

## LA TENDANCE DES MIELS A CRISTALLISER : UN ESSAI D'APPROCHE STATISTIQUE

T. TABOURET \*, A. CARTERON \*\*, J. LHERITIER \*\*\*

\* Lab. Recherches sur la Réactivité des Solides - Fac. Sciences Mirande, BP 138,  
21004 Dijon Cedex, France \*\* INRA, 17, rue Sully - Amélioration des plantes - BP 1540,  
21034 Dijon Cedex \*\*\* FRANCE MIEL - BP 5, 39330 Mouchard

### RÉSUMÉ

La présente étude fait suite à celle publiée en 1979 ; son objet étant de vérifier statistiquement s'il y a intérêt à introduire l' $a_w$  dans l'étude de la cristallisation des miels.

Elle confirme la possibilité de calculer l' $a_w$  à 0,01 près par défaut à partir de la composition. Mais, pour 55 miels pasteurisés liquides du commerce, l' $a_w$  et la teneur en eau ont une faible variabilité. Par suite, l'introduction de l' $a_w$ , à côté du rapport D/W (Glucose/Eau), comme variable explicative de la note de cristallisation apporte peu : La note est expliquée à 45 % par le seul rapport D/W, et à 50 % seulement par l'ensemble des variables D/W,  $a_w$ , et âge. Ces résultats sont confirmés lorsqu'on étend l'étude aux 471 miels plus hétérogènes étudiés par WHITE *et al.* (1962).

Il apparaît donc que l'utilisation d'un indice de la forme  $I_n = \frac{D/W}{(1 - a_w)^n}$  à la place de D/W n'est justifiée que dans certains cas particuliers ; en général on peut se contenter de D/W mais sans pouvoir en déduire la tendance à cristalliser.

D'autre part la validité de la note en tant que mesure de la tendance à cristalliser est discutée. Les facteurs présumés responsables de l'erreur expérimentale de 50 % sont passés en revue. Parmi ceux-ci, la viscosité et la température de conservation semblent très importants : leur contrôle systématique serait sans doute justifié, car il semble qu'on puisse en espérer une nette amélioration du diagnostic de la tendance à cristalliser.

### INTRODUCTION

Nous avons essayé d'approfondir nos recherches antérieures sur la tendance des miels à cristalliser (TABOURET, 1979) notamment en nous efforçant de tirer parti de logiciels statistiques obligeamment mis à notre disposition par l'INRA.

En effet, compte tenu du caractère éminemment aléatoire de la cristallisation des miels, il nous est apparu qu'une étude statistique était nécessaire pour

éventuellement dégager des conclusions fiables à un niveau de confiance suffisant — 95 % en l'occurrence — pour être utiles.

C'est la même approche statistique qui a déjà amené WHITE *et al.* (1962) à constater l'importance du rapport glucose/eau = D/W dans la cristallisation des miels : à chaque échantillon de miel, ces auteurs ont attribué une note de cristallisation N par examen visuel, et trouvé qu'elle correspond « en moyenne » aux valeurs D/W suivant le tableau 1 ci-après.

TABLE. 1. — *Degré de cristallisation* (d'après WHITE *et al.*, 1962)  
TABLE. 1. — *Degree of crystallization* (according to WHITE *et al.*, 1962)

Note Mark	Aspect Look	D/W
0	Entièrement liquide Quite liquid	1,58
1	Quelques cristaux épars Few scattered crystals	1,76
2	Couche cristallisée sur une hauteur de 1,5 à 3 mm 1.5 to 3 mm layer crystals	1,79
3	Quelques amas cristallins Few clumps crystals	1,86
4	Couche cristallisée sur une hauteur de 6 à 12 mm 6 to 12 mm layer crystal	1,83
5	Echantillon cristallisé sur 1/4 de la hauteur du miel 1/4 of depth granulated	1,99
6	Echantillon cristallisé sur 1/2 de la hauteur du miel 1/2 of depth granulated	1,98
7	Echantillon cristallisé sur 3/4 de la hauteur du miel 3/4 of depth granulated	2,06
8	Echantillon entièrement cristallisé mou (aspect solide ou très visqueux) avec éventuellement une mince couche liquide surnageant (1-3 mm) Complete, soft granulation with possible thin supernatant liquid layer (1 to 3 mm) ; looks solid or very viscous	2,16
9	Echantillon entièrement cristallisé dur Complete, hard granulation	2,24

Dans l'ouvrage en question, les auteurs mentionnent p. 24 les résultats du test de FISCHER (test F) appliqué à la régression de D/W sur la note N : le test est trouvé très hautement significatif, avec une valeur du coefficient de détermination  $r^2 = 95\%$ . Mais ce résultat a été trouvé à partir des compositions moyennes des miels établies pour chaque classe de N, et non à partir des compositions individuelles de chaque miel. Le fait de remplacer les individus

par leur moyenne diminue la variabilité (les statisticiens disent que l'exactitude de la régression n'est pas modifiée, mais sa précision est augmentée). Cette procédure fournit un résultat trop optimiste quant à la « qualité » de la régression et du reste celui-ci est largement démenti par l'expérience. Nous avons donc cherché à estimer la qualité véritable d'une relation entre D/W et N.

D'autre part, nous avons montré précédemment (TABOURET, 1979) l'importance que pouvait prendre l'activité de l'eau  $a_w$  dans la cristallisation des miels, tout particulièrement dans le cas de miels contenant moins de 14 % d'eau. Nous avons proposé alors d'en tenir compte en substituant à l'indice D/W usuel un indice corrigé, de la forme  $I_n = \frac{D/W}{(1 - a_w)^n}$  (n de l'ordre de 1,7). Nous avons donc fait entrer  $a_w$  et  $I_n$  dans notre étude statistique, et recherché une optimisation de n.

### MATÉRIELS ET MÉTHODES

1) *Les miels* étudiés initialement sont les miels liquides tels que commercialisés par la Société Coopérative FRANCE MIEL. Ils ont subi une pasteurisation dans un échangeur de température à plaques (7 mn de maintien à 78 °C).

Sur les 55 échantillons étudiés, 35 ne montraient aucune trace de cristallisation (N = 0), en moyenne 12 mois après pasteurisation.

Six avaient seulement une trace de cristallisation (N = 1). Cela n'est pas surprenant, puisque le but du fabricant est précisément de mettre sur le marché des miels liquides stables. Mais cela est très défavorable à l'étude statistique entreprise, pour laquelle il serait souhaitable que l'effectif de chaque note soit à peu près la même.

C'est pourquoi nous avons étendu l'étude statistique aux 471 miels déjà étudiés par WHITE *et al.* (1962), profitant ainsi des résultats détaillés fournis pour chaque miel dans ce travail d'une exceptionnelle valeur. D'après le compte rendu des Auteurs, on peut considérer ces miels comme pasteurisés aussi, mais au laboratoire 30 mn à 60 °C.

2) *L'activité de l'eau*  $a_w$  a été mesurée grâce à l'appareil LUFFT précision  $\pm 0,01$  pour 24 échantillons FRANCE MIEL seulement. Elle a été calculée pour tous les échantillons, y compris pour les miels WHITE, par la méthode déjà introduite antérieurement (TABOURET, 1979). Nous la rappelons brièvement ci-après :

Connaissant les teneurs pondérales (grammes pour 100 grammes)

$$\begin{aligned} \text{cau} &= W & \text{glucose} &= D & \text{lévulose} &= L \\ \text{on calcule} \quad i &= \frac{D + L}{W} & g &= \frac{100 - (W + D + L)}{W} \\ \text{puis } E &= 1,3 i + 0,8 g ; \end{aligned}$$

$a_w$  est donnée par la formule de GROVER (1947) :

$$a_w = 1,04 - 0,1 E + \frac{0,45 E^2}{100}$$

3) *Les viscosités* ont été mesurées sur quelques échantillons (entièrement liquides) à l'aide du viscosimètre rotatif Rhéomat 115, mobile C, à 25 °C  $\pm 0,1$  °C.

4) Les traitements statistiques ont consisté en des analyses de régression linéaires simples ou multiples progressives.

4-1) Sur le plan statistique, dans l'étude des régressions, il convient de considérer la Note de WHITE N comme variable indépendante fixée (X), car elle ne peut prendre que 10 valeurs discrètes différentes : 0, 1, 2, ... 9.

4-2) Sur le plan — essentiel — de la réalité des mécanismes de la cristallisation, au contraire, il est clair que N est à considérer comme la conséquence résultant d'un certain nombre de facteurs. C'est pourquoi nous l'avons aussi fait figurer comme « variable expliquée Y », les autres facteurs étant des « variables explicatives X ». Mais dans ce cas, nous n'avons pas utilisé les tests de signification, car nous avons constaté que la distribution de N (en fonction de D/W par exemple) n'est pas Gaussienne.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 1) *Activité de l'eau*

La comparaison entre  $a_w$  calculée ( $X_B$ ) et  $a_w$  mesurée ( $X_A$ ) sur 24 échantillons apparaît dans le tableau 2.

TABLE 2. — *Comparison entre  $a_w$  mesurée =  $x_A$  et  $a_w$  calculée =  $x_B$  pour 24 miels FRANCE MIEL*  
 TABLE 2. — *Comparison of read  $a_w$  (=  $x_A$ ) with calculated  $a_w$  (=  $x_B$ ) over 24 FRANCE MIEL honey samples*

	W	D	L	$X_A$	$X_B$	$d = X_A - X_B$	D/W	N (12 mois) (12 months)
	16,9	30,00	37,71	0,577	0,605	- 0,028	1,775	
	16,6	37,00	39,12	0,580	0,580	- 0,008	2,23	
	17,4	29,38	40,37	0,600	0,611	- 0,011	1,69	
	17,3	31,25	39,28	0,602	0,608	- 0,006	1,80	
	17,3	32,80	39,28	0,637	0,606	0,031	1,90	5 - 6
	16,9	25,18	32,24	0,664	0,620	0,044	1,49	0
	17,2	30,47	36,93	0,649	0,610	0,039	1,77	5 - 6
	16,4	33,11	39,28	0,580	0,589	- 0,009	2,02	5
	18,0	29,38	38,34	0,653	0,624	0,029	1,63	0
	17,7	26,27	41,94	0,610	0,619	- 0,009	1,48	0
	15,6	27,98	32,86	0,625	0,584	0,041	1,79	3
	17,5	33,42	39,43	0,623	0,609	0,014	1,91	8 - 9
	17,5	33,89	39,12	0,584	0,608	- 0,024	1,94	2
	16,7	25,03	32,39	0,620	0,616	0,004	1,50	0
	17,1	30,47	37,71	0,607	0,608	- 0,001	1,78	0
	17,1	33,73	38,50	0,625	0,602	0,023	1,97	2
	17,1	32,18	38,97	0,630	0,605	0,025	1,88	5 - 6
	17,4	34,36	38,81	0,639	0,607	0,032	1,97	7 - 8
	17,7	33,27	38,65	0,627	0,614	0,013	1,88	6 - 7
	17,8	25,49	42,72	0,630	0,621	0,009	1,43	0
	17,2	36,38	37,71	0,610	0,602	0,008	2,12	8
	16,4	34,04	37,71	0,596	0,590	0,006	2,08	6
	17,7	34,36	38,97	0,600	0,612	- 0,012	1,94	8
	17,0	26,12	32,55	0,655	0,620	0,035	1,54	0
Minimum	15,6	25,03	32,24	0,577	0,584	- 0,001	1,43	0
Maximum	18,0	37,00	42,72	0,664	0,624	+ 0,044	2,23	8 - 9
Moyenne Average	17,146	37,00		0,6176	0,6074	+ 0,010		
Ecart-type Standard deviation				$S_A = 0,025$	$S_B = 0,011$	$s_d = 0,0212$		

On utilise le test t de comparaisons individuelles :

$$t = \frac{\bar{d}}{s_d \sqrt{\frac{1}{n}}} = 2,36 \quad (n = 24 \text{ déterminations})$$

La table des valeurs de t de STUDENT pour 23 degrés de liberté donne au seuil de 5 %  $t = 2,07$  et au seuil de 1 %  $t = 2,81$ . On conclut que les deux déterminations sont significativement différentes seulement au seuil de 5 % mais en moyenne cette différence n'est que de 0,01 pour  $a_w$  autour de 0,60.

Dans une précédente publication (TABOURET, 1979) nous avons déjà trouvé que  $a_w$  calculée est toujours légèrement inférieure à  $a_w$  mesurée dans les domaines explorés.

Les avantages du calcul sont évidents :

- inutile d'acheter un appareil de mesure de  $a_w$  ;
- gain de temps au laboratoire ;
- meilleure précision (l'écart-type de  $S_B$  est deux fois moindre que  $S_A$ ).

## 2) Régressions linéaires simples des indices D/W et $I_n$ sur la note N

Les résultats sont les suivants :

### 2-1) Miels FRANCE MIEL

D/W :

Source de variation	SCE	d.1.	CM	F
Totale	2,486	54		
Régression	1,243	1	1,243	54,0 **
Erreur	1,243	53	0,023	

\*\* Significatif à  $P = 0,01$  (hautement significatif)

$$r^2 = \frac{1,243}{2,486} = 0,50$$

$I_1$  :

Source de variation	SCE	d.1.	CM	F
Totale	30,69	54		
Régression	15,20	1	15,20	52,0 **
Erreur	15,49	53	0,292	

\*\* Significatif à  $P = 0,01$  (hautement significatif)

$$r^2 = \frac{15,20}{30,69} = 0,495$$

Valeurs de  $r^2$  pour les régressions de  $I_n$  sur  $N$  :

$$I_n = \frac{D/W}{(1 - a_w)^n}$$

n	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5
$r^2 \times 100$	49,5	48,9	48,0	46,8	45,4	43,7	41,9

2-2) Miels WHITE *et al.*, 1962

D/W :

Source de variation	SCE	d.l.	CM	F
Totale	30,60	470		
Régression	13,31	1	13,31	361,0 **
Erreur	17,29	469	0,037	

\*\* Significatif à  $P = 0,01$  (hautement significatif).

$$r^2 = 0,435$$

$I_1$

Source de variation	SCE	d.l.	CM	F
Totale	188,50	470		
Régression	64,95	1	64,95	246,5 **
Erreur	123,55	469	0,263	

$$r^2 = \frac{64,95}{188,50} = 0,345$$

Valeurs de  $R^2$  pour les régressions de  $I_n$  sur  $N$  :

n	1	1,25	1,5	1,75	2	2,25	2,5
$r^2 \times 100$	34,5	24,6	15,3	8,4	3,9	1,5	0,4

Ces résultats, calculés sur les valeurs individuelles et non sur les moyennes par note, montrent qu'il y a une relation linéaire entre la variable  $N$  d'une part et  $D/W$  ou  $I_n$  d'autre part. Les tests  $F$  calculés sont très largement

supérieurs au seuil critique  $\alpha = 0,01$  (niveau de confiance supérieur à 99 %). Ils permettent de rejeter l'hypothèse nulle d'égalité à zéro du coefficient de régression linéaire quel que soit l'indice étudié, sauf pour  $I_{2,5}$  avec les miels étudiés par WHITE *et al.* (1962). La proportion de variabilité expliquée par la régression est fournie par le coefficient de détermination  $r^2$ . On sait que  $0 \leq r^2 \leq 1$ . L'examen des diverses valeurs de  $r^2$  suscite plusieurs remarques :

— Comme on pouvait le supposer, pour les miels étudiés par WHITE *et al.*, on trouve  $r^2 = 43,5$  % seulement au lieu de 95 % calculé par les auteurs à partir des moyennes des miels.

Ce résultat correspond beaucoup mieux à la réalité expérimentale (HADORN et ZÜRCHER, 1974) ; il se retrouve d'ailleurs à peu près aussi pour les miels de FRANCE MIEL ( $r^2 = 50$  %).

La comparaison des  $r^2$  semble montrer que D/W représente le « meilleur » indice. On note que pour  $I_n$ ,  $r^2$  diminue quand  $n$  augmente. Deux interprétations peuvent être avancées :

— Ou bien, il ne faut pas attribuer à  $a_w$  un rôle trop important (autrement dit, dans  $I_n$  c'est bien D/W qui est essentiel).

— Ou bien, dans les groupes de miels étudiés, la variabilité de  $a_w$  était trop faible pour avoir une influence importante sur la cristallisation N.

Nous avons montré antérieurement (TABOURET, 1979) le rôle primordial de  $a_w$  dans la cristallisation des miels à faible teneur en eau, et donc de faible  $a_w$ . Mais ces derniers sont exceptionnels (1 % des miels WHITE et 0 % des miels FRANCE MIEL), et de ce fait ils ne pèsent pas sur les résultats statistiques.

Quel que soit l'indice choisi,  $r^2 = 50$  % dans le meilleur des cas. On peut donc supposer qu'une droite de régression ne représente pas le phénomène de façon satisfaisante, bien que le test soit hautement significatif : nous l'avons vérifié par un test de linéarité : dans tous les cas, les déviations par rapport aux droites de régression étaient hautement significatives.

Toutes ces considérations nous ont incités à approfondir l'analyse sur un échantillon plus restreint : le premier lot chronologique de FRANCE MIEL, qui a l'avantage de présenter un éventail de valeurs de N assez large. Ce lot de 21 miels comporte en effet 7 individus pour lesquels  $N = 0$ , et 14 individus pour lesquels N varie de 2 à 9 (voir tableau 2).

Les résultats de notre analyse apparaissent dans le tableau 3 et figure 1.

Ces résultats confirment l'existence d'un coefficient de détermination relativement élevé pour tous les indices étudiés lorsqu'on prend en compte tous les individus du lot (1<sup>re</sup> ligne du tableau 3). Mais, lorsqu'on écarte les 7 individus notés 0 (2<sup>e</sup> ligne du tableau 3), deux faits apparaissent clairement :

- 1) l'indice I ( $I_{1,75}$  ou  $I_2$ ) est bien « meilleur » (0,24 contre 0,07) que D/W ;
- 2)  $r^2$  néanmoins perd beaucoup de sa valeur quel que soit l'indice considéré. Cela signifie que, pour cet échantillon, la bonne qualité de la relation linéaire entre la composition des miels et leur cristallisation tient pour l'essentiel aux individus qui justement ne sont pas cristallisés ! Cela est d'autant plus paradoxal que pour ces derniers, la *variabilité de la composition* est énorme (voir la dispersion des points figuratifs sur l'axe des ordonnées fig. 1).

TABL. 3. — Coefficient de détermination  $r^2$  de la régression linéaire de chacun des indices ci-dessous sur N  
 TABL. 3. — Determination coefficient  $r^2$  for linear regression on N of indicated indexes

Indice Index	D/W	$I_1$	$I_{1,5}$	$I_{1,75}$	$I_2$
21 individus 21 specimens (lot complet) (complete lot)	0,62	0,64	0,64	0,64	0,62
14 individus 14 specimens N $\neq$ 0 <sup>(1)</sup>	0,073	0,17		0,24	0,24

(1) En retirant du lot les 7 individus pour lesquels N = 0  
 After withdrawing from the lot the 7 specimens quoted N = 0

	D/W	$I_1$	$I_{1,5}$	$I_{1,75}$	$I_2$
Valeur moyenne de l'indice pour les 7 individus N = 0 Index mean value for the 7 specimens quoted N = 0	1,55	4,06	6,57	7,96	10,64
Indice prédit pour N = 0 Predicted index for N = 0	1,69		6,69		10,84

Notre analyse approfondie révèle donc les limites de ce type d'approche statistique. On peut envisager d'autres approches plus complexes (régression pondérée par exemple). Il nous a semblé opportun de tenter d'expliquer la note N à partir des variables usuelles (D/W,  $a_w$ , âge) par régression linéaire multiple progressive.



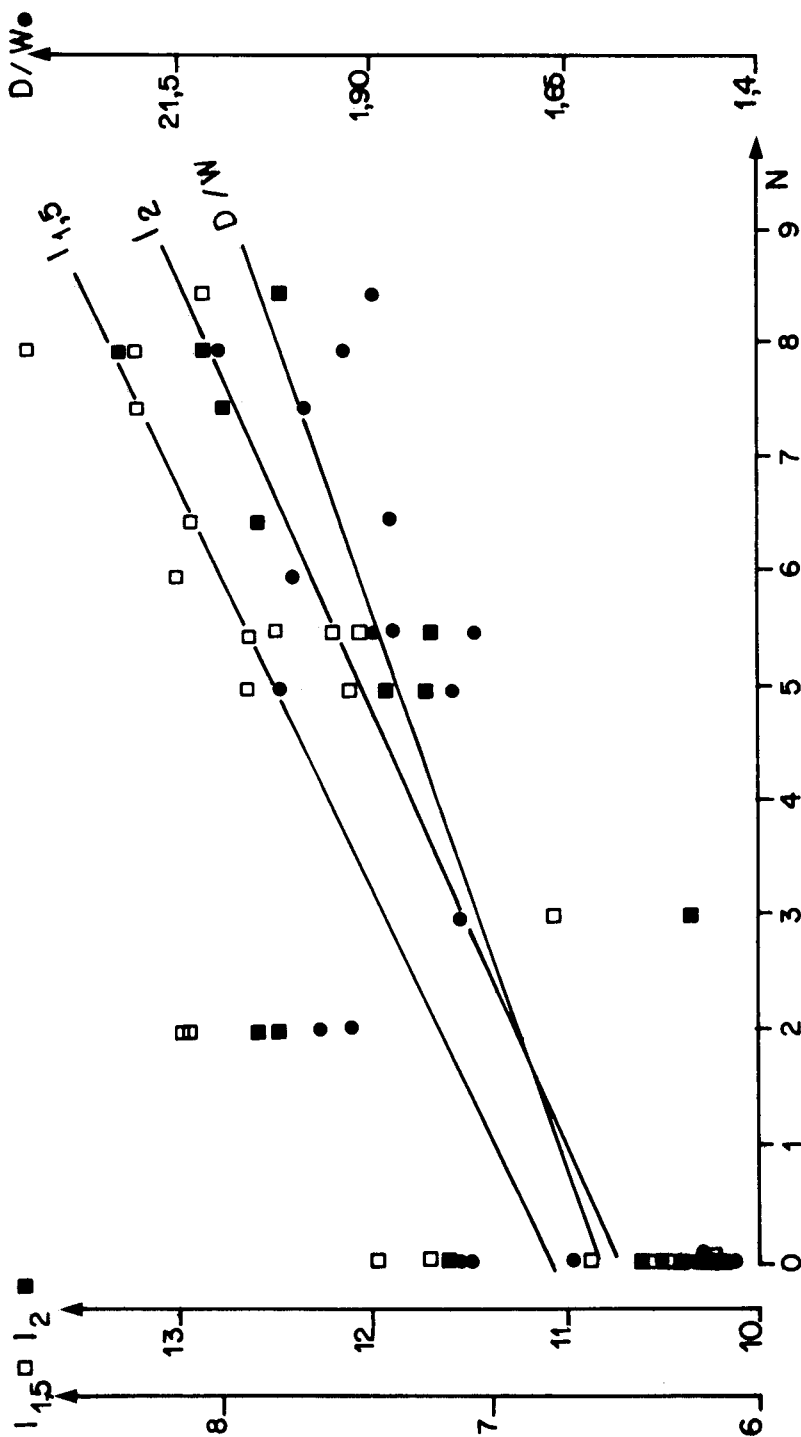


Fig. 1. — Régressions linéaires simples des indices  $I_{1.5}$ ,  $I_2$ ,  $D/W$  sur la note de cristallisation  $N$ .

$N$  = note selon WHITE *et al.*, 1962 (voir Tableau 1).

Fig. 1. — Simple linear regressions of indexes  $I_{1.5}$ ,  $I_2$ ,  $D/W$  on granulation mark  $N$ .

$N$  = mark according to WHITE *et al.*, 1962 (see Table 1)

3) *Régressions progressives, N variable expliquée*

Le programme de calculs établit d'abord la matrice des corrélations entre N, représentant la tendance à cristalliser, et certains facteurs susceptibles d'expliquer cette tendance : les indices D/W et  $a_w$ , et l'âge du miel. L'analyse de la variance de N se fait ensuite par paliers successifs, les variables explicatives étant introduites successivement dans le modèle en fonction de leur coefficient de corrélation partiel avec la variable expliquée N.

3-1) *Miels FRANCE MIEL*

Valeurs de  $r \times 1\,000$  nombre de miels analysés :  
55

	D/W	$a_w$	Age	N
D/W	1 000			
$a_w$	- 650	1 000		
Age	254	- 20	1 000	
N	702	- 406	324	1000

La corrélation la plus importante est entre N et D/W  
 en second rang, entre N et  $a_w$   
 en troisième rang, entre N et l'âge.

On note aussi une corrélation assez forte et négative entre D/W et  $a_w$ ,  
 (tout à fait logique).

Valeurs de $r^2$ en %	1 <sup>er</sup> palier Régression de N sur D/W	49,35
	2 <sup>e</sup> palier id + âge	51,60
	3 <sup>e</sup> palier id + âge + $a_w$	51,76

3-2) *Miels WHITE et al. (1962)*

Valeurs de  $r \times 1\,000$  nombre de miels analysés :  
471

	D/W	$a_w$	Age	N
D/W	1 000			
$a_w$	- 784	1 000		
Age	- 125	- 1	1 000	
N	659	- 370	- 73	1000

Valeurs de $r^2$ en %	1 <sup>er</sup> palier Régression de N sur D/W	43,50
	2 <sup>e</sup> palier id + $a_w$	49,00
	3 <sup>e</sup> palier id + $a_w$ + Age	49,29

3-3) On constate que les résultats concordent entre les miels français et américains, quoique fort différents d'origine, examinés à des époques différentes par des personnes différentes : *l'ensemble des facteurs introduits ( $r^2$  global) ne peuvent expliquer la note qu'à 50 % environ* - et l'indice D/W est de loin prépondérant avec plus de 40 %. Les 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> paliers n'améliorent guère  $r^2$ . Les 50 % résiduels constituent l'erreur expérimentale, c'est-à-dire ce qui est à attribuer à l'ensemble de tous les facteurs non contrôlés dans l'expérimentation.

Pour diminuer cette erreur, il faudrait introduire dans le plan d'étude d'autres facteurs contrôlés susceptibles d'agir sur N, et corrélés le moins possible entre eux. On peut envisager notamment d'introduire la viscosité des miels et leur température de conservation.

Nous l'avons fait pour un petit lot de 6 miels très typés, stockés à 20 °C aussitôt après pasteurisation (voir tableau 4).

TABLE 4. — *Miels typés FRANCE MIEL*  
TABLE 4. — *FRANCE MIEL standard honeys*

Miel type Standard honey	Note à 8 mois Mark N (8 months)	D/W	$I_{1,7}$	Viscosité à 25 °C (Poises) Viscosity at 25 °C (Poises)
Lavande Lavender	9	1,974	9,56	96
Origines Diverses				
Miscellaneous	8	1,949	9,75	63
Gâtinais Gâtinais	5	1,998	9,71	81
Jura Jura	5	1,98	9,09	90
Sapin Fir tree	0	2,090	9,92	230
Acacia Locust tree	0	1,589	7,58	107

La régression progressive (N variable expliquée) fournit les résultats suivants :

Valeurs de  $r \times 1\,000$  nombre de miels analysés :  
6

	D/W	I <sub>1,7</sub>	Viscosité à 25 °C	N
D/W	1 000			
I <sub>1,7</sub>	978	1 000		
Viscosité à 25 °C	337	180	1 000	
N	331	465	- 675	1000

La corrélation la plus intense est entre N et Viscosité, négative (quand la viscosité augmente N diminue).

En second rang, entre N et I<sub>1,7</sub>.

En troisième rang seulement, entre N et D/W.

On note aussi une très forte corrélation entre D/W et I<sub>1,7</sub>, tout à fait logique.

Valeurs de $r^2$ en %	1 <sup>er</sup> palier régression de N sur Viscosité	45,7
	2 <sup>e</sup> palier id + I <sub>1,7</sub>	81,31
	3 <sup>e</sup> palier id + I <sub>1,7</sub> + D/W	81,36

Ainsi l'introduction de la viscosité, ajoutée à I<sub>1,7</sub> ou D/W, peut apporter une amélioration considérable. Elle permet ici d'expliquer la note à plus de 80 % au total ( $r^2 \neq 81\%$ ).

Hormis viscosité et température, nombre d'autres facteurs sont et restent encore longtemps incontrôlables. Mais avant même de les évoquer, il convient de souligner une autre difficulté concernant l'appréciation de la tendance à cristalliser : c'est que la note N n'est pas vraiment une mesure de la tendance à cristalliser ; elle n'est qu'une estimation commode mais grossière du degré de cristallisation atteint. En effet, un miel peut présenter un démarrage de cristallisation rapide, moins de 15 jours après conditionnement dans un pot non rigoureusement propre par exemple, atteindre en un mois la note 1 ou 2, puis « plafonner » définitivement à cette note. Un autre miel peut rester limpide 6 mois après mise en pot, puis se mettre à cristalliser plus ou moins vite pour atteindre la note 9. Il est évident que dans ce cas, les notes à 4 mois, respectivement 2 et 0, ne reflètent pas du tout les tendances vraies à cristalliser.

Nous disons que l'estimation est grossière, car N est par nature une estimation du volume apparent de cristaux, et non de leur masse réelle ; le

volume apparent peut contenir plus ou moins de liquide inclus, selon la taille et la forme des cristaux.

Le degré de cristallisation atteint n'est défini de manière exacte que par l'un ou l'autre des rapports R ou R'

$$R = \frac{\text{masse de glucose cristallisé}}{\text{masse de glucose cristallisable}} \text{ dans l'échantillon} \quad R \leq 1$$

$$\text{ou } R = \frac{D/W \text{ actuel}}{D/W \text{ de saturation de l'échantillon}} \text{ dans la phase liquide} \quad R' \geq 1$$

Les numérateurs de R ou R' sont mesurables sans difficulté particulière (celui de R' s'identifie à l'indice D/W usuel). Les dénominateurs exigent par contre de connaître la solubilité du glucose <sup>(NB)</sup> dans l'échantillon considéré, ce qui est beaucoup plus malaisé, vu la complexité du milieu <sup>(NB)</sup>, et serait à recommencer pour chaque échantillon...

La véritable tendance à cristalliser, donc — et aussi la note N — dépend encore de 3 séries de facteurs qui contribuent à « l'erreur » de 50 % :

1) Un facteur potentiel, c'est le gradient de sursaturation ( $1 - R$  ou  $R' - 1$ ) à tout moment, et en particulier au moment de la nucléation. (La nucléation, phénomène mal connu, ne durerait, selon POWERS (1971), que 1/000<sup>e</sup> de seconde mais elle est d'évidence une étape capitale puisqu'il s'agit en somme de la naissance des embryons de cristaux).

2) Des facteurs cinétiques, déterminant la vitesse à laquelle progressera la cristallisation une fois qu'elle aura commencé (après nucléation ou ensemencement). Ils dépendent de la composition <sup>(NB)</sup> certes, mais aussi de la température, de l'agitation... Certains solutés à l'état de traces, ou des substances non dissoutes, peuvent jouer un rôle inhibiteur : MANTOVANI (1973) a prouvé par exemple que des traces de raffinose réduisent énormément la vitesse de grossissement des cristaux de saccharose, au point d'empêcher la fabrication de celui-ci au stade industriel.

3) D'autres facteurs, enfin, encore plus aléatoires, que nous appelons très conventionnellement « catalytiques » : présence d'autres cristaux, de poussières, chocs mécaniques, chocs thermiques, effets de paroi (rugosité des récipients). Ils peuvent avoir dans certains cas une influence considérable, sur

NB - Un facteur de complexité supplémentaire est dû à la mutarotation du glucose. En effet, dans le

miel liquide, le glucose se trouve en équilibre de mutarotation entre les formes  $\alpha$  et  $\beta$   $(\alpha) \xrightleftharpoons[1/3]{(a)} (\beta) \xrightleftharpoons[2/3]{(b)}$

Lorsque le miel cristallise, il dépose exclusivement des cristaux de glucose  $\alpha$  hydrate, tandis que l'équilibre se trouve déplacé dans le sens (a). Par conséquent, la concentration de la forme  $\alpha$  et la vitesse de la réaction (a), à chaque instant, sont aussi des facteurs de la tendance à cristalliser. Ils sont eux-mêmes influencés par la température, l' $a_w$ , le  $P_H$ , etc.

la nucléation notamment. A l'opposé, on peut assimiler à une catalyse « négative » le traitement de pasteurisation lui-même, qui retarde très longtemps la nucléation (TABOURET, 1980).

### CONCLUSION

Cette étude fait suite à notre publication de 1979 (TABOURET, 1979). Elle confirme la possibilité pratique de remplacer la mesure de l'activité de l'eau ( $a_w$ ) des miels par un calcul simple suivi d'une petite correction. Mais il apparaît que *dans les miels liquides usuels* du commerce, la teneur en eau et l' $a_w$  varient relativement peu. Par suite, lorsqu'on analyse la variance de la note de cristallisation attribuée selon WHITE *et al.* (1962), l'introduction de  $a_w$  à côté de D/W comme variables explicatives ne diminue que faiblement l'erreur expérimentale : pratiquement, celle-ci reste de l'ordre de 50 %. L'utilisation d'un indice de la forme  $I_n = \frac{D/W}{(1 - a_w)^n}$  à la place de D/W, donc, ne se justifie pas dans le cas général, bien que dans certains cas  $I_n$  ait été trouvé nettement préférable à D/W.

Les 50 % d'erreur semblent pouvoir être sensiblement diminués si la viscosité est introduite à côté des facteurs précédents : pour mieux prévoir la note de chaque miel il serait donc indiqué d'inclure la viscosité dans les mesures de laboratoire, et de contrôler la température en cours de commercialisation.

Il faut souligner aussi : d'une part, que la note selon WHITE *et al.* n'est qu'une estimation commode mais grossière du degré de cristallisation atteint à un âge donné, et non une mesure de la véritable tendance à cristalliser ; d'autre part, que celle-ci dépend sans aucun doute encore d'autres facteurs pratiquement difficiles à déterminer, donc à contrôler : le gradient de sursaturation du glucose, qui implique la solubilité de ce sucre, la mutarotation glucose  $\beta \rightarrow$  glucose  $\alpha$ , et d'autres facteurs « catalytiques » plus ou moins connus qui peuvent dans certains cas influencer considérablement le comportement de cristallisation.

### REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier MM. J.L. BERDAGUÉ (INRA Station d'expérimentation laitière de Poligny) et P. CHOMARD (IUT de Dijon) pour leur contribution à la mise en œuvre des méthodes statistiques sur ordinateur.

*Reçu pour publication en novembre 1985.*

*Accepté pour publication en septembre 1986.*

## SUMMARY

## TENDENCY OF HONEYS FOR CRISTALLIZING : A STATISTICAL APPROACH

Arising from our previous publication (TABOURET, 1979), the present paper intends to check by a statistical approach the opportunity of considering the water activity ( $a_w$ ) in honey crystallization investigations.

First are compared, for 24 honeys, observed  $a_w$  values (on LUFFT instrument) with values calculated from the chemical compositions (Table 2). The STUDENT's t-test shows that the values are different at the 95 % confidence level, but only by an average of 0.01.

For the other part, the statistical investigation covering 55 commercial liquid pasteurized honeys shows that the variability of their water content and ( $a_w$ ) are lower. This is why the investigation has been extended to the 471 more diversified honeys reported by WHITE *et al.* (1962). Our study is composed of two parts.

1) Comparison of the simple linear regressions of the Indexes  $D/W$  and  $I_n = \frac{D/W}{(1 - a_w)^n}$  on the crystallization mark  $N$  (attributed according to WHITE *et al.*, 1962).  $n$  is given seven different values with 0.25 increment : 1, 1.25, 1.5... 2.5. The « best » Indexes are both  $D/W$  and  $I_1$ , but their coefficient of determination,  $r^2$ , is only 50 %. However, FISHER's F-tests are highly significant in most cases.

2) Multiple stepwise regressions, in which  $N$  is the dependent variable and  $D/W$ ,  $a_w$  and age are independent variables. The variability of  $N$  is explained only to 50 % by all the previous variables together.

Then the factors which may be charged with the 50 % experimental error are surveyed : viscosity and storage temperature could be very important, as pointed to by a limited analysis (4 Tables).

The suitability of granulation mark  $N$  for figuring the actual crystallization tendency of honeys is also discussed.

In conclusion, for investigating the crystallization tendency of honeys, one may be content with  $D/W$  as unique composition factor ; but it will not be reliable for predicting crystallization tendency. For this purpose, other factors should be taken into account, as near as they can be approached.

## ZUSAMMENFASSUNG

DIE KRISTALLISATIONSTENDENZ DER HONIGE :  
VERSUCH EINER STATISTISCHEN ANNÄHERUNG

In Fortsetzung einer früheren Arbeit (TABOURET, 1979) soll mit statistischen Verfahren geprüft werden, ob es von Interesse ist, den Wert  $a_w$  (Wasseraktivität) in die Untersuchung der Kristallisation von Honigen einzuführen.

In einem ersten Abschnitt wurden bei 24 Honigen die Werte, welche mit dem Apparat von LUFFT gemessen wurden, mit den aus der chemischen Zusammensetzung berechneten verglichen (Tabelle 2). Der t-Test nach Student zeigt, daß die beiden Serien von Werten auf einem Vertrauensniveau von 95 % signifikant verschieden sind, aber bei Unterschieden von im Mittel nur 0.01.

Andererseits zeigt eine statistische Untersuchung von 55 pasteurisierten flüssigen Honigen aus dem Handel, daß ihr Wassergehalt und ihr  $a_w$  nur eine geringe Variabilität besitzen. Deshalb wurde diese Untersuchung auf 471 stärker heterogene Honige ausgedehnt, die schon von WHITE *et al.* 1962 analysiert worden waren. Sie umfaßt zwei Abschnitte :

1) Vergleich der einfachen linearen Regressionen der Verhältnissen  $D/W$  und  $I_n = \frac{D/W}{(1 - a_w)^n}$  über die Benotung der Kristallisation  $N$  (durchgeführt nach WHITE *et al.*, 1962). ( $n$  umfaßt 7 Werte mit einer Steigerung von 0.25 : 1.0, 1.25, 1.5... 2.5). Die « besten » Indices sind sowohl  $D/W$  wie  $I_n$ , beide praktisch gleichwertig, aber ihr Bestimmtheits-Koeffizient ist niedrig :  $r^2 = 50\%$  als Maximum ; die F-Tests nach Fisher sind jedoch in den meisten Fällen hoch signifikant (7 Tabellen, 1 Abbildung).

2) Multiple schrittweise lineare Regressionen, wobei  $N$  die abhängige Variable und  $D/W$ ,  $a_w$  und Alter unabhängige Variablen sind. Die Variabilität von  $N$  wird nur zu 50 % von der Gesamtheit der vorigen Variablen erklärt.

Anschließend wurden die für einen Versuchsirrthum von 50 % verantwortlichen Faktoren geprüft : Die Viskosität und die Lagerungstemperatur schienen von großer Bedeutung zu sein, wie aus einer vorläufigen Analyse von 6 Honigen hervorgeht (4 Tabellen).

Schließlich wird diskutiert, wie weit die Note  $N$  nach WHITE *et al.* 1962 tatsächlich die Kristallisationstendenz wiedergibt.

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß man sich für die Bestimmung der Kristallisationstendenz von Honigen mit dem Verhältnis  $D/W$  als einem Faktor zufriedengeben kann, der die Zusammensetzung angibt, aber daß dies nicht genügt, um verlässliche Voraussagen zu machen. Um dies zu erreichen, müssen andere Faktoren außer der Zusammensetzung herangezogen werden, soweit solche eben zur Verfügung stehen.

#### BIBLIOGRAPHIE

- GROVER D.W., 1947. — Keeping properties of confectionery. *J. Soc. chem. Ind.*, **66**, 201-205.
- HADORN H., ZÜRCHER K., 1974. — Zuckerspectrum und Kristallisationstendenz von Honigen. *Mitt. Geb. Lebensm. Hyg.*, **65**, 407-420.
- LUFFT G., Gmbh and Co.  $a_w$  - Wert-Messer Modell 5803 Stuttgart.
- MANTOVANI G., ACCORSI C., VACCARI G., 1973. — Änderung des Habitus von Saccharose Kristallen. *Zucker*, **26** (10), 513-518.
- POWERS H., 1971. — Nucleation and the sugar industry. *Z. Zuckerind.*, **21**, 6, 272-277.
- TABOURET T., 1979. — Rôle de l'activité de l'eau dans la cristallisation du miel *Apidologie*, **10**, 4, 341-358.
- TABOURET T., 1980. — Contribution à l'étude fondamentale de la pasteurisation du miel et des solutions aqueuses sursaturées de D glucose. Thèse Doct. Etat, Dijon, 110 p.
- WHITE J.W., RIETHOF M.L., SUBERS M.H., KUSHNIRT, 1962. — Composition of american honeys. US. Depart. Agric., Tech. Bull., n° 1261, 124 p.