E3 (miel d'aubépine).

Nos valeurs de la teneur en composés phénoliques sont similaires avec les valeurs obtenues par les auteurs (Silici et al., 2010 ; Habib et al., 2014 ; Boussaid et al., 2014 ; Bouyahya et al., 2017) qui varient de $0,24 - 141,83$ mg d'EAG /100 g ; $30,81 - 132,60 \pm 1,94$ mg d'EAG /100 g ; $32,17 - 119,42$ mg d'EAG /100 g et $56,32 - 124,60$ mg d'GAE /100g respectivement. Ils sont supérieurs à ceux obtenus par (Blasa et al., 2006 ; Hoerudin, 2004 ; Ferreira et al., 2009 ; Beretta et al., 2005) qui trouvent des teneurs en composés phénoliques varient de $3 - 17,50$ mg d'EAG /100g ; $1,4 - 19,59$ mg d'EAG /100g ; $22,61 - 72,77$ mg d'EAG /100g et $5,22 - 78,96$ mg d'EAG /100g respectivement. D'autre part ils sont inférieurs que ceux rapportées par (Ouchemoukh et al., 2007 ; Doukani et al., 2014) qui sont de $64 - 1304$ mg/100 et de $166,11 - 427,14$ mg d'EAG /100g respectivement.

La variation de la teneur en composés phénoliques totaux du miel est due à l'origine botanique. En effet, la principale source de polyphénols apportés par l'abeille provient des nectaires et des sécrétions végétales (Cimpoi et al., 2013). L'année de la récolte et l'environnement de la ruche influencent également sur la concentration en composés phénoliques totaux (Aljadi et Kamaruddin, 2004).

Les polyphénols sont connus par leur pouvoir antioxydant et leurs vertus biologiques. Ils contribuent à la prévention des maladies dégénératives et cardiovasculaires (Manach et al., 2004).

D'après (Nagai et al., 2002) les espèces de miel provenant de différentes sources florales possèdent de fortes activités antioxydantes.

Les polyphénols sont capables de piéger les radicaux libres générés en permanence par notre organisme (Djeridane et al., 2006). Ils sont impliqués dans la prévention des maladies cancéreuses (Scalbert et Williamson, 2000).

Généralement, le contenu des miels clairs en composés phénoliques est inférieur à celui des miels foncés (Jasicka-Misiak et al., 2012), ce qui est confirmé par la présente étude car le miel de Merouana (Batna) (E1) a une faible teneur en phénols totaux et une couleur très claire, tandis que le miel de Si mahdjoub (Médéa) (E3) ayant une couleur foncée est riche en composés phénoliques totaux.

1.1.2. La propolis

La teneur en polyphénols totaux pour les échantillons de propolis obtenues sont exprimées en milligramme équivalent acide gallique par gramme d'échantillon (mg d'EAG/g), en utilisant l'équation de régression linéaire de la courbe d'étalonnage tracée par l'acide gallique.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 49.

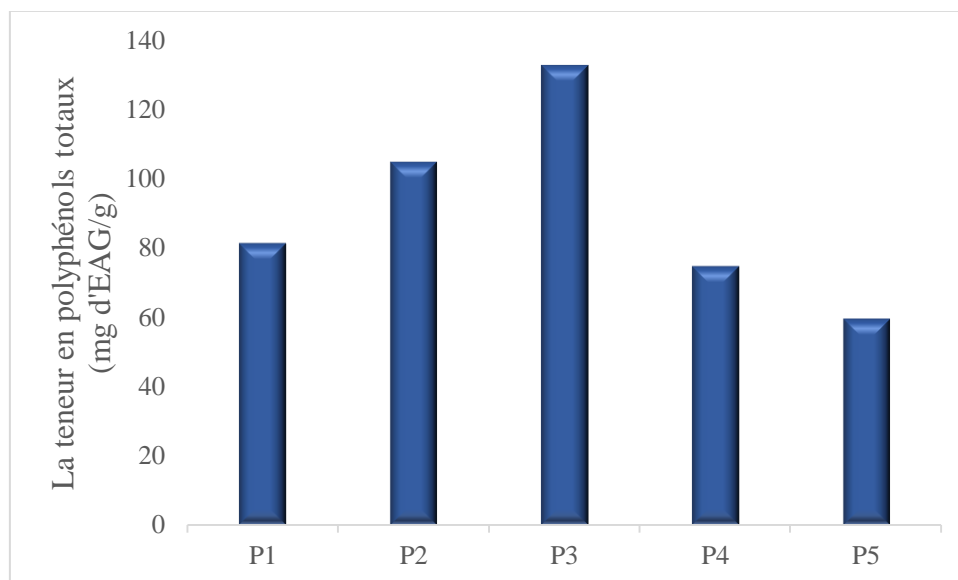


Figure 49 : La teneur en polyphénols totaux des échantillons de propolis.

La teneur en phénols totaux pour les échantillons de propolis analysés varie entre $59,70 \pm 0,74$ à $132,98 \pm 1,85$ mg d'EAG /g avec une moyenne de $90,77 \pm 1,19$ mg d'EAG /g, la valeur la plus élevée en phénols totaux est observé pour l'extrait de la propolis (P3) de Médéa avec une concentration de $132,98 \pm 1,85$ mg d'EAG/g, tandis que la valeur la plus faible a été

enregistrée dans l'extrait de la propolis (P5) de Batna avec une concentration moyenne de $59,70 \pm 0,74$ mg d'EAG/g. Nous remarquons que la quantité en polyphénols totaux varie d'un extrait à une autre selon l'origine botanique de la propolis ; et que les cinq extraits de propolis sont riches en composé phénolique. Ces variations peuvent être attribués à l'origine botanique, à l'année de récolte et à l'environnement des ruches (**Blasa et al., 2006**).

La teneur en composés phénoliques des échantillons de propolis que nous avons analysés est similaire aux valeurs rapportées par (**Chaillou et al., 2009 ; Silva et al., 2011 ; Habati, 2018**) qui sont variait de 80 à 131 mg/g ; de 33 à 176 mg/g et 61.77 à 182.76 mg/g respectivement.

Les résultats obtenus sont plus élevés que ceux rapportées par les auteurs (**Benhanifia et al., 2013 ; Debab et al., 2016 ; Tafinine et al., 2016**) qui sont de 30.5 à 36.4 mg/g ; 9.99 à 46.63 mg/g et de 1.71 à 53.51 mg/g respectivement. D'autre part ils sont inférieurs que ceux rapportées par (**Lucrecia et Monica, 2009 ; Nedji et Loucif-Ayad, 2014 ; Belfar et al., 2015 ; Araujo et al., 2016**) qui sont de 115 à 253 mg/g ; 100.90 à 257.4 mg/g ; 81,14 à 262,33 mg/g et 121.78 à 631.29 mg/g respectivement.

Ces variations des teneurs s'expliquent par l'origine botanique et/ou géographique des produits de la ruche et de la diversité des profils pollinique (**Ouchemoukh, 2012**).

1.2. La teneur en flavonoïdes

1.2.1. Le miel

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques de faible poids moléculaire qui sont des éléments essentiels pour l'arôme et ses propriétés antioxydantes du miel (**Ibrahim et al, 2012**).

Dans le miel, la plupart des composés phénoliques sont sous forme de flavonoïdes : les plus répandus sont : la Narginie, la Pinobanksine, le Pinobankcine- 3-acétate, le Pinobankcine-3-butirate, le Pinobankcine-3-hexanoate, le 3,7-dihydroxy-5-methoxyflavanone, le 2,5-dihydroxy-7- methoxyflavanon, dont la concentration dépend de divers facteurs, y compris des espèces végétales utilisées par les abeilles, la santé de la plante, la saison et les facteurs environnementaux (**Küçük et al.,2007**).

La teneur en flavonoïdes est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée par la rutine à différentes concentrations dans les mêmes conditions que les échantillons, résultat qui a permis de calculer la teneur en flavonoïdes pour les différents extraits qui est exprimée en milligramme équivalent de rutine (ER) par 100 grammes de miel.

Les teneurs en flavonoïdes des échantillons de miel étudiés sont données dans la figure 50.

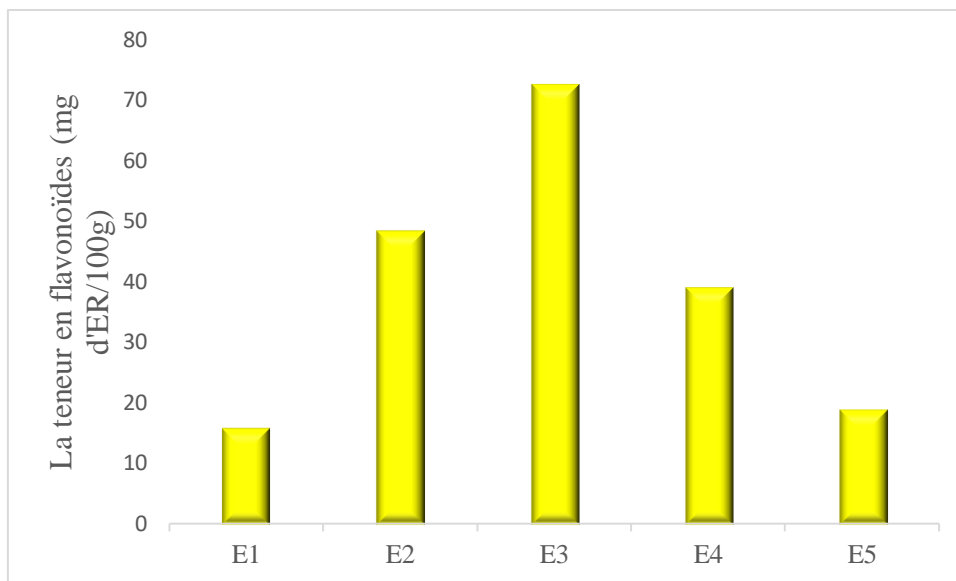


Figure 50 : La teneur en flavonoïdes des échantillons de miel.

Les résultats obtenus ont montré que la concentration en flavonoïdes enregistrée dans les miels varient considérablement de 15.96 ± 1.25 mg d'ER /100 g (E1) à 72.53 ± 0.69 mg d'ER /100 g (E3) avec une moyenne de 39.03 ± 0.87 mg d'ER /100 g.

La teneur en flavonoïdes des échantillons de miel que nous avons analysés est similaire aux valeurs trouvées pour certains miels Algériens rapportés par **(Ibrahim et al., 2012 ; Habati et al., 2017)** qui sont de 27.07 à 71.78 mg ER/100 g et 12.57 à 64.05 mg ER/100 g respectivement.

Les teneurs en flavonoïdes des échantillons analysés sont différentes par rapport à celles trouvées par **(Özkök et al., 2010)** sur les miels de Turquie (0.48 – 2.28 mg d'ER /100 g) ; **(Alvarez-Suarez et al., 2010)** sur les miels de Cuba (0.1 – 0.25 mg d'ER/100 g) ; **(Ibrahim et al., 2011)** sur les miels Malaisiens (1.15 – 2.53 mg d'ER /100 g) ; **(Boussaid et al., 2014)** sur les miels tunisiens (9.58 – 22.45 d'ER /100 g) ; **(Tafnine et al., 2016)** sur les miels Algériens (2.7 – 10.15 mg d'ER /100 g) et **(Bouyahya et al., 2017)** sur les miels marocains (19.64 – 43.24 mg d'ER /100 g), par contre ils sont similaires à ceux rapportées par **(Habati, 2018)** sur les miels Algériens qui sont de 12.57 à 64.05 mg d'ER /100 g.

La variation de la teneur en flavonoïdes du miel dépend de la source florale, de la région, de la saison et du site de collecte **(Ahn et al., 2007)**.

Le miel est une source alimentaire d'antioxydants **(Gheldof et al., 2003)**. La majorité de ces antioxydants sont des flavonoïdes. Ces derniers interagissent dans la neutralisation des radicaux libres du corps, permettant ainsi de prévenir l'apparition des maladies cardiovasculaires, de certains cancers et de certaines maladies neurodégénératives. La quantité et le type de flavonoïdes trouvés dans le miel varient selon la source florale **(Yao et**

al., 2004). Règle générale, les miels les plus foncés, comme ceux issus du tournesol et du sarrasin, contiennent des quantités de flavonoïdes supérieures aux miels plus pâles, ainsi ils possèdent une plus grande capacité antioxydante (Tomas-Barberán et al., 2001).

1.2.2. La propolis

La propolis contient une grande variété de composés phénoliques, représentés principalement par les flavonoïdes (Ahn et al., 2007).

Les flavonoïdes sont des composés antioxydant à faible poids moléculaire qui sont importants en raison de leur contribution à la couleur et au goût (Silva et al., 2013).

Les résultats de la teneur en flavonoïdes des échantillons de propolis ont été exprimée en milligrammes d'équivalent de rutine par un gramme de l'échantillon (mg d'ER/g). L'ensemble des résultats obtenus est représenté par la figure 51.

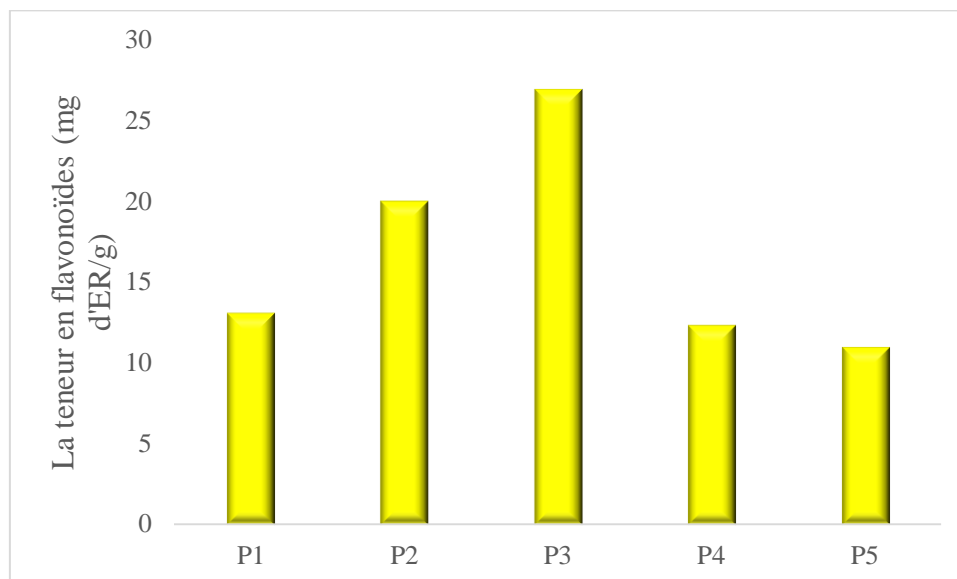


Figure 51 : La teneur en en flavonoïdes des échantillons de propolis.

La figure 48 indique que la teneur en flavonoïdes des différents échantillons de propolis analysés est comprise entre $11,01 \pm 0,26$ et $26,91 \pm 0,14$ mg d'ER/g avec une valeur moyenne de $16,66 \pm 0,16$ mg d'ER/g.

Selon les résultats obtenus de la teneur en flavonoïdes des différents échantillons de propolis, la propolis (P3) de Médéa représente la valeur la plus élevée de $26,91 \pm 0,14$ mg d'ER/g, tandis que la propolis de Batna (P5) possède le plus faible taux avec une valeur de $11,01 \pm 0,26$ mg d'ER/g.

(Benhanifia et al., 2013 ; Debab et al., 2016) ont rapporté des résultats similaires qui varient de 9.52 – 29.63 mg /g et de 22.84 – 27.28 mg/g respectivement.

Les résultats obtenus sont différents que ceux rapportées par les auteurs (**Nedji et Loucif-Ayad., 2014 ; Socha et al., 2015 ; Belfar et al., 2015 ; Habati et al., 2017**) qui sont de 58.99 – 91.44 mg/g ; 35.64 – 62.04 mg/g ; 0.19 – 2.83 mg/g et 25.18 – 105.5 mg/g respectivement.

Les flavonoïdes sont une classe de composés ubiquitaires dans les plantes (ce qui prouve que la propolis est beaucoup plus d'origine végétal) et représentent un des plus grands groupes de produit naturels phénoliques (**Ferhoum, 2010**).

L'étude réalisée par (**Kumazawa et al., 2004**), confirme que la teneur en flavonoïdes dépend de la région botanique, dévoilant ainsi que la quantification des flavonoïdes peut être très utile pour différencier entre les échantillons de propolis.

2. Activités antioxydantes

Ces dernières années, l'intérêt porté aux antioxydants naturels, en relation avec leurs propriétés thérapeutiques, a augmenté considérablement. Des recherches scientifiques dans diverses spécialités ont été développées pour l'extraction, l'identification et la quantification de ces composés à partir de plusieurs substances naturelles à savoir, les plantes médicinales et les produits agroalimentaires (**Huang et al., 2005**).

A travers nos recherches bibliographiques et compte tenu de la complexité des processus d'oxydation, il apparaît clairement qu'une seule méthode n'est pas suffisante pour caractériser le potentiel antioxydant d'un échantillon. Il faut donc combiner les réponses obtenues à l'aide de tests différents et complémentaires. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur l'utilisation de deux principes. Le premier, inclut les tests de piégeage vis-à-vis le radical DPPH[•] et le radical cationique ABTS^{•+}, qui mesurent l'activité anti-radicalaire des différentes substances présentes dans les extraits. Le deuxième, regroupe les tests de la réduction de chlorure ferrique et du molybdate, qui mesurent la capacité antioxydante ou le pouvoir réducteur.

La mesure de l'activité antioxydante avec les tests DPPH et ABTS sont rapides, sensibles et plus fréquemment appliquées pour l'évaluation préliminaire du potentiel antioxydant de diverses substances naturelles.

Les tests FRAP et PPM sont peut-être facilement appliqué pour l'estimation du pouvoir réducteur, qui mesure la capacité des extraits à réduire les ions métalliques.

Le principe de ceux-ci repose sur un changement de couleur qui a été suivi par la lecture de l'absorbance à des longueurs d'ondes spécifiques.

2.1. Activité antiradicalaire

2.1.1. Test d'activité antiradicalaire (DPPH)

Le radical DPPH[•] est généralement l'un des composés les plus utilisés pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante en raison de sa stabilité en forme radicale et la simplicité de l'analyse (Bozin et coll., 2008).

Le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH) qui est un radical libre instable, en acceptant un électron ou un radical hydrogène, devient une molécule stable. L'effet des antioxydants sur ce radical se traduit par leurs capacités à lui donner un radical hydrogène. Cette capacité de réduction est déterminée par la diminution des absorbances à 517 nm, qui est induite par l'antioxydant. Ceci est visualisé par le changement de couleur du violet au jaune (Mighri et al., 2010).

2.1.1.1. Le miel

L'activité antioxydante évaluée pour les différents extraits de miels utilisés est exprimée en IC50 (concentration inhibitrice 50) ; c'est la concentration d'extrait qui neutralise (réduit) 50% de radical libre (DPPH), plus l'IC50 est faible plus l'extrait est avec un potentiel antioxydant puissant. Les résultats obtenus de l'activité anti-radicalaire des échantillons de miel étudiées sont représentés dans la figure 52.

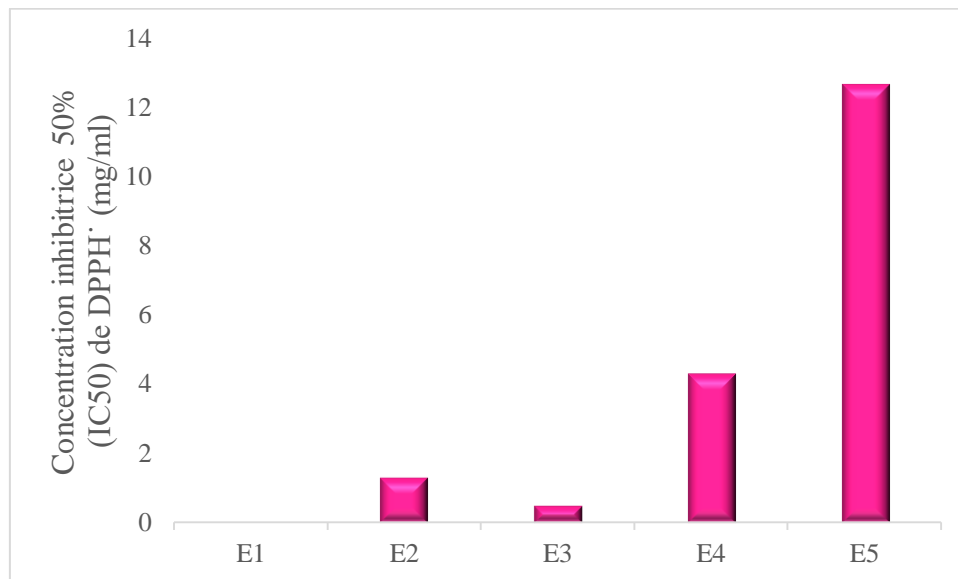


Figure 52 : Activité antiradicalaire des différents échantillons de miel vis-à-vis du DPPH[•].

Les valeurs de l'activité antiradicalaire des extraits de miel étudiés varient entre 0.50 ± 0.34 et 12.66 ± 0.37 mg /ml avec une valeur moyenne de $4,61 \pm 0,24$ mg /ml.

La plus forte activité a été trouvée dans l'extrait (E3) de la région de Médéa (Si mahdjoub) pour le miel d'Aubépine par sa concentration inhibitrice de 50% des radicaux DPPH (IC50) de 0.50 ± 0.34 mg/ml, et l'activité la plus faible a été trouvée dans l'extrait (E5) de la région

d'Alger (Ain benian) pour le miel de thym avec leur valeur IC50 de 12.66 ± 0.37 mg /ml. Par contre l'échantillon (E1) de Batna pour le miel de Montagne ne présente aucune activité antioxydante vis-à-vis du radical libre DPPH^{*} malgré qu'elle contient des polyphénols. Le potentiel antioxydant élevé de l'échantillon S3 peut être dû à la forte teneur en polyphénols de miel d'aubépine.

Les résultats d'échantillons étudiés sont différents que ceux rapportés par les auteurs (**Meda et al., 2005 ; Beretta et al., 2005 ; Bertoneclj et al., 2007 ; Ferreira et al., 2009 ; Liberato et al., 2011**) qui sont de 1.63 – 29.13 mg/ml ; 1,63 – 47,62 mg / ml ; 7,2 – 53,8 mg / ml ; 106,67 – 168,94 mg / ml et 4,2 – 106,72 mg / ml respectivement. Cependant, ils sont proches à ceux obtenus par (**Ibrahim et al., 2011 ; Habati, 2018**) sur les miels Algériens qui varient de 5.24 – 17.51 mg /ml et 0.21 – 9.39 mg /ml respectivement.

L'activité de piégeage des radicaux d'échantillons de miel testés varie en fonction du miel, en raison de la complexité de la composition chimique qui dépend de l'origine florale, les facteurs environnementaux et les conditions de stockage (**Vinson et al., 1995**).

L'activité antiradicalaire, antioxydante et la teneur en composés phénoliques de miel est fortement affectée par des sources florales (**Sagdic et al., 2013**).

De nombreux auteurs ont démontré que le miel est une source d'antioxydants naturels, qui sont efficaces pour réduire le risque de maladie cardiaque, cancer, système immunitaire et les différents processus inflammatoires (**Gheldof et al., 2002**).

Dans le miel, les composants responsables de l'effet antioxydant sont les flavonoïdes et les acides phénoliques. La quantité de ces composants varie largement en fonction de l'origine florale et géographique du miel. En outre, la transformation, la manutention et le stockage du miel peuvent influencer sur sa composition (**Gheldof et al., 2002**).

Plusieurs études ont montré que l'activité antioxydante est fortement corrélée avec le contenu des composés phénoliques totaux. A côté de cela, (**Beretta et al., 2005**) ont constaté que les miels de couleur foncée ont une teneur élevée en composés phénoliques totaux et par conséquent une capacité antioxydante élevée.

2.1.1.2. La propolis

Les résultats de l'activité antiradicalaire déterminée à l'aide de test de DPPH sont représentés dans la figure 53.

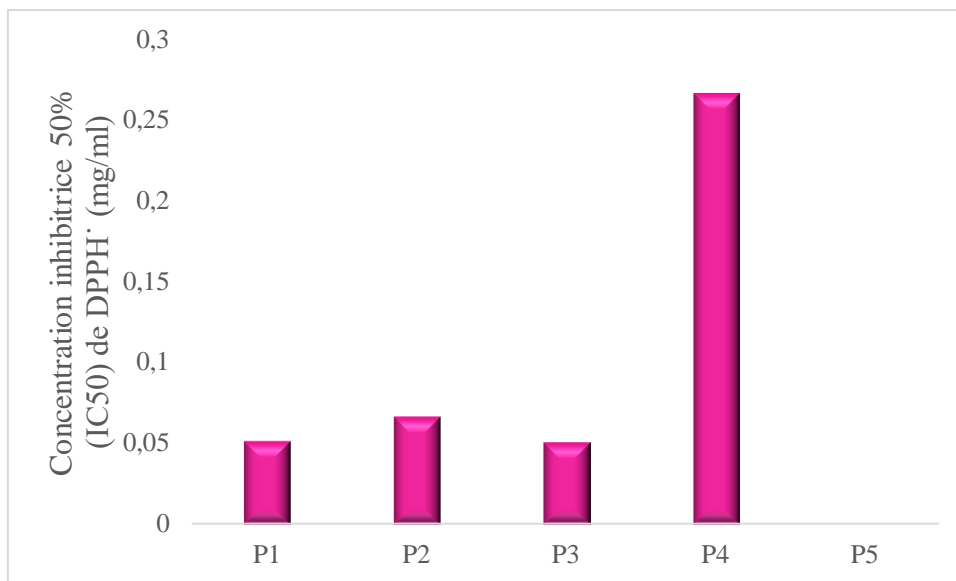


Figure 53 : Activité antiradicalaire des différents échantillons de propolis vis-à-vis du DPPH·.

L'activité antiradicalaire des différents échantillons de propolis varie de $0,051 \pm 0,0016$ à $0,267 \pm 0,0008$ mg/ml avec une valeur moyenne de $0,109 \pm 0,0008$ mg/ml.

On remarque que presque tous les échantillons étudiés possèdent une activité antioxydante et ils sont capables de piéger le radical DPPH·. La valeur d'IC50 est inversement liée à la capacité anti- oxydante d'un composé, comme elle exprime la quantité de l'antioxydant nécessaire pour diminuer 50% de la concentration du radical. Plus IC50 est faible plus l'activité antioxydante d'un composé est élevée.

Comme le montre la Figure 7.10 les valeurs d'IC50 sont extrêmement diverses. Les extraits les moins efficaces sont celles de valeurs d'IC50 plus élevées revenant aux régions de Skikda (P4) ; Blida (P2) et Alger (P1) qui sont d'IC50 de ($0,267 \pm 0,0008$ mg/ml ; $0,067 \pm 0,0008$ mg/ml et $0,052 \pm 0,00028$ mg/ml) respectivement.

Par contre l'extrait de Batna (P5) ne représentée aucune activité antioxydante vis-à-vis du radical libre DPPH· malgré le fait qu'elle contient des polyphénols.

La valeur le plus forte d'IC50 revient au région de Skikda (P4) qui est d'IC50 de $0,267 \pm 0,0008$ mg/ml, Il démontre une activité antioxydante très faible, par contre l'extrait de la région de Médéa (P3) a montré une activité antioxydante relativement le plus élevée par rapport aux autres extraits, cela s'explique par la valeur la plus faible d'IC50 de $0,051 \pm 0,0016$ mg/ml qui confirme la possibilité qu'il contient la plus grande quantité de composés accepteurs de radicaux libres et le plus grand potentiel antioxydant.

Les résultats d'échantillons étudiés sont différents de ceux rapportées par (Miguel et al., 2014) sur 14 propolis marocains (0.025 à 1.813 mg/ml) ainsi que (Debab et al., 2016) sur 9

propolis Algériennes (0.045 à 19.95 mg/ml). Cependant, ils sont proches de ceux déterminés par (Belfar et al., 2015) sur 4 propolis Algériennes (0.007 à 0.184 mg/ml) ; (Ramnath et Venkataramgowda, 2016) sur 10 propolis Indiennes (0.19 à 0.6 mg/ml) et (Habati et al., 2017) sur 5 propolis Algériennes (0.0091 à 0.0924 mg/ml).

D'après (Belfar et al., 2015), les extraits de propolis réduisent le radical DPPH en hydrazine correspondante lorsqu'il réagit avec des donneurs d'hydrogène dans des principes antioxydants.

(Gheldof et al., 2002) a été rapporté que les polyphénols sont des donateurs efficaces d'atome d'hydrogène au radical DPPH en raison de leurs structures chimiques idéales.

2.1.2. Test d'activité antiradicalaire (ABTS)

Le test ABTS est une méthode colorimétrique qui permet d'évaluer l'activité antiradicalaire des différents échantillons de miel et de propolis. Cette technique est basée sur la neutralisation d'un radical cationique $ABTS^{•+}$ et le réduire en sa forme neutre ABTS (Sochor et al., 2010).

L'activité antiradicalaire des extraits éthanolique vis-à-vis le radical $ABTS^{•+}$ a été évalué spectrophotométriquement à 734 nm en suivant la réduction de ce radical qui s'accompagne par son passage de la couleur bleu-noir à la couleur jaune.

2.1.2.1. Le miel

Les résultats du test ABTS des différents échantillons du miel sont représentés dans la figure 54.

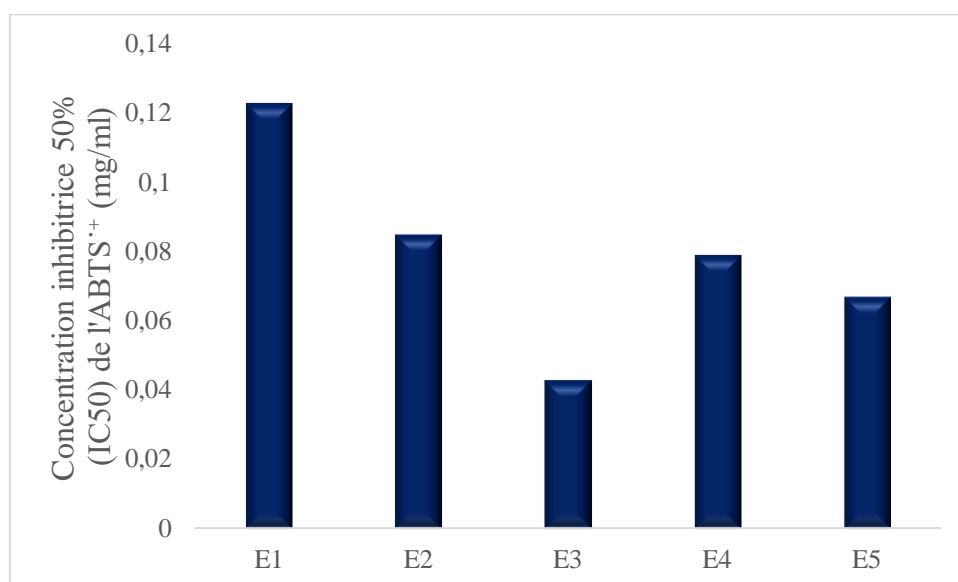


Figure 54 : Activité antiradicalaire des différents échantillons de miel vis-à-vis du $ABTS^{•+}$.

L'activité anti-radicalaire par l'ABTS des extraits de miel étudié varie de 0.043 ± 0.002 à 0.123 ± 0.0004 mg/ml avec une valeur moyenne de 0.079 ± 0.001 mg/ml.

L'IC50 (concentration inhibitrice de 50 %) appelée aussi EC50 (Efficient concentration 50), est la concentration de l'échantillon testé nécessaire pour réduire 50% de radical cationique ABTS. Une faible valeur de l'IC50 indique une forte activité antioxydante.

La plus forte activité a été trouvée dans l'extrait (E2) de la région de Médéa (Draa smar) pour le miel des carottes sauvages par sa concentration inhibitrice de 50% des radicaux ABTS (IC50) de $0,133 \pm 0,08$ mg/ml, et l'activité la plus faible a été trouvée dans l'extrait (E5) de la région d'Alger (Ain benian) pour le miel de thym avec leur valeur IC50 de $2,152 \pm 0,127$ mg/ml.

Nos résultats se rapprochent de ceux obtenus par **(Lachman et al., 2010)** (0.4 à 1.026 mg/ml) sur les miels tchèques et **(Bueno-Costa et al., 2016)** (0.08 à 1.11 mg/ml) sur les miels brésiliens, mais sont différents de ceux obtenus par **(Piljac-Žegarac et al., 2009)** (0.02 à 0.65 mg/ml) sur les miels croates, et **(Perna et al., 2012)** (0.58 à 0.6 mg/ml) sur les miels italiens, ainsi que **(Wilczynska, 2014)** (0.06 et 0.79 mg/ml) sur les miels polonais.

Le piégeage élevé des radicaux peut être dû au contenu en composés phénoliques parce que le potentiel antioxydant du miel est proportionnel avec la teneur en polyphénols présents **(Beretta et al., 2005)**.

L'activité antioxydante des miels naturels dépend en grande partie de leur composition qualitative en composés phénoliques mais aussi de leur constitution en enzymes et en acides aminés **(Ibrahim et al., 2012)**.

2.1.2.2. La propolis

Le test ABTS est utilisé dans l'industrie alimentaire et par les chercheurs agricoles pour mesurer les capacités antioxydantes des aliments **(Dejian et al., 2005)**.

Les résultats du test ABTS des extraits de propolis étudiés sont représentés dans la figure 55.

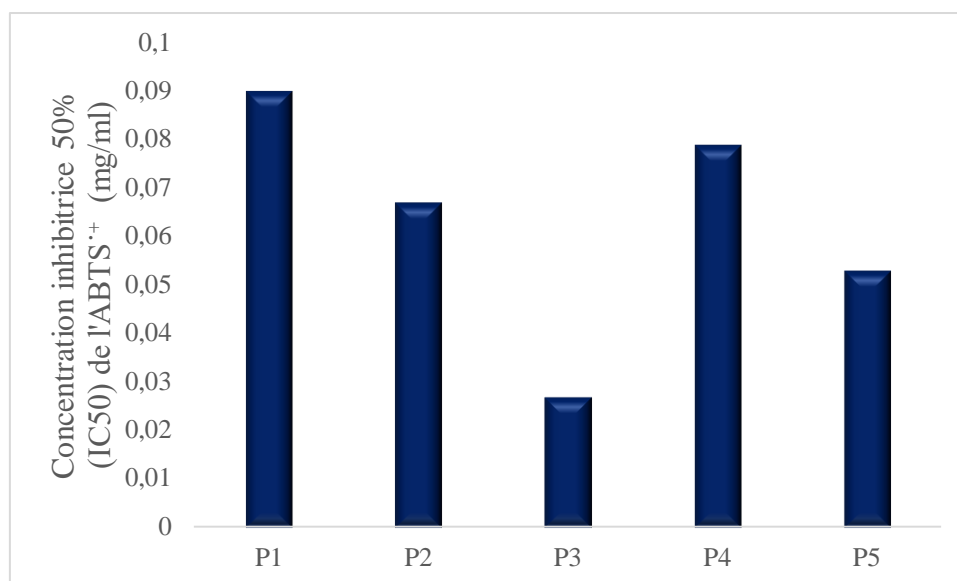


Figure 55 : Activité antiradicalaire des différents échantillons de propolis vis-à-vis du ABTS⁺.

D'après les résultats illustrés dans la figure 17, nous remarquons que les valeurs d'activité antioxydante des différents échantillons de miel vis-à-vis du radical ABTS⁺ varient entre $0,027 \pm 0,0003$ et $0,090 \pm 0,0034$ mg/ml avec une valeur moyenne de $0,063 \pm 0,002$ mg/ml.

Nous rappelons que plus la valeur de la CI50 est faible plus l'extrait est puissant vis-à-vis des radicaux libres.

Le meilleur pouvoir anti-radicalaire des échantillons du propolis étudiés vis-à-vis le radical ABTS⁺ à une concentration $0,027 \pm 0,0003$ mg/ml est attribuée pour la propolis (P3) de Médéa, suivie par la propolis (P5) de Batna ($0,053 \pm 0,003$ mg/ml), la propolis (P2) de Blida ($0,067 \pm 0,005$ mg/ml) et la propolis (P4) de Skikda ($0,079 \pm 0,003$ mg/ml). La propolis (P1) d'Alger représente le pouvoir anti-radicalaire le plus faible avec une concentration de $0,090 \pm 0,0034$ mg/ml.

Les résultats d'échantillons étudiés sont différents de ceux de (Miguel et al., 2014) sur les propolis Portugaises (0.006 à 0.036 mg/ml) ; (Ramnath et Venkataramgowda, 2016) sur les propolis indiennes (0.29 à 0.86 mg/ml) ainsi que (Ulloa et al., 2017) sur les propolis chiliennes (0.0003 à 0.0005 mg/ml). Ces différences d'activités antioxydantes peuvent être interprétées par leurs origines ainsi leurs compositions chimiques en particulier les composés phénoliques et les flavonoïdes qui diffèrent d'un échantillon à un autre.

(Hagerman et al., 1998) ont rapporté que les composés phénoliques de haut poids moléculaire ont une plus grande capacité à éteindre les radicaux libres (ABTS⁺) et que l'efficacité dépend du poids moléculaire, du nombre de cycles aromatiques et de la nature des groupes hydroxyle substitués que les groupes fonctionnels spécifiques.

2.2. Pouvoir réducteur

Le pouvoir réducteur mesure la capacité qu'à un antioxydant présent dans un extrait à donner un électron qui peut servir comme indicateur du potentiel de l'activité antioxydante. Le pouvoir réducteur peut être évalué par plusieurs tests à savoir la réduction de chlorure ferrique, le test de réduction de molybdate (Sahreen et al., 2010).

2.2.1. Test de la réduction du fer (FRAP)

Le test de FRAP est basé sur la capacité des antioxydants à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}) (Karagözler et al., 2008).

La présence des réducteurs dans les extraits de miels et propolis provoque la réduction de fer ferrique Fe^{3+} en fer ferreux (Fe^{2+}) dans un milieu acidifié par le TCA (acide trichloracétique). Par conséquent, le fer ferreux (Fe^{2+}) peut être évalué en mesurant et en surveillant l'augmentation de la densité de la couleur bleu verdâtre dans le milieu réactionnel à 700nm, cette méthode est un essai simple, rapide et reproductible.

2.2.1.1. Le miel

Le pouvoir réducteur présente la capacité du miel à réduire le fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}). Elle est en relation avec la teneur du miel en différents composés phénoliques (Ouchemoukh, 2012).

Les résultats de l'évaluation du pouvoir réducteur des échantillons des miels étudiés, sont représentés dans la figure 56.

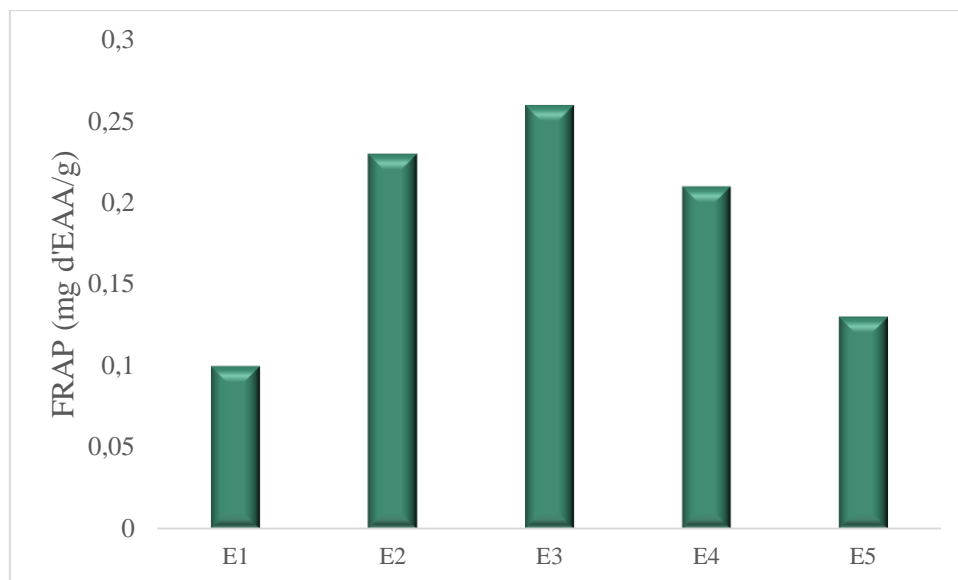


Figure 56 : Pouvoir réducteur par le test FRAP des échantillons de miel.

D'après les résultats de la présente étude, le pouvoir réducteur des miels étudiés varie de 0.10 ± 0.0003 mg d'EAA/g à 0.26 ± 0.01 mg d'EAA/g avec une valeur moyenne de 0.18 ± 0.008 mg d'EAA/g.

Le miel d'Aubépine (E3) est l'échantillon le plus puissant en termes de réduction et ceci peut être dû à sa richesse en composés phénoliques et flavonoïdes. En revanche le miel de Montagne (E1) est pauvre en composés phénoliques et flavonoïdes et par conséquent ont un faible pouvoir réducteur.

Selon (Al-mamary et al., 2002) l'action des composés phénoliques peut être liée à leurs capacités de réduire l'ion ferrique.

Les résultats de l'évaluation du pouvoir réducteur enregistrées sont proches à ceux obtenues par (Lachman et al., 2010 ; Chua et al., 2013 ; Habati, 2018) qui varient de 0.29 – 0.77 mg d'EAA/g ; 0.52 – 0.82 mg d'EAA/g et 0.10 – 0.51 mg d'EAA/g respectivement. D'autres part les résultats sont inférieures de ceux rapportés par (Ibrahim et al., 2012 ; Sagdic et al., 2013 ; Doukani et al., 2014 ; El-Haskoury et al., 2018) qui sont de 2.8 à 4.03 mg d'EAA/g ; 70.09 à 86.19 mg d'EAA/g ; 0.083 à 2.4 mg d'EAA/g et 1.87 à 4.72 mg d'EAA/g respectivement.

D'après (Mayer et al., 1998), l'activité antioxydante des différents échantillons de miel analysés dépend principalement de la source florale de miel. Cependant, ils ont suggéré que l'espèce botanique est la principale source de miel, mais n'est pas le seul facteur qui contribue à ses propriétés antioxydantes.

Généralement, une activité antioxydante plus élevée est trouvée dans les échantillons de miel foncé et les variations dans les activités antioxydantes de miels sont dues à la nature quantitative et qualitative de leur contenus phénoliques (Beretta et al., 2005).

2.2.1.2. La propolis

Les résultats de l'évaluation du pouvoir réducteur des échantillons du propolis, sont représentés dans la figure 57.

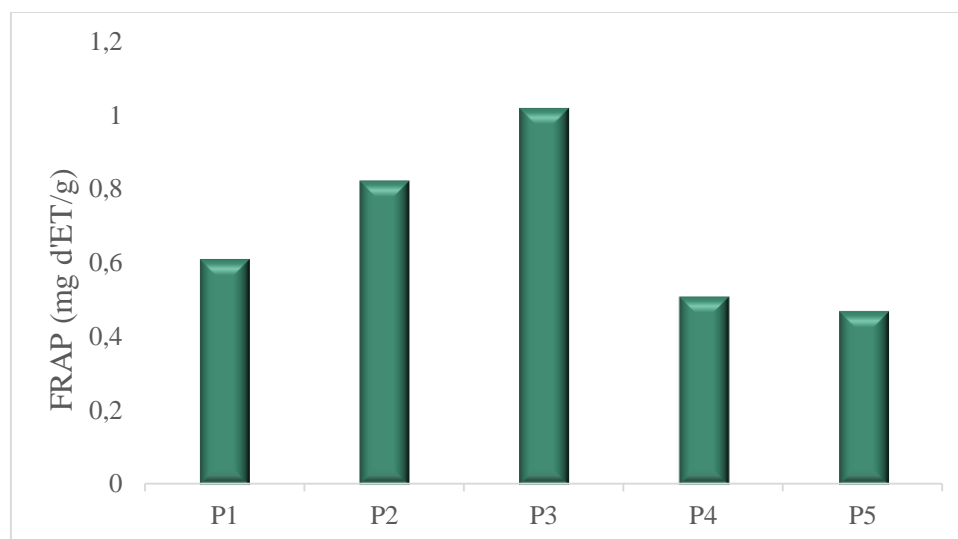


Figure 57 : Pouvoir réducteur par le test FRAP des échantillons de propolis.

Chapitre VIII : Teneurs en antioxydants et activités antioxydantes du miel et propolis

Les valeurs d'activité antioxydante des échantillons du propolis étudiés par le test de FRAP possèdent une activité de réduction ferrique remarquable, ils sont compris entre 0.47 ± 0.012 mg d'ET/g et 1.0183 ± 0.024 mg d'ET/g avec une valeur moyenne de 0.584 ± 0.16 mg d'ET/g.

La propolis (P3) de Médéa présent le meilleur pouvoir réducteur (0.47 ± 0.012 mg d'ET/g) suivi respectivement par les échantillons de propolis : (P2) de Blida (0.822 ± 0.0270 mg d'ET/g), (P1) d'Alger (0.61 ± 0.005 mg d'ET/g) et (P4) de Batna (0.51 ± 0.016 mg d'ET/g). L'échantillon de propolis (P5) est considéré le plus faible ($0,47 \pm 0,0120$ mg d'ET/g).

La valeur élevée du pouvoir réducteur pour l'échantillon (P3) de Médéa est probablement dû à la richesse de cet extrait en polyphénols et flavonoïdes. En effet, plusieurs études ont montré que les groupements hydroxyles dans les composés phénoliques et flavonoïdes sont responsables de leur pouvoir antioxydant (**Heim et al., 2002**).

Nos résultats sont similaires à celles trouvés par (**Habati, 2018**) sur 5 propolis Algériens ($0.128 - 0.804$ mg d'ET/g), et inférieurs à ceux rapportés par (**Moreira et al., 2008 ; Tafinine et al., 2016**) qui varient de $0.950 - 1.582$ mg d'ET/g et $1.53 - 4.34$ mg d'ET/g respectivement.

La divergence de l'activité antioxydante des échantillons est attribuée à l'origine botanique et à la présence d'agents antioxydants différents tel que les flavonoïdes et les acides phénoliques (**Tafinine et al., 2016**).

(**Beretta et al., 2005**) ont montré que la variation de l'activité antioxydante est due à la qualité et à la quantité des composés phénoliques responsables de cette activité.

Le pouvoir réducteur des extraits est dû à la présence des polyphénols et de groupement hydroxyle dans les composés phénoliques qui peuvent servir comme donneur d'électron. Par conséquent, les antioxydants peuvent être considérés comme des réducteurs et inactivateurs des oxydants (**Siddhuraju et Becker, 2007**).

Quelques études antérieures ont également montré que le pouvoir réducteur d'un composé peut servir comme indicateur significatif de son activité antioxydante potentielle (**Bougandoura et Bendimerad, 2012**).

2.2.2. Test de phosphomolybdate (PPM)

Le test au phosphomolybdate d'ammonium est employé pour déterminer la capacité antioxydante totale, qui est basée sur la réduction de l'ion Mo^{+6} en ion Mo^{+5} par les antioxydants contenus dans l'extrait. Par conséquent, il y a formation d'un complexe phosphate Mo^{+5} de couleur verdâtre, en milieu acide, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en antioxydants (**Sathish-Kumaret al., 2007**).

2.2.2.1. Le miel

Les résultats obtenus avec le test au phosphomolybdate sont indiqués sur la figure 58.

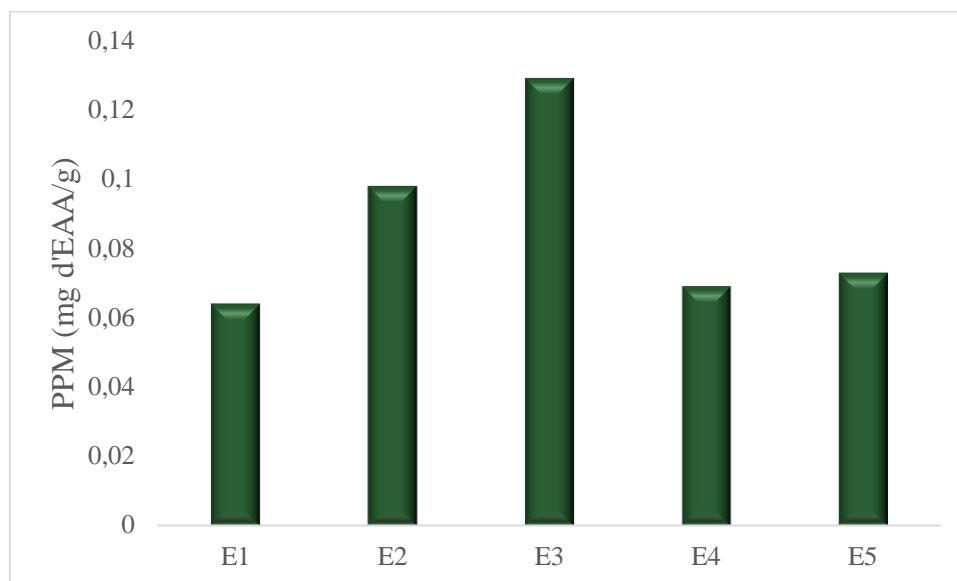


Figure 58 : Pouvoir réducteur par le test PPM des échantillons de miel.

La figure 25 indique que l'activité antioxydante par le test de PPM obtenue dans cette analyse varie de 0.064 ± 0.0011 à 0.129 ± 0.0002 mg d'EAA/g avec une valeur moyenne de 0.086 ± 0.0035 mg d'EAA/g.

Les résultats de la présente étude montrent que le pouvoir réducteur du phosphomolybdate des différents échantillons étudiés augmente avec l'augmentation de la concentration du miel.

Le miel d'Aubépine (E3) de la région de Médéa est l'échantillon le plus puissant en termes de réduction et ceci peut être dû à sa richesse en composés phénoliques. En revanche le miel de Montagne (E1) de la région de Batna est pauvre en composés phénoliques par conséquent ont un faible pouvoir réducteur.

Les études effectuées par (Slusarczyk et al., 2009) ont montré que l'activité antioxydante peut être affectée par de nombreux facteurs entre autres la structure des composés phénoliques et les interactions synergiques avec divers antioxydants.

Les résultats obtenus sont inférieurs à ceux rapportées par (Buratti et al., 2007) sur les miels d'Italie (14 à 43 mg d'EAA/g), (Silici et al., 2010) sur les miels de Turquie (12.76 à 80.80 mg d'EAA/g) et (El-Haskoury et al., 2018) sur les miels de Maroc (35.03 à 60.94 mg d'EAA/g), mais sont similaires à celles rapportés par (Habati, 2018) sur les miels d'Algérie (0.035 à 0.182 mg d'EAA/g).

Les différences des résultats peuvent être attribuées plusieurs facteurs dont ; la source florale, les facteurs saisonniers, la nature du solvant d'extraction (Lianda et al.,2012).

2.2.2.2. La propolis

Les valeurs obtenues lors de la mesure des activités antioxydantes des extraits des propolis par le test au phosphomolybdate sont illustrées dans la figure 59.

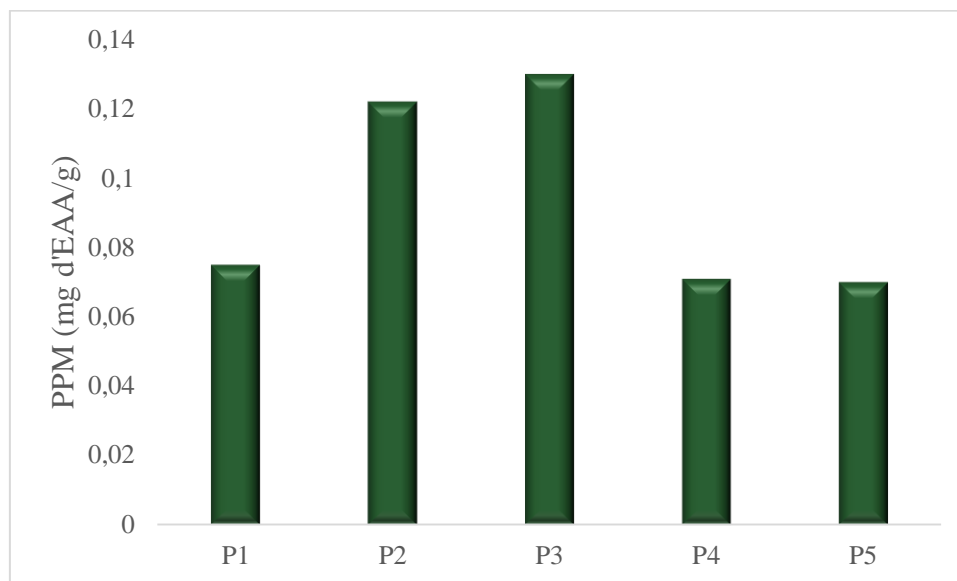


Figure 59 : Pouvoir réducteur par le test PPM des échantillons de propolis.

Les valeurs de l'activité antioxydante par le test de PPM obtenue dans cette analyse varient de $0,070 \pm 0,002$ à $0,13 \pm 0,007$ mg d'EAA/g avec une valeur moyenne de $0,093 \pm 0,003$ mg d'EAA/g.

Les résultats du test de PPM, montrent qu'il existe une relation proportionnelle entre le pouvoir réducteur du phosphomolybdate et la concentration de l'extrait de propolis.

Selon les résultats obtenus, tous les extraits de propolis ont une activité de réduction molybdique mais avec des aptitudes différentes ; l'extrait de propolis (P3) de Médéa représente Le meilleur pouvoir réducteur ($0,13 \pm 0,007$ mg d'EAA/g) suivie par la propolis (P2) de Blida ($0,122 \pm 0,003$ mg d'EAA/g), la propolis (P1) d'Alger ($0,075 \pm 0,004$ mg d'EAA/g) et la propolis (P4) de Skikda ($0,071 \pm 0,002$ mg d'EAA/g). La propolis (P5) de Batna représente le pouvoir réducteur le plus faible avec une concentration de $0,070 \pm 0,002$ mg d'EAA/g.

Les résultats d'échantillons étudiés sont différents de ceux de (Buratti et al., 2007) sur les propolis d'Italie (2 à 167mg d'EAA/g) et (Debab et al., 2016) (112.543 à 149.015 mg d'EAA/g) sur les propolis d'Algérie. Cependant, ils sont proches de celles obtenus par (Habati, 2018) sur les propolis Algériennes (0.125 à 0.984 mg d'EAA/g).

La diversité de la capacité antioxydante est due à la qualité et la quantité des composés phénoliques et flavonoïdes mais aussi aux caroténoïdes, acides organiques, enzymes et peptides, ainsi que d'autres composés mineurs (Hegazi et Abd El-Hady, 2009).

Les études effectuées par (Jayaprakaska et Karthikeyan, 2008) ont montré que le pouvoir réducteur de phosphomolybdate d'ammonium dépend de la teneur en composés phénoliques des échantillons et de la position ainsi que du nombre de groupements hydroxylés.

3. Matrice de corrélation entre les antioxydants et les activités antioxydantes

3.1. Le miel

Tableau 10 : Matrice de corrélation entre les antioxydants et les activités antioxydantes des échantillons de miel.

	Polyphénols	Flavonoïdes	Pfund	DPPH	ABTS	FRAP	PPM
Polyphénols	1						
Flavonoïdes	0.994846	1					
Pfund	0.898756	0.861756	1				
DPPH	-0.91131	-0.8966	-0.6902	1			
ABTS	0.958467	0.961995	0.844496	-0.74516	1		
FRAP	0.937785	0.930812	0.801586	-0.9867	0.916926	1	
PPM	-0.70836	-0.71048	-0.48331	0.943534	-0.52264	-0.78395	1

Polyphénols : la teneur en polyphénols totaux mg EAG/100g ; **Flavonoïdes** : la teneur en flavonoïdes mg ER/100g ; **Pfund** : indice de couleur mm.

La matrice de corrélation indique une corrélation très hautement significative entre la couleur et les antioxydants à savoir les composés phénoliques et les flavonoïdes avec des coefficients de corrélation (R= 0.89) et (R= 0.86) respectivement. Ces résultats sont affirmés par (Zalibera et al., 2008 ; Isla et al., 2011 ; Habati, 2018) avec des coefficients de corrélation (R= 0.7877 ; R= 0.95 ; R= 0.89) respectivement pour les composés phénoliques.

Il existe une corrélation très hautement entre la couleur et les activités antioxydantes (R= 0.84 avec le test d'ABTS ; R= 0,8 avec le test de FRAP). Ces résultats sont accord à ceux de (Habati, 2018) (R= 0.92) entre la couleur et le test de FRAP.

Plusieurs recherches ont étudié la relation entre les teneurs en antioxydants et les activités antioxydantes, la plupart des investigations confirment l'existence de corrélations positives entre les deux paramètres, par contre certaines indiquent qu'il n'existe pas de relation (El-Sayed, 2009).

Les antioxydants et les activités antioxydantes des miels analysés enregistrent des corrélations positives. Les concentrations en polyphénols totaux présentent une corrélation très hautement significative avec le test d'ABTS et le test de FRAP dont les coefficients de

Chapitre VIII : Teneurs en antioxydants et activités antioxydantes du miel et propolis

corrélations sont : (R= 0.95) et (R= 0.93) respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux de (Wilczyńska, 2014) qui ont rapporté un coefficient de corrélation (R= 0.88) entre les composées phénoliques et le test d'ABTS et confirmant aussi les résultats de (Habati, 2018) entre les composées phénoliques et le test de FRAP (R= 0.97).

De même, cette analyse montre aussi des expressions très hautement significative entre les flavonoïdes et le test d'ABTS (R= 0.96), ainsi avec le test de FRAP (R= 0.93). Ces coefficients de corrélations sont en accord à ceux obtenus par (Alvarez-Suarez et al., 2010) en ce qui concerne le test d'ABTS (R = 0.83), et avec (Perna et al., 2013) pour le test de FRAP (R = 0.76).

En outre, il existe une très forte corrélation entre les polyphénols totaux et les flavonoïdes des miels analysés (R= 0.99). Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par (Alvarez-Suarez et al., 2010) (R= 0.83) et avec ceux de (Al et al., 2009) (R= 0.84).

Une corrélation hautement significative est observée entre le test d'ABTS et le test de FRAP (R= 0.91).

Une autre corrélation qui est très hautement significative (R= 0.94) est enregistrée entre le test de DPPH et le test de PPM.

Cette forte corrélation obtenue entre les antioxydants et l'activité antioxydante confirme les résultats de plusieurs auteurs, réalisés sur une grande variété de miels récoltés dans différentes régions du monde. La capacité antioxydante d'un miel résulte de l'activité d'une large gamme de composées naturels dont les acides phénoliques et les flavonoïdes.

3.2. La propolis

Tableau 11 : Matrice de corrélation entre les antioxydants et les activités antioxydantes des échantillons de propolis.

	Polyphénols	Flavonoïdes	DPPH	ABTS	FRAP	PPM
Polyphénols	1					
Flavonoïdes	0.985912	1				
DPPH	-0.6063	-0.56376	1			
ABTS	-0.59061	-0.70877	0.334305	1		
FRAP	0.990792	0.989928	-0.67712	-0.62622	1	
PPM	0.938881	0.95896	-0.59721	-0.62594	0.963944	1

Polyphénols : la teneur en polyphénols mg EAG/g ; **Flavonoïdes** : la teneur en flavonoïdes mg ER/g.

Chapitre VIII : Teneurs en antioxydants et activités antioxydantes du miel et propolis

L'étude de la matrice de corrélation indique l'existence d'une forte corrélation entre les teneurs en polyphénols totaux et les flavonoïdes ($R=0.98$). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par (Habati, 2018) avec un coefficient de corrélation ($R= 0,8$).

Les teneurs en polyphénols totaux indiquent des corrélations très hautement significatives avec les différentes activités antioxydantes ($R= 0.99$ avec le test de FRAP ; $R= 0,69$ avec le test de PPM).

Les flavonoïdes présentent une corrélation très hautement significative avec le test de FRAP et le test de PPM dont les coefficients de corrélations sont ($R= 0.98$ et $R= 0.95$) respectivement.

Le test de FRAP manifeste aussi une corrélation qui est très hautement significative avec le test de PPM ($R= 0.96$). Cette corrélation peut être expliquée par le pouvoir de réduction des entités phénoliques / polyphénoliques qui peuvent ramener le Fe^{+3} en Fe^{+2} de même Mo^{+6} en Mo^{+5} .

4. Conclusion

La présente étude a permis le dosage des différents antioxydants (les polyphénols totaux et les flavonoïdes) dans nos échantillons de miels et propolis et l'évaluation de leurs activités antioxydantes par quatre méthodes différentes (DPPH, ABTS, FRAP et PPM).

La teneur en polyphénols totaux des différents types de miel et de propolis varie de (71.60 ± 1.4 à 134.97 ± 0.80 mg d'EAG /100g) et (59.70 ± 0.74 à 132.98 ± 1.85 mg d'EAG /g) respectivement. La teneur en flavonoïdes des différents types de miel et de propolis oscille de (15.96 ± 1.25 à 72.53 ± 0.69 mg d'ER /100 g) et (11.01 ± 0.26 à 26.91 ± 0.14 mg d'ER/g) respectivement.

L'activité antioxydante varie en fonction de la composition en composés phénoliques des variétés étudiées. L'analyse statistique a révélé que le miel d'Aubépine (E3) et la propolis (P3) de la région de Médéa ont manifesté les teneurs les plus élevées en polyphénols totaux et les meilleures activités antioxydantes par le pouvoir réducteur (FRAP et PPM) et l'activités antiradicalaire contre DPPH et l'ABTS.

Des différences significatives sont observées entre les teneurs en antioxydants des variétés étudiées causés par de différents paramètres tels que les conditions de stockage, la température, l'origine botanique et/ou géographique et la diversité des profils pollinique.

Tableau 12 : Résultats des antioxydants et les activités antioxydantes des échantillons de miel et de propolis.

Code d'échantillon	La teneur en polyphénols (mg d'EAG/g)	La teneur en flavonoïdes (mg d'ER/g)	Test de DPPH IC50 (mg/ml)	Test de ABTS IC50 (mg/ml)	Test de FRAP (mg d'EAA/g et mg d'ET/g)	Test de PPM (mg d'EAA/g)
E1	0.71±1.41	0.15±1.25	Négative	0.123±0.0004	0.10±0.0003	0.064±0.0011
E2	1.13±2.02	0.48±1	1.31±0.07	0.085±0.002	0.23±0.015	0.098±0.0006
E3	1.34±0.80	0.72±0.69	0.50±0.34	0.043±0.002	0.26±0.01	0.129±0.0002
E4	0.97±3.18	0.39±0.69	4.31±0.19	0.079±0.00007	0.21±0.013	0.069±0.0101
E5	0.78±2.06	0.19±0.73	12.66±0.37	0.067±0.001	0.13±0.006	0.073±0.0057
P1	81.5±0.65	13.09±0.11	0.052±0.00028	0.090±0.0034	0.61±0.005	0.075±0.004
P2	104.95±1.33	19.98±0.15	0.067±0.0008	0.067±0.005	0.822±0.027	0.122±0.003
P3	132.98±1.85	26.91±0.14	0.051±0.0016	0.027±0.0003	1.0183±0.024	0.13±0.007
P4	74.76±1.39	12.33±0.30	0.267±0.0008	0.079±0.003	0.51±0.016	0.071±0.002
P5	59.70±0.74	11.01±0.26	Négative	0.053±0.003	0.47±0.012	0.070±0.002

Chapitre IX

Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

1. Détermination de la teneur en éléments minéraux (macroéléments)

Les minéraux sont des éléments chimiques qui entrent dans la composition des organismes et qui sont présents dans l'alimentation animale et végétale.

Tous les produits de la ruche en contiennent des minéraux sauf la cire et le venin (**Apimondia, 2001**).

Dans le présent travail, les minéraux tels que le Potassium (K) et le sodium (Na) ont été analysés dans tous les échantillons de miel et de propolis.

1.1. Le Potassium (K)

Le potassium (K) est le cation le plus abondant que l'on trouve sur la planète et a une fonction importante dans l'état énergétique de la plante, dans la translocation et le stockage des assimilant (produits de la photosynthèse) (**Tahraoui, 2016**).

Le potassium est absorbé par la plante sous sa forme ionique (K^+) (**Elalaoui, 2007**).

1.1.1. Le miel

Les résultats obtenus de la teneur en potassium (K) pour les échantillons de miel sont représentés par la figure 60.

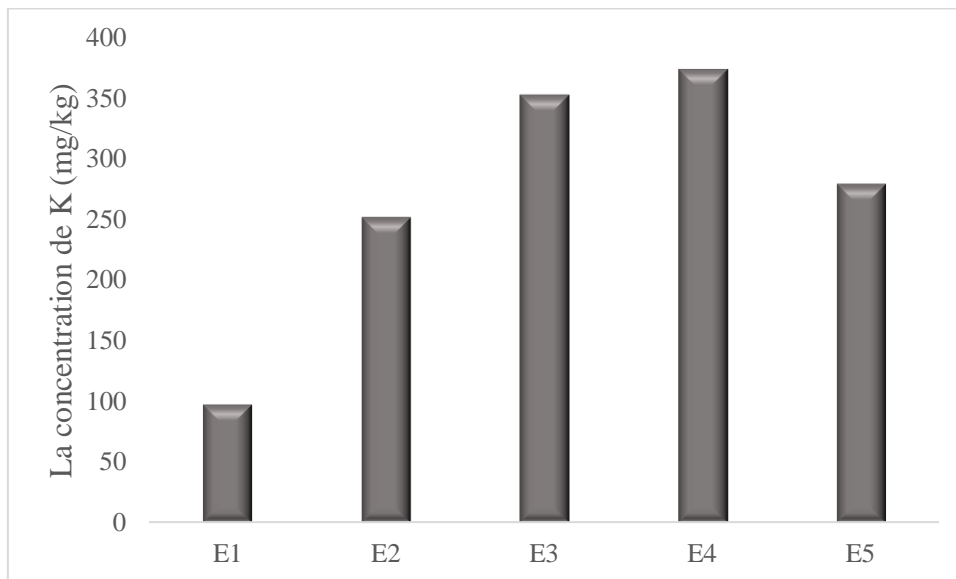


Figure 60 : La teneur en potassium (K) pour les échantillons de miel.

Les teneurs obtenues montrent que le potassium est l'élément prédominant dans toutes les variétés de miels étudiées il est varié entre 97.94 ± 3.51 mg/kg pour le miel de montagne (E1) de la région de Batna et 374.65 ± 6.31 mg/kg pour le miel de polyfloral (E4) de la région de Ain defla, avec une valeur moyenne de 271.62 ± 1.52 mg/kg. Des études réalisées dans d'autres zones géographiques ont montré que le potassium était l'élément le plus abondant (**Adebiyi et al., 2004 ; Downey et al., 2005 ; Silva et al., 2009**).

Chapitre XI : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

En comparant les résultats que nous avons obtenus avec ceux précédemment publiés par d'autres auteurs, on remarque qu'ils sont proches à ceux trouvés par (Mbogning et al., 2011) qui sont de 406.59 – 534.36 mg/kg.

Les résultats obtenus sont élevés que ceux rapportées par (Haouam et al., 2016) qui sont de 34.06 – 57.85 mg/kg, par contre ils sont faibles a ceux rapportées par (Terrab et al., 2004 ; Liberato et al., 2013 ; El-Haskoury et al., 2018 ; Habati, 2018) qui sont de 261 – 1380 mg/kg ; 21.30 – 1513.30 mg/kg ; 644.02 – 1883.15 mg/kg et 1413.28 – 5122.35 mg/kg respectivement.

Selon (Mbogning et al., 2011), la teneur en sels minéraux des miels est fortement influencée par la région et la saison.

Plusieurs auteurs ont constaté que les niveaux de minéraux dans le miel varient en fonction de l'origine botanique et de la composition du sol (Pohl, 2009).

1.1.2. La propolis

Les résultats obtenus de la teneur en potassium (K) pour les échantillons de propolis sont représentés par la figure 61.

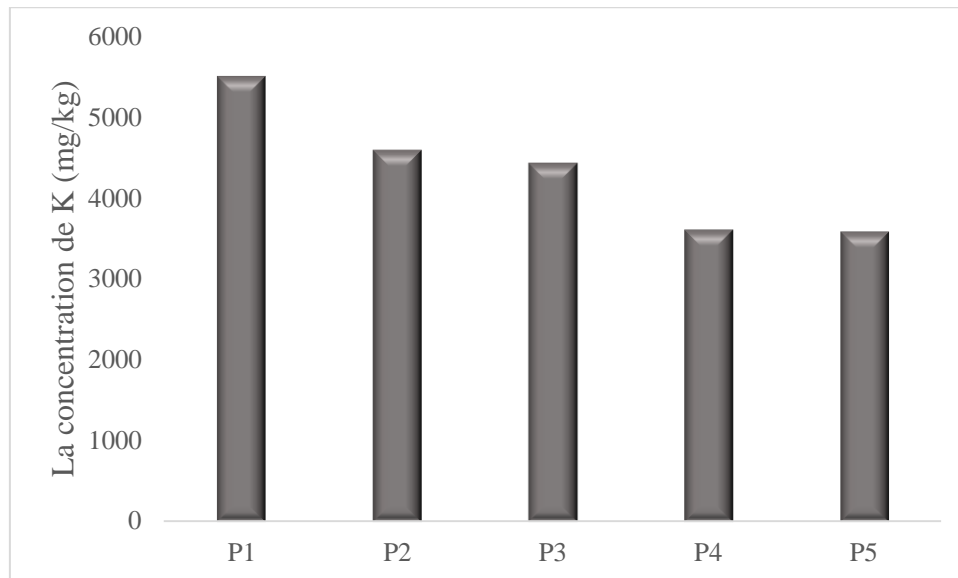


Figure 61 : La teneur en potassium (K) pour les échantillons de propolis.

Le potassium était le minéral le plus abondant dans les échantillons de propolis étudiés, il est varié entre 3584.89 ± 1.72 mg/kg à 5509.86 ± 1.43 avec une valeur moyenne de 4346.13 ± 1.9 mg/kg.

Selon les résultats obtenus de la teneur en potassium (K) des différents échantillons de propolis, la propolis (P1) d'Alger représente la valeur la plus élevée de 5509.86 ± 1.43 mg/kg, tandis que celui de Batna (P5) possède le plus faible teneur avec une valeur de 3584.89 ± 1.72 mg/kg.

Chapitre XI : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

Les résultats de la teneur en potassium des échantillons de propolis que nous avons analysés sont comparables de ceux rapportés par (Souza et al., 2016) (1809.9 – 6726.3 mg/kg) sur les propolis de Brésil ainsi que (Habati, 2018) (1632 – 3211.2 3 mg/kg) sur les propolis de l'Algérie.

Ils sont supérieurs à ceux obtenus par (Ferhoum, 2010) pour des propolis Algériennes (190.82 – 276.58 mg/kg), ainsi que de ceux de (Dogan et al., 2006) (121 – 364 mg/kg) pour des propolis Turques.

Le potassium total de l'organisme des Mammifères se localise à 98 % dans le secteur intracellulaire ce qui en fait le principal cation intracellulaire. Les cellules musculaires et hépatiques constituent les principales réserves de cet élément ; les hématies quant à elles stockent environ 2 % du potassium intracellulaire (Casenave, 2005).

Le potassium est essentiel à la transmission des impulsions nerveuses et à la contraction musculaire, y compris celle du muscle cardiaque. Des apports insuffisants en potassium ont un effet négatif sur la pression artérielle (Kouassi et al., 2013).

1.2. Le sodium (Na)

Le sodium (Na) n'est pas un élément essentiel pour les plantes, mais il peut être utilisé en petites quantités, comme les micronutriments, afin d'aider au métabolisme et à la synthèse de la chlorophylle. Chez certaines plantes, il peut être utilisé comme substitut partiel du potassium ; il aide à l'ouverture et à la fermeture des stomates, ce qui contribue à réguler l'équilibre hydrique interne (Lamrani, 2010).

1.2.1. Le miel

Les résultats obtenus de la teneur en sodium (Na) pour les échantillons des miels sont représentés par la figure 62.

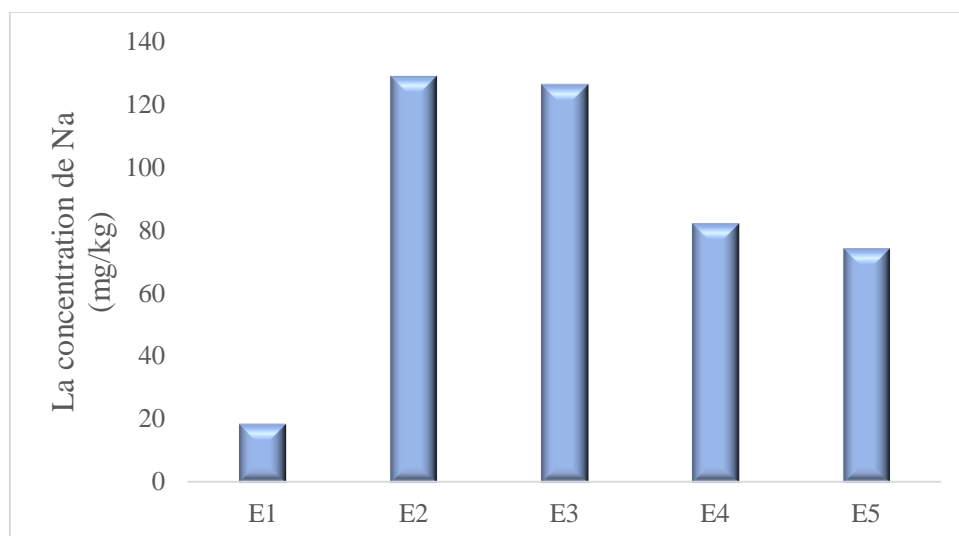


Figure 62 : La teneur en sodium (Na) pour les échantillons de miel.

Chapitre XI : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

Les valeurs de la teneur en sodium (Na) pour les échantillons des miels analysés varient de 18.81 ± 3.51 à 129.03 ± 2.18 mg/kg avec une valeur moyenne de 86.20 ± 1.52 mg/kg.

L'échantillon qui a enregistré la valeur la plus élevée est (E2) de la région de Médéa (129.03 ± 2.18 mg/kg), et la valeur la plus faible revient à l'échantillon (E1) provenant de Batna (18.81 ± 3.51 mg/kg).

Nos valeurs de la teneur en sodium (Na) obtenues sont similaires avec les valeurs obtenues par (Freitas et al., 2006) qui sont de 35–139 mg/kg.

Les résultats obtenus sont élevés que ceux rapportées par les auteurs (Saif-ur-Rehman et al., 2008 ; Pisani et al., 2008 ; Liberato et al., 2013) qui sont de 71.0 – 89 mg/kg ; 10.3 – 88.4 mg/kg et 1.8 – 47.2 mg/kg respectivement, par contre ils sont faibles a ceux rapportées par (Chudzinska et Baralkiewicz, 2010 ; Bettar et al., 2015 ; El-Haskoury et al., 2018 ; Habati, 2018) qui sont de 56.6 – 232 mg/kg ; 19 – 374 mg/kg ; 367.52 – 855.24 mg/kg et 286.7 - 1982.3 mg/kg respectivement.

Selon (Habib et al., 2014), la détermination de la teneur en minéraux dans le miel est utile pour déterminer la valeur nutritionnelle de certains échantillons de miel caractéristiques et pour établir une différenciation de l'origine botanique. Néanmoins, la teneur en minéraux n'est pas encore un paramètre de qualité de la directive de l'UE (Codex Alimentarius, 2001).

1.2.2. La propolis

Les résultats obtenus de la teneur en sodium (Na) pour les échantillons des propolis sont représentés par la figure 63.

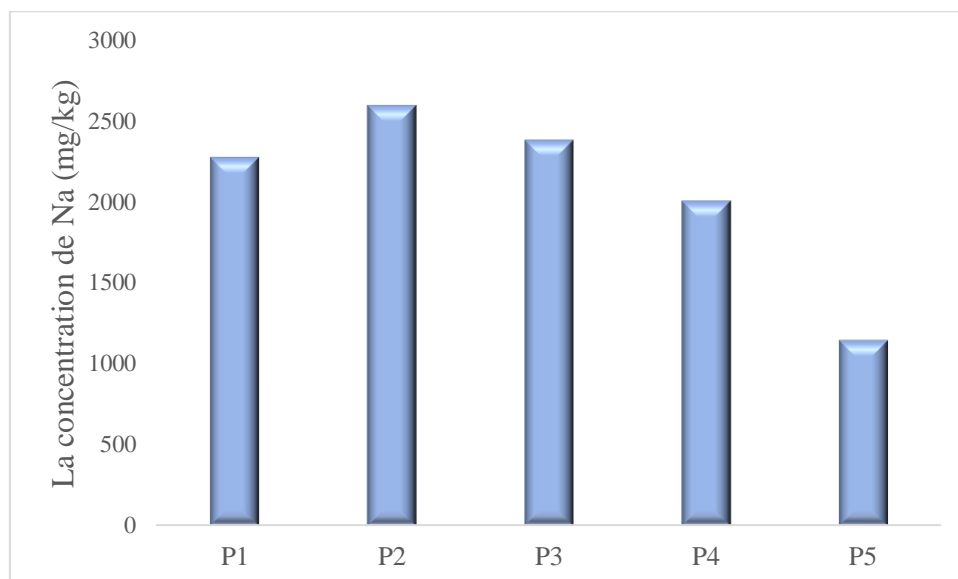


Figure 63 : La teneur en sodium (Na) pour les échantillons de propolis.

Les concentrations en sodium rapportées dans les cinq échantillons de propolis étudiés sont comprises entre 1150.53 ± 1.05 et 2602.15 ± 1.39 mg/kg avec une valeur moyenne de

Chapitre XI : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

2086.01 ± 2.03 mg/kg, la valeur la plus élevée en sodium (Na) est observé pour la propolis (P2) de Blida avec une concentration de 2602.15 ± 1.39 mg/Kg, tandis que la valeur la plus faible a été enregistrée dans la propolis (P5) de Batna avec une concentration moyenne de 1150.53 ± 1.05 mg/kg. Ces différences peuvent être attribuées à l'origine des plantes, à l'année de récolte et à l'environnement des ruches.

Nos valeurs sont supérieures à ceux rapportées par (**Dogan et al., 2006**) (410 – 1416 mg/kg) sur les propolis de turque, (**Ferhoum, 2010**) sur les propolis de l'Algérie (563.15 – 755.32 mg/kg), (**Souza et al., 2016**) sur les propolis de Brésil (69 – 404.1 mg/kg), (**Habati, 2018**) sur les propolis de l'Algérie (537.6 – 985.4 mg/kg).

Le sodium est l'élément prépondérant dans le sang et dans les liquides extracellulaires du corps. Il détermine l'équilibre hydrique de l'organisme et l'hydratation des cellules (avec le potassium). Il joue un rôle essentiel dans la contraction musculaire, dont le cœur ; dans le maintien de l'équilibre acido-basique ; dans l'excitabilité normale des muscles (**Kouassi et al., 2013**).

2. Détermination de la teneur en métaux lourds (oligoéléments)

Le caractère essentiel des oligoéléments a été reconnu dès le début du XXème siècle. Les oligoéléments (du grec Oglío, signifie "peu") ou éléments traces (ET) sont tous présents dans les organismes vivants et appartiennent à la classification périodique des éléments. Ces éléments traces ont comme caractéristiques communes d'être des métaux ou des métalloïdes et de répondre à des critères précis (**Hopps, 1974**). Ils sont nécessaires à l'organisme, mais en très faible quantité. Ils constituent environ 1% des atomes du corps humain (**Chappuis, 1991**).

2.1. Le fer (Fe)

De tous les microéléments, le fer (Fe) est celui dont les plantes ont le besoin le plus important. Le fer peut être absorbé sous la forme de l'ion ferrique (Fe³⁺) ou ferreux (Fe²⁺) bien que ce dernier plus soluble (**Hopkins, 2003**). Le fer est nécessaire à la synthèse de la chlorophylle ; de plus, il entre dans la composition de certains enzymes (**Kali et Potasse, 2004**).

2.1.1. Le miel

Les résultats obtenus de la teneur en fer (Fe) pour les échantillons des miels sont représentés par la figure 64.

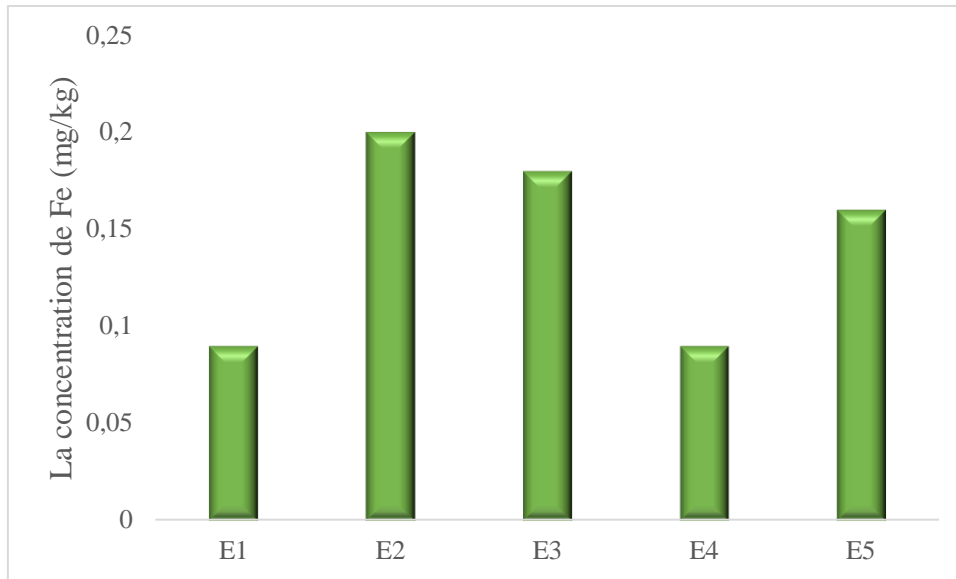


Figure 64 : La teneur en fer (Fe) pour les échantillons de miel.

D'après les résultats illustrés dans la figure 60, on constate que la teneur en fer change d'une région à une autre, les valeurs sont variées de 0.09075 ± 0.84 à 0.2051 ± 1.35 mg/kg avec une valeur moyenne de 0.1461 ± 0.77 mg/kg.

La variabilité de la teneur en fer peut être attribuée à des facteurs environnementaux, botaniques, ou géographiques (**Yaiche Achour et Khali, 2014**).

Les résultats obtenus de la teneur en fer comparable avec ceux rapportés par (**Mbogning et al., 2011**) qui sont de $0.22 - 0.26$ mg/Kg, et inférieurs avec ceux rapportés par (**Rashed et Soltan, 2004 ; Liberato et al., 2013 ; Yaiche Achour et Khali, 2014 ; El-Haskoury et al., 2018 ; Habati, 2018**) qui varient de $58 - 4660$ mg/Kg ; $0.12 - 8.76$ mg/Kg ; $1.95 - 6.37$ mg/Kg ; $0.71 - 4.68$ mg/Kg et $0.17 - 3.61$ mg/Kg respectivement.

Selon (**Bogdanov, 2006**), l'augmentation des concentrations de fer due au stockage du miel dans des récipients métalliques est un problème courant, bien que le fer soit un minéral bénéfique.

2.1.2. La propolis

Les résultats obtenus de la teneur en fer (Fe) pour les échantillons des miels sont représentés par la figure 65.

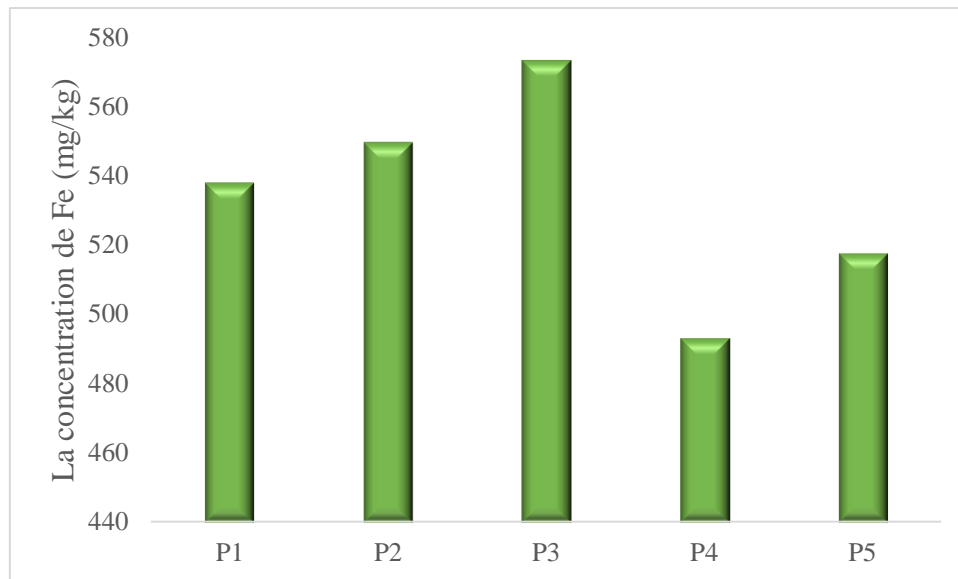


Figure 65 : La teneur en fer (Fe) pour les échantillons de propolis.

Les concentrations en fer obtenues dans les échantillons de propolis sont comprises entre 493.25 ± 2.44 et 573.43 ± 1.96 mg/Kg, avec une moyenne de 534.47 ± 2.03 mg/Kg.

La valeur la plus élevée en fer (Fe) est observé pour la propolis (P3) de Médéa avec une concentration de 573.43 ± 1.96 mg/Kg, tandis que la valeur la plus faible a été enregistrée dans la propolis (P4) de Skikda avec une concentration de 493.25 ± 2.44 mg/Kg.

En comparant les résultats que nous avons obtenus avec ceux précédemment publiés par d'autres auteurs, on remarque qu'ils sont proches à ceux trouvés par (Souzaa et al., 2016) qui sont de 457.7 à 528.6 mg/Kg.

Les résultats obtenus sont élevés que ceux rapportées par (Habati, 2018) qui sont de 11.59 à 35.94 mg/kg, par contre ils sont faibles a ceux rapportées par (Ferhoum, 2010) qui sont de 559.15 à 993.84 mg/kg.

Le fer est un élément essentiel à tous les organismes vivants. Le fer participe au transport de l'oxygène et joue un rôle primordial dans la biodisponibilité de ce dernier. L'importance du rôle du fer sur la santé est reconnue depuis des millénaires (Behrouz, 1995). Les besoins en fer sont si importants qu'il est souvent classé parmi les macro - éléments, mais il a un rôle exclusivement oligodynamique. Le fer joue un rôle essentiel dans de nombreuses fonctions biologiques (Behrouz, 1995).

2.2. Le cuivre (Cu)

Le cuivre entre dans la composition de différents enzymes responsables de certains processus métaboliques dans la plante. Le cuivre favorise la synthèse des hydrates de carbone et des protéines. Il évite également une dégradation précoce de la chlorophylle : les plantes gardent plus longtemps un aspect vert et juvénile (Kali et Potasse, 2004).

2.2.1. Le miel

Les valeurs de la teneur en cuivre (Cu) des échantillons de miel sont représentées par la figure 66.

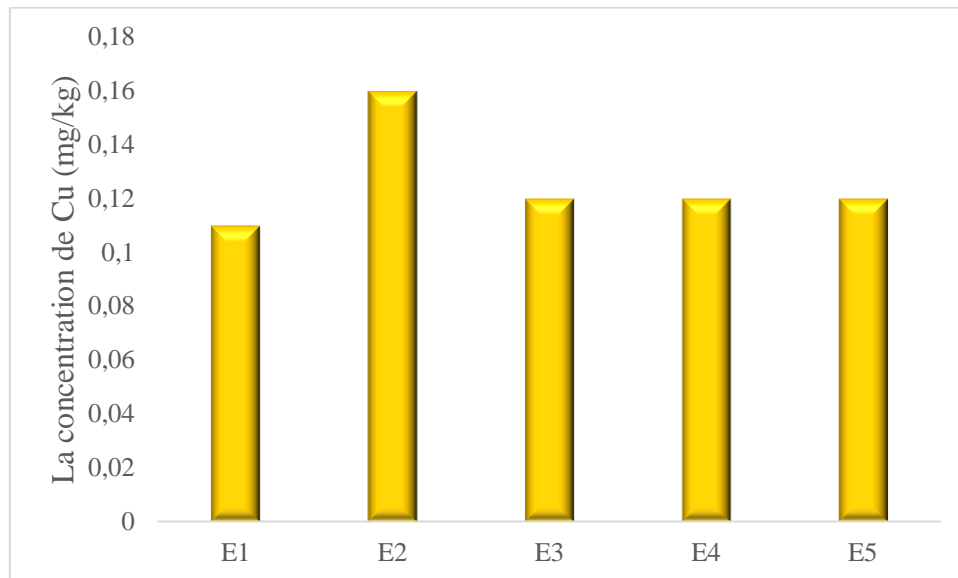


Figure 66 : La teneur en cuivre (Cu) pour les échantillons de miel.

Les résultats illustrés dans la figure 8.4 montrés que la teneur en cuivre variait entre 0.1113 ± 4.9 et 0.1633 ± 3.1 mg/kg avec une valeur moyenne de 0.1279 ± 2.93 mg/kg.

La valeur la plus faible a été enregistrée dans le miel de montagne (E1) de la région de Batna 0.1113 ± 4.9 mg/kg et la plus forte concentration a été établie à (0.1633 ± 3.1 mg/kg) pour le miel à dominance de Carottes sauvages (E2) de la région de Médéa.

Ces résultats sont similaires de ceux rapportés par (**Mbogning et al., 2011**) qui sont de 0.12 à 0.31 mg/kg.

Les résultats obtenus dans notre étude sont inférieurs de ces rapportés par (**Fernandez-Torres et al., 2005 ; Pisani et al., 2008 ; Saif-ur-Rehman et al., 2008 ; Liberato et al., 2013 ; El-Haskoury et al., 2018 ; Habati, 2018**) qui sont de 0.51 – 2.11 mg/kg ; 0.172 – 5.9 mg/kg ; 1.46 – 1.94 mg/kg ; 0.07 – 1.29 mg/kg ; 0.11 – 1.82 mg/kg et 0.69 – 1.98 mg/kg respectivement.

Le cuivre peut contaminer l'environnement par l'utilisation des pesticides contre les parasites qui endommagent les récoltes (**Yaiche Achour et Khalil, 2014**).

Selon (**Lambert, 2012**), les différences de concentrations en métaux dans les miels sont liées à la localisation géographique des ruchers.

2.2.2. La propolis

Les valeurs de la teneur en cuivre des échantillons de propolis sont représentées par la figure 67.

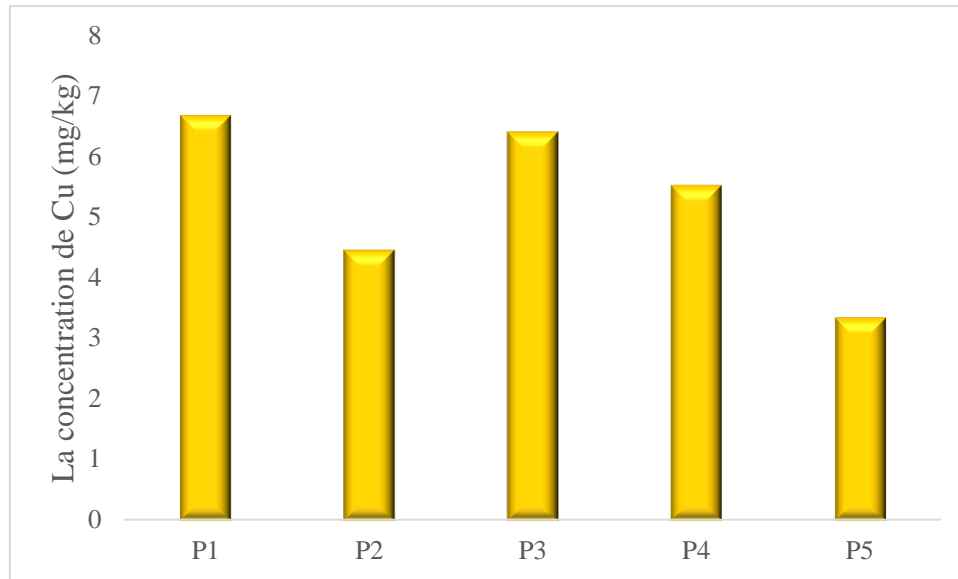


Figure 67 : La teneur en cuivre (Cu) pour les échantillons de propolis.

Les concentrations en cuivre rapportées dans les cinq échantillons de propolis étudiés sont comprises entre 3.35 ± 0.93 et 6.69 ± 3.07 mg/kg avec une valeur moyenne de 5.29 ± 1.88 mg/kg, la valeur la plus élevée en cuivre (Cu) est observé pour la propolis (P1) d'Alger avec une concentration de 6.69 ± 3.07 mg/Kg, tandis que la valeur la plus faible a été enregistrée dans la propolis (P5) de Batna avec une concentration de 3.35 ± 0.93 mg/kg.

Ces valeurs sont inférieures à ceux rapportées par **(Ferhoum, 2010)** ($7.75 - 12.97$ mg/kg) sur les propolis d'Algérie et **(Souza et al., 2016)** sur les propolis de Brésil ($2.7 - 12.3$ mg/kg), mais sont supérieures à celles rapportés par **(Habati, 2018)** sur les propolis d'Algérie ($1.12 - 4.25$ mg/Kg).

La nécessité du cuivre pour les vivants a été découverte assez récemment. Il a été reconnu comme un cofacteur essentiel de la synthèse d'un grand nombre de protéines impliquées dans les réactions d'oxydoréduction, liant ou activant de l'oxygène moléculaire. Il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'ascorbate oxydase et tyrosinase **(Favier, 1990)**.

Le cuivre est un composant indispensable de plusieurs métallo enzymes dont l'activité est essentiellement oxydasique. Il joue également un rôle dans la synthèse de l'hémoglobine **(Chappuis, 1991)**.

2.3. Le cobalt (Co)

La plupart des espèces végétales contiennent moins de 1 milligramme de Cobalt par kilogramme de matière sèche. Le cobalt est absorbé sous forme du cation (Co^{++}). Il constitue le noyau métallique de la vitamine B12 (cobalamine d'une couleur rouge), et aide à

régulations de la synthèse des alcaloïdes et de l'éthylène, synthèse de chlorophylle stimulée, etc. (Kabata-Pendias, 2011).

2.3.1. Le miel

Les résultats de la teneur en cobalt (Co) sont représentés dans la figure 68.

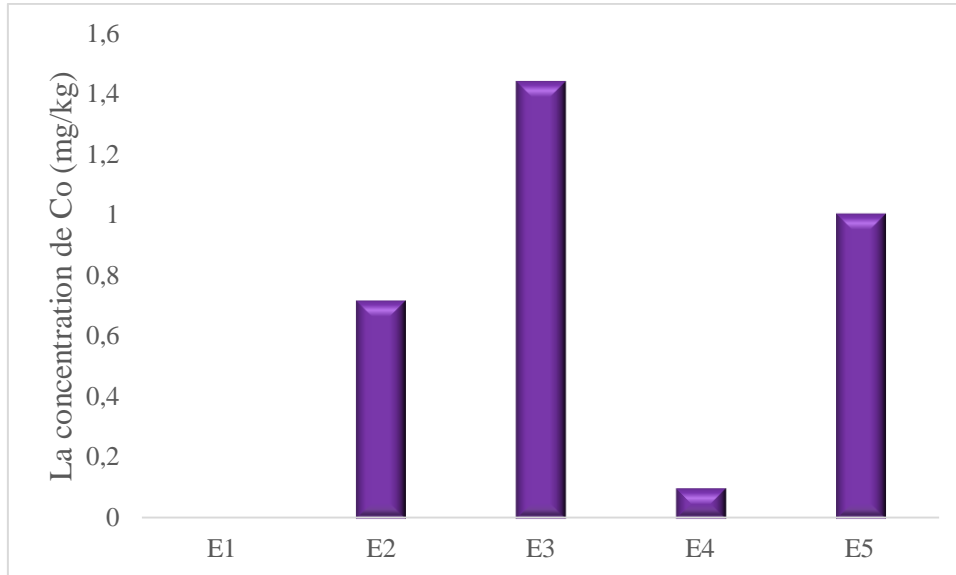


Figure 68 : La teneur en cobalt (Co) pour les échantillons de miel.

Les résultats illustrés dans la figure 8.4 ont montré que la teneur en cobalt variait entre 0.102 ± 5.9 et 1.44 ± 1.23 mg/Kg avec une moyenne de 0.81 ± 3.05 mg/Kg.

La valeur la plus faible a été enregistrée dans le miel Polyfloral (E4) de la région de Ain defla 0.102 ± 5.9 mg/kg et la plus forte concentration a été établie à (0.1633 ± 3.1) mg/kg pour le miel à dominance d'Aubépine (E3).

On observe que la teneur en cobalt n'est pas détectée pour le miel de montagne (E1) de la région de Batna.

Nos valeurs sont inférieures à ceux rapportées par (Fredes et Montenegro, 2006) (0.03 – 0.60 mg/kg) sur les miels de Chili, et (Habati, 2018) sur les miels d'Algérie (0.15 – 11.04 mg/Kg), mais sont supérieures à ceux rapportées par (Pisani et al., 2008) sur les miels d'Italie (0.00156 – 0.0566 mg/kg).

Les résultats obtenus sont similaires à celles données par (Mbogning et al., 2011) sur les miels de la Cameroun (0.84 – 1.12 mg/kg).

Les variabilités en teneurs des métaux étant essentiellement liées à l'origine florale du miel, à la période de prélèvement et à la distance des ruchers notamment par rapport aux zones urbanisées (Lambert, 2012).

2.3.2. La propolis

Les valeurs de la teneur en cobalt (Co) des échantillons de propolis sont représentées par la figure 69.

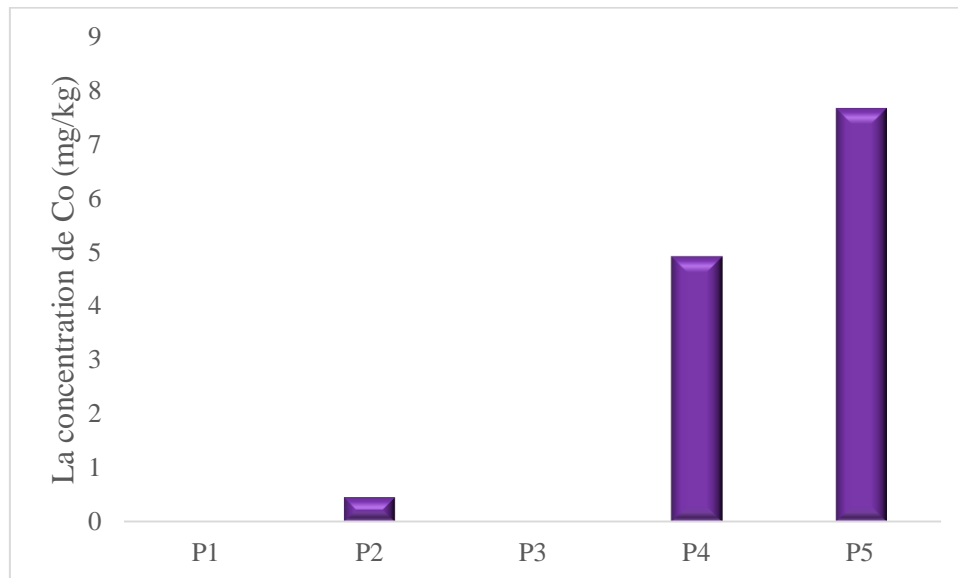


Figure 69 : La teneur en cobalt (Co) pour les échantillons de propolis.

Les concentrations en cobalt obtenues dans les échantillons de propolis sont comprises entre 0.46 ± 1.89 et 7.68 ± 3.1 mg/Kg, avec une moyenne de 4.35 ± 1.74 mg/Kg.

La valeur la plus faible a été enregistrée dans la propolis (P2) de la région de Blida 0.46 ± 1.89 mg/kg et la plus forte concentration a été établie à (7.68 ± 3.1 mg/kg) pour la propolis (P5) de la région de Batna.

On observe que la teneur en cobalt n'est pas détectée dans la propolis (P1) de la région d'Alger et la propolis (P3) de la région de Médéa.

Les résultats obtenus dans notre étude sont inférieurs de ces rapporté par (**Habati, 2018**) sur les propolis d'Algérie (0.085 – 10.9 mg/Kg).

Les niveaux de résidus trouvés dans les produits du rucher ne présentent en général pas de risques pour les consommateurs, mais altèrent l'image des produits du rucher comme produits naturels et sains. La conclusion de la synthèse est que les contaminants issus des pratiques apicoles sont actuellement plus importants pour la qualité des produits du rucher que ceux issus de l'environnement (**Bogdanov, 2006**).

Le cobalt est un composant essentiel de plusieurs enzymes et coenzymes, notamment des cobalamines et en particulier de la vitamine B12 (**Martens et al., 2002**). La vitamine B12 est présente chez de nombreux êtres vivants, elle est indispensable au développement de certaines bactéries et des animaux. Chez l'homme, par exemple, l'apport journalier d'environ 1 µg de vitamine B12 est nécessaire (**Martens et al., 2002**).

2.4. Le nickel (Ni)

Le nickel est présent à des concentrations très faibles dans les plantes. L'intervalle normal pour le nickel dans la plupart des tissus végétaux se situe entre 0,05 – 5 ppm (Slatni, 2014). Il est absorbé sous forme du cation (Ni^{++}). Le nickel absorbé par les racines est transféré vers les parties aériennes où il est stocké sous des formes non toxiques.

Puisqu'il n'est pas requis en grandes quantités (souvent en parties par milliard), on le retrouve en quantités suffisantes en tant que contaminant dans le sol, l'eau, l'engrais, etc.

2.4.1. Le miel

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 70.

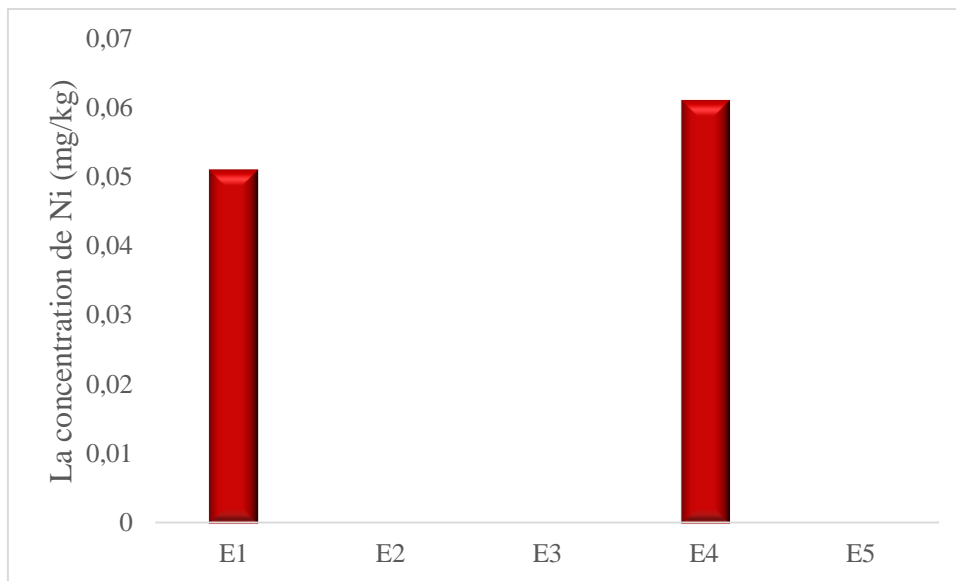


Figure 70 : La teneur en nickel (Ni) pour les échantillons de miel.

Les valeurs de la teneur en nickel des différents échantillons de miel sont comprises entre 0.05135 ± 4.8 pour le miel de montagne (E1) de la région de Batna et 0.06155 ± 1.2 mg/kg pour le miel polyfloral (E4) de la région de Ain defla et avec une valeur moyenne de 0.0564 ± 3 mg/kg.

La teneur en nickel n'est pas détectée pour trois échantillons des miels (E2, E3) de la région de Médéa et (E5) de la région d'Alger.

Aucune limite maximale n'est fixée pour le nickel dans les aliments. L'Union Européenne a cependant établi une DJA (Dose Journalière Admissible) à $2,8 \mu\text{g}/\text{kg}$ poids corporel, soit pour une personne de 70 kg, une dose maximale de 0,196 mg/jour. Cela signifie que tous nos échantillons de miel sont sains et propres à la consommation.

Les résultats obtenus concordent avec ceux rapportés par (Mbogning et al., 2011) sur les miels de la Cameroun ($0,03 - 0,06$ mg/kg).

Chapitre XI : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

Nos valeurs sont inférieures à ceux rapportées par (Fredes et Montenegro, 2006) (1.99 – 9.81 mg/kg) sur les miels de Chili, (Pisani et al., 2008) sur les miels d'Italie (0.07 – 2.7 mg/kg), (Yaiche Achour et Khalil, 2014) sur les miels d'Algérie (0.3 – 0.35 mg/Kg) et (Habati, 2018) sur les miels d'Algérie (0.01 – 0.86 mg/Kg).

Selon (Bogdanov, 2006), les concentrations en élément de nickel peuvent être accidentelle ou la plupart du temps naturel.

Les concentrations en métaux dans les miels sont généralement corrélées au degré de contamination de l'environnement par les métaux. Plusieurs auteurs montrés que la contamination des miels par certains métaux pouvait résulter du contact avec les containers lors de leur stockage ou de leur transport (Fredes et Montenegro, 2006 ; Sodré et al., 2007).

2.4.2. La propolis

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 71.

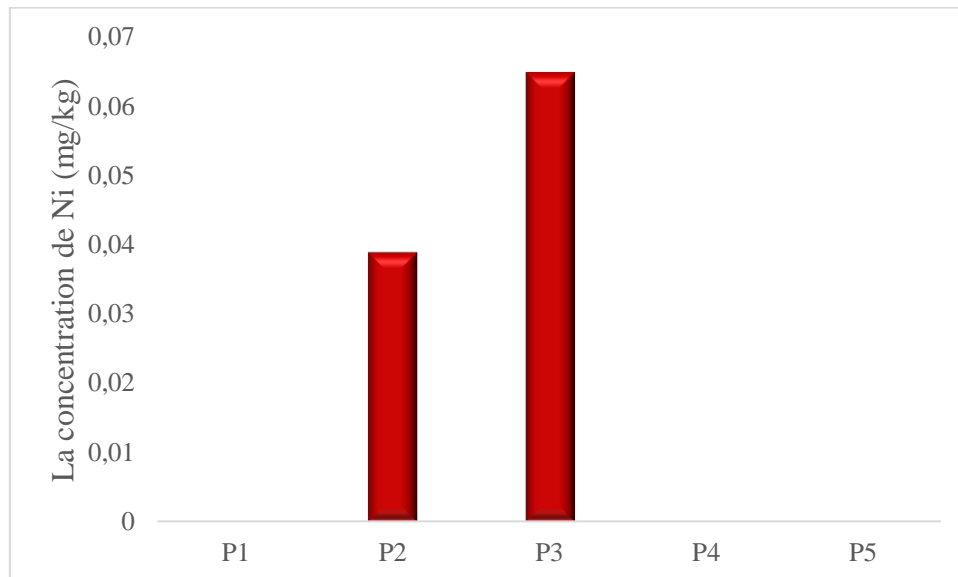


Figure 71 : La teneur en nickel (Ni) pour les échantillons de propolis.

Les résultats illustrés dans la figure 67 ont montré que la teneur en nickel variait entre 0.039 ± 0.62 et 0.065 ± 0.47 mg/Kg avec une moyenne de 0.052 ± 0.54 mg/Kg.

La valeur la plus faible a été enregistrée dans la propolis (P2) de la région de Blida 0.039 ± 0.62 mg/kg et la plus forte concentration a été établie à (0.065 ± 0.47 mg/kg) pour la propolis (P3) de la région de Médéa.

On observe que la teneur en nickel n'est pas détectée dans les échantillons de propolis (P1, P4 et P5) pour les régions d'Alger, de Skikda et de Batna respectivement.

Les résultats obtenus dans notre étude sont similaires de ces rapporté par (Habati, 2018) sur les propolis d'Algérie (0.0015 – 0.056 mg/kg).

Chapitre XI : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

L'effet de nickel se manifeste au niveau de la formation des métalloenzymes. Il peut agir comme cation métallique bioactivateur ou bioinhibiteur de certaines réactions métaboliques cellulaires (modifications des taux de chlorophylle, des protéines et des glucides) (**Behrouz, 1995**).

On a constaté des effets de nickel sur les systèmes de transport cellulaire, par exemple : inhibition des canaux de Ca^{2+} , la stimulation de la respiration des mitochondries. La liaison de nickel avec l'ADN peut aussi empêcher sa réplication (**Behrouz, 1995**).

2.5. Le cadmium (Cd) et le plomb (Pb)

Les résultats obtenus ont montré que les échantillons de miel et de propolis étaient exempts de cadmium et de plomb.

Selon la Norme Codex révisée pour le miel (**Codex Alimentarius, 2001**) : "Le miel doit être exempt de métaux lourds en quantités pouvant présenter un risque pour la santé humaine".

Il n'existe pas de valeurs limites maximales de résidus spécifiques pour les miels, mais des seuils de (0,1 mg/kg) pour le cadmium et de (1 mg/kg) pour le plomb ont été suggérés pour l'Union européenne (**Bogdanov, 2006**).

La principale source de contamination du miel par le plomb est le matériel qui contient ce métal. Le miel est un produit acide qui peut réagir au contact de surfaces contenant du plomb. En conséquence, le plomb peut être absorbé par le miel. Les résidus de plomb dans la propolis sont souvent trop élevés et il faut veiller à les récolter dans des zones éloignées d'au moins 3 km des centres urbains, autoroutes, zones industrielles, décharges ou incinérateurs de déchets.

La pollution du miel et de la propolis par le cadmium peut provenir de différentes sources telles que les engrais, la combustion des produits pétroliers et les usines sidérurgiques et métallurgiques.

Les symptômes les plus importants de l'intoxication au plomb et au cadmium : troubles digestifs (coliques), sanguins (anémie, perturbation de la synthèse d'hémoglobine), nerveux (paralysie des extenseurs de la main, encéphalopathie), troubles rénaux (néphrites), des troubles respiratoires, atteinte hépato digestive avec vomissement, douleurs abdominales et diarrhées (**Kebir, 2012 ; Adriano, 2001**).

3. Conclusion

Les résultats de cette étude indiquent que les échantillons de miels et propolis prélevés dans différentes régions du nord d'Algérie, étaient tous de bonne qualité chimique, répondant

Chapitre XI : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

aux normes imposées. Le potassium est le sel organique le plus concentré dans tous les échantillons de miel et de propolis en quantités allant de 97.94 ± 3.51 à 374.65 ± 6.31 mg/kg pour le miel et de 3584.89 ± 1.72 à 5509.86 ± 1.43 mg/kg pour les échantillons de propolis.

Le sodium vient directement après le potassium en termes de concentration avec des valeurs allant de 18.81 ± 3.51 à 129.03 ± 2.18 mg/kg pour le miel et de 1150.53 ± 1.05 à 2602.15 ± 1.39 mg/kg pour les échantillons de propolis.

Le fer qu'est un microélément est présent dans tous les échantillons de miel et de propolis en quantité modérée à savoir entre 0.09075 ± 0.84 et 0.2051 ± 1.35 mg/kg pour le miel et de 493.25 ± 2.44 à 573.43 ± 1.96 mg/kg pour les échantillons de propolis.

Les concentrations du cuivre dans le miel et la propolis sont respectivement de 0.11 ± 4.9 à 0.16 ± 3.1 mg/kg et de 3.35 ± 0.93 à 6.69 ± 3.07 mg/kg.

Les deux autres éléments toxiques étudiés sont le cadmium et le nickel, et ces éléments n'existent que dans certains échantillons, que ce soit du miel ou de la propolis à faibles concentrations.

Ces valeurs sont au-dessous de la limite maximale résiduelle. Ce qui nous permet de dire que les produits de la ruche étudiés sont de bonne qualité et propres à la consommation.

Enfin, il faudrait savoir que la pollution de miel et de la propolis par les métaux lourds est à l'origine de plusieurs sources à savoir industrielle, agricole, urbaine, etc....

Chapitre XI : Détermination de la teneur en éléments minéraux et métaux lourds du miel et propolis

Tableau 13 : Résultats de la teneur en minéraux et métaux lourds des échantillons de miel et de propolis.

Code d'éch	La teneur en minéraux et métaux lourds (mg/kg)					
	K	Na	Fe	Cu	Co	Ni
E1	97.94±3.51	18.81±3.51	0.09±0.84	0.11±4.9	ND	0.051±4.8
E2	252.52±2.19	129.03±2.18	0.2±1.35	0.16±3.1	0.72±3.01	ND
E3	353.15±3.28	126.34±3.28	0.18±0.17	0.12±2.32	1.44±1.23	ND
E4	374.65±6.31	82.43±6.31	0.09±0.84	0.12±2.01	0.102±5.9	0.061± 1.2
E5	279.86±3.94	74.37 ±3.94	0.16±0.68	0.12±2.32	1.005±2.08	ND
P1	5509.86±1.43	2279.56±2.65	538.21±0.13	6.69±3.07	ND	ND
P2	4591.13±0.71	2602.15±1.39	549.81±3.52	4.47±1.61	0.46±1.89	0.039±0.62
P3	4438.01±2.25	2387.09±0.87	573.43±1.96	6.41±2.55	ND	0.065±0.47
P4	3606.77±3.39	2010.75±4.19	493.25±2.44	5.53±1.26	4.93±1.05	ND
P5	3584.89±1.72	1150.53±1.05	517.68±0.17	3.35±0.93	7.68±2.3	ND

ND : non détecté.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'Algérie est l'un des plus importants pays africains produisant du miel de part son couvert végétal et son climat méditerranéen. La variété du couvert végétal varie en fonction des types de miel et du reste des produits de la ruche.

Nos recherches portent sur l'étude et l'évaluation de deux produits de l'abeille : miel et propolis collectés dans la région du nord de l'Algérie.

Les paramètres physicochimiques étudiés montrent que tous les échantillons de miel étaient conformes aux normes internationales établies par la Commission du Codex Alimentarius et que tous les échantillons de propolis sont de haute qualité. Les paramètres étudiés diffèrent d'un miel à un autre et relèvent que tous les échantillons de miels analysés sont d'origine nectar.

La qualité des échantillons du miel et de la propolis est affectée par différents facteurs : L'origine botanique et géographique, les conditions climatiques de récolte, les conditions et les méthodes d'extraction, les conditions de stockage et de transport, la nourriture de l'abeille et la richesse botanique de la région.

Les valeurs obtenues des teneurs en protéines des différents types de miel et de propolis varient de 3.75 ± 2.26 à 10.81 ± 0.50 mg/g et 27.05 ± 0.11 à 254.7 ± 0.03 mg/g respectivement. Pour les échantillons de miel, la teneur en protéines la plus élevée est celle du miel d'Aubépine (E3), tandis que la propolis de Médéa (P3) représente la valeur la plus élevée dans tous les échantillons.

Concernant les antioxydants, les valeurs obtenues sont variables d'un échantillon à un autre. Les teneurs en composés phénoliques totaux sont comprises entre 71.60 ± 1.41 et 134.97 ± 0.80 mg EAG/g pour les échantillons de miel et de 74.76 ± 1.39 à 132.98 ± 1.85 EAG/g pour les échantillons de propolis. Les taux en flavonoïdes oscillent de 15.96 ± 1.25 à 72.53 ± 0.69 mg ER/g pour les échantillons de miel et de 11.01 ± 0.26 à 26.91 ± 0.14 mg ER/g pour les échantillons de propolis.

L'efficacité des antioxydants a été évaluée par quatre méthodes de test spectrales (DPPH, ABTS, FRAP et PPM), qui ont révélé que tous nos extraits de miel et de propolis possèdent une activité antioxydante qui varie d'un extrait à un autre.

L'activité antioxydante varie en fonction de la composition en composés phénoliques des variétés étudiées. L'analyse statistique a révélé que la propolis (P3) de Médéa et le miel d'Aubépine (E3) ont manifesté les teneurs les plus élevées en polyphénols totaux et les meilleures activités antioxydantes par le pouvoir réducteur (FRAP et PPM) et l'activités antiradicalaire contre l'ABTS et le DPPH. Ceci prouve que les composés phénoliques sont les substances les plus responsables de l'activité antioxydante.

Les résultats de la Teneur en éléments minéraux et métaux lourds indiquent que les échantillons de miels et propolis prélevés dans différentes régions du nord d'Algérie, étaient tous de bonne qualité chimique et répondaient aux normes imposées.

Les éléments toxiques décelés dans les échantillons étudiés, ne présentent aucun risque du fait qu'ils sont au-dessous de la limite maximale résiduelle. Ce qui nous permet de dire que les produits de la ruche étudiés sont de bonne qualité et propres à la consommation.

Nous pouvons confirmer au final que les produits apicoles algériens (miel et propolis) sont l'un des produits les plus riches en substances actives, qu'ils possèdent un pouvoir antioxydant parfois jugé supérieur aux antioxydants usuels et qu'ils répondent aux normes de qualité internationales pour les propriétés physicochimiques.

PERSPECTIVES

Au cours des dernières années, les apiculteurs se sont davantage intéressés à la qualité de leurs produits et ont commencé à utiliser les technologies modernes pour obtenir des produits apicoles conformes aux normes internationales.

En perspective, il convient de poursuivre ces recherches par :

- Analyse des plantes mellifères et pollinifères disponible pour l'abeille en tant que source de nourriture dans chacune des régions du pays ;
- Effectuer d'autres tests pour détecter les différents contaminants susceptibles d'être exposés au miel et à la propolis ;
- Effectuer une étude détaillée de la composition chimique du miel et de la propolis en utilisant différentes méthodes d'analyse (HPLC, LC-MS) ;
- Établir une carte de répartition des zones mellifères
- Mettre en place un système de référence national pour surveiller la production de miel et le contrôle de la fraude ;
- L'étude d'un nombre suffisant d'échantillons de miel et de propolis pour obtenir des résultats pouvant contribuer à l'établissement de normes propres à notre pays.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUE

- Abdel-Hameed, E.S. (2009).** Total phenolic contents and free radical scavenging activity of certain Egyptian Ficus species leaf samples. *Food Chemistry*, 114, 1271-1277.
- Acquarone, C., Buera, P., Elizalde, B. (2006).** Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys Original. *Food Chemistry*, 101(2), 695-703.
- Adam, G. (2011).** Botanique apicole, production de nectar et de pollen. COURS école d'apiculture Ruchers du Sud-Luxembourg, 11 p. En ligne : <http://ekldata.com/ViQw1ofEIiaHI2KAwpYl47zYG08.pdf> Cnsulté le 28/03/2014.
- Adebiyi, F.M., Akpan, I., Obiajunwa, E.I. and Olaniyi, H.B. (2004).** Chemical / physical characterization of Nigerian honey. *Pakistan Journal Nutrition*, 3 (5), 278-291.
- Adriano, D.C. (2001).** Trace elements in terrestrial environment biochemistry, bio availability and risks of metals .2. New York, Springer Verlag.
- Ahn, M.R., Kumazawa, S., Usui, Y., Nakamura, J., Matsuka, M., Zhu, F., Nakayama, T. (2007).** Antioxidant activity and constituents of propolis collected in various areas of China. *Food Chemistry*, 101, 1383-1392.
- Ajlouni, S., Sujirapinyokul, P. (2010).** Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian honey. *Food Chem*, 119, 1000-1005.
- Akroum, S. (2011).** Etude Analytique et Biologique des Flavonoïdes Naturels., Thèse de doctorat en physio-toxicologie, P : 56-86.
- Al, M.L., Daniel, D., Moise, A., Bobis, O., Laslo, L. et Bogdanov, S. (2009).** Physico-chemical and bioactive properties of different floral origin honeys from Romania. *Food Chemistry*, 112, 863-867.
- Aljadi, A.M., Kamaruddin, M.Y. (2004).** Evaluation of the phenolic contents and antioxidant capacities of two Malaysian floral honeys. *Food Chemistry*, 85, 513-518.
- Al-Mamary, M., Al-Meer, A., Al-Habori, M. (2002).** Antioxidant activities and total phenolics of different types of honeys. *Nutrition Research.*, 22, 1041-1047.
- Alqarni, A.S., Owayss, A.A., Mahmoud, A.A., Hannan, M.A. (2014).** Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(5), 618-625.

Alqarni, A.S., Owayss, A.A., Mohamed, A.A. (2012). Physicochemical characteristics, total phenols and pigments of national and international honeys in Saudi Arabia. Arab. J. Chem. (In press).

Alvarez, L.M. (2010). Honey Proteins and their Interaction with Polyphenols. Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, Univ. Brock, 93 p.

Alvarez-Suarez, J.M., Tulipani, S., Romandini, S., Vidaland, A. and Battino, M. (2010). Antioxidant characterization of native monofloral Cuban honeys. Journal of agricultural and food chemistry, 58 (17), 9817-9824.

Alzahrani, H.A., Boukraâ, L., Bellik, Y., Abdellah, F., Bakhotmah, B.A., Kolayli, S., Sahin, H. (2012). Evaluation of the Antioxidant Activity of Three Varieties of Honey from Different Botanical and Geographical Origins. Global Journal of Health Science, 4(6), 191-196.

Amarowicz, R., Pegg, R.B., Rahimi-Moghaddam, P., Barl, B., & Weil, J. A. (2004). Free radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies. Food Chemistry, 84, 551-562.

Amellal, H. (2008). Aptitudes technologiques de quelques variétés communes de dattes : formulation d'un yaourt naturellement, sucré et aromatisé. Thèse de doctorat en Technologie Alimentaire. Université M'hamed Bouguera. Boumerdes, 127p.

Amigou, M. (2016). Les résidus de médicaments vétérinaires et de pesticides dans les produits apicoles alimentaires (miel, pollen, gelée royale et propolis). Thèse de Doctorat Vétérinaire, Faculté de médecine de Créteil, Ecole nationale vétérinaire d'Alfort, pp. 139, 27-41.

Amin, W.A., Safwat, M., EI-Iraki, S.M. (1999). Quality criteria of treacle (black honey). Food Chemistry, 67, 17-20.

Amiot, M. J., Auber S, Gonnet M et Tacchini M. (1989). Les composés phénoliques des miels : étude préliminaire sur l'identification et la quantification par familles. Apidologie. 20(2), 115– 125.

Amri, A. (2016). Contribution à l'étude approfondie de Quelques miels produits en Algérie : Aspect physico-chimique et botanique. Thèse de doctorat en Biochimie, P : 40-65.

Anchling, F. (2001). L'abeille de la France. Revue autorisée par Apicervices françaises.

Andelkovi, B., Vujisi, L., ckovi, I. V., Tesevi, V., Vajs, V., devac, D.G. (2016). Metabolomics study of Populus type propolis. *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, S0731-7085, 30493-9.

Apimondia. standing commission of apitherapy (2001). *Traité d'Apithérapie, La médecine par les abeilles [cédérom] v.1.01 PC-Mac* Produit par Api-Ar International SA R Brussels. 2001 ISBN : 2- 9600270-0-0.

Araujo, K.S., Santos-Jr, J.F., Otake-Sato, M., Finco, F.D., Soares, I.M., Barbosa, R.D., Alvim, T.D., Ascencio, S.D., Mariano, S.M. (2016). Physicochemical properties and antioxidant capacity of propolis stingless bees (Meliponinae) and Apis from two so regions of Tocantins, Brazil. *Acta Amaz.* ;46(1) :61-8. doi :10.1590/1809- 4392201501045.

Armin. S., 2010, guide de l'abeille, Die Honigbiene, 98p.

Arvouet-Grand, A., Vennat, B., Pourrat, A., Legret, P. (1994). Standardisation d'un extrait de propolis et identification des principaux constituants. *Journal De Pharmacie De Belgique*, 49, 462-468.

Association of official Analytical Chemists, Inc.: (AOAC) Official Methods of Analysis, 15th edition, AOAC: Arlington, Washington, DC, USA. (1990).

Atrouse, O.M., Oran, S.A., Al-Abbadi, S.Y. (2004). Chemical analysis and identification of pollen grains from different Jordanian honey samples. *Journal of Food Science and Technology*, 39, 413-417.

Awika, J.M., Rooney, L.W., (2004). Sorghum phytochemicals and their potential impact on human health, *Photochemistry*. 65, 1199-1221.

Azeredo, L. da C., Azeredo, M.A.A., de Souza, S.R. and dutra, V. M.L. (2003). Protein contents and physicochemical properties in honey samples of Apis melifera of different floral origins. *Food Chemistry*, 80, 246-254.

Babarinde, G.O., Babarinde, S.A., Adegbola, D.O., Ajayeoba, S.I. (2011). Effects of harvesting methods on physicochemical and microbial qualities of honey. *Journal of food science and technology*, 48(5), 628-634.

Badren, M. A. (2016). La situation de l'apiculture en Algérie et les perspectives de développement. 26p.

Bakchiche, B., Habati, M., Benmebarek, A., Gherib, A. (2017). Total Phenolic, Flavonoid Contents and Antioxidant Activities of Honey and Propolis Collected from the Region of Laghouat (South of Algeria). *World News of Natural Sciences*, 11, 91-97.

Balayiannis, G. and Balayiannis, P. (2008). Bee honey as an environmental bioindicator of pesticides' occurrence in six agricultural areas of Greece. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55(3), 462–470.

Bandyopadhyay, M., Chakraborty, R. and Raychaudhuri, U. (2008). Effect of beet and honey on quality improvement and carotene retention in a carrot fortified milk product. *Innovative Food Science and Emerging technologies*, 9, 9-17.

Bankova, V.S., de Castro, S.L., Marcucci, M.C. (2000). Propolis: Recent advances in chemistry and plant origin. *Apidologie*, 31, 3–15.

Banskota, A.H., Tezuka, Y., Kadoka, S.H. (2001). Recent progress in pharmacological research of propolis. *Phytother. Res*, 15, 561-571.

Bargańska, Z., Ślebioda, M. and Namieśnik, J. (2016). Honey bees and their products: Bioindicators of environmental contamination, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(3), 235-248.

Baroni, M.V., Arrua, C., Nores, M.L., Faye, P., Diaz, M.D.P., et al, (2009). Composition of honey from Córdoba (Argentina): Assessment of North/South provenance by chemometrics. *Food Chem*, 114, 727-733.

Bath, P.K. et Singh, N. (1999). A comparison between *Helianthus annuus* and *Eucalyptus lanceolatus* honey. *Food Chem*, 67, 389-397.

Bedascarrasbure, E., Maldonado, L., and Alvarez, A., (2001). Physical and chemical characterization of argentine propolis. National Institute of Agricultural Technology INTA E.E.A. Famaillá PROAPI.

Beddou, F. (2015). Etude phytochimique et activités biologiques de deux plantes médicinales sahariennes *Rumex vesicarius* L. et *Anvillea radiata* Coss. & Dur. Thèse de doctorat en Biologie Cellulaire et Biochimie, P : 57-60.

Behrouz, E.M. (1995). Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes. Thèse de doctorat en Biologie des Organismes.

- Belaid, M. (1999).** Etude physico-chimique et palynologique de quelques miels du centre d'Algérie : Etablissement des normes d'identification. Mémoire magister en agronomie, P : 15-23.
- Belay, A., Solomon, W.K., Bultossa, G., Adgaba, N. et Melaku, S. (2013).** Physicochemical properties of the Hareenna forest honey, Bale, Ethiopia. Food Chem.141, 3386– 3392.
- Belfar, M.L., Lanez, T., Rebiai, A., Ghiaba, Z. (2015).** Evaluation of Antioxidant Capacity of Propolis Collected in Various Areas of Algeria Using Electrochemical Techniques. International Journal of Electrochemical Science., 10, 9641-9651.
- Belhaj, O., Oumato, J., Zrira, S. (2015).** Étude physico-chimique de quelques types de miels marocains. Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires., 3 (3),71-75.
- Belyagoubi, N. (2012).** Activité antioxydante des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l'Ouest et du Sud-Ouest Algérien. Thèse de Doctorat de Biologie en Substances Naturelles, Activités biologiques et Synthèse. Université Aboubakr Belkaïd Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, des Sciences de la Terre et de l'Univers, Tlemcen, pp. 34-35.
- Benhanifia, M., Mohamed, W., Bellik, Y., Hama, B. (2013).** Antimicrobial and antioxidant activities of different propolis samples from north-western Algeria. International Journal of Food Science & Technology, 48, 1–7. doi :10.1111/ijfs.12244.
- Bensadoun, A. and Weinstein, D. (1976).** Assay of proteins in the presence of interfering materials. Analyt. Biochem, 70, 241-250.
- Beretta, G., Granat, P., Ferrero M., Orioli, M., Facino, R.M. (2005).** Standardization of antioxidant properties of honey by a combination of spectrophotometric/ fluorimetric assays and chemometrics. Analytica chimica, 533, 185-191.
- Bertoncelj, J., Dobersek, U., Jamnik, M., Golob, T. (2007).** Evaluation of the phenolic content, antioxidant activity and color of Slovenian honey. Food Chemistry, 105, 822-828.
- Bettar, I.M., Gonzalez-Miret, L., Hernanz, D., Marcon, A., Francisco, J.H. et Terrab, A. (2015).** Characterization of Moroccan Spurge (Euphorbia) honeys by their physicochemical characteristics, mineral contents and colour. Arabian Journal of Chemistry, 01.003.
- Biri, M. (2003).** Le grand livre des abeilles. Cours d'apiculture moderne. Ed vecchi S. 10e éd.

Blasa, M., Candiracci, M., Accorsi, A., Piacentini, M.P., Albertini, M.C., Piatti, E. (2006). Raw Millefiori honey is packed full of antioxidants. *Food Chemistry*, 97, 217–222.

Bogdanov, S. (1999). Stockage, Cristallisation et liquéfaction du miel. Centre Suisse de Recherche Apicole : 1-5.

Bogdanov, S., Bankova, V. (2011). The propolis book, chapter 1. Retrieved 7 November, 2012 from <http://www.bee-hexagon.net/en/propolis.htm>.

Bogdanov, S., Bieiu, K., Figar, M., Figueiredo, V., Iff, D., Konzig, A., Storckli, B.K. (1995). Miel : definition et directives pour l'analyse et l'appréciation centre Suisse de recherches apicoles. Liebefeld .CH- 3003 Berne.

Bogdanov, S., Bieri, K., Kilchmann, V. and Gallmann, P. (2005). Miels monofloraux Suisses. ALP Forum, 23, 1-55.

Bogdanov, S., Imdrof, A., Charrière J-D., Fluri P et Kilchenmann V. (2003). Qualité des produits apicoles et sources de contamination. Centre Suisse de recherché apicoles. Station fédérale de rechercher laitières, lie befeld, CH-3003 Berne.traduction Evelyne Fasnacht (Partie 1) et Michel dubois (Partie 2). p 1-18.

Bogdanov, S., Martin, P., Lüllmann, C. (1997). Harmonised methods of the European Honey Commission., *Apidologie.*, extra issue, 1–59.

Bogdanov, S., Ruoff, K., & Oddo, L. P. (2004). Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys, a review. *Apidologie*, 35(Suppl. 1), S4-S17.

Bogdanov, S.: (2017)., Propolis: Composition, Health, Medicine: A Review. *Bee Product Science.*, www.bee-hexagon.net.

Bonté, F. and Desmoulière, A. (2013). Le miel : origine et composition. *Actualités Pharmaceutiques*, 52, 18-21.

Bonvehí, J.S. and Bermejo, F.J.O. (2013), Element content of propolis collected from different areas of South Spain, *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 6035-6047.

Bougandoura, N., Bendimerad, N. (2012). Evaluation de l'activité antioxydante des extraits aqueux et méthanolique de *Satureja calamintha ssp.Nepeta (L.) Briq.* *Nature & Technology Journal.*, 14-19.

Boussahel, S. (2011). Étude biochimique et histologique de l'effet de quelques extraits des plantes toxiques dans la région de Sétif. Mémoire de Magistère de Biologie et Physiologie végétale en Valorisation des ressources végétales. Université Ferhat Abbes Faculté des sciences, Sétif, pp.15-16.

Boussaid, A., Chouaibi, M., Rezig, L., Hellal, R., Donsi', F., Ferrari, F., Hamdi, S. (2014). Physicochemical and bioactive properties of six honey samples from various floral origins from Tunisia. *Arabian Journal of Chemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.08.011>.

Bouyahya, A., Abrini, J., Et-Touys, A., Lagrouh, F., Dakka, N., Bakri, Y. (2017). Analyse phytochimique et évaluation de l'activité antioxydante des échantillons du miel marocain. *Phytothérapie*, 1-5. DOI 10.1007/s10298-017-1122-3.

Bozin, B., Mimica-Duric, N., Samojlik, I., Goran, A., Igic, R. (2008). Phenolics as antioxydants in garlic (*Allium sativum* L. Alliaceae), *Food Chemistry*, 111, 925-929.

Bradbear, N. (2010). Le rôle des abeilles dans le développement rural. Manuel sur la récolte, la transformation et la commercialisation des produits et services dérivés des abeilles. Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. Rome, 2010. 238 p.

Bradbear, N. (2010). Le rôle des abeilles dans le développement rural, manuel sur la récolte, la transformation et la commercialisation des produits et service dérivés des abeilles. Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. 238p.

Bradbear, N. (2010). Le rôle des abeilles dans le développement rural. Manuel sur la récolte, la transformation et la commercialisation des produits et services dérivés des abeilles. Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. Rome, 2010. 238 p.

Bruneau, E. (2004). Les produits de la ruche. Ed: RUSTICA. 354-384.

Bueno-Costa, F.M., Zambiasi, R.C., Bohmer, B.W., Chaves, F. C., Silva, W.P. da Zanusso, J.T., & Dutra, I. (2016). Antibacterial and antioxidant activity of honeys from the state of Rio Grande do Sul, Brazil. *LWT - Food Science and Technology*, 65, 333-340. doi:10.1016/j.lwt.2015.08.018.

Buratti, S., Benedetti, S., & Cosio, M. S. (2007). Evaluation of the antioxidant power of honey, propolis and royal jelly by amperometric flow injection analysis. *Talanta*, 71, 1387-1392.

Burdock, G. (1998). Review of the biological properties and toxicity of bee.

Byrne, D. (2000). EC Commission Decision (draft) Amending Annex II to Council directive. 118 EEC.

Čanadanović-Brunet, J., Četković, G., Šaponjac, V. T., Stajčić, S., Vulić, J., Djilas, S., & Popović, B. (2014). Evaluation of phenolic content, antioxidant activity and sensory characteristics of Serbian honey-based product. *Industrial Crops and Products*, p: 62, 1-7.

Carvalho. I. C. A. L., Sodr . G. S., Fonseca. A. A.O., Alves. R. M.O., Souza. B. A., Clarton. L. (2009). Physicochemical characteristics and sensory profile of honey samples from stingless bees (Apidae: Meliponiane) submitted to a dehumidification process. *Anais de academia Brasileira de Ciências*, v.81, n.1, p.143-149.

Casenave, P. (2005). Intérêt de l'administration orale de potassium pour le traitement de l'hypokali mie chez les bovins. Thèse d'exercice, Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse – ENVT.

Castaldo, F., Capasso, F. (2002). Propolis, an old remedy used in modern medicine. *Fitoterapia*, 73, S1-S6.

Cavia, M.M., Fernandez-Muino, M.A., Alonso-Torre, S.R., Huidobro, J.F. et Sancho, M.T. (2007). Evolution of acidity of honeys from continental climates: Influence of induced granulation. *Food Chemistry*, 100, 1728–1733.

Chaillou, L., Monica, A., Nazareno. (2009). Bioactivity of propolis from Santiago del Estero, Argentina, related to their chemical composition., *LWT - Food Science and Technology.*, 42, 1422-1427.

Chakir, A., Romane, A., Marcazzan, G.L., Ferrazzi P. (2016). Physicochemical properties of some honeys produced from different plants in Morocco. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), S946-S954.

Chappuis, P. (1991). Les oligoéléments en médecine et biologie. Lavoisier Tee & Doc Palis.

Chefrour, A. (2008). Miels Algériens : Caractérisation physico-chimique et melissopalynologique (Cas des miels de l'Est de l'Algérie). Thèse de doctorat d'état  s sciences, Université d'Annaba.

Chibane, Y. et Djillali, S. (2007). Contrôle de qualité de quelques miels d'origine diverse et étude de leurs effets sur quelques micro-organismes. Mémoire Ingénieur USTHB Alger. 85p.

Chiffolleau, J.F. (2004). La contamination métallique. Ifremer.39.

Chouia, A. (2014). Analyses polliniques et caractérisations des composés phénoliques du miel naturel de la région d'Ain zaâtout. Mémoire de Magistère de Biologie en Biochimie Appliquée. Université Mohamed Khider, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Biskra, pp.6-7.

Chua, L.S., Rahaman, N.L.A., Adnan, N.A., & Eddie Tan, T.T. (2013). Antioxidant Activity of Three Honey Samples in relation with Their Biochemical Components. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2013, 1–8. doi:10.1155/2013/313798.

Chudzinska, M., Baralkiewicz, D. (2010). Estimation of honey authenticity by multielements characteristics using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) combined with chemometrics. Food and Chemical Toxicology, 48, 284-290.

Chung, C.C., Yang, M.H & Chern, J.C. (2002). Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. Journal of Food and Drug Analysis: 178-182.

Cimpoi, C., Hosu, A., Miclaus, V. & Anitta, P. (2013). Determination of the floral origin of some Romanian honeys on the basis of physical and biochemical properties. Spectrochimica Acta, 149-154.

Clément, H. (2006). Le Traité Rustica de l'Apiculture. Editions Rustica/FLER, Paris, 528 p.

Codex Alimentarius (2001). (Commission Standards, Codex Standards for Honey, (1981/ revised 1987/revised 2001), FAO-Rome, 1–7.

Commission Européenne (2002). Directive 2001/110/EC du 20 décembre 2001 relative au miel.

Connell, O.F., O., Ryan, L. et Brien, N.M.O. (2007). Xanthophyll carotenoids are more bioaccessible from fruits than dark green vegetables. Nutr Res. 27, 258-264.

Conti, M.E., Finoia, M.G., Fontana, L., Mele, G., Botrè, F. and Iavicoli, I. (2014), Characterization of Argentine honeys on the basis of their mineral content and some typical quality parameters, Chemistry Central Journal, 8, 44.

Cousin, L. (2014). L'abeille et le conseil à l'officine. Thèse pour le diplôme d'état de docteur en Pharmacie.

Crane, E. (1997). The past and present importance of bee products to man. In *Bee Products: Properties Applications, and Apitherapy*. Mizrahi A, Lensky Y (Eds.). Plenum Press, New York, NY, USA.

Da Silva, P.M., Gauche, C., Gonzaga, L.V., Costa, A.C.O., and Fett, R. (2016). Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry* 196, 309–323.

Dailly, H. (2008). Le réfractomètre, un outil essentiel. Les paramètres physico-chimiques du miel. Laboratoire du CARI - Ed : Abeilles & Cie 1-2008 • n°122 pp : 32.

De Rodriguez, G.P., De Ferrer, B.S., Ferrer and Rodriguez, B. (2004). Characterization of honey produced in Venezuela. *Food Chemistry*, 84: 599-502.

Debab, M. Toumi-Benali, F, Dif, M.M. (2016). Antioxidant Activity of Propolis of West Algeria. *Phytothérapie*. DOI10.1007/s10298-016-1085-9.

Debuyser, D. (1984). La propolis. Thèse de doctorat en pharmacie., P : 162-169.

Dejian, H, Boxin, O, Ronald, LP. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 1841- 1856.

Di Benedetto, M. (1997). Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, Technique spectrométrique. Dossier. SAM, pp4-9.

Djeridane, A., Yousfi, M., Nadjemi, B., Boutassouna, D., Stocker, P. et Vidal, N. (2006). Antioxidant activity of some Algerian medicinal plants extracts containing phenolic compounds. *Food Chemistry*. 97, 654-660.

Dogan, M., Silicib, S., Saraymen, R., Ilhan, I.O. (2006). Element content of propolis from different regions of turkey., *Acta Alimentaria.*, 35(1), 127-130.

Domerego, R. (2002). Santé, bien-être, apithérapie. In *Le traité rustica de l'apiculture*. Paris, Rustica, p. 390-416.

Donadieu, Y. (1978). Les Produits De La Ruche. Thérapeutiques naturelles. Ed. Maloine.

Donadieu, Y. (2003). Qu'est que le miel. Chapitre E. Faculté de médecine de paris. 07 p.

Donadieu, Y. (2008). La propolis. Paris: Dangles.

Donadieu, Y. : (1981). la propolis : thérapeutique naturelles. 2^{ème} Ed Maloine S.A .Paris.

Doukani, K., Tabak, S., Derriche, A. and Hacini, Z. (2014). Etude physicochimique et phytochimique de quelques types de miels Algériens. *Revue Ecologie-Environnement*. 10, 37-49.

Downey, G., Hussey, K., Kelly, J.D., Walshe, T.F. and Martin, P.G. (2005). Preliminary contribution to the characterisation of artisanal honey produced on the island of Ireland by palynological and physico-chemical data. *Food chemistry*, 91, 347-354.

Dutta, D., Chaudhuri, U.R. et Chakraborty, R. (2005). Structure, health benefits, antioxidant property and processing and storage of carotenoids. *Afr. J. Biotechnol.* 4 (13), 1510-1520.

Elalaoui, A.C. (2007). Fertilisation Minérale des cultures. Les éléments fertilisant majeurs (Azote, Potassium, Phosphore). *Transfert de technologie en agriculture. Sommaire N°155.* 4P.

El-Haskoury, R., Kriaa, W., Lyoussi, B., & Makni, M. (2018). Ceratonia siliqua honeys from Morocco: Physicochemical properties, mineral contents, and antioxidant activities. *Journal of Food and Drug Analysis*, 26(1), 67–73. doi:10.1016/j.jfda.2016.11.016.

El-Sayed, S. A-H. (2009). Total phenolic contents and free radical scavenging activity of certain Egyptian Ficus species leaf samples. *Food Chemistry* 114, 1271-1277.

Eremia, N., Dabija, T. and Dodon, I. (2010). Micro- and macroelements content in soil, plants nectaro-pollenifer leaves, pollen and bees body, *Animal science and biotechnologies*, 43(2),180-182.

Eroglu, N., Senem, A., Mustafa, Y., Baris, A., Sibel, S. (2016). Amino acid and vitamin content of propolis collected by native caucasian honeybees. *Journal of apicultural science.*, 60 (2), 101-109.

Escuredo, O., Dobre, I., Fernández-González, M., and Seijo, M.C. (2014). Contribution of botanical origin and sugar composition of honeys on the crystallization phenomenon. *Food Chemistry* 149, 84–90.

European Honey Commission EHC. (2014). Directive 2014/63/UE du Parlement européen et du Conseil du 15 mai 2014.

FAO. (2015). Food and agriculture organization en fr : organisation pour l'alimentation et l'agriculture.

Favier, A. (1990). Le métabolisme du cuivre, voir Chappuis 1991.

Feás, X., Pacheco, L., Iglesias, A., Estevinho, L.M. (2014). Use of Propolis in the Sanitization of Lettuce. *Int. J. Mol. Sci*, 15, 12243-12257.

Feás, X., Pires, J., Estevinho, M.L., Iglesias, A., Pinto, de Araujo, J.P. (2011). Palynological and physicochemical data characterisation of honeys produced in the Entre-Douro e Minho region of Portugal. *International Journal of Food Science and Technology*, 45, pp. 1255–1262.

Ferhoum, F. (2010). Analyses physico chimiques de la propolis locale selon les étages bioclimatiques et les deux races d'abeille locales (*Apis mellifica intermissa* et *Apis mellifica sahariensis*). Mémoire de magister en Technologie Alimentaire.

Fernandez-Torres, R., Perez-Bernal, J.L., Bello-Lopez, M.A., Callejon-Mochon, M., Jimenez-Sanchez, J.C., Guiraum-Pérez, A. (2005). Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. *Talanta J* ;65:686e91.

Ferreira, I.C.F.R., Aires, E., Barreira, J.C.M. & Estevinho,L.M. (2009). Antioxidant activity of Portuguese honey samples: Different contributions of the entire honey and phenolic extract. *Food Chemistry*, 114, 1438-1443.

Figueiredo, F., Dias-Souza, M., Nascimento, E., De Lima, L. (2015). Physicochemical characterization and flavonoid contents of artisanal brazilian green propolis. *Int J Pharm Pharm Sci*, vol 7, issue 3, 64-68.

Finola M S., Lassagno M C. and Marioli J.M. (2007). Microbiological and chemical characterisation of honeys from central Argentina. *Food Chem.* 100, 1649-1653.

Fléché, C. (1993). Réseau d'observation épidémiologique national. Résultats 1992. Santé abeille, 136, pp, 168-174.

Fléché, C. (1994). Réseau d'épidémio-surveillance apicole national. Analyse des données de 1993 santé d'abeille 144,266-279.

Floegel, A., Kim, D.O., Chung, S.J., Koo, S.I. & Chun, O.K. (2011). Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. *Journal of Food Composition and Analysis* 24, 1043-1048.

François, E.A., Paraso, A., Agbangnan, D.C.P., Dougnon, V., Christine, N'tcha,, Mousse, W. and Baba-Moussa, L. (2018). Physicochemical Characteristics and Microbiological Quality of Honey Produced in Benin. *Journal of Food Quality*, Volume. Article ID 1896057, 13 pages <https://doi.org/10.1155/2018/1896057>.

Franty, a. (1984). L'apiculture aujourd'hui. Edition dunob, paris, france, p31-222.

Fredes, C. et Montenegro, G. (2006). Heavy metals and other trace elements contents in Chilean honey. *Ciencia e Investigación Agraria* 33, 50-58.

Freitas, M.C., Pacheco, A.M.G., Ferreira E. (2006). Nutrients and other elements on honey from Azores and mainland Portugal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270, 123-130.

Fuenmayor, C.A., Zuluaga-Dominguez, C.M., Diaz-Moreno, A.C. and Quicazan, M.C. (2012). 'Miel de angelita': Nutritional Composition and Physicochemical Properties of *Tetragonisca angustula* Honey. *FEB*, Vol. 37, N°. 2, 142-147.

Gharbi, M. (2011). Les produits de la ruche : origines- fonctions naturelles composition- propriétés thérapeutiques. Apithérapie et perspectives d'emploi en médecine vétérinaire. Thèse de doctorat vétérinaire, Université Claude-Bernard-Lyon I, 247 p.

Gheldof, N., Wang, H., Engeseth, N. (2002). Identification et quantification de composés antioxydants de miels provenant de diverses sources florales., *Journal de la chimie agricole et alimentaire.*, 50, 5870-5877.

Ghisalberti, E.L. (1979). Propolis: a review. *Bee World*, 60, 59-84.

Gomes, S., Dias, L. G., Moreira, L.L., Rodrigues, P. et Estevinho, L. (2010). Physicochemical, microbiological and antimicrobial properties of commercial honeys from Portugal. *Food Chem. Toxicol.* 48, 544-548.

Gonnet, M. (1982). Le miel : composition, propriétés, conservation. INRA station expérimentale d'apiculture, 1-18.

Guerriat, H. (1996). Être performant en apiculture, Guerriat (Ed.), Soignies, Belgique.

- Guo, W., Zhu, X., Zhuang, H., Liu, Y. (2010).** Sugar and water contents of honey with dielectric property sensing. *Journal of Food Engineering.*, 97(2), 275-281.
- Habati, M. (2018).** Valorisation des extraits de miels et de propolis de la région. Thèse de doctorat LMD en Analyse et Contrôle, Université Amar Telidji – Laghouat.
- Habati, M., Gherib, A., Bakchiche, B., Benmebarek, A.A. (2017).** Study on the physicochemical, antioxidant properties and mineral content of five honeys produced in the central region of Algeria. *Scientific Study And Research-Chemistry And Chemical Engineering Biotechnology Food Industry*, 18(2), 121-134.
- Habib, H.M., Al Meqbali, F.T., Kamal, H., Souka, U.D. & Ibrahim, W.H. (2014).** Physicochemical and biochemical properties of honeys from arid regions. *Food chemistry*, 153, p: 35-43.
- Hagerman, A.E., Riedl, K.M., Jones, G.A., Sovik, K.N., Ritchard, N.T., Hartzfeld, P.W., Riechel, T.L. (1998).** High molecular weight plant polyphenolics (Tannins) as biological antioxidants. *J Agric Food Chem.* 46:1887–1892. doi: 10.1021/jf970975b.
- Haouam. L., Tahar, A., Dailly, H., Lahrichi, A., Chaqroune, A., Abdennour, C. (2016).** Physicochemical properties and major elements contents of Algerian honeys from semi-arid regions., *Emirates Journal of Food and Agriculture.*, 28(2), 107-115.
- Havsteen, B.H. (2002).** The biochemistry and medical significance of the flavonoïds. *Pharmacol. Ther.* 96, 67-202.
- Hebbar, H.U., Nandini, K.E., Lakshmi, M.C., Subramanian, R. (2003).** Microwave and infrared heat processing of honey and its quality. *Food Science and Technology Research* 9 (1): 49-53.
- Hegazi, A.G. et Abd El-Hady, F.K. (2009).** Influence of honey on the surpression of human low density lipoprotein (LDL) peroxidation in vitro. 6 (1), 113-121.
- Heim, K.E., Tagliaferro, A.R., and Bobilya, D.J. (2002).** Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *J. Nutr. Biochem.* 13, 572D584.
- Hoerudin, D., (2004).** Phenolic and Flavonoid Contents of Australian Honeys from Different Floral Sources, Master Thesis, Queensland University, Brisbane, Australia.
- Hopkins, W.G. (2003).** *Physiologie végétale.* 2éme édition. De Boeck, Bruxelles: 61-476.

Hopps, H.C., (1974). In: Hemphill, D.D. (Ed.), The Biological Bases for Using Hair and Nail for Analysis of Trace Elements. Trace Substances in Environmental Health VIII, 7. University of Missouri, Columbia, pp. 71-89.

Horn, H. und Lüllmann, C. (1992). Das grosse Honigbuch. Verlag Ehrenwirth. München.

Hoyet, C. (2005). Le miel : De la source à la thérapeutique. Thèse de doctorat en pharmacie. Faculté de pharmacie. Université Poincaré de Nancy 1, pp.17-37.

Huang, D., Ou, B., Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 1841-1856.

Huchet, E., Coustel, J., et Guinot, L. (1996). Les constituants chimiques du Miel. Méthodes d'analyses chimiques - Département Science de l'Aliment. 2ème Edition. OPIDA, pp.168-172.

Iacopini, P., Baldi, M., Storchi, P. and Sebastiani, L. (2008). Catechin, epicatechin, quercetin, rutin and resveratrol in red grape: Content, in vitro antioxidant activity and interactions. Journal of Food Composition and Analysis, 21:589-598.

Ibrahim, K.M., Moniruzzaman, M., Boukraa, L., Benhanifia, M., Asiful Islam, M., Nazmul Islam, M., Sulaiman, S.A., Hua, Gan. S. (2012). Physicochemical and Antioxidant Properties of Algerian Honey., Journal molecules, 17, 11199-11215.

Ioannidou, M.D., Zachariadis, G.A., Anthemidis, A.N. (2005). Direct determination of toxic trace metals in honey and sugars using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry., Talanta., 65(1), 92-97.

Irina, D., Georgiia, G., Livia, P., Alina, M.E., Rodica, S. (2010). The antioxidant activity of selected Romanian honeys., Food Technology., 34(2), 77-83.

Isla, M.I., Craig, A., Ordonez, R., Zampini, C., sayago, J., Bedascarrasbure, E., Alvarez, A., Salomon, V. and Maldonado, L. (2011). Physico-chemical and bioactive properties of honeys from Northwestern Argentina. LWT, 44 (9), p : 1922-1930.

Islam, A., Khalil, I., Islam, N., Moniruzzaman, M., Mottalib, A., Sulaiman, S.A. et Gan, S.H. (2012). Physicochemical and antioxidant properties of Bangladeshi honeys stored for more than one year. BMC Complement. Altern. Med, 12, 177.

Izeboudjen, K. (2016). La Politique de développement de la filière apicole au niveau National, Régional et local., Ministère De L'agriculture, Du Développement Rural Et De La Peche, Algérie.

Jasicka-Misiak, I.A., Poliwoda, M., Deren, P. & Kafarski, P. (2011). Phenolic compounds and abscisic acid as potential markers for the floral origin of two Polish unifloral honeys. *Food Chemistry*,131, 1149-1156.

Jayaprakash, K. et Karthikeyan, A. (2008). Ocular myiasis and associated mucopurulent conjunctivitis acquired occupationally: A cause study *Indian J Occup Environ Med*, 12, 20-22.

Jean, M. (2007). Le guide de l'apiculture, Aix-en-provence, France, 23, 206, 225, 249p.

Jeanne, F. (1993). Le miel, définition, origines, propriétés et composition. 2 ème édition. *But. Tech. Apic*, 18 (3), 147-152.

Jilani Imtinen b Hj, Schweitzer, P., Khouja, M.L., Zouaghi, M. and Ghrabi, Z. (2008). Physicochemical Properties and Pollen Spectra of Honeys Produced in Tunisia (Southwest of Kef). *Apiacta*, 43, 38-48.

Jiri S.,Marketa R., Olga K., Petr S., Vojtech J., Libuse T., Ladislav H., Miroslava B.,Josef Z., Ivo P., Rne K. Fully Automated Spectrometric Protocols for Determination of Antioxidant Activity: Advantages and Disadvantages. *Molécules*. 2010, (15), 8618-8640.

Justin, O (1996). Bee products: chemical composition and application. *Bee product*: 15- 26 Plenum Press: New York.

Kabata-Pendias, A. (2011). Trace elements in soils and plants (Boca Raton : CRC Press).

Kali, A.G., Potasse, S.A. (2004). Les symptômes de carence en éléments nutritifs. Edit Murtenstrasse 116, France. 33P.

Karadag, A., Ozelik, B., Saner, S. (2009). Review of Methods to Determine Antioxidant Capacities. *Food Analytical Methods*, 2, (1), 41-60.

Karagözler, A.A., Erdağ, B., Emek, Y.Ç., & Uygun, D.A. (2008). Antioxidant activity and proline content of leaf extracts from *Dorystoechas hastata*. *Food Chemistry*, 111(2), p: 400-407.

- Kebir, T. (2012).** Étude de contamination, d'accumulation et de mobilité de quelques métaux lourds dans des légumes, des fruits et des sols agricoles situés près d'une décharge industrielle de l'usine al zinc de la ville de ghazaouet. Thèse de doctorat en Chimie de l'Environnement.
- Kenjerić, D., Mandić, M.I., Primorac, L., Bubalo, D. & Perl, A. (2007).** Flavonoid profil of Robinia honeys produced in Croatia. *Food Chemistry*, p: 102: 683-690.
- Khan, M.N., Qaiser, M., Raza, S.M., Rehman, M. (2006).** Physicochemical properties and pollen spectrum of imported and local samples of blossom honey from the Pakistani market., *International Journal of Food Science & Technology.*, 41(7), 775–781.
- Khenfer, A. et Fettal, N. (1997).** Le miel. Edition el ouafak, p : 23.
- Kouassi, J., Massara, C., Sess, D., Tiahou, G., and Djohan, F. (2013).** Détermination des teneurs en Magnésium, Potassium, Manganèse et Sodium de deux variétés de gombo. *Journal of Applied Biosciences*, 67, 5219-5227.
- Krakowska, A., Muszyńska, B., Reczyńska, W., Opokac, W. and Turskid, W. (2015).** Trace metal analyses in honey samples from selected countries. A potential use in bio-monitoring, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(9), 855–866.
- Krell, R. (1996).** Value - added products from beekeeping. *Food and agriculture*
- Küçük, M., Kolaylı, S., Karaoğlu, Ş., Ulusoy, E., Baltacı, C., & Candan, F. (2007).** Biological activities and chemical composition of three honeys of different types from Anatolia. *Food Chemistry*, 100(2), p: 526-534.
- Kumazawa, S., Hamasaka, T., Nakayama, T., (2004).** Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. *Food Chemistry.*, 84, 329–339.
- Kumazawa, S., Nakamura, J., Murase, M., Miyagawa, M., Ahn, M., Fukumoto, S. (2008).** Plant origin of Okinawa propolis : honeybee behavior observation and phytochemical analysis., *Naturwissenschaften.*, 95 :781-786.
- Kurek-Górecka, A., Rzepecka-Stojko, A., Górecki, M., Stojko, J., Sosada, M., Swierczek-Zieba, G. (2013).** Structure and antioxidant activity of polyphenols derived from propolis. *Molecules* 19, 78-101.
- Kuropatnicki, A.K., Szliszka, E., Krol, W. (2013).** Historical aspects of propolis research in modern times. *eCAM*, DOI: 10.1155/2013/964149.

- Lachman, J., Kolišova, D., Miholová, D., Košata, J., Titěra, D. and Kult, K. (2007).** Analysis of minority honey components: Possible use for the evaluation of honey quality, *Food Chemistry*, 101(3), 973–979.
- Lachman, J., Orsak, M., Hejtmankova, A. and Kovářová, A. (2010).** Evaluation of antioxidant activity and total phenolic of selected Czech honeys, *Food Sci Tech*, 43, 52-58.
- Lambert, O. (2012).** Contamination chimique de matrices apicoles au sein de ruchers appartenant à des structures paysagères différentes. Sciences agricoles. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. Français.
- Lamrani, Z. (2010).** Nutrition minérale et azoté. Physiologies végétales, nutrition minérale. Ecole normal supérieure. 49P.
- Laramée, S. (2007).** Abeille domestique comme indicateur éco-toxicologique de polluants : Le cas de l'imidaclopride. Sherbrooke, Québec, Canada.
- Lazarevic, K.B., Andric, F., Trifkovic, J., Tešic, Z. et Milojkovic´-Opsenica, D. (2012).** Characterisation of Serbian unifloral honeys according to their physicochemical parameters. *Food Chem.* 132, 2060-2064.
- Lequet, L. (2010).** Du nectar au miel de qualité : Contrôle analytique du miel et conseils pratiques à l'intention de l'apiculteur amateur. Thèse de doctorat vétérinaire. Université Claude-Bernard, Lyon I, France, pp.46-121.
- Lianda, R.L.P., Sant'Ana, L.D., Echevarria, A. et Castro, R.N., (2012).** Antioxydant Activity and phenolic composition of Brazillian Honeys and their Extracts. *J. Braz. Chem. Soc.* 1: 1-10.
- Liberato, M., Morais, S., Magalhaes, C., Lima Magalhães, I., Bomfim Cavalcanti, D., Maciel de Oliveira Silva, M., (2013).** Physicochemical properties and mineral and protein content of honey samples from Ceará State, Northeastern Brazil. *Food Science and Technology (Campinas)*, 33, 38-46.
- Liberato, M.C.T.C., Morais, S.M., Siqueira, S.M.C., Menezes, J.E.S.A., Ramos, D.N., Machado, L.K.A. & Magalhães, I.L. (2011).** Phenolic Content and Antioxidant and Antiacetylcholinesterase Properties of Honeys from Different Floral Origins. *Journal of Medicinal Food*, 14, 658-663.

- Lobreau-Callen, D., Marmion, V. and Clément, M-C. (1999).** Les miels. In « Techniques de l'ingénieur » : 1-20.
- Loué, A. (1993).** Oligoéléments en agriculture. Edition Nathan. Paris, SCPA, Aspach-le-Bas.
- Louveaux, J. (1968).** Analyse pollinique des miels. In Traité de biologie de l'abeille. Tome 3. Masson, Paris, P : 325-362.
- Louveaux, J. (1985).** Les abeilles et leur élevage. Edition opida. P : 165-181.
- Lowry, O.H., Rosenbrough, N.J., Farr, A., Randall, R.J. (1951).** Protein measurement with the Folin phenol reagent. Journal of Biological Chemistry, 193, 265-275.
- Lucrecia, L.C., Monica, A.N. (2009).** Bioactivity of propolis from Santiago del Estero, Argentina, related to their chemical composition. LWT - Food Science and Technology, 42, 1422-1427.
- Makhloufi, C. (2000).** Etude physico-chimique et palynologique de quelques miels du nord algérien : Impact du rôle de l'abeille sur l'équilibre écologique. Mem. Mag. Agr. Tiaret.
- Makhloufi, C. (2011).** Melissopalynologie et étude des éléments Bioactifs des miels algériens., Thèse de doctorat en Sciences Agronomiques, ENSA. P. : 1-4.
- Makhloufi, C., Kerkvliet, J.D., Ricciardelli d'Albore, G., Choukri, A. (2010).** Characterization of Algerian honeys by palynological and physico-chemical methods. Apidologie., 41, 509-521.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remezy, C., Jimenez, L. (2004).** Polyphenols: food and bioavailability., Journal American of Clinical Nutrition., 79 (5), 727-747.
- Manallah, A. (2012).** Activités antioxydante et anticoagulante des polyphénols de la pulpe d'olive *Olea europaea* L. Mémoire de magister en Biochimie Appliquée, P : 4-18.
- Manikis, I., Thrasivoulou, A. (2001).** The relation of physicochemical characteristics of honey and the crystallization sensitive parameters. *Apiacta*.36, 106-112.
- Manikis, I., Thrasivoulou, A. (2001).** The relation of physicochemical characteristics of honey and the crystallization sensitive parameters. *Apiacta*,36, 106-112.
- Marcucci, M.C. (1995).** Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity. *Apidologie*; 26: 83–99.

- Marquele, F.D., Di Mambro, V.M., Georgetti, S.R., Casagrande, R., Valim, Y.M.L., Fonseca, M.J.V. (2005).** Assesment of the antioxidant activities of Brazilian extracts of propolis alone and in topican pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical analysis.*, 39, 455-462.
- Martens, J.H., Barg, H., Warren, M.J., and Jahn, D. (2002).** Microbial production of vitamin B12. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 58, 275-285.
- Mbogning, E., Tchoumboue, J., Damesse, F., Sanou Sobze, M., Canini, A. (2011).** Caractéristiques physico-chimiques des miels de la zone Soudano-guinéenne de l'Ouest et de l'Adamaoua Cameroun., *TROPICULTURA.*, 29(3), 168-175.
- Meda, A. (2005).** Utilisations thérapeutiques des produits de la ruche, étude phytochimique et activités biologiques des miels de Burkina Faso. Thèse de doctorat. Université de Ouagadougou: 186p.
- Meda, A., Lamien, C.E., Romito, M., Millogo, J., 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.
- Meli, M.A., Desideri, D., Roselli, C., Benedetti, C. and Feduzi, L. (2015).** Essential and toxic elements in honeys from a region of central Italy, *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 78(10), 617-627.
- Mighri, H., Hajlaoui, H., Akrouf, A., Najjaa, H. and Neffati, M. (2010).** Antimicrobial and antioxidant activities of *Artemisia herba-alba* essential oil cultivated in Tunisian arid zone. *Comptes Rendus Chimie* ; 13, 380-386.
- Miguel, M. G., Nunes, S., Dandlen, S. A., Cavaco, A. M., & Antunes, M. D. (2014).** Phenols, flavonoids and antioxidant activity of aqueous and methanolic extracts of propolis (*Apis mellifera* L.) from Algarve, South Portugal. *Food Science and Technology (Campinas)*, 34(1), 16–23. doi:10.1590/s0101-20612014000100002.
- Millet, J. (2006).** Matières premières produites par l'abeille. In *Actifs et additifs en cosmétologie*, Paris, Lavoisier, p. 335-363.
- Miquel, M. (2001).** Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques., N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat.

Mizuno, M., Inuma, M. et Kato, H. (1987). Useful ingredients and biological activity of propolis. *Fragrance Journal*, 15(2): 20-28.

Mondragón-Cortez, P., Ulloa, J.A., Rosas-Ulloa, P., Rodríguez-Rodríguez, R., Resendiz Vázquez, J.A. (2013). Physicochemical characterization of honey from the West region of México., *CyTA - Journal of Food.*, 11(1), 7-13.

Moniruzzaman, M., Sulaiman, S.A., Khalil, M.I., & 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(1), p: 138.

Moreira, L. Dias, L.G., Pereira, J.A., Estevinho, L. (2008). Antioxidant properties, total phenols and pollen analysis of propolis samples from Portugal., *Food and Chemical Toxicology.*, 46, 3482–3485.

Naab, O.A., Tamame, M.A., Caccavari, M.A. (2008). Palynological and physicochemical characteristics of three unifloral honey types from central Argentina. *Spanish Journal of Agricultural Research.*, 6, 566-576.

Nafia, D.B.R.I., Nieollon, A., Goff, L.K.L. and Had-Aissouni, L. (2005). Stress oxydatif cérébral : les astrocytes sont-ils vulnérables aux faibles concentrations intracellulaires de glutamate. Implication sur la survie neuronale. Cerebral oxydativestress: are astrocytes vulnerable to low intracellular glutamate concentrations. Consequences for neuronal viability. *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation*, 24 : 502-509.

Nagai, T., Inoue, R., Inoue, H., & Suzuki, N. (2002). Scavenging capacities of pollen extracts from *Cistus ladaniferus* on autoxidation, superoxide radicals, hydroxyl radicals, and DPPH radicals. *Nutrition Research*, 22(4), 519-526.

Nair, S. (2014). Identification des plantes mellifères et analyse physicochimique des miels algériens, Thèse de Doctorat en Biologie, Biochimie, Université d'Oran, p : 202.

Nair, S. (2006). Biodiversité végétale et qualité du miel dans la région nord-ouest Algérienne. Mémoire de magister d'écologie.

Nanda, V., Sarkar, B. C., Sharma, H. K. and Bawa, A. S. (2003). Physicochemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16 : 613-619.

Nanda, V., Singh, B., Kukreja, V.K. and Bawa, A.S. (2009). Characterisation of honey produced from different fruit plants of northern India. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(12): 2629-2636.

Nayar, J., Shobham and Kiran, K.C. (2017). Physico-Chemical Analysis of Some Commercial Honey Samples from Telangana. Volume 4, Issue 1-201.

Nedji, N., Loucif-Ayad, W. (2014). Antimicrobial activity of Algerian propolis in foodborne pathogens and its quantitative chemical composition. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease.*, 4(43), 3-7.

Negueruela, A.I., Perez-Arquillue, C. (2000). Color measurement of rosemary honey in the solid state by reflectance spectroscopy with black background. *Journal of AOAC International* 83 : No 3.669-674.

Nolwenn. EON. (2011). De la fleur a l'abeille, de l'abeille au miel, du miel a l'homme : miel et autres produits de la ruche, Thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie.

Nurhamizah, I., Nurul, F., Abdul Jamil, Z., Zhari, I., Khamsah, S., and Muhammad, M., (2016). Chemical and biological analyses of Malaysian stingless bee propolis extracts. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, vol. 20, no. 2, pp. 413-422, 2016.

Nyau, V., Mwanza, E.P., Moonga, H.B. (2013). Physico-Chemical Qualities of Honey Harvested from Different Beehive Types in Zambia., *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development.*, 13(2), 7415-7427.

Osman, A.M. (2011). Multiple pathways of the reaction of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical (DPPH[•]) with (+)-catechin: Evidence for the formation of a covalent adduct between DPPH[•] and the oxidized form of the polyphenol. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 412, 473–478.

Ou, B., Hampsch-Woodill, M., & Prior, R. L. (2001). Development and validation of an improve doxygen radical absorbance capacity assay using fluorescein as the fluorescent probe. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 49, 4619-4626.

Ouchemoukh, S. (2012). Caractérisation physicochimique, profils polliniques, glucidiques et phénoliques et activités antioxydantes de miels Algériens. Thèse de Doctorat de Biologie en Biochimie. P : 21-90.

- Ouchemoukh, S., Louaileche, H., Schweitzer, P. (2007).** Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Algerian honeys., *Food Control.*, 18, 52-58.
- Ouchemoukh, S., Schweitzer, P., Bey Mostapha, B., Djoudad-Kadji, H., Louaileche, H. (2010).** HPLC sugar profiles of Algerian honeys *Food Chemistry*, Volume 121, Issue 2, 15 July 2010, p: 561 -568.
- Özkök, D., & Silici, S., (2017).** Antioxidant activities of honeybee products and their mixtures. *Food Science and Biotechnology*, 26(1), 201–206.
- Pataca, L.C.M., Neto, W.B., Marcucci ,M.C., Poppi, R.J. (2007).** Determination of apparent reducing sugars, moisture and acidity in honey by attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectrometry *Talanta*, Volume 71, Issue 5, Pages 1926-1931.
- Pawlowska, A.M., De Leo, M., and Baraca, A. (2006).** Phenolics of *Arbutus unedo* L. (Ericaceae) fruits: identification of anthocyanins and gallic acid derivatives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(26), 10234-10238.
- Pellerano, R.G., Uñates, M.A., Cantarelli, M.A., Camiña, J.M. and Marchevsky, E.J. (2012).** Analysis of trace elements in multifloral Argentine honeys and their classification according to provenance, *Food Chemistry*, 134(1), 578-582.
- Pérez-Arquillué, C., Conchello, R., Arin˜ o, A., Juan, T. & Herrero, A. (1995).** Physicochemical attributes and pollen spectrum of some unifloral Spanish honeys. *Food Chemistry*, 54, 167-172.
- Perna, A., Simonetti, A., Intaglietta, I. et Gambacorta, E. (2013).** Antioxidant properties, polyphenol content and colorimetric characteristics of different floral origin honeys from different areas of southern Italy. *Journal of Life Sciences*, 7(4): 428-436.
- Perna, A., Simonetti, A., Intaglietta, I., Sofo, A., & Gambacorta, E. (2012).** Metal content of southern Italy honey of different botanical origins and its correlation with polyphenol content and antioxidant activity. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(9), 1909–1917. doi:10.1111/j.1365-2621.2012.03050.
- Persano Oddo, L. et Piro, R. (2004).** Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie*, 35(Suppl. 1), S38-S81.

- Pesenti, M.E., Spinelli, S., Bezirard, V., Briand, L., Pernollet, J-C., Tegoni, M., Cambillau, C. (2008).** Structural Basis of the Honey Bee PBP Pheromone and pH-induced Conformational Change., *Journal of Molecular Biology.*, 380 (1), 158-169.
- Philippe, J. M. (1994).** Le guide de l'apiculteur. Paris : Episud.
- Philippe, J. M. (1995).** Le guide de l'apiculteur. 3eme ed, edisud, la calade, aix-en-provence. France, 347p.
- Philippe, J. M. (1999).** Le guide de l'apiculteur, Troisième Edition EDISUD, p.1087.
- Piazza, M.G., Accorti, M., Persano Oddo, L. (1991).** Electrical conductivity, ash, colour and specific rotatory power in Italian unifloral honeys., *Apicoltura*, 7, 51-63.
- Pietta, P.G. (2000).** Flavonoids as antioxidants. *J. Nat. Prod.* 63, 1035-1042.
- Piljac-Žegarac, J., Stipčević, T. and Belščak, A. (2009).** Antioxidant properties and phenolic content of different floral origin honeys. *J. ApiProd. ApiMed. Sci.*, 1, 43-50.
- Pincemail, J., Bonjean, K., Cayeux, K. et Defraigne, J.O. (2002).** Mécanismes physiologiques de la défense antioxydante. *Nutr Clin. Métab.* 16, 233-239.
- Pisani, A., Protano, G. and Riccobono, F. (2008).** Minor and trace elements in different honey types produced in Siena County (Italy), *Food Chemistry*, 107(4), 1553–1560.
- Pohl, P. (2009).** Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 28, n. 1, p. 117-128.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.015>.
- Pohl, P., Sergiel, I. and Prusisz, B. (2011).** Direct analysis of honey for the total content of Zn and its fractionation forms by means of flame atomic absorption spectrometry with solid phase extraction and ultrafiltration approaches, *Food Chemistry*, 125(4), 1504–1509.
- Pontis, J.A., Da Costa, L.A., Da Silva, S.J., Flach, F. (2014).** Color, phenolic and flavonoid content, and antioxidant activity of honey from Roraima, Brazil., *Food Science and Technology (Campinas).*, 34(1), 69-73.
- Popek, S. (2002).** A procedure to identify a honey type. *Food Chemistry*, 79, 401-406.
- Popova, M., Bonkova, V., Chimov, A., Sileva, M. (2002).** A scientific note on the high toxicity of propolis that comes from Myroxylan balsamum trees. *Apidologie* 33, 87-88.

Pourtallier, J., Taliercio, Y. (1970). Les caractéristiques physicochimiques des miels en fonction de leur origine florale. Application à un Project pour les grandes variétés de miels. Thèse Doctorat. Sci. Techn. Inf. P: 58-68.

Prieto, P., Pineda, M., Aguillar, M. (1999). Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of phosphomolybdenum complex: specific application to determination of vitamin E. *Analytical Biochemistry*, 269, 337-341.

Prost, J.P. & Medori, P. (2005). Miel. In « Apiculture ». Ed. Tec et Doc, p : 180-424.

Prost, J.P., (2005)., Apiculture ; connaitre l'abeille, conduire le rucher Ed N° : 7. Edition Tec & Doc. P : 698.

Puppo, A. (1992). Effect of flavonoids on hydroxyl radical formation by fenton-type reactions; influence of the iron chelator. *Phytochemistry*. 31(1), 85-88.

Ramadan, M.F. (2010). Rapid antiradical method for screening deep fried oils. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, 5: 47-50.

Ramnath, S. and Venkataramgowda, S. (2016). Antioxidant Activity of Indian Propolis - An In Vitro Evaluation, *International Journal of Pharmacology, Phytochemistry and Ethnomedicine*, Vol. 5, pp. 79-85.

Rashed, M.N. et Soltan, M.E. (2004). Major and trace elements in different types of Egyptian mono-floral and non-floral bee honeys. *Journal of Food Composition and Analysis* 17, 725-735.

Ré, D.B., Nafia, I., Nieoullon, A., Kerkerian Le Goff, L., Had-Aissouni, L. (2005). Stress oxydatif cérébral : les astrocytes sont-ils vulnérables aux faibles concentrations intracellulaires de glutamate ? Implication sur la survie neuronale. *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation.*, 24, 502-509.

Rebiai, A. (2016). Détermination de la teneur en phénols et de l'activité antioxydante des produits de l'abeille en Algérie par des méthodes électrochimiques. Thèse de doctorat en chimie.

Rebiai, A., Lanez, T. (2014). Comparative Study Of Honey Collected From Different Flora Of Algeria. *Journal of Fundamental and Applied Sciences.*, 6(1), 48-55.

Rebiai, A., Lanez, T., Chouikh, A. (2015). Physicochemical and biochemical properties of honey bee products in south Algeria, Scientific Study & Research Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 16 (2),133-142.

Rodríguez, Y., Sánchez-Catalán, F., Rojano, B., Durango, D., Gil, J., Marín-Loaiza, J. (2012). Physicochemical characterization and evaluation of antioxidant activity of propolis collected in the atlantic department, colombia. Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica 15 (2): 303 – 311.

Rossant, A. (2011). Le miel, un composé complexe aux propriétés surprenantes. Thèse de doctorat, Univ. Limoges, p: 132.

Sagdic, O., Silici, S., Ekici, L. (2013). Evaluation of the phenolic content, antiradical, antioxidant, and antimicrobial activity of different floral sources of honey., International Journal of Food Properties., 16, 658–666.

Sahreen, S., Khan, M.R., et Khan, R.A. (2010). Evaluation of antioxidant activities of various solvent extracts of Carissa opaca fruits. Food Chemistry. sous presse.

Saif-ur-Rehman., Zia Farooq Khan., Tahir Maqbool. (2008). Physical and spectroscopic characterization of Pakistani honey., Cien. Inv. Agr., 35(2), 199-204.

Salamanca, G.C., Serra, Y., Belenguer, J.A. (2002). Estudio analítico comparativo de las propiedades fisicoquímicas de mieles de Apis mellifera en algunas zonas apícolas de los departamentos de Boyacá y Tolima. Publicación interna de la universidad del Tolima (Colombia) y de la Universidad Politécnica. (España).

Salatino, A., Teixeira, E.W., Negri, G., Message. D. (2005). Origin and chemical variation of Brazilian propolis. eCAM, 2(1), 33-38.

Salgado, C.R., Maidana, J. F. (2014). Physicochemical characterisation of honey produced in the Chaco province (Argentina) Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias, vol. 46, núm. 2, pp. 191-201 Universidad Nacional de Cuyo Mendoza, Argentina.

Sanz, M.L., Gonzalez, M., de Lorenzo, C., Sanz, J., Martinez-Castro, I. (2005). A contribution to the differentiation between nectar honey and honeydew honey. Food Chemistry 91 (2005) 313–317.

Sathish-Kumar, T., Shanmugam, S., Palvannan, T. et Bharathi Kumar, V.M. (2007). Evaluation of antioxidant properties of *Elaeocarpus ganitrus* Roxb Leaves. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* .7 (3): 211-215.

Saunier, J.B., Losfeld, G., Freydier, R. and Grison, C. (2013). Trace elements biomonitoring in a historical mining district (les Malines, France), *Chemosphere*, 93(9), 2016-2023.

Saxena, S., Gautam, S., & Sharma, A. (2010). Physical, biochemical and antioxidant properties of some Indian honeys. *Food Chemistry*, 118(2), p: 391-397.

Scalbert, A., Williamson, G. (2000)., Chocolate : modern science investigates an ancient medicine dietary intake and bioavailability of polyphenols., *Journal of Nutrition.*, 130, 2073-2085.

Schramm, D.D., Karim, M., Schrader, H.R., Holt, R. R., Cardetti, M. and Keen, C.L. (2003). Honey with high levels of antioxidants can provide protection to healthy human subjects. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51 :1732-1735.

Schweitzer, P. (2004). La cristallisation des miels. *L'Abeille de France*, 901, 149-157.

Segeren, P., Mulder, V., Beetsma, J., Sommeijer, R. (2004). L'apiculture dans les zones tropicales. Sixième édition. 93p.

Segueni, N. (2011). Contribution à l'étude de la composition chimique et des Propriétés biologiques de la propolis. Thèse de doctorat en Pharmacochimie. P : 5-86.

Servais, S. (2004). Altérations mitochondriales et stress oxydant pulmonaire en réponse à l'ozone : effets de l'âge et d'une supplémentation en oméga-3. Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon-1, p.31.

Siddhuraju, P., & Becker, K. (2007). The antioxidant and free radical scavenging activities of processed cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) seed extracts. *Food Chemistry*, 101(1), 10-19.

Silici, S., Sagdic, O. & Ekici, L. (2010). Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of *Rhododendron* honeys. *Food Chemistry*, 121: 238-243.

Silva, L.R., Videira, R., Monteiro, A.P., Valentão, P., Andrade, P.B. : (2009). Honey from luso Region (Portugal) : physicochemical characteristics and mineral contents. *Microchemical Journal.*, 93(1), 73-77.

Singleton, V. L., Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents., *American Journal of Enology and Viticulture.*, 16(3), 144-158.

Slatni, I. (2014). Etude de la destruction ou la perturbation des espèces végétales par la pollution. Mémoire de magister en Chimie physique et analytique.

Slusarczyk, S., Hadjnos, M., Skalicka-Wozniak, K. and Matkowski, A. (2009). Antioxidant activity of polyphenols from *lycopodium lucidum* turcz. *Food chemistry*, 113, 134-138.

Socha, R., Galkowska, D., Bugaj, M., Juszcak, L. (2015). Phenolic composition and antioxidant activity of propolis from various regions of Poland. *Nat Prod Res* 29(5):416-422.

Sochor, J., Ryvolova, M., Krystofova, O., Salas, P., Hubalek, J., Adam, V., Trnkova, L., Havel, L., Beklova, M., Zehnalek, J., Provaznik, I. et Kizek, R. (2010). Fully Automated Spectrometric Protocols for Determination of Antioxidant Activity: Advantages and Disadvantages. *Molecules*, 15: 8618-8640.

Sodré, G.D.S., Marchini, L.C., Zucchi, O.L.A.D., Filho, V.F.N., Otsuk, I.P., de Camargo Carmello Moreti, A.C., (2007). Determination of chemical elements in Africanized *Apis mellifera* (Hymenoptera: Apidae) honey samples from the state of Piauí, Brazil. *Quimica Nova* 30, 920-924.

Souza, E.A., Zaluskia, R., Veigab, N., Orsia, R.O. : (2016). Effects of seasonal variations and collection methods on the mineral composition of propolis from *Apis mellifera* Linnaeus Beehives. *Brazilian Journal of Biology.*, 76(2),1519–6984.

Straub, P, (2007). L'abeille sentinelle écologique.

Tafnine, Z.M., Ouchemoukh, S., Tamendjari, A. (2016). Antioxydant activity of some Algerian honey and propolis., *Industrial Crops and Products.*, 88, 85-90.

Tahraoui, S. (2016). Effet des sels solubles sur la production de la biomasse et l'absorption des éléments minéraux chez l'orge (*Hordium vulgare*) et le blé dur (*Triticum durum*). Mémoire de Magister en sciences agronomiques.

Terrab, A. & Herdia, F.J. (2004). Characterization of avocado (*Persea Americana* Mill) honeys by their physicochemical characteristics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, p: 1801-1805.

Terrab, A., Diez, M.J., Heredia, F.J. (2002). Characterization of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. *Food Chemistry*; 79: 337-73.

Terrab, A., Diez, M.J., Heredia, F.J. (2003). Palynological, Physicochemical and color characterization of Moroccan honeys: Orange (*Citrus* sp.) honey., *International Journal of Food Science and Technology.*, 38, 387-394.

Terrab, A., Recamales, A.F., Dolores, H., Francisco, H.J. (2004). Characterisation of Spanish thyme honeys by their physicochemical characteristics and mineral contents., *Food Chemistry.*, 88, 537-542.

Tojonirina, R.R. (2008). Caractéristiques nutritionnels et organoleptiques de quelques variétés de miel de Madagascar. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme d'études Approfondies en Biochimie appliquée aux sciences de l'alimentation et de la nutrition. Faculté des sciences. Université d'Antananarivo, p.3.

Tomas-Barberán, F.A., Martos, I., Ferreres, F., Radovic, B.S., Anklam, E. (2001). HPLC flavonoid profiles as markers for the botanical origin of European unifloral honeys., *Journal of the Science of Food and Agriculture.*, 81, 485-496.

Toreti, V.C., Sato, H.H., Pastore, G.M., Park, Y.K. (2013). Recent progress of Propolis for its biological and chemical compositions and its botanical origin. *eCAM*, DOI: 10.1155/2013/697390.

Tosi Enzo, A., Ciappini Maria, C., Cazzolli Ampelio, F., Tapiz Luis M. (2006). Physicochemical characteristics of propolis., *APIACTA*, 41, 110-120.

Toullec, A.N.K. (2008). Abeille noire, *Apis mellifera mellifera*, historique et sauvegarde. Thèse de doctorat vétérinaire, Faculté de médecine de Créteil, 162 p.

Ulloa, P.A., Vidal, J., Ávila, M.I., Labbe, M., Cohen, S., Salazar, F.N. (2017). Effect of the addition of propolis extract on bioactive compounds and antioxidant activity of craft beer. *Journal of Chemistry*, Article ID 6716053, 7 pages.
<https://doi.org/10.1155/2017/6716053>.

USDA. (1985). United States Department of Agriculture. Standards for Honey Grading. USDA, Washington DC.

Van der Steen, J.J.M., Kraker, J. and Grotenhuis, T. (2011). Spatial and temporal variation of metal concentrations in adult honeybees (*Apis mellifera* L.), *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(7), 4119-4126.

Vanhanen Leo, P., Emmertz, A., Savage Geoffrey, P. (2011). Mineral analysis of monofloral New Zealand honey., *Food Chemistry.*, 128(1), 236-240.

Vinson, J.A., Dabbagh, Y.A., Serry, M.M. and Jang, J. (1995). Plant flavonoids, especially teate Flavonols are powerful antioxidants sing in vitro antioxidants model for heart disease. *J.Agr. Food Chem* ; 43 : 2800-2802.

Von der ohe, W. (1994). Unifloral honeys: chemical conversion and pollen Reduction. *Grana* 33: 292-294. ISSN 0017-3134.

Walker, P. and Crane, E. (1987). Constituents of propolis. *Apidologie* 18(4): 327-334.

Warnier, M. (2016). Des métaux dans les miels wallons. ED. Résidus. 4- n°173 abeilles & cie.

Werner, A., and Laccourreye, O. (2011). Honey in otorhinolaryngology: When, why and how? *European Annals of Otorhinolaryngology, Head and Neck Diseases* 128, 133–137.

White, J. (1980). Hydroxyméthylfurfural and honey adulteration 1 -ASSOC.OFFAMEL *Chem.*63.pp:7-10.

Wilczynska, A. (2014). Effect of filtration on color, antioxidant activity and total phenolics of honey. *Food Sci Technol.* 57, 767-774.

Woisky, R.G., Salatino, A. (1998). Analysis of propolis: some parameters and procedures for chemical quality control, *Journal of Apicultural Research* 37, 99-105.

Wootton-Beard, P.C., Moran, A. & Ryan, L. (2011). Stability of the total antioxidant capacity and total polyphenol content of 23 commercially available vegetable juices before and after in vitro digestion measured by FRAP, DPPH, ABTS and Folin–Ciocalteu methods. *Food Research International* 44, 217–224.

Yaiche Achour, H. et Khali, M. (2014). Composition physicochimique des miels algériens. Détermination des éléments traces et des éléments potentiellement toxiques. *Afrique science*, 10(2) 127-136.

Yao, L., Jiang, Y., D'Arcy, B., Singanusong, R., Datta, N., Caffin, N. & Raymont, K. (2004). Quantitative high-performance liquid chromatography analyses of flavonoids in Australian Eucalyptus honeys. *J Agric Food Chem.*, 52(2), 210-214.

Yucel, Y. et Sultanoglu, P. (2013). Characterization of honeys from Hatay Region by their physicochemical properties combined with chemometrics. *Food Biosci.* 1, 6 -25.

Zalibera, M., Stasko, A., Slebođova, A., Jancovicova, V., Cermakova, T. et Brezova, V. (2008). Antioxidant and radical-scavenging activities of Slovak honeys – An electron paramagnetic resonance study. *Food Chem.* 110, 512-521.

Zamora, M.C., Chirife, J. (2006). Determination of water activity change due to crystallization in honeys from Argentina. *Food Control.* 17, p: 59-64.

Zerrouk, H.S., Fallico, B.G., Arena, E.A., Gabriele, F.B. and Larbi, A.B. (2011). Quality Evaluation of Some Honey from the Central Region of Algeria. *Jordan Journal of Biological Sciences*, Vol. 4, N°. 4, 243-248.

Zerrouk, S., Boughediri, L., Carmen, MS., Fallico, B., Arena, E., Ballistreri, G. (2013). Pollen spectrum and physicochemical attributes of sulla (*Hedysarum coronarium*) honeys of Médéa region (Algeria). *Albanian Journal of Agricultural Science.*, 12 (3) : 511-517.

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

LES ANNEXES

Annexe 1 : Relation entre la teneur en eau et l'indice de réfraction du miel (Commission internationale du miel, 2002).

Indice de réfraction à 20°C	Teneur en eau en %	Indice de réfraction à 20°C	Teneur en eau en %
1,5044	13	1,4885	19,2
1,5038	13,2	1,488	19,4
1,5033	13,4	1,4875	19,6
1,5028	13,6	1,487	19,8
1,5023	13,8	1,4865	20
1,5018	14	1,486	20,2
1,5012	14,2	1,4855	20,4
1,5007	14,4	1,485	20,6
1,5002	14,6	1,4845	20,8
1,4997	14,8	1,484	21
1,4992	15	1,4835	21,2
1,4987	15,2	1,483	21,4
1,4982	15,4	1,4825	21,6
1,4976	15,6	1,482	21,8
1,4971	15,8	1,4815	22
1,4966	16	1,481	22,2
1,4961	16,2	1,4805	22,4
1,4956	16,4	1,48	22,6
1,4951	16,6	1,4795	22,8
1,4946	16,8	1,479	23
1,494	17	1,4785	23,2
1,4935	17,2	1,478	23,4
1,493	17,4	1,4775	23,6
1,4925	17,6	1,477	23,8
1,492	17,8	1,4765	24
1,4915	18	1,476	24,2
1,491	18,2	1,4755	24,4
1,4905	18,4	1,475	24,6
1,49	18,6	1,4745	24,8
1,4895	18,8	1,474	25
1,489	19		

Annexe 2 : Tableau de Brix.

Brix %	n_d^{20}	Brix %	n_d^{20}	Brix %	n_d^{20}	Brix %	n_d^{20}
0	1,33299	24	1,37058	48	1,41587	72	1,47031
1	1,33442	25	1,37230	49	1,41795	73	1,47279
2	1,33587	26	1,37404	50	1,42004	74	1,47529
3	1,33732	27	1,37579	51	1,42215	75	1,47781
4	1,33879	28	1,37755	52	1,42428	76	1,48055
5	1,34027	29	1,37933	53	1,42642	77	1,48291
6	1,34175	30	1,38112	54	1,42858	78	1,48548
7	1,34325	31	1,38292	55	1,43075	79	1,48808
8	1,34477	32	1,38474	56	1,43294	80	1,49069
9	1,34629	33	1,38658	57	1,43515	81	1,49333
10	1,34722	34	1,38842	58	1,43738	82	1,49598
11	1,34937	35	1,39029	59	1,43962	83	1,49866
12	1,35093	36	1,39216	60	1,44187	84	1,50135
13	1,35249	37	1,39406	61	1,44415	85	1,50407
14	1,35407	38	1,39596	62	1,44644	86	1,50681
15	1,35567	39	1,39789	63	1,44875	87	1,50955
16	1,35727	40	1,39982	64	1,45107	88	1,51233
17	1,35889	41	1,40177	65	1,45342	89	1,51514
18	1,36052	42	1,40374	66	1,45578	90	1,51797
19	1,36217	43	1,40573	67	1,45815	91	1,52080
20	1,36382	44	1,40772	68	1,46055	92	1,52368
21	1,36549	45	1,40974	69	1,46266	93	1,52658
22	1,36718	46	1,41177	70	1,46539	94	1,52950
23	1,36887	47	1,411381	71	1,46784	95	1,53246