



UNIVERSITE DE CORSE-PASCAL PAOLI
ECOLE DOCTORALE ENVIRONNEMENT ET SOCIETE
UMR CNRS 6134 (SPE)



Thèse présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN CHIMIE
Mention : CHIMIE ORGANIQUE ET ANALYTIQUE
Soutenue publiquement par
YIN YANG
le 9 décembre 2014

QUALIFICATION DES MIELS DE CORSE PAR UNE APPROCHE
MULTIFACTORIELLE : DIVERSITE POLLINIQUE & VARIABILITE
CHIMIQUE

Directeurs :

M Jean Costa, Professeur, Université de Corse
M Julien Paolini, Dr-HDR, Université de Corse

Rapporteurs :

Mme Mariana Usai, Professeure, Université de Sassari (Italie)
M Lhou Majidi, Professeur, Université Moulay Ismail de Meknès (Maroc)

Jury

Mme Mariana Usai, Professeure, Université de Sassari (Italie)
Mme Chantal Menut, Professeure, ENS de Chimie de Montpellier
M Lhou Majidi, Professeur, Université Moulay Ismail de Meknès (Maroc)
M Mauro Marchetti, Directeur de Recherche, CNR de Sassari (Italie)
M Antoine-François Bernardini, Professeur, Université de Corse
M Julien Paolini, Dr-HDR, Université de Corse
Mme Marie-José Battesti, Dr, IGR, Université de Corse

Résumé

Ce travail de thèse porte sur les miels de Corse commercialisés sous l'AOC et l'AOP « Miel de Corse-Mele di Corsica » et classés en six catégories variétales : « *printemps* », « *maquis de printemps* », « *miellat du maquis* », « *maquis d'été* », « *châtaigneraie* » et « *maquis d'automne* ». Notre objectif principal était de caractériser la composition volatile des miels de Corse et de développer une approche interdisciplinaire en vue de compléter la caractérisation de ces productions par la recherche de nouveaux critères pour la qualification de l'origine botanique et/ou géographique. Les travaux ont donc consisté à croiser les données obtenues par la méthode conventionnelle basée sur les analyses polliniques, sensorielles et physico-chimiques avec celles issues de l'analyse chimique de la fraction volatile des miels.

Dans une première partie, 195 miels de nectar ont été caractérisés au niveau pollinique, physico-chimique ainsi que par leurs compositions volatiles. L'analyse pollinique a permis de certifier l'origine Corse et de mettre en évidence les principales espèces nectarifères de chaque gamme variétale et/ou les associations végétales caractéristiques des miellées. L'analyse de la fraction volatile par MEPS, CPG et CPG/SM a conduit à l'identification des marqueurs chimiques des diverses variétés de miels, à savoir la 2-aminoacétophénone (« *châtaigneraie* ») ; le *p*-anisaldéhyde et le 4-*n*-propylanisole (« *maquis de printemps* ») ; l'isophorone et le 3,4,5-triméthylphénol (« *maquis d'automne* ») ; les isomères de lilac aldéhyde et du *p*-menthène-9-al (« *printemps* typé *clémentinier* »).

De plus, une étude interdisciplinaire (analyse méliissopalynologique, physico-chimique et fraction volatile) basée sur l'utilisation de traitements statistiques des données multifactorielles a été menée sur chacune des catégories variétales. Les résultats obtenus ont permis de mieux cerner l'origine botanique des miels « quasi-monofloraux » ; de proposer des hypothèses sur les autres apports nectarifères et/ou miellatifères dans les miels à taxon dominant de type sur-représenté (« *châtaigneraie* ») et normal (« *maquis de printemps* ») ; de déterminer les différentes contributions nectarifères dans les miels dont l'espèce dominante à un taxon de type sous-représenté (« *printemps* » et « *maquis d'automne* ») et dans ceux ayant une origine botanique complexe (« *maquis d'été* »).

Dans la seconde partie de nos travaux, nous avons caractérisé la fraction volatile de 74 miels des gammes « *miellat du maquis* » et « *miel de Corse* ». L'analyse statistique de la variabilité chimique a permis de distinguer les miellats de *Metcalfa* par la teneur en 3-furaldéhyde. Par ailleurs, nous avons pu qualifier l'origine botanique des miels dit « *génériques* » (mélange « miel de miellat »/« miel de nectar »), notamment les apports significatifs de « *châtaigneraie* » (molécule marqueur : 2-aminoacétophénone) et/ou de « *maquis de printemps* » (*p*-anisaldéhyde et 4-*n*-propylanisol).

Enfin, ces travaux ont permis de développer une approche innovante basée sur une approche multifactorielle (polliniques, physico-chimiques et volatils) afin de mieux qualifier la complexité des origines botaniques des miels de Corse.

Mots-clés : AOP –AOC « *Miel de Corse – Mele di Corsica* », analyse méliissopalynologique, fraction volatile, CPG, CPG/SM, MEPS, variabilité chimique.

Abstract

This thesis was focused on the Corsican honeys under the AOC and AOP appellation “Miel de Corse-Mele di Corsica”. The Corsican honey was classified in six varietal categories: “spring”, “spring maquis”, “honeydew”, “summer maquis”, “chestnut grove” and “automne maquis”. The aim of this work was to characterize the volatile composition of Corsica honey and to develop an interdisciplinary approach to complete the characterization of Corsican honey and the qualification of the botanical and/or geographical origin.

In the first part, 195 nectar honeys were characterized by melissopalynological, physico-chemical and volatile analyses. Pollen analysis allowed the certification of Corsican origin and highlights the main nectariferous species and/or characteristic plant associations of each varietal range. Thus, the volatile analysis by SPME, GC and GC/MS allowed the identification of some chemical markers of honey, namely 2-aminoacetophenone (“*chestnut grove*”); *p*-anisaldehyde and 4-n-propylanisole (“*spring maquis*”); isophorone and 3,4,5-trimethylphenol (“*automne maquis*”); isomers of lilac aldehydes and *p*-menth-1-en-9-al (“*spring clementine*”).

For each honey range, an interdisciplinary study was carried out by using statistical analysis of multifactorial data (melissopalynological, physico-chemical and volatile data). These results allowed us to identify the “monofloral” honey samples; to propose some hypotheses about the nectar and/or honeydew contribution in honeys with dominant over-represented (“*chestnut grove*”) and normal taxon (“*spring maquis*”); and to determine the role of different nectariferous and/or polleniferous species in honeys with underrepresented taxon (“*spring*” and “*autumn maquis*”) and those with complex botanical origin (“*summer maquis*”).

In the second part of our work, the volatile fraction of 74 Corsican honeydews and blend honeys has also been investigated. Statistical analysis of the volatile composition has distinguished *Metcalfa* honeydew by a high abundance of 3-furaldehyde. Otherwise, the other honey samples were characterized by a high abundance of 2-aminoacetophenone (marker of “chestnut grove” honey) and/or *p*-anisaldehyde and 4-n-propylanisol (characteristic compounds of “spring maquis” honey). These observations could be explained by the nectar contribution of *Castanea sativa* and/or *Erica arborea* in the honeydew samples.

Finally, this work has allowed us to develop an innovative approach based on multifactorial approach (pollen analysis, physico-chemical parameters, volatile composition) to obtain discriminant information for the determination of the floral origin from Corsican honeys.

Key Words: AOP-AOC « *Miel de Corse – Mele di Corsica* », melissopalynological analysis, volatile composition, GC, GC/MS, SPME, chemical variability.

Résumé vulgarisé

Qualification des miels de Corse par une approche multifactorielle : diversité pollinique & variabilité chimique

Le Miel de Corse est un produit typique du territoire insulaire. Même si les premières traces d'apiculture en Corse remontent à l'antiquité, la filière apicole est presque abandonnée à la sortie de la Seconde Guerre mondiale. Les professionnels s'organisent à partir de 1976, jusqu'à obtenir une Appellation d'Origine Contrôlée (AOC) en 1998 puis une Appellation d'Origine Protégée (AOP) en 2000. Ainsi, la production actuelle (300 à 350 tonnes/an) commercialisée sous l'étiquetage « Miel de Corse-Mele di Corsica » se décline en six catégories variétales : « printemps », « maquis de printemps », « miellat du maquis », « maquis d'été », « châtaigneraie » et « maquis d'automne ». Ces dernières traduisent la diversité des produits mellifères locaux ainsi que leurs relations avec la végétation de l'île.

Dans le cadre des normes nationales (AOC) et européennes (AOP), la méthode dite « conventionnelle » pour la certification de l'origine géographique et botanique est basée sur les caractéristiques polliniques, physico-chimiques et organoleptiques des miels de Corse. L'objectif principal de cette thèse de doctorat était de caractériser la variabilité chimique de ces productions afin de proposer de nouveaux critères de qualification.

L'étude de la fraction volatile de 269 échantillons de miels (incluant les six gammes variétales), a permis d'inventorier, pour la première fois, la composition volatile des miels de Corse. Nos travaux ont également conduit à l'identification de marqueurs chimiques pour chaque catégorie en relation directe avec les spécifiques des terroirs de production. Pour cela, une approche interdisciplinaire - alliant les données des méthodes conventionnelles et celles de la typologie volatile - a été proposée pour la détermination de l'origine florale.

Cette première caractérisation multifactorielle des miels de Corse est d'un intérêt fondamental pour les apiculteurs dans le cadre de l'évolution spatio-temporelle des productions insulaires en fonction des conditions du milieu (variations bioclimatiques, modifications des processus de miellées, conduites apicoles).

RIASSUNTU

Qualifichera di i meli di Corsica cù un accostu multifattoriale : diversità pullinica è variabilità chimica

U Mele di Corsica hè un pruduttu sputicu di l'isula. E prime vistighe di l'apicoltura in Corsica si ritrovanu in l'Antichità più anziana ma l'arte di a bugna è di u mele vene tralasciata dopu a Sigonda guerra mundiale. Cù a mossa idintitaria di l'anni sittanta (XXu seculu), s'organizeghjanu i prufiziunali ed ottenenu una Appillazione d'Origine Cuntrullata (AOC) in lu 1998 po una Appillazione d'Origine Prutetta (AOP) in lu 2000. Fatta fine chì a pruduzione oghjinca (300 à 350 tunnillate/annu), cummircializata cù a sugillata « Miel de Corse-Mele di Corsica » si spachja sigondu sei catigurie variitesche : « veranu », « machja viraninca », « milata di u machjetu », « machja d'istate », « castagnetu » è « machja auturnale ».

In lu quattru di e norme nazionale (AOC) ed europe (AOP), u metudu cunvinziunale da cirtificà l'origine geugrafica è butanica s'arremba à e caratteristiche pulliniche, fisicu-chimiche è organulettiche di i meli. U fine principale di sta tesi dutturale hè di caratterizà a variabilità chimica di ste pruduzione di modu à prupone criterii novi di qualifichera.

U studiu di a frazzione vulatile di 269 campioni di meli (inclusuci e sei catigurie variitesche), hà permessu d'invinturià, pè a prima volta, a custituzione in cumposti volatili di i meli di Corsica. I nostri travagli sò sbuccati dinò nantu à l'idintificazione di i marcadori chimichi in leia diretta cù e spicificità di i rughjoni di pruduzione. Per quessa, un accostu interdisciplinariu – appaghjendusì i dati di i metudi cunvinziunali cun quelli di a tippulugia vulatile- hè statu prupostu da pudè diterminà l'origine fiurale.

Cusì sò stati idintificati i marcadori chimichi di parechje variità di mele, vene à di u 2-aminoacetofenone (« castagnetu ») ; u p-anisaldehyde è u 4-n-propilanisole (« machja viraninca ») ; l'isoforone è u 3,4,5- trimetilfenole (« machja auturnale ») ; l'isomeri di lilace aldeide è di u p-menten-9-al (« veranu tippu clementinu »).

Sta prima caratterizzazione multifattoriale di i meli di Corsica hè propiu d'opu pè l'apicultori in lu quattru di l'evuluzione spaziu-tempurale di e pruduzione isulane in funzione di e cundizione di u mezu (variazione bioclimatiche, mudifica di u prucessu di e milate, rigiru apaghju).

Traduction : Pr Pascal Ottavi