



## ANALYSE PAR RMN-<sup>1</sup>H : RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON

### CE QUE DÉTECTE LA MÉTHODE



- ✓ Tous types d'adultération par comparaison à une base de données de miels authentiques et mesure de marqueurs.
- ✓ Analyse de l'origine botanique et géographique en comparaison à la base.

Fourchette de prix : 120-140€HT

#### Avantages

- Résultats harmonisés entre laboratoires utilisant la même base
- Méthode largement reconnue en Europe et à l'international
- Détection possible de tous types d'adultération

#### Limites

- Multiplicité des bases de données
- Fiabilité dépend de la qualité et représentativité de la base
- Risque de faux-positifs pour des miels atypiques
- Sensibilité réduite pour des sirops perfectionnés

## 01

### DÉFINITIONS

**Marqueur** : l'analyse de la composition du miel et des sirops permet d'identifier des marqueurs. Certains sont issus de la fabrication des sucres exogènes et sirops, leur présence dans le miel révèle une adultération. D'autres sont des constituants intrinsèques du miel authentique. Leur absence ou faible concentration indique une adultération.

**Approche ciblée** : pour identifier et quantifier un composé ciblé dont la masse moléculaire et le nom sont connus.

**Approche non ciblée** : l'échantillon est analysé dans son ensemble et comparé à une base de données.

**Résonance magnétique nucléaire** : c'est un phénomène observé chez certains noyaux d'atomes, par exemple pour l'hydrogène <sup>1</sup>H, le fluor <sup>19</sup>F, le phosphore <sup>31</sup>P, le carbone <sup>13</sup>C ou encore l'azote <sup>15</sup>N.

Lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique puissant, les noyaux vont entrer en état d'excitation puis émettre un signal lors de leur retour à un état stable. Chaque signal émis dépend de l'environnement direct du noyau et donne un renseignement sur le nombre d'atomes voisins, le type de liaisons chimiques, leur configuration, etc.

Pour aller plus loin dans les définitions, lire la fiche d'introduction 

### LE PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire exploite cette propriété pour déterminer la composition chimique d'un échantillon en analysant ces signaux.

On obtient un spectre avec des pics, présentés sur un graphique, chaque pic étant caractérisé par son déplacement chimique, et par son intensité. L'interprétation de ces pics permet d'identifier les molécules présentes, en se référant à des données publiées ou à des bases de données.

L'ensemble de ces signaux forme une empreinte chimique caractéristique de l'échantillon analysé.

Cette technique analytique est aujourd'hui répandue dans l'industrie agroalimentaire pour caractériser la composition chimique de matrices liquides et solides.

La RMN est ainsi utilisée pour caractériser et authentifier de nombreux produits alimentaires comme le vin, les jus de fruits, les fruits et légumes, et d'autres.

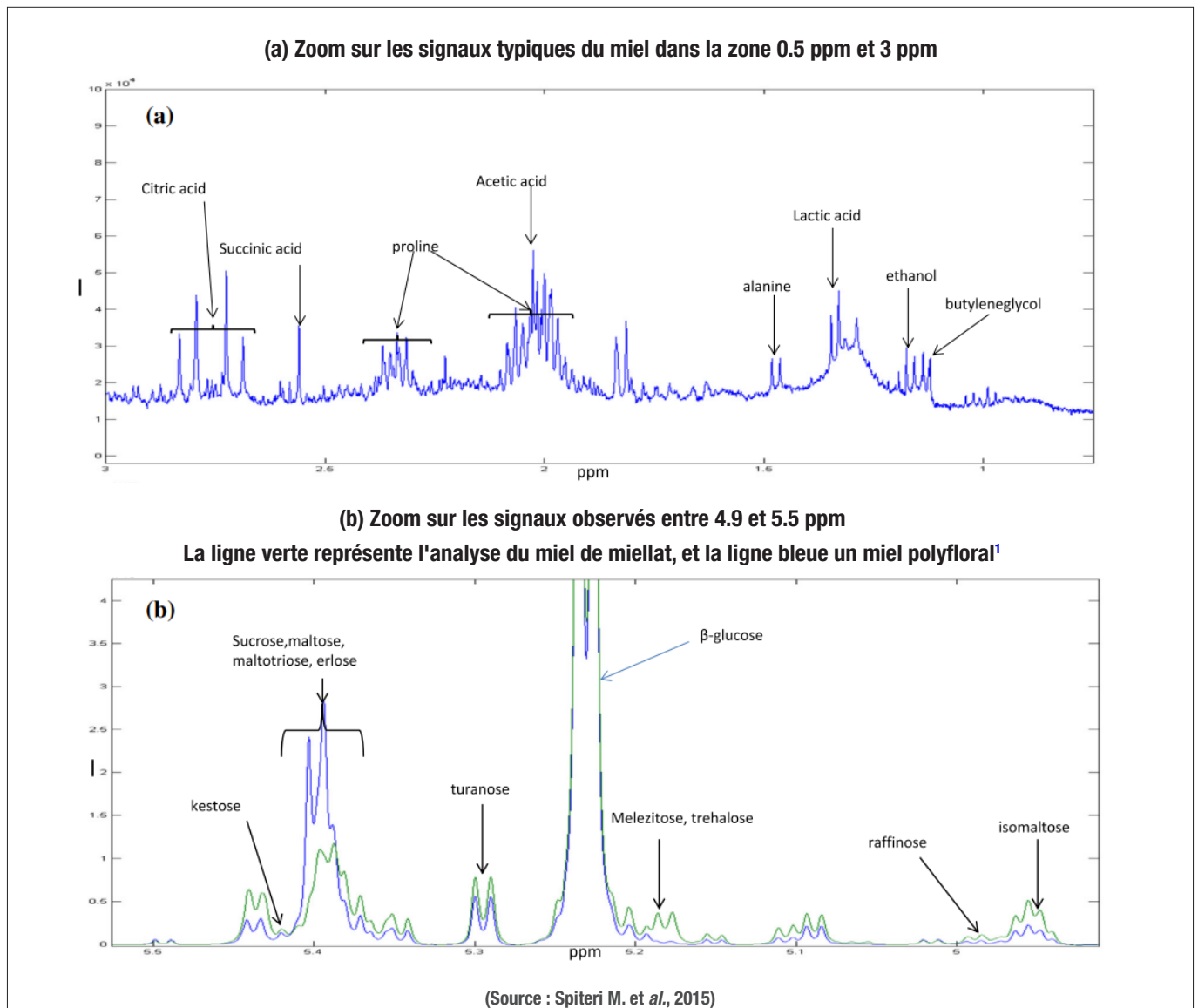
### L'ANALYSE RMN-<sup>1</sup>H APPLIQUÉE AU MIEL

Pour l'analyse du miel, c'est la RMN de l'hydrogène qui est utilisée, parfois appelée également la RMN du proton.

Cette méthode permet de vérifier l'absence d'ajouts de sucres exogènes dans le miel, son origine géographique et son appellation botanique.

En exploitant les spectres RMN, il est possible d'identifier des signaux spécifiques au miel authentiques, des signaux marqueurs d'adultération, mais également des spécificités liées à certaines appellations ou certaines origines.

Le spectre RMN ci-dessous présente en (a) des signaux caractéristiques du miel, et en (b) on observe la différence entre un miel polyfloral et un miel de miellat. La présence de pics de mélezitose et de tréhalose est caractéristique de certains miellats.



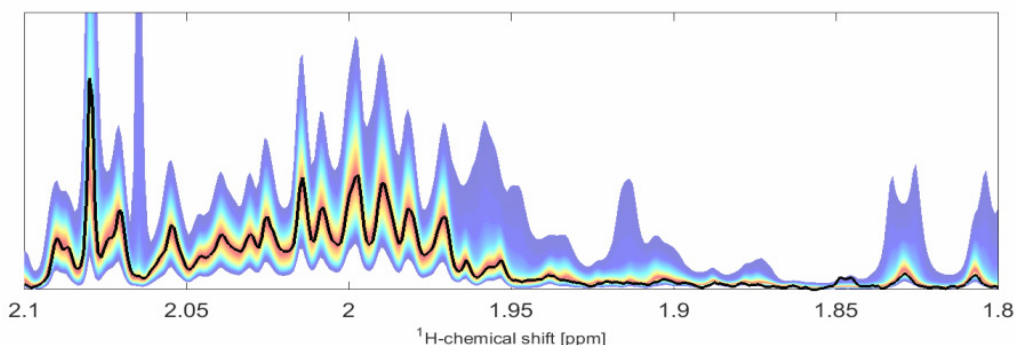
La RMN peut être utilisée selon deux approches, de manière ciblée ou non ciblée. Dans ce dernier cas, l'empreinte de l'échantillon est comparée à une base de données de miels authentiques, avec un intervalle de confiance.

Si l'échantillon se situe dans cette intervalle, l'échantillon est jugé

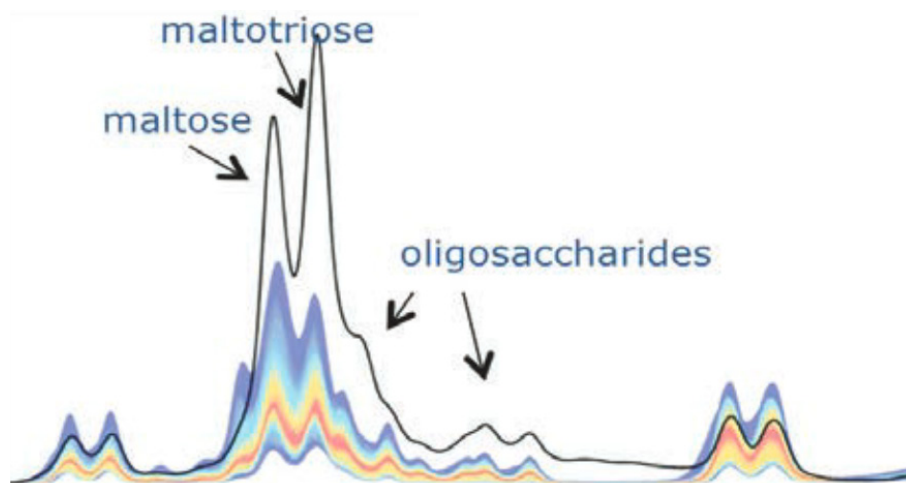
authentique. Si des écarts sont observés par rapport aux spectres de référence, ça peut indiquer une adultération.

Ci-dessous un extrait de l'analyse par RMN d'un échantillon de miel. La ligne noire correspond à l'échantillon analysé, qui est comparé à la base de données de référence représentée en couleur.

**Exemple d'une partie (entre 1.8 et 2.1 ppm) du spectre d'un échantillon de miel authentique analysé par RMN-<sup>1</sup>H**  
**La ligne noire représentant l'empreinte de l'échantillon est comparée à une base de données de référence, ici en couleur**  
 (Source : bulletin d'analyse issu du projet Qualité des miels, ITSAP / InterApi)



**Extrait du spectre RMN d'un miel adulteré avec du sirop de riz**  
**visible par une déviation (ligne noire) au niveau du maltose, du maltotriose et des oligosaccharides**  
 (Source : Schwarzinger S. et al., 2025)<sup>2</sup>



Les principaux laboratoires d'analyse du miel proposent en routine une analyse qu'ils nomment la *NMR Profiling* du miel pour vérifier l'authenticité du miel, et ont également développé des modèles pour vérifier une appellation botanique ou une origine géographique.

Cette analyse mêle approche ciblée et non ciblée et permet de vérifier plusieurs paramètres :

- **La correspondance de l'échantillon à la base de données pour l'appellation botanique**, si un modèle existe pour ce type de miel et si celle-ci est déclarée.
- **La correspondance de l'échantillon à la base de données pour l'origine géographique**, si un modèle existe pour cette origine et si celle-ci est déclarée.
- **La correspondance de l'échantillon à la base de données de référence pour la présence de sucres exogènes**. L'approche peut ici diverger selon les laboratoires. Certains utilisent un modèle par type de miel pour vérifier l'authenticité, tandis que d'autres se réfèrent à un modèle général, tous types de miels confondus.
- **La quantification des différents sucres du miel.**
- **La détection et la quantification de plusieurs marqueurs d'authenticité ou d'adulteration**. Ces marqueurs ne sont pas tous communiqués et sont propres à chaque modèle. Parmi eux, on retrouve par exemple le mannose et le DHA, le DFA, le turanose, la proline, le saccharose.

- **La quantification de certains marqueurs de qualité comme l'HMF.**

L'analyse et l'interprétation de l'ensemble de ces informations permet de conclure sur l'authenticité et la qualité de l'échantillon.

Un seul fabricant commercialise aujourd'hui les instruments de mesure RMN, il s'agit de l'entreprise Bruker. Des appareils simplifiés sont également proposés aux industriels et conditionneurs.<sup>3</sup>

### SENSIBILITÉ DE LA MÉTHODE

Selon certains laboratoires interrogés, la RMN permet de détecter une large gamme de fraudes, grâce à l'approche non ciblée, mais elle serait moins sensible que d'autres méthodes sur certaines fraudes ciblées.

Par exemple, la LC-IRMS est très sensible pour les adulterations avec des sucres en C4. La RMN le sera peut-être moins sur l'ajout de faibles quantités de ce type de sucre, mais permettra en une seule analyse de détecter plusieurs types d'adulterations.

La sensibilité de la méthode, la fiabilité et la qualité des résultats dépend beaucoup des bases de données, du nombre d'échantillons inclus, de leur représentativité et de la spécificité des modèles. Si au lancement de la méthode, il y a quelques années, les bases de données étaient encore insuffisantes, d'importantes améliorations ont été effectuées depuis.

## HARMONISATION ET PUBLICATIONS DE RÉFÉRENCE

La RMN n'est pas une méthode validée et reconnue internationalement, bien que largement répandue sur le marché depuis plusieurs années.

Un projet de standardisation est en cours au niveau européen pour la quantification de certains composants du miel<sup>4</sup>. Pour l'approche non ciblée, le recours à l'utilisation de bases de données privées représente un frein.

Tous les laboratoires utilisent le même appareil de mesure, commercialisé par Bruker, et le même protocole de préparation des échantillons.

Il existe plusieurs bases de données privées pour le miel dont deux principales en Europe.

Entre laboratoires utilisant la même base de données, les résultats sont globalement harmonisés, bien que des différences d'interprétation puissent subsister. D'autres projets de construction de bases sont en cours dans certains pays.

## AVANTAGES

L'analyse RMN-<sup>1</sup>H du miel présente plusieurs avantages :

- **Approche non ciblée** : permet une analyse globale de tous les constituants du miel, elle est efficace pour détecter une large gamme de fraudes.
- **Une seule analyse permet de quantifier plusieurs composés** : marqueurs d'adultération (par exemple le mannose), marqueurs d'authenticité (par exemple le turanose), teneurs en différents sucres, HMF, etc.
- **Permet de détecter l'adultération, de vérifier l'appellation et l'origine géographique en une seule analyse**, si les modèles sont disponibles pour ce type de miel.
- **Nécessite peu de préparation d'échantillon, analyse rapide**, et pas de séparation des composants nécessaire avant analyse.<sup>5</sup>
- **Cette méthode d'analyse fait aujourd'hui référence** dans les échanges commerciaux en France et à l'international.
- **Seule méthode permettant de détecter l'effet de dilution** : si un miel authentique est dilué avec un sirop en C3 ayant un ratio isotopique proche du miel et nettoyé de tous ses marqueurs, on pourra voir une atténuation de tous les signaux par RMN, en comparaison avec la base de données.

## LIMITES

L'analyse RMN-<sup>1</sup>H du miel comporte également certaines limites :

- **Équipement coûteux.**
- **Moins sensible que d'autres méthodes** pour des sirops perfectionnés.<sup>6</sup>
- **La fiabilité des résultats dépend de la qualité et de la représentativité** des bases de données de référence. Si un type de miel ou une origine est insuffisamment représenté dans les bases, cela peut donner lieu à une interprétation faussée, compte tenu de la grande variabilité entre miels.
- **Ces bases de données sont privées**, il en existe plusieurs sur le marché.
- **Analyse géographique pour l'instant assez grossière**, à l'échelle d'un pays.
- **Nécessite une mise à jour régulière des bases de données** pour tenir compte des évolutions des miels selon les années.

## EXCEPTIONS CONNUES

La fiabilité de l'analyse *NMR Profiling* dépend de la robustesse des bases de données et des marqueurs identifiés. Certains types de miels aux profils spécifiques peuvent être sous-représentés dans les bases de données, ce qui a déjà donné lieu à des cas de « faux-positifs ».

Une enquête réalisée dans le cadre des actions sur la qualité menée par l'ITSAP-Institut de l'abeille et financée par InterApi auprès du réseau des ADA a révélé certaines anomalies concernant cette analyse. Si certaines ont fait l'objet d'un travail et ont été résolues, d'autres nécessiteraient une étude plus approfondie :

- Cas du miel de lavande-lavandin de Provence : en 2021 et 2022 de nombreux cas de faux-positifs ont été observés dans l'analyse par RMN des miels de lavande de Provence. Depuis, un travail mené par le SYMPAS et l'ADAPI en collaboration avec les laboratoires d'analyse a permis une amélioration des bases de données, avec une meilleure représentativité du miel de lavande-lavandin de Provence et de ses spécificités.
- Cas des miellats de Corse : des incohérences ont également été constatées pour les miels de miellats produits en Corse.
- Cas des miels de tournesol en Nouvelle-Aquitaine : plus récemment, des cas répétés de non-conformité par RMN ont été observés sur le miel de tournesol. Ces anomalies seraient dues à la faible teneur en turanose de ces miels, peut-être liée à une évolution du nectar. Cette hypothèse reste à approfondir.

### SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES

<sup>1</sup> Spiteri M., Jamin E., Thomas F., Rebours A., Lees M., Rogers K. M., Rutledge D. N. (2015) « Fast and global authenticity screening of honey using 1 H-NMR profiling. » *Food Chemistry* 189, 60-66.

<sup>2</sup> Schwarzwinger S., Brauer F., Rösch P., Kämpf B. (2015) « Honey, what else ? Rapide testing of variety, geographic origin and absence of adulteration by NMR-profiling. » *New Food magazine*, volume 18, Issu 6.

<sup>3</sup> Bruker. « [New FoodScreener Essential Honey dedicated honey packers and honey testing.](#) »

<sup>4</sup> CE/TC460 (WI 00460024) – Food authenticity – Quantification of honey components by 1H-qNMR spectrometry.

<sup>5</sup> Bertelli D., Lollì M., Papottì G., Bortolotti L., Serra G., Plessi M. (2010) « Detection of Honey Adulteration by Sugar Syrups Using One-Dimensional and Two-Dimensional High-Resolution Nuclear Magnetic

Resonance. » *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 8495-8501.

<sup>6</sup> Paiano V., Breidbach A., Lorchner C., Ždiniakova T., De Rudder O., Maquet A., Alvarellós L., Ulberth F. (2025) « Detection of Honey Adulteration by Liquid Chromatography—High-Resolution Mass Spectrometry: Results from an EU Coordinated Action. » *Separations*, 12, 47.



Interprofession des  
produits de la ruche

[www.interapi.fr](http://www.interapi.fr)

## ENSEMBLE, FAIRE AVANCER LA FILIÈRE APICOLE

InterApi, l'interprofession des produits de la ruche, a été créée en 2018 et reconnue officiellement en 2019. Elle rassemble l'ensemble des acteurs de la filière apicole : apiculteurs, conditionneurs, distributeurs et fabricants de matériel.

Sa mission : fédérer, représenter et défendre leurs intérêts, notamment en améliorant la qualité et la traçabilité des produits de la ruche, afin de garantir des conditions d'exercice durables et une rémunération équitable pour chaque maillon de la filière.