



Cristallisation du miel, le savoir et le faire

Hélène DAILLY

Dyce, E.J. 1931 « Fermentation and crystallisation of honey »
Bull. Cornell agric. Exp. Sta. n° 528

White, J.W., Je., Reithof, M.L., Subers. M.H. & Kushnir, I. 1962
« Composition of American honeys ». Tech. Bull. U.S. Dep. Agric. n° 1261

J.M. Van Dyck, liste Abeilles 2006

Tabouret, « Rôle de l'activité de l'eau dans la cristallisation du miel »
Apidologie, 1979, 10 (4), p.341-358



Pour percer les mystères de la cristallisation, nous allons explorer le monde des sciences et plonger au coeur du produit : principes de chimie et de physique ainsi qu'un peu de bon sens nous seront indispensables pour la comprendre et mettre en évidence les différents facteurs qui peuvent l'influencer. Chaque apiculteur sait que la flore va influencer la vitesse de formation des cristaux et la consistance des miels que nous récoltons. La cristallisation d'un miel liquide sera également influencée par une multitude d'autres paramètres comme une simple vibration, un brassage ou l'ajout de cristaux en solution. La maîtrise de la cristallisation d'un miel peut ainsi s'avérer difficile. C'est pourquoi il nous semble important à ce moment de la saison d'y consacrer un peu de notre temps.

SUCRE ET EAU

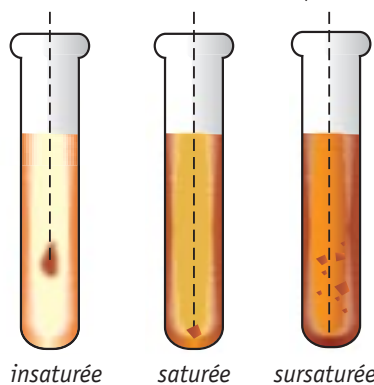
Lorsqu'on agite le mélange, les particules de sucre se séparent, les molécules d'eau les entourent et les empêchent de venir se recoller les unes aux autres. Le sucre est mis en solution.

Si on ajoute d'autres particules de sucre à ce sirop, vient un moment où il n'y a plus assez de molécules d'eau pour séparer les particules de sucre. La limite de solubilité est atteinte, la solution est saturée. Si on continue à en ajouter, on obtient une solution dite « sursaturée ». Le tableau 1 nous donne les limites de solubilité pour les principaux sucres présents dans le miel. Ces chiffres mettent en exergue une grande disparité entre les différents sucres.

Nous venons de voir qu'une solution sucrée pouvait être insaturée, saturée ou encore sursaturée. En réalité, il existe

également une zone dite « métastable ». Cette zone est une zone transitoire située entre la courbe de solubilité et la courbe de cristallisation spontanée.

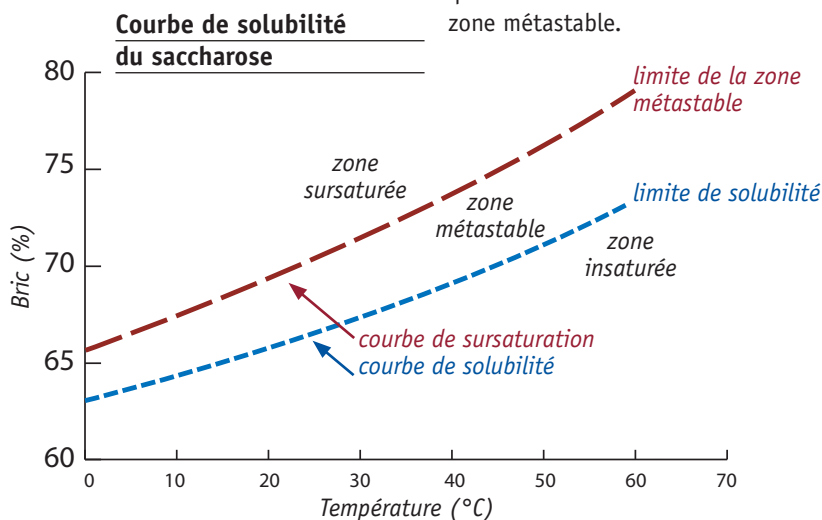
Lorsque la concentration en sucre dépasse la limite de solubilité, cette solution ne cristallise pas tant qu'un certain seuil énergétique n'a pas été atteint. Cette valeur critique est, en pratique, la frontière où la cristallisation va réellement s'amorcer. L'éventail de concentration entre l'état de saturation et ce seuil énergétique est appelé région métastable. Pour franchir cette limite, il faut une intervention extérieure : modification de la température, agitation, présence d'amorces...



Tabl.1 Limite de solubilité de différents sucres

Sucre	Solubilité à 20°C	% en sucre Brix à 20°C
Fructose	3,7 g/ml	78,9%
Glucose	0,9 g/ml	47,2%
Saccharose	2,0 g/ml	66,7%
Maltose	0,8 g/ml	43,8%

Tous nos miels possèdent une concentration en sucre supérieure à la limite de solubilité. Pourtant, certains cristallisent très lentement, on peut dès lors penser que ces derniers sont situés dans cette zone métastable.



NAISSANCE DES CRISTAUX

Il est intéressant d'analyser de plus près le phénomène de cristallisation. Mais comment se définit la cristallisation ? C'est un phénomène par lequel les parties d'une substance qui étaient à l'état liquide se rapprochent les unes des autres, en fonction de leur propre attraction, pour former un corps solide. C'est donc le processus inverse de la dissolution. Sachant cela, examinons les différentes phases de formation des cristaux et les mécanismes qui entrent en jeu. Lorsque le miel est dans les hausses et lorsqu'il vient d'être extrait, il se trouve habituellement à l'état liquide sous forme d'un sirop dense.

De l'état liquide à la cristallisation, on peut distinguer trois phases.

- **La phase de diffusion ou de pré-cristallisation :** les molécules de sucre voyagent à l'intérieur de ce sirop et se cognent les unes aux autres aléatoirement. Lors de ces collisions, des agrégats se forment. Ils sont cependant très instables.
 - **La phase de formation des cristaux :** lorsque les conditions environnementales sont optimales, les agrégats peuvent se stabiliser et conduire alors à la naissance de petits cristaux ou nucléi.
 - **La phase de croissance :** une fois stabilisés, les agrégats vont grossir progressivement en attirant les molécules de sucre toujours libres dans le sirop.
- Ces différentes phases se déroulent simultanément.

La viscosité du miel aura une grande implication sur toutes ces phases. Elle influence directement la phase de diffusion (mouvement plus ou moins rapide des molécules) et par conséquent la formation des nucléi.

Si la concentration en molécules de sucre est importante et qu'elles sont bien réparties, les possibilités de rencontres entre elles et, de ce fait, de formation d'agrégats et de cristaux primaires sont très élevées. Dans ce cas, on obtient un miel à cristallisation fine et régulière.

Au contraire, si la concentration en molécules est faible, la formation de cristaux primaire sera rare et la phase de croissance des cristaux sera favorisée au détriment de leur formation (le sucre utilisé pour la croissance des cristaux

n'est plus disponible pour former de nouvelles amorces), et on obtient une cristallisation granuleuse.

En réalité, la cristallisation du miel ne se fait jamais à 100 %. Elle peut se représenter comme un réseau de cristaux entouré d'un sirop. Plus le réseau cristallin est dense, plus la consistance du miel est ferme.

ET DANS LE MIEL ?

Il est possible d'assimiler le miel à un modèle simple constitué majoritairement de sucres différents (65-80 %) et d'eau (15-20 %). Des éléments à la base même de la cristallisation qu'il nous est impossible de modifier (ajout ou retrait) sans perdre l'appellation miel (CEE/2001/110).

Teneur en eau

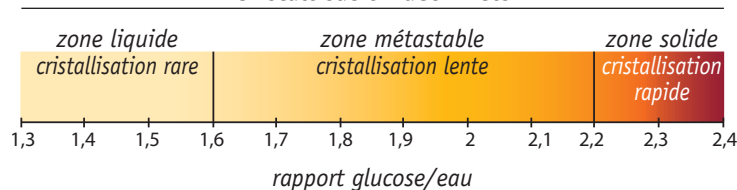
Plus la teneur en eau d'un miel est élevée, plus la solution des sucres sera diluée. Le rapport glucose/eau est un indicateur permettant d'anticiper les réactions du miel. Plus ce rapport est faible, plus le miel contient de l'eau (proportionnellement à la quantité de glucose présent) et plus le miel aura tendance à rester à l'état liquide. Plus ce rapport est élevé, plus le miel cristallisera rapidement. Deux remarques sont toutefois à apporter :



- un miel trop liquide (> 18 %) risque de poser des problèmes de fermentation,
- un miel trop sec (< 15 %) sera trop visqueux et ralentira l'étape de diffusion des molécules de sucres et a fortiori la cristallisation (Tabouret, 1975).

Les résultats des analyses obtenus durant l'année 2007 ont été examinés. Nous pouvons constater que 79 % des miels ayant un rapport G/E inférieur à 1,60 ont une consistance fluide. Nous remarquons également que 97 % des miels ayant un rapport G/E supérieur à 2,20 ont une consistance ferme à tartinable. Entre ces deux valeurs, il est difficile de prévoir la consistance du produit.

Rapport glucose/eau Cristallisation des miels

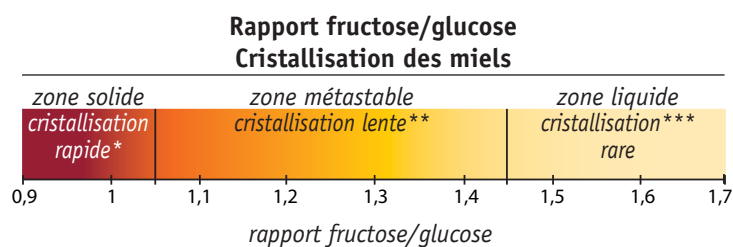


Rapport G/E	Ferme	Tartinable	Onctueux	Fluide
1,30 - 1,40	0 %	0 %	0 %	100 %
1,40 - 1,50	0 %	0 %	0 %	100 %
1,50 - 1,60	0 %	10 %	20 %	70 %
1,60 - 1,70	0 %	8 %	71 %	21 %
1,70 - 1,80	0 %	36 %	30 %	33 %
1,80 - 1,90	3 %	19 %	65 %	13 %
1,90 - 2,00	8 %	46 %	42 %	4 %
2,00 - 2,10	7 %	48 %	30 %	15 %
2,10 - 2,20	20 %	60 %	13 %	7 %
2,20 - 2,30	29 %	57 %	9 %	6 %
2,30 - 2,40	41 %	56 %	4 %	0 %
2,40 - 2,50	36 %	60 %	4 %	0 %
> 2,50	86 %	14 %	0 %	0 %

COMPOSITION EN SUCRES

Les deux principaux sucres présents dans le miel sont le fructose et le glucose. Le tableau 1 nous montre que le fructose est beaucoup plus soluble que le glucose. Un miel riche en fructose cristallisera lentement. A l'opposé, un miel riche en glucose cristallisera très rapidement. Le rapport de ces deux sucres va donc influencer la vitesse de cristallisation.

Ces données théoriques concordent avec les observations de terrain. Le rapport fructose/glucose est donc un bon indicateur pour prédire la cristallisation. Un rapport inférieur à 1,05 (ex : miel de colza) va produire des miels fermes, un rapport supérieur à 1,45 (ex : miel d'acacia) va produire des miels liquides.



* cristallisation rapide : complète au bout d'un mois

** cristallisation lente : 1 à 12 mois

*** cristallisation rare : + de 12 mois

Rapport F/G	Ferme	Tartinable	Onctueux	Fluide
0,90 - 0,95	25	75	0	0
0,95 - 1,00	41	50	9	0
1,00 - 1,05	33	52	13	2
1,05 - 1,10	3	62	24	10
1,10 - 1,15	8	51	41	0
1,15 - 1,20	6	34	53	6
1,20 - 1,25	0	20	32	48
1,25 - 1,30	5	25	45	25
1,30 - 1,35	0	0	45	55
1,35 - 1,40	0	0	100	0
1,40 - 1,45	0	0	0	100
1,45 - 1,50	0	33	0	67
> 1,50	0	0	0	100

L'observation du rapport F/G pour l'année 2007 montre que 89 % des miels ayant un rapport inférieur à 1,05 possèdent une consistance tartinable à ferme et 90 % des miels ayant un rapport supérieur à 1,45 possèdent une consistance fluide.

La présence de di- et trisaccharides a également un rôle à jouer au niveau de la cristallisation. Chaque molécule de sucre est capable de fixer un certain nombre de molécules d'eau, on parle d'hygroscopicité. En règle générale, les di- et trisaccharides possèdent une plus faible solubilité que les monosaccharides. Cependant, ceux-ci fixent un nombre plus important de molécules d'eau. Cela a pour effet d'augmenter la viscosité de la masse. En augmentant la viscosité, la phase de diffusion est limitée. Ce phénomène d'hygroscopicité contrebalance la faible solubilité de ces sucres complexes.

Un exemple concret : certains miellats de sapin peuvent rester à l'état liquide bien que leur rapport fructose/glucose soit compris entre 1,20 à 1,30 et qu'ils possèdent une forte concentration en mélézitose.

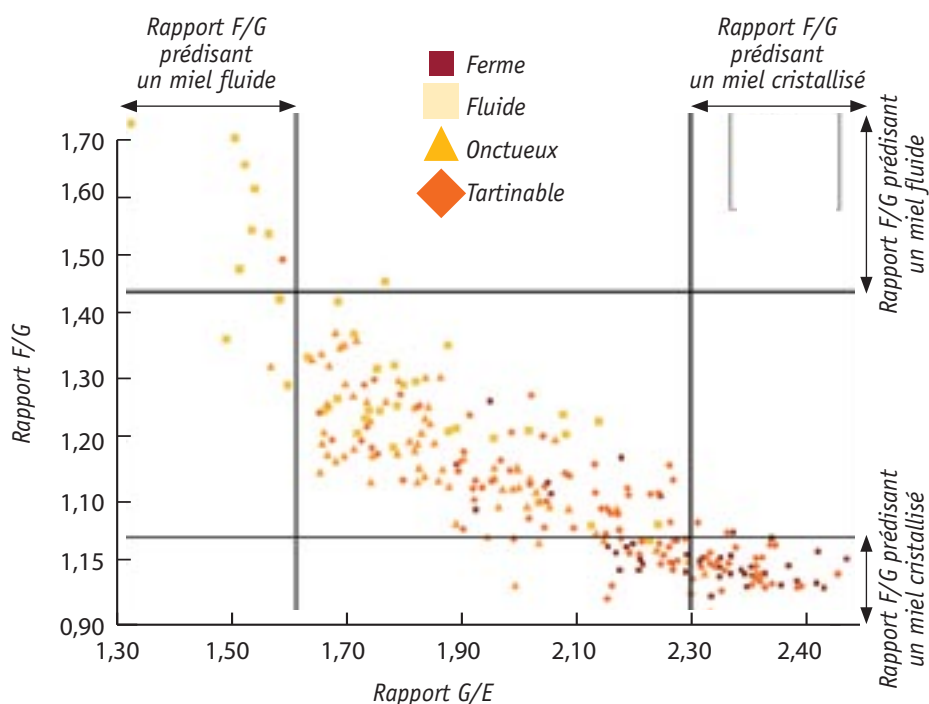
INFLUENCER LA CRISTALLISATION

Nous avons mis en évidence deux indicateurs nous permettant de prédire l'évolution de notre produit. Cependant, ces indicateurs ont eux aussi leurs limites. Les données collectées au laboratoire du CARI depuis les 10 dernières années montrent que la plupart des miels se trouvent entre ces deux zones : état liquide et état cristallin (ils se trouvent en dehors de la zone de prédiction). La répartition des miels en fonction des indicateurs montre que :

- 57 % des miels reçus ont un rapport F/G compris entre 1,05 et 1,45
- 61 % des miels reçus ont un rapport G/E compris entre 1,60 et 2,20.

Pourtant, des solutions existent. Depuis longtemps, les apiculteurs ont développé leurs connaissances et leur savoir-faire pour élaborer des miels de qualité. Sur base de ce que nous venons de voir, voici encore quelques conseils qui devraient vous permettre de favoriser une cristallisation fine de vos miels.

Répartition des miels 2007





Température

Un phénomène bien connu de chacun est l'influence de la température sur la dissolution du sucre. La solubilité augmente lorsque la température augmente. Le miel à l'extraction est généralement liquide; lorsqu'on diminue la température, la limite de solubilisation est dépassée et le miel va former des amorce de cristaux (on passe dans la zone de sursaturation). L'étape de croissance des cristaux peut alors débuter.

En suivant ce raisonnement, plus on diminue la température, plus le miel cristallisera facilement. Tout serait plus simple si le miel s'en tenait à cette règle. Cependant, la formation des cristaux de sucre nécessite plusieurs étapes. La première de ces étapes, la phase de pré-cristallisation, dépend de la collision des molécules de sucre entre elles et, de ce fait, dépend de leur mobilité dans la solution. À basse température, la masse se fige et la mobilité est ralentie. Inversement, à température plus élevée, elle est accélérée et la phase de formation des cristaux diminue (la limite de solubilité n'est pas atteinte et les conditions ne sont donc pas réunies). Chacune de ces étapes peut être limitante. La prépondérance de l'une de ces barrières par rapport à l'autre est fonction de la température. La température idéale est donc un compromis entre ces divers phénomènes. Habituellement, une température de stockage avoisinant les 14°C est recommandée pour favoriser une cristallisation rapide et uniforme, tandis qu'une température avoisinant les 20 à 25°C (température ambiante) va permettre à un miel liquide de se conserver plus longtemps sous cette forme. Une étude, menée par Dyce (1931) pour déterminer la température favorisant la cristallisation du miel, illustre bien ce lien entre la température de stockage du miel et sa texture. Tous les facteurs qui entrent en jeu pour diminuer le nombre d'amorce de cristaux encouragent leur grossissement.

Ensemencement

Certains apports extérieurs possédant une taille suffisante (poussières, cristaux de sucre...) peuvent catalyser la formation de nucléi (phase de formation). La présence de ces embryons de cristaux (starter) ajoutés lors de l'ensemencement influence directement l'aspect de la cristallisation.

Echantillon	Température de stockage	% de cristallisation après 10 jours	Type de cristallisation
1	38°C	20	Très granuleuse
2	35°C	40	Très granuleuse
3	27°C	60	Granuleuse
4	24°C	85	Granuleuse
5	21°C	95	Moyenne
6	18°C	100	Moyenne
7	16°C	100	Fine
8	13°C	100	Très fine
9	10°C	100	Fine
10	7°C	50	*
11	2°C	5	*
12	-1°C	0	*

*: impossible de juger, la viscosité est trop élevée

Une expérience a été menée pour déterminer le pourcentage d'ensemencement optimum (Dyce, 1931). Un miel liquide a été ensemencé avec différentes quantités de miel starter, les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	% d'ensemencement	% de cristallisation après 2 jours	Type de cristallisation
1	2	15	Granuleuse
2	5	70	Fine
3	8	85	Très fine
4	10	90	Très fine
5	12	95	Très fine
6	15	100	Très fine
7	18	100	Très fine
8	20	100	Très fine
9	25	100	Très fine
10	30	100	Très fine

Il semblerait qu'un taux d'ensemencement de 8 % produise un miel à cristallisation très fine. Généralement, un taux d'ensemencement de 10 % est appliqué.

En pratique, le miel utilisé pour l'ensemencement est un miel présentant une dominance colza (rapport fructose/glucose < 1,05) et l'absence de granulosité. Cependant, il est parfois difficile de trouver une quantité de miel starter suffisante pour ensemencer la totalité d'un maturateur (par exemple, il faudrait 5 kg de miel starter pour une récolte de 50 kg), et ce surtout si le printemps n'a pas été très mellifère. Il est alors conseillé de prendre une petite quantité de miel (5 kg) et de l'ensemencer à 10 % (un pot de 500 g de starter). Lorsque cette base a cristallisé, on peut l'ajouter au maturateur.

Une autre expérimentation menée par Dyce (1931) a été conduite pour déterminer l'effet de la taille des cristaux starter sur la granulosité de la cristallisation finale. Des miels starter présentant différentes tailles de cristaux ont été additionnés à un miel liquide, les résultats montrent une corrélation entre le type de cristallisation du starter et la granulosité finale du produit. Il semblerait que plus la granulosité du starter est fine, plus le produit fini présente une granulosité fine.

Echantillon	Type de cristallisation	% de cristallisation après 5 jours	Type de cristallisation après 10 jours
1	Fine	15	Très fine
2	Fine	70	Très fine
3	Moyenne	85	Fine
4	Moyenne	90	Fine
5	Forte	95	Moyenne / Forte
6	Forte	100	Moyenne / Forte



Mise en pot

L'augmentation de la surface de contact lors de la mise en pot agit également comme un catalyseur de cristallisation.

Malaxage et agitation

Nous avons vu qu'une certaine énergie est requise pour faire passer les molécules de l'état liquide à l'état solide. L'agitation est un agent mécanique extérieur qui peut fournir cette quantité d'énergie nécessaire.

En combinaison avec l'ensemencement, le malaxage (agitation) a également un rôle à jouer. Les expériences conduites par White (1962) montrent que l'agitation du miel dans le maturateur peut induire une cristallisation plus fine et homogène. Dans un premier temps, les phases de diffusion et de formation des cristaux sont facilitées en favorisant leur collision. C'est d'autant plus vrai qu'une fois constitués, ces premiers cristaux sont répartis de manière uniforme dans la masse (répartition des starters). La cristallisation est maintenant entamée, la masse va s'épaissir de plus en plus et un malaxage prolongé conduira à un miel onctueux et non ferme (la formation d'un réseau cristallin trop dense est bloquée).

L'utilisation d'une pompe induit un effet similaire au malaxage. La même étude a montré qu'un système de pompage pouvait accélérer la cristallisation et induire une granulosité plus fine.

Cependant, une mauvaise utilisation de la pompe ou une agitation trop forte peuvent incorporer de l'air au miel, avec les inconvénients qui en découlent.

Incorporation d'air

Il existe une technique industrielle de cristallisation qui permet d'obtenir des miels crémeux qui présentent une bonne stabilité. Cette technique nécessite cependant un matériel assez sophistiqué et des chambres froides.

Le principe de cette cristallisation consiste à insérer dans le miel des microbulles d'air (qui peuvent également jouer le rôle de starter). Une des principales difficultés consiste à faire cristalliser le

Echantillon	Tps de mélange initial (min)	Tps de mélange 2 ^{ème} jour	Tps de mélange 3 ^{ème} jour	Tps de mélange 4 ^{ème} jour	Type de cristallisation
1	5	-	-	-	Granuleuse
2	10	-	-	-	Granuleuse
3	15	-	-	-	Granuleuse
4	20	-	-	-	Granuleuse
5	5	5	-	-	Granuleuse
6	10	5	5	-	Granuleuse
7	15	5	5	5	Fine
8	20	5	5	5	Fine
9	20	10	10	10	Fine
10	20	15	15	15	Fine
11	20	20	20	20	Fine
12	P A S D ' A G I T A T I O N C O N T R O L E E				Granuleuse

miel avant que les bulles ne commencent à remonter à la surface. Pour cela, il faut jouer sur le froid pour augmenter la viscosité du miel et emprisonner les bulles. Les bulles doivent rester emprisonnées dans le réseau cristallin. On peut s'interroger sur ce type de technique qui nous écarte de plus en plus du produit naturel qu'est le miel.

PROBLÈMES LIÉS À LA CRISTALLISATION

Marbrures

La présence de marbrures qui se forment à la surface de certains pots et/ou le long des parois n'est pas liée à l'introduction d'air mais provient d'un choc thermique lors du stockage des pots cristallisés. Ce phénomène apparaît quel que soit le type de conditionnement utilisé. Pour éviter cela, il faut d'abord comprendre d'où vient cette légère modification visuelle du produit.

Lorsque le miel est soumis à des températures plus froides, il se contracte plus rapidement que le verre dans lequel il est placé. Si le miel est liquide ou mou, on verra apparaître un léger affaissement de la surface. Si le miel est ferme, la masse cristallisée ne bouge presque pas, mais le sirop peut descendre d'un rien, en laissant apparaître la structure cristalline du glucose qui forme des nuages blanchâtres à la surface du produit.

Le moyen le plus simple de résoudre ce problème est d'éviter sa formation, donc de choisir avec soin l'endroit où entreposer son produit, et ce dès son conditionnement.

Marbrures



Miel en double phase

Une trop forte teneur en eau ou un rapport fructose/glucose inadéquat (légèrement inférieur à 1,45) amène presque toujours le miel en cours de cristallisation à se séparer en deux couches : une couche liquide vers le haut (essentiellement composée de fructose) et une couche cristallisée grossièrement vers le bas (essentiellement composée de glucose). On parle dans ce cas de double phase. En cristallisant, le glucose libère une partie de l'eau qu'il contient pour n'en garder que 6 % et le fructose va récupérer l'eau excédentaire, la partie supérieure aura donc une plus grande teneur en eau que la partie inférieure. Cette augmentation de la teneur en eau de la couche supérieure favorise l'apparition de la fermentation.

La maîtrise de la température et des techniques de cristallisation en fonction des caractéristiques des miels que vous récoltez (spectre des sucres présents et humidité) devrait vous permettre d'améliorer fortement la cristallisation des miels que vous récoltez. Comme vous pouvez le constater, des techniques très simples et peu coûteuses vous permettront déjà d'arriver à de très bons résultats en gardant toutes les qualités (fraîcheur, arômes...) de vos miels. Dans un prochain article, nous verrons comment réagir en cas de problème de cristallisation.

Bonne récolte.

Double phase

