

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

Yin Yang

► To cite this version:

Yin Yang. Qualification des miels de Corse par une approche multifactorielle : diversité pollinique & variabilité chimique. Autre. Université Pascal Paoli, 2014. Français. ; NNT : 2014CORT0009 ¿.

HAL Id: tel-01258188 https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01258188

Submitted on 18 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





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

Directeur(s) :

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, Ing R, Université de Corse

Avant-propos

Ce travail a étéréalis é sous la direction du Professeur Jean COSTA et du Docteur Julien PAOLINI, Ma îre de Conférences HDR, au sein du Laboratoire « Chimie des Produits Naturels », relevant du Projet structurant «Ressources Naturelles » faisant partie int égrante de l'UMR CNRS 6134 « Sciences pour l'Environnement » / Université de Corse Pascal Paoli.

Je remercie tout d'abord le Professeur Jean COSTA pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire qu'il dirige. Sa grande expérience et ses précieux conseils m'ont toujours motivée et encouragée tout au long de ma thèse. Je veux le remercier aussi pour la disponibilité qu'il m'a toujours réservée malgré ses accaparantes responsabilités. Je le remercie, enfin de s'être soucié, comme il l'a fait, de mon devenir

Je remercie grandement le Docteur Julien PAOLINI pour m'avoir dirigé au quotidien dans ce travail et pour la confiance qu'il m'a toujours accordée. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance tant pour son dévouement exemplaire et son encadrement sans faille que pour ses recommandations et avis judicieux durant nos s éances de travail.

Je tiens à remercier tout particuli à ment la Docteure Marie-Jos é BATTESTI pour m'avoir initi é au domaine de l'apidologie. Sans sa présence constante, son expérience et ses compétences, cette thèse interdisciplinaire n'aurait pu être envisagée. Je lui suis reconnaissante tant pour ma formation scientifique par son encadrement que pour les résultats auxquels nous avons pu aboutir.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury :

- Le Professeur Antoine-François BERNARDINI, fondateur et ancien directeur du laboratoire de « Chimie des Produits Naturels », pour avoir eu l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail;
- La professeure Mariana USAI (Université de Sassari, Italie) et le Professeur Lhou MAJIDI (Université Moulay Ismail de Meknès, Maroc) pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je suis très heureuse de bénéficier de leurs observations et je tiens àleur exprimer ma sincère gratitude pour cette marque d'intérêt;

 La Professeure Chantal MENUT (Ecole Nationale Sup érieure de Chimie de Montpellier) et le Directeur de Recherche Mauro MARCHETTI (CNR, Universit é de Sassari, Italie) pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu apporter à ce travail en acceptant de participer au jury.

Un grand merci au Ma îre de Conférences HDR Alain MUSELLI pour ses grandes qualités scientifiques et ses conseils éclairés. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et mon amitié

Je remercie du fond du cœur Jean-Marie DESJOBERT pour m'avoir apporté son savoirfaire, son exp érience et sa grande disponibilit étout au long de ma th èse.

J'exprime également mon amitié à Louis-Félix NOTHIAS-SCAGLIA, Stéphane ANDREANI, et Nassim DJABOU (recruté entretemps comme Ma îre de Conférences) qui ont fait preuve envers moi de tant de sollicitude et m'ont soutenue bien des fois.

Mes pens és vont également à mes autres condisciples, Marion BRUNEL, Grégory CRISTOFARI ainsi que Florent DARRIET et Nicolas VENTURINI, docteurs depuis, pour leur sympathie, et les bons moments que nous avons pass és ensemble.

Je tiens à remercier également les stagiaires, Pascal GIORGI, Lisa LECA et Weiwen JIANG qui m'ont aidé durant la thèse. Merci pour votre implication.

Que le syndicat et les apiculteurs de l'AOP « Miel de Corse – Mele di Corsica » soient également chaleureusement remerci és pour leur contribution àmon étude.

Je veux, enfin exprimer ma gratitude et mon profond respect pour la Collectivité Territoriale de Corse et en premier lieu à son président, Monsieur Giacobbi, pour le financement octroy é àces travaux àtravers le projet de recherche «Atlas des miels de Corse ».

Merci à mes parents et à toute ma famille pour m'avoir toujours soutenue et encouragée durant mes séjours en France et, notamment, durant cette thèse.

Table des matières

I- Introduction			1
II- Qualification des	miels : Etat de l'art		7
II.1. Origine et fo	ormation du miel		7
II.2. Les approch	es conventionnelles		9
II.2.1. Analys	e m đissopalynologiqu	e	9
II.2.2. Analys	e sensorielle		
II.2.3. Analys	es physico-chimiques.		
a) Eau			
b) Sels	nin éraux		
c) Acida	25		
d) Sucre	25		
II.3. Les approch	es «compl émentaires	»	
II.3.1. Compo	s és azot és		
II.3.2. Compo	s és polyph énoliques		
II.3.3. Compo	os és volatils		

III- Qualification des miels de Corse
III.1. Les miels de nectar
III.1.1 Pr ésentation des échantillons
III.1.2. Caract érisation par les m éthodes conventionnelles
a) Analyses polliniques29
b) Analyses physico-chimiques
III.1.3.Caract érisation de la fraction volatile
a) Analyse de la variabilit échimique inter-gamme
b) Identification de mol écules marqueurs dans les plantes nectarif ères50
c) Analyse multifactorielle de la diversit é intra-gamme53
III.2. Les miels de miellats
III.2.1 Caract éristiques polliniques et physico-chimiques
III.2.2. Composition volatile61
V- Conclusion
Partie Exp érimentale
R éf érences
Annexes

I-Introduction

Ce travail de Doctorat s'inscrit dans les thématiques de l'UMR CNRS 6134 SPE (Université de Corse) dont l'un des projets structurant concerne la caract érisation des ressources naturelles issues directement ou indirectement de la biomasse v ég étale. Depuis une trentaine ann és, le laboratoire «Chimie des Produits Naturels» (CPN) r éalise divers travaux relatifs à la valorisation des plantes aromatiques et m édicinales (PPAM) et des produits agro-alimentaires à forte typicit é territoriale. Ces programmes de recherche ont été men és en concertation avec les structures professionnelles r égionales en consid érant les choix strat égiques des fili ères.

Dans le cas présent, nos travaux s'inscrivent dans le développement de la filière apicole, dans le cadre d'un partenariat avec le syndicat AOC «Miel de Corse – Mele di Corsica », par le biais de la qualification des produits de la ruche (miels, pollens, propolis). En effet, la définition de la qualité liée à l'origine botanique et géographique se fonde sur une démarche interdisciplinaire en constante évolution. Pour notre part, nous proposons de déterminer la composition chimique de ces produits du terroir, souvent encore peu ou mal connue, notamment en appliquant les méhodes d'analyse les plus performantes. Ces objectifs sont en cohérence avec la politique régionale dans le cadre du projet de recherche «Atlas des Miels de Corse » financ épar la Collectivit éTerritoriale de Corse (CTC)

Le miel - aliment énerg étique de la ruche - est une denr ét fabriqu ét par les abeilles àpartir du nectar et/ou du miellat. Selon la législation europ étenne, le miel est d'éfini comme : «une substance sucrée naturelle produite par les abeilles de l'espèce Apis mellifera à partir du nectar de plantes, des s écr étions provenant des organes v ég étaux ou des excr étions laiss ées sur celles-ci par des insectes suceurs, qu'elles butinent, transforment en les combinant avec des matières sp écifiques propres, d'éposent, d'éshydratent, entreposent et laissent mûrir dans les rayons de la ruche » (Directive 2001/110/CE, 2002).

Le miel est un produit d'origine complexe à l'intersection des mondes v ég étal et animal. L'homme a commencé à le prélever par cueillette en détruisant les colonies puis il a d évelopp é une apiculture rationalis ée avec des ruches à cadres (Marchenay *et* *al.*, 2007, Ministère de la culture, 1981). Aujourd'hui, l'apiculture est considérée comme une activité agricole à part entière (Jean-Prost, 1987) et le miel est classé comme une production animale, bien qu'il diffère significativement des autres produits d'élevage. En effet, l'intervention de l'homme se situe "en amont" puis "en aval" de l'élaboration du miel par les abeilles : (i) en amont, du nectar au miel opercul é l'apiculteur intervient par la préparation des colonies et la mise en place du cheptel et (ii) en aval, du miel opercul é au conditionnement, l'apiculteur intervient au niveau des procédés de récolte, d'extraction, de conditionnement et de stockage. Cette conduite apicole implique une connaissance du cheptel, des conditions du milieu (sol, flore, climat) ainsi qu'une maîtrise technique et technologique. Lorsqu'il vise la reconnaissance de la qualit é par un signe officiel, l'objectif de l'apiculteur est de proposer aux consommateurs un miel au plus près de sa fabrication naturelle en préservant les spécificit és originelles du produit.

Par la diversit é des mati à premi à premi à es v ég étales et les transformations qu'elles subissent au sein de la colonie d'abeilles, le miel poss à de des compositions chimiques et des propri ét és biologiques originales. De tout temps, il a ét é consid ér é avec un statut particulier à la fois «aliment » et «rem à de ». Consomm é par l'homme pour ses saveurs, ar ô mes et vertus nutritives, le miel est également utilis é pour ses qualit és th érapeutiques. De r écentes études ont d émontr é les activit és antibact ériennes, cicatrisantes, antioxydantes et antifongiques du produit (Eteraf-Oskouei *et al.*, 2013). Il est, à l'évidence, l'une des meilleures illustrations de la recommandation d'Hippoccrate : «*que ton aliment soit ton seul m édicament* ».

En 2010, la production mondiale de miel était d'environ 1,54 million de tonnes ; l'Asie et l'Europe représentant respectivement 42% et 23% du total. Les principaux exportateurs sont la Chine, l'Argentine et le Mexique alors que les premiers importateurs sont l'Union Européenne, les Etats Unis et le Japon. En France, la production s'élevait à 18 326 tonnes générant un chiffre d'affaire de 115 millions d'euros tandis que la consommation était d'environ 40 000 tonnes par an (France Agrimer, 2012). Par ailleurs, l'audit économique de la filière apicole française qui rapporte ces chiffres souligne que : *«la mondialisation des approvisionnements et la directive communautaire «miel », assez peu exigeante en terme d'identification du miel, sont synonymes d'une fragilisation des composantes d'image du miel. Dans ce* contexte il semblerait judicieux de renforcer l'identification du miel français » (France Agrimer, 2012). En effet, une meilleure valorisation du miel repose principalement sur la qualification des produits par l'utilisation de mentions particuli ères faisant r éférence aux notions d'authenticité et/ou aux spécificit és li és à l'origine botanique et/ou géographique.

Ainsi, l'étiquetage « monofloral » a été - et reste encore - une mani ère efficace de positionner les miels sur le march é par la mise en exergue de caract éristiques particuli ères li ées à l'origine botanique dominante voir quasi exclusive du produit. A partir de ces miels monofloraux, les méthodes d'analyse dites «classiques » ou « conventionnelles » ont été développées pour la caract érisation et le contrôle de la qualit é En 2004, les experts européens de l'*International Honey Commission* ont publi é une harmonisation des techniques en définissant les propriétés physicochimiques, polliniques et organoleptiques des principales étiquettes monoflorales européennes (Bogdanov *et al.*, 2004 ; Persano Oddo *et al.*, 2004a&b ; Piana *et al.*, 2004 ; Piazza *et al.*, 2004 ; Von Der Ohe *et al.*, 2004).

Une autre approche de la qualit é est bas ée sur la définition de la valeur du produit miel en fonction du terroir de production (origine géographique). Elle est apparue pour la valorisation des miels d'origines botaniques complexes ; jusqu'ici commercialis és sous les appellations : *«miels toutes fleurs »* ou *«miels de table »,* appellations jusqu'alors dépréciées par le consommateur, car synonymes de méanges de miels d'origines diverses. C'est à ce titre qu'en France, un comit é national a ét é créé en 1992 au sein de l'INAO. Ce comit é offre aux miels la possibilité d'accéder à un signe officiel de qualit é li ée à l'origine géographique : l'appellation d'origine contrôl ée (AOC) et qui a ét éaujourd'hui traduite par la mention équivalente au niveau europ éen : l'Appellation d'Origine Protég ée (AOP).

La Corse offre un terroir d'exception caractérisé par : (i) des ressources mellifères et pollenifères directement issues de la végétation naturelle, (ii) une abeille particulière (écotype d'*Apis mellifera mellifera*) et (iii) une conduite apicole adaptée à ces spécificités (Battesti *et al.*, 1997). En Corse, la filière apicole a une histoire récente ; elle est passée du statut d'activité d'amateurs dans les années 1970 à celui d'activité agricole dans les années 1980, engageant et réussissant une démarche de valorisation de ses productions mellifères par l'obtention successive des deux signes

de qualité liées aux origines géographique et botanique : l'AOC en 1998 puis l'AOP «Miel de Corse - Mele di Corsica » en 2000. Cette appellation concerne l'ensemble du territoire et présente l'originalité d'inclure - sous la même mention une production diversifié comprenant des miels d'origines botaniques complexes allant du plus clair au plus foncé ainsi que du plus doux au plus amer. Selon le Syndicat des apiculteurs corses, on dénombrait en 2012 une centaine d'adhérents à l'AOP pour une production de 328 tonnes.

L'obtention de l'AOC et l'AOP « Miel de Corse - Mele di Corsica » s'est appuy é sur une d'émarche pluridisciplinaire rassemblant les résultats des analyses polliniques, organoleptiques et physico-chimiques. Dans le cadre de la détermination du lien au terroir, les analyses polliniques et sensorielles sont reconnues en tant que m thodes officielles ; elles ont tt écapitales pour mettre en évidence les relations entre les spécificités organoleptiques des miels de Corse et les typologies polliniques. Pour cela, une méhode informatis é de traitement des données de l'analyse pollinique a été mise au point ; elle permet l'exploitation des spectres polliniques et l'établissement de la typologie des miels grâce à un module spécifique de comparaison automatisée des r ésultats (logiciel Melisoft) (Battesti, 1990 ; Battesti et al., 1992). Cette m éthodologie a notamment permis de classer les miels de Corse en six catégories traduisant la diversit é des productions : « printemps », « maquis de printemps », « miellat du maquis », «maquis d'été », «châtaigneraie » et «maquis d'automne » (Battesti et al., 1997). La classification des miels de Corse présent é en fonction des périodes de r écolte (saisons) et des zones de production fait appara îre le lien entre les caractéristiques organoleptiques et les principales associations végétales visitées (D écret n °2013-1057, 2013).

Au niveau international, de nombreuses recherches ont été récemment menées afin d'identifier de nouveaux critères en vue de la certification de l'origine botanique ou géographique des miels ; il s'agit principalement de bio-marqueurs tels que les proténes et les composés phénoliques ou volatils. Le recours à ces méhodes «complémentaires » basées sur la caractérisation de la composition chimique des miels présente l'inconvénient de protocoles n'étant pas normés, harmonisés et validés *a contrario* des techniques usuelles de contrôle. En revanche, le recours àces analyses ouvre de nouvelles perspectives pour définir les interactions entre les caractéristiques sensorielles des miels et les ressources nectarifères et/ou miellatifères du territoire. En termes d'expertise, le développement d'approche interdisciplinaire (analyses mélissopalynologiques, sensorielles et chimiques) reste donc à privilégier pour la qualification des miels.

Dans ce travail de Doctorat, nous nous sommes principalement int éress és à la composition de la fraction volatile des miels de Corse en vue d'établir le lien entre les sp écificit és des conditions de production (v ég étation, climat, pratiques apicoles) et les propri ét és olfactives et aromatiques des miels. Sur cette base, nous proc éderons à une caract érisation de la diversit é chimique des échantillons que nous confronterons avec la classification traditionelle basée sur l'analyse pollinique. Nous étudierons les apports de ces nouveaux crit ères pour la d'éfinition de la qualit é des miels AOC-AOP de Corse. Le manuscrit est bati selon le format d'une « th èse sur articles » (cinq publications parues), ce qui nous permet d'expliciter les méthodes conventionnelles de classification des miels et de mieux positionner nos propres travaux dans cet existant.

Notre présentation d'ébutera par une étude bibliographique précisant les différentes approches de d'éfinition et de caractérisation des miels, l'état des connaissances sur les techniques d'analyse utilisées pour le contrôle de l'origine botanique et la mise en évidence d'une éventuelle typicitérégionale. Nous analyserons les avantages et inconvénients des principales techniques «conventionnelles » ainsi que les nouvelles méthodologies «complémentaires » basées sur l'étude des métabolites tels que les composés volatils, les composés phénoliques, les acides aminés et les proténes.

Dans la suite de notre étude, nous traiterons de la variabilit é chimique de la fraction volatile à partir d'un échantillonnage couvrant plusieurs ann éts de production sur l'ensemble du territoire insulaire. Grace à une banque de miels de r éférence g ér ée par le laboratoire CPN et sur la base des caract éristiques polliniques et organoleptiques, nous avons s dectionn é 269 échantillons de miels AOC-AOP de Corse.

Ainsi, nous étudierons la composition des fractions volatiles de 195 miels de nectar en vue de d'éterminer la signature chimique des cinq cat égories vari étales : *«printemps », «maquis de printemps », «maquis d'été », «châtaigneraie »* et *«maquis d'automne ».* L'objectif est d'établir un répertoire des constituants volatils pr ésents dans les miels de Corse et, ce faisant, de proposer un nouveau crit ère de qualification pour l'origine botanique. Pour cela, notre étude s'attachera à établir la typologie chimique des miels de Corse en fonction des apports nectarif àres certifi és par l'analyse pollinique et organoleptique des échantillons. Afin d'identifier les mol écules marqueurs permettant de diff érencier de façon non ambig üe les miels en fonction de leur origine botanique, nous avons également étudi é les compositions de la fraction volatile des mati àres premi àres v ég étales butin és (nectars des fleurs) par les abeilles. L'empreinte volatile des diverses matrices (miels et v ég étaux) sera caract éris é par les outils et m éthodes adapt és à savoir : la Micro-Extraction en Phase Solide (MEPS), la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) et son couplage en ligne avec la Spectrom étrie de Masse (CPG-SM).

A l'aide de traitements statistiques, nous chercherons à déterminer les corrélations entre les caractéristiques polliniques, les paramètres physico-chimiques (teneur en eau, coloration et conductibilité) et les compositions volatiles (analyses qualitative et quantitative). Pour ce faire, nous proposerons une étude de la diversité chimique intra-gamme afin de déterminer l'impact de l'évolution des conditions du milieu : contribution des espèces nectarifères, apport de miellat, influence du climat.

Enfin, nos travaux aborderont les miels de «*miellat du maquis* » et les miels dits «*g én ériques* » à partir d'une s dection de 74 échantillons. Comme pour les miels de nectar, nous avons caractéris é les profils chimiques dans le but de d'éfinir ces productions - encore peu étudi ées à ce jour - et de mieux cerner le processus des miell ées et leurs évolutions spatio-temporelles.

II- Qualification des miels : Etat de l'art

II.1. Origine et formation du miel

La connaissance de l'histoire de la fabrication du miel depuis le butinage « au champ », jusqu'au conditionnement par l'apiculteur est un préalable indispensable si nous voulons caract ériser le produit et expliciter notamment les notions de miel de nectar et de miel de miellat.

Au cours du butinage, le nectar comme le miellat est provisoirement stock é dans les jabots des abeilles butineuses. Ces derni ères régurgitent ensuite la mati ère premi ère végétale récoltée aux abeilles d'intérieur qui assurent la maturation et le stockage. Au cours de ce processus, nous distinguons deux principaux types de transformations : (i) une concentration par évaporation active (avant le d ép ôt au sommet de la cellule du rayon) et passive (lors du stockage et jusqu'à l'operculation) et (ii) des réactions chimiques par action des enzymes provenant des glandes salivaires des abeilles (Maurizio, 1968, 1975a ; Gonnet, 1982). Lorsque le produit atteint une concentration d'eau que les abeilles «estiment » convenable pour sa conservation, les cellules sont couvertes d'un opercule de cire ; on parle alors de miel stocké dans la ruche. Il sert de nourriture tout au long de l'année aux abeilles. La particularit é de la colonie d'abeilles est de stocker au-del à de ses besoins - instinct de «hoarding »- (Louveaux, 1958, 1959).

En fonction de l'origine de la mati re premi re v ég éale, les miels peuvent être class és en deux cat égories : les miels de fleurs ou miels de nectar et les miels de miellat (D écret n 2003-587, 2003). La dénomination *«miel de fleurs »* ou *«miel de nectar »* signifie que le miel est obtenu àpartir du nectar ; s écr étion aqueuse, sucr ée et aromatique produite par des glandes nectarif ères situ és g én éralement sur les fleurs (nectaires floraux) de plantes dites mellif ères. A c ôt é de cela, il peut exister, aussi, des glandes nectarif ères extraflorales situ és dans les autres parties de la plante comme les cotyl édons, les troncs, les feuilles, les stipules, les bract és et les p étioles (Maurizio, 1975a).

Dans cette catégorie, nous distinguons les miels monofloraux et les miels multifloraux. Les premiers sont essentiellement produits à partir du nectar d'une seule espèce végétale alors que les seconds - appelés aussi «*miels toutes fleurs* » - sont élaborés à partir de plusieurs espèces mellifères. Nous pouvons citer comme exemple de miels monofloraux : le miel d'acacia (*Robinia pseudacacia*), de callune (*Calluna vulgaris*), de colza (*Brassica napus*), d'agrumes (*Citrus* sp.), d'eucalyptus (*Eucalyptus* sp.), de tournesol (*Helianthus annuus*) ou de lavande (*Lavandula angustifolia*, *L.* x *intermedia*, *L. latifolia* et *L. stoechas*). En Europe, plus d'une centaine d'espèces végétales peuvent servir à produire des miels monofloraux (Persano Oddo *et al.*, 2004a). En France, environ 436 taxons ont étéidentifiés comme mellifères, et 31 sont considérés comme très importants pour les abeilles (Louveaux, 1980).

Le miellat ou «miel de miellat » est défini comme un produit «obtenu essentiellement à partir des excr étions laiss ées sur les parties vivantes des plantes par des insectes suceurs (héniptères) ou à partir des sécrétions provenant de parties vivantes de plantes » (Décret n°2003-587, 2003). La principale différence entre un miel de miellat et un miel de nectar concerne donc la matière première r écolt éc; elle implique l'intervention d'un intermédiaire ; il s'agit d'un insecte producteur de miellat. Celui-ci pique le végétal pour prélever la sève élaborée riche en proténes et rejette des matières sucrées - miellat - qui sont recueillies par les abeilles pour la fabrication du miel. Il existe de nombreux insectes piqueurs-suceurs comme les pucerons, les pyslles ou les cochenilles (Kloft, 1968 ; Ricciardelli d'Albore, 1998). Ces hémiptères interviennent sur une grande variété de plantes mais principalement sur des arbres appartenant aux familles des Coniferae (sapins et pins comme Abies alba, Abies cephalonica, Picea excelsa, Pinus halepensis et Pinus brutia) et Latifoliae (principalement des chênes du genre Quercus sp.) (Persano Oddo et al., 2004b). Généralement, les miels de miellat sont dénommés en fonction de l'origine botanique du miellat de la plante (miels de sapin, de pin ou de chêne). Cependant, nous voulons souligner le cas particulier des «miellats de metcalfa »; à ce jour, c'est le seul miel de miellat commercialisé sous le nom d'un insecte : Metcalfa pruinosa. Cette cicadelle, d'origine américaine, a été introduite en Europe à la fin des années 1970 ; elle est maintenant très répandue en Italie, en Slovénie et en France (Persano Oddo et al., 2004a, 2004b).

II.2. Les approches conventionnelles

La caract érisation des miels, outil indispensable de valorisation et de contr de des productions, est fondée sur trois types d'analyses «conventionnelles » : les analyses polliniques, organoleptiques et physico-chimiques (Bogdanov, 2009). Ces trois m éhodes sont compl émentaires, chacune d'elles fournit des informations diff érentes. L'analyse pollinique est reconnue comme une technique r d'érentielle pour la détermination de l'origine géographique et botanique du miel. Pour leur part, les caract éristiques organoleptiques et physico-chimiques permettent de caract ériser le produit en relation avec ses origines et/ou de contr der sa fraicheur, son int égrit éet ses potentialit és de conservation (D écret n 2003-587, 2003). En cons équence toute d émarche de valorisation pr ônant une qualit é sp écifique visera la pluridisciplinarit é et le recours à ces trois types d'analyses (Battesti *et al.*, 1997 ;Von Der Ohe *et al.*, 2004).

II.2.1. Analyse m dissopalynologique

L'analyse pollinique des miels ou m'dissopalynologie, est une application particuli ère de l'étude du grain de pollen : la palynologie, dont les fondements ont ét é pos és à la fin du XIX^{èrne} si ècle par Pfister (1895) à partir du principe suivant : tout miel produit dans des conditions naturelles contient toujours de petites quantit és de pollen qui varient qualitativement et quantitativement en fonction de l'origine g éographique et botanique des échantillons. Les travaux r éalis és par Zander (1935, 1937, 1941, 1949, 1951) sont consid ét és comme la base de l'analyse m dissopalynologique.

En 1952, la Commission Internationale de Botanique Apicole (*International Commission for Bee Botany, ICBB*) a mis au point un protocole de méthodes standardis és pour la confection des préparations microscopiques utilis és pour ce type d'analyse. Ces techniques ont été réédit és en 1963 par Louveaux *et al.* (1963), puis développ és par plusieurs chercheurs (Louveaux *et al.*, 1964; Vergeron, 1964; Maurizio *et al.*, 1967; Louveaux, 1968b). En 1970 et 1978, la Commission Internationale de Botanique Apicole a publié les méthodes relatives à l'analyse et à l'interprétation des données polliniques des miels (Louveaux *et al.*, 1970, 1978).

Au cours des années 1960 à 1980, la mélissopalynologie s'est développée avec l'évolution des sciences de l'abeille - l'apidologie - dans un contexte nord europ éen puis euro-m éditerran éen de collaborations scientifiques. Ces études ont notamment permis de d'éfinir les diff érentes productions nationales et de proposer des m éthodes de contrôle (Louveaux, 1958, 1970, 1978 ; Maurizio *et al.*, 1965 ; Louveaux *et al.*, 1970, 1978 ; Maurizio, 1975b ; Gadbin, 1980 ; Lobreau-Callen *et al.*, 1986 ; Kerkvliet *et al.*, 1995, 2000).

Les récents travaux sur l'harmonisation des méthodes de la mélissopalynologie réalis és par Von Der Ohe *et al.* (2004) traitent des différentes étapes de l'analyse pollinique des miels et proposent des protocoles précis pour les phases techniques d'extraction, de montage et de lecture des préparations. En ce qui concerne l'interprétation des résultats, les auteurs soulignent la nécessit é de constituer une palynoth àque de référence. Mais surtout, ils précisent les deux points fondamentaux à prendre en compte pour la détermination de l'origine botanique : la densit é pollinique (quantit é totale en grains de pollen pour 10 grammes de miels) et le «type de représentation pollinique ». Ce dernier point d'épend de la fréquence relative du taxon dominant exprim é en poucentage (quantit é de grains de pollen du taxon consid ér é par rapport au nombre total de grains de pollen dans l'échantillon).

La notion de «type de représentation », a été définie par les premières commissions de botanique apicole (Louveaux *et al.*, 1970, 1978). Elle a été mise en évidence à partir de miels monofloraux d'origine botanique connue, comme les miels de châtaigner, - de cynoglosse, - d'acacia, - de lavande ou - d'agrumes. Selon les espèces nectarifères responsables de la miellée, les auteurs ont enregistré des variations significatives des proportions en pollen de l'espèce dominante. Ces observations ont conduit àla définition des types suivants :

pollen de type « sur-repr ésent é »: c'est, par exemple, le cas des miels monofloraux de ch âtaignier (*Castanea sativa*) et d'eucalyptus (*Eucalyptus* sp.) qui pr ésentent un spectre pollinique dans lequel la fréquence relative du pollen de l'espèce correspondante est très dev ée, sup érieure à 80%, voire 90 % ;

- pollen de type « normal »: le miel est consid ér é « monofloral » pour une fr équence relative de l'espèce nectarifère dominante supérieure à 45% dans le spectre pollinique. Exemple : les miels de bruyère (*Erica arborea*), de sainfoin (*Hedysarum coronarium*) et de ronce (*Rubus* sp.);
- pollen de type « sous-repr ésent é »: un miel peut être consid ét é comme monofloral alors que la fréquence relative de l'espèce considérée est peu élevée, souvent de l'ordre de 10% à 30%, voire inférieure à 5%. Il s'agit notamment des miels d'arbousier (*Arbutus unedo*), d'agrumes (*Citrus* sp.), de pissenlit (*Taraxacum* sp.) et de tilleul (*Tilia* sp.).

Ces diff érentes types de repr ésentation pollinique sont en relation éroite avec la morphologie de la plante, la physiologie de l'abeille, l'action de la butineuse et la taille du grain de pollen (Louveaux, 1968b). A titre d'exemple, le pollen d'asphodèle est de type «sous-repr ésent é » dans les miels en raison de la forme des fleurs (le nectar éant prot ég é par de longues et larges étamines qui emp êchent le contact avec le pollen durant le butinage). En g én éral, une corr élation est observ ée entre les types de repr ésentation et la densit é pollinique. Celle-ci est élevée dans le cas d'une « sur-repr ésentation », moyenne dans une repr ésentation de type normal et faible dans les miels de type « sous-repr ésent é ».

Pour cerner ces notions de représentation pollinique, il faut se référer aux trois origines des pollens présents dans les miels (Battesti, 1990) :

- l'enrichissement primaire le pollen marqueur de l'origine botanique qui correspond àla r écolte de la mati re premi re (nectar) au moment du butinage ;
- l'enrichissement secondaire qui se produit depuis la transformation du miel dans la ruche et jusqu'à l'operculation. Ces grains de pollens proviennent de l'atmosphère de la ruche et principalement des pollens en pelotes fixés aux pattes des butineuses ou stock és dans les rayons ;
- l'enrichissement tertiaire qui a lieu au moment de l'extraction du miel, lorsque des cellules àpollen sont au voisinage des cellules àmiel.

Ces phénomènes expliquent la présence d'espèces uniquement pollenifères (et non nectarifères) dans un spectre pollinique de miel. Ils permettent également de différencier les miels de miellat et les miels de nectar sur la base des profils polliniques. En effet, un miel de miellat est caractérisé par l'absence d'enrichissement primaire ; il est donc plus riche qu'un miel de nectar en espèces uniquement pollenifères. En outre, il contient un nombre important d'algues et spores de champignons microscopiques qui sont pr dev és au moment de la collecte du miellat par l'abeille sur les feuilles, aiguilles ou autres pièces végétales (Louveaux, 1968b).

L'observation de la totalité des pollens du spectre pollinique permet de reconna îre les spécificités de la végétation du lieu de production (proportions, associations et particularités biogéographiques des taxons présents). Cette analyse contribue aussi à la définition de l'origine variétale ou botanique des miels à condition de prendre en compte les notions qualitatives de structure des spectres (types de représentation) et quantitatives de densité pollinique (Battesti, 1990; Battesti *et al.*, 1992; Louveaux, 1992). C'est la raison pour laquelle les normes européennes soulignent qu'« *aucun pollen ou autre constituant particulier du miel ne doit êre retiré, sauf si cela est inévitable lors de l'élimination de matières organiques et inorganiques érang ères »* (Directive 2001/110/CE, 2002 ; Décret n [°]2003-587, 2003).

L'analyse pollinique est à l'origine de nouvelles connaissances sur le fonctionnement de la colonie d'abeilles en permettant de mieux comprendre les relations entre l'abeille et la végétation, notamment sur la caract érisation des cycles biologiques annuels de développement des colonies et sur la détermination des ressources mellifères, pollenifères et miellatifères d'un terroir (Ricciardelli d'albore *et al.*, 1978 ; Battesti, 1990 ; Persano Oddo *et al.*, 2007 ; Dimou *et al.*, 2009).

Cependant, la mélissopalynologie présente des limites d'application pour la détermination de l'origine botanique des miels (Molan, 1998) ; ainsi, il est difficile de déterminer l'origine botanique de certains miels produits à partir de nectaires extrafloraux comme le coton (*Gossypium hirsutum*), le ricin (*Ricinus communis*) et l'hévéa (*Hevea brasiliensis*) (Molan, 1998). De même, il est difficile de différencier les miels de Manuka (*Leptospermum scoparium*) et de Kanuka (*Kunzea ericoides*) car les deux espèces ont des grains de pollen similaires (Moar, 1985 ; Stephens *et al.*, 2010).

II.2.2. Analyse sensorielle

L'analyse organoleptique proc ède m éhodiquement par une approche sensorielle (couleur, état physique, intensit é et qualit é des odeurs) avant la mise en bouche qui permet de définir l'arôme, le goût et la texture. Elle s'adresse directement aux consommateurs et aux producteurs puisse qu'elle se fonde sur les perceptions et les sensations. Elle est aujourd'hui utilisée dans plusieurs domaines industriels (agroalimentaire, cosm étique, pharmacie) pour établir les profils sensoriels des produits, d émarche qui a conduit au d éveloppement et à l'harmonisation des méthodes.

Les premières évaluations organoleptiques des miels ont été développées par Gonnet et al. (1979, 1985, 1992, 1998) en s'inspirant des méthodes utilisées pour l'analyse sensorielle des vins. Celle-ci a notamment permis de caractériser les principaux miels monofloraux français et européens, et de développer une méthodologie standard comprenant des formulaires d'évaluation, des méthodes de d égustation, de formation et de s dection des sp écialistes (Persano Oddo et al., 1995a, 2000). Par la suite, sa pratique a évolu é par le biais d'une harmonisation conduisant à l'utilisation de roues des odeurs et arômes spécifiques aux miels (Bruneau et al., 2000; Piana et al., 2004) et à la publication de grilles d'évaluation permettant un traitement statistique des donn és recueillies par des panels de d'égustateurs form és . Il s'ensuit un caractère répétable et reproductible des analyses. La roue des odeurs et ar ômes présente sept classes bien différentiables (végétal, frais, bois é, floral/fruit frais, chaud, avancé et chimique) qui se divisent en sous-classes avec des références aromatiques pour chacune d'entre-elles (Annexe 1). Aujourd'hui, l'analyse sensorielle est donc consid é é comme une technique complémentaire aux analyses polliniques et physico-chimiques pour contrôler la conformité des miels monofloraux ; elle peut notamment êre utilis é pour le contrôle de qualité et l'identification de défauts tels que la fermentation, la présence d'impuretés ou encore d'arômes étrangers (Piana et al., 2004). Certaines caractéristiques révélées par l'analyse sensorielle peuvent être également d'éterminées par des analyses de laboratoire. La couleur - propriété organoleptique essentielle pour le consommateur - varie du clair à l'ambré très fonc é en fonction de l'origine nectarifère des miels. Les valeurs de coloration peuvent être tablies par comparaison avec une the couleur; elles se situent g the transmission avec une the second secon entre 5 et 140 mm selon l'échelle de Pfund (Bogdanov et al., 2004).

II.2.3. Analyses physico-chimiques

Le miel est un produit complexe ; riche de plusieurs centaines de compos és à la fois d'origine végétale et animale. Sa composition chimique dépend de multiples paramètres : origine botanique et géographique, nature du sol, race d'abeille, état physiologique de la colonie, climat, conditions de r écolte et mode de stockage (Jean-Prost, 1987 ; Kaskonien é *et al.*, 2010a).

La premi àre composition chimique «moyenne » a été proposée par l'équipe de White en 1962 en analysant 490 miels provenant des Etats-Unis (White *et al.*, 1962). Par la suite, Louveaux (1980) a propos é la composition moyenne suivante : 17% d'eau, 79,5% de glucides se d écomposant en 38% de fructose, 31% de glucose, 7,5% de maltose et 3% de divers autres sucres et, enfin, de plusieurs types de constituants mineurs : acides, prot énes, sels min éraux, enzymes, collo ïles, pigments, substances odorantes et éléments figurés comme le pollen, les spores d'algues et/ou les champignons microscopiques. De multiples auteurs (Louveaux, 1968a ; White, 1975) ont constat é que la teneur des constituants varie significativement en fonction de l'origine botanique et/ou géographique des échantillons. A partir de ces observations, les constituants chimiques du miel ont été class és en deux cat égories (Gonnet *et al.*, 1985) :

- les compos és toujours pr ésents quelle que soit la vari ét é de miels mais dont les proportions varient en fonction de l'origine des produits ; tels que les sucres (glucose, fructose, maltose, iso-maltose, saccharose et erlose), les acides (acide ascorbique, acide gluconique et acide formique), les enzymes (amylases, invertase et glucose-oxydase), les min éraux (potassium, calcium, sodium, magn ésium, mangan èse, fer, cuivre) et les pigments (flavones) ;
- les compos és mineurs présents uniquement dans certaines vari ét és de miels ; comme par exemple des tri- et poly-saccharides, des acides amin és, des vitamines ou encore des compos és volatils et phénoliques. Les premières caractérisations d'étaill és de ces métabolites remontent aux ann és 80.

La qualitédite «normée » est celle définie par les textes officiels internationaux, européens et nationaux, relatifs à la commercialisation et au contrôle de la qualité (Codex Stan 12-1981, 2001; Directive 2001/110/CE, 2002; Bogdanov *et al.*, 2004); les exigences sont plus ou moins strictes selon l'échelle géographique considérée. Elles portent sur différents aspects de la composition du produit permettant :

- de garantir sa fraicheur (hydroxym éthyl furfural et activit é enzymatique) et sa bonne conservation (teneur en eau) ;
- de contrôler l'intégrité du produit (absence de fraude de type adultération par ajout de sucre).

Les protocoles d'analyse de ces paramètres ont été valid és et harmonis és par la Commission Internationale du Miel (*International Honey Commission*) (Bongdanov, 2009). En outre, plusieurs mesures physico-chimiques peuvent également être r éalis és en vue de la caract érisation des productions : coloration, conductibilit é dectrique, acidit é, pouvoir rotatoire (Bogdanov *et al.*, 2004).

a) <u>*Eau*</u>

La teneur en eau influence directement les propri é és physiques telles que la viscosit é et la cristallisation (Bogdanov *et al.*, 2004) mais aussi la dégradation du produit car une forte humidit é acc é àre les processus de fermentation. Dans la ruche, le miel est opercul é par les abeilles lorsque la teneur en eau atteint environ 18%, valeur consid ér ée par Gonnet *et al.* (1985) comme une limite sup érieure pour la bonne conservation des produits. A l'exception des miels de *Calluna* et ceux destin és à l'industrie, la l égislation relative aux miels commercialis és en Europe indique que la teneur en eau doit êre inférieure à20% (Décret n 2003-587, 2003) alors que certaines normes AOC et AOP, comme celles de «Miel de Corse – Mele di Corsica » et de « Miel de sapin des Vosges », exigent une teneur en eau inférieure à 18% (Décret n ° 2010-1046, 2010 ; Décret n ° 2013-1057, 2013). Généralement, les miels de miellat ont une teneur en eau plus faible que les miels de nectar (Persano Oddo *et al.*, 1995b ; Persano Oddo *et al.*, 2004b).

b) <u>Sels min éraux</u>

Les sels min éraux sont pr ésents en faible proportion dans les miels ; la teneur est comprise entre 0,020 et 1,028 g / 100 g (White *et al.*, 1962). Les éléments les plus courants sont : K, Cl, S, Ca, Na, P, Mg, Si, Fe, Mn et Cu (Louveaux, 1968a). La composition min érale des miels est corr élée à la nature du sol ; les éléments sont

transport és du sol vers les plantes mellifères à travers le syst àme racinaire, puis aux miels via le nectar. Ainsi, Feller-Demalsy *et al.* (1989) ont montr é que l'analyse des min éraux permet de distinguer les miels qu decois des provinces des Prairies de ceux des provinces atlantiques. De même, la teneur en sels min éraux varie également en fonction de l'origine botanique du miel (Accorti *et al.*, 1987; Bogdanov *et al.*, 2004). Fernandez-Torres *et al.* (2005) ont différencié les miels d'eucalyptus, - de bruy àre, - d'agrumes et - de romarin d'Espagne en fonction des concentrations en Zn, Mn, Mg et Na. Les miels ambr és - comme les miels de châtaignier, - de bruy àre ou - de miellat - contiennent des quantit és plus dev és de métaux que les miels clairs (Sevlimli *et al.*, 1992 ; Anklam, 1998 ; Terrab *et al.*, 2003 ; Pohl, 2009). La concentration en min éraux est de 0,1 - 0,2% dans les miels de nectar alors qu'elle est environ 10 fois plus élevée dans ceux de miellat (Hernandez *et al.*, 2005). Il est ànoter que certains d'éments sont essentiellement d'origine florale tels Na et K alors que d'autres tels Pb et Cd sont des indicateurs d'une contamination de l'écosystème (Fodor *et al.*, 1993 ; Yazgan *et al.*, 2006 ; Pohl, 2009 ; Kaskonien é*et al.*, 2010a).

La conductivit é dectrique du miel, introduite par Vorwohl en 1964 (Bogdanov *et al.*, 2004), est directement li é à la teneur en min éraux (Accorti *et al.*, 1987; Bogdanov, 2009). G én éralement, sa valeur est comprise entre 0,08 et 2,09 mS/cm (Persano Oddo *et al.*, 2004b). De nombreux travaux ont d émontr é que ces variations dépendent de l'origine botanique des échantillons (Bogdanov *et al.*, 2000; Persano Oddo *et al.*, 2004b); la conductivit é dectrique des miels de miellat est sup érieure à 0,8 mS/cm alors que celle des miels de nectar est souvent inf érieure à cette valeur ; certaines exceptions sont observ és comme pour les miels de ch âtaignier, d'arbousier, - de bruy ère, - d'eucalyptus, - de tilleul et - de callune (Codex Stan 12-1981, 2001).

c) <u>Acides</u>

Le miel est un produit acide dont le pH se situe entre 3,5 et 5,5 (Bogdanov *et al.*, 2004) ; cela est dû à la présence des acides organiques qui représentent moins de 0,5% de la composition chimique (White *et al.*, 1980). Ces constituants acides sont directement issus des apports nectarifères ou miellatifères mais ils peuvent également

provenir de la dégradation de compos és par r éaction enzymatique et/ou fermentation (Louveaux, 1968a). Les acides organiques contribuent à l'arôme des miels mais aussi à la stabilit é des produits en limitant le développement des microorganismes (White *et al.*, 1980). Issu de la dégradation du glucose, l'acide gluconique est le principal constituant de cette fonction dans les miels. Parmi les autres acides identifi és, nous pouvons citer l'acide formique, l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide lactique, l'acide oxalique et l'acide succinique (White *et al.*, 1980). Selon la r églementation europ énne (D écr ét n °2003-587, 2003), la teneur en acides libres ne doit pas d épasser 50 milli-équivalent d'acide par kg (à l'exception des miels destinés à l'industrie (< 80 milli-équivalent d'acide par kg).

Les acides ont étéutilisés pour la caractérisation de l'origine botanique des miels. Ainsi, l'analyse par résonance magnétique nucléaire de miels de tilleul (*Tilia* sp.) a mis en évidence la présence de l'acide cyclohex-1,3-adi ène carboxylique et de l'ester correspondant (Berreta *et al.*, 2008). Par ailleurs, l'acide kynurénique et l'acide 4quinolone-2-carboxylique ont été proposés comme marqueurs des miels de châtaigniers (Berreta *et al.*, 2008 ; Truchado *et al.*, 2009 ; Donarski *et al.*, 2010).

d) <u>Sucres</u>

Les sucres sont les principaux constituants des miels ; la teneur s'élève à environ 95% du poids sec (Bogdanov *et al.*, 2004). Les constituants majoritaires sont deux monosaccharides : le fructose et le glucose. Après analyse de 490 échantillons de miels d'origine américaine, White *et al.* (1962) ont établi la composition moyenne suivante : fructose (38,19%), glucose (31,28%), saccharose (1,31%), maltose (7,31%) et divers polysaccharides mineurs (1,5%) tels que le mélézitose, l'erlose, le kestose, le raffinose, le dextrantriose, l'isomaltose, le turanose, le maltulose, le nigérose, le kojibiose et le leucrose.

Il a été montré que le rapport glucose/fructose participe aux propriétés organoleptiques des miels et à la cristallisation (Bogdanov, 2008 ; Tabouret, 1979). Au niveau de la législation européenne (Décret n 2003-587, 2003), le teneur en ces deux sucres ne doit pas dépasser 60 g/100 g pour les miels de fleurs et 45 g/100 g pour les miels de miellat. Par ailleurs, la caractérisation des glucides est utilisée

comme un indicateur de l'adultération des miels par ajout de sirops notamment de sucre ou de ma ïs (Swallow *et al.*, 1994 ; Wang *et al.*, 2011).

L'hydroxyméthyl furfural (HMF) est issu de dégradation du fructose par r áction acido-basique et/ou d égradation thermique (Wang *et al.*, 2011). G én éralement, HMF est absent ou pr ésent en faible proportion (0,6 - 2 mg/kg) dans les miels frais (White, 1975) et sa concentration augmente durant le stockage ou le chauffage prolong é du miel (Bogdanov *et al.*, 2011). La teneur en HMF est donc tr ès utilis é pour contr ôler la qualit é de conservation des produits (Gonnet, 1982). Au niveau de la législation europ énne (D écret n °2003-587, 2003), les teneurs d'HMF admises ont é é d éfinies de la mani ère suivante : < 40 mg/kg pour les miels «classiques » (except és ceux destinés à l'industrie) ; < 80 mg/kg pour les miels ou mélange de miels d'origine tropicale. Certaines r èglementations nationales exigent des teneurs en HMF plus strictes : 10 mg/kg pour le «Miel de Corse » (D écret n °2013-1057, 2013) et 15 mg/kg pour le «Miel de sapin des Vosges »(D écret n °2010-1046, 2010).

Certains sucres, principalement des disaccharides et des trisaccharides, sont pr ésents en tr ès faibles abondances. Ils r ésultent g én éralement de r éactions chimiques et/ou enzymatiques se produisant lors de la maturation du miel dans la ruche (White *et al.*, 1980). R écemment, plusieurs techniques analytiques ont été propos és pour obtenir une composition d étaill ée des sucres pr ésents dans les miels (notamment CPG-SM), ce qui a permis d'identifier plus de 25 oligosaccharides (Mateo *et al.*, 1987 ; Horvath *et al.*, 1997 ; Anklam, 1998). L'analyse de ces glucides a conduit à diff érencier les miels de miellat et les miels de nectar (Sabatini *et al.*, 1990 ; Bogdanov *et al.*, 2004 ; Wang *et al.*, 2011). Les premiers sont riches en m ézitose et raffinose non d écel és dans des miels de nectar (Bogdanov *et al.*, 2004). Toutefois, l'étude de la composition en sucres mineurs ne permet pas la détermination de l'origine botanique des miels de nectar (Bogdanov *et al.*, 1988 ; Foldhazi, 1994 ; Da Costa Leite *et al.*, 2000 ; De la Fuente *et al.*, 2007 ; Kaskonien é*et al.*, 2010b).

II.3. Les approches «complémentaires »

Les approches dites complémentaires visent à identifier des marqueurs chimiques de l'origine botanique (plantes nectarifères) ; les principales familles de méabolites utilis és sont des compos és azot és (acides amin ées et proténes), des compos és polyphénoliques (acides phénoliques et flavono ïdes) et les compos és volatils (Kaskonien é*et al.*, 2010a). La diversit éde ces constituants dans les miels peut s'expliquer par la récolte de différents nectars et miellats, par les transformations chimiques dues au méabolisme de l'abeille ou encore par les processus de maturation et les traitements post-r écolte des miels (Lee *et al.*, 1985 ; Stadelmeier *et al.*, 1986 ; Rowland *et al.*, 1995).

II.3.1. Compos és azot és

Les miels contiennent de nombreuses substances azotés; notamment des proténes et des acides aminés. Les proténes ont une abondance d'environ 0,26% (White et al., 1962; White, 1978; Anklam, 1998). De nombreuses enzymes ont été identifiées dans les miels dont les plus courantes sont l'invertase, l' α -amylase, la β amylase, l' α -glucosidase, la glucose-oxydase, la catalase, la phosphatase (Huchet et al., 1996). Elles sont responsables des transformations des nectars et miellats en miels et sont souvent employées comme indicateurs de la qualité (Vorlova et al., 2002). Nisbet et al. (2009) ont montré que les profils chromatographiques des proténes des miels naturels et ceux des produits adultérés (ajout de sirop de saccharose) sont qualificativement similaires mais diffèrent au niveau quantitatif ; les teneurs en proténes sont plus élevées dans les miels naturels. Les activités enzymatiques, en particulier celles de la diastase et de l'invertase, diminuent pendant le stockage et le traitement thermique. Bien que moins fiables que la mesure des teneurs en hydroxyméthylfurfural pour le contrôle de la qualité, les activités enzymatiques sont largement utilisées pour le contrôle de la fra cheur des miels (Persano Oddo et al., 1990, 1999). Les proténes ont été également utilisées pour la détermination de l'origine ; par dectrophorèse sur gel de polyacrylamide (SDS-PAGE), Marshall et al. (1987) ont identifié 19 proténes dans des miels d'origines botaniques diverses.

De nombreux acides aminés, obtenus par décomposition des proténes, ont été identifiés dans les miels. Il s'agit notamment de la proline, l'acide glutamique, l'alanine, la phénylalanine, la tyrosine, la leucine et l'isoleucine (White *et al.*, 1980). La proline, principal acide aminé du miel, est considérée comme un critère de maturité (Von der Ohe *et al.*, 1991; Bogdanov *et al.*, 2004) ou d'éventuelles adultérations par ajout de sirops (Cotte *et al.*, 2003, 2004). Généralement, la teneur en proline est supérieure à 200 mg/kg; soit environ 66 % de quantité totale d'acides aminés du miel (Wang *et al.*, 2011). Les valeurs les plus devées en proline ont été rapportées dans les miels de thym provenant de Grèce et d'Italie alors que les teneurs les plus faibles ont été observées dans les miels de colza (Pologne), de rhododendron (Italie) et d'acacia (Pologne, Italie, Hongrie et Bugarie) (Piazza *et al.*, 2004).

Certains acides aminés ont été proposés comme indicateur de l'origine géographique des miels (Gilbert et al., 1981; Davies et al., 1982; Anklam, 1998; Wang et al., 2009, 2011). La comparaison des profils chromatographiques (Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance) a permis de différencier des échantillons provenant d'Argentine, d'Australie et du Canada (Gilbert et al, 1981). La caractérisation des acides aminés libres a également été utilisée pour la détermination de l'origine botanique (Conte et al., 1998 ; Cometto et al., 2003 ; Wang et al., 2011). Ainsi, l'étude de la composition en acides aminés de miels de diverses origines botaniques (acacia, agrumes, châtaignier, romarin et rhododendron) a conduit à la différenciation des échantillons en fonction des teneurs en arginine, en tryptophane et en cysténe (Pirini et al., 1992). Les miels de lavande sont caractéris és par une concentration devé en phénylalanine et en tyrosine alors que ceux d'eucalyptus sont dominés par la proline (Bouseta et al., 1996). Hermosin et al. (2003) ont confirm é la proportion dev é de tyrosine dans les miels de lavande tandis que Cotte et al. (2004) ont propos é la thr éonine et la phénylalanine respectivement comme compos és caract éristiques des miels de tournesol et de lavande. Les miels de thym présentent une teneur devée en serine, en tyrosine et en lysine ; ceux de romarin sont domin és par la tyrosine, la proline et la phénylalanine (Conte et al., 1998). Enfin, les miels de miellat se distinguent par une présence marquée de tryptophane et d'acide glutamique (Iglesias et al., 2004).

II.3.2. Compos és polyph énoliques

Les polyphénols sont des métabolites secondaires synthétisés par les plantes et constituant un groupe important de substances naturelles présentes dans le règne végétal. Ils sont naturellement présents dans notre alimentation (fruits, légumes, céréales, vin, thé, café, etc.) sous différentes formes telles que les flavono ïles et les acides phénoliques, les stilbènes et les lignanes (Manach *et al.*, 2004; Pyrzynska *et al.*, 2009). Beretta *et al.* (2005) ont montréque la teneur en polyphénols dans le miel varie de 55 à 800 mg/kg selon leur origine botanique. La teneur en flavono ïles dans les miels est d'environ 6000 μ g/kg et la concentration en acides phénoliques varie de 10 à 1000 μ g/100 g (Anklam, 1998). Les flavono ïles présents sont class és en différentes catégories dont les plus importantes sont : les flavanones, les flavonols, les flavones, les flavones, les flavones et les anthocyanes.

Les flavono ïles participent activement aux propri é és organoleptiques des miels. De nombreux travaux font état d'une forte corr dation entre la couleur du miel et la teneur en polyphénols (Massaux, 2012; Dong *et al.*, 2013); la coloration jaune semble li ée à la concentration en flavonoïdes alors que l'intensité de la couleur ambré dépend de la teneur en acides phénoliques (Amiot *et al.*, 1989). De même, l'amertume des miels d'arbousier est probablement due à une teneur élevée en polyphénols totaux (Campus *et al.*, 1983; Amiot *et al.*, 1989). Les polyphénols manifestent de nombreuses propri é és bén éfiques telles des propri é és antiseptiques, anti-inflamatoires et antioxydantes (Hollman *et al.*, 1996; Al-Mamary *et al.*, 2002; Heim *et al.*, 2007; Estevinho *et al.*, 2008; Percie du Sert, 2009; Uthurry *et al.*, 2011). Les flavono ïles sont g én éralement de puissants antioxydants ; certains de ces compos és pr ésentent en effet une activit é jusqu'à 200 fois sup érieure à celle de la vitamine E (Percie du Sert, 2009).

Les principales techniques utilisées pour l'extraction des composés phénoliques présents dans les miels sont l'extraction liquide-liquide à l'acétate d'éthyle ou à l'éthanol (Siess *et al.*, 1996 ; Cabras *et al.*, 1999), d'une part, et l'extraction en phase solide sur colonne d'amberlite avec une dution à l'eau (élimination des sucres et autres compos és polaires) puis au méthanol pour isoler les compos és phénoliques (Gomez-Caravaca *et al.*, 2006 ; Pyrzynska *et al.*, 2009), d'autre part.

Dans les produits de la ruche, par CLHP, il a étéidentifié de multiples compos és tels l'apigénine, la luteoline, le kaempférol, la pinobanskine, l'hesperidine, la rutine, la myric étine, la chrysine, la quercetine, la pinocembrine et la galangine. R écemment, dans les miels de divers pays d'Europe, Tomas-Barberan *et al.* (2001) ont identifié des compos és typiques de la propolis : deux flavanones (pinobanksine et pinoc émbrine), cinq flavones (chrysine, galangine, techtochrysine, pig énine et genkwanine), la querc étine, des oxydes de méthyl-kaempférol, et des esters de l'acide caféique. Les concentrations de ces derniers dépendent du taux de propolis dans le miel.

La composition polyph énolique des miels peut fortement varier en fonction de la source butinée ainsi qu'en relation avec les conditions géographiques et climatiques (Amiot et al., 1989; Gheldof et al., 2002a, 2002b; Yao et al., 2003; Beretta et al., 2005; Dong et al., 2013). Aussi, les composés phénoliques ont-ils été proposés comme marqueurs botaniques de certains miels monofloraux : l'hespérétine pour les miels d'agrumes (Ferreres et al., 1993, 1994b; Andrade et al., 1997b), le kaempf érol pour les miels de romarin (Ferreres et al., 1994a, 1998), la querc étine pour les miels de tournesol (Tomas-Barberan et al., 2001), ou encore différents flavanols (myric étine, quercétine, tricétine, lutéoline) pour les miels d'eucalyptus (Martos et al., 2000a, 2000b ; Yao et al., 2004). De même, les acides phénoliques ont été proposés comme indicateurs chimiques de l'origine botanique : l'acide ellagique et l'acide abscisique pour les miels de bruy re (Soler et al., 1995 ; Ferreres et al., 1996a, 1996b ; Andrade et al., 1997a, 1997b); l'acide caféique, l'acide p-coumarique et l'acide férulique - en proportions variables - pour les miels de châtaignier, - de lavande, - de tournesol et d'acacia (Tomas-Barberan et al., 2001); l'acide homogentisique pour les miels d'arbousier (Cabras et al., 1999). Plus r cemment, trois autres compos és phénoliques (unedone, acide 2-E, 4-E abscisique et acide de 2-Z, 4-E abscisique) ont été propos és comme marqueurs dans des miels d'arbousier (Tuberoso et al., 2010).

II.3.3. Compos és volatils

Les premiers travaux sur la fraction volatile des miels datent du d but des ann és 60 et à ce jour plus de 600 compos és volatils appartenant à diff érentes familles chimiques ont ét ét dentifi és (Kaskonien é *et al.*, 2010a ; Manyi-Loh *et al.*, 2011). Ces quinze dernières années, l'étude de la composition volatile des miels a attir é une attention croissante puisque une cinquantaine d'articles sont parus sur le sujet. Ces publications soulignent une faible teneur en constituants volatils dans les miels (Pontes *et al.*, 2007 ; Kaskonien é *et al.*, 2010a). Les compos és volatils participent aux propri ét és organoleptiques des miels ; la contribution d'une substance dépend de sa concentration mais aussi des interactions avec diff érents autres constituants (Shimoda *et al.*, 1996 ; Kaskonien é *et al.*, 2010a). Ainsi, Zhou *et al.* (2002) ont propos é comme principaux principes odorants des miels de sarrasin (*Fagopyrum* sp.) : le 3m éhylbutanal, le 3-hydroxy-4,5-dim éhyl-2(5H)-furanone et l'(*E*)- β -damasc énone alors que Moreira *et al.* (2005) souligne l'importance du benzaldéhyde, de l'acide 2,3dim éhylbutano ïque, du benzonitrile et du 2-ph ényl éhanol pour les miels de *Gochnatia velutina.*

De multiples méthodes ont été utilisées pour l'extraction de la fraction volatile (Kaskonien é et al., 2010a; Manyi-Loh et al., 2011): l'hydrodistillation (Clevenger); l'extraction liquide-liquide (ELL) ; l'extraction-distillation en simultanée (Likens-Nickerson) ; la Micro Extraction en Phase Solide (MEPS) ; la Désorption Thermique Automatique (DTA) ; l'extraction aux solvants par ultrasons (ESU) ou encore l'extraction sur phase solide (EPS). Toutes ces techniques présentent des avantages et des inconvénients. Parmi ces derniers : le temps d'extraction est généralemnt long, l'utilisation de solvant peut entrainer la perte de constituants de faible poids moléculaire lors de l'évaporation et la température favorise une dégradation thermique des composés (Cuevas-Glory et al., 2007). Le mode de préparation peut donc influer sur le résultat de l'analyse. Jerković et al. (2007) ont montré des différences qualitatives et quantitatives dans les compositions des fractions volatiles de miels extraites par hydrodistillation et extraction aux solvants par ultrasons ; l'hydrodistillation favorise la formation des composés furaniques par dégradation thermique des sucres. Nous exposons ci-dessous les techniques les plus couramment utilisées pour l'extraction de la fraction volatile des miels.

L'extraction liquide-liquide (ELL) est la méhode la plus répandue (Castro-Vazquez *et al.*, 2002, 2003 ; Pontes *et al.*, 2007) ; elle a étémise en œuvre notamment pour la caractérisation de différents miels monofloraux (Castro-Vazquez *et al.*, 2003). L'efficacité de cette méhode réside principalement dans le choix du solvant (généralement l'acétate d'éthyle ou le dichlorométhane). Il est à noter que des concentrations devées en sucres rendent parfois délicate l'utilisation de cette technique.

L'extraction-distillation simultan ée a ét é propos ée par Likens et Nickerson en 1964 et a ét é optimis ée par Godefroot *et al.* en 1981 (Castro-Vazquez *et al.*, 2002). Cette technique est très utilisée pour l'analyse quantitative des volatils de produits agro-alimentaires, en général. En comparaison avec la méthode ELL, elle présente certains avantages (Bogdanov *et al.*, 2004 ; Cuevas-Glory *et al.*, 2007) ; son meilleur rendement d'extraction permet de travailler avec de plus faibles quantités d'échantillons, la consommation en solvant est moindre et les durées d'analyse sont plus courtes (1 à 2 heures d'extraction). De plus, l'extraction se fait sous atmosphère inerte et à température ambiante minimisant ainsi les transformations thermiques éventuelles.

L'extraction aux solvants par ultrasons (ESU) est une technique - sans chauffage - utilis ée pour isoler les compos és volatils à partir de produits naturels. Elle est bas ée sur l'utilisation de solvants organiques et d'un bain d'eau soumis aux ultrasons. Cette technique a été mise en œuvre pour caractériser les fractions volatiles des fleurs d'agrumes et des miels correspondants (Alissandrakis *et al.*, 2003) ainsi que celles des miels de châtaignier, d'asphodèle et d'acacia (Jerković *et al.*, 2007, 2009, 2011).

Depuis le début des ann és 1990, la Micro Extraction en Phase Solide (MEPS) a été largement utilisée dans différents domaines de la chimie tels l'environnement, la parfumerie, l'industrie pharmaceutique et l'agro-alimentaire (Bogdanov *et al.*, 2004 ; Alissandrakis *et al.*, 2005 ; Cuevas-Glory *et al.*, 2007). Ses principaux avantages résident dans la rapidité de l'analyse, l'absence de solvant, la sensibilité élevée et le son faible coût. La méhode a ét éappliqu ée pour la première fois sur des miels d'Italie par Guidotti et Vitali en 1998 (Bogdanov *et al.*, 2004). Elle apparait, pour de

nombreux auteurs, comme une méhode bien adaptée pour la caractérisation des volatils des miels, d'une part, et pour la détermination de marqueurs moléculaires de l'origine botanique de ces produits, d'autre part.

Après extraction, la fraction volatile des miels est généralement analysée par CPG associée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) et/ou couplée en ligne à un spectromètre de masse (CPG-SM). Une nouvelle stratégie basée sur un nez dectronique (dite E-nez) a été développée pour l'étude des arômes dans les aliments (Ampuero *et al.* 2004; Cuevas-Glory *et al.*, 2007; Verzera *et al.*, 2012). Cette technique a notamment été appliquée pour l'analyse de la composition volatile de miels de différentes origines botaniques (Benedetti *et al.*, 2004).

Différents constituants volatils indicateurs de l'origine nectarifère des miels ont ét érapport és :

- l'anthranilate de méthyle; les isomères du lilac aldéhyde, du déhydroxylinaloxydes et du 1-*p*-menthèn-9-al dans les miels d'agrumes (*Citrus* sp.) (White, 1966; Ferreres *et al.*, 1994b; Alissandrakis *et al.*, 2003, 2007; Bogdanov *et al.*, 2004);
- le salycilate de méthyle dans les miels de saule (Salix sp.) (De la Fuente et al., 2007);
- le syringate de méthyle dans les miels d'asphodèle (Jerković et al., 2011) ;
- le *trans*-oak lactone pour les miels de miellat de chêne (*Quercus* sp.) (Castro-Vazquez *et al.*, 2006);
- les dérivés d'isophorone (l'α-isophorone, l'β-isophorone et le 4-oxoisophorone)
 dans les miels d'arbousier (*Arbustus unedo*) (Bianchi *et al.*, 2005);
- le 1-phényléthanol et les dérivés de l'acétophenone (acétophénone, 2-aminoac étoph énone et 3-aminoac étoph énone) dans les miels de châtaignier (*Castanea sativa*) (Bonaga *et al.*, 1986; Guyot *et al.*, 1998; Verzera *et al.*, 2001; Bonvehi *et al.*, 2003; Jerkovic *et al.*, 2007; Alissandrakis *et al.*, 2011);
- le *p*-anisaldéhyde, l'acide de *p*-anisique et le vanillate de méthyle dans les miels de bruy ère (*Erica arborea*) (Guyot *et al.*, 1999).

Toutefois, le marquage de l'origine d'échantillons dépend non seulement de la présence de ces molécules mais aussi de leurs teneurs. Castro-Vazquez *et al.* (2014) ont identifié 80 compos és dans le miel de lavande (*Lavandula latifolia*) et de lavandin (*L. angustifolia x L. latifolia*). Bien que la plupart des compos és soit présents dans les deux types de miels, ils se distinguent par leurs concentrations en 4-methoxyac étoph énone, d'écanal, farn ésol, ac étovanillone et d'énydrovomifoliol.

L'analyse comparative entre la fraction volatile des miels et celle des matières premières récoltées par l'abeille, a fait l'objet de peu d'études. Rowland *et al.* (1995) ont montr é que les compositions volatiles des miels et des fleurs d'*Eucryphia lucida* sont domin és par le 2,6-dim éthyloct-3,7-adi ène-2,6-diol. Alissandrakis *et al.* (2003) ont mis en évidence que les fractions volatiles des fleurs d'agrumes sont riches en linalol alors que les miels correspondants pr ésentent des compositions o ù pr édominent des d ériv és du linalol. Les miels et les fleurs de *Solidago canadensis* sont caract éris és par des sesquiterp ènes (43 compos és repr ésentant 52% de la compositions totale) d ériv és du germacr ène (Amtmann, 2010). De façon analogue, les compositions volatiles des miels et des fleurs d'eucalyptus *(Eucalyptus globulus)* sont domin és par le 3-oxo- α -ionone (Alissandrakis *et al.*, 2011). Enfin, Alissandrakis *et al.* (2011) ont identifi és 13 compos és communs dans les fractions volatiles des chatons et des miels de ch âtaignier.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, la plupart des éudes sur la fraction volatile des miels ont pour objectif la détermination de l'origine botanique. Peu de travaux concernent la certification de l'origine géographique ; à notre connaissance, deux articles traitent de la différenciation entre les miels de Corse et ceux d'autres origines géographiques sur la base des constituants volatils (Cajka *et al.*, 2009 ; Stanimirova *et al.*, 2010).

III- Qualification des miels de Corse

III.1. Les miels de nectar

III.1.1 Pr ésentation des échantillons

195 échantillons de miels de nectar de Corse commercialis és sous «Appellation d'Origine Protégée » ont étés dectionn és à partir de la banque de miels de référence gérée par le laboratoire CPN. Depuis l'obtention de l'AOC en 1998, des campagnes régulières d'échantillonnage de miels ont été men és dans le cadre des contrôles de qualit é; elles ont ainsi permis de constituer puis d'enrichir au fur et à mesure cette banque qui compte aujourd'hui plus de 1500 miels référencés. Afin d'assurer une conservation optimale de ces miels (Gonnet *et al.*, 1985), les échantillons de la banque ont été conditionn és directement après le prélèvement, puis stock és à 4 \mathbb{C} en chambre froide. Préalablement aux analyses de la composition volatile, pour chaque échantillon, les caractéristiques organoleptiques (en particulier, l'absence de goût parasite et/ou d'évolution du produit) ont été contrôl és, ainsi que leur conformit é avec la qualit é décrite pour chaque gamme variétale dans le cahier des charges de l'AOC-AOP.

Les échantillons de miels proviennent de 65 exploitations régionales représentatives de la diversité des paysages végétaux apicoles de la Corse. Les informations relatives aux récoltes (lieu, altitude, période, année) des miels analysés ont été rassemblées dans le **Tableau A.1** (Annexe 2). Afin de prendre en compte les variations interannuelles, dues aux facteurs bioclimatiques, dans chaque gamme vari étale de miels, les échantillons ont étés dectionnés sur plusieurs années de production (2003 à 2013), et principalement sur trois années de récolte consécutives (2004, 2005 et 2006) avec un suivi sur plusieurs exploitations «types » représentatives des diverses conduites apicoles du territoire insulaire. Il est ànoter que les saisons 2003 et 2004 ont été caractérisés par des conditions climatiques particulières ; l'année 2003 a été marquée par une sécheresse exceptionnelle qui a entrainé une diminution des productions pour l'ensemble des gammes tandis que l'année suivante a connu des productions nectarifères inhabituelles telles que les

Fabaceae (*Trifolium* sp., *Lupinus* sp., *Vicia* sp.), les *Apiaceae*, les *Rubus* sp. et les *Teucrium* sp. ; alors que la miell é de «maquis de printemps » (*Erica arborea*) n'a pas eu lieu (Battesti *et al.*, 2007).

Les 195 miels de nectar se r épartissent dans les cinq gammes vari étales comme suit :

- 50 miels «*châtaigneraie* » (CH01 CH50) r écolt és par 28 producteurs entre Juillet et Septembre durant six ann és (p ériode 2003 à 2006, 2008 et 2009). Les ruchers étaient situ és à des altitudes de 50 à 1000 m, dans des micror égions repr ésentatives de la r épartition de châtaigniers sur le territoire insulaire (Castagniccia, vall és de la Gravona, du Taravo et du Prunelli, for êts et vergers du Cap Corse et Centre-Corse).
- 45 miels «maquis de printemps » (MP01 MP45) issus de 26 exploitations, r écolt és principalement entre Mai et Juin (p ériode 2003, 2005, 2006, 2007 et 2010). Les ruchers sont situ és du littoral à 860 m d'altitude mais essentiellement audessus de 300 m.
- 30 miels «*maquis d'automne* » (MA01 MA30) r écolt és de Septembre à Janvier pendant sur la période de janvier 2005 jusqu'à janvier 2013 dans 20 exploitations localis és du littoral à 1000 m d'altitude (50% des ruchers sont localis és au-dessus de 400 m).
- 41 miels « printemps » (PR01 PR41) provenant de 12 producteurs, pr dev és entre Avril et Juin pendant trois ann és (2004-2006). Ils ont ét ér écolt és principalement au-dessous de 100 m, dans les zones cultiv és de la plaine orientale ou dans les zones rud érales.
- 29 miels «*maquis d'été* » (ME01 ME33) échantillonn és chez 17 apiculteurs entre Juin et Septembre durant les ann és 2004 à 2012. Les ruchers étaient essentiellement localis és à une altitude sup érieure à 800 m dans la r égion du Niolu et de Quenza ainsi que la haute vall ée de la Gravona et du Taravo.

III.1.2. Caract érisation par les m éthodes conventionnelles

a) Analyses polliniques

L'analyse pollinique effectuée sur les 195 échantillons a permis de répertorier 131 taxons, dont 92 nectarifères et pollenifères et 39 uniquement pollenifères. Parmi les 131 taxons, 9 sont des taxons très fréquents (présents dans plus de 50% des échantillons, autrement dit avec un taux de présence TP > 50%), 25 sont fréquents (taux de présence TP de 20 à 50%), 18 sont peu fréquents (taux de présence TP de 10 à 20%). Ces 52 taxons peuvent être considérés comme des éléments représentatifs du répertoire méllifère et/ou pollenifère régional (**Tableau A.2-Annexe 3**). Les 79 autres taxons sont considérés comme «rares » avec des taux de présence < 10%.

Certification de l'origine g éographique

La détermination de l'origine géographique des miels de Corse est fondée sur l'analyse chorologiqueet écologique des taxons du répertoire pollinique, à savoir : la diversit é des types biog éographiques, la présence de taxons «marqueurs » et l'absence significative de taxons caractéristiques d'autres miels euro-méditerran éens (Battesti *et al.*, 1992 ; Battesti *et al.*, 1997 ; D écret n ° 2013-1057, 2013). Les 52 taxons ayant un taux de présence TP > 10% sont class és en fonction de leur type biog éographique (CB : code biog éographique), puis par leur taux de présence décroissant. Leur répartition selon les étages de vég étation de la Corse permet de remarquer une forte diversité d'espèces végétales dont la répartition s'étend du littoral à la montagne en fonction de la localisation des ruchers.

L'originalité du répertoire des miels de Corse est fondée sur la diversité des types biog éographiques des taxons rencontr és. La majorit é des espèces sont d'origine m éditerran énne au sens large du terme. Nous pouvons citer *Echium* sp., *Rubus* sp. pour les taxons eurym éditerran éens (CB 21) et *Erica arborea*, *Lavandula stoechas*, *Myrtus communis* pour les taxons st énom éditerran éens (CB 31). De plus, nous relevons un nombre non n égligeable de taxons eurasiatiques (CB 51, 52, 54, 58 et 59) et atlantiques (CB 65) qui s'explique par le caract ère montagneux du territoire insulaire. L'analyse met également en évidence l'importance des ressources mellif ères spontan és ; seulement cinq taxons cultiv és sont représent és dans le répertoire ; il s'agit d'arbres fruitiers (*Prunus* sp., *Pyrus/Malus* forme, *Citrus* sp. et *Actinidia sinensis* et *Eucalyptus* sp.), qui sont essentiellement localis és dans la plaine orientale.

Trois taxons end émiques ont étéidentifi és avec un taux de présence TP > 10% : *Teucrium* sp. (essentiellement *T. marum*) ; *Genista* sp. (essentiellement *G. corsica, G. salzamannii* var. *salzamannii* et *G. salzamannii* var. *lobelioides*) et *Thymus herbabarona*. Ces espèces sont les principaux indicateurs end émiques. Toutefois, il convient de souligner la présence d'*Anthyllis hermanniae* (origine st énom éditerran énne orientale : CB 28) dans 51% des échantillons. Cette espèce est consid ér ée comme un des marqueurs de l'origine g éographique par son absence dans les spectres polliniques des miels du continent fran çais et des miels de l'ouest méditerranéen (Battesti, 1990). Conformément au cahier de charge de l'AOP sur les miels de Corse (D écret n °2013-1057, 2013), l'absence de taxons - fr équents dans les miels des autres r égions ou pays méditerran éens - est également utilisée pour la certification de l'origine Corse ; il s'agit d'espèces cultivées comme *Onobrychis viciifolia, Brassica napus, Helianthus annuus, Hedysarum coronarium* et *Fagopyrum esculentum*, ou encore de plantes non cultiv ées comme *Hypecoum* sp., *Loranthus europaeus, Rhus* sp., *Calluna vulgaris* et *Thymus vulgaris*.

Comme marqueurs d'une certaine constance régionale, nous observons la présence de *Castanea sativa* et *Quercus* sp. ; ces deux taxons sont rapport és dans plus de 90% des échantillons, quelles que soient la zone de production et la période de récolte. Il faut également souligner la présence de *Rubus* sp., *Cistus* sp., *Erica arborea*, *Fraxinus ornus*, *Genista* sp. et *Salix* sp. dans une majorit é d'échantillons (TP > 50%). L'ensemble de ces résultats est en accord avec la définition des spécificités relatives à la certification de l'origine des miels de Corse (Battesti *et al.*, 1992, 1997).
Caract érisation de l'origine botanique

Pour déterminer l'origine botanique, nous avons pris en compte différents crit ères :

- le spectre pollinique (donn és qualitatives) et la densit é pollinique (donn és quantitatives);
- la valeur apicole des taxons (espèces nectarifères et/ou pollenifères et espèces uniquement pollenifères);
- le type de représentation des taxons nectarifères (normal, sur- et sous-représenté) ;
- les associations caract éristiques de la miell é.

La **Figure A.2** (**Annexe 4**) présente la synthèse des résultats obtenus après dépouillement des 195 spectres polliniques ; elle permet notamment d'observer les principales caractéristiques polliniques des cinq gammes variétales. En effet, le diagramme permet de mettre en évidence le type de représentation pollinique des espèces dominantes et de dérire les associations végétales typiques à chaque gamme. Pour cela, les taxons majeurs (présents à plus de 10% dans les échantillons et ayant une fréquence relative maximale supérieure à 3% FR_{Max} > 3%) et les spectres polliniques ont été respectivement classés en fonction de la chronologie de floraison des espèces (en abscisse) et de la gamme variétale (en ordonnée).

Miels de «châtaigneraie »

L'étude des spectres polliniques des 50 échantillons de miels de «*châtaigneraie* » (CH01-CH50) r év de une sur-repr ésentation de *Castanea sativa* ; la fr équence relative (FR) de ce dernier varie de 82,5% à 98,0% et 40 échantillons ont une FR > 90%. Cette esp èce est associ éc principalement avec *Rubus* sp., taxon également pr ésent dans tous les échantillons avec une FR comprise entre 0,1% et 12,7%. Quatorze autres taxons peuvent être consid ér és comme repr ésentatifs de ces productions par des FR_{Max} sup érieure à 1% et un taux de pr ésence d'au moins 45% (i.e. *Quercus ilex, Anthyllis hermanniae, Myrtus communis, Genista* sp., *Erica arborea, Cistus* sp. et *Fraxinus ornus*). Par ailleurs, l'analyse a montré une diversité de structure pollinique qui atteste de la richesse en ressources mellif ères et/ou pollenif ères des zones de productions. Ce ne sont pas moins de 76 esp èces qui ont ét é identifiées comme taxons isolés (FR < 1%) se déclinant en 12 fréquents (TP : 20 à 46%), 20 peu fréquents (TP : 10 à 20%) et 44 rares (TP : < 10%).

La densit é pollinique des miels de «*châtaigneraie* » est particuli èrement dev ée avec une valeur moyenne de 636,6 × 10^3 PK/10g : 18 échantillons ont des valeurs sup érieures à cette valeur moyenne. Conform ément aux donn ées décrites dans la bibliographie (Battesti, 1990 ; Persano Oddo *et al.*, 2004b), la densit é pollinique des miels de «*châtaigneraie* » de Corse est beaucoup plus dev ée que celle d'autres origines (de 100 à 642,8 × 10^3 PK/10g, moyenne 288,2 × 10^3 PK/10g).

Miels de «maquis de printemps »

Les 45 miels de « maquis de printemps » (MP01-MP45) présentent un seul et même taxon dominant : la bruy ère (*Erica arborea*) dont la représentation pollinique est de type « normal » 25 échantillons admettent une FR d'*E. arborea* comprise entre 45,0 et 77,9% et les 20 autres ont une FR < 45,0% (valeur minimale : 27,9%). Les FR des autres taxons nectarif àres varient de 4,2% à 56,7%. D'autres espèces nectarifères sont également bien représent és dans certains échantillons : *Genista* sp. (FR_{Max} : 38,8%), *Salix* sp. (FR_{Max} : 14,5%), *Lavandula stoechas* (FR_{Max} : 11,7%), *Prunus* sp. (FR_{Max} : 10,5%), *Viburnum tinus* (FR_{Max} : 10,5%) et *Crataegus monogyna* (FR_{Max} : 8,7%). La fréquence relative des esp èces uniquement pollenif àres varient de 13,5% à 59,6% et la valeur moyenne est dev é (32,8%) par rapport à celle observ é pour les autres catégories (except é la gamme «*printemps* »). Les principaux taxons pollenif àres sont *Quercus* sp., *Fraxinus ornus* et *Cistus* sp. Dans certains échantillons, nous remarquons la présence de *Castanea sativa* avec des valeurs de FR relativement dev és. Toutefois, le caract àre «sur-représent é » du ch âtaignier, nous oriente vers un rôle principalement pollenif àre dans ces échantillons.

La densit é pollinique des miels de «*maquis de printemps* » est relativement constante avec une moyenne de 177×10^3 PK/10g. En effet, 33 échantillons admettent des valeurs comprises entre 100 et 300×10^3 PK/10g, ces donn és sont comparables à celles d'écrites par Battesti (1990). Cependant, nous pouvons distinguer neuf échantillons ayant une densit é inférieure à 100×10^3 PK/10g et trois échantillons avec des valeurs sup érieures à 500×10^3 PK/10g.

Miels de «maquis d'automne »

L'arbousier est le taxon caractéristique de la miellée automnale. Son pollen est de type «sous-représent é » en raison de la forme des fleurs et la taille importante du grain (Ricciardelli d' Albore et al., 1978). Dans les 30 miels de «maquis d'automne » étudi és (MA01-MA30), la FR d'Arbutus unedo varie de 0,7% à 40,1% avec une valeur moyenne de 12,5%. L'arbousier est associé à d'autres taxons nectarifères de floraison automnale à savoir Hedera helix, Smilax aspera, Dittrichia viscosa, Asteraceae fen éstr és forme, Rosmarinus officinalis, Odontites sp. et Asparagus sp. Nous pouvons souligner la présence d'H. helix dans tous les échantillons avec des valeurs de FR comprises entre 0,3% et 50,5% ; il est le taxon dominant dans deux échantillons (FR > 45%). Afin de déterminer la contribution nectarifère d'H. helix dans les miels de «maquis d'automne », nous avons pr dev é un miel monofloral sur cadre ; le spectre pollinique de ce dernier indique une FR d'H. helix de 94,6%. Ainsi, nous pouvons supposer que le pollen de ce taxon est de type « sur-représent é ». Cette caract éristique permet de sugg érer que des fr équences relatives de l'ordre de 50% ne sont pas significatives pour confirmer les apports de nectar par cette espèce dans les miels de «maquis d'automne ». De façon analogue, les valeurs devés de FR de C. sativa observées dans certains échantillons ne sont pas indicatrices d'une contribution nectarif ère.

Enfin, la densit é pollinique des miels de «*maquis d'automne* » admet une valeur moyenne relativement faible $(64,7 \times 10^3 \text{ PK}/10\text{g})$ par rapport à celle des autres gammes de miels corses. Toutefois, elle présente de fortes variations allant de 20,6 à $271,3 \times 10^3 \text{ PK}/10\text{g}$. De telles observations ont également ét é rapport és dans les miels d'arbousier de Sardaigne (Floris *et al.*, 2007) et s'expliquent notamment par une grande quantit éde pollens de type «sur-représent é ».

Miels de «printemps »

L'analyse pollinique des 41 échantillons de miels de la gamme «*printemps* » (PR01-PR41) a conduit à l'observation de 64 taxons nectarifères présents en proportions variables et ayant des types différents de représentation : «surreprésent é » (*Lotus* sp. et *Echium* sp.), «normal » (*Erica arborea, Genista* sp., *Rubus* sp., *Salix* sp. et *Apiaceae*) et «sous-représenté» (*Lavandula stoechas*, *Citrus* sp. et *Asphodelus* sp.). Nous constatons également qu'aucun d'entre eux ne peut être consid été comme dominant commun à tous les échantillons. Ces taxons nectarifères sont associées à 28 taxons uniquement pollenifères dont les principaux sont *Quercus* sp., *Cistus* sp., *Castanea sativa* et *Fraxinus ornus*. Deux groupes principaux de spectres polliniques peuvent être distingués en fonction des associations v égétales :

- Le premier est compos é de 18 échantillons (PR01 PR18) regroup és sous l'appellation « printemps cl énentinier »- dont les profils polliniques sont caract éris és par l'association de taxons provenant de zones cultiv és : Citrus sp., Actinidia sinensis, Prunus sp. et/ou Olea sp. En effet, Citrus sp. (essentiellement l'espèce C. sinensis × reticulata) est pr ésente dans tous les échantillons avec une fr équence relative FR comprise entre 0,2% et 16,1%, correspondant aux caractéristiques des miels d'agrumes d écrits dans la litt érature (Floris et al., 2007) ;
- Le second regroupe 23 échantillons (PR19 PR 41) dénommés « printemps autres » caractérisés au niveau pollinique par la présence significative d'espèces vég étales des zones rud étales telles que *Asphodelus* sp., *Apiaceae* et *Brassicaceae* mais également par l'absence des taxons cultivés, notamment l'association *Citrus/Actinidia*. En accord avec la litt érature (Ricciardelli d' Albore *et al.*, 1978), 16 échantillons de ce groupe présentent des fréquences relatives d'*Asphodelus* sp. comprises entre 0,2% et 2,9%, conformes à celles des miels à dominante asphod de (taxon à sous-représentation extrême). De plus, la complexit é des proportions et associations nectarifère set importante ; ainsi, de multiples taxons peuvent également jouer un rôle nectarifère dans certains échantillons : *Trifolium* sp. (FR_{Max}: 53,5%), *Echium* sp. (FR_{Max}: 71,1%) et *Lotus* sp. (FR_{Max}: 52,8%) *Erica arborea* (FR_{Max}: 35,5%), *Prunus* sp. (FR_{Max}: 24,1%), *Viburnum tinus* 16,2%, *Genista* sp. (FR_{Max}: 31,5%), *Salix* sp. (FR_{Max}: 29,9%), *Lupinus angustifolius* (FR_{Max}: 18,9%) et *Apiaceae* (FR_{Max}: 17,5%).

La densit é pollinique moyenne des 41 échantillons de miels de «*printemps* » est relativement faible (90 × 10^3 PK/10g) compar ée à celle des quatre autres gammes vari étales. 32 d'entre eux ont une densit é inf érieure à 100×10^3 PK/10g et huit autres ont une densit é pollinique comprise entre 100 et 300 × 10^3 PK/10g. Un seul

échantillon (PR23) se distingue par une valeur de densit é particuli èrement dev éc (600 $\times 10^3$ PK/10g). La densit é pollinique ne permet pas de distinguer les miels *« printemps cl énentinier »* des miels *« printemps autres »*; les valeurs moyennes sont relativement proches : 68×10^3 PK/10g et 84×10^3 PK/10g, respectivement.

Miels de «maquis d'été »

La structure du spectre des 29 miels de «*maquis d'été* » (ME01-ME29) est caractérisée une association d'espèces de frutic ées naines caractéristiques de l'habitat d'*Anthyllis hermanniae*. De plus, l'association de cette espèce avec *Rubus* sp. est caractéristique de tous les échantillons. Ces deux taxons sont présents dans tous les échantillons avec une forte variation de leurs FR (*A. hermanniae* : 0,6% à 33,8%; *Rubus* sp. : 0,9% à 19,4%). Le pollen de *C. sativa* est présent dans tous les échantillons avec de fortes variations de FR (6,8% à 95,4%). La somme des FR d'*A. hermanniae* et *Rubus* sp. (FR_{A+R}) permet de classer les échantillons en trois groupes :

- 9 échantillons (ME01 ME09) se caract érisent par une $FR_{A+R} > 20\%$ (20,9 34,6%). Ces résultats d'émontrent qu'*A*. *hermanniae* et *Rubus* sp. participent significativement à l'apport nectarif ère dans ces miels. Bien que la FR de *C*. *sativa* soit comprise entre 6,8 et 67,6% ; la sur-repr ésentation de ses pollens, nous conduit à conclure à l'absence de contribution nectarif ère du châtaigner dans ces échantillons.
- 13 échantillons (ME10 ME22) poss èdent une grande variation des valeurs FR_{A+R} (10 – 20%) et FR de *C. sativa* (56,5 – 83,9%). Par ailleurs, nous constatons la présence de *Thymus herba-barona* - taxon end émique de type «sous-représent é »avec une FR > 0,5% dans les spectres de certains échantillons. Nous pouvons, ainsi, faire l'hypothèse que ce taxon joue un rôle nectarif ère dans ces miels.
- 7 échantillons (ME23 ME29) sont caract éris és par une FR_{A+R} < 10%, une FR de *C. sativa* dev ée (85,4 à95,4%). Outre les apports nectarif ères de *A. hermanniae* et *Rubus* sp., la participation de *C. sativa* ne peut pas être n églig ée dans ces miels.

Les miels de la gamme «*maquis d'été* » se caractérisent aussi par une forte variation de la densité pollinique (42,9 - 1950,0 × 10^3 PK/10g). La complexité des spectres polliniques de ces miels s'explique par le fait qu'*A*. *hermanniae* est de type normal (voir sous-représentée) et qu'il s'agit d'une espèce essentiellement nectarifère

(Battesti, 1990). Par conséquent, son pollen est associé à celui d'autres ressources pollenifères d'origines diverses tels que *Rubus* sp., *Genista* sp., *Crataegus monogyna* et *Jasione montana*. De plus, sa période de floraison précède et/ou co ncide avec celle du châtaignier, dont les peuplements voisinent avec son habitat. Cette typologie pollinique des différentes catégories variétales est en accord avec la banque référentielle (Battesti, 1990; Battesti et al., 1992, 1997).

b) Analyses physico-chimiques

De manière conventionnelle, l'analyse des données polliniques est complétée par des analyses sensorielles et certaines caract éristiques physico-chimiques. Cette d'émarche pluridisciplinaire est n'écessaire pour la caract érisation des différentes cat égories de la gamme vari étale (Battesti, 1992; D'écret n°2013-1057, 2013). Dans la présente étude, nous avons mesur é la teneur en eau, la coloration et la conductivit é dectrique des 195 miels de nectar. Le **Tableau 1** regroupe les valeurs moyennes des caract éristiques précit és obtenues pour chaque gamme vari étale à partir de l'ensemble des échantillons étudi és.

	Teneur	en eau	(%)	Coloration	ı (mm F	fund)	Conductivit é	dectrique ((mS/cm)						
	Moyenne	Min.	Max.	Moyenne	Min.	Max.	Moyenne	Min.	Max.						
СН	16,8±0,8	15,3	18,6	81,4±8,6	71,0	99,0	1,38±0,31	0,69	1,90						
MP	16,4±0,9	14,7	18,6	86,9±12,9	55,0	110,0	0,66±0,19	0,38	1,10						
MA	17,0±0,7	16,0	18,9	66,4±8,0	46,0	83,0	0,83±0,09	0,64	1,01						
PR	16,0±0,7	14,8	17,5	30,3±15,4	11,0	71,0	0,24±0,08	0,13	0,45						
ME	16,0±1,0	14,4	17,8	40,6±20,3	11,0	71,0	0,47±0,28	0,18	1,16						

 Tableau 1. Caract éristiques physico-chimiques des miels de nectar en fonction des gammes varietales

CH : Ch âtaigneraie; MP : Maquis de printemps; MA : Maquis d'automne ; PR : Printemps; ME : Maquis d' é é

<u>Teneur en eau</u>

La valeur moyenne de la teneur en eau est de 16.4 g/100g. Tous les échantillons ont une teneur en eau inférieure à 18 g/100g (excepté certains miels de *«châtaigneraie »* et de *«maquis d'automne »* pour lesquels la teneur en eau peut atteindre 19%), ce qui est conforme aux normes européennes relatives à la commercialisation et la conservation des miels (D écret n 2003-587, 2003) et au cahier des charges de l'AOP « Miel de Corse – Mele di Corsica » (D écret n ° 2013-1057,

2013). Nous constatons que les teneurs en eau des miels de «*maquis de printemps* », de «*printemps* » et de «*maquis d'été* » sont comparables (envrion 16,0 g/100g) alors que celles des gammes «*châtaigneraie* » et «*maquis d'automne* » sont légèrement plus dev és (environ 17,0 g/100g).

<u>Coloration</u>

La coloration des miels est très variable selon l'origine botanique des échantillons. En effet, les valeurs moyennes de coloration augmentent (du clair au foncé) dans l'ordre suivant : miels de *« printemps »* (30,3 mm Pfund), *« maquis d'été » (40,6 mm Pfund), miels de <i>« maquis d'automne » (66,4 mm Pfund), « châtaigneraie » (81,4 mm Pfund) et miels de <i>« maquis de printemps » (86,9 Pfund).*

Conductivit é dectrique

La conductivit é dectrique moyenne des 195 miels analys és est relativement dev ée (0,93 mS/cm). Celle-ci est corr él ée positivement avec la couleur. Les miels clairs (gammes *« printemps »* et *« maquis d'été »*) ont des conductivit és électriques plus faibles (0,24 et 0,47 mS/cm, respectivement) que les miels fonc és (*« maquis de printemps »* et *« maquis d'automne »*: 0,66 et 0,83 mS/cm, respectivement). Pour leur part, les miels de la *« châtaigneraie »* se d émarquent des autres échantillons par des valeurs de conductivit éparticuli èrement élev ées (1,38 mS/cm).

<u>Synth èse :</u>

Conformément aux normes de l'AOP « Miels de Corse – Mele di Corsica» (Décret n° 2013-1057, 2013), les analyses mélissopalynologiques et physicochimiques menées sur les 195 miels de nectar ont permis de certifier l'origine géographique et botanique des échantillons. Elles ont ainsi permis :

- de confirmer la classification des miels de nectar au sein de cinq gammes vari étales ;
- de d'éfinir la diversit é des productions m éllifères insulaires au sein de chacune des cat égories.

III.1.3.Caract érisation de la fraction volatile

a) Analyse de la variabilit échimique inter-gamme

Les fractions volatiles des 195 échantillons de miels ont été préconcentrées par MEPS et caractérisées par CPG et CPG/SM. L'analyse a permis d'identifier globalement 80 compos és représentant 60,7 à 98,5% des fractions volatiles (**Tableau** 2). Le nombre de constituants identifiés diffère selon les gammes variétales : 38, 35, 21, 43, 37 compos és dans les miels de «*châtaigneraie* », de «*maquis de printemps* », de «*maquis d'automne* », de «*printemps* » et de «*maquis d'été* », respectivement.

D'une manière générale, la composition chimique est dominée par des constituants oxyg én és (54,0 - 95,4%). Seuls trois compos és sont pr ésents (en abondance variable) dans tous les échantillons : le 3-furald ényde **V10** (0,1 - 18,5%), le benzald ényde **V18** (0,3 - 28,0%) et le ph énylac étald ényde **V25** (0,1 - 57,8%). Bien que d étect és dans tous les miels étudi és, ces constituants ne peuvent pas être considérés comme des marqueurs de l'origine géographique des échantillons ; le benzald ényde **V18** et le ph énylac étald ényde **V25** ont ét é identifi és dans des miels de diverses origines (France, Italie, Allemagne, Gr èce, Belgique, Espagne, etc.) (Verzara *et al.*, 2012). En revanche, nous constatons une forte variabilit é des teneurs de ces composés en fonction de l'origine botanique des échantillons.

Afin de classer les 195 échantillons de miels de nectar en fonction de la composition volatile, nous avons conduit une étude statistique par Analyse en Composante Principale (ACP) et Classification Ascendante Hi érarchique (CAH). L'ACP a été réalisée en sélectionnant 40 compos és sur les 80 constituants identifi és dans les fractions volatiles. Les deux axes de l'ACP (**Figure 1 & 2**) expliquent 42,38% de la variance de la matrice analys ée :

l'axe 1 (25,03%) est corr d é positivement avec le 3-m éhyl but-3-ènol V1, le 2-m éhyl-butanol V3, le tolu ène V5, l'hexanal V8, l'octane V9, le 3-furald éhyde V10, le furfural V11, le benzald éhyde V18, l'acide hexanoïque V20, le ph énylac étald éhyde V25, le *p*-cym ène V26, l'acétophénone V31, le *trans*-oxyde de linalol (squelette furano ïle) V32, le *cis*-oxyde de linalol (squelette furano ïle) V35,

le nonanal **V38**, le *cis*-oxyde de linalol (squelette pyrano ïde) **V52**, le menthofurane **V53**, l'acide octano ïque **V54**, l'acide nonanoïque **V65**, la 2-aminoac étoph énone **V66** et l'acide décanoïque **V74** ;

l'axe 2 (17,35%) est corr élé positivement avec le 3-m éthyl but-3-ènol V1, l'(*E*) pent-2-ènal V4, le toluène V5, l'hexanal V8, le 3-furaldétyde V10, le benzaldétyde V18, le phénylac étaldétyde V25, le *trans*-oxyde de linalol (squelette furano ïle) V32, le *cis*-oxyde de linalol (squelette furano ïle) V35, le *p*-cym énène V36, le nonanal V38, les trois st éréoisom ères du lilac aldétyde (V44, V48 et V51), les isom ères du *p*-menthèn-9-al (V57 et V58), le *p*-anidaldétyde V60, le 4-n-propylanisol V64, l'anthranilate de méthyle V71, l'(*E*)-β-damascènone V73, l'acide décano ïque V74 et la 4'-m éthoxy propiophenone V75.

Les analyses statistiques par ACP (**Figures 1 & 2**) et CAH (**Figure 3**) permettent la mise en évidence de cinq groupes distincts :

- Le premier groupe I est constitu é des miels CH01 à CH50, autrement dit, des 50 miels de «châtaigneraie» (à dominance nectarifère de Castanea sativa). La composition volatile de ces miels est dominée par les composés aromatiques (38,9%) suivi par les lin éaires (30,1%). Nous constatons que la fraction volatile des miels de «châtaigneraie » est caractérisée par des teneurs importantes en ac étoph énone V31 (7,0%) et en 2-aminoac étoph énone V66 (11,4%). Ces échantillons sont également riches en acides linéaires comme l'acide hexanoïque **V20** (2,1%), l'acide octanoïque **V54** (5,0%) et l'acide nonanoïque **V65** (5,9%). Ces miels de «châtaigneraie » se distinguent par la présence de certains compos és non d écel és dans les autres gammes vari étales : le 2-m éthyl-butanol V3 (0,1-3,5%), le furfural V11 (0,2-8,0%), le *cis*-oxyde de linalol (squelette pyrano \ddot{e}) V52 (0,3-2,4%) et le menthofurane V53 (0,3 - 6,0%). Dans la littérature, l'acétophénone et la 2-aminoac étoph énone sont signal és comme compos és caract éristiques des miels monofloraux de châtaignier de diverses origines : France, Grèce et Italie (Guyot et al., 1998; Verzera et al., 2001; Bonvehi et al., 2003; Alissandrakis et al., 2011), alors que la 4-aminoac étoph énone est décrit uniquement dans le miel de Croatie (Jerkovic et al., 2007). En outre, la 2-aminoac étoph énone est consid ér éc comme une substance odorante contribuant fortement à l'arôme des miels de châtaignier (Guyot et al., 1998).

- Le second groupe II comprend les miels MP01 à MP45, autrement dit, les 45 échantillons de la gamme «maquis de printemps » (dominance nectarifère d'Erica arborea). La fraction volatile des miels de «maquis de printemps » est dominée par les compos és aromatiques (45,9%), suivi par les compos és furaniques (10,3%) et les compos és lin éaires (8,5%). Ces échantillons se caract érisent notamment par une teneur importante en dérivés du méthoxybenzène comme le p-anisaldéhyde V60 (11,7% contre 0,7% dans les autres groupes) et le 4-n-propylanisol V64 (14,7% contre 2,5%). Ceux-ci ont été rapportés précédemment comme composés majoritaires dans les fractions volatiles des miels d'Erica arborea de France, de Grèce et d'Italie (Guyot et al., 1999) ainsi que dans les miels de bruyère (origine botanique non précisée) d'Espagne (Castro-Vazquez et al., 2009). En outre, huit autres constituants identifiés dans cette gamme variétale (benzaldéhyde V18, phénylac étald éhyde V25, cis-oxyde de linalol (squelette furano de) V35, isophorone V42, 4-oxoisophorone V43 et les isom ères de lilac ald éhyde (V44, V48 et 51) ont également ét érapport és dans des miels de bruy ère (esp èce botanique non précisée) de diverses origines géographiques (Radovic et al., 2001; Soria et al., 2003 ; De la Fuente et al., 2005 ; Wolski et al., 2006 ; Soria et al., 2008 ; Castro-Vazquez et al., 2009). Par ailleurs, les fractions volatiles des miels de «maquis de printemps » contiennent des constituants comme l'(E) pent-2- énal V4 (1,4%), le pcym én ène V36 (0,7%) et l'(E)- β -damasc ènone V73 (1,1%) qui sont absents de celles des autres gammes vari étales.
- Le troisi ème groupe III est constitu é des miels MA01 à MA30, autrement dit, des 30 échantillons de miels de «maquis d'automne » (dominante nectarif ère d'Arbutus unedo). La fraction volatile des miels de «maquis d'automne » pr ésente une composition atypique avec des taux élev és en d ériv és de l'isophorone (39,0% contre 2,6% dans les autres échantillons) notamment en β-isophorone V30, isophorone V42 et 4-oxoisophorone V43. De plus, ils se distinguent des autres échantillons par une forte abondance en isom ères du trim éthylph énol, notamment le 2,3,5-trim éthylph énol V63 (4,6% contre 0,7%) et le 3,4,5-trim éthylph énol V70 (27,1% contre 1,8%). Cette richesse en dérivés de l'isophorone des miels d'arbousier a été précédemment décrite dans la bibliographie relative aux échantillons de Sardaigne et d'Espagne (Dalla Serra et al., 1999; Bianchi et al., 2005; De la Fuente et al., 2007). A notre connaissance, le 3,4,5-trim éthylph énol

V70 n'a encore jamais été signalé dans les miels d'arbousier. Par ailleurs, les miels de *«maquis d'automne »* sont également caract éris és par le 2,5-dim éhylfurane V2 (1,2%) qui n'a pas été détecté dans les autres échantillons analys és.

- Le quatri ème groupe IV est caract éris é par les 17 échantillons PR01 à PR17 de la gamme «*printemps* », typ és par le cl émentinier. Les fractions volatiles de ces miels présentent une forte proportion des isom ères du lilac ald éhyde (V44, V48 et V51 : 20,8%) et du *p*-menth èn-9-al (V57 et V58 : 3,7%). Ces compos és représentant entre 13,2 et 36,3% de la composition volatile sont absents ou en tr ès faible abondance dans les autres gammes vari étales (1,1%). Par exemple, ils ne sont pas d étect és sur le profil chromatographique des miels «*châtaigneraie* » et «*maquis d'automne* ». Dans la litt érature, ces cinq constituants ont été signal és comme composés caractéristiques des miels monofloraux d'agrumes provenant d'Espagne et de Grèce (Perez *et al.*, 2002; Aliferis *et al.*, 2010). Enfin, l'anthranilate de m éthyle V71 (1,4%) marqueur connu des miels d'agrumes (Cuevas-Glory *et al.*, 2007) a été d étect éen faible quantit é dans tous ces échantillons.
- le dernier groupe V rassemble 53 miels appartenant aux gammes « printemps » (24 échantillons typ és « printemps autres ») et « maquis d'été » (29 échantillons). Les fractions volatiles de ces échantillons sont caract éris ées par de fortes teneurs en tolu ène V5 (4,8%) et en ph énylac étald ényde V25 (27,1 ; les pourcentages relatifs de ces deux constituants sont significativement sup érieurs à ceux des groupes I, II et III (0% et 1,8%, respectivement) mais comparables à ceux du groupe IV (6,5% et 10,1%, respectivement).

Les 24 échantillons de la gamme «*printemps* » (PR18 – PR41) à dominante nectarifère d'asphodèle et/ou des herbac ées des zones rud érales, sont caract éris és par le ph énylac étald ényde V25 (19,9%), le benzald ényde V18 (8,9%) et le tolu ène V5 (6,9%). Dans ces miels, les isom ères du lilac ald ényde et du *p*-menth èn-9-al sont absents ou pr ésents en faible proportion. Nous signalons également la pr ésence de syringate de m éthyle V78 - marqueur des miels d'*Asphodelus microcarpus* (Tuberoso *et al.*, 2009 ; Jerkovic *et al.*, 2011) - en faible abondance (0,8%) dans 19 échantillons.

La fraction volatile des 29 miels de « maquis d'été », caractérisés par l'association d'Anthyllis hermanniae, Rubus sp. et d'autres espèces de fructic és basses, est riche en composés aromatiques (56,4%), en particulier en aldéhydes phénoliques (43,3%). Nous notons également des teneurs importantes en acides lin éaires (17,0%). Ici encore, les compos és majoritaires sont le phénylac étald éhyde V25 (33,6%) et le benzald chyde V18 (9,1%). La composition volatile des miels de «maquis d'été » montre une variabilit é importante aussi bien au niveau qualitatif que quantitatif. A titre d'exemple, la 2-aminoac doph énone V66 est présente avec des abondances variant de 5,3% à 14,9% dans huit échantillons alors qu'elle est absente dans six autres échantillons. De façon analogue, le 4-n-propylanisol V64 n'est décel é que dans deux échantillons avec des proportions comprises entre 0,7% et 4,8%. Par ailleurs, l'analyse statistique (Figures 1 & 2) permet de différencier 13 échantillons de la gamme « maquis d'été » sur la base de teneurs en ac étoph énone V31 (3,1%) et en 2-aminoac étoph énone V66 (7,6%) relativement plus importantes que pour les autres échantillons du groupe V (0,5% et 2,1%, respectivement). De plus, ces (than tillons présentent des teneurs en acides (25,0%) plus dev és que les autres miels du groupe V (11,3%).

<u>Synth &e :</u>

Pour conclure sur cette partie, il apparait que le classement obtenu à partir de la composition chimique des fractions volatiles des 195 miels analys és permet de différencier les échantillons en accord avec la gamme variétale de l'AOP « Miel de Corse – Mele di Corsica ». Nous distinguons sans ambig üt é - d'un point de vue chimique - les miels de « *châtaigneraie* », de « *maquis d'automne* » et de « *maquis de printemps* ». La composition volatile des miels de « *printemps* » présente une forte diversit éintra-gamme. Ils se divisent en deux sous-groupes :

- le premier *« printemps* typ é *cl énentinier »* poss ède des caract éristiques chimiques analogues aux miels d'agrumes référencés dans la littérature.
- le second « printemps autres » a une composition similaire à la gamme « maquis d'été ».

		RI		Ch âta	ignerai	ie	Maquis d	le print	emps	Maquis	d'autor	nne	Prin	temps		Maqu	uis d' ét e	é	
N "	Compos és	(Lit) ^b	RI	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Identification
V1	3-M éthyl but-3- ènol	711	704	1,9±1,4	0,3	6,5	-	-	-	-	-	-	2,3±2,0	0,3	11,3	1,3±1,0	0,2	5,0	IR, SM, Ref
V 2	2,5-Dim đhylfurane	715	710	-	-	-	-	-	-	1,2±0,9	0,1	3,5	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V3	2-M éthyl butanol	728	727	1,6±0,9	0,1	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V4	(E)-Pent-2- ènal	725	728	-	-	-	1,4±1,7	0,1	9,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V5	Toluène	745	741	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,1±4,0	1,5	17,3	4,2±2,4	0,7	8,3	IR, SM
V6	3-M éhyl but-2- ènal	755	750	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6±1,1	0,1	5,2	IR, SM, Ref
V7	Acide butano ïque	779	771	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7±1,9	0,1	5,3	IR, SM, Ref
V8	Hexanal	777	773	1,2±1,4	0,1	6,4	-	-	-	-	-	-	$1,4\pm\!\!1,1$	0,1	6,3	1,2±1,1	0,1	3,7	IR, SM
V9	Octane	800	800	2,6±1,5	0,1	8,5	0,3±0,4	0,1	2,2	-	-	-	1,9±1,4	0,3	5,6	0,6±0,5	0,1	1,8	IR, SM
V10	3-Furald chyde	799	804	4,9±2,6	0,8	11,0	5,6±2,2	2,4	11,0	0,7±0,5	0,1	2,0	3,6±2,9	0,6	18,5	4,5±2,7	0,7	10,4	IR, SM
V11	Furfural	836	835	2,1±1,8	0,2	8,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V12	Acide 3-m đhyl butano ïque	830	831	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,8±1,8	0,1	6,2	IR, SM, Ref
V13	Acide 2-m đhyl butano ïque	860	858	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,2±3,5	0,1	20,4	1,3±0,9	0,1	3,8	IR, SM, Ref
V14	2-M áhyl octane	868	873	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6±0,4	0,1	1,7	0,3±0,2	0,1	0,7	IR, SM, Ref
V15	Styr ène	873	874	0,6±0,3	0,2	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V16	2-Ac áylfurane	878	879	-	-	-	0,5±0,2	0,2	1,0	0,2±0,2	0,1	0,9	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V17	Nonane	900	899	0,5±0,6	0,2	4,3	-	-	-	-	-	-	1,2±0,9	0,2	3,8	1,2±0,9	0,2	3,4	IR, SM
V18	Benzald chyde	929	930	10,8±6,2	2,5	28,0	8,4±3,5	3,1	20,2	0,8±0,7	0,3	2,8	7,5±4,5	2,4	18,4	9,1±3,3	4,4	18,2	IR, SM
V19	Oct èn-3-ol	962	959	-	-	-	0,4±0,2	0,1	1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V20	Acide hexano que	973	970	2,1±2,0	0,1	10,1	-	-	-	-	-	-	1,1±0,8	0,3	3,9	2,1±1,7	0,4	7,7	IR, SM
V21	Octan-4-ol	973	975	0,9±1,2	0,1	7,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V22	Octanal	981	980	1,4±1,6	0,1	11,4	0,5±0,3	0,1	1,8	0,2±0,1	0,1	0,3	1,2±1,0	0,2	6,6	0,9±0,9	0,1	5,2	IR, SM
V23	2,2,4,6,6-Pentam áhylheptane	995	992	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0±2,6	0,1	15,6	-	-	-	IR, SM, Ref
V24	<i>p</i> -M	1004	995	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9±1,2	0,1	6,1	0,4±0,5	0,2	1,7	IR, SM, Ref
V25	Ph énylac étald ényde	1012	1010	1,8±2,2	0,2	9,9	2,8±1,8	0,5	9,8	0,4±0,3	0,1	1,3	$15,8\pm10,1$	0,8	39,1	33,6±12,5	12,5	57,8	IR, SM
V26	<i>p</i> -Cymène	1015	1012	4,6±3,4	0,6	19,1	0,4±0,3	0,1	1,9	-	-	-	0,7±0,3	0,1	1,2	-	-	-	IR, SM
V27	Dihydroisophorone	-	1013	-	-	-	-	-	-	0,6±0,3	0,1	1,4	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V28	(E,E)-Non-2,4-adi ène	1014	1017	-	-	-	0,3±0,1	0,1	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V29	Limon ène	1025	1021	0,7±0,8	0,1	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V30	β -Isophorone	1027	1026	-	-	-	-	-	-	0,7±1,1	0,1	4,2	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref

Tableau 2. Composition chimique des fractions volatiles des miels de nectar en fonction des gammes vaiétales de l'AOP « Miel de Corse »

	Tableau 2. (suite) Châtaignorpia Maguis de printemps Printemps Maguis d' 4 é																		
NT OF	Compacía	DI (I :4) ^b	DI	Ch âta	ignerai	ie	Maquis d	le print	emps	Maquis	d'autor	nne	Prii	ntemps		Maq	uis d' ét	é	Identification ^e
IN	Composis	KI (LII)	KI	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Identification
V31	Ac đoph énone	1036	1035	7,0±2,6	0,7	13,8	0,2±0,1	0,1	0,9	-	-	-	0,2±0,1	0,1	0,5	2,1±1,5	0,2	4,8	IR, SM
V32	trans-Oxyde de linalol (furano ide)	1058	1058	0,9±0,4	0,4	2,2	0,7±0,3	0,1	1,8	-	-	-	1,9±1,1	0,5	6,3	1,2±0,9	0,1	4,1	IR, SM
V33	Benzoate de m éhyle	1072	1059	-	-	-	0,2±0,2	0,1	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V34	Octanol	1063	1065	0,5±0,3	0,1	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V35	cis-Oxyde de linalol (furano de)	1072	1073	1,4±0,5	0,3	2,6	0,6±0,3	0,2	1,7	-	-	-	1,1±0,3	0,5	2,0	1,1±0,4	0,4	2,2	IR, SM
V36	<i>p</i> -Cym én ène	1075	1075	-	-	-	0,7±0,7	0,1	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V37	β -Ph ényl éhanol	1085	1077	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,7±1,6	1,6	5,8	2,8±2,0	0,9	6,7	IR, SM
V38	Nonanal	1076	1082	2,8±1,5	0,7	7,8	1,7±1,5	0,2	9,4	-	-	-	2,7±1,8	0,4	7,6	3,5±2,6	0,7	10,0	IR, SM
V39	Linalol	1086	1084	-	-	-	1,8±1,4	0,4	7,1	-	-	-	7,3±9,0	0,2	32,3	-	-	-	IR, SM
V40	3-Ac dyl-2,5-dim dhylfurane	1084	1085	-	-	-	-	-	-	0,2±0,1	0,1	0,4	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V41	Hotrienol	1083	1085	2,3±1,7	0,1	8,0	2,6±4,2	0,1	24,2	-	-	-	5,2±4,5	0,7	10,5	-	-	-	IR, SM, Ref
V42	Isophorone	1100	1092	1,3±0,5	0,1	3,0	0,9±0,5	0,3	2,8	34,8±5,4	20,0	42,0	6,0±7,3	0,1	29,3	0,8±1,2	0,1	4,6	IR, SM
V43	4-Oxo-isophorone	1122	1123	0,6±0,3	0,1	1,9	0,8±0,9	0,1	5,6	3,6±1,4	2,0	8,3	1,6±1,4	0,3	6,4	0,4±0,3	0,2	0,9	IR, SM
V44	(2S, 2'S, 5'S)-Lilac ald chyde	1124	1123	-	-	-	1,9±2,0	0,4	11,8	-	-	-	5,2±2,4	1,3	8,9	0,4 ±0,5	0,2	2,6	IR, SM, Ref
V45	Citronellal	1129	1125	-	-	-	0,6±0,3	0,1	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V46	Dihydrolinalool	1118	1125	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,2±0,6	0,5	3,0	-	-	-	IR, SM, Ref
V47	2,2-Dim thyl-4-oxocyclohexane-1-carbald thyde	1132	1130	-	-	-	-	-	-	2,9±0,9	1,1	5,2	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V48	(2R, 2'S, 5'S)-Lilac ald chyde	1133	1138	-	-	-	0,8±0,9	0,1	5,3	-	-	-	10,1±4,0	2,4	16,5	0,4±1,0	0,4	5,1	IR, SM, Ref
V49	Benzoate d' áhyle	1150	1144	-	-	-	0,2±0,1	0,1	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V50	trans-Oxyde de linalol (pyrano ïde)	1144	1144	0,5±0,4	0,1	1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V51	(2R, 2'R, 5'S)-Lilac ald thyde	1146	1147	-	-	-	0,3±0,1	0,1	0,9	-	-	-	4,6±1,9	1,1	8,1	0,1 ±0,4	0,7	2,2	IR, SM, Ref
V52	cis-Oxyde de linalol (pyrano ïde)	1148	1151	0,8±0,4	0,3	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V53	Menthofurane	1150	1152	1,1±1,0	0,2	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V54	Acide octano ïque	1167	1172	5,0±2,2	0,4	11,5	-	-	-	0,3±0,2	0,1	0,8	1,7±1,2	0,3	6,0	2,9±1,4	0,5	7,0	IR, SM
V55	D ứanal	1180	1184	0,9±0,8	0,1	3,7	0,9±0,5	0,1	3,2	0,5±0,2	0,1	1,1	1,3±0,6	0,2	2,8	1,0±0,7	0,3	3,0	IR, SM
V56	Acetate d'octyle	1188	1184	0,7±0,7	0,1	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V57	<i>p</i> -Menth èn-9-al (isom ère 1)	1188	1189	-	-	-	0,5±0,4	0,1	1,9	-	-	-	1,9±0,4	1,2	2,7	-	-	-	IR, SM, Ref
V58	<i>p</i> -Menth èn-9-al (isom ère 2)	1190	1191	-	-	-	0,4±0,4	0,1	2,2	-	-	-	1,7±0,4	0,5	2,5	-	-	-	IR, SM, Ref
V59	m-Anisald thyde	1194	1195	0,2±0,1	0,1	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V60	<i>p</i> -Anisald dhyde	1218	1215	0,6±0,9	0,1	5,3	11,7±4,0	0,7	21,3	-	-	-	0,7±0,9	0,1	4,6	0,2±0,5	0,2	1,9	IR, SM

Tableau 2. (suite) Châtaimaraia Maguia da printempa Printempa Maguia d'Até																			
N 62	Compos /s		DI ^c	Ch âta	ignera	ie	Maquis d	le print	emps	Maquis	d'autor	nne	Prir	temps		Maq	uis d' ét é	ś	Idontification ^e
19	Compos &	KI (LII)	М	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Identification
V61	(Z)-Cinnamald chyde	1219	1222	0,6±0,6	0,1	2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V62	(E)-Cinnamald thyde	1234	1231	0,7±0,6	0,1	2,2	0,6±0,4	0,1	1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V63	2,3,5-Trim đhylph énol	1260	1251	-	-	-	0,8±0,1	0,1	5,0	4,6±2,5	1,3	13,2	0,6±0,6	0,1	2,0	0,1±0,2	0,2	0,6	IR, SM
V64	4-n-Propylanisol	1254	1257	-	-	-	14,7±5,3	3,0	29,4	-	-	-	2,1±1,8	0,2	6,3	0,2±0,9	0,7	4,8	IR, SM, Ref
V65	Acide nonano que	1263	1260	5,9±2,4	1,5	13,5	-	-	-	0,7±0,7	0,1	2,5	2,9±1,3	0,5	6,4	5,1±2,4	0,3	10,6	IR, SM
V66	2-Aminoac doph énone	1261	1266	11,4±5,4	2,7	26,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,6±3,9	0,5	14,9	IR, SM
V67	Thymol	1267	1272	1,5±2,6	0,1	9,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V68	Carvacrol	1278	1280	0,2±0,2	0,1	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V69	Und écanal	1287	1286	-	-	-	-	-	-	0,8±0,4	0,1	1,6	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V70	3,4,5-Trim thylph thol	-	1290	-	-	-	2,6±3,8	0,1	22,1	27,1±7,3	13,7	43,9	1,5±2,3	0,1	9,4	0,2±0,3	0,3	1,6	IR, SM
V71	Anthranilate de m éthyle	1308	1300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,4±0,9	0,2	3,5	-	-	-	IR, SM
V72	cis-p-Mentha-1(7),8-di èn-1-hydroperoxide	-	1348	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4±0,1	0,2	0,7	-	-	-	IR, SM
V73	(E) - β -Damasc énone	1351	1352	-	-	-	1,1±0,8	0,3	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V74	Acide d écano ïque	1353	1362	-	-	-	-	-	-	0,3±0,1	0,1	0,7	1,5±1,1	0,1	6,8	2,0±1,3	0,7	6,7	IR, SM, Ref
V75	4-M éhoxy propioph énone	1415	1420	-	-	-	2,8±1,4	0,2	5,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	IR, SM, Ref
V76	4-Aminoac doph énone	1440	1446	0,3±0,3	0,1	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1±0,2	0,3	0,6	IR, SM
V77	3,5-Dim thoxybenzoate de m thyle	-	1494	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5±0,2	0,2	0,8	-	-	-	IR, SM
V78	Syringate de m éhyle	-	1722	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8±1,0	0,1	4,1	-	-	-	IR, SM
V79	Heneicosane	2100	2096	-	-	-	-	-	-	0,1±0,1	0,1	0,2	-	-	-	-	-	-	IR, SM
V80	Tricosane	2300	2305	-	-	-	-	-	-	0,1±0,1	0,1	0,3	0,4±0,2	0,1	0,7	0,9±0,4	0,3	1,7	IR, SM
	Total identification			83,3±4,0	68,9	90,7	70,3±5,7	60,7	81,6	79,9±3,6	72,9	85,4	86,0±6,3	71,5	96,8	93,1±3,9	80,0	98,5	
	Compos és hydrocarbon és			9,0±4,0	3,2	24,2	1,6±0,9	0,5	5,9	0,2±0,1	0,0	0,5	11,9±6,5	4,7	32,8	7,2±3,3	2,1	13,6	
	Compos és oxyg én és			74,3±5,6	58	83,5	$68,7\pm\!\!5,8$	59,7	80,1	79,7±3,6	72,8	85,3	74,1±8,2	54,0	90,3	86,0±4,2	76,4	95,4	
	Compos és aromatiques			38,9±8,7	21,2	55,0	45,9±7,9	25,2	61,7	32,9±9,2	17,5	53,2	35,6±12,4	12,6	60,4	56,4±9,6	40,4	77,8	
	Compos és furaniques			11,9±3,9	5,2	24,1	10,3±4,2	4,3	22,7	2,2±1,1	0,6	4,7	15,2±10,8	3,9	38,6	7,7±3,5	1,2	14,5	
	Compos és lin éaires		30,1±6,3	16,0	46,0	9,1±6,3	2,9	38,6	1,6±0,9	0,5	3,4	21,8±9,0	8,8	52,0	28,6±9,0	11,6	46,0		
	Compos és terp èniques		0,7±0,8	0,0	4,0	4,3±2,1	1,9	12,5	-	-	-	6,7±7,7	0,0	32,3	-	-	-		
	D á riv és d'isophorone		1,9±0,6	0,7	3,5	1,8±1,1	0,5	6,6	42,5±7,4	24,6	54,3	5,3±7,6	0,0	35,7	1,3±1,6	0,0	7,1		
			1			0			0			u			u				

				Tablea	u 2. (s	suite)										
	Ch âta	ignerai	e	Maquis d	e printe	emps	Maquis	d'autor	nne	Printemps			Maquis d' ét é			l
	Moyenne	e Min Max Moyenr			Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	
C áones	20,3±6,2	6,8	34,8	5,9±1,3	3,5	9,3	39,6±6,7	23,5	50,4	5,4±7,6	0,0	35,7	6,2±5,7	0,0	17,9	
Ald thydes	27,5±7,8	12,3	45,2	37,8±6,0	21,1	51,5	5,8±1,9	3,6	10,0	43,5±10,0	22,1	63,1	55,9±11,3	31,2	72,5	l
Acides	13,0±4,8	3,4	27,1	-	-	-	1,3±0,8	0,3	3,1	8,7±4,7	0,4	27,0	17,0±7,9	5,5	36,9	l
Esters	0,7±0,7	0,0 3,6 0,5±0,3			0,2	1,5	-	-	-	0,7±0,8	0,0	3,5	-	-	-	l
Alcools	8,0±3,7	7 3,0 17,0 8,1±7,9			1,6	39,0	31,6±9,5	15	51,7	8,1±7,4	0,0	32,3	5,0±2,5	1,0	10,8	1
Oxydes	4,9±1,9	1,7	10,5	16,4±5,3	4,0	30,7	1,4±0,9	0,2	3,7	5,4 <u>+</u> 2,8	0,0	14,3	2,5±1,6	0,5	7,7	1

^{*a*} : Ordre d' **d**ution donn ésur colonne apolaire (Rtx-1)

^b : Indice de r étention provenant de la litt érature

^c : Indice de r étention sur colonne apolaire (Rtx-1)

^e : IR : Indice de r dention, SM : Spectrom drie de masse en impact dectronique

R d: Compos és identifi és à partir de la litt érature :

Konig et al., 2001 (V24, V30, V33, V41, V44, V45, V47, V48, V51, V57, V58, V61, V64, V75);

Adams, 2009 (V40);

Nist (V1, V3, V6, V7, V12-V14, V16, V23, V27, V28, V59, V74)

Variables factor map (PCA)



Figure 1. Analyse en Composante Principale (ACP) de la distribution des principaux compos és volatils (variables) des miels de nectar



Factor map

Figure 2. Analyse en Composante Principale (ACP) de la distribution des 195 échantillons de miels de nectar en fonction de la composition volatile



Dendrogram of agnes(x = miels, metric = "euclidean", stand = T, method = "ward")

Figure 3. Classification Ascendance Hierachique (CAH) des 195 échantillons de miels de nectar en fonction de la composition volatile

b) Identification de mol écules marqueurs dans les plantes nectarif ères

Par l'identification de molécules marqueurs, l'objectif est d'établir un lien entre l'origine florale dominante et la composition volatile du miel. Ainsi que cela appara î dans les articles correspondants, nous avons caractéris é la fraction volatile des principales ressources nectarifères, à savoir le chaton de châtaignier (*Castanea sativa*), les fleurs de la bruyère (*Erica arborea*), de l'arbousier (*Arbutus unedo*), du clémentinier (*Citrus sinensis × reticulata*) et de l'asphodèle (*Asphodelus ramosus*).

Les chatons de châtaignier

L'étude menée sur les chatons de châtaignier a permis d'identifier 53 composés repr ésentant 90,6 - 97,4% de la composition volatile totale (tableau 3 de la publication infra correspondante). Les composés majoritaires sont l'acétophénone (21,5%), le salicylate de méthyle (13,4%), le nonanal (10,9%) et le linalol (7,5%). Parmi ces quatre composés, seule l'acétophénone a été identifiée comme constituant commun à la fraction volatile des chatons et à celle des miels. De plus, dans les fractions volatiles des deux matrices nous observons la présence de nombreuses molécules issues de la voie de biosynthèse de l'acide shikimique (Devon *et al.*, 1975; Lee *et al.*, 1995) ; c'est le cas de l'acétophénone, du salicylate de méthyle et de la 2-aminoac étophénone (Rapp *et al.*, 1995).

Il est à relever la présence du linalol dans le nectar de ch âtaignier ; ce compos é monoterp ènique est absent dans la fraction volatile des miels. Toutefois, des r éactions enzymatiques sur le linalol - se produisant lors de la fabrication du miel à partir du nectar - pourraient justifier la présence des oxydes de linalol et d'hotri énol dans les miels de *«ch âtaigneraie »* (Alissandrakis *et al.*, 2007). De façon analogue, la présence de benzaldéhyde dans les miels analysés peut s'expliquer par la biotransformation de l'alcool benzylique (Lapadatescu *et al.*, 2000). Enfin, les acides lin éaires (acide hexano ïque, acide octano ïque et acide nonano ïque) identifi és dans les miels de *«ch âtaigneraie »* peuvent provenir de l'oxydation des composés linéaires (hexanal, loctanal, nonanal) présents en proportion importante dans la fraction volatile des chatons nectarif ères.

<u>Les fleurs de bruy ère</u>

La composition de la fraction volatile des fleurs d'*Erica arborea* est caract éris ée par 19 compos és ; les majoritaires sont trois constituants lin éaires : l'oct èn-3-ol (42,7%), l'(*E*)- β -ocim ène (24,7%) et l'(*Z*)- β -ocim ène (2,2%) (tableau 3 de la publication infra correspondante). L'oct èn-3-ol est pr ésent dans la fraction volatile des miels de «*maquis de printemps* » en tr ès faible proportion (0,1 - 1,1%) tandis que les deux isom ères du β -ocim ène ne sont pas d étect és dans ces échantillons. De la m ême mani ère, les mol écules majoritaires de la fraction volatile des miels sont absentes - ou pr ésentes en faibles proportions - de la composition chimique des fleurs d'*E. arborea*.

D'après la littérature (Bonvehi *et al.*, 2003 ; Kaskoniene *et al.*, 2008 ; Castro-Vazquez *et al.*, 2009), ces différences qualitatives et quantitatives entre la composition volatile des fleurs nectarifères et celle des miels correspondants s'expliquent par :

- la transformation chimique (r éaction enzymatique) des constituants du nectar lors de la r écolte par les abeilles et/ou du miel lors du stockage dans la ruche ou encore ;
- par l'influence des espèces nectarif ères accompagnantes.

Les fleurs d'arbousier

L'analyse de la fraction volatile des fleurs d'arbousier (*A. unedo*) a permis d'identifier 30 composés (tableau 2 de la publication infra correspondante). Parmi eux, le 4-oxo-isophorone (18,9%), l'heptan-2-one (8,0%), le β -isophorone (6,3%) et le 2pentylfurane (6,2%) ont ét é rapport és comme compos és majoritaires. Huit compos és communs aux fractions volatiles des fleurs d'arbousier et des miels de «*maquis d'automne* » ont ét é détect és. Nous pouvons citer notamment les trois dériv és de l'isophorone : β -isophorone, isophorone et 4-oxo-isophorone. Ces derniers pr ésentent des teneurs dev és aussi bien dans les fractions volatiles des nectars que dans celles des miels : 26,2% et 42,5%, respectivement.

Les fleurs de cl émentinier

La fraction volatile de fleurs de clémentinier (*C. sinensis* × *reticulata*) est caractérisée par 29 composés (tableau 4 de la publication infra correspondante); le linalol (17,8%), le sabinène (16,8%), le dihydrolinalol (10,8%), le tetrahydrocitronellène (6,8%) et le myrcène (6,1%) ont été identifiés comme composés majoritaires. De faibles teneurs en linalol et en dihydrolinalol ont été rapportées dans la fraction volatile des échantillons de miels de «*printemps* » à dominante clémentinier. Cette dégradation du linalol en divers constituants dérivés (hotriénol, oxydes de linalol, lilac aldéhydes, *p*-menthèn-9-al) au cours de la fabrication des miels a étéprécédemment décrite dans la bibliographie par Alissandrakis *et al.* (2007). Enfin, il convient de souligner la présence de l'anthranilate de méthyle - décrit dans la littérature comme un indicateur des miels d'agrumes - aussi bien dans la fraction volatile des nectars de clémentinier que dans celle des miels correspondants.

Les fleurs d'asphodèle

Nous avons également étudié la fraction volatile des fleurs d'asphodèle (*Asphodelus ramosus* ssp. *ramosus*). La composition chimique est caract étis ét par 21 compos és (tableau 4 de la publication infra correspondante) ; elle est domin ét par des compos és oxyg én és, en particulier les compos és lin éaires tels que le nonanal (25,8%), l'acétate de (*Z*) hex-3-ényle (21,6%), l'octanal (7,0%), l'octanol (6,0%) et l'heptanal (5,4%). Ces constituants ne permettent pas d'établir une relation directe entre la fraction volatile des nectars et celle des miels de *«printemps »* correspondants. En revanche, l'un des principaux composés des miels de *«printemps »* issus des zones rud étales (à dominante *Asphodelus* sp.) - le ph énylac étald ényde - a ét é d étect é en faible concentration dans les fleurs ; contrairement, au syringate de m éthyle (marqueur décrit dans la littérature pour les miels monofloraux d'asphodèle) qui est absent des fractions volatiles des fleurs analysées alors qu'il est pr ésent dans certains éthantillons de miels.

<u>Synth èse :</u>

Pour conclure, l'analyse des fractions volatiles a permis d'identifier des marqueurs moléculaires de l'origine botanique des miels et d'établir des relations entre la composition des fleurs et celle des miels correspondants. Des molécules caract éristiques communes ont été répertoriées : l'acétophénone (miels de *« châtaigneraie »*), l'anthranilate de méthyle (miels de *« printemps* typ é *cl émentinier »*) et les dérivés de l'isophorone (miels de *« maquis d'automne »*). Ainsi, nous avons sugg ér é la transformation chimique de certains constituants du nectar au miel :

- de l'acétophénone en 2-aminoac étoph énone au cours de la biosynthèse de l'acide shikimique (via la dégradatation du tryptophane) lors de la fabrication des miels de «*châtaigneraie* »;
- la dégradation enzymatique du linalol en divers constituants dérivés (hotri énol, oxydes de linalol, lilac aldéhydes, *p*-menthèn-9-al) pour les productions des gammes « *châtaigneraie* » et « *printemps* typ é *clémentinier* ».

Cependant, pour les catégories «*maquis de printemps* » et «*printemps autres* » issus des zones rud érales, la caractérisation des volatiles des fleurs d'*Erica arborea* et d'*Asphodelus ramosus* ne permet pas, à ce stade de l'étude, de mettre en évidence les relations recherch ées.

c) Analyse multifactorielle de la diversit éintra-gamme

Afin de mettre en évidence les relations entre les divers paramètres de classification des miels, nous avons entrepris une analyse multifactorielle (typologie pollinique, densit é pollinique, coloration, conductivit é dectrique, marqueur chimique, intensit é aromatique) sur les cinq gammes vari étales. Sur ces points, les résultats obtenus sur les miels de chacune des gammes sont présent és, dans ce manuscrit, de mani ère synth étique puis de façon explicite dans la publication afférente reproduite à la suite de chaque présentation.

<u>Miels de «châtaigneraie »</u>

Pour cette gamme vari cale, nous avons montré que l'intensité aromatique (aire totale du signal mesur é en CPG-FID) et les teneurs en dérivés de l'acétophénone sont corr d ées avec une augmentation de la fréquence relative des grains de pollens de *Castanea sativa* (pollen de type sur-repr ésent é) ; inversement, elles diminuent lorsque les fréquences relatives d'Anthylis hermmaniae et de Rubus sp. augmentent. Ces observations s'expliquent par les variations interannuelles des facteurs bioclimatiques ; l'année 2004 - consécutive à la sécheresse de 2003 - a fourni des miels de «châtaigneraie » ayant des spectres polliniques avec des FR d'A. hermanniae et de Rubus sp. particulièrement devées (donc des FR de C. sativa et des densités polliniques plus faibles) qui sont statistiquement corr d és à une intensit é aromatique moins importante que celle des échantillons des autres millésimes. Par ailleurs, les miels des années 2006, 2008 et 2009 présentent une forte intensité aromatique associ é à des valeurs importantes de coloration et de conductibilit é dectrique ; ces r ésultats nous conduisent à supposer un apport de miellat dans ces échantillons. Ainsi, il apparait que les données multifactorielles sur les miels de la «châtaigneraie » permettent d'obtenir des informations relatives à l'origine nectarifère (et/ou miellatifère) des échantillons et de démontrer l'influence des variations bioclimatiques sur les caract éristiques organoleptiques des productions.

Melissopalynological origin determination and volatile composition analysis of Corsican "chestnut grove" honeys.

Y. Yang, M.J. Battesti, N. Djabou, A. Muselli, J. Paolini, P. Tomi, J. Costa *Food Chemistry*, 2012, 132 : 2144-2154



Castanea sativa



2-Aminoacétophénone



Pollen de Castanea sativa (Cs)

Food Chemistry 132 (2012) 2144-2154

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Food Chemistry



journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem

Analytical Methods

Melissopalynological origin determination and volatile composition analysis of Corsican "chestnut grove" honeys

Yin Yang, Marie-José Battesti, Nassim Djabou, Alain Muselli*, Julien Paolini, Pierre Tomi, Jean Costa

Université de Corse, UMR CNRS 6134, Laboratoire Chimie des Produits Naturels, Campus Grimaldi, BP 52, 20250 Corte, France

ARTICLE INFO

Article history: Received 17 February 2011 Received in revised form 5 May 2011 Accepted 19 July 2011 Available online 16 January 2012

Keywords: Corsican "chestnut grove" honey Chestnut catkins Melissopalynological analysis HS-SPME-GC-FID and HS-SPME-GC-MS Statistical analysis

ABSTRACT

Fifty Corsican "chestnut grove" honeys were certified by melissopalynological analysis. *Castanea sativa* was strongly overrepresented and was accompanied mainly by *Rubus* sp., *Quercus ilex*, *Anthyllis hermanniae*, *Myrtus communis*, *Genista* sp., *Erica arborea*, *Cistus creticus*, and *Fraxinus ornus*. Headspace solid-phase microextraction was performed to investigate the volatile composition of Corsican chestnut catkins and chestnut grove honeys. The main compounds of the chestnut catkins were acetophenone (21.5%), methyl salicylate (13.4%), nonanal (10.9%), and linalool (7.5%), whereas the major constituents of the honeys were 2-aminoacetophenone (11.4%), benzaldehyde (10.8%), acetophenone (7.0%), nonanoic acid (5.9%), octanoic acid (5.0%), and 3-furaldehyde (4.9%). By entering the aromatic intensity, the relative frequency of *C. sativa*, *Rubus* sp., and *A. hermanniae* pollens, and the physicochemical parameters as discriminate variables, principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) showed that the distribution of Corsican "chestnut grove" honeys correlates with climatic events and/or honeybee foraging behaviours.

1. Introduction

Corsica Island is characterized by a richness of polliniferous and melliferous resources, which provide honey productions throughout the year. The quality of Corsican honeys is recognized by two official designations of origin: the national Appellation d'Origine Contrôlée (AOC) since 1998 and the European Protected Designation of Origin (PDO) since 2000, both marketed as Miel de Corse-Mele di Corsica. The characterization and the control of Corsican honeys are both based on a method of statistical treatment of melissopalynological data that take into account the entire pollen spectrum (Battesti, 1990; Battesti & Goeury, 1992; Von Der Ohe, Persano Oddo, Piana, Morlot, & Martin, 2004). Supplemented by the physicochemical and sensory characteristics, this method is used to certify the diversity of the botanical origins of honeys. According to the time of harvest throughout the year and the geographic locations of apiaries, six ranges are distinguished: "spring", "spring maquis", "honeydew maquis", "chestnut grove", "summer maquis", and "autumn maquis" (Battesti, Gamisans, & Piana, 1997). In terms of production, "chestnut grove" honey is one of the most produced and its interannual variation is less than for other honeys.

Chestnut (*Castanea sativa* Mill.) is found in central and southern Europe, as well as around the Mediterranean basin (e.g., North

Africa). It is one of the best sources of nectar and pollen for honeybees at the beginning of summer. In Corsica, chestnut trees are widespread in the entire insular territory from the littoral zone to 1200 m, but 90% of chestnut trees are located above 450 m because of the need for moisture (minimum 700 mm of atmospheric precipitation). The Corsican chestnut area is estimated at 25.000– 30.000 ha, which accounts for about 17% of the total forest area (Battesti, 1990). Its wide distribution at the meso-Mediterranean and supra-Mediterranean levels (Gamisans, 1999) is reflected in the term "chestnut grove" honey, because of the complexity of plant associations in and around the chestnut orchards or forests. This range includes the unifloral chestnut honey as defined in the unifloral honeys description sheets (Persano Oddo & Piro, 2004) and the predominant *C. sativa* honey with some other nectariferous or honeydew contributions.

Chestnut honey is an amber honey that remains in a liquid state for a long time because it has a slow crystallization rate. According to the odour and aroma wheel (Piana et al., 2004), the chestnut honeys are described as an olfactory and aromatic product of medium to strong intensity, with a complex aroma description: woody, chemical, spoiled, and vegetal. Chestnut honey is marked by its bitter taste and its persistent aftertaste.

Because honey is a flavour-rich product and its chemical composition is highly dependent on the floral origin, use of the aroma profiles of honeys has been proposed to improve the classical approaches (melissopalynological, sensory, and physicochemical analysis) of the origin determination (Bogdanov, Ruoff, & Persano Oddo, 2004). Extraction of volatile and semivolatile components



^{*} Corresponding author. Tel.: +33 4 95 45 01 71; fax: +33 4 95 45 01 80. *E-mail address:* muselli@univ-corse.fr (A. Muselli).

of honey has been performed by simultaneous steam distillationsolvent extraction, solid-phase microextraction (SPME), headspace extraction (HS), hydrodistillation, and ultrasound-assisted extraction (Bogdanov et al., 2004; Cuevas-Glory, Pino, Santiago, & Sauri-Duch, 2007). These methods have been applied to the sampling of the chestnut honey volatiles from different countries, with 1-phenylethanol, acetophenone, 2-aminoacetophenone, and 3-aminoacetophenone suggested as markers of chestnut honey (Alissandrakis, Tarantilis, Pappas, & Harizanis, 2011; Bonaga & Giumanini, 1986; Bonvehi & Coll, 2003; Guyot, Bouseta, Scheirman, & Collin, 1998; Jerkovic, Mastelic, Marijanovic, Klein, & Jelic 2007; Verzera, Campisi, Zappalà, & Bonaccorsi, 2001). To our knowledge, only one work has described the correlation between volatiles of chestnut catkin and its unifloral honey. Using Assisted Solvent Extraction (ASE). 13 common volatile compounds were identified in chestnut catkins and chestnut honeys, and among them 1-phenvlethanol and acetophenone were assumed to be transferred to honey without any modification (Alissandrakis et al., 2011). Only two works dealt with the HS-SPME volatile fractions of Corsican honeys, but neither specified the botanical origins of the samples (Cajka, Haislova, Pudil, & Riddellova, 2009; Stanimirova et al., 2010). These studies showed that 26 volatile compounds (markers) could be used to classify or discriminate Corsican and non-Corsican honeys. Corsican chestnut honeys were also characterized by ¹H-Nuclear Magnetic Resonance, and kynurenic acid was identified as a marker of Corsican chestnut honey (Donarski, Jones, Harrison, Driffield, & Charlton, 2010).

As reported in the literature, the analysis of honey volatiles by HS–SPME–GC-FID and HS–SPME–GC–MS is a promising approach for determining the botanical origin of honey (Bogdanov et al., 2004; Cuevas-Glory et al., 2007). We chose to use HS–SPME–GC-FID and HS–SPME–GC–MS analysis to extract and identify the volatiles emitted by Corsican chestnut catkins and "chestnut grove" honeys. The aim of this work was to establish for the first time: (i) the volatile composition of Corsican "chestnut grove" honeys with botanical and geographic origins certified by detailed analysis of pollen spectra; (ii) the chemical relationship between the volatile components of chestnut catkins and those of "chestnut grove" honeys; and (iii) the correlation between volatile components and the melissopalynological and physicochemical characteristics of the Corsican "chestnut grove" honeys.

2. Materials and methods

2.1. Honey samples

Fifty honey samples commercialized under the AOC and PDO appellations were studied. These honeys were collected from 28 Corsican producers. These apiaries are located at an altitude of 50–1000 m and are representative of Corsican chestnut regional distribution: the most extended chestnut region "Castagniccia"; other regions of dense forests or mixed chestnut grove areas of Gravona, Taravo, and Prunelli valleys; and the mixed forests or orchards of Cap Corse and Center Island. In addition, these honeys were provided from six different years of harvest (2003: samples S1–S3; 2004: S4–S14; 2005: S15–S22; 2006: S23–S34; 2008: S35–S43; and 2009: S44–S50) to take account of the impact of bioclimatic annual variations on production. All these honey samples were stored at 4 °C. Before analysis, the sensory honey qualities were controlled to ensure a good conservation mode of honeys.

2.2. C. sativa catkin samples

Twelve flower specimens of chestnut "catkins" were collected in July 2009 and 2010 from eight localities of Corsica. The catkins were gathered in full bloom during the secretion nectar period, and the foraging nectar by honeybee was chosen as the indicator of gathering. Fresh chestnut catkin samples were analyzed within 48 h.

2.3. Sample analysis

2.3.1. Melissopalynological analysis

Analysis of pollen and solid constituents in honey includes:

- (i) Pollen extraction and sample preparation: Due to the high sugar content and viscosity of honeys, pollen extraction was performed by two successive centrifugations at 3000 rpm/min for 10 min. In order to prevent colloid precipitation, 10 g of the honey sample was first dissolved in 40 ml of H_2SO_4 aqueous solution (5 ml H_2SO_4 in 11 of distilled water), before the supernatant liquid was poured off and the sediment was mixed in 40 ml of distilled water to wash pollen by another centrifugation. The sediment was stirred in 40–80 µl of water and entirely transferred and spread out with a micropipette on a slide. After water evaporation on a hot-plate at 40 °C, fresh pollens were degreased with diethyl ether (Fisher Scientifique, France) and were embedded in Kaiser's glycerol gelatin (Merck, France) coloured by Ziehl fuchsin (Reactifs RAL, France).
- (ii) Qualitative and quantitative analysis: Completed qualitative analysis was performed by the determination of all pollen grains with a $50 \times$ and/or $100 \times$ immersion microscope ocular and establishing their relative proportions by counting. The pollen identification was carried out by comparison with reference library pollen slides produced in our laboratory and with the aid of the palynological expertise practise developed for the characterization and the AOC and PDO control of Corsican honeys (Battesti, 1990; Battesti & Goeury, 1992). The counting of the pollen grains was performed using a lens with a microscopic field of view in order to obtain (i) the total pollen spectrum (qualitative analysis) of each honey sample expressed in terms of relative frequency (RF) of each identified taxon and (ii) the pollen density (quantitative analysis) exemplified by the absolute number of pollen grains in 10 g of honey (PG/10 g). The pollen density was calculated using the formula:

PG/10 g = Ng/NC * NTC * 10/Pm

where Pm is the mass of honey analyzed; Ng is the total number of pollen grains counted; NC is total number of microscopic fields studied; NTC is the total number of fields of the microscopic preparation of honey sediment.

2.3.2. Physicochemical analyses

To complete the botanical origin characterization of "chestnut grove" honey, the colour, electrical conductivity, and water content were assessed. The colour of the honey samples was measured by a Lovibond Comparator apparatus at 20 °C following the method of Aubert and Gonnet (1983). Electrical conductivity was measured with a conductivity meter micro CM2210 (CRISON, Spain) at 20 °C, and the water content was measured by a specific honey refractometer PAL-22S (Atago, Japan) at room temperature using the method described by Bogdanov (1997).

2.3.3. HS-SPME conditions

The SPME fibre divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 30 μ m) was used to extract the honey and chestnut catkin volatiles. The optimization of the SPME parameters was performed using one honey sample (S18) and one chestnut catkin sample for the analysis of these two matrices. The optimization

was based on the sum of the total peak areas measured using a GCflame ionization detection (FID) system. For the honey samples, the sample concentration (in distilled water) was optimized after five different experiments at 0.5, 1, 1.4, 2 g/ml, and with salt addition (Na₂SO₄). The weight of the chestnut catkin was optimized after three different experiments at 2, 4, and 6 g, respectively. For each optimization, the temperature was optimized in three different experiments at 30, 50, and 70 °C, respectively. The equilibration time was optimized in three different experiments at 30, 60, and 90 min. The extraction time was optimized in two different experiments at 30 and 60 min. After sampling, the SPME fibre was inserted into the GC-FID and GC-MS injection ports for desorption of volatile components (5 min), both using the splitless injection mode. Before sampling, each fibre was reconditioned for 5 min in the GC injection port at 280 °C. HS-SPME and subsequent analyses were performed in triplicate.

2.3.4. HS-SPME/GC analysis

GC analyses were performed using a PerkinElmer (Waltham, MA, USA) AutoSystem XL GC apparatus equipped with a FID system and a fused-silica capillary column (30 m × 0.25 mm, film thickness 1 µm) coated with Rtx-1 (polydimethylsiloxane). The oven temperature was programmed from 60 to 230 °C at 2 °C/ min and then held isothermally at 230 °C for 35 min. The injector and detector temperatures were maintained at 280 °C. The samples were injected with an SPME inlet liner (0.75 mm i.d.; Supelco) in the split mode (1:50), using helium as the carrier gas (1 ml/min). The retention indices of the compounds were determined relative to the retention times of a series of *n*-alkanes (C_5-C_{30}) with linear interpolation. The relative concentrations of components were calculated from the GC peak areas without using correction factors.

2.3.5. HS-SPME/GC-MS analysis

Samples were analyzed with a PerkinElmer TurboMass detector (quadrupole), coupled to a GC PerkinElmer AutoSystem XL, equipped with a fused-silica Rtx-1 capillary column. The ion source temperature was 150 °C, and the ionization energy was 70 eV. Electronic ionisation (EI)-mass spectra were acquired over the mass range of 35–350 Da (scan time 1 s). Other GC conditions were the same as described for HS–SPME/GC analysis except for the use of a split ratio of 1:80.

2.3.6. Component identification

Identification of the components was based on: (i) the comparison of their GC retention indices (RI) on a nonpolar column, determined relative to the retention time of a series of *n*-alkanes with linear interpolation to the retention times of authentic compounds or data in the literature (Konig, Hochmuth, & Joulain, 2001; NIST, 2008); and (ii) computer matching with commercial mass spectra libraries (Konig et al., 2001; NIST, 2008) and comparison of spectra with those of the laboratory's library.

2.3.7. Data statistical analysis

The melissopalynological data were analyzed using the methodology reported previously by Battesti and Goeury (1992). The chemical data were analyzed using principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA), which were performed using R software (R Foundation-Institute for Statistics and Mathematics, Austria). The variables were selected by the statistical software. The CA produced a dendrogram (tree) using Ward's method of hierarchical clustering, which is based on the Euclidean distance between pairs of honey samples.

3. Results and discussion

3.1. Certification of botanical and geographic origin of Corsican "chestnut grove" honey

The botanical and geographic origin of the analyzed honey was certified by the melissopalynological analysis, which included quantitative analysis (pollen density) and statistical analysis of taxa presented in the honey samples and their biogeographic origin.

3.1.1. Pollen richness of Corsican "chestnut grove" honey

The average pollen density calculated from the 50 honey samples was $636.6 \times 10^3 \text{ PG}/10 \text{ g}$ and ranged from $88.8 \times 10^3 \text{ to} 2240.0 \times 10^3 \text{ PG}/10 \text{ g}$. Among these 50 honey samples, 80% possessed a pollen density >300 $\times 10^3 \text{ PG}/10 \text{ g}$ (46% at 300–700 $\times 10^3 \text{ PG}/10 \text{ g}$; 34% at >700 $\times 10^3 \text{ PG}/10 \text{ g}$). One sample was characterized as atypical (RF <100 $\times 10^3 \text{ PG}/10 \text{ g}$). These results agree with the melissopalynological "chestnut grove" honey database of the AOC and PDO (Battesti, 1990). Our result showed that the richness of pollen grain in Corsican "chestnut grove" honey was much higher than that of other geographic origins. That is, 485 chestnut honey samples from five European (International Honey Commission [IHC] collection data) countries exhibited a mean pollen density of 288.2 $\times 10^3 \text{ PG}/10 \text{ g}$ (range 100.0–642.8 $\times 10^3 \text{ PG}/10 \text{ g}$) (Persano Oddo & Piro, 2004).

3.1.2. Statistical analysis of taxa of Corsican "chestnut grove" honeys

All the honeys analyzed showed a profile of pollen spectra (proportion and association of taxa) that featured overrepresented *C. sativa* pollen grains in the honey. The range was 82.47-98.04% in the pollen spectrum, and 80% of the honey samples possessed a RF >90% (Table 1). Consequently, the taxa (15 taxa, group 1) whose maximum RF was >1% might be regarded as more statistically representative than the others (76 taxa, group 2).

The 15 taxa of group 1 were classed by their increasing coefficient variation (CV). The most characteristic taxa associated with *C. sativa* (presence ratio (PR) >45% and CV <200%) were *Rubus* sp., *Quercus ilex, A. hermanniae, Myrtus communis, Genista* sp., *Erica arborea, Cistus creticus,* and *Fraxinus ornus.* Among them, *Rubus* sp. was present in all honey samples and accounted for 0.07–12.67% (mean: 3.24%) of the total pollen. The seven other characteristic taxa were well represented in "chestnut grove" honeys (PR: 48–86%). Finally, the six other taxa of group 1 (*Actinidia sinensis, Jasione montana, Salix* sp., *Crataegus monogyna, Papaver rhoeas,* and *Cytisus/Calicotome* forms) were present in a few honey samples (PR: 10–32%, CV: 300–600%).

The 76 taxa of group 2 were classed by their decreasing presence ratio. In this group, 12 taxa were frequent (present in 20–50% of honey samples), 20 were infrequent (10–20%), and 44 were rare (<10%). These taxa showed the richness and the diversity of pollen spectra.

3.1.3. Certification of the geographic origin of Corsican "chestnut grove" honey

Among the 91 determined taxa (Table 1), 47 taxa (PR >10%) could be considered as the more representative taxa of Corsican "chestnut grove" honeys. These taxa were classed by their biogeo-graphic code (BC) according to Gamisans (1985) (Table 2).

The authentication of geographic origin was founded on the associations of taxa from various biogeographic origins using the presence of "marker" taxa. The predominant taxon *C. sativa* (BC 59, southern European) and its first accompanying *Rubus* sp. (*Rubus canescens* and *Rubus ulmifolius*, BC 31–35) were associated principally with seven taxa of other origins: *Genista* sp., which contains

Table 1

Statistical analysis of the taxa identified in chestnut honeys.

No ^a	Таха	Mean ^b	Min.	Max.	St. Dev.	CV ^c	Presence ratio ^d	
1	Castanea sativa	92.99	82.47	98.04	3.719	4	100)	Group 1
2	Rubus sp.	3.24	0.07	12.67	2.996	92	100	
3	Quercus ilex	0.40	0.00	1.68	0.403	102	86	
4	Anthyllis hermanniae	0.35	0.00	1.34	0.375	108	70	
5	Myrtus communis	0.50	0.00	2.41	0.616	124	58	
6	Genista sp.	0.34	0.00	2.38	0.470	140	60	
7	Erica arborea	0.52	0.00	4.38	0.776	150	66	
8	Cistus creticus	0.13	0.00	1.08	0.204	152	62	
9	Fraxinus ornus	0.12	0.00	1.24	0.224	186	48	
10	Actinidia sinensis	0.05	0.00	1.01	0.159	342	16	
11	Jasione montana	0.06	0.00	1.50	0.230	355	20	
12	Salix sp.	0.15	0.00	4.23	0.612	405	32	
13	Crataegus monogyna	0.07	0.00	2.08	0.302	430	16	
14	Papaver rhoeas	0.04	0.00	1.26	0.201	455	10	
15	Cytisus/Calicotome form	0.03	0.00	1.00	0.144	512	10)	
16	Cistus monspeliensis	0.09	0.00	0.65	0.145	158	46	Group 2
17	Clematis sp.	0.06	0.00	0.45	0.107	167	38	
18	Quercus fc.	0.06	0.00	0.31	0.094	152	38	
19	Trifolium sp.	0.07	0.00	0.89	0.156	217	36	
20	Eucalyptus sp.	0.10	0.00	0.83	0.198	197	34	
21	Lotus sp.	0.07	0.00	0.99	0.170	238	30	
22	Olea sp.	0.02	0.00	0.22	0.045	205	26	
23	Thymus herba-barona	0.04	0.00	0.34	0.114	271	24	
24	Echium sp.	0.04	0.00	0.68	0.113	290	20	
25	Quercus suber	0.02	0.00	0.22	0.051	242	20	
26	Lavandula stoechas	0.02	0.00	0.21	0.055	221	20	
27	Asteraceae (echinulated grain type)	0.02	0.00	0.22	0.050	315	20	
28	Hedera helix	0.03	0.00	0.62	0.096	319	18	
29	Prunus sp.	0.02	0.00	0.20	0.043	242	18	
30	Teucrium sp.	0.02	0.00	0.20	0.048	242	18	
31	Cistus salviifolius	0.03	0.00	0.88	0.131	382	16	
32	Plantago lanceolata	0.03	0.00	0.40	0.083	274	16	
33	Pyrus/Malus forme	0.02	0.00	0.22	0.044	263	16	
34	Fabaceae (others)	0.02	0.00	0.17	0.048	240	16	
35	Tilia sp.	0.02	0.00	0.21	0.045	278	14	
36	Pinus sp.	0.01	0.00	0.12	0.032	266	14	
37	Phillyrea sp.	0.02	0.00	0.43	0.074	335	12	
38	Lamiaceae (others)	0.02	0.00	0.42	0.070	345	12	
39	Rosaceae (others)	0.02	0.00	0.39	0.075	336	12	
40	Chenopodiaceae/Amaramthaceae	0.02	0.00	0.21	0.049	291	12	
41	Sambucus ebulus form	0.01	0.00	0.21	0.046	308	12	
42	Asteraceae (fenestrated type)	0.01	0.00	0.17	0.041	323	12	
43	Ferula/Foeniculum form	0.03	0.00	0.67	0.105	390	10	
44	Brassicaceae	0.01	0.00	0.27	0.052	349	10	
45	Citrus sp.	0.01	0.00	0.22	0.039	373	10	
46	Rosa sp.	0.01	0.00	0.17	0.032	328	10	
47	Poaceae	0.03	0.00	0.42	0.084	280	10 J	

44 other determined taxa (presence ratio <10%): Centaurium erythraea, Scrophulariaceae sp., Ilex aquifolium, Ranunculaceae sp., Chamaerops humilis, Vicia sp., Asparagus sp., Urticaceae, Apiaceae (others), Mercurialis annua, Erica terminalis, Artemisia sp., Cytinus hypocistis, Pistacia lentiscus, Acer sp., Alnus sp., Sedum sp., Verbascum sp., Lupinus angustifolius, Helianthemum sp., Platanus sp.,Viburnum tinus, Boraginaceae sp., Hypericum sp., Vitis sp., Rosmarinus officinalis, Sherardia avensis, Carex sp., Knautia sp., Ailanthus altissima/form, Potentilla sp., Ulmus sp., Scabiosa sp., Caryophyllaceae Silene form, Bupleurum fruticosum, Euonymus europaens, Ostrya carpinifolia, Mentha sp., Rumex sp., Ruta sp., Asphodelus sp., Cupressaceae sp., Borago officinalis, Cercis siliquastrum.

^a Order of taxa were classed by increasing of CV (group 1) and decreasing of presence ration (group 2).

^b Mean, Min., Max. values expressed as relative frequency (number of specify pollen counted/total pollen counted).

^c Coefficient variation expressed as %.

^d Presence ration, number of honey samples presented/50 samples, expressed as %.

mainly the endemic species *Genista corsica*, *Genista salzmannii* var. *salzmannii*, and *Genista salzmannii* var. *lobelioides* (BC 14); wider steno-Mediterranean taxa (BC 21) *E. arborea*, *Q. ilex*, *C. creticus*, and *M. communis*; and northwest steno-Mediterranean taxa *A. hermanniae* (BC 28) and *F. ornus* (BC 48). We note that *A. hermanniae*, present in 70% of honey samples, is particularly important for the origin control because Corsica is the western limit of its geographic distribution (BC 28, oriental Mediterranean basin) (Battesti, 1990). Otherwise, the other endemic (or subendemic) taxa (*Thymus herbabarona* and *Teucrium marum*), which have a lower contribution (PR: 18–24%) could also be employed as markers for the certification of Corsican honey origin. The other taxa included 10 steno-Mediterranean taxa (BC 2), six Euro-Mediterranean taxa (BC 3), seven Eurasian taxa (BC 5), one Atlantic–Mediterranean taxon (BC 65), and four cultivated taxa (BC 99). Finally, four taxa (*Eucalyptus* sp., *A. sinensis*, *Citrus* sp., and *Pyrus/Malus* forms) were cultivated species that exhibited a low proportion in their pollen spectra (isolated grains to 1.01%). This result shows the richness of natural polliniferous and nectariferous resources in Corsica.

3.2. Physicochemical analyses

Corsican "chestnut grove" honeys exhibit dark to very dark colour. The colouration values vary between 71.0 and 99.0 mm Pfund, whereas the IHC collection data (485 samples) display greater variation of 56.3–119.4 mm Pfund (Persano Oddo & Piro, 2004). The average electrical conductivity value was 1.38 ± 0.30 mS/cm (range: 0.69–1.90 mS/cm). The chestnut honey samples had a high

T -	1	1	2
та	D	e	2

Biogeographical code of taxa identified in chestnut honey.

No ^a	Taxon	BC ^b	Presence ratio
23	Thymus herba-barona	14	24
6	Genista sp.	14-20-62	60
30	Teucrium sp.	12-25-62	18
3	Quercus ilex	21	86
7	Erica arborea	21	66
8	Cistus creticus.	21	62
5	Myrtus communis	21	58
22	Olea sp.	21	26
26	Lavandula stoechas	21	20
31	Cistus salviifolius	21	16
32	Plantago lanceolata	21	16
19	Trifolium sp.	21-31-51	36
21	Lotus sp.	21-51	30
15	Cytisus/calicotome form	21-51	10
43	Ferual/Foeniculum form	24-34	10
4	Anthyllis hermanniae	28	70
16	Cistus monspeliensis	29	46
24	Echium sp.	31	20
41	Sambucus ebulus form	31	12
2	Rubus sp.	31-35	100
17	Clematis sp.	31-54	38
46	Rosa sp.	31-51	10
14	Papaver rhoeas	33	10
25	Quercus suber	35	20
11	Jasione montana	51	20
13	Crataegus monogyna	51	16
12	Salix sp.	51-52	32
29	Prunus sp.	54-99	18
35	Tilia sp.	54-99	14
18	Quercus fc.	55-58	38
9	Fraxinus ornus	58	48
1	Castanea sativa	59	100
28	Hedera helix	65	18
20	Eucalyptus sp.	99	34
10	Actinidia sinensis	99	16
45	Citrus sp.	99	10
33	Pyrus/Malus forme	99	16

In the 47 more representative taxa, *Rosaceae* (others), *Chenopodiaceae*/*Amaramthaceae Asteraceae* (fenestrated type), *Brassicaceae*, *Poaceae* (5 taxa) were determined at level of plant family, so their biogeographical were not defined in this table. ^a Taxa number were defined in Table 1.

^b Biogeographical Code, according to Gamisans (1985). 1 – Endemic: 12 Stenomediterranean origin, 14 Mediterraneo-montane origin. 2 – Stenomediterranean: 21 Wider stenomedit., 24 Southerner stenomedit., 25 Western stenomedit., 28 North west stenomedit., 29 Western macaronesian stenomedit. 3 – Eurymediterranean: 31 Wider eurymedit., 33 Eastern eurymedit., 34 Southerner eurymedit., 35 Western eurymedit. 5 – Eurasian: 51 Wider eurasian, 52 Eurasian, 54 European-caucasian, 55 European, 58 South east European, 59 Southern European. 6 – Atlantic: 62 Subatlantic, 65 Atlantic mediterranean. 99 – Cultivated plants.

average water content of $16.9 \pm 0.80 \text{ g}/100 \text{ g}$ (range: 15.3-18.6 g/100 g). The electrical conductivity and water content values of the honeys analyzed were close to those in the IHC collection data (0.86-1.91 mS/cm and 15.2-19.8 g/100 g, respectively) (Persano Oddo & Piro, 2004).

3.3. Volatile constituents of Corsican chestnut catkins and honeys

The optimization of the HS–SPME sampling parameters for chestnut catkins and honeys was performed using one chestnut catkin sample (Castagniccia location) and one honey sample (S18) and was based on the sum of the total peak areas. The maximum sum of the total peak area was obtained from 4 g of chestnut cut catkins and an aqueous honey solution (1.4 g/ml) with 2 g of Na₂SO₄ for these two different matrices, at a temperature of 70 °C, an equilibrium time of 90 min, and an extraction time of 30 min. The CVs were 9–14% for the chestnut catkins and 10–14% for the honeys, indicating that the HS–SPME method produced reliable results. Similarly, the CV of the major compounds was always <15%. GC and GC/MS analysis of the headspaces of chestnut catkin and honey samples identified 53 components (amounting to 90.6– 97.4% of the total volatile composition) and 38 components (68.9–90.7%), respectively (Table 3). Among them, 64 components were identified by comparison of their EI-MS and retention indices with those in our laboratory library, and 16 components were identified by comparison of the EI-MS and apolar retention indices with commercial or published libraries (Konig et al., 2001; NIST, 2008). The volatile fractions extracted from chestnut catkins and honeys were dominated by phenolic compounds (which accounted for 45.9% and 38.8%, respectively) followed by linear compounds (36.3% and 30.6%, respectively). To our knowledge, among the 80 identified compounds, 47 compounds are reported for the first time in the volatile fraction of chestnut catkins, and 10 are reported for the first time in honeys.

The volatile fractions obtained from the chestnut catkins and honey samples showed important qualitative and quantitative differences. The main compounds of chestnut catkins were acetophenone **35** (21.5%), methyl salicylate **54** (13.4%), nonanal **42** (10.9%), and linalool **43** (7.5%). The major constituents of Corsican "chestnut grove" honeys were 2-aminoacetophenone **71** (11.4%), benzaldehyde **17** (10.8%), acetophenone **35** (7.0%), nonanoic acid **70** (5.9%), octanoic acid **57** (5.0%), and 3-furaldehyde **5** (4.9%).

Among the four main compounds of chestnut catkins, nonanal 42 was also identified as a main component of the Grecian chestnut catkins (Alissandrakis et al., 2011), whereas the three other compounds accounted for a small proportion in this study. In addition, benzyl alcohol, 1-phenylethanol, and nonanoic acid were also reported as major compounds of the Grecian chestnut catkins (Alissandrakis et al., 2011) but were absent or appeared in a lower percentage in Corsican chestnut catkins. Acetophenone, 1-phenylethanol, and 2-aminoacetophenone are considered characteristic compounds of chestnut honey (Bonvehi & Coll, 2003; Guyot et al., 1998; Verzera et al., 2001). Except for 1-phenylethanol, these chestnut honey markers were also identified in the volatile fraction of Corsican "chestnut grove" honeys. Among them, 2-aminoacetophenone is considered a powerful odorant that is suspected to contribute to the aroma of chestnut honey (Guyot et al., 1998). In addition, 3-aminoacetophenone, which was reported only by Bonaga and Giumanini (1986) in Italian chestnut honey, was not detected in any of the honey samples analyzed. Another aminoacetophenone isomer, 4-aminoacetophenone, which was absent or present in a low amount (<1.3%) in the Corsican honey samples, has been reported in Croatian chestnut honey (Jerkovic et al., 2007).

According to the literature (Alissandrakis, Taranrilis, Harizanis, & Polissiou, 2007), the honey aroma could be produced from plant constituents, the transformation of plant constituents by honeybees, or the transformation of plant constituents during the conservation in hives. In our study, only acetophenone **35** was identified as a major component in the volatile fractions of both flowers (21.5%) and chestnut honeys (7.0%). Acetophenone **35** and methyl salicylate **54** (13.5% in the catkin volatile fraction) are considered a product related to the shikimic acid pathway (Devon & Scott, 1975; Lee, Leon, & Raskin, 1995). In addition, 2-aminoacetophenone **71** (11.4% in the honey volatile fraction) might result from the degradation of tryptophan (Rapp, Versini, & Engel, 1995), which is also a product of the shikimic acid pathway.

However, the absence of linalool **43** (7.5% in the catkin volatile fraction) in the "chestnut grove" honey volatile fraction could be explained by oxidative degradation, which occurs in the hive during honey conservation (Alissandrakis et al., 2007). The occurrence of hotrienol, *trans*- and *cis*-furanoid linalool oxides, or *trans*- and *cis*-pyranoid linalool oxides in all honey samples studied could be explained by the enzymatic degradation of linalool by two pathways: (i) hydroxylation of linalool at the C8 position, which

Table 3

Chemical composition of volatile fraction of chestnut flowers and honeys.

Item Item Item Mes Mes Mes 1 2-Merbyi-I-brand 728 227 - - - 16 0.80 0.1 2.3 RK, MS, Kef 1 Bernald 777 7.5 0.5 0.2 0.1 2.3 RK, MS 1 Decame 800 800 0.3 0.3 0.3 0.3 0.3 0.3 0.5 RK, MS 1 Decame 800 800 0.3 0.3 0.4 1.2 1.1 0.2 0.8 RK, MS 1 Cipicocccccccccccccccccccccccccccccccccc	No ^a	Components ^b	RI (Lit) ^c	RI ^d	Flower	/er		Honey	Identification ^f		
					Mean ^e	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	
2 2. Autinfy-1-bland 777 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757 757	1	2-Methyl-1-buten-4-ol	710	714	_	-	-	1.9 ± 1.39	0.3	6.5	RI. MS. Ref
3 Hozanal 777 778 0.5 0.2 0.8 1.2 1.3 8.1. MS 4 Otzance 800 0.4 0.5 0.4 1.2 0.5 0.3 8.5 M. MS 5 Shundakhyde 70 804 - 0.5 0.4 1.3 0.4 8.5 M. MS 7 1.4 0.5 8.5 0.4 0.5 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 <th0.4< th=""> 0.4 0.4 0</th0.4<>	2	2-Methyl-1-butanol	728	727	-	-	-	1.6 ± 0.89	0.1	3.5	RI, MS, Ref
4 0 chane 800 800 1.1 2.5 1.1 2.5 1.1 2.5 1.1 2.5 1.1 8.5 1.5 8.5 8.5 8.5 1 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0	3	Hexanal	777	773	0.5 ± 0.22	0.2	0.8	1.2 ± 1.37	0.1	2.3	RI, MS
5 3-Fundledpike 7.99 804 - - - 4.9 2.2 1.0 R.M.S. (1) (1) R.M.S. 333 3.2 2.2 1.5 - 1.2 1.3 3.4 1.2 1.3 1.2 - - R.M.S. (2) Hexand 836 846 0.9<0.79 0.4 3.1 - - - R.M.S. (2) Hexand 830 846 0.9<0.70 0.4 3.4 - - - R.M.S. (1) Heyand 872 874 0.5 1.2 - - - R.M.S. (1) Heyand 872 874 0.1 1.4 4.0 0.2 - - - R.M.S. (1) Heyand 870 9.1 0.1 0.4 0.4 0.4 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0 1.0	4	Octane	800	800	0.3 ± 0.39	0.0	1.1	2.6 ± 1.55	0.1	8.5	RI, MS
b [p ⁺ ₂ -righthole Side Side Life Loss Unit [p ⁺ ₂ -righthole Total No.	5	3-Furaldehyde	799	804	-	-	-	4.9 ± 2.60	0.8	11.0	RI, MS
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	6 7	(E)-2-Hexenal	832	823	0.4 ± 0.56	0.0	1.9	- 01+100	-	-	RI, MS, Ref
9 (2):Hiso-2emi-dial 845 845 97:197.2 0.1 2.2 - - - R.MS, Ref 11 2:Heptanone 871 877 0.1:0.20 0.0:0 0.7 - - R.MS, Ref 12 Syrone 873 874 0.1:0.20 0.0:0 0.7 - - R.MS, Ref 13 Heppand 877 874 0.1:0.20 0.0:0 0.0:0:0.20 0.0:0:0.0:0.0:0.0:0.0:0.0:0.0:0.0:0.0:0	8	ruiiuiai (7)-Hey-3-en-1-ol	836	833	-	- 07	- 8 1	2.1 ± 1.65	0.2	8.U -	RI, IVIS
iPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiPiP <td>9</td> <td>(Z)-Hex-2-en-1-ol</td> <td>845</td> <td>843</td> <td>0.7 ± 0.72</td> <td>0.1</td> <td>2.2</td> <td>_</td> <td>_</td> <td>-</td> <td>RI, MS</td>	9	(Z)-Hex-2-en-1-ol	845	843	0.7 ± 0.72	0.1	2.2	_	_	-	RI, MS
112-Heptanone8718770.1 ± 0.200.00.7N. M. M.12Syrone8738740.3 ± 0.140.50.6 ± 0.280.20.20.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.40.4	10	Hexanol	850	846	0.9 ± 0.79	0.4	3.1	-	-	-	RI, MS, Ref
12 Symme 873 874 0.3 = 0.1 0.1 0.5 0.6 = 0.2 1.3 NR MS 14 3.1 Inplanal 877 884 0.7 = 1.25 0.0 4.0 R MS 15 Nonane 900 889 0.7 = 1.25 0.0 4.0 R MS 16 Nonane 900 946 0.5 0.05 0.0 2.4 R R 17 Bronzalchyde 950 950 0.1 0.05 0.0 0.1 R R MS 18 Canone 950 970 2.1 12.04 0.0 7.5 R MS 24 Accanoi 971 973 7.0 - 2.1 12.04 0.2 1.0 0.0 1.1 0.1 0.0 1.0 0.2 1.0 0.1 0.1 0.1 0.0	11	2-Heptanone	871	867	0.1 ± 0.20	0.0	0.7	-	-	-	RI, MS
15 Heptanal 882 872 2.5 ± 4.24 0.1 1.43 - - - R MM 15 3-Heptanel 570 2.5 ± 0.3 0.42 R R 16 Nonane 900 883 0.7 0.7 ± 0.3 3.1 10.8 ± 0.2 ± 0.2 1.5 0.3 0.2 ± 0.3 0.2 4.3 R MS 17 Bernadlehyde 970 928 0.9 ± 0.70 0.0 0.4 R R MS 2.0ctanone 984 980 0.1 ± 0.07 0.0 0.1 R R MS 2.0ctanone 981 980 0.3 ± 0.20 0.00 1.0 R R MS 2.0ctanal 978 971<0.02 0.0 1.0 2.0 R R MS 2.0ctanal 1004 1005 0.0 0.0 2.0	12	Styrene	873	874	0.3 ± 0.14	0.1	0.5	0.6 ± 0.28	0.2	1.3	RI, MS
19	13	Heptanal	882	876	2.6 ± 4.24	0.1	14.8	-	-	-	RI, MS
16 Nonzer 000 890 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 <th< th=""><td>14</td><td>2-Heptanol</td><td>877</td><td>884 880</td><td>0.7 ± 1.25 0.5 ± 0.74</td><td>0.0</td><td>4.0</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>RI, IVIS RI MS</td></th<>	14	2-Heptanol	877	884 880	0.7 ± 1.25 0.5 ± 0.74	0.0	4.0	_	_	_	RI, IVIS RI MS
17 Benzidehyde 92 93 0.91 0.22 0.31 10.81 6.25 1.5 28.0 RLMS 19 Heptanol 950 946 0.51 0.65 0.0 2.4 - - - R.MS 24 Actanoic acid 973 970 - - 2.11 2.00 0.2 1.0. R.MS 24 Actanoic acid 973 973 0.3 0.23 0.0 1.1 - - R.MS 24 Actanoi 973 973 0.3 0.23 0.0 0.0 1.0 - - R.MS 24 Octanoi 973 936 0.3 0.23 0.0 2.1 1.4 1.61 0.0 2.0 1.4 1.61 0.0 2.0 1.4 1.61 0.0 2.0 1.4 1.61 0.0 2.0 1.0 1.00 0.0 2.1 1 R.MS 29 Partinization accatation acc	15	Nonane	900	899	-	-	-	05+063	02	43	RI MS
18CampheneSp0950950010.12.4NNN202-Octanone9649800.10.10.1NNNN211-Propinol2-Octanone9739700.81.10.1NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN <td>17</td> <td>Benzaldehyde</td> <td>929</td> <td>928</td> <td>0.9 ± 0.72</td> <td>0.3</td> <td>3.1</td> <td>10.8 ± 6.25</td> <td>1.5</td> <td>28.0</td> <td>RI, MS</td>	17	Benzaldehyde	929	928	0.9 ± 0.72	0.3	3.1	10.8 ± 6.25	1.5	28.0	RI, MS
19Heptanol9500010.000.100.000.100.000.100.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.000.00<	18	Camphene	950	946	0.5 ± 0.65	0.0	2.4	-	-	-	RI, MS
2-Octamone 964 968 0.1 0.05 0.0 0.1 - - - N N 11 Hoxanoic acid 973 973 - - - 0.8 1.20 0.0 1.8 MS, Ref 22 Myrcnen 973 973 0.3 0.23 0.0 0.1 - - - RL MS 24 6-Methylinept-Sen-2-one 981 980 0.2 0.23 0.8 0.9 - - - RL MS 26 (7-3-Mary) arctata 1006 977 0.4 10.54 0.0 2.0 - - - RL MS 27 H-exing acctata 1006 1007 1.0 10.91 0.0 2.0 - - RL MS 28 Cymene 1012 1010 - - - 4.5 1.3 4.0 0.0 1.3 - - RL MS Ref 39 Pydentylancial chydro 1012 1012 0.10.0 0.0 0.0 - </th <td>19</td> <td>Heptanol</td> <td>950</td> <td>950</td> <td>0.1 ± 0.17</td> <td>0.0</td> <td>0.6</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>RI, MS</td>	19	Heptanol	950	950	0.1 ± 0.17	0.0	0.6	-	-	-	RI, MS
1 Hoxanor and Myrcene 9/3 9/3 9/3 0.1 H, Ms, Ker 21 4-Octanol 973 973 0.2 0.2 0.1 1 - - - - R, MS 23 Myrcene 973 973 0.2 0.2 0.0 0.0 1.1 - - - R, MS 24 6.Metriphery5-en-2-one 981 800 0.2 0.2 0.1 1.1 - - - R, MS 25 Otheral antation 967 0.4 0.5 0.0 0.0 - - - - R, MS 26 Pryral achel 1002 10.0 1.0 0.1 1.3 - - R, MS 30 Immene 1015 1010 - - 1.8 2.2.2 0.7 0.3.1 0.6 0.3.1 - - R, MS 31 Immene 10.5 10.6 0.3.1	20	2-Octanone	964	968	0.1 ± 0.05	0.0	0.1	-	-	-	RI, MS
4-40.0010 97.3 97.3 97.3 1.2.2 - 0 0.00 7.3 R. Itris 34 Morenihippe-5-m-2-one 981 982 2.0.101 0.8 3.8 1.4.1.61 0.2 1.4 R. MS 35 Octaval 981 982 2.0.101 0.8 3.8 1.4.1.61 0.2 - - - R. MS 36 (F)-3-Mexryl acctata 1006 977 0.4.0.54 0.0 2.1 - - - R. MS 37 Hexryle acctata 1006 1007 1.0.0.91 0.0 2.1 - - - R. MS 39 Methyl anisol 1004 1008 0.6.0.07 0.0 2.1 - - R. MS 31 Pregnacetatehyl anisol 1012 1012 - - - - R. MS 32 pregmene 1025 1021 0.4.0.13 0.2.0 0.0 - - -	21	Hexanoic acid	973	970	-	-	-	2.1 ± 2.04	0.2	10.1	RI, MS, Ref
9 6 941 980 0 0 0 - - - N N 25 Octamal 981 982 20.1 0.8 3.8 1.4 1.6 0.2 1.4 R NS 26 (//) Cotamal 987 0.4 0.5 0.2 - - - R NNS 27 Heyle actate 1006 997 0.4 0.5 0.0 2.1 - - R NNS 28 Derayl alcohol 1006 1007 10.4 0.3 0.2 2.1 - - 1.8 R NNS 30 p-Methyl anisol 1001 1012 1012 - - 1.4 8.1 NS 31 Immenee 1025 1012 6.1 0.3 0.3 0.2 0.1 0.3 0.4 0.3 0.4 0.3 0.4 0.3 0.4 0.3 0.4 <	22	4-Octalioi Myrcene	973	975	-	-	- 11	0.8 ± 1.20	0.0	7.5	RI, IVIS RI MS
25 Octamal 981 982 2.0 ± 1.01 0.8 3.8 1.4 ± 1.61 0.2 1.4 RI. MS 26 (C) - Hexryl acctate 1006 997 0.4 ± 0.54 0.0 2.0 - - - R. MS 27 Hexryle acctate 1006 997 0.4 ± 0.54 0.0 2.0 - - - R. MS 28 (C) - Hexryl acctate 1006 1007 1.0 ± 0.91 0.1 3.5 - - R. MS 29 Pedrylacctate/byde 1012 1010 - - - 4.6 ± 3.4 0.6 1.81. MS 31 Denchrylacctate/byde 1015 1010 - - - 4.6 ± 3.4 0.6 1.0 × 1.0 0.8 - - R. MS 32 p-Cymene 1035 1044 0.3 ± 0.25 0.0 0.3 - - R. MS 33 timonene 1035 1044 0.2 ± 5 ± 3.2 0.0 <th< th=""><td>23</td><td>6-Methylhept-5-en-2-one</td><td>981</td><td>980</td><td>0.2 ± 0.25</td><td>0.0</td><td>0.9</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>RI MS</td></th<>	23	6-Methylhept-5-en-2-one	981	980	0.2 ± 0.25	0.0	0.9	_	_	_	RI MS
26 (D) -1Hexery lacetate 987 986 0.7 ± 0.62 0.0 2.2 N NMS 28 (D) -1Hexery lacetate 1000 999 0.4 ± 0.58 0.0 2.10 N NMS 28 (D) -1Hexery lacetate 1000 100 0.6 ± 0.77 0.0 2.1 N N 30 p-Methyl anisol 1004 1008 0.6 ± 0.77 0.0 2.1 N N N 31 Immonee 1015 1012 1.8 ± 2.2 0.2 N N N 32 <i>L</i> -Ordinene 1013 1044 2.1 ± 0.45 3.7 -7 ± 0.5 0.7 7.4 ± 0.5 N N N 33 <i>L</i> -Ordinene 1041 1042 2.2 ± 0.49 0.0 1.3 R.I. MS 34 <i>L</i> -Droinene 1041 10.5 9.1 ± 0.3	25	Octanal	981	982	2.0 ± 1.01	0.8	3.8	1.4 ± 1.61	0.2	11.4	RI, MS
27 Hexyle actata 1002 997 0.4 ± 0.54 0.00 2.00 - - - R, MS 28 (2.7) elsexyl alcohol 1002 1007 1.0 ± 0.91 0.1 3.5 - - - R, MS 29 Pentylactaldehyde 1010 - - - 4.5 ± 2.27 0.2 9.9 R, MS, Ref 31 Phenylactaldehyde 1015 1012 - - - 4.5 ± 2.27 0.2 9.9 R, MS, Ref 33 Linonene 1029 1021 0.4 ± 0.24.043 0.2 1.2 7.1 7.8 R, MS 33 Linonene 1036 1041 0.21 ± 1.206 0.0 0.3 - - - R R.MS 33 Linonene 1036 1041 0.21 ± 5.12.66 3.7 4.5 ± 7.0 ± .5 ± 7.7 R R.MS 34 1.0 1.0 1.0 1.0 0.1 ± 0.3 0.4 ± 0.3 0.	26	(E)-3-Hexenyl acetate	987	986	0.7 ± 0.62	0.0	2.2	-	-	-	RI, MS
28 (2)-3-Hexenyl acetate 1006 1007 1.0.1.0.51 0.0 2.1 - - - R. N. M.S. Ref 30 p-Methyl anisol 1006 1007 1.0.1.0.81 0.0.1 2.1.0 - - - R. N.S. Ref 30 p-Methyl anisol 1012 1010 - - - - 4.5.2.21 0.2 0.9 RI. M.S. 31 Limonene 1012 1012 - - - 4.5.3.1 0.0 8.1 N.S. 34 (2)-bCimene 1025 1021 0.5.0.31 0.2 0.2 0.7 7.5.5 0.7 1.3.8 RI.MS 35 Acctophenone 1036 1044 2.1.5.12.66 3.7 4.5.5 0.7 0.4.0.0 0.4 0.2 RI. MS 36 (2)-bCimene 1041 10.42 0.2.4.04 0.0 1.3 - - RI. MS 37 Catanol 1063 1065 0.9.	27	Hexyle acetate	1006	997	0.4 ± 0.54	0.0	2.0	-	-	-	RI, MS
Benzyl alcohol 1006 1007 1.0 ± 0.91 0.1 3.5 - - - - RI, MS, Ref 30 p-Methyl anisol 1004 1068 0.6 ± 0.77 0.0 2.1 - - - R, MS, Ref 31 p-Cymene 1015 1012 - - - 4.6 ± 3.44 0.6 0.8 - - - R, MS, Ref 33 Limonene 1029 1024 0.3 ± 0.25 0.0 0.8 - - - R, MS 34 (27)-Ocimene 1031 1049 0.1 ± 0.10 0.0 0.3 - - - RI, MS 37 '7-Terpinene 1051 1049 0.1 ± 0.40 0.0 0.1 1.1 - - - RI, MS, Ref 38 trams-Furanot-Imaloxide 1072 1075 0.4 ± 0.34 0.2 0.7 1.4 ± 0.7 0.3 2.6 RI, MS, Ref 39 1-Octanol 1065	28	(Z)-3-Hexenyl acetate	1002	999	0.4 ± 0.58	0.0	2.1	-	-	-	RI, MS
30 p-Methylaetaldehyde 100 100 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.0 ± 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.7 0.8 0.8 0.7 0.7 0.4 0.0 0.3 - - - - RIMS 30 1-0-Ctanol 1063 1065 0.9 0.68 0.2 0.5 0.3 0.6 RIMS RIMS 40 Methyl benzoate 1072 1074 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4 0.4	29	Benzyl alcohol	1006	1007	1.0 ± 0.91	0.1	3.5	-	-	-	RI, MS
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	30 31	p-Metnyi anisoi Dhenyi acetaldehyde	1004	1008	0.6 ± 0.77	0.0	2.1	- 18+222	-	-	RI, MS, KEI
31 Limonene 1025 1021 0.6 ± 0.31 0.2 0.2 0.7 ± 0.81 0.00 4.0 RL MS 34 (Zr-p-Ocimene) 1036 1041 21.5 ± 12.06 3.7 41.5 7.0 ± 2.56 0.7 13.8 RL MS 35 (P-p-Ocimene) 1041 1042 0.2 ± 0.49 0.0 1.3 - - - RL MS 37 (P-Teprinene) 1061 1042 0.2 ± 0.49 0.0 1.3 - - - RL MS 38 trans-furanoid-linaloxide 1058 1058 0.2 ± 0.49 0.0 1.1 - - - RL MS 40 Methyle brozate 1072 1074 0.4 ± 0.48 4.6 17.3 2.8 ± 1.54 0.7 7.8 RL MS 41 distributoide 1081 1082 10.9 ± 4.33 2.2 17.3 2.8 ± 1.54 0.7 7.8 RL MS 42 Nonanal 1066 10.9 ± 4.33 0.2	32	<i>n</i> -Cymene	1012	1010	_	_	_	46 + 344	0.2	191	RI MS
34 (Z)-p-Ocimene 1029 1024 0.3 ± 0.25 0.00 0.83 - - - R, MS 35 Accophenone 1031 1042 0.2 ± 0.40 0.00 1.3 - - - R, MS 36 (E)-p-Ocimene 1051 1049 0.1 ± 0.10 0.0 0.3 - - - R RMS 37 γ-Terpinene 1051 1049 0.1 ± 0.10 0.0 0.3 - - - R R, MS 38 rum-sruand-linaloxide 1072 1074 0.4 ± 0.34 0.2 0.2 ± 0.5 0.5 ± 0.3 0.1 1.8 R, MS 40 Methyl benzate 1072 1074 0.4 ± 0.3 2.5 15.1 - - R, MS, MS 41 Cisholo 1085 1.9 ± 1.32 0.2 3.7 - - R, MS, MS 43 Linaloo 1085 1.9 ± 1.32 0.2 3.7 - -	33	Limonene	1025	1021	0.6 ± 0.31	0.2	1.2	0.7 ± 0.81	0.0	4.0	RI, MS
35 Acetaphenone 1036 1041 12.15±12.06 3.7 43.5 7.0±2.56 0.7 13.8 RI, MS 36 (F)-P-Cimene 1041 1042 0.2±0.49 0.0 1.3	34	(Z)-β-Ocimene	1029	1024	0.3 ± 0.26	0.0	0.8	-	-	-	RI, MS
36 (£)-β-Ocimene 1041 1042 0.2 ± 0.49 0.0 1.3 - - - R, MS 37 γ-Terpinene 1051 1049 0.1 ± 0.10 0.0 0.3 - - - R, MS 38 trons-Furanoid-linaloxide 1058 1058 0.2 2.5 0.5 ± 0.36 0.1 1.8 R, MS 40 Methyl benzoate 1072 1074 0.4 ± 0.34 0.0 1.1 - - - R, MS 41 disf-turanoid-linaloxide 1072 1074 0.4 ± 0.34 0.2 0.7 1.4 ± 0.57 0.3 2.6 R, MS 42 Nonanal 1076 1082 1.0 ± ± 0.33 2.5 1.5.1 - - - R, MS 44 Hotrienol 1083 1085 - - 1.3 ± 0.54 0.1 3.0 R, MS, Kef 45 Isophorone 1100 1092 - - 0.5 ± 0.44 0.1	35	Acetophenone	1036	1041	21.5 ± 12.06	3.7	43.5	7.0 ± 2.56	0.7	13.8	RI, MS
37 7- Ierpinene 101 1049 0.1 ± 0.10 0.0 0.3 - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - N N 39 1-Ctanal 1063 1063 0.9 ± 0.08 0.0 1.1 - - R N R 40 Methyl benzoate 1072 1074 0.4 ± 0.18 0.2 1 1.3 2.8 ± 1.54 0.7 7.8 RI, MS 41 inalool 1083 1085 - - - 2.3 ± 1.71 0.1 8.0 RI, MS 44 Hotrienol 1083 1085 - - - 1.3 ± 5.4 0.1 1.3 ± 5.4 0.1 1.3 ± 5.4 0.1 1.3 ± 5.4 0.1 0.1 ± 0.5 0.1 N.8 0.1 N.8 0.1 N.8 0.1	36	(E)-β-Ocimene	1041	1042	0.2 ± 0.49	0.0	1.3	-	-	-	RI, MS
So Inflormation Indiase Indiase <t< th=""><td>37</td><td>γ-Terpinene</td><td>1051</td><td>1049</td><td>0.1 ± 0.10</td><td>0.0</td><td>0.3</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>RI, MS</td></t<>	37	γ-Terpinene	1051	1049	0.1 ± 0.10	0.0	0.3	-	-	-	RI, MS
bit Description Description Description Description Description Description Description 40 Methyl benzoate 1072 1075 0.4 ± 0.34 0.0 1.1 - - - RI, MS, Ref 41 cis-Furanoid-linaloxide 1072 1075 0.4 ± 0.18 0.0 0.1 1.4 ± 0.57 0.3 2.6 RI, MS, Ref 43 Linalool 1086 10.9 ± 4.08 4.6 1.73 2.8 ± 1.54 0.7 7.8 RI, MS, Ref 44 Hotrienol 1083 1085 - - 2.3 ± 1.71 0.1 8.0 RI, MS, Ref 45 Isophorone 1100 1092 - - - 0.6 ± 0.37 0.1 1.9 RI, MS, Ref 47 4-0xoisophorone 1122 1123 - - - 0.6 ± 0.37 0.1 1.8 RI, MS, Ref 48 orbytyacetophenone 1130 1.15 0.5 ± 0.44 0.1 1.8 R	30 30	1-Octanol	1058	1056	-	- 0.2	- 25	0.9 ± 0.40 0.5 ± 0.36	0.4	2.2	RI, IVIS
41 cis-Furanoid-linaloxide 1072 1075 0.4 ± 0.18 0.2 0.7 1.4 ± 0.57 0.3 2.6 RI, MS 42 Nonanal 1076 1082 10.9 ± 4.08 4.6 17.3 2.8 ± 1.54 0.7 7.8 RI, MS 43 Linalool 1086 1084 7.5 ± 4.33 2.5 15.1 - - - RI, MS 44 Hotrienol 1083 1085 - - - 1.3 ± 0.54 0.1 8.0 RI, MS, Ref 45 Isophorone 1103 1105 1.9 ± 1.32 0.2 3.7 - - - RI, MS, Ref 47 4-Oxoisophorone 1139 1131 0.6 ± 0.41 0.0 1.4 - - - - RI, MS, Ref 49 trans-Pyranoid-linaloxide 1144 1144 - - - 0.5 ± 0.44 0.1 1.8 RI, MS 51 cis-Pyranoid-linaloxide 1148 1151 - - - 1.1 ± 1.03 0.3 2.4 RI, MS	40	Methyl benzoate	1005	1003	0.4 ± 0.34	0.2	1.1	-	-	-	RI, MS, Ref
42Nonanal1076108210.9 ± 40.84.61.7.32.8 ± 1.540.77.8RI, MS43Linalool108310852.3 ± 1.710.18.00RI, MS, Ref44Hotrienol108310852.3 ± 1.710.18.00RI, MS, Ref45Isophorone110010921.3 ± 0.540.13.0RI, MS, Ref474-Oxoisophorone112211230.6 ± 0.370.11.9RI, MS, Ref480-Hydroxyactophenone113011310.6 ± 0.470.22.2RI, MS, Ref49trans-Pyranoid-linaloxide114411440.8 ± 0.420.32.4RI, MS50Ethyl benzoate115011520.8 ± 0.420.36.0RI, MS51cis-Pyranoid-linaloxide1171116713.4 ± 0.590.740.4RI, MS53Nonanol116111680.7 ± 0.370.011.80.30.021.3RI, MS54Methyl salicylate1171116713.4 ± 0.590.00.00.9RI, MSRef55Myrtenol117811730.40.230.00.00.9RI, MSRef55	41	cis-Furanoid-linaloxide	1072	1075	0.4 ± 0.18	0.2	0.7	1.4 ± 0.57	0.3	2.6	RI, MS
44 Hotrienol 1086 1084 7.5 ± 4.33 2.5 15.1 - - - N, MS 45 Isophorone 1100 1092 - - - 1.3 ± 0.54 0.1 1.0 R, MS 46 (E)-4.5-Dimethylenona-1.3.7-triene 1103 1105 1.9 ± 1.32 0.2 3.7 - - - R, MS 46 (E)-4.5-Dimethylenona-1.3.7-triene 1103 10.5 0.4 0.0 1.4 - - - - R, MS 47 4-Oxoisophorone 1139 1131 0.6 ± 0.41 0.0 1.4 - - - - - R, MS 48 o-Hydroxyacetophenone 1150 116 0.6 ± 0.57 0.2 2.2 - - R, MS 51 cis-Pyranoid-linaloxide 1148 1151 - - - R, MS 53 Moranoid-linaloxide 118 1173 0.4 ± 0.37 0.3 1.3	42	Nonanal	1076	1082	10.9 ± 4.08	4.6	17.3	2.8 ± 1.54	0.7	7.8	RI, MS
44 Hotrienol 1083 1085 - - 2.3 ± 1.71 0.1 8.0 RI, MS, Ref 45 Isophorone 1100 1092 - - - 1.3 ± 0.54 0.11 3.0 RI, MS, Ref 46 (E)-4.8-Dimethylenona-1,3.7-triene 1103 1105 1.9 ± 1.32 0.2 3.7 - - - RI, MS, Ref 47 4-Oxoisophorone 1122 1123 - - - 0.6 ± 0.37 0.11 1.9 RI, MS, Ref 48 0-Hydroxyacetophenone 1130 0.6 ± 0.57 0.2 2.2 - - RI, MS 50 Ethyl benzoate 1164 1144 - - - 1.1 ± 1.03 0.3 6.0 RI, MS 51 cis-Pyranoid-linaloxide 1148 1151 - - - 1.1 ± 1.03 0.3 6.0 RI, MS 53 Nonanol 1178 1173 0.4 ± 0.37 0.0 1.0 -	43	Linalool	1086	1084	7.5 ± 4.33	2.5	15.1	-	-	-	RI, MS
46 (E) 4.8-Dimethylenona-1,3,7-triene 1103 1105 1.9 ± 1.32 0.2 3.7 - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - - -	44	Hotrienol	1083	1085	-	-	-	2.3 ± 1.71	0.1	8.0	RI, MS, Ref
Hor (b:P-Asponse Uniference) 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103 1103	45	(E) 4.8 Dimethylopopa 1.2.7 triopo	1100	1105	- 10+122	-	- 27	1.3 ± 0.54	0.1	3.0	RI, MS Pof
48 o-Hydroxyacetophenone 1139 1131 0.6 ± 0.41 0.0 1.4 - - - RI, MS, Ref 49 trans-Pyranoid-linaloxide 1144 1144 - - - 0.5 ± 0.44 0.1 1.8 RI, MS 50 Ethyl benzoate 1150 1146 0.6 ± 0.57 0.2 2.2 - - RI, MS 51 cis-Pyranoid-linaloxide 1148 1151 - - - 0.8 ± 0.42 0.3 2.4 RI, MS 52 Methofurane 1150 1152 - - - 1.1 ± 1.03 0.3 6.0 RI, MS 54 Methyl salicylate 1171 1163 0.7 ± 0.34 0.3 1.3 - - RI, MS 55 Myrtenol 1178 1173 0.4 ± 0.37 0.0 1.0 - - RI, MS 56 α -Ferpineol 1183 1184 0.5 ± 0.23 0.2 0.9 0.4 11.5 RI, MS, Ref 57 Octanoic acid 1188 1184 0.5 ± 0.2	47	4-Oxoisophorone	1122	1123	-	-	-	-0.6 ± 0.37	0.1	1.9	RI, MS, Ref
49trans-Pyranoid-linaloxide114411440.5 ± 0.440.11.8RI, MS50Ethyl benzoate115011460.6 ± 0.570.22.2RI, MS51cis-Pyranoid-linaloxide115011420.8 ± 0.420.32.4RI, MS52Methofurane115011521.1 ± 1.030.36.0RI, MS53Nonanol116111630.7 ± 0.340.31.3RI, MS54Methyl salicylate1171116713.4 ± 9.595.74.04RI, MS55Myrtenol117811730.4 ± 0.370.01.0RI, MS56α-Terpineol117611800.3 ± 0.300.00.9RI, MS57Octanoic acid118311830.5 ± 0.230.20.90.9 ± 0.800.23.7RI, MS59Octylacetate118811850.7 ± 0.740.03.6RI, MS, Ref60m-Anisaldehyde1194110112110.4 ± 0.490.01.5RI, MS, Ref613-Phenylpropanol120112010.4 ± 0.490.01.6RI, MS, Ref63(C)3-3-Hexenyl-2-methylbutyrate-12160.5 ± 0.480.01.6- </th <td>48</td> <td>o-Hydroxyacetophenone</td> <td>1139</td> <td>1131</td> <td>0.6 ± 0.41</td> <td>0.0</td> <td>1.4</td> <td>_</td> <td>_</td> <td>_</td> <td>RI, MS, Ref</td>	48	o-Hydroxyacetophenone	1139	1131	0.6 ± 0.41	0.0	1.4	_	_	_	RI, MS, Ref
50Ethyl benzoate115011460.6 ± 0.570.22.2R, MS51c/s-Pyranoid-linaloxide114811510.8 ± 0.420.32.4R, MS52Methofurane115011520.8 ± 0.420.30.30.00.0R, MS53Nonanol116111630.7 ± 0.340.31.3R, MS54Methyl salicylate1171116713.4 ± 9.595.740.4R, MS56 α -rerpineol117811730.4 ± 0.370.01.00R, MS56 α -rerpineol118311830.3 ± 0.370.01.85.0 ± 2.210.41.15R, MS, Ref57Octanoic acid118011840.5 ± 0.230.20.20.9 ± 0.800.23.7R, MS, Ref59Octylacetate118411850.7 ± 0.740.03.6R, MS, Ref613-Phenylpropanol120112100.4 ± 0.270.01.5R, MS, Ref62Nerol121112110.4 ± 0.270.00.6R, MS, Ref63(2)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate-12160.5 ± 0.480.01.6R, MS, Ref64 <i>p</i> -Anisidehyde	49	trans-Pyranoid-linaloxide	1144	1144	-	-	-	0.5 ± 0.44	0.1	1.8	RI, MS
51 cis-Pyranoid-linaloxide 1148 1151 - - - 0.8 ± 0.42 0.3 2.4 RI, MS 52 Methofurane 1150 1152 - - 1.1 ± 1.03 0.3 6.0 RI, MS 53 Nonanol 1161 1163 0.7 ± 0.34 0.3 1.3 - - RI, MS 54 Methyl salicylate 1171 1167 13.4 ± 9.59 5.7 40.4 - - RI, MS 55 Myrtenol 1178 1173 0.4 ± 0.37 0.0 1.0 - - RI, MS 56 α -Terpineol 1176 1180 0.3 ± 0.47 0.0 1.8 5.0 ± 2.21 0.4 11.5 RI, MS, Ref 57 Octanoic acid 1183 1184 0.5 ± 0.23 0.2 0.9 0.2 3.7 RI, MS, Ref 58 Decanal 1194 1195 - - 0.2 ± 0.12 0.0 3.6 RI, MS, Ref 60 m-Anisaldehyde 1201 1201 0.4 ± 0.49 0.0 1.6	50	Ethyl benzoate	1150	1146	0.6 ± 0.57	0.2	2.2	-	-	-	RI, MS
52 Methourane 1150 1152 - - - - 1.1 ± 1.03 0.3 6.0 RI, MS 53 Nonanol 1161 1163 0.7 ± 0.34 0.3 1.3 - - - - RI, MS 54 Methyl salicylate 1171 1167 13.4 ± 9.59 5.7 40.4 - - - RI, MS 55 Myrtenol 1178 1173 0.4 ± 0.37 0.0 1.0 - - RI, MS 56 \$\alpha\$-reprined 1180 1180 0.3 ± 0.37 0.0 1.8 5.0 ± 2.21 0.4 11.5 RI, MS 57 Octancia caidi 1180 1184 0.5 ± 0.23 0.2 0.9 0.9 ± 0.80 0.2 3.7 RI, MS 58 Decanal 1194 1195 - - 0.7 ± 0.74 0.0 3.6 RI, MS 61 3-Phenylpropanol 1201 1201 0.4 ± 0.27 0.0 1.5	51	cis-Pyranoid-linaloxide	1148	1151	-	-	-	0.8 ± 0.42	0.3	2.4	RI, MS
54Nethyl salicylate110111030.7 ± 0.340.31.3RI, MS54Methyl salicylate1171116713.4 ± 9.595.740.4RI, MS55Myrtenol117811730.4 ± 0.370.01.0RI, MS56\$\alpha\$-reprineol117611800.3 ± 0.300.00.9RI, MS57Octanoic acid118311830.3 ± 0.470.01.85.0 ± 2.210.411.5RI, MS59Octylacetate118811850.7 ± 0.740.03.6RI, MS60m-Anisaldehyde119411950.7 ± 0.740.03.6RI, MS613-Phenylpropanol120112010.4 ± 0.970.01.5RI, MS63(Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate-12160.5 ± 0.480.01.6RI, MS64p-Anisaldehyde121812170.5 ± 0.920.005.3RI, MS, Ref65Hexyl-2-methylbutyrate122212210.1 ± 0.190.00.6RI, MS66(Z)-Ginnamaldehyde121812170.5 ± 0.570.02.3RI, MS, Ref67(E)-Cinnamaldehyde12	52	Menanel	1150	1152	- 0.7 ± 0.24	-	- 1 0	1.1 ± 1.03	0.3	6.0	KI, MS
55 Myrtenol 1178 1173 0.4 ± 0.37 0.0 1.07 - - - RI, MS 56 α-Terpineol 1176 1180 0.3 ± 0.30 0.0 0.9 - - - RI, MS 57 Octanoic acid 1183 1183 0.3 ± 0.47 0.0 1.8 5.0 ± 2.21 0.4 11.5 RI, MS 58 Decanal 1180 1184 0.5 ± 0.23 0.2 0.9 0.9 ± 0.80 0.2 3.7 RI, MS 59 Octylacetate 1188 1185 - - - 0.7 ± 0.74 0.0 3.6 RI, MS 60 m-Anisaldehyde 1194 1195 - - - 0.2 ± 0.12 0.0 0.5 RI, MS 61 3-Phenylpropanol 1201 1201 0.4 ± 0.27 0.0 0.9 - - RI, MS 63 (Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate - 1216 0.5 ± 0.48 0.0 1.6 - - RI, MS 64 p-Anisaldehyde 1218 1217	53 54	Methyl salicylate	1171	1167	0.7 ± 0.34 13 4 + 9 59	0.3 57	40.4	-	-	-	RI MS
56 α-Terpineol 1176 1180 0.3 ± 0.30 0.0 1.0 - - - RI, MS 57 Octanoic acid 1183 1183 0.3 ± 0.47 0.0 1.8 5.0 ± 2.21 0.4 11.5 RI, MS 58 Decanal 1180 1184 0.5 ± 0.23 0.2 0.9 0.9 ± 0.80 0.2 3.7 RI, MS 59 Octylacetate 1188 1185 - - - 0.7 ± 0.74 0.0 3.6 RI, MS, Ref 60 m-Anisaldehyde 1194 1195 - - - 0.2 ± 0.12 0.0 0.5 RI, MS, Ref 61 3-Phenylpropanol 1201 1211 0.4 ± 0.49 0.0 1.5 - - - RI, MS 62 Nerol 1210 1211 0.4 ± 0.27 0.0 0.9 - - RI, MS 63 (Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate - 1218 1217 - -	55	Myrtenol	1178	1173	0.4 ± 0.37	0.0	1.0	-	-	-	RI, MS
57Octanoic acid118311830.3 ± 0.470.01.85.0 ± 2.210.411.5RI, MS, Ref58Decanal118011840.5 ± 0.230.20.90.9 ± 0.800.23.7RI, MS59Octylacetate118811850.7 ± 0.740.03.6RI, MS, Ref60m-Anisaldehyde119411950.2 ± 0.120.00.5RI, MS, Ref613-Phenylpropanol120112010.4 ± 0.490.01.50.2 ± 0.120.00.5RI, MS, Ref62Nerol121012110.4 ± 0.270.00.9RI, MS63(Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate-12160.5 ± 0.480.01.6RI, MS64 <i>p</i> -Anisaldehyde121812170.5 ± 0.920.05.3RI, MS65Hexyl-2-methylbutyrate122212210.1 ± 0.190.00.6RI, MS66(Z)-Cinnamaldehyde121912220.5 ± 0.570.02.3RI, MS, Ref67(E)-Cinnamaldehyde12341231RI, MS68Geraniol123512331.7 ± 2.220.03.1RI, MS, Ref6	56	α-Terpineol	1176	1180	0.3 ± 0.30	0.0	0.9	-	-	-	RI, MS
58Decanal118011840.5 ± 0.230.20.90.9 ± 0.800.23.7RI, MS59Octylacetate118811850.7 ± 0.740.03.6RI, MS60m-Anisaldehyde119411950.2 ± 0.120.00.5RI, MS, Ref613-Phenylpropanol120112110.4 ± 0.490.01.5RI, MS, Ref62Nerol121012110.4 ± 0.270.00.9RI, MS63(Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate-12160.5 ± 0.480.01.6RI, MS64p-Anisaldehyde121812170.5 ± 0.920.005.3RI, MS65Hexyl-2-methylbutyrate122212210.1 ± 0.190.00.6RI, MS66(Z)-Cinnamaldehyde121912220.5 ± 0.600.002.3RI, MS, Ref67(E)-Cinnamaldehyde123412310.5 ± 0.600.002.3RI, MS, Ref68Geraniol1234123612462.1 ± 1.920.15.2RI, MS, Ref70Nonanoic acid126312605.9 ± 2.461.513.5RI, MS, Ref712-Aminoacetophenone1	57	Octanoic acid	1183	1183	0.3 ± 0.47	0.0	1.8	5.0 ± 2.21	0.4	11.5	RI, MS, Ref
59 Octylacetate 1188 1185 - - - 0.7 ± 0.74 0.0 3.6 RI, MS 60 m-Anisaldehyde 1194 1195 - - - 0.2 ± 0.12 0.0 0.5 RI, MS, Ref 61 3-Phenylpropanol 1201 1201 0.4 ± 0.49 0.0 1.5 - - - RI, MS 62 Nerol 1210 1211 0.4 ± 0.49 0.0 1.6 - - RI, MS 63 (Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate - 1216 0.5 ± 0.48 0.0 1.6 - - RI, MS 64 p-Anisaldehyde 1218 1217 - - - 0.5 ± 0.92 0.0 5.3 RI, MS 65 Hexyl-2-methylbutyrate 1222 1221 0.1 ± 0.19 0.0 0.6 - - RI, MS 66 (Z)-Cinnamaldehyde 1219 1222 - - - 0.5 ± 0.60 0.0	58	Decanal	1180	1184	0.5 ± 0.23	0.2	0.9	0.9 ± 0.80	0.2	3.7	RI, MS
60 <i>m</i> -Anisalden/de119411950.2 ± 0.120.00.5RI, MS, Ref613-Phenylpropanol120112010.4 ± 0.4990.01.5RI, MS, Ref62Nerol121012110.4 ± 0.270.00.9RI, MS63(Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate-12160.5 ± 0.480.01.6RI, MS64 <i>p</i> -Anisaldehyde121812170.5 ± 0.920.05.3RI, MS65Hexyl-2-methylbutyrate122212210.1 ± 0.190.00.6RI, MS66(Z)-Cinnamaldehyde121912220.5 ± 0.570.02.3RI, MS, Ref67(E)-Cinnamaldehyde123412310.5 ± 0.600.02.0RI, MS, Ref68Geraniol123512361.7 ± 2.220.03.1RI, MS, Ref69Ethyl salicylate124512462.1 ± 1.920.15.2RI, MS, Ref70Nonanoic acid126312605.9 ± 2.461.513.5RI, MS712-Aminoacetophenone1261126611.4 ± 5.472.726.5RI, MS72Thymol126712720.8 ± 2.08 <td>59</td> <td>Octylacetate</td> <td>1188</td> <td>1185</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>0.7 ± 0.74</td> <td>0.0</td> <td>3.6</td> <td>RI, MS</td>	59	Octylacetate	1188	1185	-	-	-	0.7 ± 0.74	0.0	3.6	RI, MS
62 Nerol 1201 1211 0.4 ± 0.27 0.0 0.9 - - RI, MS, RCI 63 (Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate - 1216 0.5 ± 0.48 0.0 1.6 - - RI, MS 64 p-Anisaldehyde 1218 1217 - - - 0.5 ± 0.92 0.0 5.3 RI, MS 65 Hexyl-2-methylbutyrate 1222 1221 0.1 ± 0.19 0.0 0.6 - - - RI, MS 66 (Z)-Cinnamaldehyde 1219 1222 - - - 0.5 ± 0.57 0.0 2.3 RI, MS, Ref 67 (E)-Cinnamaldehyde 1234 1231 - - - 0.5 ± 0.60 0.0 2.0 RI, MS, Ref 68 Geraniol 1235 1236 1.7 ± 2.22 0.0 3.1 - - RI, MS, Ref 70 Nonanoic acid 1263 1260 - - - RI, MS, Ref 71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 - - -	61	n-Anisadenyde 3-Phenylpropanol	1201	1195	- 04+049	-	- 15	0.2 ± 0.12	0.0	0.5	RI MS Ref
63 (Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate - 1216 0.5 ± 0.48 0.0 1.6 - - RI, MS 64 p-Anisaldehyde 1218 1217 - - - 0.5 ± 0.92 0.0 5.3 RI, MS 65 Hexyl-2-methylbutyrate 1222 1221 0.1 ± 0.19 0.0 0.6 - - - RI, MS 66 (Z)-Cinnamaldehyde 1219 1222 - - - 0.5 ± 0.57 0.0 2.3 RI, MS 67 (E)-Cinnamaldehyde 1234 1231 - - - 0.5 ± 0.60 0.0 2.0 RI, MS 68 Geraniol 1235 1233 1.7 ± 2.22 0.0 3.1 - - RI, MS 69 Ethyl salicylate 1245 1246 2.1 ± 1.92 0.1 5.2 - - RI, MS, Ref 70 Nonanoic acid 1263 1260 - - 5.9 ± 2.46 1.5 13.5 RI, MS 71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 -	62	Nerol	1210	1211	0.4 ± 0.27	0.0	0.9	_	_	_	RI, MS
64 p-Anisaldehyde 1218 1217 - - - 0.5 ± 0.92 0.0 5.3 RI, MS 65 Hexyl-2-methylbutyrate 1222 1221 0.1 ± 0.19 0.0 0.6 - - - RI, MS 66 (Z)-Cinnamaldehyde 1219 1222 - - - 0.5 ± 0.57 0.0 2.3 RI, MS, Ref 67 (E)-Cinnamaldehyde 1234 1231 - - - 0.5 ± 0.60 0.0 2.0 RI, MS, Ref 68 Geraniol 1235 1233 1.7 ± 2.22 0.0 3.1 - - RI, MS, Ref 69 Ethyl salicylate 1245 1246 2.1 ± 1.92 0.1 5.2 - - RI, MS, Ref 70 Nonanoic acid 1263 1260 - - - S.9 ± 2.46 1.5 13.5 RI, MS 71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 - - - 11.4 ± 5.47 2.7 26.5 RI, MS 72 Thymol 1267 <t< th=""><td>63</td><td>(Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate</td><td>-</td><td>1216</td><td>0.5 ± 0.48</td><td>0.0</td><td>1.6</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td><td>RI, MS</td></t<>	63	(Z)-3-Hexenyl-2-methylbutyrate	-	1216	0.5 ± 0.48	0.0	1.6	-	-	-	RI, MS
65 Hexyl-2-methylbutyrate 1222 1221 0.1 ± 0.19 0.0 0.6 - - - RI, MS 66 (Z)-Cinnamaldehyde 1219 1222 - - - 0.5 ± 0.57 0.0 2.3 RI, MS, Ref 67 (E)-Cinnamaldehyde 1234 1231 - - - 0.5 ± 0.60 0.0 2.0 RI, MS, Ref 67 (E)-Cinnamaldehyde 1234 1231 - - - 0.5 ± 0.60 0.0 2.0 RI, MS, Ref 68 Geraniol 1235 1232 1242 0.0 3.1 - - - RI, MS, Ref 69 Ethyl salicylate 1245 1246 2.1 ± 1.92 0.1 5.2 - - RI, MS, Ref 70 Nonanoic acid 1263 1260 - - - 5.9 ± 2.46 1.5 13.5 RI, MS 71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 - - - 0.8 ± 2.08 0.0 9.6 RI, MS 72 Thymol	64	p-Anisaldehyde	1218	1217	-	-	-	0.5 ± 0.92	0.0	5.3	RI, MS
66 (Z)-Cinnamaldehyde 1219 1222 - - - 0.5 ± 0.57 0.0 2.3 RI, MS, Ref 67 (E)-Cinnamaldehyde 1234 1231 - - - 0.5 ± 0.57 0.0 2.0 RI, MS, Ref 68 Geraniol 1235 1233 1.7 ± 2.22 0.0 3.1 - - - RI, MS, Ref 69 Ethyl salicylate 1245 1246 2.1 ± 1.92 0.1 5.2 - - RI, MS, Ref 70 Nonanoic acid 1263 1260 - - 5.9 ± 2.46 1.5 13.5 RI, MS 71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 - - - 11.4 ± 5.47 2.7 26.5 RI, MS 72 Thymol 1267 1272 - - - 0.8 ± 2.08 0.0 9.6 RI, MS 73 Undecanal 1281 1276 0.4 ± 0.18 0.0 0.6 - - - RI, MS	65	Hexyl-2-methylbutyrate	1222	1221	0.1 ± 0.19	0.0	0.6	-	-	-	RI, MS
b/ (t)-Chinamaidehyde 1234 1231 - - - 0.5 ± 0.60 0.0 2.0 RI, MS 68 Geraniol 1235 1233 1.7 ± 2.22 0.0 3.1 - - - RI, MS 69 Ethyl salicylate 1245 1246 2.1 ± 1.92 0.1 5.2 - - RI, MS, Ref 70 Nonanoic acid 1263 1260 - - - 5.9 ± 2.46 1.5 13.5 RI, MS 71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 - - - 11.4 ± 5.47 2.7 26.5 RI, MS 72 Thymol 1267 1272 - - - 0.8 ± 2.08 0.0 9.6 RI, MS 73 Undecanal 1281 1276 0.4 ± 0.18 0.0 0.6 - - - RI, MS	66	(Z)-Cinnamaldehyde	1219	1222	-	-	-	0.5 ± 0.57	0.0	2.3	RI, MS, Ref
60 octaniol 1255 1255 1255 17 ± 2.22 0.0 5.1 - - - RI, MS 69 Ethyl salicylate 1245 1246 2.1 ± 1.92 0.1 5.2 - - - RI, MS 70 Nonanoic acid 1263 1260 - - - 5.9 ± 2.46 1.5 13.5 RI, MS 71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 - - - 11.4 ± 5.47 2.7 26.5 RI, MS 72 Thymol 1267 1272 - - - 0.8 ± 2.08 0.0 9.6 RI, MS 73 Undecanal 1281 1276 0.4 ± 0.18 0.0 0.6 - - - RI, MS	67 69	(E)-Cinnamaldehyde	1234	1231	- 17 ± 0 00	-	- 21	0.5 ± 0.60	0.0	2.0	RI, MS
70 Nonanoic acid 1263 1260 - - - 5.9 ± 2.46 1.5 13.5 RI, MS, RCI 71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 - - - 11.4 ± 5.47 2.7 26.5 RI, MS 72 Thymol 1267 1272 - - - 0.8 ± 2.08 0.0 9.6 RI, MS 73 Undecanal 1281 1276 0.4 ± 0.18 0.0 0.6 - - - RI, MS	69	Ethyl salicylate	1235	1235	2.1 + 1 92	0.0	5.1	-	_	_	RI, MS Ref
71 2-Aminoacetophenone 1261 1266 - - 11.4±5.47 2.7 26.5 RI, MS 72 Thymol 1267 1272 - - - 0.8±2.08 0.0 9.6 RI, MS 73 Undecanal 1281 1276 0.4±0.18 0.0 0.6 - - RI, MS	70	Nonanoic acid	1263	1260	-	-	-	5.9 ± 2.46	1.5	13.5	RI, MS
72 Thymol 1267 1272 - - 0.8 ± 2.08 0.0 9.6 RI, MS 73 Undecanal 1281 1276 0.4 ± 0.18 0.0 0.6 - - - RI, MS	71	2-Aminoacetophenone	1261	1266	-	-	-	11.4 ± 5.47	2.7	26.5	RI, MS
73 Undecanal 1281 1276 0.4 ± 0.18 0.0 0.6 - - - RI, MS	72	Thymol	1267	1272	-	-	-	0.8 ± 2.08	0.0	9.6	RI, MS
	73	Undecanal	1281	1276	0.4 ± 0.18	0.0	0.6	-	-	-	RI, MS

(continued on next page)

Table 3 (continued)

No ^a	Components ^b	RI (Lit) ^c	RI ^d	RI ^d Flower			Honey			Identification ^f
				Mean ^e	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	
74	Carvacrol	1278	1280	-	-	-	0.1 ± 0.21	0.0	1.0	RI, MS
75	Tridecane	1300	1300	2.9 ± 3.65	0.0	11.1	-	-	-	RI, MS
76	Eugenol	1331	1328	1.6 ± 2.39	0.0	8.0	-	-	-	RI, MS
77	(E)-β-Caryophyllene	1421	1417	1.7 ± 1.36	0.3	4.5	-	-	-	RI, MS
78	4-Aminoacetophenone	1440	1446	-	-	-	0.1 ± 0.21	0.0	1.3	RI, MS
79	trans-β-Bergamotene	1480	1482	0.2 ± 0.34	0.0	1.1	-	-	-	RI, MS
80	(E,E)-α-Farnesene	1506	1498	4.1 ± 4.52	0.0	14.7	-	-	-	RI, MS
	Total identification (%)			94.3 ± 2.48	90.6	97.4	83.3 ± 4.04	68.9	90.7	
	Classes of compounds									
	Hydrocarbons compounds			14.8 ± 4.20	7.8	11.0	9.0 ± 3.98	3.2	24.2	
	Oxygenated compounds			81.7 ± 90.60	79.6	89.1	74.3 ± 5.61	58.0	83.5	
	Acids			0.2 ± 0.10	0.1	0.3	13.0 ± 4.79	3.4	27.1	
	Alcohols			16.2 ± 15.10	21.6	22.1	9.7 ± 3.61	4.0	18.9	
	Aldehydes			16.7 ± 20.50	14.4	25.6	26.3 ± 7.61	11.8	44.4	
	Ketones			22.8 ± 5.70	18.5	32.4	20.3 ± 6.19	6.8	34.8	
	Oxides			0.6 ± 2.30	0.3	0.5	3.3 ± 1.07	1.2	5.5	
	Esters			22.1 ± 46.60	12.1	19.1	1.8 ± 1.17	0.3	6.2	
	Linear compounds			36.3 ± 31.50	33.7	46.9	30.6 ± 6.40	18.1	45.7	
	Phenolic compounds			45.9 ± 53.20	27.3	49.9	38.8 ± 8.73	21.2	55.0	
	Furan compounds			-	-	-	10.0 ± 3.68	3.2	16.9	

^a Order of elution is given on apolar coloumn (Rtx-1).

^b Among these identified compounds, **29**, **35**, **42**, **43**, **54**, **57** were reported in Alissandrakis et al. (2011) for the study of chestnut flower; **4**, **5**, **16**, **22**, **31**, **47**, **49**, **51**, **52**, **59** were never reported as volatile compounds of chestnut honey.

^c Retention indices of literature on the apolar column reported from references (Konig et al., 2001; NIST, 2008).

^d Retention indices on the Rtx-1 apolar column.

^e Mean, Min. and Max. values expressed as percentage of the volatile composition.

^f RI, Retention indices; MS, mass spectra in electronic impact mode; Ref., compounds identified from commercial data libraries: Konig et al. (2001) (**6**, **10**, **30**, **40**, **44**, **46**, **61**, **66**, **69**) and NIST (2008) (**1**, **2**, **21**, **47**, **48**, **57**, **60**).

provides two isomers of 8-hydroxylinalool and then hotrienol; or (ii) under acidic conditions or by heating, linalool could be transformed via 6,7-hydroxylinalool into both isomers of furanoid linalool oxides (Alissandrakis et al., 2007).

We note that benzaldehyde **17** (0.9% in the catkin volatile fraction) was identified as the main compound in the honey volatile fraction (10.8%). This compound is considered an intermediate in the biosynthetic pathway from L-phenylalanine to aryl metabolites, and the biotransformation between benzaldehyde **17** and benzyl alcohol **29** (1.0% in the catkin volatile fraction) has been demonstrated (Lapadatescu, Ginies, Le Quere, & Bonnarme, 2000).

Relatively high amounts (13.0%) of linear acids (hexanoic acid **21**, octanoic acid **57**, and nonanoic acid **70**) were observed in chestnut honey. The richness of the oxygenated linear compounds (C7, C8, and C9) in the volatile fraction of chestnut catkins suggests that the presence of linear acids in chestnut honey can be explained by the transformation of linear compounds from nectar. For instance, the occurrence of nonanoic acid **70** in honey samples (5.9%) seems to result from nonanal oxidation.

Finally, the significant proportion of furan compounds (10.0%) in the volatile fraction of chestnut honey could be explained by the heat treatment during analysis (Guyot et al., 1998; Jerkovic et al., 2007).

3.4. Statistical analysis

3.4.1. Chemical variation of Corsican "chestnut grove" honeys

To synthesize the chemical data, PCA and CA (dendrograms) were applied to the matrix linking "chestnut grove" honey volatiles and sample origins to identify possible relationships between classes of volatile compounds and honey samples (Table 4, Supplementary material). The analyses included the compound classes of aldehydes, acids, ketones, hydrocarbons, alcohols, and other compounds (esters and oxides). As shown in Fig. 1a, the principal factorial plane (constructed using axes 1 and 2) accounted for 55.3% of the entire

variability of the honey samples. Dimension 1 (32.38%) correlated negatively with acids, ketones, and aldehydes, and positively with alcohols, hydrocarbons, and others compounds (Fig. 1a). Dimension 2 (22.92%) correlated negatively with alcohols, hydrocarbons, and other compounds and positively with acids, ketones, and aldehydes (Fig. 1a). The plot, established according to the first two axes, suggested the existence of one group of Corsican chestnut honeys (Fig. 1b). The principal group comprised 48 of 50 analyzed samples, whereas two samples (S10 and S19) were characterized as atypical. The principal group was divided into two subgroups of 21 samples (subgroup I: S1-S3, S12, S15, S18, S21, S22, S24-26, S33, S36-S43, and S50) and 27 samples (subgroup II: S4-S9, S11, S13, S14, S16, S17, S20, S23, S27–S32, S34, S35, and S44–S49). Subgroup I was characterized by a high concentration of ketones (10.9-34.8%) and aldehydes (19.2-44.4%), and subgroup II was characterized by a greater abundance of hydrocarbons (6.4-24.2%), alcohols (4.7-18.9%), esters (0.4-5.4%), and oxides (2.1-5.5%). Samples S10 and S19 were distinguishable from the principal group by the greater presence of acids (27.2% and 22.4%, respectively), whereas the abundance of acids in the other honey samples was never >20% (3.4-19.8%).

3.4.2. Correlation of "chestnut grove" honey volatile and melissopalynological data

To identify a possible relationship between the chemical and melissopalynological data from Corsican "chestnut grove" honeys, PCA and CA (dendrograms) were also applied. The aromatic intensity of chestnut honeys exemplified by the sum of the total peak areas measured by HS–SPME–GC experiments, the relative frequency of *C. sativa, Rubus* sp., and *A. hermanniae* pollens, the physicochemical parameters (water content, electrical conductivity, and colour) were all selected for the statistical analysis (Table 5, Supplementary material). The distributions of the different parameters are shown in Fig. 2a, and the distribution of honey samples is presented in Fig. 2b. The principal factorial plane constructed using axes 1 and 2 accounted for 62.5% of the entire



Fig. 1. PCA of chemical composition of Corsican "chestnut grove" honey. (a) PCA distribution of variable; (b) PCA distribution of samples.

variability of honey samples. Dimension 1 (41.06%) correlated negatively with the relative frequency of *Rubus* sp. and *A. hermanniae* pollens and positively with the total peak areas, the relative frequency of *C. sativa*, and the physicochemical parameters. Dimension 2 (21.44%) correlated negatively with the total peak areas and the relative frequency of *C. sativa* and *Rubus* sp. pollens and positively with the relative frequency of *A. hermanniae* pollen and the physicochemical parameters.

The plot established using the first two axes suggests that there are two main groups of "chestnut grove" honeys (groups I and II). This was confirmed by the general structure of the dendrogram (Fig. 3). Group I included 13 samples and had two characteristics. First, group I honeys had a higher relative frequency of *Rubus* sp. and *A. hermanniae* pollens (0.17–12.67% and 0.18–1.17%, average

6.69% and 0.78%) compared with honeys in group II (0.07–5.30% and 0–0.90%, average 2.03% and 0.19%). Second, honeys in group I had a lower aromatic intensity; i.e., the ranges of the sum of the total peak areas, measured by HS–SPME–GC, were 5.14–9.66 × 10⁵ (average: 7.64×10^5) in group I honeys and $3.87–15.43 \times 10^5$ (average: 9.42×10^5) in group I honey samples. The group I honey samples displayed low values of colouration (71.0–83.0 mm Pfund, average 71.9 mm Pfund) and electrical conductivity (0.69–1.45 mS/cm, average: 1.08 mS/cm). Group II was comprised of 37 honey samples and was divided into two subgroups (IIa and IIb). Subgroup IIa included 12 samples, which exhibited a high relative frequency of *C. sativa* pollens (93.82–98.04%, average: 96.49%) and high aromatic intensity (9.91–15.43 × 10⁵, average: 12.80×10^5). Subgroup IIb exhibited





Fig. 2. PCA of melissopalynological, physico-chemical and chemical data of Corsican "chestnut grove" honey. (a) PCA distribution of variable; (b) PCA distribution of samples.

87.66–95.97% (average: 93.24%) of the *C. sativa* pollen, and its aromatic intensity was $3.87-10.59 \times 10^5$ (average: 7.80×10^5). The water content was also higher in subgroup IIa (16.3-18.6 g/100 g, average: 17.0 g/100 g) than in subgroup IIb (15.3-18.6 g/100 g, average: 16.9 g/100 g). Subgroup IIb was characterized by higher colouration values (83.0-99.0 mm Pfund, average: 87.2 mm Pfund) than in subgroup IIa (71.0-99.0 mm Pfund, average 79.3 mm Pfund) and also by higher electrical conductivity (0.85-1.90 mS/cm, average: 1.54 mS/cm in subgroup IIb versus 1.00-1.70 mS/cm with average 1.48 mS/cm in subgroup IIa).

Statistical analysis clearly showed that the aromatic intensity of chestnut honeys correlated negatively with the presence of pollens of both nectariferous species, *Rubus* sp. and *A. hermanniae* and clearly decreased the fragrance of chestnut honeys. In addition,

the distribution of chestnut honeys appeared to be influenced by the annual climatic factors. For example, 73% (8 of 11) of honey samples produced in 2004 were included in group I; 75% (6 of 8) of honey samples produced in 2005 were located in subgroup IIa, whereas subgroup IIb contained more than 70% of honey samples produced in 2006 (8 of 12), 2008 (7 of 9), and 2009 (5 of 7). The characteristics of honey samples of 2004 (with an importance on *Rubus* sp. and *A. hermanniae*) were affected by drought conditions in 2003. Group II was divided according to the honeybee comportments during the production of chestnut honeys. Subgroup IIa was dominated by honey produced from *C. sativa* nectar, whereas the honey samples of subgroup IIb were produced from honeydew additions, which improve the colouration and electrical conductivity of honeys.



Fig. 3. Dendrogram of melissopalynological, physico-chemical and chemical data of Corsican "chestnut grove" honey.

4. Conclusion

For the first time, correlations have been demonstrated between the melissopalynological, physicochemical, and chemical data of Corsican "chestnut grove" honeys. The relationships between volatile components of chestnut catkins and chestnut honeys from Corsica have also been shown. Corsican "chestnut grove" honeys are characterized by the occurrence of pollens from 91 taxa. *C. sativa* is the overrepresented taxon and is accompanied by *Rubus* sp., *Q. ilex, A. hermanniae, M. communis, Genista* sp., *E. arborea, C. creticus,* and *F. ornus.* The high pollen density confirmed the existence of a unifloral production. The Corsican origin was certified by the occurrence of specific pollen provided from endemic taxa, the diversity of species-specific associations, and the richness of natural polliniferous and nectariferous resources. Relative to other botanical honey origins, Corsican "chestnut grove" honeys are characterized by higher colouration, electrical conductivity, and water content.

The main compounds of the volatile fraction extracted from Corsican chestnut catkin samples were acetophenone, methyl salicylate, nonanal, and linalool, whereas 2-aminoacetophenone, benzaldehyde, acetophenone, nonanoic acid, octanoic acid, and 3-furaldehyde were identified as the main volatile components of the chestnut honey samples. These suggest that chemical transformations occur during the honeybee activities and during honey conservation in hives. Statistical analysis showed that the aromatic intensity of "chestnut grove" honeys, the relative frequency of *C. sativa, Rubus* sp., and *A. hermanniae* pollens, and the physicochemical parameters explain the distribution of Corsican "chestnut grove" honeys. The diversity of Corsican chestnut honey can be explained by interannual climatic variations and by honeybee foraging behaviour during the chestnut honey flow.

Acknowledgements

The authors are indebted to the Délégation Régionale à la Recherche et à la Technologie de Corse (DRRT), the Collectivité Territoriale de Corse (CTC) and the European Community for partial financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.foodchem.2011.07.075.

References

- Alissandrakis, E., Taranrilis, P. A., Harizanis, P., & Polissiou, M. (2007). Aroma investigation of Greek citrus honey using solid-phase microextraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Food Chemistry*, 100, 396–404.
- Alissandrakis, E., Tarantilis, P. A., Pappas, C., & Harizanis, P. C. (2011). Investigation of organic extractives from unifloral chestnut (*Castanea sativa L.*) and eucalyptus (*Eucalyptus globulus Labill.*) honeys and flowers to identification of botanical marker compounds. *LWT-Food Science and Technology*, 44, 1042–1051.
- Aubert, S., & Gonnet, M. (1983). Mesure de la couleur des miels. Apidologie, 14, 105-118.
- Battesti, M. J. (1990). Contribution à la melissopalynologie méditerranéenne: les miels Corses. PhD thesis, University of Marseille St. Jérôme (Aix-Marseille III), France.
- Battesti, M. J., Gamisans, J., & Piana, L. (1997). Définition du périmètre de production-Rapport des experts en vue de la mise à l'enquête. Demande de reconnaissance en A.O.C. "Miel de Corse-Mele di Corsica".
- Battesti, M. J., & Goeury, C. (1992). Efficacité de l'analyse mélitopalynologique quantitative pour la certification des origines géographique et botanique des miels: le modèle des miels corses. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 75(1– 2), 77–102.
- Bogdanov, S. (1997). Charakterisierung von Schweizer Sortenhonigen. Agrarforschung, 4, 427–430.
- Bogdanov, S., Ruoff, K., & Persano Oddo, L. (2004). Physico-chemical methods for the characterization of unifloral honeys: a review. *Apidologie*, 35, 4–17.
- Bonaga, G., & Giumanini, A. G. (1986). The volatile fraction of chestnut honey. Journal of Apicultural Research, 25(2), 113–120.
- Bonvehi, J. S., & Coll, F. V. (2003). Flavour index and aroma profiles of fresh and processed honeys. Journal of the Science of Food and Agriculture, 83, 275–282.
- Cajka, T., Haislova, J., Pudil, F., & Riddellova, K. (2009). Traceability of honey origin based on volatiles pattern processing by artificial neural networks. *Journal of Chromatography A*, 1216(9), 1458–1462.
- Cuevas-Glory, L. F., Pino, J. A., Santiago, L. S., & Sauri-Duch, E. (2007). A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 103, 1032–1043.
- Devon, T. K., & Scott, A. I. (1975). Handbook of naturally occurring compounds. Acetogenins, shikimates and carbohydrates (Vol. I). New York: Academic Press.
- Donarski, J. A., Jones, S. A., Harrison, M., Driffield, M., & Charlton, A. J. (2010). Identification of botanical biomarkers found in Corsican honey. *Food Chemistry*, 118, 987–994.
- Gamisans, J. (1985). Catalogue des plantes vasculaires de la Corse. Ajaccio: Parc Naturel Régional de la Corse.
- Gamisans, J. (1999). La végétation de la Corse. Aix-en-Provence: Edisud.

- Guyot, C., Bouseta, A., Scheirman, V., & Collin, S. (1998). Floral origin markers of chestnut and lime tree honeys. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(2), 625–633.
- Jerkovic, I., Mastelic, J., Marijanovic, Z., Klein, Z., & Jelic, M. (2007). Comparison of hydrodistillation and ultrasonic solvent extraction for the isolation of volatile compounds from two unifloral honeys of *Robinia pseudoacacia* L. and *Castanea* sativa L. Ultrasonics Sonochemistry, 14, 750–756.
- Konig, W. A., Hochmuth, D. H., & Joulain, D. (2001). Terpenoids and related constituents of essential oils. Library of Mass Finder 2.1, Institute of Organic Chemistry, Hamburg.
- Lapadatescu, C., Ginies, C., Le Quere, J. L., & Bonnarme, P. (2000). Novel scheme for biosynthesis of aryl metabolites from L-phenylalanine in the fungus *Bjerkandera adusta*. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 1517–1522.
- Lee, H. I., Leon, J., & Raskin, I. (1995). Biosynthesis and metabolism of salicylic acid. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 92, 4076–4079.
- NIST (National Institute of Standards and Technology). (2008). Spectral database for organic compounds. NIST WebBook. http://www.webbook.nist.gov/chemistry>.

- Persano Oddo, L., & Piro, R. (2004). Main European unifloral honeys: descriptive sheets. Apidologie, 35, 38–81.
- Piana, M. L., Persano Oddo, L., Bentabol, A., Bruneau, E., Bogdanov, S., & Guyot Declerck, C. (2004). Sensory analysis applied to honey: State of the art. *Apidologie*, 35, 26–37.
- Rapp, A., Versini, G., & Engel, L. (1995). Determination of 2-aminoacetophenone in fermented model wine solutions. *Vitis*, 34, 193–194.
- Stanimirova, I., Üstün, B., Cajka, T., Riddelova, K., Hajslova, J., Buydens, L. M. C., et al. (2010). Tracing the geographical origin of honeys based on volatile compounds profiles assessment using pattern recognition techniques. *Food Chemistry*, 118(1), 171–176.
- Verzera, A., Campisi, S., Zappalà, M., & Bonaccorsi, I. (2001). SPME-GC-MS analysis of honey volatile components for the characterization of different floral origin. *American Laboratory*, 33(15), 18–21.
- Von Der Ohe, W., Persano Oddo, L., Piana, M. L., Morlot, M., & Martin, P. (2004). Harmonized methods of melissopalynology. *Apidologie*, 35, 18–23.

NI a	Classes of compounds ^b Jo ^a Alcohols Acids Aldehydes Ketones Hydrocarbons Oxides E							N a			Class	ses of comp	ounds ^b		
No	Alcohols	Acids	Aldehydes	Ketones	Hydrocarbons	Oxides	Esters	No	Alcohols	Acids	Aldehydes	Ketones	Hydrocarbons	Oxides	Esters
S 1	11.5	12.9	26.0	23.4	5.0	2.3	1.6	S26	7.0	9.7	20.1	34.8	9.0	2.5	1.3
S 2	5.0	12.2	31.7	29.5	5.8	3.5	0.9	S27	9.6	8.3	20.4	12.6	10.9	4.7	2.4
S 3	6.8	10.0	39.1	23.5	4.4	2.9	0.5	S28	14.9	13.6	19.5	17.9	7.9	2.6	1.6
S 4	7.7	10.8	22.4	25.1	15.0	4.6	1.3	S29	10.0	11.5	22.5	19.1	10.0	4.3	1.9
S5	10.6	15.5	18.6	22.3	7.3	4.8	1.6	S 30	18.9	12.1	20.0	15.5	9.5	3.6	0.6
S 6	10.2	12.8	22.9	17.5	15.2	4.5	1.1	S31	15.2	10.5	16.5	16.7	24.2	3.5	0.8
S 7	16.2	9.2	23.0	19.4	9.0	2.8	1.0	S32	9.4	13.3	15.6	20.9	14.4	5.2	2.0
S 8	6.7	11.7	30.8	21.0	13.0	4.3	1.0	S33	5.9	16.7	31.1	19.8	8.5	2.1	0.8
S9	4.7	18.4	23.3	13.6	20.3	2.1	0.4	S34	7.7	12.7	24.8	19.9	11.8	3.3	1.3
S10	5.0	27.1	11.8	34.4	5.7	2.1	1.4	S35	12.2	3.6	21.3	32.1	10.3	3.3	2.5
S 11	12.6	3.4	30.0	23.9	9.6	4.4	2.6	S36	7.5	10.6	39.7	12.4	4.2	2.9	2.5
S12	8.6	17.8	26.8	14.1	9.0	2.8	1.3	S37	10.5	12.1	34.3	19.1	4.1	3.3	2.2
S13	9.6	9.0	25.9	16.8	11.8	3.7	6.2	S38	8.4	8.0	30.5	31.1	5.9	2.7	0.3
S14	9.3	14.1	24.4	20.1	9.1	4.2	1.1	S39	8.1	13.4	26.9	29.0	7.5	2.9	1.5
S15	6.5	16.9	32.7	10.9	9.6	2.5	1.9	S40	12.5	19.8	30.9	17.6	7.2	1.5	1.2
S16	13.8	16.1	21.8	17.3	7.0	5.5	1.9	S41	5.4	14.8	39.2	17.0	3.2	3.4	1.6
S17	14.1	5.7	26.6	23.6	8.2	3.7	1.6	S42	13.2	19.7	19.2	21.3	7.1	1.8	1.4
S18	4.9	13.5	24.9	26.4	7.2	2.5	2.4	S43	5.4	17.9	33.2	19.9	8.8	1.3	0.4
S19	8.5	22.4	17.4	27.8	3.8	1.9	1.0	S44	9.9	18.8	17.1	23.0	6.4	3.2	3.0
S20	14.9	15.4	22.6	14.0	8.6	4.3	2.2	S45	12.2	15.0	14.7	15.0	7.8	5.0	5.4
S21	4.5	4.0	34.8	15.6	7.4	2.7	3.6	S46	12.2	17.5	28.9	12.9	6.8	3.1	3.5
S22	4.0	5.6	43.4	21.8	6.9	2.5	2.2	S47	13.9	9.1	24.3	22.5	6.5	4.7	3.7
S23	12.0	15.3	26.7	12.2	10.9	3.7	2.0	S48	12.3	14.8	20.0	20.5	7.5	4.2	2.6
S24	13.1	9.0	39.8	6.8	15.6	1.2	0.5	S49	9.7	11.4	27.8	22.1	9.4	3.8	1.0
S25	3.8	9.0	44.4	15.1	8.5	2.2	1.4	S50	7.4	16.1	24.6	28.1	7.3	2.2	0.9

Melissopalynological origin determination and volatile composition analysis of Corsican "chestnut grove" honeys. Food Chemistry, 2012, 132 : 2144-2154 **Table 4** (*Supplementary content*) Volatile compound classes of honey

^{*a*} Sample number is given in the "Material and methods"

^b Classes of compounds expressed as percentage of the volatile composition
	Total mode		RF^{c}		Phys	ico-chemical param	neters ^d
No ^a	Total peak	Castanea	Anthyllis	Rubus		Electrical	Water
	alea	sativa	hermanniae	sp.	Color	conductivity	content
S 1	9.29E+05	89.34	0.00	0.40	83.0	1.46	17.7
S2	11.31E+05	96.67	0.00	0.17	83.0	1.40	18.0
S 3	8.52E+05	90.71	0.21	0.84	92.0	1.23	15.3
S4	5.43E+05	85.28	0.87	7.79	71.0	0.89	16.8
S 5	5.30E+05	93.08	0.07	5.30	83.0	1.52	16.8
S 6	5.14E+05	87.08	1.08	9.36	71.0	0.96	16.5
S 7	9.66E+05	96.74	1.14	1.14	71.0	0.86	16.9
S 8	7.11E+05	84.22	0.52	12.67	71.0	0.98	17.0
S 9	8.31E+05	93.41	0.23	5.68	71.0	0.80	16.4
S10	10.24E+05	96.05	0.68	2.18	71.0	1.47	18.0
S11	9.25E+05	92.43	0.86	5.16	71.0	1.27	17.1
S12	8.24E+05	89.20	0.57	8.54	71.0	1.36	16.2
S13	8.17E+05	88.03	1.34	8.05	83.0	1.38	15.8
S14	5.34E+05	93.16	0.00	4.51	92.0	1.39	16.8
S15	13.97E+05	93.82	0.56	0.81	83.0	1.00	16.9
S16	8.27E+05	96.47	0.00	1.34	83.0	1.47	15.8
S17	13.56E+05	96.41	0.27	0.66	71.0	1.41	16.3
S18	13.02E+05	97.97	0.22	0.07	71.0	1.14	16.5
S19	15.43E+05	96.78	0.00	0.73	83.0	1.44	16.9
S20	13.34E+05	95.39	0.00	0.78	83.0	1.42	16.6
S21	6.20E+05	90.62	0.71	3.44	71.0	0.89	16.1
S22	14.59E+05	96.35	0.00	0.41	71.0	1.44	17.4
S23	10.59E+05	94.03	0.08	1.15	92.0	1.32	16.3
S24	9.59E+05	93.96	1.17	0.17	71.0	0.69	16.5
S25	8.25E+05	94.53	0.13	2.42	99.0	1.59	16.2
S26	12.13E+05	98.04	0.08	0.96	83.0	1.16	17.9
S27	13.91E+05	97.28	0.21	0.31	83.0	1.70	17.9
S28	6.42E+05	90.91	0.00	3.54	83.0	1.60	16.5
S29	9.45E+05	94.64	0.00	1.10	92.0	1.67	18.1
S 30	5.50E+05	94.92	0.00	2.98	92.0	1.61	15.5
S31	8.91E+05	94.46	0.00	2.11	92.0	1.67	16.0
S32	8.13E+05	94.24	0.05	3.46	83.0	0.85	16.3
S33	9.53E+05	93.54	0.27	2.83	92.0	1.64	16.4
S34	9.91E+05	95.18	0.14	1.84	71.0	1.60	18.6
S35	3.87E+05	95.61	0.10	3.50	83.0	1.44	18.0
S36	7.28E+05	87.66	0.34	5.29	83.0	1.61	17.6
S 37	9.57E+05	85.96	0.79	7.75	71.0	1.45	15.7
S38	5.71E+05	91.33	0.18	6.40	71.0	1.33	16.0

Table 5 (Supplementary content) Parameters for the statistic analysis of honey volatile and melissopalynological,

 physico-chemical data

	Total maals		\mathbf{RF}^{c}		Ph	ysico-chemical para	meters ^d
No ^a	rotar peak	Castanea	Anthyllis	Rubus		Electrical	Water
	alea	sativa	hermanniae	sp.	Color	conductivity	content
S39	5.64E+05	92.99	0.33	4.52	83.0	1.84	18.6
S40	7.91E+05	91.89	0.00	2.03	83.0	1.18	16.3
S41	8.63E+05	92.73	0.62	2.80	83.0	1.66	18.2
S42	8.14E+05	94.51	0.90	2.30	92.0	1.28	16.5
S43	8.24E+05	94.64	0.58	2.39	92.0	1.24	16.1
S44	9.36E+05	93.80	0.00	1.60	83.0	1.90	17.5
S45	8.03E+05	94.73	0.42	1.69	83.0	1.78	17.0
S46	7.31E+05	89.05	0.00	3.80	92.0	1.84	17.5
S47	9.22E+05	95.97	0.00	2.78	83.0	1.78	17.0
S48	7.91E+05	93.36	0.55	1.44	83.0	1.86	17.8
S49	7.00E+05	82.46	0.66	10.75	71.0	1.22	16.0
S50	12.19E+05	97.88	0.39	0.19	99.0	1.24	17.5

 Table 5 (continued)

^{*a*} Sample number is given in the "Material and methods"

^b Total peak area was measured by HS-SPME/GC experiments

^c RF expressed as percentage of the pollen counted in the pollen spectrum

^d Unity of parameters: color (mm Pfund); electrical conductivity (mS/cm); water content (g/100g)

Miels de «maquis de printemps »

Par nos travaux relatifs aux miels de «maquis de printemps », nous avons montré qu'un apport élevé en nectar d'E. arborea est corr élé à une augmentation de l'intensité aromatique qui est liée à des teneurs élevées en p-anisald chyde et en 4-npropylanisol (13,9% et 18,1%, respectivement). A contrario, les échantillons ayant des FR d'E. arborea les plus faibles présentent les pourcentages en p-anisald ényde et en 4-n-propylanisol les moins dev és (10,8% et 12,1%, respectivement). Par ailleurs, nous avons pu démontrer la complexité des miels de la gamme «maquis de printemps »; ils se différencient par des valeurs élevées de coloration et de conductivité électrique qui peuvent s'expliquer par des apports d'autres espèces nectarifères et/ou de miellats. Les fractions volatiles se démarquent également par des concentrations dev és en alcools qui sont statistiquement corr d és à la présence de diverses espèces nectarifères telles que Cytisus/Calicotome forme et Genista sp. Enfin, l'étude «multicrit ère » (donn és polliniques, physico-chimiques et volatils) de cette gamme variétale a permis de mieux cerner l'origine botanique de ces productions, c'est-à-dire d'identifier les caractéristiques typiques des miels « quasi » monofloraux de bruyère et de distinguer ces derniers de ceux ayant des apports nectarifères (ou miellatif ères) plus diversifi és.

Melissopalynological and volatile composition investigation of Corsican "Erica arborea spring maquis" honeys

Y. Yang, M.J. Battesti, J. Paolini, A. Muselli, P. Tomi, J. Costa Food Chemistry, 2012, 134 : 37-47



Erica arborea

Pollen d'Erica arborea (Ea)

Food Chemistry 134 (2012) 37-47

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Food Chemistry



journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem

Melissopalynological origin determination and volatile composition analysis of Corsican "*Erica arborea* spring maquis" honeys

Yin Yang, Marie-José Battesti, Julien Paolini*, Alain Muselli, Pierre Tomi, Jean Costa

Université de Corse, UMR CNRS 6134, Laboratoire Chimie des Produits Naturels, Campus Grimaldi, BP 52, 20250 Corte, France

ARTICLE INFO

Article history: Received 28 July 2011 Received in revised form 29 November 2011 Accepted 6 February 2012 Available online 18 February 2012

Keywords: Corsican "Erica arborea spring maquis" honey E. arborea flowers Melissopalynological analysis HS-SPME-GC-FID and HS-SPME-GC-MS Statistical analysis

ABSTRACT

Melissopalynology and volatiles' analysis are applied for origin identification of 45 Corsican "spring maquis" honeys, regionally representative of this Protected Denomination of Origin "Miel de Corse–Mele di Corsica" range. They are dominated by *Erica arborea* pollens. Studies of statistical distribution, biogeo-graphical typology and altitudinal distribution of the 50 characteristic taxa certify the Corsican origin of these honeys. The volatile fraction extracted by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) from Corsican *E. arborea* flowers was dominated by octen-3-ol, (*E*)- β -ocimene and (*Z*)- β -ocimene whereas 4-propylanisol, *p*-anisaldehyde, benzaldehyde and 3-furaldehyde were identified as the main volatile components of Corsican honeys. Taking into account the volatile fraction and melissopalynological and physicochemical data, cluster analysis and principal component analysis highlighted the correlation between the relative frequency of *E. arborea* pollens, the total peak areas of spring maquis honeys and the amounts of *p*-anisaldehyde and 4-propylanisol.

Crown Copyright © 2012 Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

In Europe, many Ericaceae species such as Erica vagans, Erica cinerea, Erica carnea and Calluna vulgaris are visited by bees for nectar

and/or pollen, and can give uniflorous honeys (Maurizio & Louveaux,

1965) commonly gualified as "heather honey." In Corsica, the Erica-

ceae family is represented by four genera and seven species. Among

them, Erica arborea and Arbutus unedo have the highest density,

being widespread over the whole island territory. Relative to A. une-

do, which flowers from October to December, E. arborea is the first

spring apiarian resource (flowering period: February to May) for

1. Introduction

The Corsican honey was certified by two official designations of origin: the national Appellation d'Origine Contrôlée (AOC) and the European Protected Designation of Origin (PDO), both marketed as "Miel de Corse-Mele di Corsica". It is a common and diversified product that is classified into six ranges: "spring," "spring maquis," "honeydew maquis," "chestnut grove," "summer maquis" and "autumn maquis" according to the geographic location of the apiaries and the harvest season (Battesti, Gamisans, & Piana, 1997). The control of geographical and botanical origins of Corsican honeys takes into account the statistical treatment of melissopalynological data supplemented by the sensory characteristics and physicochemical parameters (Battesti, 1990; Battesti & Goeury, 1992; Von Der Ohe, Persano Oddo, Piana, Morlot, & Martin, 2004). The sensorial characteristics of Corsican "spring maquis" honeys were used by beekeepers and consumers to distinguish them from the five other ranges of the AOC and PDO (Battesti et al., 1997). Effectively, all of these honeys have a high granulation rate (because of glucose super-saturation), however, the intensity of colouration showed a variability from light brown to dark brown. It is a product with medium to high olfactory and aromatic intensities, and has a typical description: warm, caramel, cacao (Battesti et al., 1997; Persano Oddo, Piazza, Sabatini, & Accorti, 1995).

the quantities of nectar and pollen provided (Ricciardelli d'Albore & Persano Oddo, 1978). It is a steno-Mediterranean ubiquitous species that is widespread in Corsica from littoral to 1200 m. The distribution of E. arborea is concentrated in (i) meso-Mediterranean level (0-700 m north facing and 0-1000 m south facing) with many associations with other spring flowering species: Lavandula stoechas, Rosmarinus officinalis, Viburnum tinus, Ge corsica, Calicotome spinosa, Calicotome villosa, Cytisus villosus, Pistacia lentiscus, Phyllirea angustifolia, Cistus creticus, Cistus monspeliensis and Cistus salviifolius, with proximity of Quercus suber and Quercus ilex series or Castanea sativa facies; (ii) supra-Mediterranean level (700-1000 m north facing and 1000-1300 m south facing) associated with more mesophilous species such as Crataegus monogyna, Genista lobelii var. salzmannii, Buxus sempervirens, Ilex aguifolium and Anthyllis hermanniae. The distribution of *E. arborea* and its plant associations explains the complexity of Corsican "E. arborea spring maquis" honey. This range includes not only the uniflorous E. arborea honey as defined in the "characterisation of unifloral honey" (Persano Oddo et al., 1995) but also the "spring

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 4 95 45 01 87; fax: +33 4 95 45 01 80. *E-mail address:* paolini@univ-corse.fr (J. Paolini).

maquis" honey characterised by *E. arborea* and other nectariferous or honeydew contributions.

Taking into account the flavour-rich proprieties of honeys, use of the aroma profiles has been proposed to improve the classical approaches (melissopalynological, sensory and physicochemical analysis) of the origin determination (Bogdanov, Ruoff, & Persano Oddo, 2004). Several analytical techniques, such as headspace solid-phase microextraction (HS-SPME), infrared spectroscopy and ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy have been recently applied to the analysis of Corsican honeys (Cajka, Haislova, Pudil, & Riddellova, 2009; Donarski, Jones, & Charlton, 2008; Donarski, Jones, Harrison, Driffield, & Charlton, 2010; Hennessy, Downey, & O'Donnell, 2010; Stanimirova et al., 2010; Woodcock, Downey, & O'Donnell, 2009). These studies focused on the discrimination between Corsican and non-Corsican honeys but did not provide results to characterise the diversity of each Corsican honey range.

The "heather honeys" (botanical origin not specified) have also been the subject of research for identifying floral markers. Flavonoids such as myricetin and its derivatives, 3,5,5-trimethylcyclohex-2-ene derivatives such as abscisic acid and isophorone, and some shikimate-pathway derivatives such as benzoic acid, *p*-anisaldehyde and *p*-anisic acid have been considered as markers of heather honey (Guyot, Scheirman, & Collin, 1999). To our knowledge, only one work has described the volatile fraction of *E. arborea* honey extracted by simultaneous distillation/extraction (Guyot et al., 1999). In this study, three shikimate-pathway derivatives were identified as markers of *E. arborea* honey: *p*-anisaldehyde, *p*-anisic acid and methyl vanillate (methyl 4-hydroxy-3-methoxybenzoate). No research has previously focused on the volatile fraction of the *E. arborea* flowers.

In the present work, the HS-SPME volatile fractions of Corsican " *E. arborea* spring maquis" honey and *E. arborea* flowers were investigated using GC–FID and GC–MS analysis. The aim of this work was to establish for the first time: (i) the volatile composition of Corsican "*E. arborea* spring maquis" honeys with botanical and geographical origins certified by detailed analysis of pollen spectra; (ii) the chemical relationship between the volatile compounds of *E. arborea* flowers and the corresponding honeys; and (iii) the correlation between volatile components and the melissopalynological and physicochemical characteristics of the Corsican "*E. arborea* spring maquis" honeys.

2. Materials and methods

2.1. Honey samples

The honey samples analysed came from a honey reference bank in which they were packaged in a sealed pot and stored below 14 °C after gathering. As reported by Gonnet and Vache (1985), this is the optimal condition for the conservation of honey to avoid degradation, especially fermentation, of honey samples. Before analysis, honey samples were examined by sensory analysis to ensure a good conservation mode of honeys. All honey samples investigated in our study were crystallised and remained as homogeneous samples. They possessed the olfactory and gustatory characteristics of " *E. arborea* spring maquis" honeys.

Forty-five "*E. arborea* spring maquis" honey samples commercialised under the AOC and PDO appellations were selected. These honeys were collected in May to June from 26 Corsican producers. These apiaries are representative of the *E. arborea* regional distribution and they are located from littoral to 860 m, but principally above 300 m. In addition, honey samples were provided from five different years of harvest (2003: **1–11**; 2005: **12–28**; 2006: **29–** **34**; 2007: **35–43** and 2010: **44–45**) to take account of the impact of bioclimatic annual variations on production.

2.2. E. arborea flowers samples

Eleven flower specimens of *E. arborea* were collected in April and May 2009–2011 from 11 localities of Corsica. The flowers were gathered in full bloom during the secretion period, and the foraging nectar by honeybees was chosen as the indicator of nectar. These fresh flowers were analysed within 48 h.

2.3. Sample analysis

2.3.1. Melissopalynological analysis

Analysis of pollen and solid constituents in honey included: (i) pollen extraction and microscopic preparation and (ii) qualitative and quantitative analysis using a microscopic method. Analyses were performed using the method described by Yang et al. (in press). The pollen identification was carried out by comparison with a reference pollen-slides library produced in our laboratory and with the aid of the palynological expertise practice developed for the characterisation and the AOC and PDO control of Corsican honeys (Battesti, 1990; Battesti & Goeury, 1992). The total pollen spectrum (qualitative analysis) of each honey sample has been established and expressed in terms of relative frequency (RF) of each identified taxon. The pollen density (quantitative analysis) exemplified by the absolute number of pollen grain in 10 g of honey sample and expressed as PG/10 g.

2.3.2. Physicochemical analyses

To complete the botanical origin characterisation of Corsican "*E. arborea* spring maquis" honey, the colouration and electrical conductivity were assessed. The colour of the honey samples was measured using a Lovibond Comparator apparatus at 20 °C following the method of Aubert and Gonnet (1983) and expressed as mm Pfund. Electrical conductivity was measured with a conductivity meter micro CM2210 (CRISON, Spain) at 20 °C using the method described by Bogdanov (1997) and expressed as mS/cm.

2.3.3. HS-SPME conditions

The SPME fibre divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 30 µm) was used to extract the honey and flower volatiles. Optimisation of the SPME parameters was performed using one honey sample (21) and one flower sample for the analysis of these two matrices. The optimisation was based on the sum of the total peak areas measured using a gas chromatographyflame ionisation detection (GC-FID) system. For the honey samples, the sample concentration (in distilled water) was optimised after five different experiments at 0.5 g/ml, 1 g/ml, 2 g/ml, and with Na₂SO₄ addition (1 and 2 g). The weight of the *E. arborea* flowers was optimised after three different experiments at 1, 3, and 5 g. For each optimisation, the temperature was optimised in three different experiments at 30, 50, and 70 °C. The equilibration time was optimised in three different experiments at 30, 60, and 90 min. The extraction time was optimised in two different experiments at 30 and 60 min. After sampling, the SPME fibre was consecutively inserted into the GC-FID and GC-MS injection ports for desorption of volatile components (5 min), both techniques using the splitless injection mode. Before sampling, each fibre was reconditioned for 5 min in the GC injection port at 280 °C. HS-SPME and subsequent analyses were performed in triplicate.

2.3.4. HS-SPME/GC analysis

GC analyses were performed using a PerkinElmer (Waltham, MA, USA) AutoSystem XL GC apparatus equipped with a FID system and a fused-silica capillary column ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, film

Table 1

Statictical	analycic and	goographical	origin of the	tava	dotorminod	in	Corcican	"Erica	arhora	coring	manic"	honov
Statistical	diidivsis diiu	reographical	OUDDIN OF LINE	: ldXd	uetermineu	ш	COISICAII	спси	arvorea	SDUIIIZ	IIIauuis	nonev.
	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	0.01								1 0		

No. ^a	Туре ^ь	Таха	PR ^c	Relative	frequency	(RF) ^d			BC ^g	Geograp	hical ori	gin					
				Mean	Min.	Max.	SD ^e	CV ^f		Repartiti	on of ve	getation l	evels ^h				
T1	N, P	Erica arborea	100	47.7	18.9	77.9	14.36	30	21			TM	ME	SM	mo		
T2	P	Quercus sp.	100	13.4	2.5	41.1	8.20	61	21-35-55-58			TM	ME	SM	mo		
T3	Р	Castanea sativa ⁱ	93	9.8	0.0	44.6	11.46	117	59				ME	SM			
T4	N. P	Genista forms	93	4.5	0.0	38.8	6.40	141	14-29-62		li	tm	ME	SM	MO	OR	
T5	P	Cistus sp.	93	3.5	0.0	14.8	3.14	88	21-29			TM	ME	sm			
T6	NP	Salix sp	89	2.8	0.0	14.5	3.09	111	51-52	RI							
T7	P	Fraxinus ornus	84	2.7	0.0	25.9	4 51	167	58			tm	ME	SM	mo		
T8	N P	Lavandula stoechas	73	13	0.0	117	2.04	158	21			TM	MF	5			
ТО	N P	Prunus sp	71	1.3	0.0	10.5	2.01	151	54_99			1.01	ME	SM			
T10	N P	Ruhus sp.	62	0.5	0.0	3 1	0.67	125	31_35			tm	ME	SM	mo		
T11	N D	Crataegus monoguna	60	1.0	0.0	87	1.80	179	51 55			tm	ME	SM	mo		
T12	N D	Viburnum tinuc	50	0.8	0.0	10.5	1.80	222	21			TM	ME	5111	mo		
T12	D D	Phillurea sp	56	0.8	0.0	6.4	1.85	255	21			TM	ME				
T14	r N D	Pumus/Malus turno	50	0.5	0.0	0.4	0.74	124	2.5			1 IVI	ME	CM	-		
114 T15	IN, P	Fyrus/Mulus type	55	0.5	0.0	2.2	0.74	154	99			un	IVIE	SIVI	IIIO		
115 T1C	N, P	Euculyptus sp.	53	0.6	0.0	3.2	0.90	100	99			4	IVIE	CM	MO	OB	
110	N, P	Anthyliis hermanniae	51	0.5	0.0	3.3	0.78	144	28			um	IVIE	SIVI	WO	UK	
117	N, P	Irijolum sp.	51	0.4	0.0	2.6	0.59	145	21-31-51		LI		IVIE	SIVI	mo		
118	N, P	llex aquifolium	49	0.4	0.0	4.1	0.81	185	65	ri				SM	MO		
119	N, P	Brassicaceae	47	0.5	0.0	7.9	1.22	267	nd	nd							
120	Р	Pistacia lentiscus	44	0.4	0.0	2.7	0.71	172	29		Li	TM	ME				
T21	N, P	Echium sp.	36	0.5	0.0	3.8	1.02	202	31			TM	ME	SM			
T22	N, P	Lotus sp.	33	0.2	0.0	2.3	0.45	222	21-51		Li	TM	ME	SM	MO		
T23	N, P	Allium.sp	33	0.2	0.0	2.2	0.48	199	21-25			TM	ME	sm			
T24	Р	Olea sp.	33	0.2	0.0	1.3	0.32	182	21		li	TM	ME				
T25	N, P	Asteraceae (fenestrated type)	33	0.1	0.0	0.8	0.17	175	21-94			TM	ME	SM	mo		
T26	Р	Populus sp.	31	0.2	0.0	1.5	0.40	196	52-82	RI							
T27	Р	Scrophulariaceae	29	0.1	0.0	1.1	0.28	205	nd	nd							
T28	N, P	Asteraceae (echinulated type)	29	0.1	0.0	0.5	0.13	180	21-94			TM	ME	SM	mo		
T29	N, P	Citrus sp.	27	0.2	0.0	3.0	0.58	241	99				ME				
T30	N, P	Jasione montana	24	0.2	0.0	1.3	0.32	204	54		li	tm	ME	SM	MO		
T31	Р	Actinidia deliciosa	22	0.5	0.0	6.5	1.22	268	99				ME				
T32	Р	Buxus sempervirens	22	0.2	0.0	3.3	0.58	284	65	RI1-2			me	SM	mo		
T33	N, P	Helleborus lividus subsp. corsicus	22	0.1	0.0	1.4	0.26	237	14				me	SM	MO	or	sa
T34	N, P	Apiaceae	22	0.1	0.0	1.1	0.28	228	nd	nd							
T35	N, P	Rosaceae (others)	22	0.1	0.0	1.0	0.28	209	nd	nd							
T36	N, P	Acer sp.	20	0.2	0.0	3.4	0.55	312	31				ME	SM			
T37	N. P	Hedera helix	20	0.1	0.0	2.1	0.33	331	65			tm	ME	SM	mo		
T38	N. P	Fabaceae (others)	20	0.1	0.0	1.0	0.18	266	nd	nd							
T39	P	Platanus sp.	20	0.1	0.0	0.8	0.16	241	99				ME				
T40	N. P	Rosa sp.	18	0.1	0.0	2.2	0.36	330	31-51	RI1			ME	SM	mo		
T41	P	Alnus sp	18	0.0	0.0	0.4	0.12	240	51	RI			me	SM	mo		
T42	P	Myrtus communis	16	03	0.0	4.6	0.89	344	21		li	TM	MF	5			
T43	Р	Plantago sp	16	0.1	0.0	0.9	0.17	293	nd	nd							
T44	P	Poaceae	16	0.0	0.0	0.6	0.13	233	nd	nd							
T45	N P	Muscari sp	16	0.0	0.0	0.5	0.13	252	21_24	iiu		тм	MF	SM			
T46	N P	Acacia dealbata	16	0.1	0.0	0.5	0.15	232	99		li	1 1 1 1	me	5141			
T40	N D	Rohinia pseudoacacia	16	0.1	0.0	0.5	0.15	299	01		11		ME	cm	mo		
T/Q	N D	Calactites sp	10	0.0	0.0	1.2	0.00	250	21			тм	ME	SM	110		
T/0	D	Conductors sp.	11	0.1	0.0	1.2	0.20	222	∠ı 53	ri1 0		1 111	mo	JIVI			
149 T50	г	Cuprossacaa	11	0.1	0.0	1.1	0.25	205	bd	nd			me				
150	r	Cupressuceue	11	0.0	0.0	0.5	0.00	290	nu	nu							

1-Endemic

14 Mediterraneo-montane origin

2-Steno-Mediterranean

21 Wider stenomedit., 24 Southerner stenomedit., 25 Western stenomedit., 28 North west stenomedit., 29 Western macaronesian stenomedit 3-Eury-Mediterranean 31 Wider eurymedit., 35 Western eurymedit. 5-Eurasian 51 Wider eurasian, 52 Eurasian, 53 South European-South Siberian, 54 European-caucasian, 55 European, 58 South east european, 59 Southern european 6-Atlantic 62 Subatlantic, 65 Atlantic mediterranean 82 Euro-Siberian; 91 Pantropical; 94 sub-Cosmopolitan; 99 Cultivated plants nd: not defined RI or ri 1-3: Riparian forest of meso-Mediterranean, supra-Mediterranean and moutain, respectively Li ou li: litorral (roche, salt land or dune) ME or me: meso-Mediterranean SM or sm: supra-Mediterranean MO or mo: Moutain OR or or: oro-Mediterranean SA or sa: subalpine

lower case: rare or at least less common than in those shown in capital letter

Forty three other determined taxa (PR < 10 %): Clematis sp., Asphodelus ramosus, Cercis siliquastrum, Boraginaceae, Vicia sp., Veronica sp., Cynoglossum creticum, Pinus sp., Lamiaceae (others), Arbutus unedo, Laurus nobilis, Smilax aspera, Silene gallica, Stachys glutinosa, Oxalis sp., Caryophyllaceae, Anemone hortensis, Syringa vulgaris, Carex sp., Rosmarinus sp., Papaver rhoeas, Rumex sp., Thymus herba-barona, Odontites sp., Liliaceae (others), Epilobium sp., Artemisia sp., Mercurialis annua, Reseda sp., Apiaceae Ferula/Foeniculum type, Cytinus hypocistis, Erodium sp., Daphne gnidium, Ranunculaceae (others), Betula pendula, Vitis vinifera, Ostrya carpinifolia, Teucrium sp., Convolvulus sp., Knautia integrifolia, Chamaerops humilis, Mimosaceae (others), Carpobrotus sp.

- ^a Order of taxa were classified by decreasing presence ratio (PR).
- ^b Type of taxa: P, polleniferous taxa; N, nectariferous taxa.
- ^c PR: presence ratio, number of honey samples presented/45 samples, expressed as %.
- ^d Mean, Min, Max values expressed as relative frequency RF (number of specify pollen counted/total pollen counted).
- ^e SD: standard deviation.
- ^f CV: coefficient variation.
- ^g Biogeographical Code, according to Jeanmonod and Gamisans (2007).
- ^h Repartition of vegetation levels.

ⁱ Castanea sativa can be considered as an only polleniferous taxa according to its relative frequency (RF < 45%) and taking into account its overrepresented pollen type (Persano Oddo & Piro, 2004).

thickness 1 μ m) coated with Rtx-1 (PDMS). The oven temperature was programmed from 60 to 230 °C at 2 °C/min and then held isothermally at 230 °C for 35 min. The injector and detector temperatures were maintained at 280 °C. The samples were injected with an SPME inlet liner (0.75 mm i.d.; Supelco) in the split mode (1:50), using helium as the carrier gas (1 ml/min). The retention indices of the compounds were determined relative to the retention times of a series of *n*-alkanes (C₅-C₃₀) with linear interpolation. The relative concentrations of components were calculated from the GC peak areas without using correction factors.

2.3.5. HS-SPME/GC-MS analysis

Samples were analysed with a PerkinElmer TurboMass detector (quadrupole), coupled to a GC PerkinElmer AutoSystem XL, equipped with a fused-silica Rtx-1 capillary column. The ion source temperature was 150 °C, and the ionisation energy was 70 eV. Electronic ionisation (EI) mass spectra were acquired over the mass range of 35–350 Da (scan time 1 s). Other GC conditions were the same as described for the HS-SPME/GC analysis except for the use of a split ratio of 1:80.

2.3.6. Component identification

Identification of the components was based on: (i) the comparison of their GC retention indices (RI) on a nonpolar column, determined relative to the retention time of a series of *n*-alkanes with linear interpolation to the retention times of authentic compounds or data in the literature (Konig, Hochmuth, & Joulain, 2001; National Institute of Standards and Technology (NIST), 2008); (ii) computer matching with commercial mass spectra libraries (Konig et al., 2001; NIST, 2008); and (iii) comparison of spectra with those of the laboratory's library.

2.3.7. Data statistical analysis

The melissopalynological data were analysed using the methodology reported previously and described by Battesti and Goeury (1992). The statistical analysis was performed by using R software (R Foundation – Institute for Statistics and Mathematics, Austria) and the data were analysed by cluster analysis (CA) and principal component analysis (PCA). The chemical variables (volatile components) were selected by the same statistical software. The CA produced a dendrogram (tree) using Ward's method of hierarchical clustering, which is based on the Euclidean distance between pairs of honey samples.

3. Results and discussion

3.1. Melissopalynological analysis

The analysis of 45 Corsican "*E. arborea* spring maquis" honeys allowed the determination of 93 taxa, including 63 nectariferous taxa and 30 only-polleniferous taxa. To define the most representative taxa of the regional directory, the presence ratio (PR) and the RF distribution (mean, minimum, maximum, standard deviation and coefficient variation [CV]) of each taxon are reported in Table 1. These taxa were classified by decreasing PR. *E. arborea* **T1** appeared as the most characteristic taxon according to all of these parameters. Furthermore, 17 very frequent taxa (**T1–T17**, PR > 50%) were the most regionally representative taxa. Among them, nine taxa (**T1–T9**) can be distinguished by their RF_{Max} and RF_{Mean} values.

The biogeographical origin (biogeographical code: BC) of 50 identified taxa (PR > 10%) and their local distribution in vegetation level according to Jeanmonod and Gamisans (2007) were used order to qualify the specificity and the originality of the regional pollen directory (Table 1). Analysis of the biogeographical distribution

showed that 44 taxa were mainly from natural vegetation of the Mediterranean area (23 taxa, BC 1–3) associated with Eurasian and Atlantic species (12 taxa, BC 5–6). Among them, two taxa can be especially employed as markers for the certification of Corsican origin: *Genista forms* **T4**, which contained mainly endemic species (*G. corsica, G. salzmannii* var. *salzmannii* and *G. salzmannii* var. *lobelioides*) and the endemic species *Helleborus lividus* subsp. *corsicus* **T33**. It was noted that the oriental Mediterranean taxon *A. hermanniae* **T16** could also be a geographical origin indicator because Corsica is the western limit of its geographic distribution. Finally, six taxa were exclusively cultivated species that exhibited a frequent distribution in honey samples especially some fruit trees ("*Pyrus/Malus* type" **T14**, *Citrus* sp. **T29**, *Actinidia deliciosa* **T31**)

Table 2

Melissopalynological and physico-chemical data of Corsican "Erica arborea spring maquis" honeys.

No. ^a	Melisso	Melissopalynological dat RF _{Erica} RF _N ^d RF _P ^e Po da 43.4 18.8 37.2 10			Physico	-chemical parameters ^c
	RF _{Erica}	${\rm RF_N}^{\rm d}$	$\mathrm{RF}_{\mathrm{P}}^{\mathrm{e}}$	Pollen density	Colour	Electrical conductivity
1	43.4	18.8	37.2	169	110.0	0.77
2	37.3	16.2	44.8	108	92.0	0.69
3	33.2	37.5	27.4	76	83.0	0.50
4	59.3	26.9	13.5	197	92.0	0.69
5	27.2	23.7	48.6	108	92.0	0.69
6	53.5	29.7	15.7	131	99.0	0.51
7	27.9	31.8	39.2	766	92.0	0.54
8	39.9	32.5	26.7	279	83.0	0.44
9	62.1	17.7	19.5	187	99.0	0.74
10	55.7	24.1	19.4	186	92.0	0.62
11	36.5	35.7	25.1	161	83.0	0.52
12	47.4	20.3	32.0	160	71.0	0.46
13	40.9	16.6	37.8	72	71.0	0.41
14	44.7	19.1	33.8	109	71.0	0.55
15	73.4	8.6	17.3	139	71.0	0.56
16	47.9	15.7	35.8	208	83.0	0.59
17	30.5	8.6	59.6	504	83.0	0.69
18	32.2	11.0	56.1	262	83.0	0.59
19	57.2	10.6	31.4	253	83.0	0.65
20	74.1	8.4	17.6	89	71.0	0.52
21	56.8	19.5	22.9	195	83.0	0.58
22	60.7	22.1	17.3	169	83.0	0.55
23	48.8	27.0	22.9	202	71.0	0.49
24	47.9	11.8	38.2	111	55.0	0.50
25	77.9	4.2	17.0	103	83.0	0.64
26	70.3	6.3	23.3	254	83.0	0.62
27	53.5	17.6	28.9	132	83.0	0.51
28	33.9	18.0	47.8	108	83.0	0.47
29	33.2	22.4	41.8	95	71.0	0.48
30	58.6	14.0	26.1	69	71.0	0.45
31	45.2	13.2	40.9	140	83.0	0.58
32	27.0	18.4	51.9	68	62.0	0.38
33	55.6	15.6	28.4	183	92.0	0.75
34	31.5	8.8	58.4	145	92.0	0.81
35	46.6	16.9	34.4	155	110.0	0.98
36	49.9	11.2	37.9	235	110.0	1.01
37	60.7	9.8	28.8	100	99.0	0.93
38	18.9	56.7	22.4	86	99.0	0.87
39	68.0	9.8	22.0	107	99.0	1.01
40	39.5	8.4	50.0	85	110.0	1.10
41	39.0	18.1	42.5	182	99.0	1.03
42	44.1	8.3	47.2	88	92.0	0.77
43	/2.1	13.5	13.8	136	92.0	0.65
44	47.8	24.8	26.9	140	99.0	1.03
45	373	155	46.5	505	99.0	071

^a Sample number is given in Section 2.

^b RF expressed as percentage of the pollen counted in the pollen spectrum; pollen density expressed as the absolute number of pollen grains in 10 g of honey (103 PG/ 10 g).

^c Unity of parameters: colour (mm Pfund); electrical conductivity (mS/cm).

^d total sum of other nectariferous taxa.

^e total sun of only polleniferous taxa.

Table 3	
Chemical composition of volatile fraction of Corsican "Erica arborea spring maquis"	' honeys and Erica arborea flowers.

No. ^a	Components [*]	RI (Lit) ^b	RI ^c	Honey			Flower			Identification ^e
				Mean ^d	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	
C1	(E)-2-Pentenal	725	728	1.4 ± 1.74	0,1	9,0	-	-	-	RI, MS
C2	Hexanal	777	772	-	-	-	0.9 ± 0.67	0.1	2.2	RI, MS
C3	Octane	800	794	0.3 ± 0.39	0.1	2.2	0.4 ± 0.26	0.0	0.8	RI, MS
C4	3-Furaldehyde	799	800	5.6 ± 2.19	2.4	11.0	-	-	-	RI, MS, Ref
C5	(Z)-3-Hexenol	836	834	-	-	-	1.4 ± 0.88	0.3	2.6	RI, MS
C6	Styrene	873	872	-	-	-	0.1 ± 0.09	0.0	0.1	RI, MS
C7	2-Acetylfuran	878	875	0.5 ± 0.2	0.2	1.0	-	-	-	RI, MS, Ref
C8	Heptanal	882	879	-	-	-	1.3 ± 0.87	0.2	3.2	RI, MS
C9	Nonane	900	894	-	-	-	0.2 ± 0.21	0.1	0.8	RI, MS
C10	Benzaldehyde	929	927	8.4 ± 3.54	3.1	20.2	0.8 ± 0.64	0.1	2.4	RI, MS
C11	Oct-1-en-3-ol	962	959	0.4 ± 0.21	0.1	1.1	42.7 ± 10.25	20.6	53.5	KI, MS
C12 C12	Octanal	981	977	0.5 ± 0.35	0.1	1.8	-	- 0.1	- 10	KI, MS
C13	(Z)-3-Hexellyl acetate	1002	1000	- 20±105	-	-	0.7 ± 0.36	0.1	1.2	KI, IVIS DI MC
C14 C15	n Cumono	1012	1008	2.0 ± 1.00	0.5	9.0 1.0	-	-	-	RI, MIS
C16	(FF)-2 4-Nonadiene	1013	1017	0.4 ± 0.55 0.3 + 0.1	0.1	0.6				RI MS Rof
C17	(Z) - β -Ocimene	1029	1017	-	-	-	22+106	10	47	RI MS
C18	(E) - β -Ocimene	1025	1024	_	_	_	2.2 ± 1.00 24.7 ± 10.34	10.0	46.0	RI MS
C19	Acetophenone	1036	1036	02 ± 015	01	09	-	-	-	RI MS
C20	trans-Furanoid-linaloxide	1058	1055	0.2 ± 0.12 0.7 + 0.37	0.1	1.8	-	_	_	RI MS
C21	Methyl Benzoate	1062	1059	0.2 ± 0.22	0.1	1.3	1.1 ± 0.97	0.2	2.6	RI, MS, Ref
C22	cis-Furanoid-linaloxide	1072	1071	0.6 ± 0.29	0.2	1.7	_	_	_	RI, MS
C23	<i>p</i> -Cymenene	1075	1075	0.7 ± 0.71	0.1	3.9	-	-	-	RI, MS
C24	Nonanal	1076	1080	1.7 ± 1.56	0.2	9.4	1.5 ± 0.91	0.1	2.8	RI, MS
C25	Linalool	1086	1084	1.8 ± 1.4	0.4	7.1	0.4 ± 0.34	0.1	1.2	RI, MS
C26	Hotrienol	1085	1089	2.6 ± 4.22	0.1	24.2	-	-	-	RI, MS, Ref
C27	Isophorone	1100	1104	0.9 ± 0.51	0.3	2.8	-	-	-	RI, MS
C28	4-Oxoisophorone	1111	1114	0.8 ± 0.97	0.1	5.6	-	-	-	RI, MS
C29	(2S, 2'S, 5'S)-Lilac aldehyde	1124	1123	1.9 ± 2.04	0.4	11.8	-	-	-	RI, MS, Ref
C30	Citronellal	1129	1125	0.6 ± 0.34	0.1	1.9	-	-	-	RI, MS
C31	(2R, 2'S, 5'S)-Lilac aldehyde	1133	1138	0.8 ± 0.93	0.1	5.3	-	-	-	RI, MS, Ref
C32	Ethyl Benzoate	1143	1144	0.2 ± 0.13	0.1	0.6	0.3 ± 0.40	0.1	1.5	RI, MS
C33	(2R, 2'R, 5'S)-Lilac aldehyde	1146	1147	0.3 ± 0.18	0.1	0.9	-	-	-	RI, MS, Ref
C34	Decanal	1180	1182	0.9 ± 0.53	0.1	3.2	0.4 ± 0.11	0.0	0.6	RI, MS
C35	p-Menth-1-en-9-al (isomer 1)	1188	1189	0.5 ± 0.45	0.1	1.9	-	-	-	RI, MS, Ref
C36	p-Menth-I-en-9-al (Isomer 2)	1190	1191	0.4 ± 0.46	0.1	2.2	-	-	-	RI, MS, Ref
C37	<i>p</i> -Anisaidenyde	1218	1213	11.7 ± 4.08	0.7	21.3	-	-	-	KI, MS
C38	(E)-Clinianaldenyde	1234	1251	0.6 ± 0.46	0.1	1.9 E 0	-	-	-	KI, IVIS DI MS
C39	2,3,5-IIIIIethylphenol	1242	1251	0.8 ± 0.99	0.1	5.U 20.4	-	-	-	KI, IVIS DI MS Dof
C40	4- <i>II</i> -PTOPyIdIIIS01 3.4.5-Trimethylphenol	1234	1257	14.7 ± 3.52 26 ± 3.87	5.0 0.1	29.4	_	_	_	RI, IVIS, REI
C42	Methyl_n_methoxybenzoate	1338	1230	2.0 ± 5.87	-		03+027	0.0	0.8	RI MS Ref
C43	(F) - β -Damascenone	1350	1352	11 + 0.84	03	48	-	-	-	RI MS
C44	4-Methoxypropiphenone	1415	1417	28+14	0.2	5.6	-	_	_	RI MS Ref
C45	(E) - β -Carvophyllene	1421	1420	_	_	-	1.1 ± 2.10	0.1	6.1	RI, MS
C46	$(E,E)-\alpha$ -Farnesene	1506	1494	_	_	_	3.9 ± 3.96	0.6	12.0	RI, MS
	Total identification (%)			70.2 ± 5.76	60.7	81.6	83.9 ± 5.72	76.0	93.8	, -
	Hydrocarbons			1.6 ± 0.96	0.5	5.9	32.4 ± 11.95	17.7	49.1	
	Oxygenated compounds			68.6 ± 5.85	59.7	80.1	51.6 ± 11.95	37.7	63.2	
	Phenolic compounds			45.9 ± 7.93	25.2	61.7	2.4 ± 1.64	0.7	6.2	
	Furan compounds			10.3 ± 4.17	4.3	22.7	-	-	-	
	Linear compounds			8.5 ± 5.83	2.6	37.1	80.5 ± 6.00	72.4	89.4	
	Terpenic compounds			8.9 ± 4.6	3.7	24.5	-	-	-	
	Ketones			5.9 ± 1.29	3.3	9.3	-	-	-	
	Aldehydes			37.8 ± 6	21.1	51.5	4.0 ± 1.61	1.0	5.9	
	Esters			0.5 ± 0.27	0.2	1.5	0.7 ± 0.36	0.1	1.2	
	Alcohols			22.8 ± 7.31	11.6	48.4	44.5 ± 10.78	21.9	56.8	
	Oxides			1.7 ± 0.7	0.5	4.0	-	-	-	

^a Order of elution is given on apolar coloumn (Rtx-1).

^b Retention indice of literature on the apolar column reported from references (Konig et al., 2001; NIST, 2008).

^c Retention indice on the Rtx-1 apolar column.

^d Means ± SD, Min and Max values expressed as percentages from the 45 honey samples and 11 *E. arborea* flowers evaluated. SD were calculated after three experiments. ^e RI, Retention indice; MS, mass spectra in electronic impact mode; Ref., compounds identified from commercial data libraries: Konig et al., 2001 (21, 26, 29, 31, 33, 35, 36, 40, 42, 44) and NIST, 2008 (4, 7, 16).

* Among these identified compounds, 7, 10, 14, 19, 27, 37, 40 were reported in Guyot et al. (1999) as the composition of *Erica arborea* honey; 1, 4, 11, 15, 16, 21, 23, 30, 34–36, 39, 44 were never reported as volatile compounds of heather honey.

and *Eucalyptus* sp. **T15**, which are principally located in the east coastal area of Corsica.

The complexity and the variability of species associations of each honey were directly linked to the altitudinal extension of *E*.

arborea and the apiaries location from littoral to 1000 m. *E. arborea* was consistently associated with ubiquitous and high recovery density taxa (**T3, T5, T7** and **T8**). Other taxa (**T12, T13, T20, T24** and **T42**) with strict thermal requirements marked the thermo-

and meso-Mediterranean levels. In contrast, taxa **T11**, **T16**, **T18** and **T33** were indicators of higher levels.

The authentication of botanical origin takes into account the total pollen richness of each sample and the entire pollen spectrum: the RF_{Erica} with the total amount of other nectariferous taxa (RF_N) and the total amount of only-polleniferous taxa (RF_P). *E. arborea* was determined as the only nectariferous dominant taxa in the 45 honey samples. Twenty-five honey samples possessed an RF_{Eric} $_{ca}$ > 45% and 20 samples had an RF_{Erica} between 16% and 45% with only four samples (**5**, **7**, **32** and **38**) displaying an RF_{Erica} < 30% (Table 2). These results are in accordance with the normal type of appearance of *E. arborea* pollen in heather honeys (Louveaux, Maurizio, & Vorwohl, 1978; Von Der Ohe et al., 2004).

The other nectariferous contributions varied from 4.2% to 56.7% in the 45 pollen spectra. Only five samples (**3**, **7**, **8**, **11** and **38**) could be distinguished by their higher value of RF_N (>30%). The Corsican *"E. arborea* spring maquis" honey exhibited a high average of the RF_P (32.8 ± 12.7%) which varied from 13.5% to 59.6%. Nine honey samples (**5**, **17**, **18**, **28**, **32**, **34**, **40**, **42** and **45**) had an RF_P > 45%. This high value of RF_P might mask the quantitative contributions of nectariferous taxa. Quantitative analysis showed that the pollen density of *"E. arborea* spring maquis" honeys was almost constant. The average pollen density was 177×10^3 PG/10 g and 33 honey samples possessed a pollen density between 100 and 300×10^3 PG/10 g. However, some significant deviations distinguished nine samples (**3**, **13**, **20**, **29**, **30**, **32**, **38**, **40** and **42**) with lower pollen density (<100 × 10³ PG/10 g) and three honey samples (**7**, **17** and **45**) with a higher pollen density (> 500 × 10³ PG/10 g).

3.2. Physicochemical characteristics

Corsican "*E. arborea* spring maquis" honeys exhibited amber to dark amber colours. The mean colouration value was $86.8 \pm 1.3 \text{ mm}$ Pfund with great variation between 55.0 and 110.0 mm Pfund (Table 2). Twenty-two honey samples had amber colour (70–90 mm Pfund) and 21 samples showed dark amber colour (90–120 mm Pfund). Only two samples (**24** and **32**) had lighter colour (<70 mm Pfund). The average electrical conductivity value was $0.66 \pm 0.19 \text{ mS/cm}$ (range: 0.38– 1.10 mS/cm). Thirty-five honey samples had a medium electrical conductivity that ranged from 0.4 to 0.8 mS/cm, while nine honey samples (**34–41** and **44**) showed high values of electrical conductivity (>0.8 mS/cm) and one sample (**32**) possessed a low value of electrical conductivity (0.38 mS/cm). These results are in accordance with the melissopalynological spring maquis honey database of the AOC and PDO (Battesti, 1990; Battesti et al., 1997).

3.3. Volatile composition analysis

3.3.1. Optimisation of HS-SPME parameters and component identification

The optimisation of the HS-SPME sampling parameters for E. arborea flowers and honeys was based on the sum of the total peak areas. The maximum sum of the total peak areas was obtained from 3 g of E. arborea flowers and an aqueous honey solution (4 g of honey sample with 4 ml of water and 2 g of Na₂SO₄) at a temperature of 70 °C, an equilibrium time of 90 min, and an extraction time of 30 min. The CVs were 7-10% for the E. arborea flowers and 10-12% for the honeys, indicating that the HS-SPME method produced reliable results. Similarly, the CV of the major compounds was always <15%. GC and GC/MS analysis of the headspaces of E. arborea flowers and honey samples allowed the identification of 19 components (amounting to 76.0-93.8% of the total volatile composition) and 35 components (60.7-81.6%), respectively (Table 3). Among them, 33 components were identified by comparison of their EI-MS and retention indices with those in our laboratory library, and 13 components were reported by comparison of the EI-MS and nonpolar retention indices with commercial or literature libraries (Konig et al., 2001; NIST, 2008). The volatile fractions obtained from the flowers and honey samples showed important qualitative and quantitative differences (Fig. 1, supplementary material).

3.3.2. Volatile components of E. arborea "spring maquis" honeys

The volatile fractions of "*E. arborea* spring maquis" honeys were dominated by phenolic compounds (25.2–61.7%) followed by furan compounds and linear compounds (4.3–22.7% and 2.6–37.1%, respectively). The main components were 4-propylanisol **C40** (3.0–29.4%), *p*-anisaldehyde **C37** (0.7–21.3%), benzaldehyde **C10** (3.1–20.2%) and 3-furaldehyde **C4** (2.4–11.0%). To our knowledge, among the 35 identified compounds, 27 compounds are reported for the first time in the volatile fraction of *E. arborea* honeys.

To our knowledge, only two works have dealt with the HS-SPME volatile fractions of Corsican honeys; however, they did not specify the botanical origins of the samples (Cajka et al., 2009; Stanimirova et al., 2010). Corsican "spring maquis" honeys, without specification of predominance of *E. arborea*, were also characterised by ¹H NMR spectroscopy, and a biomarker B (not identified) was considered as a marker of Corsican "spring maquis" honey for its high concentration in this product and its absence in non-Corsican honey (Donarski et al., 2010).

Concerning the *E. arborea* honey of other origins, only Guyot et al. (1999) reported the volatile fraction of *E. arborea* honey obtained by simultaneous distillation/extraction. Thus, *p*-anisalde-hyde **C37** and 4-propylanisol **C40** were identified as the main compounds in the honey samples from France, Greece and Italy



Fig. 1. GC–MS chromatogram of Corsican "*Erica arborea* spring maquis" honey (a) and *Erica arobrea* flower volatile fractions (b).

Table 4	
Chemical composition of volatile fraction of Corsican "Erica arborea spring maquis	" honey

No. ^a	Chemi	cal compour	nds ^b									Total peak areas (10 ⁶) ^c
	C1	C4	C10	C24	C25	C26	C29	C37	C40	C41	C44	
1	0.8	11.0	12.7	2.1	2.3	0.2	0.5	11.0	11.8	2.2	1.0	8.82
2	0.4	9.2	10.8	1.3	3.1	0.8	1.8	11.1	13.9	1.5	1.0	9.42
3	1.6	7.6	5.6	1.0	2.4	2.1	2.5	12.4	21.0	2.5	1.8	7.06
4	0.4	5.8	6.8	0.5	1.2	0.2	2.2	12.5	27.0	1.8	1.7	7.70
5	1.6	10.2	10.2	1.9	4.8	2.5	5.3	6.1	4.5	2.1	0.4	9.21
6	0.4	5.9	7.5	0.4	1.3	0.1	0.8	12.1	29.4	1.3	3.6	6.79
7	0.0	4.1	3.8	0.2	0.4	11.4	1.0	8.9	9.5	22.1	2.6	16.24
8	1.3	7.4	6.3	1.0	1.0	11.6	1.3	7.3	11.3	14.7	0.9	10.01
9	0.3	4.9	7.1	0.6	0.8	2.2	0.9	14.1	15.5	2.6	3.0	13.42
10	0.2	2.4	3.9	0.5	0.5	2.9	2.5	16.6	14.3	8.8	5.6	22.41
11	1.1	5.0	6.4	1.8	2.1	1.0	3.1	11.6	14.6	3.0	2.0	10.45
12	0.9	4.5	6.9	1.8	1.3	0.3	7.7	9.1	11.1	0.6	1.6	8.31
13	1.4	4.8	11.8	3.4	0.9	0.4	3.5	9.7	10.6	1.0	2.0	7.52
14	2.7	5.8	3.1	1.6	4.8	0.2	3.4	7.6	14.2	2.8	2.2	11.21
15	0.7	4.6	8.0	1.4	0.7	0.2	0.9	15.8	16.1	0.8	4.4	12.53
16	0.5	4.7	6.6	0.8	1.2	0.6	0.5	14.7	20.0	0.8	4.7	12.55
17	0.3	4.6	8.8	0.7	0.9	1.6	0.9	14.1	11.1	3.3	4.0	16.09
18	1.0	7.1	9.0	1.7	1.7	1.1	0.7	12.1	10.6	1.4	2.7	11.49
19	0.3	5.9	4.5	0.7	1.1	0.2	1.4	13.9	18.4	1.4	3.5	7.89
20	0.2	3.5	4.7	1.6	1.0	0.5	0.4	14.5	19.9	0.7	3.7	14.49
21	0.3	3.5	4.3	0.5	0.9	2.6	1.1	10.3	18.9	5.4	3.0	14.22
22	0.1	2.6	5.2	0.4	0.4	0.3	0.6	18.3	18.3	0.5	5.2	21.26
23	0.3	5.0	9.7	0.4	0.6	0.2	1.0	15.5	20.1	0.8	4.1	12.19
24	1.0	7.2	4.9	2.7	7.1	0.4	2.5	9.0	9.4	0.3	2.0	8.24
25	0.3	4.6	6.5	0.8	0.9	0.4	0.5	18.9	17.1	0.2	4.6	15.64
26	1.2	7.2	6.4	0.6	1.2	0.8	0.4	14.0	20.9	0.5	3.4	5.05
27	0.6	5.1	8.0	1.1	1.3	2.8	0.5	13.8	10.3	3.4	2.0	13.03
28	4.9	10.7	12.5	1.7	2.0	1.0	2.6	8.0	15.4	0.1	0.8	1.69
29	0.6	6.5	5.6	1.5	1.8	1.6	2.3	11.5	16.8	2.8	2.4	3.05
30	0.5	5.8	4.5	3.2	1.8	1.8	0.9	9.0	21.1	2.2	3.4	12.47
31	1.4	3.3	7.3	1.9	2.4	5.0	2.0	8.2	11.5	2.5	3.4	11.54
32	2.5	3.6	6.1	1.5	1.6	2.5	11.8	4.4	15.5	2.1	2.1	9.34
33	0.4	2.5	13.0	0.6	0.8	4.7	0.9	21.3	12.7	2.3	4.2	16.60
34	0.6	6.3	9.6	1.7	2.2	1.0	1.2	11.4	15.1	1.1	2.5	8.71
35	3.7	7.8	20.2	5.0	3.7	1.2	1.6	6.9	10.2	0.4	1.3	3.36
36	2.0	6.5	13.2	1.7	3.9	0.8	1.3	13.6	18.7	0.4	3.7	3.37
37	2.3	5.2	12.8	9.4	1.8	3.5	1.4	8.6	15.2	2.2	2.0	2.53
38	9.0	7.2	12.8	1.2	3.7	24.2	1.2	0.7	3.0	3.9	0.2	2.92
39	1.2	3.5	12.9	1.6	1.6	8.3	1.1	14.1	8.4	2.6	3.8	11.86
40	6.7	10.3	14.8	2.7	3.5	4.0	1.4	3.8	7.6	0.9	0.6	1.72
41	1.7	5.2	9.0	0.5	0.9	1.3	3.1	10.9	11.9	0.4	3.1	8.17
42	0.7	3.3	7.0	2.4	2.1	3.2	1.8	12.6	12.3	2.7	4.3	10.65
43	0.6	2.6	10.1	1.1	0.7	3.8	0.5	16.0	20.4	3.7	4.7	12.68
44	1.3	5.3	8.6	2.5	0.5	0.4	0.7	15.2	9.6	0.6	5.2	4.41
45	1.9	4.8	7.5	3.9	0.8	0.2	1.5	14.1	17.7	0.5	3.4	7.53

^a Sample number of honeys (corresponding to those of Table 2).

^b Chemical compound number is given in Table 3: values expressed as relative percentage.

^c Total peak area were expressed in arbitrary units.

(Guyot et al., 1999). Moreover, *p*-anisaldehyde **C37**, *p*-anisic acid and methyl vanillate, components of shikimate-pathway derivatives, were considered as ideal markers of *E. arborea* honey because of their absence in honeys of other botanical origins (Guyot et al., 1999). However, only *p*-anisaldehyde **C37** was detected in the HS-SPME volatile fraction of analysed Corsican honey samples.

Relative to the reported heather honey volatile compositions (botanical origin not indicated), *p*-anisaldehyde **C37** and 4-propylanisol **C40** were also identified as the main compounds in Spanish heather honey (Castro-Vazquez, Diaz-Maroto, Gonzalez-Vinas, & Perez-Coello, 2009); benzaldehyde **C10**, phenylacetaldehyde **C14**, *cis*-furanoid–linaloxide **C22**, isophorone **C27**, 4-oxoisophorone **C28** and lilac aldehyde isomers (**C29**, **C31** and **C33**) have been identified in most of the heather honey samples studied (Castro-Vazquez et al., 2009; De la Fuente, Martinez-Castro, & Sanz; 2005; Radovic et al., 2001; Soria, Martinez-Castro, & Sanz, 2003; Soria, Martinez-Castro, & Sanz, 2008; Wolski, Tambor, Rybak-Chmielewska, & Kedzia, 2006).

In addition, 4-(3-oxobut-1-enylidene)-3,5,5-trimethyl-cyclohex-2-enone, decanoic acid, benzoic acid and isophorone **C27** have been suggested as markers of heather honey (Guyot et al. 1999). Among them, only isophorone **C27** was reported in low amount (0.3–2.8%) in the studied Corsican honey samples.

3.3.3. Volatile components of E. arborea flowers

The volatile fraction extracted from *E. arborea* flowers was dominated by linear compounds, which accounted for 72.4–89.4%. Octen-3-ol **C11** (20.6–53.5%), (*E*)- β -ocimene **C18** (10.0–46.0%) and (*Z*) - β -ocimene **C17** (1.0–4.7%) were identified as the main compounds. To our knowledge, the volatile composition of *E. arborea* flowers is reported here for the first time. As shown in Table 3, within the 19 identified compounds of *E. arborea* flower samples, only eight compounds were found in the honey samples. Octen-3-ol **C11**, amounting to 20.6–53.5% in the flower volatile fraction, was found in low proportion in honey (0.1–1.1%). The two other major compounds (**C17** and **C18**) of flowers were absents in honey samples. This result showed that a direct relationship between the volatile fractions of *E. arborea* flowers (dominant nectariferous resource) and corresponding Corsican "spring maquis" honeys could not be established using HS-SPME analysis.

Dendrogram of agnes(x = miel, metric = "euclidean", stand = T, method = "ward")



Fig. 2. Dendrogram of melissopalynological, physico-chemical and volatile data of Corsican "Erica arborea spring maquis" honey.

3.4. Statistical analysis

To identify a possible relationship between the melissopalynological, physicochemical and chemical volatile composition data of honey samples, CA (dendrograms) and PCA were applied to a matrix (Tables 2 and 4) with various parameters: the sum of the total peak areas measured by HS-SPME/GC–FID from the honey volatile fractions (aromatic intensity of honey); the amount of seven volatile compounds (Table 4) selected as discriminant variables by statistical analysis (benzaldehyde **C10**, nonanal **C24**, linalool **C25**, hotrienol **C26**, *p*-anisaldehyde **C37**, 4-propylanisol **C40** and 3,4,5trimethylphenol **C41**); the physicochemical parameters (electrical conductivity and colouration); the relative frequency of *E. arborea*; the RF_N and the RF_P.

The general structure of the dendrogram (Fig. 2) produced by Ward's method (CA) suggested the existence of four groups (group I: 18 samples, group II: 21 samples, group III: three samples and group IV: three samples) which reinforces the clustering observed using PCA (Fig. 2). Indeed, few differences were reported between PCA and dendrogram results: three samples (**12**, **14** and **33**) contained in group I with PCA were observed in the group II with CA and one sample (**36**) belonging to group III with PCA was present in group II using CA.

The two principal axes account for 50.97% of the entire variability of 45 honey samples, with these two PCA axes containing 30.34% and 20.63% of the variability. The distributions of the different parameters are shown in Fig. 3a, and the distribution of honey samples is presented in Fig. 3b. Dimension 1 (30.34%) correlated negatively with the total peak areas, *p*-anisaldehyde **C37**, 4-propylanisol **C40** and the RF_{Erica}; and positively with the other parameters. Dimension 2 (20.63%) correlated negatively with the total peak areas, hotrienol **C26**, 3,4,5-trimethylphenol **C41** and RF_N.

The plot established using the first two axes (Fig. 3b) showed the occurrence of two main groups (groups I and II) that included 38 typical honey samples (84% of honey samples) and seven samples (16%) that could be considered as atypical (groups III and IV). Group I included 21 samples (**3**, **4**, **6**, **9–12**, **14–16**, **19–23**, **25–27**, **30**, **33** and **43**) and was characterised by the higher average of RF_{Erica} (57.1%), total peak area (1.23×10^7), *p*-anisaldehyde **C37** (13.9%) and 4-propylanisol **C40** (18.1%) (versus 39.2%, 8.81 × 10⁶, 10.8% and 12.1% for group II, respectively).

Group II (17 samples 1, 2, 5, 13, 17, 18, 24, 28, 29, 31, 32, 34, 39, 41, 42, 44 and 45) showed a higher RF_P average (44.0% versus 23.3% for group (I). Its electrical conductivity- and colouration-average (0.68 mS/cm and 86.2 mm Pfund, respectively), were quite similar to group I values (0.58 mS/cm and 83.0 mm Pfund, respectively). Concerning the distribution of honeys according to the year of production, most of the samples of 2003 (1–11) and 2005 (12–28) were concentrated in groups I and II.

The four samples (**35–37** and **40**) of group III were characterised by a high value of colouration (>99.0 mm Pfund), electrical conductivity (>0.9 mS/cm) and aldehydes (>40%), especially benzaldehyde **C10** (12.8–20.2%), than the other samples. High values of colouration associated with electrical conductivity values were characteristic of honeys with honeydew contribution (Battesti, 1990). It should be mentioned that among the honey samples of 2007 (**35–43**), several samples (**35–S37**, **40**) possessed a high value of electrical conductivity (most of them were higher than 0.9 mS/ cm) and colouration (>90 mm Pfund).

The three samples (**7**, **8** and **38**) of group IV displayed the highest values of RF_N (31.8–56.7%) and high percentages of alcohols (>35%), especially hotrienol **C26** (11.4–24.2%) and 3,4,5-trimethylphenol **C41** (3.9–22.1%).

Finally, statistical analysis showed clearly that the amount of *E. arborea* pollens is correlated positively with the total peak areas and the amounts of *p*-anisaldehyde **C37** and 4-propylanisol **C40**. Thus, these latter two compounds could be employed as marker components of predominance of *E. arborea* in Corsican "spring maquis" honeys. The honeys dominated by *E. arborea* were generally characterised by higher total peak areas, medium colouration and electrical conductivity.

4. Conclusion

Corsican "*E. arborea* spring maquis" honey was characterised by pollen grains of *E. arborea* that belongs to the "normal" type. It was principally accompanied by *Quercus* sp., *Castanea sativa*, *Genista* forms and *Fraxinus ornus* with some variable contributions of other nectariferous species such as *Salix* sp., *L. stoechas*, *Prunus* sp., *C.* monogyna and *V. tinus*. The Corsican origin was certified by the occurrence of specific pollens provided from endemic taxa, the diversity of biogeographically specific species associations, and





(a) PCA distribution of variable



Individuals factor map (PCA)

(**b**) PCA Distribution of samples

Fig. 3. PCA of melissopalynological, physico-chemical and volatile data of Corsican "Erica arborea spring maquis" honey.

the richness of spontaneous polleniferous and nectariferous resources.

The main compounds of the volatile fraction extracted from Corsican *E. arborea* flowers were octen-3-ol, (E)- β -ocimene and (Z)- β -ocimene, whereas 4-propylanisol, *p*-anisaldehyde, benzaldehyde and 3-furaldehyde were identified as the main volatile components of Corsican "*E. arborea* spring maquis" honey samples. There is not a direct relationship between *E. arborea* flower and honey volatile compositions. The chemical variability of analysed honeys was probably due to the presence of the other nectariferous species and/or polleniferous species that were influenced by bioclimatic factors and the geographical locality of the apiaries. Chemical transformations occurring during honeybee activities and during honey conservation in hives would be the subject of a further study.

For the first time, correlations have been demonstrated between the melissopalynological, physicochemical, and chemical data of Corsican "*E. arborea* spring maquis" honeys. Statistical analysis highlighted a positive correlation between the total peak areas of spring maquis honeys, the FR of *E. arborea* pollens and the content of *p*-anisaldehyde and 4-propylanisol.

Acknowledgements

The authors are indebted to the Délégation Régionale à la Recherche et à la Technologie de Corse (DRRT), the Collectivité Territoriale de Corse (CTC) and European Community for partial financial support.

References

Aubert, S., & Gonnet, M. (1983). Mesure de la couleur des miels. *Apidologie, 14*, 105-118.

Battesti, M. J. (1990). Contribution à la melissopalynologie méditerranéenne: Les miels Corses. PhD Thesis, University of Marseille St. Jérôme (Aix-Marseille III), France.

- Battesti, M. J., Gamisans, J., & Piana, L. (1997). Définition du périmètre de production Rapport des experts en vue de la mise à l'enquête. Demande de reconnaissance en A.O.C. «Miel de Corse-Mele di Corsica».
- Battesti, M. J., & Goeury, C. (1992). Efficacité de l'analyse mélitopalynologique quantitative pour la certification des origines géographique et botanique des miels: Le modèle des miels corses. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 75(1– 2), 77–102.
- Bogdanov, S. (1997). Charakterisierung von Schweizer Sortenhonigen. Agrarforschung, 4, 427–430.
- Bogdanov, S., Ruoff, K., & Persano Oddo, L. (2004). Physico-chemical methods for the characterization of unifloral honeys: A review. Apidologie, 35, 4–17.
- Castro-Vazquez, L., Diaz-Maroto, M. C., Gonzalez-Vinas, M. A., & Perez-Coello, M. S. (2009). Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme, and heather honeys based on volatile composition and sensory descriptive analysis. *Food Chemistry*, 112, 1022–1030.
- Cajka, T., Haislova, J., Pudil, F., & Riddellova, K. (2009). Traceability of honey origin based on volatiles pattern processing by artificial neural networks. *Journal of Chromatography A*, 1216, 1458–1462.
- De la Fuente, E., Martinez-Castro, I., & Sanz, J. (2005). Characterization of Spanish unifloral honeys by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 28, 1093–1100.
- Donarski, J. A., Jones, S. A., & Charlton, A. J. (2008). Application of cryoprobe ¹H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy and multivariate analysis for the verification of Corsican honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5451-5456.
- Donarski, J. A., Jones, S. A., Harrison, M., Driffield, M., & Charlton, A. J. (2010). Identification of botanical biomarkers found in Corsican honey. *Food Chemistry*, 118, 987–994.
- Gonnet, M., & Vache, G. (1985). Le goût du miel. Paris: U.N.A.F.
- Guyot, C., Scheirman, V., & Collin, S. (1999). Floral origin markers of heather honeys: Calluna vulgaris and Erica arborea. Food Chemistry, 64, 3-11.
- Hennessy, S., Downey, G., & O'Donnell, C. P. (2010). Attempted confirmation of the provenance of corsican PDO honey using FT-IR spectroscopy and multivariate data analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 9401–9406
- Jeanmonod, D., & Gamisans, J. (2007). Flora Corsica. Aix-en-Provence: Edisud.
- Konig, W. A., Hochmuth, D. H., & Joulain, D. (2001). Terpenoids and related constituents of essential oils. Hamburg: Library of Mass Finder 2.1, Institute of Organic Chemistry.

- Louveaux, J., Maurizio, A., & Vorwohl, G. (1978). Methods of melissopalynology. International commission for bee botany of I.U.B.S. Bee World, 59, 139–157.
- Maurizio, A., & Louveaux, J. (1965). Pollens de plantes mellifères d'Europe. Paris: Union des Groupements Apicoles Français.
- NIST (National Institute of Standards and Technology), (2008). Spectral Database for Organic Compounds. NIST WebBook: http://webbook.nist.gov/chemistry.
- Persano Oddo, L., Piazza, M. G., Sabatini, A. G., & Accorti, M. (1995). Characterization of unifloral honeys. *Apidologie*, 26, 453–465.
- Persano Oddo, L., & Piro, R. (2004). Main European unifloral honeys: descriptive sheets. Apidologie, 35, 38–81.
- Radovic, B. S., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., & Anklam, E. (2001). Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chemistry*, 72, 511–520.
- Ricciardelli d'Albore, G., & Persano Oddo, L. (1978). Flora Apistica Italiana. Roma: Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria.
- Stanimirova, I., Üstün, B., Cajka, T., Riddelova, K., Hajslova, J., Buydens, L. M. C., et al. (2010). Tracing the geographical origin of honeys based on volatile compounds profiles assessment using pattern recognition techniques. *Food Chemistry*, 118, 171–176.
- Soria, A. C., Martinez-Castro, I., & Sanz, J. (2003). Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 26, 793–801.
- Soria, A. C., Martinez-Castro, I., & Sanz, J. (2008). Some aspects of dynamic headspace analysis of volatile components in honey. *Food Research International*, 41, 838–848.
- Von Der Ohe, W., Persano Oddo, L., Piana, M. L., Morlot, M., & Martin, P. (2004). Harmonized methods of melissopalynology. *Apidologie*, 35, 18–23.
- Wolski, T., Tambor, K., Rybak-Chmielewska, H., & Kedzia, B. (2006). Identification of honey volatile components by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). Journal of Apicultural Science, 50, 115–125.
- Woodcock, T., Downey, G., & O'Donnell, C. (2009). Near infrared spectral fingerprinting for confirmation of claimed PDO provenance of honey. *Food Chemistry*, 114, 742–746.
- Yang, Y., Battesti, M. J., Djabou, N., Muselli, A., Paolini, J., Tomi, P., & Costa, J. (in press). Melissopalynological origin determination and volatile composition analysis of Corsican "chestnut grove" honeys. *Food Chemistry*. doi:10.1016/ j.foodchem.2011.07.075.

<u>Miels de «maquis d'automne »</u>

Les spectres polliniques des miels de «maquis d'automne » - à dominante arbousier (A. unedo) - sont également caract éris és par la présence de pollen du lierre (Hedera helix). Afin de d'éterminer le rôle nectarif ère d'H. helix dans cette gamme vari étale, nous avons analys é un miel monofloral de lierre (prélevé directement sur le cadre dans les cellules operculées). L'analyse de la fraction volatile a permis d'identifier le phénylacétaldéhyde (25,3%), le benzyl-nitrile (15,8%), le nonanal (7,3%) et le 3-hydroxy-4-phényl-2-butanone (6,3%) comme compos és majoritaires. Ces derniers sont absents (ou présents en très faibles proportions) dans les fractions volatiles des échantillons analys és. Par conséquent, nous pouvons affirmer que le lierre a un rôle uniquement pollenif ère dans cette gamme vari étale. Ces résultats indiquent que l'analyse de la composition volatile sert utilement pour préciser le rôle nectarif ère (et/ou pollenif ère) des taxons présents dans les échantillons à origine nectarif ère de type «sous-représent é», tels que les miels d'arbousier.

Melissopalynological and volatile analysis of honeys from Corsican Arbutus unedo L. habitat

Y. Yang, M.J. Battesti, J. Costa, J. Paolini Natural Product Communications, 2014, 9 : 1523-1526



Arbutus unedo



3,4,5-Triméthylphénol



Pollen d'Arbutus unedo (Au)

NPC Natural Product Communications

Melissopalynological and Volatile Analysis of Honeys from Corsican Arbutus unedo Habitat

Yin Yang, Marie-José Battesti, Jean Costa and Julien Paolini*

Université de Corse, UMR CNRS 6134, Laboratoire Chimie des Produits Naturels, Campus Grimaldi, BP 52, 20250 Corte, France

paolini@univ-corse.fr

Received: May 15th, 2014; Accepted: July 20th, 2014

Thirty Corsican "autumn maquis" honeys were characterized by the typical combination of autumnal taxa: *Arbutus unedo, Hedera helix, Smilax aspera, Rosmarinus officinalis,* and two *Asteraceae* pollen forms. Corsican origin was characterized by the diversity of the taxa's biogeographical origins and significant presence of *Castanea sativa* and *Quercus* sp. Volatile fractions of "autumn maquis" honeys were dominated by isophorone and 3,4,5-trimethylphenol. The latter is reported in *A. unedo* honey for the first time. Otherwise, both *A. unedo* flower and "autumn maquis" honeys exhibited high contents of isophorone derivatives. *H. helix* honey exhibited phenylacetaldehyde, benzyl nitrile, 3-hydroxy-4-phenylbutan-2-one and nonanal as major compounds, which were scarcely represented in the studied "autumn maquis" honey samples.

Keywords: Arbutus unedo, Corsican "autumn maquis" honey, Melissopalynological analysis, HS-SPME volatile fraction, GC & GC-MS, Hedera helix.

The strawberry tree (Arbutus unedo L., Ericaceae family) is an evergreen shrub (height 5-15 m) that flowers from October to January according to the altitude distribution of plants (meso- and supra-Mediterranean levels) [1]. It is used mainly for the production of jams, jellies and alcoholic beverages [2-3]. It is also used by honeybees for the production of typical honeys in various Mediterranean regions of Italy (Sardinia), France (Corsica), Albania, Croatia, Spain, and Greece [4]. The principal production is found in Sardinia and Corsica, where the quantity is strongly influenced by the climatic conditions [5]. The strawberry tree honey has a light amber color, with medium-to-high olfactory and aromatic intensities described as phenolic, coffee grounds, bitter and pungent [5-6]. The taste of the honey is characterized by a very pronounced bitterness and astringency [7]. The antioxidant and antiradical activities of A. unedo honeys have been demonstrated; they are attributed to homogentisic acid [8]. Homogentisic acid, unedone, and various abscisic acid isomers (2-trans, 4-trans, and 2-cis) have been identified in Sardinian A. unedo nectar and honey [9-10]. The Corsican "autumn maquis" honey also has homogentisic acid as the dominant component [11]. Various volatile compositions of strawberry tree honeys are also reported according to the geographical origins of samples, for example, Spain, Italy (Sardinia) and Greece [12-15].

According to the European Union decree of Protected Designation of Origin (PDO) of Corsican honey [16], the Corsican "autumn maquis" honeys are dominated by *A. unedo* nectar. In this study, the volatile compositions of Corsican "autumn maquis" certified by melissopalynological analysis (geographical and botanical origins) and *A. unedo* flowers were characterized, for the first time, in order to establish a chemical relationship between the nectariferous resource and the corresponding honey.

Melissopalynological analysis of honey samples: Sixty-three taxa were identified in the thirty "autumn maquis" honeys and classified according to their flowering periods (Table 1 - supplementary material). Table 1 (supplementary material) also shows the pollen spectrum and pollen density of each sample. The characteristic taxon of the honey flow period, *Arbutus unedo* **T1**, is known as an

underrepresented pollen type because of its flower form and its large pollen size [17]. It varies from 0.7% to 40.1%, with an average of 12.5%. Seven samples (**7**, **8**, **13**, **15**, **23**, **25**, and **26**) had a relative frequency (RF) RF_{Arbutus} > 16%. Only two samples (**20** and **22**) displayed RF_{Arbutus} < 3%. This species is associated with other autumnal nectariferous and/or polleniferous taxa, namely, *Hedera helix* (**T2**), *Smilax aspera* (**T3**), *Asteraceae Dittrichia* form (**T4**) and *fenestrated* form (**T5**), *Rosmarinus officinalis* (**T6**), *Odontites* sp. (**T7**), *Asparagus* sp. (**T8**), and *Cupressaceae* (**T9**). *H. helix* (**T2**) was reported in all the samples (0.3–50.5%) and appeared as the dominant taxon in two honey samples (**2** and **3**, RF > 45%).

To clarify the role of *H. helix* in these honeys, one *H. helix* honey sample was investigated. Pollen analysis showed that it exhibited very high values of RF_{Hedera} (94.6%) and pollen density (225 × 10³ PG/10 g). This result suggests that *H. helix* displays an overrepresented pollen type and its RF in "autumn maquis" honey is not significant for the nectar contribution.

The taxa directory also shows a wide diversity of taxa that provide spring honey flows {Erica arborea (T10), Echium sp. (T11), Quercus sp. (T12), Cistus sp. (T13), Fraxinus ornus (T14)} and summer blooms {Rubus sp. (T15), Jasione montana (T16), Anthyllis hermanniae (T17), Eucalyptus sp. (T18), Myrtus communis (T19)}. An overrepresented taxon of summer blooms, Castanea sativa (T20), was also identified in all the honey samples; RF_{Castanea} varied from 6.1% to 75.7% (three samples had RF_{Castanea} > 70%). According to RF_{Castanea} reported for Corsican "chestnut grove" honeys [18], no nectar contribution of this species is supposed in "autumn maguis" honey samples. The Corsican origin of samples was characterized by the diversity of the biogeographical origin of identified taxa [19-20], and significant presence of Castanea sativa (T20) and Quercus sp. (T11). Contrary to this, Sardinian strawberry tree honeys show the combination of A. unedo, Eucalyptus sp., Echium sp., Cistus sp., and Citrus sp. [21].

The pollen density of Corsican "autumn maquis" honey varies between 20.6 and 271.3×10^3 PG/10 g. This great variation was

2014 Vol. 9 No. 10 1523 - 1526

Table 2: Volatile fraction of Corsican A. unedo flowers, "autumn maquis" honeys and H. helix honey.

No ^a	Components*	DI (I :0 ^b	DIC	A. une	do flower	5	"autumn	maquis" l	ioney	H. helix	Idontification ^e
NU	Components	KI (LII)	NI	Mean ^d	Min	Max	Mean	Min	Max	honey	Identification
C1	2,5-Dimethylfuran	715	710	0.1±0.14	-	0.4	1.2±0.9	0.1	3.5	-	RI, MS
C2	2-Methylpentan-3-one	726	738	0.9±0.94	-	3.6	-	-	-	-	RI, MS, Ref
C3	Methyl-benzene	745	741	-	-		-	-	-	0.7	RI, MS
C4	Hexanal	//0	/6/	5.9±2.50	3.1	11.1	-	-	-	-	RI, MS
CS CC	2 Eurold-hada	800	803	-	-	-	-	-	20	0.1	KI, MS
C6 C7	(F) Hey 2 and	812	815	-	-	71	0.7±0.5	0.1	2.0	0.1	RI, MS
	(Z)-Hex-2-chai (Z)-Hex-3-en-1-ol	831	830	3.7+2.70	0.4	7.1 8.6	-	-	-	-	RI MS
C9	Hexan-1-ol	837	841	23+184	0,4	7.8					RI MS Ref
C10	Heptan-2-one	871	859	8 0±3 98	2.0	14.7	-	-	_	-	RI MS
C11	Heptanal	876	870	3.6±1.79	0.8	7.0	-	-	-	-	RI, MS
C12	2-Acetylfuran	876	878	-	-	-	0.2±0.2	0.1	0.9	-	RI, MS, Ref
C13	Benzaldehyde	929	928	5.8±2.20	3.4	9.4	0.8±0.7	0.3	2.8	2.7	RI, MS
C14	Oct-1-en-3-one	956	948	0.8±0.43	-	1.6	-	-	-	-	RI, MS
C15	Octane-2,3-dione	964	955	0.1±0.16	-	0.5	-	-	-	-	RI, MS, Ref
C16	Oct-1-en-3-ol	959	956	2.3±1.22	0.5	5.6	-	-	-	-	RI, MS
C17	2-Pentylfuran	981	975	6.2±3.84	1.3	13.4	-	-	-	-	RI, MS
C18	Octanal	981	979	0.5±0.79		2.5	0.2±0.08	0,1	0,3	0.5	RI, MS
C19	(Z)-Hex-3-en-1-yl acetate	987	983	2.5±2.75	0.3	9.8	-	-	-	-	RI, MS
C20	Phenylacetaldehyde	1012	1008	0.8±1.14	-	4.7	0.4±0.3	0.1	1.3	25.3	RI, MS
C21	Dihydroisophorone	-	1013	-	-	1.6	0.6±0.3	0.1	1.4	0.5	RI, MS, Ref
C22	Limonene 9 Jaarbarry	1020	1015	0.2 ± 0.47	-	1.5	-	-	-	- 0.7	KI, MS
C23	(F) Oct 2 and	1027	1025	0.3 ± 2.07 0.7 ± 0.20	2.7	10.4	0./±1.1	-	4.2	0.7	RI, MS, Kei
C24	A cetophenone	1034	1020	0.7 ± 0.39 3 3±2 40	-	7.4	-	-	-	-	RI, MS
C26	trans-Furanoid-linaloxide	1058	1020	5.5±2.40		/				0.5	RI MS
C27	cis-Furanoid-linaloxide	1072	1064	-	-	-	-	-	_	0.8	RI MS
C28	Nonan-2-one	1070	1047	0 1±0 21	-	0.8	-	-	-	-	RI MS
C29	Nonanal	1083	1076	5.2±2.37	1.3	8.8	-	-	-	7.3	RI, MS
C30	Linalool	1081	1078	2.7±3.31	-	9.2	-	-	-	-	RI, MS
C31	3-Acetyl-2,5-dimethylfuran	1084	1085	-	-	-	0.1±0.1	-	0.4	-	RI, MS, Ref
C32	Isophorone	1100	1089	1.0±0.74	-	2.2	34.8±5.4	20.0	42.0	1.2	RI, MS
C33	Benzyl nitrile	1103	1101	-	-	-	-	-	-	15.8	RI, MS, Ref
C34	4-Oxoisophorone	1111	1107	18.9±7.75	7.2	39.6	3.6±1.4	2.0	8.3	1.4	RI, MS
C35	2-Ethylbenzenamine	1124	1118	-	-	-	-	-	-	0.4	RI, MS, Ref
C36	(E,Z)-Nona-2,6-dienal	1124	1119	0.5 ± 0.80	-	2.1	-	-	-	-	RI, MS, Ref
C37	(E)-Non-2-enal	1136	1128	1.3±1.44	-	5.9	-	-	-	-	RI, MS
C38	2,2-Dimethyl-4-oxocyclohexane-1-carbaldehyde	1132	1130	-	-	-	2.9±0.9	1.1	5.2	-	RI, MS, Ref
C39	Octanoic acid	1164	1168	-	-	20	0.3±0.2	0.1	0.8	-	RI, MS
C40	2 Bhanylfuran	1102	1182	0.5±0.56	-	2.0	0.5±0.2	0.1	1.1	0.3	RI, MS DI MS Dof
C41 C42	3 Phenylnuran	1193	1211	-	-	-	-	-	-	0.3	RI, MS, Kei
C42	3-Filehylpiopanol Hydrocinnamyl alcohol	1201	1211	-			-	-	-	0.9	RI MS Ref
C44	2.3.5-Trimethylphenol	124	1227				4 6+2 5	13	13.2	-	RI MS, REI
C45	2-Aminoacetophenone	1261	1266	-	-	-	-	-	-	23	RI MS
C46	Nonanoic acid	1263	1277	-	-	-	0.7±0.7	0.1	2.5	2.6	RI, MS
C47	Undecanal	1287	1286	-	-	-	0.3±0.5	-	1.6		RI. MS
C48	3,4,5-Trimethylphenol	-	1296	-	-	-	27.1±7.38	13.7	43.9	1.0	RI, MS
C49	3-Hydroxy-4-phenylbutan-2-one	1348	1341	-	-	-	-	-	-	6.3	RI, MS, Ref
C50	(E) - β -Damascenone	1363	1357	-	-	-	-	-	-	3.0	RI, MS
C51	Decanoic acid	1353	1360	-	-	-	0.3±0.13	0.1	0.7	1.3	RI, MS
C52	γ-Caryophellene	1407	1409	1.1±1.91	-	5.7	-	-	-	-	RI, MS
C53	(E) - β -Farnesene	1448	1439	1.8±4.29	-	15.0	-	-	-	-	RI, MS
C54	Heneicosane	2100	2096	-	-	-	0.1±0.06	-	0.2	0.2	RI, MS
C55		2300	2296	-	-	-	0.1±0.08	-	0.3	0.4	KI, MS
	Total identification			87.9±6.7	71.2	96.7	79.9±3.64	72.9	85.4	78.5	
	Hydrocarbons Ovugeneted compounds			3.1±5.8	- 69.1	20.7	0.2 ± 0.1	- 72 0	0.5	1.4	
	Drygenated compounds			04.0±0.9 0 0±1 5	40	94.9 10.6	19./±3.0 32.0±0.2	12.8	03.3 52.2	57 4	
	Furan compounds			6 3+3 0	4.0	13.0	2 2+1 1	0.6	<u> </u>	14	
	Linear compounds			39 7+10 6	29.2	60.2	2.4+0.8	0.0	3.8	12.4	
	Isonhorone derivates			26.2±7.6	12.6	42.7	42 5+7 4	24.6	54.3	3.8	
	Terpenic compounds			5.7±6.13	-	22.2	-	-	-	3.0	
	Ketones			39.4±8.3	25.5	55.9	39.6±67	23.5	50.4	16.0	
	Aldehydes			25.6±5.1	16.9	34.1	5.8±1.9	3.6	10.0	36.2	
	Alcohols			11.0±5.3	3.2	21.5	31.6±9.5	15.0	51.7	3.0	
	Acids				-	-	1.3±0.8	0.3	3.1	3.9	
	Oxides			6.2±3.8	1.3	13.4	1.4±0.9	0.2	3.7	1.3	
	Esters			2.5 ± 2.7	0.3	98	-	-	-	-	

^{*a*} Order of elution is given on apolar column (Rtx-1). ^{*b*} Retention indices of literature on the apolar column reported from references [25-27]. ^{*c*} Retention indices on the Rtx-1 apolar column. ^{*d*} Means ± SD, Min and Max values expressed as percentages from the 30 honey samples and 17 *A. unedo* flowers evaluated. ^{*c*} RI, Retention index; MS, mass spectra in electronic impact mode; Ref., compounds identified from commercial data libraries: [25] (C31, C43, C49); [26] (C9, C23, C38, C41, C42); and [27] (C2, C12, C15, C21, C33, C35, C36).

also observed in Sardinian honeys from *A. unedo* [21]. These results could be attributed to the high pollen quantity of overrepresented taxa such as *Castanea sativa* for the Corsican honeys and *Eucalyptus* sp. for the Sardinian honeys.

Physicochemical analysis of honey samples: Corsican "autumn maquis" honeys exhibit light amber to amber colors. The coloration was 66.4 ± 9.0 mm Pfund; it varied from 46.0 to 83.0 mm Pfund (Table 1 - supplementary material). Four samples (1–3 and 13)

displayed coloration values ≤ 55.0 mm Pfund. Only two (**20** and **27**) displayed 83.0 mm Pfund. The average electrical conductivity was 0.8 ± 0.1 mS/cm (0.6–1.0 mS/cm). Twenty samples had high values of electrical conductivity (>0.8 mS/cm), while only one had a value lower than 0.7 mS/cm. The coloration was comparable with that of Sardinian strawberry tree honeys (70.1±10.0 mm Pfund), while the electrical conductivity value was slightly higher than that of Sardinian samples (0.7±0.1 mS/cm) [5].

Volatile analysis of honey samples: Analysis of volatile fractions of "autumn maguis" and Hedera helix honeys enabled the identification of 21 and 28 compounds, comprising 72.9-85.4% and 78.5% of the total composition, respectively (Table 2). The main compounds in "autumn maquis" honeys were isophorone (C32) (34.8%) and 3,4,5-trimethylphenol (C48) (27.1%). The volatile fractions of these samples showed high contents of isophorone derivatives (42.5%): isophorone (C32), 4-oxoisophorone (C34), and β -isophorone (C23). These three isophorone compounds were detected in low proportions in H. helix honey (3.8%). Conversely, the volatile fraction of H. helix honey was dominated by phenolic compounds (57.4%), followed by linear compounds (12.9%). Phenylacetaldehyde (C20) (25.3%), benzyl nitrile (C33) (15.8%), nonanal (C29) (7.3%), and 3-hydroxy-4-phenylbutan-2-one (C49) (6.3%) were identified as the major compounds of *H. helix* honey. These components (C20, C29, C33, and C49) were either absent or present in only low concentrations in "autumn maquis" honeys (0-1.3%). These results confirmed that the high content of H. helix pollen in some "autumn maquis" honey is not indicative for nectar contribution.

In this study, for the first time, 11 volatile components were reported in the *A. unedo* honeys. Furthermore, this is the first time that 3,4,5-trimethylphenol (**C48**) has been identified as a major compound of *A. unedo* honey. A high content of isophorone derivatives has been described in the volatile fractions of Sardinian and Spanish *A. unedo* honeys [13-15]. Conversely, the volatile composition of *A. unedo* honeys from Greece was characterized by a high content of phenolic compounds and the absence of isophorone components [12].

Volatile analysis of A. unedo flower: Thirty compounds were identified in the volatile fraction of A. unedo flower, accounting for 71.2–96.7% of the total composition (Table 2). Eight compounds were detected in both flower and honey volatile fractions: 2,5dimethylfuran (C1), benzaldehyde (C13), octanal (C18), phenylacetaldehyde (C20), β -isophorone (C23), isophorone (C32), 4-oxoisophorone (C34), and decanal (C40). The main compounds of A. unedo flower were 4-oxoisophorone (C34) (18.9%), heptan-2one (C10) (8.0%), β -isophorone (C23) (6.3%), and 2-pentylfuran (C17) (6.2%). It should be noted that volatile fractions of flower and honey showed high contents of isophorone derivatives (26.2% and 42.5%, respectively), such as isophorone (C32), 4oxoisophorone (C34), and β -isophorone (C23). In addition, the A. unedo flower displayed a higher content of linear compounds (32.9%), while the honey was rich in phenolic compounds (39.7%).

This study is the first report on volatile fractions of A. unedo flowers, Corsican "autumn maquis" and H. helix honeys. Thirty Corsican "autumn maquis" honeys were characterized by the typical combination of A. unedo and other autumnal taxa such as H. helix, S. aspera, R. officinalis, and two Asteraceae pollen forms. The presence of Castanea sativa and Quercus sp. pollen in Corsican "autumn maquis" honeys could be used to distinguish these samples from Sardinian A. unedo honeys. Volatile fractions of "autumn maguis" honeys were characterized by high quantities of isophorone and 3.4.5-trimethylphenol. The latter is reported for the first time in A. unedo honey. Moreover, the A. unedo flower and "autumn maquis" honeys exhibit a high content of isophorone derivatives. Otherwise, the volatile composition of H. helix honey exhibited phenylacetaldehyde, benzyl nitrile, 3-hydroxy-4-phenylbutan-2-one, and nonanal as major compounds, whereas these components were scarcely represented in the studied "autumn maquis" honeys. Finally, analysis of the volatile composition appears to be a useful method to specify the nectar or pollen contribution of taxa in honey (botanical origin), especially when nectariferous taxa display underrepresented pollen, as in the case of *A. unedo*.

Experimental

Honey and flower sampling: Thirty Corsican "autumn maquis" honeys, commercialized under PDO appellations, were selected from the honey reference bank of the laboratory. These honeys had been stored in a fridge below 14°C to ensure an optimal condition of honey conservation [22]. The honey samples were collected from September to January during three years (2005, 2006 and 2012). The apiaries location was from littoral to 1000 m and half of them were located above 400 m. During honev harvest, the extract frame had often white crystalized honey attributed to Hedera helix in honeycombs, which were difficult to extract. One frame honey sample was, therefore, collected directly from capped honeycombs in the laboratory in order to constitute a reference H. helix honey. This sample displayed light color; medium olfactory and aromatic intensity described as floral, which correspond to the description of H. helix honey by Persano Oddo et al. [5]. Seventeen A. unedo flower specimens were collected in full bloom in October and November 2009 from 8 Corsica localities. All these fresh flowers were analyzed within 48 h.

Melissopalynological analysis: Melissopalynological analysis was performed using the method described by Yang *et al.* [18]. Pollen identification was based on the comparison with reference pollenslides available in our laboratory. Qualitative (total pollen spectrum) and quantitative (pollen density) analyses had been established for each sample. The identified taxa were expressed as relative frequency (RF) in the pollen spectrum while the pollen density was expressed as PG/10 g, which signified the absolute number of pollen grain in 10 g of honey. The melissopalynological expertise practice developed for the control of Corsican honey [19-20] has been applied to the geographical and botanical origin determination.

Physicochemical analysis: Two physicochemical parameter analyses were applied to the honey samples. Coloration was measured with a Lovibond Comparator apparatus according to Aubert and Gonnet [23], and expressed as mm Pfund. Electrical conductivity was performed with a conductivity meter micro CM2210 (CRISON, Spain) and expressed as milliSiemens per centimeter (mS/cm) [24].

Headspace – Solid phase microextraction (HS-SPME): The HS-SPME was carried out with a divinylbenzene / carboxen / polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 30 μ m) fiber (Supelco Sigma Aldrich). The parameter optimization was performed with a honey sample and was based on the sum of total peak areas measured by a gas chromatography – flame ionization detection (GC – FID) system. The optimized parameters were: either 4 g of honey sample with 4 mL of water and 2 g of Na₂SO₄ or 3 g of flowers in a 20 mL vial at a temperature of 70°C, an equilibrium time of 90 min, and an extraction time of 45 min. For each analysis, the fiber was reconditioned for 5 min in the GC injection port at 280°C before sampling and consecutively inserted into the GC-FID and GC-MS injection ports for 5 min for desorption of volatile components after sampling. For each sample, analysis was performed in triplicate.

GC-FID and GC-MS analysis: Samples were injected in splitless injection mode (carrier gas: hydrogen 1 mL/min) with an SPME inlet liner (0.75 mm i.d.; Supelco). The injector temperatures were maintained at 280°C. Analysis of volatile fractions was carried out

using a PerkinElmer AutoSystem XL GC apparatus (Waltham, MA, USA) equipped with a FID system and a GC-MS apparatus PerkinElmer Clarus 500 gas chromatographie coupled to a Clarus 500 mass spectrometer. The two systems were equipped with a fused-silica Rtx-1 capillary column (30 m×0.25 mm, film thickness 1 μ m). The oven temperature was programmed from 60 to 230°C at 2°C/min and then held isothermally at 230°C for 35 min. For GC-MS analysis, the temperature of the ion source was 150°C, and the ionization energy 70 eV. Electronic ionization (EI) mass spectra were acquired over the mass range of 35–350 Da (scan time 1 s).

Components identification was based on: i) comparison of their GC retention indices (RI) on a nonpolar column, determined relative to the retention time of a series of *n*-alkanes ($C_5 - C_{30}$; Restek, Lisses, France) with linear interpolation to the retention times of authentic compounds or data in the laboratory's library; ii) comparison of the

RI and spectra with commercial mass spectral libraries [25-27]. The relative concentrations of components were calculated from the GC peak areas without using correction factors.

Supplementary data: Table 1. Melissopalynological and physicochemical characteristics of Corsican "autumn maquis" honeys. Details of the "autumn maquis" honey pollen spectrum, including relative frequency and biogeographical code of each taxon, pollen density and physico-chemical values (coloration and electrical conductivity) of each sample.

Acknowledgments - The authors are indebted to the Délégation Régionale à la Recherche et à la Technologie de Corse (DRRT), the Collectivité Territoriale de Corse (CTC) and European Community for partial financial support.

References

- [1] Jeanmonod D, Gamisans J. (2007) Flora Corsica. Edisud, Aix-en-Provence.
- [2] Pallauf K, Rivas-Gonzalo JC, del Castillo MD, Cano MP, de Pascual-Teresa S. (**2008**) Characterization of the antioxidant composition of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) fruits. *Journal of Food Composition and Analysis*, **21**, 273-281.
- [3] Soufleros EH, Mygdalia SA, Natskoulis P. (2005) Production process and characterization of the traditional Greek fruit distillate "Koumaro" by aromatic and mineral composition. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 699-716.
- [4] Persano Oddo L, Piana L, Bogdanov S, Bentabol A, Gotsiou P, Kerkvliet J, Martin P, Morlot M, Ortiz Valbuena A, Ruoff K, Von der Ohe K. (2004) Botanical species giving unifloral honey in Europe. *Apidologie*, 35, S82-S93.
- [5] Persano Oddo L, Sabatini AG, Accorti M, Colombo R, Marcazzan GL, Piana L, Piazza MG, Pulcini P. (2000) I mieli uniflorali Italiani- Nuove schede di caratterizzazione. Ministero delle Politiche Agricole e Forestali, Italy.
- [6] Cavazzoni L, Fantuzzi OG, Filippi OL, Lunati U, Naldi G, Panella F, Schipani P, Spreafico M, Todeschini G. (1994) Valorizzazione dei mieli tipici e di alta qualita. Attestazione di specificita alimentare « Miele vergine integrale ». Osservatorio Nazionale della Produzione e del Mercato del Miele.
- [7] Persano Oddo L, Piazza MG, Sabatini AG, Accorti M. (1995) Characterization of unifloral honeys. Apidologie, 26, 453–465.
- [8] Rosa A, Tuberoso CIG, Atzeri A, Melis MP, Bifulco E, Dessi MA. (2011) Antioxidant profile of strawberry tree honey and its marker homogentisic acid in several models of oxidative stress. Food Chemistry, 129, 1045-1053.
- [9] Cabras P, Angioni A, Tuberoso C, Floris I, Reniero F, Cuillou C, Ghelli S. (1999) Homogentisic acid : a phenolic acid as a marker of strawberrytree (Arbutus unedo) honey. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 47, 4064-4067.
- [10] Tuberoso CIG, Bifulco E, Caboni P, Cottiglia F, Cabras P, Floris I. (2010) Floral markers of strawberry tree (Arbutus unedo L.) honey. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58, 384-389.
- [11] Donarski JA, Jones SA, Harrison M, Driffield M, Charlton A. (2010) Identification of botanical biomarkers found in Corsican honey. *Food Chemistry*, 118, 987-994.
- [12] Alissandrakis E, Kibaris AC, Tarantilis PA, Harizanis PC, Polissiou M. (2005) Flavour compounds of Greek cotton honey. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85, 1444-1452.
- [13] Bianchi F, Careri M, Musci M. (2005) Volatile norisoprenoids as markers of botanical origin of Sardinian strawberry-tree (*Arbutus unedo* L.) honey: Characterisation of aroma compounds by dynamic headspace extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 89, 527-532.
- [14] Dalla Serra A, Franco MA, Mattivi F, Ramponi M, Vacca V, Versini G. (1999). Aroma characterization of Sardinian strawberry tree (*Arbutus unedo L.*) honey. *Italian Journal of Food Science*, 11, 47-56.
- [15] De la Fuente E, Sanz ML, Martínez-Castro I, Sanz J, Ruiz-Matute AI. (2007) Volatile and carbohydrate composition of rare unifloral honeys from Spain. Food Chemistry, 105, 84-93.
- [16] Decrét 2013-1057 (2013). Décret n°2013-1057 du 22 novembre 2013 relatif à l'appellation d'origine contrôlée « Miel de Corse Mele di Corsica », NOR: AGRT1316797D. Available online : http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000028225091 (accessed on 02 May 2013).
- [17] Ricciardelli D'Albore G, Persano Oddo L. (1978) Flora Apistica Italiana. Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria, Firenze.
- [18] Yang Y, Battesti MJ, Djabou N, Muselli A, Paolini J, Tomi P, Costa J. (2012) Melissopalynological origin determination and volatile composition analysis of Corsican "chestnut grove" honeys. *Food Chemistry*, 132, 2144-2154.
- [19] Battesti MJ. (**1990**) Contribution à la melissopalynologie méditerranéenne: les miels Corses. PhD Thesis. University of Marseille St. Jérôme, Marseille.
- [20] Battesti MJ, Goeury C. (1992) Efficacité de l'analyse mélitopalynologique quantitative pour la certification des origines géographique et botanique des miels: le modèle des miels corses. *Review of Palaeobotany and palynology*, 75, 77-102.
- [21] Floris I, Palmieri N, Satta A. (2007) Caratteristiche melissopalinologiche dei mieli di Sardegna. In I mieli regionali italiani Caratterizzazion melissopalinologica. Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali & C.R.A. Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria, Sezione di Apicoltura, Roma.
- [22] Gonnet M, Vache G. (1985) Le goût du miel. U.N.A.F, Paris.
- [23] Aubert S, Gonnet M. (1983) Mesure de la couleur des miels. *Apidologie*, 14, 105–118.
- [24] Bogdanov S. (1997). Charakterisierung von Schweizer Sortenhonigen. *Agrarforschung*, *4*, 427–430.
- [25] Adams RP. (2009) Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry (4th edition). Allured Business Media, USA.
- [26] Konig WA, Hochmuth DH, Joulain D. (2001) Terpenoids and Related Constituents of Essential oils. Library of Mass Finder 2.1. Institute of Organic Chemistry, Hamburg.
- [27] National Institute of Standards and Technology. *Spectral Database for Organic Compounds*. NIST WebBook available online: http://webbook.nist.gov/chemistry (accessed on 01 May 2013)

		Poll	en spectrum	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
No ^a	Biogeographical code ^b	Type ^c	Main taxa of automn-winter honey flow period						Rela	tive Fre	equency	7 (RF)	[%] ^d					
T1	21	N,P	Arbutus unedo	11.6	6.4	3.3	7.5	5.9	13.6	19.6	16.0	12.1	13.2	7.3	8.6	32.4	11.3	25.2
T2	65	N,P	Hedera helix	18.1	50.5	47.9	4.7	0.7	1.4	17.4	0.3	2.3	18.8	7.0	1.5	5.7	13.2	3.2
Т3	97	N,P	Smilax aspera	0.7		6.4	1.3	1.5	1.4	0.9	2.5	5.5	1.9	0.2	2.0	0.8	4.0	3.8
T4	21-94	N,P	Asteraceae Dittrichia form			0.7	1.2	0.3	0.7	5.2	0.8	2.3	0.4		0.8	1.2	5.3	0.6
Т5		N,P	Asteraceae fenestrated form	0.4	0.3	0.8		2.5	0.7		5.1	0.8	1.1	0.5	0.2			0.6
T6	21	N,P	Rosmarinus officinalis		0.2	0.3	0.3			0.4	0.3	6.6	0.4				0.7	
T7	31-51	N,P	Odontites sp.			0.2											2.0	
T8	21-25	N,P	Asparagus sp.				0.2	0.1							0.2			
Т9		Р	Cupressaceae				0.5		1.4					0.2		0.4	0.7	
	Taxa of spring honey flow																	
T10	21 N,P Erica arborea		0.4	1.5	2.3	0.7	4.6	1.0	0.4	4.3		4.5	0.7	0.3			0.6	
T11	31	31 N,P <i>Echium</i> sp.						0.1						0.2		0.4		
T12	21-35-55-58	Р	Quercus sp.	1.8	0.3	5.9	7.0	6.3	7.4	30.9	8.1	5.1	6.4	1.9	7.1	46.2	4.6	51.8
T13	21-29	Р	Cistus sp.			0.5	0.3	1.5	0.2			2.3		0.2	0.5		0.7	
T14	58	Р	Fraxinus ornus		0.2				0.2		0.3				0.6	0.4		0.3
			Taxa of summer honey flow															
T15	31-35	N,P	Rubus sp.	0.7	0.7	1.5	0.2	2.1	1.2	0.9	1.0	2.7	1.1	4.9	2.4	0.4		1.3
T16	54	N,P	Jasione montana	1.1	0.2			1.5	0.2		0.5	0.4		1.2				
T17	28	N,P	Anthyllis hermanniae	0.4		1.1		0.7				0.4		0.2			0.7	
T18	99	Р	Eucalyptus sp.	0.7			2.7	2.7	3.6	1.7	0.5	0.8		0.9	4.9	2.0	20.5	4.8
T19	21	Р	Myrtus communis				0.3	0.1	0.5	0.4	0.3	0.4		0.7	0.3		1.3	0.3
T20	59		Castanea sativa	62.0	39.4	27.3	69.1	63.2	62.8	17.8	57.3	55.1	50.8	70.4	68.7	9.7	21.2	6.1
			Other nectariferous taxa	0.4	0.2	0.7	2.8	4.5	2.9	3.0	0.8	2.7	1.1	1.6	1.7	0.4	3.3	0.3
			Other only-polleniferous taxa	0.4		0.5	0.2	0.4			0.5	0.4	0.4				6.6	
			Pollen density (10 ³ PG/10 g) ^e	29.2	62.1	101.4	65.6	71.4	106.8	24.9	41.6	38.1	35.9	46.0	146.5	26.1	28.0	55.7
		Physico	-chemical data ^f															
			Color	46.0	55.0	55.0	71.0	71.0	62.0	71.0	71.0	71.0	62.0	62.0	62.0	55.0	71.0	62.0
			Electrical conductivity	0.82	0.64	0.77	0.85	0.85	0.82	0.75	0.73	0.69	0.71	0.77	0.91	0.81	0.95	0.91

Melissopalynological and volatile analysis of honeys from Corsican Arbutus unedo L. habitat. Nat ural Product Communications (accept ée) **Table 1** (Supplementary content) Melissopalynological and physico-chemical characteristics of Corsican "automn maquis" honeys

	Pollen spectrum Biogeographical code ^b Type ^c Main taxa of automn-winter honey flow ne		en spectrum	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
No ^a	Biogeographical code ^b	Type ^c	Main taxa of automn-winter honey flow period															
T1	21	N,P	Arbutus unedo	12.6	6.7	6.8	12.0	0.7	8.6	1.4	16.9	5.4	36.8	40.1	11.0	5.2	10.4	6.2
T2	65	N,P	Hedera helix	5.1	3.3	11.6	34.4	11.7	28.8	35.5	8.1	1.4	5.3	5.6	9.3	4.7	24.9	18.1
Т3	97	N,P	Smilax aspera	7.8	1.1	1.0	0.2			0.6	2.5	3.4	9.0	2.5	8.9	5.1	6.3	0.2
T4	21-94	N,P	Asteraceae Dittrichia form	0.6	0.1		0.2			0.7			0.8		1.1	0.2	1.4	0.2
Т5		N,P	Asteraceae fenestrated form	5.4	1.3	1.4	0.2	0.3		0.9		0.2	1.5	2.0		0.2		
T6	21	N,P	Rosmarinus officinalis	0.3	0.1		0.2	0.1										
T7	31-51	N,P	Odontites sp.	0.6		2.4				0.1								
T8	21-25	N,P	Asparagus sp.													0.2		
Т9		P Cupressaceae		0.9	0.1	0.3						1.0			5.3	0.4		
			Taxa of spring honey flow															
T10	21	N,P	Erica arborea		0.5	5.1	1.2	4.6	2.2	0.6	0.7	0.2		1.5	0.7	3.6		1.7
T11	31	N,P	Echium sp.								0.4	0.2				0.9	0.5	2.3
T12	21-35-55-58	Р	Quercus sp.	41.4	6.2	7.2	0.7	3.2	0.4	3.7	2.1	0.3	6.8	1.0	7.8	1.0	20.8	4.2
T13	21-29	Р	Cistus sp.		1.2	1.0				0.5		0.2	0.8	0.5	0.7	0.9		0.8
T14	58	Р	Fraxinus ornus			0.7		0.2	0.4	0.1		0.2	1.5		0.4	0.7	0.5	
			Taxa of summer honey flow															
T15	31-35	N,P	Rubus sp.	3.3	1.8		1.7	1.3	1.8	1.4	3.2	15.8	7.5	4.6	3.2	5.3	3.6	4.8
T16	54	N,P	Jasione montana		0.1		0.2							0.5				0.2
T17	28	N,P	Anthyllis hermanniae		0.4	1.0		0.1			2.8							
T18	99	Р	Eucalyptus sp.	3.9	0.4					0.7		0.3	1.5	2.5	0.7	2.7	1.4	0.2
T19	21	Р	Myrtus communis		0.3					0.7	0.4					2.1	0.9	0.9
T20	59		Castanea sativa	17.1	73.9	58.2	48.4	75.7	56.5	51.7	60.6	70.5	24.1	35.5	48.0	63.5	27.6	59.0
			Other nectariferous taxa	0.3	1.8	2.1	0.2	2.1	1.2	0.5	1.4	0.3	1.5	1.0	1.4	2.2	0.9	0.6
		Other only-polleniferous taxa			0.1	1.0					0.4			1.5		0.4		
			Pollen density (10 ³ PG/10 g) ^e	41.6	102.1	96.0	77.0	29.1	49.1	271.3	36.0	60.9	20.6	28.3	30.5	99.3	23.6	96.8
		Physico	-chemical data ^f															
			Color	62.0	71.0	62.0	71.0	83.0	62.0	71.0	71.0	71.0	71.0	62.0	83.0	71.0	62.0	71.0
			Electrical conductivity	0.91	1.01	0.73	0.81	0.86	0.71	0.85	0.77	0.95	0.86	0.82	0.92	0.87	0.87	0.95

 Table 1 (Supplementary content) continued.

Table 1 (Supplementary content) continued.

Other determined taxa : Lavandula stoechas, Salix sp., Pyrus/Malus forme, Brassicaceae, Caryophyllaceae others, Liliaceae others, Plantago sp., Genista sp., Lotus sp., Apiaceae others, Asteraceae Carduus/Galactites form, Stachys glutinosa, Teucrium sp., Asteraceae Tyrimnus form, Crataegus monogyna, Prunus sp., Acacia dealbata, Chamaerops humilis, Citrus sp., Lamiaceae others, Asteraceae others, Asteraceae Helichrysum form, Daphne gnidium, Oleaceae others, Pistacia lentiscus, Scrophulariaceae others, Campanula sp., Clematis sp., Cytisus/Calicotome form, Fabaceae others, Ilex aquifolium, Ranunculaceae autres, Rosaceae others, Silene gallica, Thymus herba-barona, Tilia sp., Viburnum tinus, Alnus sp., Corylus avellana, Cytinus hypocistis, Olea sp., Ostrya carpinifolia, Poaceae ^a Order of taxa were classified according to the flowering period ^b Biogeographical Code, according to Gamisans (1985) <u>2- Steno-Mediterranean</u>: 21 Wider stenomedit., 25 Western stenomedit., 28 North west stenomedit. 29 Western macaronesian <u>3- Eury-Mediterranean</u>: 31 Wider eurymedit., 35 Western eurymedit. <u>5- Eurasian</u>: 51 Wider eurasian, 54 European-caucasian, 55 European, 58 South east european, 59 Southern european <u>6-Atlantic</u>: 65 Atlantic mediterranean <u>94- sub-Cosmopolitan</u>: <u>97 - Subtropical</u>; <u>99- Cultivated plants</u>; <u>nd</u>: not defined ^c N: Nectariferous taxa; P: Only-polleniferous taxa

^d Relative frequency (RF): b Relative frequency (RF): the respective percentage of taxa with respect to the total number of pollen grains counted in a honey sample

^e Pollen density expressed as the absolute number of pollen grains in 10 g of honey (10³ PG/10 g)

^f Unity of parameters: colour (mm Pfund); electrical conductivity (mS/cm)

<u>Miels de «printemps »</u>

Les miels de la gamme «printemps » se déclinent en deux sous-groupes principaux :

- s'agissant des miels récoltés sur les zones cultivées dont les principales ressources nectarifères sont les clémentiniers (*Citrus reticulata* : type «sous-représenté »), l'analyse pollinique a également permis de mettre en évidence la présence de pollen d'*Echium* sp. (vipérine) et de *Prunus* sp. (fruitiers) dans ces échantillons. Toutefois, la présence des isomères du lilac aldéhyde et du *p*-menthèn-9-al décrits précédemment comme marqueurs des miels d'agrumes nous permet de confirmer les apports nectarifères des *Citrus* et de négliger ceux d'*Echium* sp. (rôle uniquement pollénifère).
- les miels issus des zones rud érales domin ées par des herbac ées, notamment l'asphodèle (*Asphodelus* sp.), montrent des proportions élev ées en ph énylac étald ényde et en syringate de m éthyle. Ces mol écules sont d écrites dans la litt érature comme des marqueurs des miels monofloraux d'asphodèle. La variabilit é de la composition volatile observ ée dans ces échantillons est probablement li ée aux associations v ég étales complexes entre *Asphodelus* sp. et de nombreuses autres esp èces nectarif ères et/ou pollenif ères comme *Lotus* sp., *Apiaceae* et *Salix* sp.

Pour conclure, l'analyse des fractions volatiles des miels de *« printemps »* peut âre utilis é comme méhode pour spécifier l'origine botanique prédominante des productions, notamment les apports nectarifères des espèces à pollen de type "sousreprésent é' comme *Citrus* sp. ou *Asphodelus* sp.

Characterization of botanical and geographical origin of Corsican "spring" honeys by melissopalynological and volatile analysis

Y. Yang, M.J. Battesti, J. Costa, J. Paolini

Foods, 2014, 3 : 128-148



Citrus sp.



Isomères de lilac aldéhyde





Phénylacétaldéhyde

Asphodelus ramosus



Article

Characterization of Botanical and Geographical Origin of Corsican "Spring" Honeys by Melissopalynological and Volatile Analysis

Yin Yang, Marie-José Battesti, Jean Costa and Julien Paolini *

Laboratory of Natural Product Chemistry, UMR CNRS 6134, Grimaldi Campus, Corsican University, BP 52, Corte 20250, France; E-Mails: yang@univ-corse.fr (Y.Y.); mjbattesti@univ-corse.fr (M.-J.B.); costa@univ-corse.fr (J.C.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: paolini@univ-corse.fr; Tel.: +33-495-450-187; Fax: +33-495-450-257.

Received: 30 September 2013; in revised form: 17 December 2013 / Accepted: 13 January 2014 / Published: 27 January 2014

Abstract: Pollen spectrum, physicochemical parameters and volatile fraction of Corsican "spring" honeys were investigated with the aim of developing a multidisciplinary method for the qualification of honeys in which nectar resources are under-represented in the pollen spectrum. Forty-one Corsican "spring" honeys were certified by melissopalynological analysis using directory and biogeographical origin of 50 representative taxa. Two groups of honeys were distinguished according to the botanical origin of samples: "clementine" honeys characterized by the association of cultivated species from oriental plain and other "spring" honeys dominated by wild herbaceous taxa from the ruderal and/or maquis area. The main compounds of the "spring" honey volatile fraction were phenylacetaldehyde, benzaldehyde and methyl-benzene. The volatile composition of "clementine" honeys was also characterized by three lilac aldehyde isomers. Statistical analysis of melissopalynological, physicochemical and volatile data showed that the presence of *Citrus* pollen in "clementine" honeys was positively correlated with the amount of linalool derivatives and methyl anthranilate. Otherwise, the other "spring" honeys were characterized by complex nectariferous species associations and the content of phenylacetaldehyde and methyl syringate.

Keywords: honey; clementine and asphodel; melissopalynological analysis; HS-SPME; GC

1. Introduction

The specificity of Corsican honeys is linked with the environmental characteristics of the island (biodiversity of flora, bioclimatic conditions and topography), the endemic black honeybee and typical hive management. Organoleptic and melissopalynological analysis have permitted Corsican honeys to be classified into six ranges: "spring", "spring maquis", "honeydew maquis", "chestnut grove", "summer maquis" and "autumn maquis", according to the harvest season and the geographic location of the apiaries [1]. These honeys have been certified by two official designations of origin: the national Appellation d'Origine Contrôlée (AOC) and the European Protected Designation of Origin (PDO), both marketed as "Miel de Corse-Mele di Corsica" [2,3].

The organoleptic properties of the "spring" honey range are a light color (the lightest among the six ranges) associated with low-to-medium olfactory and aromatic intensities, sometimes with a slight acidity [1–3]. These honeys are described in terms such as floral, fresh fruit, or dry vegetal according to the vocabulary of odor and the aroma wheel [4]. Moreover, the physicochemical characteristics of "spring" honeys are low values of coloration and electrical conductivity. Finally, these honeys are harvested from April to May at low altitudes (below 400 m) on the coast, plains or valleys [1–3].

The Corsican "spring" honeys can be classified into two categories. First, honeys harvested in the oriental plain of the island. These cultivated zones are dominated by clementine orchards (*Citrus sinensis* × *reticulata*) associated with other *Citrus* species, *Actinidia sinensis* and various fruit trees. They are always surrounded by maquis; an evergreen scrub of vegetation from Mediterranean area. Second, honeys collected in ruderal and/or littoral maquis areas for their first flowering. Ruderal zones are characterized by herbaceous plants, especially *Asphodelus ramosus* subsp. *ramosus* (syn: *A. microcarpus* Salz et Viv.) associated with various species of *Fabaceae*, *Boraginaceae*, wild *Brassicaceae*, *Apiaceae* and *Asteraceae*. The coastal areas also showed a diversity of nectariferous and polleniferous resources [5].

Unifloral honeys from the *Citrus* genus, produced principally from oranges or lemons, are often found in the Mediterranean region (Italy, Spain, Greece, France and North Africa), but also in Israel, USA, Brazil and Mexico [6,7]. The nectar of *Asphodelus* species is frequently found in the composition of honeys from Mediterranean regions (Italy, Sicily, Corsica and Sardinia), but asphodel unifloral honey is produced mainly in Sardinia [8,9]. In Corsica, the *Asphodelus* genus is represented by three species: *A. ramosus* subsp. *ramosus*, *A. cerasiferus* and *A. fistulosus* [10]. *A. ramosus* subsp. *ramosus*, which flowers from March to May, was the more visited species.

The certification of geographical and botanical origins of Corsican honeys is conventionally based on the melissopalynological analysis of the entire pollen spectrum [5,11]. Furthermore, sensory characteristics and physicochemical parameters are also necessary to specify the botanical origin of honey [5,11,12]. However, this traditional approach is not precise enough to determine the predominant botanical origin exactly, especially when nectar resources are under-represented in the pollen spectrum. For this reason, the chemical composition of honeys has been used to complete the classical approaches of botanical origin determination. Thus, various extraction methods, such as headspace solid-phase microextraction (HS-SPME), simultaneous steam distillation-solvent extraction and ultrasound-assisted extraction associated with gas chromatography (GC) have been developed for the analysis of the volatile fraction of honeys [13]. Some volatile components, including methyl anthranilate, lilac aldehyde and *p*-menth-1-en-9-al, were therefore suggested as the chemical markers of citrus (species not specified) unifloral honey [13–15]. Moreover, Alissandrakis *et al.* [16] showed that the volatile fractions of citrus flowers (four species) and the corresponding honeys were dominated by linalool derivatives. The phenolic compound hesperetin was also proposed as a botanical indicator of Spanish citrus honeys for its high levels in nectar and honey [17]. Methyl syringate and/or phenylacetaldehyde were identified as characteristic components of nectar from *A. microcarpus* Salz et Viv. and corresponding unifloral honeys [18,19].

Several techniques (HS-SPME, infrared spectroscopy and ¹H-nuclear magnetic resonance spectroscopy) have been used to distinguish Corsican and non-Corsican honeys, but these studies did not provide results for the differentiation of the botanical origin of different ranges of Corsican honey [20–22].

According to the geographical and botanical origins of Corsican "spring" honeys certified by melissopalynological analysis, the chemical composition of volatile fractions of honey samples was established using HS-SPME, GC and GC/mass spectrometry (MS). The aim of the study is to establish for the first time a multidisciplinary method for the qualification of Corsican "spring" honeys, based on relationships between the pollen spectrum, volatile chemical markers and some physicochemical parameters.

2. Experimental Section

2.1. Honey and Flower Sampling

In total, 41 Corsican "spring" honeys (samples 1–41) were selected from our reference bank of honey with AOC and PDO appellations. All these samples were directly packaged in a sealed pot and stored below 14 °C according to the optimal conditions of honey conservation indicated by Gonnet *et al.* [23]. The honey samples of three years of harvest (2004–2006) collected in April to June were provided from 12 Corsican producers. The apiaries were located from littoral to 400 m (principally under 100 m) in the oriental cultivated plain or in ruderal and/or maquis zone of thermo- and meso-Mediterranean levels. Clementine (*Citrus sinensis* × *reticulate*, six samples) and Asphodel (*Asphodelus ramosus* subsp. *ramosus*, six sample locations) flower specimens were collected in March–May 2009–2012. The nectar secretion during harvest period was ensured by the observation of foraging nectar by honeybees. Flowers samples were analyzed within 48 h.

2.2. Melissopalynological Analysis

In this study, melissopalynological analysis was performed using the method described by Yang *et al.* [24]. Identification of pollen in the "spring" honey was based on the comparison with laboratory's own reference pollen-slides library and also carried out with the palynological expertise practice [5,11] developed for the characterization and the AOC and PDO control of Corsican honeys. Pollen analysis was allowed to establish a total pollen spectrum (qualitative analysis) and pollen density (quantitative analysis) for each honey sample. The identified taxa in the pollen spectrum were expressed in term of relative frequency (RF) and the pollen density was expressed as the absolute number of pollen grain in 10 g of honey (PG/10 g).

2.3. Physicochemical Analysis

According to the description of Corsican honeys [1,5], two physicochemical parameters, coloration and electrical conductivity were chosen to complete the botanical origin characterization of Corsican "spring" honey. The honey coloration was measured using a Lovibond Comparator apparatus [25]. Results were expressed as millimeters (mm) Pfund. Electrical conductivity was measured at 20 °C with a conductivity meter micro CM2210 (CRISON, Spain) following the method described by Bogdanov [26] and expressed as milliSiemens per centimeter (mS/cm).

2.4. HS-SPME Extraction

Volatile fractions of honey and flower samples were extracted by HS-SPME with a divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 30 µm) fiber (Supelco Sigma Aldrich). The optimization of HS-SPME parameters was performed using two honey samples (9 and 24) and two flower samples (clementine and asphodel flowers). These samples and subsequent analyses (all honey and flower samples studies) were performed in triplicate to ensure that the coefficient of variation (CV: ratio of standard deviation to the mean) of the major compounds and the sum of the total peak areas were always <15%. The samples analyzed were placed in a 20 mL vial. The parameter optimization was based on the sum of the total peak areas measured using a gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) system. For each sample (both honeys and flowers): the temperatures (25 °C, 50 °C and 70 °C), the equilibration times (30, 60 and 90 min) and the extraction times (15, 30 and 45 min) were tested in various experiments. The honey concentration in distilled water was optimized after six different experiments (0.5 g/mL, 1 g/mL, 1.5 g/mL and 2 g/mL) with Na₂SO₄ addition (1 g and 2 g). The maximum sum of the total peak areas was obtained from 4 g of honey sample with 4 mL of water and 2 g of Na₂SO₄ at a temperature of 70 °C, an equilibrium time of 90 min, and an extraction time of 30 min. The flower weight was optimized after three different experiments (1 g, 3 g and 5 g). For the Asphodel flowers, the maximum sum of the total peak areas was obtained from 3 g of sample at a temperature of 70 °C, an equilibrium time of 90 min, and an extraction time of 30 min. Otherwise, the best sampling conditions of Clementine flowers were 1 g of sample at room temperature (25 °C) with an extraction time of 15 min. Before sampling, the fiber was reconditioned for 5 min in the GC injection port at 280 °C. After sampling, the SPME fiber was consecutively inserted into the GC-FID and GC-MS injection ports for 5 min for desorption of volatile components, both techniques using the splitless injection mode.

2.5. GC-FID and GC-MS Analysis

GC-FID analyses were performed using a PerkinElmer (Waltham, MA, USA) AutoSystem XL GC apparatus equipped with a FID system and a fused-silica capillary column (30 m × 0.25 mm, film thickness 1 μ m) coated with Rtx-1 (PDMS). The oven temperature was programmed from 60 to 230 °C at 2 °C/min and then held isothermally at 230 °C for 35 min. The injector and detector temperatures were maintained at 280 °C. The samples were injected with an SPME inlet liner (0.75 mm i.d.; Supelco) using hydrogen as the carrier gas (1 mL/min). The retention indices of the compounds were determined relative to the retention times of a series of *n*-alkanes (C₅–C₃₀) with linear

interpolation. The relative concentrations of components were calculated from the GC peak areas without using correction factors. Samples were also analyzed with a PerkinElmer TurboMass detector (quadrupole), coupled to a GC PerkinElmer AutoSystem XL, equipped with a fused-silica Rtx-1 capillary column. The ion source temperature was 150 °C, and the ionization energy was 70 eV. Electronic ionisation (EI) mass spectra were acquired over the mass range of 35–350 Da (scan time 1 s). Other GC conditions were the same as described for the GC-FID analysis. Identification of the components was based on: (1) the comparison of their GC retention indices (RI) on a nonpolar column, determined relative to the retention time of a series of *n*-alkanes with linear interpolation to the retention times of authentic compounds or data with the laboratory's library; (2) the comparison of the RI and spectra with commercial mass spectra libraries [27,28].

2.6. Statistical Analysis

The statistical analysis of melissopalynological data was carrying out the methodology previously described by Battesti *et al.* [11]. In the case of "spring" honey, the inclusion of *Citrus* and *Asphodelus* pollen during the nectar foraging is low or very low because of pollen maturity or floral morphology. The "under-representation" of these pollen types and entire pollen spectrum were taken into account for the characterization and comparison of pollen spectrum from "spring" honeys. Principal component analysis (PCA) was carried out using the "PCA" function and canonical correspondence analysis (CCA) was performed with "CCA" function from R software (R Foundation—Institute for Statistics and Mathematics, Austria). CCA is a multidimensional exploratory statistical method in order to demonstrate the correlation between two sets of variables obtained from the same individual.

3. Results and Discussion

3.1. Determination of Geographical and Botanical Origins of Corsican "Spring" Honeys

The analysis of 41 Corsican "spring" honeys allowed the determination of 92 taxa, including 64 nectariferous taxa and 28 only-polleniferous taxa (Table 1). A biogeographical analysis (biogeographical code: BC [5]) showed the diversity of biogeographical origins of these taxa. Mediterranean species (28 taxa, BC 1–3) associated with Eurasian and Atlantic species (13 taxa, BC 5–6) were well represented in the pollen spectrum. Additionally, cultivated species (four taxa, BC 99) were reported in more than 40% of honey samples. This distribution was consistent with the database of the characterization of the Corsican honey taxa directory [5,11].

To define the most representative taxa of Corsican "spring" honey, the presence ratio (PR) and the relative frequency (RF) distributions (mean, minimum, maximum, standard deviation and coefficient variation) of each taxon were reported. The pollen directory showed that 50 taxa (T1–T50) could be considered as regionally characteristic species of Corsican "spring" honey for their significant PR (>10%) and/or RF_{max} (>3%). This distribution of taxa was characterized by a wide diversity of nectariferous taxa in variable proportions associated with several only-polleniferous species. Among these taxa, two main only-polleniferous taxa, *Quercus* sp. T1 (*Qeurcus* sp. (deciduous), *Q. ilex* and *Q. suber*) and *Cistus* sp. T2 (*C. creticus*, *C. monspeliensis* and *C. salviifolius*), were present in all the samples analyzed, followed by *Castanea sativa* T3 and *Fraxinus ornus* T4 (PR > 90%). Additionally,

we did not find a common predominant nectariferous taxon, unlike two previous studies [24,29]: "chestnut grove" honey predominated by *C. sativa* with PR = 100%, FR_{max} > 80% and FR_{mean} = 92.99% and "spring maquis" honey predominated by the "normal" pollen type of *Erica arborea* with PR = 100%, FR_{max} > 45% and FR_{mean} = 47.7%. Quite the contrary, this directly demonstrates a diversity of nectariferous taxa with various pollen representation types: for example, "over-represented" (T7 and T13), "normal" (T5, T6, T8, T9 and T14) and "under-represented" (T17, T18 and T22) pollen types [5].

NT. A	тb		DD C	R	DC g					
INO "	I ype	Iaxa	PK	Mean	Min.	Max.	SD ^e	CV ^f	BC ª	
T1	Р	Quercus sp.	100	13.2	0.8	35.7	9.7	73.8	21-35-55-58	
T2	Р	Cistus sp.	100	8.5	0.3	33.3	6.3	74.4	21-29	
T3	Р	<i>Castanea sativa</i> ^h	90	10.3	0.3	33.8	8.7	84.2	59	
T4	Р	Fraxinus ornus	90	3.3	0.3	22.3	5.0	153.2	58	
T5	N, P	Erica arborea	85	7.8	0.2	35.5	8.7	112.3	21	
T6	N, P	Genista form ⁱ	83	6.0	0.3	31.5	8.0	134.8	14-21-29-51-62	
T7	N, P	Lotus sp.	76	5.3	0.3	52.8	9.5	178.3	21-51	
T8	N, P	Salix sp.	73	6.3	0.2	29.9	7.4	117.1	51-52	
Т9	N, P	Trifolium sp.	71	14.2	0.4	53.5	16.8	117.9	21-31-51	
T10	N, P	Rubus sp.	71	3.6	0.4	11.7	3.4	94.6	31-35	
T11	N, P	<i>Prunus</i> form ^j	66	3.0	0.2	24.1	4.7	155.6	99-54	
T12	Р	Eucalyptus sp.	63	2.1	0.3	15.5	3.1	148.4	99	
T13	N, P	Echium sp.	59	10.5	0.6	71.1	15.6	148.2	31	
T14	N, P	Apiaceae	59	4.0	0.2	17.5	4.4	109.6	nd	
T15	Р	Actinidia sinensis	49	4.2	0.3	16.1	4.5	107.7	99	
T16	N, P	Brassicaceae others	49	2.8	0.3	14.7	3.3	118.6	nd	
T17	N, P	Lavandula stoechas	49	1.8	0.4	10.1	2.2	124.1	21	
T18	N, P	Citrus sp.	44	6.1	0.2	16.1	5.2	86.6	99	
T19	N, P	Vicia form	44	3.0	0.3	11.8	3.2	107.1	nd	
T20	Р	Pistacia lentiscus	44	3.0	0.5	9.3	2.6	88.0	29	
T21	N, P	Asteraceae Galactites form	44	1.9	0.2	5.2	1.7	93.6	21	
T22	N, P	Asphodelus ramosus subsp. ramosus	44	0.7	0.2	2.9	0.7	96.5	21	
T23	Р	Scrophulariaceae others	39	0.9	0.3	4.5	1.0	114.4	nd	
T24	Р	Phillyrea sp.	37	3.0	0.3	13.3	3.8	125.5	25	
T25	Р	<i>Olea</i> sp.	37	1.0	0.4	3.6	0.8	74.3	21	
T26	N, P	Viburnum tinus	34	1.9	0.3	16.2	4.2	225.9	21	
T27	N, P	Asteraceae (fenestrated type)	29	1.1	0.3	3.2	1.0	94.0	21-94	
T28	N, P	<i>Rosa</i> sp.	27	1.2	0.3	4.5	1.3	108.1	31-51	
T29	Р	Myrtus communis	24	0.9	0.3	1.6	0.5	52.0	21	
T30	N, P	Fabaceae others/Dorycnopis form	24	0.6	0.3	1.4	0.3	54.5	nd	
T31	Р	Plantago sp.	24	0.5	0.3	0.9	0.2	33.8	nd	
T32	N, P	Asteraceae Achillea form	22	0.8	0.2	2.6	0.7	94.0	21-94	
T33	Р	Poaceae	22	0.6	0.2	1.2	0.3	54.0	nd	
T34	N, P	Crataegus monogyna	20	2.1	0.3	7.9	2.7	130.8	51	

Table 1. Statistical analysis and biogeographical characteristics of Corsican "spring" honeys' taxa.^{*}

No ^a	Type ^b	T		I	Relative	D.C. ^g				
		laxa	PK [*]	Mean	Min.	Max.	SD ^e	CV ^f	BC s	
T35	N, P	Jasione montana		2.0	0.3	10.0	3.5	176.0	54	
T36	N, P	Rosaceae others		1.2	0.3	3.0	1.0	85.6	nd	
T37	N, P	Asteraceae Dittrichia form		1.0	0.2	1.9	0.8	74.4	21-94	
T38	N, P	Rhamnus sp.	15	1.0	0.3	3.3	1.1	117.6	21	
T39	N, P	Psoralea bituminosa	15	0.7	0.3	1.6	0.5	75.6	31	
T40	N, P	Knautia sp.	15	0.5	0.3	0.9	0.3	52.8	31	
T41	N, P	Lupinus angustifolius	12	4.8	0.3	18.9	8.0	166.1	21	
T42	Р	Cytinus hypocistis	12	0.9	0.4	1.8	0.7	77.6	29	
T43	N, P	Hedera helix	12	0.8	0.3	1.3	0.4	46.1	65	
T44	N, P	Liliaceae others	12	0.4	0.3	0.6	0.2	45.8	nd	
T45	N, P	Allium sp.	12	0.4	0.3	0.6	0.2	42.9	21-25	
T46	N, P	Acacia dealbata	12	0.4	0.3	0.4	0	13.3	99	
T47	Р	Alnus sp.	7	2.3	0.3	6.1	3.3	146.5	51	
T48	N, P	Dorycnium sp.	10	1.5	0.3	3.2	1.2	83.3	35	
T49	N, P	Rosmarinus officinalis	10	1.7	0.4	3.0	1.3	77.9	21	
T50	Р	Vitis vinifera	7	1.5	0.4	3.0	1.3	89.4	99	

Table 1. Cont.

^a Order of taxa were classified by decreasing presence ratio (PR). ^b Type of taxa: P, polleniferous taxa; N, nectariferous taxa [5]. ° PR: presence ratio, number of honey samples presented/41 samples, expressed as %. ^d Mean, Min., Max. values expressed as relative frequency RF (number of specify pollen counted/total pollen counted). e SD: standard deviation. ^fCV: coefficient variation.^g Biogeographical Code, according to Battesti [5]: 1-Endemic: 14 Mediterraneo-montane origin; 2-Steno-Mediterranean: 21 Wider stenomedit., 25 Western stenomedit., 29 Western macaronesian stenomedit.; 3-Eury-Mediterranean: 31 Wider eurymedit., 35 Western eurymedit.; 5-Eurasian: 51 Wider eurasian, 52 Eurasian, 54 European-caucasian, 55 European, 58 South east european, 59 Southern European; 6-Atlantic: 62 Subatlantic, 65 Atlantic Mediterranean; 94 sub-Cosmopolitan; 99 Cultivated plants; nd: not defined. h Castanea sativa, taxa of "over-represented" type, could be considered as only-polleniferous taxon according to its RF (<40%) and lower pollen density taking into account its over-represented pollen type [6,24]. ⁱ Genista form contained essentially Genista corsica, and also Cytisus villosus, Calicotome spinosa and Calicotome villosa.¹ Prunus form contained Prunus sp. and other fruit tree. * Forty two other determined taxa (PR < 10%): Populus sp., Boraginaceae others, Rumex sp., Ostrya carpinifolia, Ilex aquifolium, Platanus sp., Silene gallica, Stachys glutinosa, Anthyllis hermanniae, Papaver sp., Urticaceae, Reseda sp., Aesculus hippocastanum, Carpobrotus sp., Cercis siliquastrum, Potentilla form, Ranunculaceae, Corylus avellana, Asteraceae Helichrysum form, Arbutus unedo, Erica others, Cupressaceae, Sambucus ebulus, Anemone hortensis, Smilax aspera, Cynoglossum creticum form, Amaryllidaceae, Cyperaceae, Helleborus lividus subsp. corsicus, Mercurialis annua, Robinia pseudoacacia, Clematis sp., Chenopodiaceae, Caryophyllaceae others, Borago officinalis, Centaurea sp., Verbascum sp., Teucrium sp., Centaurium erythrae, Veronica sp., Asteraceae others, Buxus sempervirens (according to decreasing PR).

According to these considerations, two groups of honeys could therefore be distinguished, based not by their FR distributions, but by characteristic associations of taxa (Table 2, Table S1-supplementary materials). The first group included 18 samples (group I: 1–18) and was characterized by the association of cultivated taxa: *Citrus sp.* **T18** and *A. sinensis* **T15** (PR 100% in 18 samples) followed by *Prunus* form **T11** and *Olea* sp. **T25**. *Citrus* sp. contained essentially *C. sinensis* × *reticulata*, which possessed an under-represented pollen type, principally due to nectar secretion of *Citrus* sp. flowers, often before the maturity of stamens. *Citrus* pollen varied between 0.2% and 16.1%, with an average of 6.1%. The second group (group II: 23 samples, 19–41) was characterized by the absence of a *Citrus* sp./*A. sinensis* association and the significant presence of *A. ramosus* **T22** associated with *Pistacia lentiscus* **T20**, *Phillyrea* sp. **T24**, *Apiaceae* **T14** and *Brassicaceae* **T16**. *A. ramosus* displayed an extreme "under-represented" pollen type due to the flower form (nectar protected by a large base of long stamens that prevented contact with pollen during bee foraging) and the large pollen size. *Asphodelus* pollen was present in two samples of group I (0.5%–1.3%) and 16 samples of group II (0.2%–2.9%).

In the case of honey with the "under-represented" pollen type, the contribution of other nectariferous species could not be discounted. It had to note that some honeys samples possessed dominant nectariferous taxa (RF > 45%): *Trifolium* sp. **T9** for sample 2 and 3, *Echium* sp. **T13** for sample 4 and *Lotus* sp. **T7** for sample 38. The nectar contribution of these taxa could not be neglected. Otherwise, several taxa might take part in the honey composition for their high RF in the pollen spectrum: *Trifolium* sp. **T9** and *E. arborea* **T5** were characteristic for both groups (RF_{max} 53.5% and 35.5% for group I and 44.1% and 29.9% for group II, respectively); *Echium* sp. **T13**, *Prunus* form **T11** and *Viburnum tinus* **T26** possessed a higher RF_{max} in group I (71.1%, 24.1% and 16.2%, respectively) than in group II (30.1%, 3.3% and 3.7%, respectively), while *Lotus* sp. **T7**, *Genista* form **T6**, *Salix* sp. **T8**, *Lupinus angustifolius* **T41** and *Apiaceae* **T14** were higher in group II (FR_{max}: 52.8%, 31.5%, 29.9%, 18.9% and 17.5%, respectively) than in group I (FR_{max}: 8.7%, 11.8%, 12.9%, 3.5% and 4.5%, respectively).

A quantitative analysis showed that 32 samples possessed a pollen density between 20 and 100×10^3 PG/10 g, eight samples were between 100 and 300×10^3 PG/10 g and one sample (23) could be distinguished by high pollen density (600×10^3 PG/10 g). Compared with the previous studies of Corsican "chestnut grove" and "*Erica arborea* spring maquis" honey (636.6×10^3 PG/10 g and 177×10^3 PG/10 g, respectively), the "spring" honey displayed a lower pollen density (90×10^3 PG/10 g) [24,29]. Excluding sample 23, the average pollen density of "clementine" honeys (68×10^3 PG/10 g) was slightly lower than that of other Corsican "spring" honeys (84×10^3 PG/10 g) (Table 2). The decreasing pollen richness was in accordance with the pollen representation type in the spectrum of the predominant nectariferous taxa: "over-represented" (*C. sativa*), "normal" (*E. arborea*) and "under-represented" (*Citrus* sp.) types.

Table 2. Melissopalynological and physico-chemical characteristics of Corsican"clementine" honeys and other "spring" honeys.

			Group I—"Clementine" Honeys							Group II—Other "Spring" Honeys						
	Me	elissopalynological Data	18 Samples (1–18)							23 Samples (19–41)						
			RF °							RF °						
No. ^a	Type ^b	Taxa	PR	Mean	Min.	Max.	SD	CV	PR	Mean	Min.	Max.	SD	CV		
Main nectariferous taxa																
T18	N, P	Citrus sp.	100	6.1	0.2	16.1	5.2	86.6	-	-	-	-	-	-		
T5	N, P	Erica arborea	89	7.5	0.3	35.5	10.2	135.4	83	8.0	0.2	29.7	7.6	94.9		
T8	N, P	Salix sp.	78	5.8	0.6	12.9	4.5	77.7	70	6.7	0.2	29.9	9.3	139.4		
T11	N, P	Prunus form	78	4.8	0.2	24.1	6.1	128.4	57	1.2	0.3	3.3	0.9	75.5		
T7	N, P	Lotus sp.	72	2.7	0.4	8.7	2.5	91.9	78	7.2	0.3	52.8	12.1	167.5		
T10	N, P	Rubus sp.	67	2.3	0.4	6.5	1.8	77.9	74	4.5	0.4	11.7	4.0	88.4		
Т9	N, P	Trifolium sp.		12.9	0.5	53.5	19.4	150.7	74	15.2	0.4	44.1	15.2	100.2		
T6	N, P	Genista form	67	3.1	0.3	11.8	3.4	107.1	96	7.5	0.6	31.5	9.4	125.3		
T13	N, P	Echium sp.	44	19.3	1.3	71.1	23.3	121.0	70	6.1	0.6	30.1	7.5	123.2		
T26	N, P	Viburnum tinus	22	4.5	0.3	16.2	7.8	174.5	43	0.8	0.3	3.7	1.1	127.7		
T14	N, P	Apiaceae		2.2	0.2	4.5	2.0	88.8	83	4.5	0.3	17.5	4.8	106.0		
T22	N, P	Asphodelus ramosus subsp. ramosus		0.9	0.5	1.3	0.5	57.3	70	0.7	0.2	2.9	0.7	104.1		
T16	N, P	Brassicaceae others		1.2	0.3	2.7	1.0	77.9	61	3.5	0.4	14.7	3.8	108.2		
T17	N, P	Lavandula stoechas		1.7	0.5	4.4	1.4	81.9	57	1.8	0.4	10.1	2.6	142.4		
T19	N, P	Vicia form	28	2.3	0.7	6.0	2.3	102.4	57	3.3	0.3	11.8	3.6	107.6		
T41	N, P	Lupinus angustifolius	17	1.5	0.3	3.5	1.8	119.1	9	9.8	0.7	18.9	12.9	131.6		
	Other nectariferous taxa		100	3.3	0.3	11.0	3.0	89.9	100	5.2	1.0	10.0	2.8	53.5		
Main o	only-polleni	ferous taxa														
T15	Р	Actinidia sinensis	100	4.6	0.3	16.1	4.6	99.7	9	0.5	0.3	0.7	0.3	55.3		
T2	Р	Cistus sp.	100	6.9	0.3	20.4	5.2	76.0	100	9.8	0.3	33.3	6.9	70.9		
T1	Р	Quercus sp.	100	16.5	0.8	35.7	10.7	64.9	100	10.6	1.3	29.0	8.1	77.2		
Т3	Р	Castanea sativa	89	7.9	0.3	25.0	7.3	91.7	91	12.1	0.3	33.8	9.4	77.4		
T4	Р	Fraxinus ornus	89	6.1	0.5	22.3	6.6	108.4	91	1.1	0.3	3.3	1.0	87.6		
T12	Р	Eucalyptus sp.	72	3.3	0.4	15.5	4.1	125.9	57	1.0	0.3	3.4	1.0	99.3		
T25	Р	Olea sp.	50	0.8	0.4	1.3	0.3	38.9	26	1.3	0.6	3.6	1.1	84.3		
T20	Р	Pistacia lentiscus	11	0.6	0.6	0.6	0.0	8.2	70	3.3	0.5	9.3	2.7	80.4		
T24	P Phillyrea sp.		17	4.7	0.3	13.3	7.4	157.4	52	2.6	0.4	9.9	2.7	103.5		
		Other only-polleniferous taxa	100	1.9	0.3	8.9	2.1	110.0	78	1.7	0.3	8.5	2.0	117.8		
		Pollen density (10 ³ PG/10 g) ^d		68	20	202	52	77		107	22	603	126	118		
Physic	o-chemical	data ^e														
		Color		26.4	11.0	55.0	13.6	51.5		33.3	18.0	71.0	16.3	48.7		
		Electrical conductivity		0.25	0.15	0.42	0.07	27.72		0.24	0.13	0.45	0.09	36.96		

^a Taxa number is given in Table 1. ^b Type of taxa: P, polleniferous taxa; N, nectariferous taxa [5]. ^c Mean, Min., Max. values expressed as relative frequency RF (number of specify pollen counted/total pollen counted). ^d Pollen density expressed as the absolute number of pollen grains in 10 g of honey (10³ PG/10 g). ^e Unity of parameters: colour (mm Pfund); electrical conductivity (mS/cm).

3.2. Physicochemical Characteristics of Corsican "Spring" Honeys

Corsican "spring" honeys possessed light to very light colors. The mean value of coloration was 30.0 ± 15.4 mm Pfund, with great variation between 11.0 and 71.0 mm Pfund (Table 2). The two groups exhibited quite similar coloration values: 26.4 ± 13.6 mm Pfund for "clementine" honeys and 33.3 ± 16.3 mm Pfund for the other "spring" honeys. For each group, nine samples possessed a very light coloration value (<20.0 mm Pfund). Only one sample (17) of "clementine" honeys had a coloration value >50.0 mm Pfund while five samples (23, 35, 38, 39 and 41) of other "spring" honeys possessed coloration values between 50.0 and 71.0 mm Pfund.

The average electrical conductivity value of the honey samples was 0.25 ± 0.08 mS/cm with a variation of 0.13-0.45 mS/cm (Table 2). The electrical conductivity of the two groups was also quite similar: 0.25 ± 0.07 mS/cm for "clementine" honeys (range: 0.15-0.42 mS/cm) and 0.24 ± 0.09 mS/cm for other "spring" honeys (range: 0.13-0.45 mS/cm). Only three samples (17, 34 and 41) of these honeys had medium electrical conductivity (>0.4 mS/cm).

The coloration and electrical conductivity values of Corsican "spring" honeys were lower than those of "chestnut grove" and "*Erica arborea* spring maquis" honey ranges [5,24,29].

3.3. Chemical Variability of Corsican "Spring" Honeys

GC and GC/MS analysis of the headspaces of Corsican "spring" honeys allowed the identification of 43 compounds that accounted for 71.5%–96.8% of the total volatile composition (Table 3, Table S2-supplementary materials). It should be noted that the volatile fraction of "spring" honeys is rich in aldehyde (22.1%–63.1%) and alcohol (2.8%–40.2%) components.

To synthesize the chemical data, PCA was used to examine the relative distribution of the matrix of "spring" honey samples according to their volatile chemical compositions. The analyses included 17 compounds: two hydrocarbons (C2 and C12), eight aldehydes (C5, C9, C14, C25, C27, C28, C31 and C32), two ketones (C23 and C24), two esters (C38 and C41), two oxides (C39 and C42) and one alcohol (C37). As shown in Figure 1a, the principal factorial plane (axes 1 and 2) accounted for 58.91% of the entire variability of the honey samples. Dimension 1 (42.24%) correlated negatively C39 and negatively with other compounds. Dimension 2 (16.67%) correlated negatively with two hydrocarbons (C2 and C12), two aldehydes (C5 and C14) and one oxide C42 and positively with with two ketones (C23 and C24), three aldehydes (C25, C27 and C28), one ester C38 and one oxide other compounds.

The plot established according to the first two principal components suggested the existence of two main groups (Figure 1b). Group I contained 17 samples (1–17), which corresponded to the group of "clementine" honeys (except sample 18). This group I was characterized by the presence of lilac aldehyde isomers (**C25**, **C27** and **C28**), *p*-menth-1-en-9-al isomers (**C31** and **C32**) and methyl anthranilate **C38**, which were absent in the other honey samples (group II). It was rich in furan compounds (group I: 26.2% *versus* group II: 7.6%), but not in phenolic components (group I: 29.4% *versus* group II: 40.0%). Aldehyde components were also higher in group I (49.1%) than in group II (39.7%). Group II could be divided into subgroups IIa (five samples: 20, 33, 36, 38 and 39) and IIb (18 samples: 18, 19, 21–32, 34, 37, 40 and 41). These two subgroups were characterized by a greater

abundance of phenolic compounds (group IIa: 39.9% and group IIb: 43.0%), but group IIa displayed a higher value for linear compounds (group IIa: 26.2% and group IIb: 19.2%). Additionally, subgroup IIa had a higher amount of aldehyde (group IIa: 40.7% and group IIb: 12.8%) and alcohol (group IIa: 35.6% and group IIb: 9.2%) compounds than subgroup IIb. This latter group displayed a greater abundance of ketones (group IIa: 4.3% and group IIb: 22.5%). Finally, sample 35 was characterized by 32.8% of hydrocarbons, whereas the abundance of hydrocarbons was not >25% in the other honey samples.

			Group I "Clementine" Honeys ^c			Grou						
						IIa		IIb				
No ^a	Components	RI ^b	Mean ± SD ^d	Min.	Max.	Mean ± SD ^d	Min.	Max.	Mean ± SD ^d	Min.	Max.	Sample 35
C1	3-Methyl-3-buten-1-ol	704	2.9 ± 2.76	0.3	11.3	1.8 ± 1.19	0.7	3.7	1.8 ± 1.44	0.4	6.0	2.8
C2	Methyl-benzene	741	6.5 ± 4.45	1.5	15.6	4.1 ± 2.08	2.4	7.1	6.2 ± 4.08	1.5	17.3	10.4
C3	Hexanal	773	1.1 ± 0.46	0.5	2.0	1.6 ± 2.62	0.1	6.3	1.6 ± 1.13	0.3	4.5	1.9
C4	Octane	790	1.4 ± 1.08	0.3	4.7	0.9 ± 0.77	0.3	2.2	2.6 ± 1.63	0.7	5.6	1.4
C5	3-Furaldehyde	800	2.8 ± 1.56	0.6	5.9	3.5 ± 1.37	2.5	5.9	3.5 ± 1.78	1.9	8.3	18.5
C6	2-Methyl butanoic acid	858	0.8 ± 0.91	0.1	3.3	4.6 ± 3.21	1.1	7.6	2.9 ± 4.59	0.1	20.4	2.4
C7	2-Methyl octane	873	0.4 ± 0.28	0.1	0.9	0.5 ± 0.44	0.1	1.2	0.7 ± 0.38	0.1	1.7	1.6
C8	Nonane	893	0.7 ± 0.65	0.2	2.5	1.2 ± 0.35	0.8	1.7	1.5 ± 0.92	0.2	3.5	3.8
С9	Benzaldehyde	924	5.5 ± 3.56	2.4	17.9	10.4 ± 3.85	5.4	14.8	8.8 ± 4.89	2.5	18.4	3.0
C10	Hexanoic acid	969	0.7 ± 0.25	0.4	1.4	1.7 ± 1.68	0.3	3.9	1.2 ± 0.75	0.4	3.3	-
C11	Octanal	982	1.0 ± 0.47	0.2	2.1	0.6 ± 0.12	0.5	0.7	1.6 ± 1.45	0.5	6.6	1.0
C12	2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	992	1.1 ± 0.60	0.4	2.4	0.6 ± 0.53	0.1	1.3	2.3 ± 1.83	0.2	5.2	15.6
C13	p-Methylanisol	995	0.9 ± 1.13	0.1	4.9	1.1 ± 1.10	0.3	3.0	0.9 ± 1.48	0.1	6.1	-
C14	Phenylacetaldehyde	1006	10.1 ± 10.68	0.8	39.1	16.5 ± 6.93	7.2	25.7	21.2 ± 7.83	3.7	36.2	13.0
C15	<i>p</i> -Cymene	1008	0.7 ± 0.29	0.1	1.0	0.9 ± 0.42	0.6	1.2	-	-	-	-
C16	Acetophenone	1037	0.2 ± 0.08	0.1	0.4	0.4 ± 0.21	0.2	0.5	0.3 ± 0.10	0.2	0.4	-
C17	trans-Furanoid-linaloxide	1049	1.5 ± 1.00	0.8	4.0	1.3 ± 1.25	0.5	3.5	2.4 ± 1.20	1.0	6.3	-
C18	cis-Furanoid-linaloxide	1064	1.1 ± 0.40	0.7	2.0	1.0 ± 0.29	0.7	1.4	1.1 ± 0.26	0.5	1.6	-
C19	β-Phenylethanol	1077	4.2 ± 1.54	2.2	5.8	1.6 ± 0.00	1.6	1.6	3.3 ± 1.67	2.1	5.8	-
C20	Nonanal	1079	2.7 ± 1.73	0.9	7.6	1.8 ± 1.28	0.4	3.5	3.0 ± 2.29	0.5	7.2	2.9
C21	Linalol	1084	2.4 ± 1.82	0.2	6.6	1.3 ± 1.62	0.3	3.2	12.5 ± 10.42	2.1	32.3	tr
C22	Hotrienol	1085	4.1 ± 4.39	0.7	10.5	-	-	-	9.7 ± 0.00	9.7	9.7	-
C23	Isophorone	1087	2.8 ± 1.54	0.2	4.9	18.2 ± 8.02	8.8	29.3	3.3 ± 3.5	0.1	9.6	-
C24	4-Oxoisophorone	1102	0.9 ± 0.33	0.3	1.4	4.2 ± 1.87	2.3	6.4	1.5 ± 0.99	0.3	5.0	-
C25	(2 <i>S</i> ,2' <i>S</i> ,5' <i>S</i>)-Lilac aldehyde	1112	5.4 ± 2.36	1.3	8.9	-	-	-	1.5 ± 0.00	1.5	1.5	-
C26	Dihydrolinalool	1116	1.2 ± 0.66	0.5	3.0	-	-	-	1.1 ± 0.00	1.1	1.1	-
C27	(2 <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,5' <i>S</i>)-Lilac aldehyde	1121	10.5 ± 3.66	4.9	16.5	-	-	-	2.4 ± 0.00	2.4	2.4	-
C28	(2 <i>R</i> ,2' <i>R</i> ,5' <i>S</i>)-Lilac aldehyde	1134	4.8 ± 1.85	2.2	8.1	-	-	-	1.1 ± 0.00	1.1	1.1	-
C29	Octanoic acid	1167	1.7 ± 1.55	0.3	6.0	0.9 ± 0.38	0.3	1.3	1.6 ± 0.78	0.7	3.8	4.7
C30	Decanal	1174	1.2 ± 0.67	0.2	2.8	0.6 ± 0.25	0.2	0.8	1.5 ± 0.54	0.6	2.3	-
C31	<i>p</i> -Menth-1-en-9-al (isomer 1)	1184	1.9 ± 0.41	1.2	2.7	-	-	-	-	-	-	-
C32	<i>p</i> -Menth-1-en-9-al (isomer 2)	1186	1.7 ± 0.46	0.5	2.5	-	-	-	-	-	-	-
C33	p-Anisaldehyde	1208	0.7 ± 1.19	0.1	4.6	0.9 ± 0.37	0.3	1.1	0.4 ± 0.21	0.2	0.8	-
C34	2,3,5-Trimethylphenol	1248	0.4 ± 0.30	0.1	1.1	1.0 ± 0.69	0.4	2.0	0.8 ± 0.68	0.1	2.0	-

Table 3. Chemical composition of volatile fraction of Corsican "spring" honeys.

			Group I "Clementine" Honeys ^c			Group						
						п	a		п			
No ^a	Components	RI ^b	Mean ± SD ^d	Min	Max	Mean ± SD ^d	Min	Max	Mean ± SD ^d	Min	Max	Sample 35
C35	4-n-Propylanisol	1264	1.6 ± 1.78	0.2	5.7	2.4 ± 1.29	0.8	4.3	3.8 ± 2.45	1.4	6.3	-
C36	Nonanoic acid	1271	2.7 ± 1.39	0.5	4.9	2.6 ± 0.94	1.4	3.7	3.1 ± 1.24	1.3	6.4	-
C37	3,4,5-Trimethylphenol	1290	0.5 ± 0.32	0.2	1.4	5.4 ± 2.71	2.9	9.4	0.5 ± 0.67	0.1	2.0	-
C38	Methyl anthranilate	1300	1.4 ± 0.96	0.2	3.5	-	-	-	-	-	-	-
C39	<i>cis-p</i> -Mentha-1(7),8-dien-1- hydroperoxide	1348	0.4 ± 0.14	0.2	0.7	-	-	-	-	-	-	-
C40	Decanoic acid	1362	1.2 ± 0.45	0.6	2.1	1.3 ± 0.75	0.1	1.9	1.7 ± 1.50	0.6	6.8	3.8
C41	Methyl 3,5-dimethoxybenzoate	1494	-	-	-	0.4 ± 0.26	0.2	0.7	0.5 ± 0.19	0.3	0.8	-
C42	Methyl syringate	1722	-	-	-	0.5 ± 0.50	0.1	1.4	0.9 ± 1.17	0.1	4.1	-
C43	Tricosane	2305	0.3 ± 0.17	0.1	0.5	0.5 ± 0.00	0.5	0.5	0.5 ± 0.22	0.2	0.7	-
	Total identification (%)		84.2 ± 6.95	71.5	94.5	91.2 ± 5.43	84.2	96.8	86.3 ± 5.49	78.8	96.7	86.8
	Total peak area $(10^6)^{e}$		3.8 ± 1.96	1.3	7.4	2.9 ± 1.27	1.6	4.5	2.4 ± 1.08	0.8	4.4	0.3
	Hydrocarbons		10.6 ± 5.23	4.7	20.8	7.7 ± 3.59	4.8	13.5	13.3 ± 5.88	5.0	23.9	32.8
	Oxygenated compounds		73.6 ± 7.23	58.2	82.8	83.6 ± 4.11	79.2	90.3	73.7 ± 7.56	58.1	81.7	54.0
	Phenolic compounds		29.4 ± 12.3	12.6	59.3	43.0 ± 7.39	34.8	53.0	39.9 ± 11.22	23.2	60.4	26.4
	Furan compounds		26.2 ± 7.85	12.2	38.6	5.8 ± 2.83	3.9	10.8	7.5 ± 1.99	4.3	11.0	18.5
	Linear compounds		21.0 ± 7.08	11.3	36.6	19.2 ± 3.88	14.8	23.4	26.2 ± 9.63	11.3	53.4	41.9
	Terpenic compounds		31.0 ± 9.88	15.4	52.2	3.5 ± 2.64	1.7	8.1	13.6 ± 13.05	1.5	45.8	0
	Ketones		2.5 ± 2.14	0	6.0	22.5 ± 9.67	11.6	35.7	4.3 ± 3.77	0.8	11.6	0
	Aldehydes		49.1 ± 8.03	34.4	63.1	35.6 ± 9.73	26.1	47.7	40.7 ± 9.78	22.1	52.3	40.3
	Esters		1.4 ± 0.96	0.2	3.5	0.2 ± 0.29	0	0.7	0.3 ± 0.27	0	0.8	0
	Alcohols		9.7 ± 6.17	3.3	27.8	9.2 ± 3.3	4.9	12.7	12.8 ± 10.40	3.0	40.2	2.8
	Acids		6.8 ± 3.31	0.4	15.4	9.7 ± 5.23	3.0	15.1	10.2 ± 5.28	5.6	27.0	10.9
	Oxides	5.2 ± 2.76	2.5	12.6	6.3 ± 2.45	3.0	9.3	5.5 ± 2.64	3.3	14.3	0	

Table 3. Cont.

^a Order of elution is given on apolar coloumn (Rtx-1). ^b Retention indice on the Rtx-1 apolar column. ^c Group number was given in

"Chemical variability of Corsican "spring" honeys".^d Means ± SD, Min. and Max. values expressed as percentages.^e Total peak area was expressed in arbitrary units.



Figure 1. Principal component analysis (PCA) of Corsican "spring" honey volatile data.
3.4. Botanical Origin and Volatile Composition of Corsican "Spring" Honeys

The 17 samples of "clementine" honeys (group I: 1–17) could be distinguished from other "spring" honeys (group II) by the presence of three lilac aldehydes (C25, C27 and C28) and two p-menth-1-en-9-al isomers (C31 and C32) (Table 3, Table S2-supplementary materials). These honey samples were dominated by phenolic compounds (12.6%-59.3%), followed by furan compounds (12.2%-38.6%) and linear compounds (11.3%-36.6%). The main components were phenylacetaldehyde C14 (0.8%-39.1%), methyl-benzene C2 (1.5%-15.6%), (2R,2'S,5'S)-lilac aldehyde C27 (4.9%-16.5%), (2S,2'S,5'S)-lilac aldehyde C25 (1.3%-8.9%), benzaldehyde C9 (2.4%-17.9%) and (2R,2'R,5'S)-lilac aldehyde C28 (2.2%-8.1%). Low amounts of methyl anthranilate C38 (0.2%-3.5%) were found in the volatile fraction of the "clementine" honeys analyzed. This component is a known chemical marker of Citrus (species not specified) unifloral honey [13]. Additionally, various linalool derivatives, such as linalool oxides, lilac aldehydes and/or p-menth-1-en-9-al isomers, have also been reported as characteristic compounds of citrus unifloral honeys from Spain and Greece [15,16,30-33]. These compounds were also identified in the volatile components of Corsican "clementine" honeys. Conversely, some other linalool derivatives, such as lilac alcohol isomers (previously reported in the Spanish and Greek citrus honeys), were not detected in our honey samples. Alissandrakis et al. [15] showed that methyl anthranilate and lilac aldehydes could be found in honeys of mixed botanical origin with the presence of citrus nectar. These volatile compounds were also detected in the honey samples 2-4 in which were found the RF_{max} of *Trifolium* sp. **T9** and *Echium* sp. **T13** taxa. Chemical investigation showed that these honey samples displayed the similar volatile composition of "clementine" honey. As these two taxa could provide great quantity of nectar and pollen [34], it appeared that they played only a polleniferous role in these honey samples.

The volatile composition of *C. sinensis* × *reticulata* flowers has not been reported previously. The HS-SPME fraction of elementine flowers is characterized by 29 compounds, which accounted for 75.5%–87.0% of the volatile composition (Table 4). Linalool (9.6%–22.6%), sabinene (13.4%–19.6%), dihydrolinalool (8.5%–14.8%) and myrcene (5.6%–6.5%) were identified as the main compounds. Linalool and dihydrolinalool were also found in low concentrations in the volatile fraction from "spring elementine" honey samples. Methyl anthranilate was detected in the volatile fraction of Corsican elementine flowers (0.1%–0.3%) and corresponding honeys.

The decrease in linalool amount and the occurrence of other linalool derivates (hotrienol, linalool oxides, lilac aldehyde isomers and *p*-menth-1-en-9-al isomers) in honey samples could be explained by the enzymatic degradation of linalool by some pathways [15]: (1) linalool can be transformed to 8-hydroxylinalool isomers by enzymatic hydroxylation at the C8 position, and then hotrienol; (2) 8-hydroxylinalool can be transformed to lilac aldehyde via (*E*)-8-oxolinalool and lilac alcohols, or *p*-menth-1-en-9-al via 8-hydroxygeraniol and (3) linalool can also be transformed via 6,7-hydroxylinalool into furanoid linalool oxide isomers under acidic conditions or by heating. These results were in accordance with those previously reported on the volatile fraction of citrus flowers and corresponding honeys [16]. It demonstrated that the flowers from *Citrus* species (orange, tangerine and sour orange) had high amounts of linalool (51.6%–80.6%) and that the honeys consisted of more than 80% of linalool derivatives (lilac aldehydes and lilac alcohols).

Table 4. Chemical composition of	volatile fraction of cle	ementine and asphodel flowers.
----------------------------------	--------------------------	--------------------------------

Componente ^a	р 1(1 :4) р	D۱¢	Clementi	ne Flowe	r ^d	Asphode	l Flower	e	Idontificati
Components "	RI(Lit)*	RI	Mean ± SD ^f	Min.	Max.	Mean ± SD ^f	Min.	Max.	Identification
3-Furaldehyde	799	800	-	-	-	1.0 ± 0.87	0.5	2.7	RI, MS
Furfural	831	836	-	-	-	3.5 ± 1.26	1.7	5.2	RI, MS
2-Furanmethanol	839	842	-	-	-	2.1 ± 1.48	0.8	4.7	RI, MS, Ref
Heptanal	882	876	-	-	-	5.4 ± 2.46	3.1	9.5	RI, MS
α-Thujene	924	922	1.2 ± 0.21	1.0	1.4	-	-	-	RI, MS
α-Pinene	932	931	3.6 ± 2.46	2.0	6.4	-	-	-	RI, MS
Benzaldehyde	929	933	-	-	-	2.7 ± 0.78	1.4	3.7	RI, MS
Tetrahydro-citronellene	937	935	6.8 ± 4.90	3.3	12.4	-	-	-	RI, MS, Ref
β-Citronellene	943	940	2.2 ± 0.15	2.0	2.3	-	-	-	RI, MS
Octen-3-ol	962	955	-	-	-	0.2 ± 0.05	0.1	0.2	RI, MS
Furfuryl acetate	964	959	-	-	-	0.7 ± 0.31	0.5	1.3	RI, MS, Ref
Sabinene	973	958	16.8 ± 3.14	13.4	19.6	-	-	-	RI, MS
2-Pentylfuran	973	966	-	-	-	0.8 ± 1.00	0.2	2.8	RI, MS
β-Pinene	978	972	1.5 ± 1.36	0.4	3.0	-	-	-	RI, MS
Myrcene	987	979	6.1 ± 0.45	5.6	6.5	-	-	-	RI, MS
Octanal	981	980	-	-	-	7.0 ± 3.12	3.5	12.6	RI, MS
(Z)-3-Hexenyl acetate	989	984	-	-	-	21.6 ± 14.27	5.2	41.8	RI, MS
(E)-3-Hexenyl acetate	1002	994	-	-	-	0.8 ± 0.54	0.1	1.5	RI, MS
α-Phellandrene	1002	995	1.5 ± 0.23	1.4	1.8	0.3 ± 0.12	0.1	0.4	RI, MS
α-Terpinene	1013	1008	0.6 ± 0.44	0.3	1.1	-	-	-	RI, MS
Phenylacetaldehyde	1012	1009	-	-	-	0.9 ± 0.67	0.2	2.1	RI, MS
<i>p</i> -Cymene	1015	1011	0.6 ± 0.10	0.5	0.7	-	-	-	RI, MS
p-Menth-1-ene	1017	1018	0.5 ± 0.15	0.4	0.7	-	-	-	RI, MS
Limonene	1025	1020	1.5 ± 0.70	0.8	2.2	-	-	-	RI, MS
(Z) - β -Ocimene	1029	1024	0.1 ± 0.06	0.1	0.2	-	-	-	RI, MS
(E)-2-Octenal	1034	1034	-	-	-	0.4 ± 0.29	0.1	0.8	RI, MS
(E)-β-Ocimene	1041	1036	2.6 ± 2.21	0.9	5.1	-	-	-	RI, MS
γ-Terpinene	1051	1047	1.1 ± 0.51	0.5	1.5	-	-	-	RI, MS
trans-Sabinene hydrate	1053	1050	1.0 ± 0.36	0.7	1.4	-	-	-	RI, MS
1-Octanol	1063	1057	-	-	-	6.0 ± 1.93	2.8	8.8	RI, MS
Terpinolene	1082	1078	0.1 ± 0.06	0.1	0.2	-	-	-	RI, MS
Nonanal	1076	1081	-	-	-	25.8 ± 10.1	16.5	38.2	RI, MS
Linalool	1086	1086	17.8 ± 7.14	9.6	22.6	1.7 ± 0.21	1.5	1.8	RI, MS
Tetrahydrolinalool	1099	1095	4.1 ± 3.07	0.7	6.7	-	-	-	RI, MS, Ref
Dihydrolinalool	1118	1114	10.8 ± 3.50	8.5	14.8	-	-	-	RI, MS, Ref
(E)-2-Nonen-1-ol	1149	1153	-	-	-	2.2 ± 1.65	0.6	4.6	RI, MS
1-Phenylethyl acetate	1166	1163	-	-	-	0.1 ± 0.05	0.1	0.2	RI, MS
Terpinen-4-ol	1164	1164	0.3 ± 0.20	0.1	0.5	-	-	-	RI, MS
α-Terpineol	1176	1173	tr	tr	tr	-	-	-	RI, MS
Decanal	1180	1182	-	-	-	1.6 ± 0.74	0.7	2.5	RI, MS
Undecanal	1285	1285	-	-	-	1.0 ± 1.03	0.2	2.8	RI, MS
Methyl anthranilate	1308	1302	0.2 ± 0.10	0.1	0.3	-	-	-	RI, MS
(E)-Jasmone	1356	1360	tr	tr	tr	-	-	-	RI, MS
Isocarvophyllene	1409	1405	tr	tr	tr	-	-	-	RI, MS

	merce b		Clementi	ne flowe	r ^d	Asphode	Flower	e	
Components "	RI(Lit)	RI	Mean ± SD ^f	Min.	Max.	Mean ± SD ^f	Min.	Max.	Identification ^s
(<i>E</i>)-β-Farnesene	1446	1442	tr	tr	tr	-	-	-	RI, MS
(E,E) - α -Farnesene	1498	1492	0.1 ± 0.00	0.1	0.1	-	-	-	RI, MS
(E)-Nerolidol	1553	1548	tr	tr	tr	-	-	-	RI, MS
Heptadecane	1700	1698	0.2 ± 0.10	0.1	0.3	-	-	-	RI, MS
Total identification (%)			81.2 ± 5.75	75.5	87.0	85.9 ± 2.66	82.4	90.1	
Hydrocarbons			48.0 ± 8.16	39.7	56.0	-	-	-	
Oxygenated compounds			33.1 ± 11.88	19.5	41.3	85.9 ± 2.66	82.4	90.1	
Phenolic compounds			0.2 ± 0.1	0.1	0.3	3.7 ± 0.99	1.8	4.5	
Furan compounds			-	-	-	8.2 ± 4.42	4.3	16.7	
Linear compounds			0.2 ± 0.1	0.1	0.3	73.9 ± 5.41	65.0	79.3	
Terpenic compounds			80.8 ± 5.75	75.1	86.6	0.8 ± 0.85	0.1	1.9	
Ketones			tr	-	tr	-	-	-	
Aldehydes			-	-	-	43.8 ± 13.47	31.2	62.8	
Esters			0.2 ± 0.1	0.1	0.3	23.2 ± 14.58	5.8	43.1	
Alcohols			32.9 ± 11.8	19.4	41.1	11 ± 4.13	4.3	17	

 Table 4. Cont.

^a Order of elution is given on apolar coloumn (Rtx-1). ^b Retention indice of literature on the apolar column reported from references [27,28]. ^c Retention indice on the Rtx-1 apolar column. ^d Six clementine flower specimens were collected from Corsica oriental plain. ^e Six Asphodele flower specimens were collected from six localities of Corsica. ^f Means ± SD, Min. and Max. values expressed as percentages; tr trace (< 0.05%), ^g RI, Retention indice; MS, mass spectra in electronic impact mode. Ref., compounds identified from commercial data libraries: Konig *et al.* [27] (Samples 8, 34 and 35) and NIST [28] (Samples 3 and 11).

The 23 "not-clementine" honey samples (group II) were dominated by phenolic compounds (23.2%–60.4%) followed by linear compounds (11.3%–53.4%). The main compounds were phenylacetaldehyde C14 (3.7%-36.2%), benzaldehyde C9 (2.5%-18.4%) and methyl-benzene C2 (1.5%–17.3%). Furanic compounds (average: 7.5%) were less abundant than in "clementine" honeys (average: 26.2%), and acid components (average: 10.3%) were more abundant than in the "clementine" honeys (average: 6.8%). To our knowledge, only one previous report focused on the volatile fraction of asphodel unifloral honeys from Sardinia [18]. Methyl syringate was detected in asphodel nectar in high concentrations and was therefore considered a marker of asphodel honeys [19]. A low content of this component (C42: 0.1%-4.1%) was reported in the volatile fraction of "spring" honey samples (18–21, 24–30, 32, 33 and 36–41). Additionally, the amount of methyl syringate was unrelated to the presence of Asphodelus pollen in the pollen spectrum. This result could be explained by the extreme "under-represented" type of Asphodelus pollen in Corsican "spring" honeys and/or by other nectar contributions in these honeys. The sample 18 exhibited the association of Citrus sp. and A. sinensis; it was grouped with the "not-clementine" honey. In this sample, the citrus nectar contribution was less important than in "clementine" honeys in accordance with the lower concentrations of lilac aldehyde isomers.

To our knowledge, the volatile composition of *A. ramosus* subsp. *ramosus* flowers is reported here for the first time (Table 4). The HS-SPME volatile fraction of asphodel flowers was dominated by oxygenated compounds, especially linear compounds. Nonanal (16.5%-38.2%), (*Z*)-3-hexenyl acetate (5.2%-41.8%), octanal (3.5%-12.6%), 1-octanol (5.7%-8.8%) and heptanal (3.1%-9.5%) were

identified as major compounds. The two main components of the honey volatile fraction (phenylacetaldehyde and benzaldehyde) were detected in low concentrations in the flowers. Moreover, methyl syringate (a marker of asphodel honey) was not detected in the flowers analyzed. This result showed that a direct relationship between the volatile fractions of asphodel flowers and the corresponding "spring" honeys could not be established using HS-SPME analysis.

Finally, the characteristic compounds of the volatile fraction of Corsican "chestnut grove" (acetophenone and 2-aminoacetophenone) [24] and "*Erica arborea* spring maquis" (*p*-anisaldehyde and 4-propylanisol) honeys [29] were found in low concentrations or not detected in the "spring" honeys studied.

3.5. Correlation of Melissopalynological and Chemical Data

To identify relationships between the melissopalynological analysis and volatile composition data of honey samples, CCA was applied on the matrix linked the relative amounts of the 17 volatile compounds (previously used in section "Chemical variability of Corsican "spring" honeys") and the relative frequency (explanatory variables) of eight nectariferous taxa (T7–T9, T11, T13, T14, T18 and T22).

The correlations between the volatile composition and melissopalynolgical data were show in Figure 2. The first CCA axis was negatively related *Trifolium* sp. **T9**, *Prunus* form **T11**, *Echium* sp. **T13** and *Citrus* sp. **T18** to methyl-benzene **C2**, 2,2,4,6,6-pentametylheptane **C12**, three lilac aldehydes (**C25**, **C27** and **C28**), two *p*-menth-1-en-9-al isomers (**C31** and **C32**), methyl antranilate **C38** and *cis-p*-mentha-1(7),8-dien-1-hydroperoxide **C39**. The second axis negatively related *Trifolium* sp. **T9** and *Asphodelus* **T22** to methyl-benzene **C2**, 3-furaldehyde **C5**, Benzaldehyde **C9**, 2,2,4,6,6-pentametylheptane **C12**, phenlyacetaldehyde **C14** and methyl syringate **C42**.

The sample distribution showed the occurrence of two main groups, group I (17 samples: 1–17) and group II (24 samples: 18–41), which correspond to the groups defined in "Determination of geographical and botanical origins of Corsican "spring" honeys" Group I was characterized not only by the significant presence of lilac aldehyde isomers (C25, C27 and C28), *p*-menth-1-en-9-al isomers (C31 and C32) and methyl anthranilate C38, but also by the high abundance of taxa: *Citrus* sp. T18, *Echium* sp. T13 and *Prunus* form T11 (group I: 6.3%, 9.5% and 3.8% *versus* group II: 0.1%, 4.9% and 0.8%, respectively). According to the literature [15,16,30–33], all these compounds had been considered as characteristic components of citrus honey. From these results, it appeared that the other nectariferous taxa *Echium* sp. and *Prunus* form displayed a polleniferous role in these honey samples.

Group II included 24 samples that had great diversity. According to the sample distribution, we could distinguish 20 honey samples (18–34, 37, 40 and 41), which had higher values of phenylacetaldehyde C14 and methyl syringate C38 (21.4% and 0.7%, respectively). These honeys were also characterized by numerous herbaceous taxa with potential for nectar contribution, such as *Lotus* sp. T7, *Salix* sp. T8, *Apiaceae* T14 and *Asphodelus* T22 (3.5%, 4.4%, 3.2% and 0.6% *versus* I: 2.0%, 4.6%, 0.4% and 0.03%, respectively). As previously reported in literature data [19], the nectar contribution of *Asphodelus* T22 in these honey samples was characterized by the presence of methyl syringate C38. In the same way, phenylacetaldehyde C14 was reported as main volatile compound of

Salix honeys [35] and *Asphodelus* honey [18]. For the other nectariferous species *Lotus* sp. **T7** and *Apiaceae* **T14**, no chemical markers of nectar contribution was reported in previous studies.



Figure 2. Correlation between melissopalynological and volatile data of "spring" honey by canonical correspondence analysis (CCA).

Variables: taxa number corresponding to those of Tables 2 and 3; volatile components number corresponding to those of Table 3. In the CCA plot, location of each sample indicated its compositional similarity to each other; volatile components locations indicated the similarity of their distribution to each other; length of taxa indicated the importance to the ordination, and the direction of taxa vector indicated its correlation with each axes. The perpendiculars drawn from volatile components to taxa give approximate ranking of volatile components response to the taxa variables.

0

CCA1

-5

5

4. Conclusions

4

-10

Corsican "spring" honeys can be classified into two categories according to melissopalynological analysis: (1) honeys characterized by the association of cultivated plants, especially *C. sinensis* × *reticulata* with other *Citrus* species, *A. sinensis* and other fruit trees; (2) honeys without cultivated taxa, but with herbaceous species (*A. ramosus* subsp. *ramosus*, *Trifolium* sp., *Echium* sp., *Apiaceae*, *Brassicaceae*, *Lotus* sp., *etc.*), low shrub species (*Rubus* sp. and *Lavandula stoechas*) and some polleniferous taxa with precocious flowering (*P. lentiscus* and *Phillyrea* sp.).

Analysis of the volatile fraction of "spring" honeys also demonstrated the existence of two main groups in this range. The volatile fractions were often characterized by high amounts of phenylacetaldehyde, benzaldehyde and methyl-benzene. However, the chemical composition of "clementine" honeys was dominated by three lilac aldehyde isomers that were absent in the "not-clementine" honeys. The statistical analysis showed clearly that the "clementine" honeys were characterized by high volatile content (total peak area), methyl anthranilate, lilac aldehydes, *p*-menth-1-en-9-al isomers and some cultivated taxa, while the "not-clementine" honeys were characterized by phenylacetaldehyde, methyl syringate and complex taxa associations. The richness of

10

linalool derivatives in the volatile fraction of clementine flowers suggested biochemical transformation occurring during honeybee activity or honey conservation in the hive.

Finally, it appeared that melissopalynological analysis was necessary for the certification of geographical origin and was useful for the determination of botanical origin. Moreover, analysis of the volatile composition could be used to specify the characteristics of volatile compounds in relation to the predominance and/or complexity of botanical origins of the product, especially when nectariferous species have an "under-represented" pollen type in the pollen spectrum, such as *Citrus* sp. or *Asphodelus* sp.

Acknowledgments

The authors are indebted to the Délégation Régionale à la Recherche et à la Technologie de Corse (DRRT), the Collectivité Territoriale de Corse (CTC) and European Community for partial financial support.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- 1. Battesti, M.J.; Gamisans, J.; Piana, L. Définition du Périmètre de Production—Rapport des Experts en Vue de la Mise à l'Enquête. Demande de Reconnaissance en A.O.C. <Miel de Corse-Mele di Corsica>; Institut National des Appelations d'Origine (INAO): Corte, France, 1997.
- Décret n° 2010–1045 du 31 Août 2010 Relatif à l'Appellation d'Origine Contrôlée <Miel de Corse-Mele di Corsica>. Avaiable online: http://www.legifrance.gouv.fr/ affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000022783277 (accessed on 1 September 2013).
- Council Regulation (EC) No 510/2006 on the Protection of Geographical Indications and Designations of Origin for Agricultural Products and Foodstuffs. "Miel de Corse/Mele di Corsica". EC No: FR-PDO-0105-0066-20.04.2011. Available online: http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/ LexUriServ.do?uri=OJ:C:2013:134:0039:0048:EN:PDF (accessed on 1 September 2013).
- 4. Piana, L.; Persano Oddo, L.; Bentabol, A.; Bruneau, E.; Bogdanov, S.; Guyot Declerck, C. Sensory analysis applied to honey: State of the art. *Apidologie* **2004**, *35*, 26–27.
- 5. Battesti, M.J. Contribution à la Melissopalynologie Méditerranéenne: Les Miels Corses. Ph.D. Thesis, University of Marseille St. Jérôme, Marseille, France, 1990.
- 6. Persano Oddo, L.; Piana, L.; Bogdanov, S.; Bentabol, A.; Gotsiou, P.; Kerkvliet, J. Botanical species giving unifloral honey in Europe. *Apidologie* **2004**, *26*, 82–93.
- Persano Oddo, L.; Piro, R. Main European unifloral honeys: Descriptive sheets. *Apidologie* 2004, 35, 38–81.
- Persano Oddo, L.; Sabatini, A.G.; Accorti, M.; Colombo, R.; Marcazzan, G.L.; Piana, L.; Piazza, M.G.; Pulcini, P. *I Mieli Uniflorali Italiani—Nuove Schede di Caratterizzazione*; Ministero delle Politiche Agricole e Forestali: Gradoli, Italy, 2000.

- Floris, I.; Palmieri, N.; Satta, A. Caratteristiche Melissopalinologiche dei Mieli di Sardegna. In *I Mieli Regionali Italiani—Caratterizzazion Melissopalinologica*; Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali & C.R.A. Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria, Sezione di Apicoltura: Roma, Italy, 2007.
- 10. Jeanmonod, D.; Gamisans, J. Flora Corsica; Edisud: Aix-en-Provence, France, 2007.
- Battesti, M.J.; Goeury, C. Efficacité de l'analyse mélitopalynologique quantitative pour la certification des origines géographique et botanique des miels: Le modèle des miels corses. *Rev. Palaeobot. Palynol.* 1992, 75, 77–102.
- Von Der Ohe, W.; Persano Oddo, L.; Piana, M.L.; Morlot, M.; Martin, P. Harmonized methods of melissopalynology. *Apidologie* 2004, 35, 18–23.
- 13. Cuevas-Glory, L.F.; Pino, J.A.; Santiago, L.S.; Sauri-Duch, E. A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chem.* **2007**, *103*, 1032–1043.
- 14. Sesta, G.; Piana, M.L.; Persano Oddo, L.; Lusco, L.; Belligoli, P. Methyl anthranilate in *Citrus* honey. Analytical methode and suitability as a chemical marker. *Apidologie* **2008**, *39*, 334–342.
- 15. Alissandrakis, E.; Tarantilis, P.A.; Harizanis, P.C.; Polissiou, M. Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid-phase microextraction coupled go gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Food Chem.* **2007**, *100*, 396–404.
- Alissandrakis, E.; Daferera, D.; Tarantilis, P.A.; Polissiou, M.; Harizanis, P.C. Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from citrus flowers and citrus honey. *Food Chem.* 2003, *82*, 575–582.
- 17. Ferreres F.; Giner, J.M., Tomas-Barberan, F.A. A comparative study of hesperetin and methyl anthranilate as markers of the floral origin of citrus honey. *J. Sci. Food Agric.* **1994**, *65*, 371–372.
- Jerkovic, I.; Tuberoso, C.I.G.; Kasum, A.; Marijanovic, Z. Volatile compounds of Asphodelus microcarpus Salzm. et Viv. Honey obtained by HS-SPME and USE analyzed by GC/MS. Chem. Biodivers. 2011, 8, 587–598.
- Tuberoso, C.I.G.; Bifulco, E.; Jerkovic, I.; Caboni, P.; Cabras, P.; Floris, I. Methyl syringate: A chemical marker of asphodel (*Asphodelus microcarpus* Salzm. et Viv.) monofloral honey. J. Agric. Food Chem. 2009, 57, 3895–3900.
- Donarski, J.A.; Jones, S.A.; Charlton, A.J. Application of cryoprobe ¹H Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy and multivariate analysis for the verification of Corsican honey. *J. Agric. Food Chem.* 2008, *56*, 5451–5456.
- 21. Woodcock, T.; Downey, G.; O'Donnell, C. Near infrared spectral fingerprinting for confirmation of claimed PDO provenance of honey. *Food Chem.* **2009**, *114*, 742–746.
- 22. Stanimirova, I.; Üstün, B.; Cajka, T.; Riddelova, K.; Hajslova, J.; Buydens, L.M.C. Tracing the geographical origin of honeys based on volatile compounds profiles assessment using pattern recognition techniques. *Food Chem.* **2010**, *118*, 171–176.
- 23. Gonnet, M., Vache, G. Le Goût du Miel; U.N.A.F.: Paris, France, 1985.
- Yang, Y.; Battesti, M.J.; Djabou, N.; Muselli, A.; Paolini, J.; Tomi, P.; Costa, J. Melissopalynological origin determination and volatile composition analysis of Corsican "chestnut grove" honeys. *Food Chem.* 2012, *132*, 2144–2154.
- 25. Aubert, S.; Gonnet, M. Mesure de la couleur des miels. Apidologie 1983, 14, 105-118.
- 26. Bogdanov, S. Charakterisierung von Schweizer Sortenhonigen. Agrarforschung 1997, 4, 427-430.

- 27. Konig, W.A.; Hochmuth, D.H.; Joulain, D. *Terpenoids and Related Constituents of Essential oils*; Library of Mass Finder 2.1, Institute of Organic Chemistry: Hamburg, Germany, 2001.
- National Institute of Standards and Technology (NIST). Spectral Database for Organic Compounds. In *NIST Chemistry WebBook*; Available online: http://webbook.nist.gov/chemistry (accessed on 1 September 2013).
- Yang, Y.; Battesti, M.J.; Paolini, J.; Muselli, A.; Tomi, P.; Costa, J. Melissopalynological origin determination and volatile composition analysis of Corsican "*Erica arborea* spring maquis" honeys. *Food Chem.* 2012, 134, 37–47.
- Perez, R.A.; Sanchez-Brunete, C.; Calvo, R.M.; Tadeo, J.L. Analysis of volatiles from Spanish honeys by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 2002, *50*, 2633–2637.
- Castro-Vazquez, L.; Diaz-Maroto, M.C.; Perez-Coello, M.S. Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys. *Food Chem.* 2007, 103, 601–606.
- Castro-Vazquez, L.; Diaz-Maroto, M.C.; Gonzalez-Vinas, M.A.; Perez-Coello, M.S. Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme, and heather honeys based on volatile composition and sensory descriptive analysis. *Food Chem.* 2009, *112*, 1022–1030.
- Aliferis, K.A.; Tarantilis, P.A.; Harizanis, P.C.; Alissandrakis E. Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds. *Food Chem.* 2010, *121*, 856–862.
- 34. Maurizio, A.; Louveaux, J. *Pollens de Plantes Mellifères d'Europe*; Union des Groupements Apicoles Français: Paris, France, 1965.
- 35. De la Fuente, E.; Sanz, M.L.; Martinez-Castro, I.; Sanz, J.; Ruiz-Matute, A.I. Volatile and carbohydrate composition of rare unifloral honeys from Spain. *Food Chem.* **2007**, *105*, 84–93.

© 2014 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Characterization of botanical and geographical origin of Corsican "spring" honeys by melissopalynological and volatile analysis. Foods, 2014, 3: 128-148

Meli	sopal	lynological data	1 ^b	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	PR	Mean	Min.	Max.	SD	CV
No. ^a		Taxa	•						Group I	- "sprin	g cleme	ntine" h	oneys -	RF (%)	с											
T18	N,P	Citrus sp.	7.8	0.9	0.5	0.2	3.2	2.7	3.7	1.8	15.2	14.2	12.3	4.0	7.2	16.1	3.8	9.2	4.2	1.9	100	6.1	0.2	16.1	5.2	86.6
T5	N,P	Erica arborea	-	0.4	0.3	-	0.8	1.1	26.1	12.5	2.8	7.1	0.5	13.4	4.8	4.0	35.5	1.7	8.4	0.6	89	7.5	0.3	35.5	10.2	135.4
T8	N,P	Salix sp.	-	1.3	-	-	-	12.0	4.6	6.6	1.7	12.4	1.1	12.9	0.6	10.1	1.6	5.7	7.8	3.2	78	5.8	0.6	12.9	4.5	77.7
T11	N,P	Prunus form	7.1	-	0.3	0.2	6.3	-	-	0.4	0.3	2.2	24.1	-	7.8	3.4	4.4	2.9	4.8	2.6	78	4.8	0.2	24.1	6.1	128.4
T7	N,P	Lotus sp.	4.5	1.8	1.6	0.7	5.6	8.7	1.7	-	-	3.1	4.8	0.4	-	0.7	-	-	0.6	1.3	72	2.7	0.4	8.7	2.5	91.9
T10	N,P	Rubus sp.	6.5	1.3	2.1	4.4		1.6	1.1	0.4	3.8	-	1.1	-	-	0.7	-	2.9	1.8	-	67	2.3	0.4	6.5	1.8	77.9
T9	N,P	Trifolium sp.	-	52.6	53.5	16.5	6.3	9.8	7.2	1.1	1.0	-	0.5	-	-	-	-	1.1	0.6	3.9	67	12.9	0.5	53.5	19.4	150.7
T6	N,P	Genista form	2.6	-	-	-	-	-	0.6	11.8	0.3	4.4	3.2	0.4	2.4	-	1.1	1.1	2.4	7.1	67	3.1	0.3	11.8	3.4	107.1
T13	N,P	Echium sp.	1.3	19.3	29.5	71.1	-	2.7	-	-	7.9	-	-	-	-	-		19.5	-	2.6	44	19.3	1.3	71.1	23.3	121.0
T26	N,P	Viburnum tinus	-	-	-	-	-	-	0.3	16.2	-	0.9	-	-	-	-	0.5	-	-	-	22	4.5	0.3	16.2	7.8	174.5
T14	N,P	Apiaceae	-	-	-	0.2	-	2.2	-	0.4	-	-	3.7	-	-	-	-	-	-	4.5	28	2.2	0.2	4.5	2.0	88.8
T22	N,P	Asphodelus ramosus subsp. ramosus	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3	11	0.9	0.5	1.3	0.5	57.3
T16	N,P	Brassicaceae others	1.3	-	-	-	-	2.7	0.3	-	-	0.4	-	-	-	0.7	-	-	-	1.9	33	1.2	0.3	2.7	1.0	77.9
T17	N,P	Lavandula stoechas	-	-	-	-	-	-	-	2.6	-	4.4	0.5	-	-	1.3	0.5	1.1	-	1.3	39	1.7	0.5	4.4	1.4	81.9
T19	N,P	Vicia form	-	3.1	0.8	0.7	0.8	6.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28	2.3	0.7	6.0	2.3	102.4
T41	N,P	Lupinus angustifolius	-	3.5	0.3	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	1.5	0.3	3.5	1.8	119.1
		Other nectariferous taxa	5.8	2.6	0.3	0.5	8.7	6.0	3.2	1.5	4.1	2.7	0.5	3.6	1.2	0.7	1.1	1.7	4.8	11.0	100	3.3	0.3	11.0	3.0	89.9
T15	Р	Actinidia sinensis	6.5	1.8	0.3	0.5	0.8	4.9	6.9	0.7	10.0	2.7	1.1	4.0	9.0	3.4	1.1	16.1	12.0	1.3	100	4.6	0.3	16.1	4.6	99.7
T2	Р	Cistus sp.	7.1	1.8	1.0	0.3	10.3	9.8	6.6	0.4	2.4	20.4	9.1	5.8	10.8	12.8	4.4	3.4	6.0	11.6	100	6.9	0.3	20.4	5.2	76.0
T1	Р	Quercus sp.	29.9	2.6	2.6	0.8	35.7	14.8	13.8	4.4	24.5	11.6	28.3	15.2	28.1	20.8	25.7	7.5	9.6	21.9	100	16.5	0.8	35.7	10.7	64.9
T3	Р	Castanea sativa	3.9	-	0.3	-	14.3	11.5	6.3	22.1	9.3	6.7	1.6	25.0	1.8	6.0	1.6	2.9	4.2	9.0	89	7.9	0.3	25.0	7.3	91.7
T4	Р	Fraxinus ornus	8.4	1.3	0.5	-	2.4	-	5.7	1.1	6.9	0.9	3.2	1.8	12.6	10.1	17.5	1.1	22.3	1.3	89	6.1	0.5	22.3	6.6	108.4
T12	Р	Eucalyptus sp.	1.9	0.9	2.1	1.0	0.8	-	4.3	-	1.4	1.8	1.1	0.4	-	4.7	-	15.5	-	6.5	72	3.3	0.4	15.5	4.1	125.9
T25	Р	Olea sp.	0.6	0.4	-	-	-	-	1.1	0.7	0.7	-	-	-	0.6	-	0.5	-	1.2	1.3	50	0.8	0.4	1.3	0.3	38.9
T20	Р	Pistacia lentiscus	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	0.6	11	0.6	0.6	0.6	0.0	8.2
T24	Р	Phillyrea sp.	-	-	-	-	-	-	0.3	13.3	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	17	4.7	0.3	13.3	7.4	157.4
		Other only-polleniferous taxa	1.3	0.4	0.3	0.5	0.8	1.6	1.7	0.7	2.8	2.7	0.5	8.9	4.8	2.7	0.5	2.3	1.2	0.6	100	1.9	0.3	8.9	2.1	110.0
		Indeterminate	3.2	3.9	3.9	1.7	3.2	1.1	4.6	1.1	4.8	1.3	2.7	4.0	8.4	2.0	-	2.9	7.8	2.6	94	3.5	1.1	8.4	2.1	59.9
		Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0						
		Pollen density $(10^3 \text{ PG}/10 \text{ g})^{\overline{d}}$	21	41	76	202	25	143	46	115	35	94	20	51	33	64	48	25	149	31		68	20	202	52	77
Phys	ico-ch	emical data ^e																								
		Color	18.0	11.0	18.0	18.0	18.0	35.0	41.0	11.0	11.0	27.0	11.0	35.0	35.0	27.0	41.0	18.0	55.0	46.0		26.4	11.0	55.0	13.6	51.5
		Electrical conductivity	0.24	0.20	0.23	0.25	0.20	0.22	0.31	0.19	0.22	0.20	0.15	0.26	0.27	0.21	0.28	0.21	0.42	0.39		0.2	0.2	0.4	0.1	27.7

 Table S1. (Supplementary content)
 Pollen spectra and physico-chemical data of Corsican "spring" honeys.

Melis	sopaly	vnological data	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
No. ^a	<u>~~</u> p,	Taxa					Grou	p II - ot	her "spri	ng" hon	evs - R	F(%) ^c				
T18	N.P	Citrus sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T5	N,P	Erica arborea	1.3	1.6	0.3	-	-	3.6	-	5.1	0.2	1.0	5.9	11.3	14.6	4.4
T8	N,P	Salix sp.	-	5.9	0.3	0.3	1.4	1.1	-	-	0.9	0.2	21.9	4.8	29.9	-
T11	N,P	Prunus form	-	0.7	-	1.3	1.4	0.4	1.2	-	-	-	3.3	-	2.0	-
T7	N,P	Lotus sp.	2.0	0.3	4.4	6.8	3.2	8.2	2.0	0.6	0.7	16.4	-	11.3	-	1.3
T10	N,P	Rubus sp.	7.9	0.7	0.7	10.0	9.5	-	10.6	5.7	4.4	5.2	3.0	2.7	-	-
T9	N,P	Trifolium sp.	19.3	4.9	44.1	39.4	37.6	3.2	8.1	15.9	22.2	16.6	0.7	1.7	-	-
T6	N,P	Genista form	1.5	2.3	1.0	3.9	5.7	31.5	1.2	-	2.8	0.7	3.7	4.8	28.6	28.8
T13	N,P	Echium sp.	12.4	-	3.7	2.3	4.1	2.9	30.1	8.9	3.5	1.7	6.7	-	-	0.6
T26	N,P	Viburnum tinus	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	3.7	-
T14	N,P	Apiaceae	8.4	2.6	0.3	0.6	0.5	7.5	4.9	0.6	11.0	1.0	0.4	1.4	-	-
T22	N,P	Asphodelus ramosus subsp. ramosus	0.3	2.9	0.3		0.3	0.7	-	0.6	0.2	0.2	-	0.3	-	0.6
T16	N,P	Brassicaceae others	1.5	14.7	1.7	4.2	1.6	5.4	-	-	6.8	1.7	5.2	-	0.7	-
T17	N,P	Lavandula stoechas	0.8	0.7	-	-	-	-	-	-	1.6	-	0.7	1.7	2.0	0.6
T19	N,P	Vicia form	2.0	0.3	1.7	1.6	2.2	3.6	11.8	7.6	2.6	7.9	0.7	-	-	-
T41	N,P	Lupinus angustifolius	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.9	-	-	-	-
		Other nectariferous taxa	3.6	6.2	6.8	8.4	8.6	2.2	8.1	8.9	6.5	5.5	1.9	1.0	1.7	10.0
T15	Р	Actinidia sinensis	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.7	-	-	-	-
T2	Р	Cistus sp.	14.2	5.5	10.5	7.7	14.3	7.2	8.9	18.5	13.8	8.2	15.6	4.8	0.3	4.4
T1	Р	Quercus sp.	19.8	29.0	2.0	2.3	1.4	1.8	7.3	8.3	13.1	6.5	8.6	17.9	4.8	7.5
T3	Р	Castanea sativa	0.3	14.7	18.3	7.1	5.1	4.7	0.8	7.0	7.2	4.0	11.9	24.4	1.0	33.8
T4	Р	Fraxinus ornus	0.5	0.7	0.3	0.3	0.3	0.7	0.4	2.5	0.5	-	3.3	0.3	2.0	0.6
T12	Р	Eucalyptus sp.	-	0.3	-	0.3	-	-	0.4	-	0.5	0.7	-	0.7	3.4	-
T25	Р	Olea sp.	3.6	-	1.0	0.6	-	-	0.8	0.6	-	-	-	-	-	-
T20	Р	Pistacia lentiscus	0.5	2.3	-	-	-	9.3	-	0.6	0.7	-	4.5	1.0	4.1	4.4
T24	Р	Phillyrea sp.	-	0.7	-	-	-	2.9	-	-	-	-	0.4	2.1	-	1.9
		Other only-polleniferous taxa	-	0.3	0.3	1.0	-	0.4	0.8	1.3	-	0.7	1.1	4.5	0.3	-
		Indeterminate	0.3	2.3	2.0	1.9	3.0	2.9	2.4	7.0	0.7	2.0	0.4	2.1	0.7	1.3
		Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		Pollen density $(10^3 \text{ PG}/10 \text{ g})^d$	235	36	219	254	603	60	54	63	78	66	146	60	57	32
Physi	co-che	emical data ^e	_													
		Color	18.0	27.0	41.0	41.0	62.0	18.0	18.0	18.0	35.0	18.0	35.0	18.0	41.0	18.0
		Electrical conductivity	0.16	0.17	0.23	0.22	0.34	0.16	0.21	0.20	0.29	0.17	0.25	0.18	0.20	0.18

 Table S1. (Supplementary content) continued.

Melis	sopaly	nological data	33	34	35	36	37	38	39	40	41	PR	Mean	Min.	Max.	SD	CV
No. ^a	1 0	Taxa	_	C	Group II	- other '	'spring"	honeys	- RF(%	$()^{c}$							
T18	N,P	Citrus sp.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	_
T5	N,P	Erica arborea	21.3	-	8.1	11.9	8.8	5.6	29.7	10.9	6.1	83	8.0	0.2	29.7	7.6	94.9
Т8	N,P	Salix sp.	15.0	-	2.7	18.3	2.8	-	0.5	0.7	-	70	6.7	0.2	29.9	9.3	139.4
T11	N,P	Prunus form	-	-	1.0	0.8	0.4	0.3	0.5	2.2	-	57	1.2	0.3	3.3	0.9	75.5
T7	N,P	Lotus sp.	-	2.6	7.8	-	4.6	52.8	-	3.4	1.8	78	7.2	0.3	52.8	12.1	167.5
T10	N,P	Rubus sp.	0.4	11.7	2.0	-	0.7	-	-	0.4	1.3	74	4.5	0.4	11.7	4.0	88.4
T9	N,P	Trifolium sp.	0.4	33.8	8.1	-	1.1	-	-	0.7	-	74	15.2	0.4	44.1	15.2	100.2
T6	N,P	Genista form	5.4	0.6	5.1	10.1	2.5	9.8	1.9	4.5	8.8	96	7.5	0.6	31.5	9.4	125.3
T13	N,P	Echium sp.	-	2.6	-	2.1	1.8	0.7	-	-	14.0	70	6.1	0.6	30.1	7.5	123.2
T26	N,P	Viburnum tinus	0.4	-	0.3	-	0.4	0.3	0.5	0.4	0.9	43	0.8	0.3	3.7	1.1	127.7
T14	N,P	Apiaceae	-	1.9	-	1.0	2.8	7.5	17.5	11.2	4.8	83	4.5	0.3	17.5	4.8	106.0
T22	N,P	Asphodelus ramosus subsp. ramosus	0.4	0.6	-	0.3	1.8	-	-	0.4	0.9	70	0.7	0.2	2.9	0.7	104.1
T16	N,P	Brassicaceae others	-	1.9	-	-	1.8	-	-	1.1	0.4	61	3.5	0.4	14.7	3.8	108.2
T17	N,P	Lavandula stoechas	0.4	-	3.0	0.5	1.1	-	0.5	10.1	-	57	1.8	0.4	10.1	2.6	142.4
T19	N,P	Vicia form	-	0.6	0.3	-	-	-	-	-	-	57	3.3	0.3	11.8	3.6	107.6
T41	N,P	Lupinus angustifolius	-	-	0.7	-	-	-	-	-	-	9	9.8	0.7	18.9	12.9	131.6
		Other nectariferous taxa	1.3	6.5	8.4	2.3	4.2	5.6	4.7	4.5	2.6	100	5.2	1.0	10.0	2.8	53.5
T15	Р	Actinidia sinensis	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9	0.5	0.3	0.7	0.3	55.3
T2	Р	Cistus sp.	4.2	9.7	8.4	4.9	2.1	5.2	8.5	13.9	33.3	100	9.8	0.3	33.3	6.9	70.9
T1	Р	Quercus sp.	20.0	1.3	8.1	23.3	24.7	9.2	11.8	3.7	10.5	100	10.6	1.3	29.0	8.1	77.2
T3	Р	Castanea sativa	14.2	17.5	20.9	10.6	29.0	-	-	16.1	5.7	91	12.1	0.3	33.8	9.4	77.4
T4	Р	Fraxinus ornus	1.3	0.6	-	3.1	1.8	0.3	1.9	1.1	0.4	91	1.1	0.3	3.3	1.0	87.6
T12	Р	Eucalyptus sp.	-	1.3	0.3	0.3	0.7	-	-	1.1	2.6	57	1.0	0.3	3.4	1.0	99.3
T25	Р	Olea sp.	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-	26	1.3	0.6	3.6	1.1	84.3
T20	Р	Pistacia lentiscus	7.5	-	2.4	6.2	0.7	-	1.9	4.5	2.2	70	3.3	0.5	9.3	2.7	80.4
T24	Р	Phillyrea sp.	3.3	-	3.7	1.3	0.4	-	9.9	4.1	0.4	52	2.6	0.4	9.9	2.7	103.5
		Other only-polleniferous taxa	-	0.6	2.7	1.6	1.8	0.3	8.5	2.2	2.2	78	1.7	0.3	8.5	2.0	117.8
		Indeterminate	4.6	4.5	5.7	1.6	4.2	2.3	1.9	2.6	0.9	100	2.5	0.3	7.0	1.7	69.4
		Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0						
		Pollen density $(10^3 \text{ PG}/10 \text{ g})^{\text{d}}$	65	60	101	69	39	26	22	66	46		107	22	603	126	118
Physic	co-che	mical data ^e	_														
		Color	27.0	41.0	27.0	71.0	18.0	55.0	51.0	18.0	51.0		33.3	18.0	71.0	16.3	48.7
		Electrical conductivity	0.23	0.45	0.22	0.38	0.18	0.32	0.29	0.13	0.44		0.2	0.1	0.5	0.1	37.0
^a Taxa	numb	er is given in Table 1			^d Poller	n density	v express	sed as th	e absolu	ite numb	er of po	llen gr	ains in	l0 g of	honey	$(10^{3} PC)$	G/10 g)

 Table S1. (Supplementary content) continued.

^b Sample number is given in Section 2

^d Pollen density expressed as the absolute number of pollen grains in 10 g of honey $(10^3 \text{ PG}/10 \text{ g})$

^e Unity of parameters: colour (mm Pfund); electrical conductivity (mS/cm)

^c RF expressed as percentage of the pollen counted in the pollen spectrum

N. A. Common of the *	DT T IO						-		Percent	age (%) ^d						
No [*] Components*	RI (Lit)	RI	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C1 3-Methyl-3-buten-1-ol	711	704	2.7	0.3	3.6	2.5	3.5	1.8	0.9	11.3	5.1	3.0	0.5	0.6	2.3	1.9
C2 Methyl-benzene	745	741	4.5	2.6	4.9	4.1	10.4	3.3	2.4	15.6	1.5	7.8	12.5	2.1	5.7	9.8
C3 Hexanal	777	773	0.6	0.5	2.0	1.3	0.8	0.7	1.2	1.6	1.1	1.0	1.5	0.5	1.7	1.1
C4 Octane	800	790	1.2	1.5	2.8	2.3	4.7	1.4	1.0	1.1	0.6	0.3	1.2	0.5	1.7	0.5
C5 3-Furaldehyde	799	800	4.2	2.2	3.5	2.9	4.8	3.1	4.4	3.7	0.7	1.3	1.1	0.9	2.0	2.4
C6 2-Methyl butanoic acid	860	858	0.2	0.1	1.5	0.9	0.3	3.3	1.2	0.4	0.3	0.2	-	2.4	0.2	0.2
C7 2-Methyl octane	868	873	0.1	tr	0.5	0.2	0.2	0.9	0.8	0.3	0.2	0.2	0.4	0.8	0.4	0.2
C8 Nonane	900	893	0.4	0.5	0.5	0.3	1.9	0.2	0.2	1.4	0.7	0.5	2.5	0.2	0.3	0.9
C9 Benzaldehyde	929	924	3.9	4.0	4.6	2.8	3.8	17.9	5.6	6.0	3.0	4.0	3.6	7.3	2.4	4.8
C10 Hexanoic acid	975	969	1.0	0.9	1.4	0.8	0.7	0.8	0.6	0.4	0.5	0.5	0.4	0.5	0.9	0.6
C11 Octanal	981	982	0.7	0.6	1.6	1.5	0.9	1.2	2.1	0.8	1.3	0.6	0.8	1.5	0.7	0.8
C12 2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	995	992	1.3	0.4	1.1	0.9	2.2	0.6	1.7	2.4	0.6	1.6	0.7	0.9	1.0	1.6
C13 <i>p</i> -Methylanisol	1004	995	0.8	0.4	0.3	0.4	0.5	0.1	0.6	1.0	0.3	0.8	-	0.9	0.8	1.5
C14 Phenylacetaldehyde	1012	1006	2.7	3.2	4.5	3.0	6.4	5.5	6.1	4.3	9.8	32.1	39.1	8.1	10.0	19.7
C15 <i>p</i> -Cymene	1015	1008	-	0.5	1.0	0.7	-	-	0.8	-	0.9	-	-	0.5	-	-
C16 Acetophenone	1036	1037	0.2	0.4	0.1	0.2	-	0.3	0.3	-	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3
C17 trans -Furanoid-linaloxide	1058	1049	1.3	1.9	4.0	3.9	1.3	2.1	1.5	0.8	0.9	0.8	0.8	1.2	0.9	0.8
C18 cis-Furanoid-linaloxide	1072	1064	1.2	1.0	2.0	2.0	1.2	1.2	1.4	0.7	0.8	0.7	0.7	1.0	0.9	0.8
C19 β -Phenylethanol	1085	1077	5.8	-	-	-	-	5.6	2.6	-	5.3	-	-	5.7	3.1	-
C20 Nonanal	1076	1079	2.2	2.3	1.4	0.9	1.6	1.4	0.9	7.6	1.8	2.9	3.0	2.1	5.2	3.6
C21 Linalol	1086	1084	-	1.8	6.6	1.8	0.2	-	2.6	-	-	1.2	2.3	4.2	-	1.4
C22 Hotrienol	1083	1085	-	1.9	3.4	10.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C23 Isophorone	1100	1087	-	tr	tr	-	-	2.5	2.7	-	4.9	4.2	-	0.2	-	3.0
C24 4-Oxoisophorone	1111	1102	0.9	0.5	0.9	0.9	-	0.8	1.1	-	0.9	1.4	0.3	0.4	0.8	1.2
C25 (2S, 2'S, 5'S)-Lilac aldehyde	1124	1112	7.9	8.9	2.9	8.2	8.5	4.0	4.4	3.3	7.4	4.5	2.5	7.9	4.1	5.9
C26 Dihydrolinalool	1118	1116	tr	0.8	3.0	1.9	-	1.5	1.1	-	0.9	0.9	0.5	0.7	0.9	0.9
C27 (2 <i>R</i> , 2' <i>S</i> , 5' <i>S</i>)-Lilac aldehyde	1133	1121	14.8	16.5	5.6	12.8	14.2	7.4	8.9	5.8	13.8	8.1	4.9	14.7	6.9	10.1
C28 (2R, 2'R, 5'S) -Lilac aldehyde	1146	1134	7.3	8.1	2.4	5.9	6.7	3.3	4.1	2.8	6.6	3.9	2.2	6.5	3.1	4.6
C29 Octanoic acid	1156	1167	0.3	2.8	6.0	4.5	1.2	1.4	1.9	0.6	1.6	0.5	tr	0.9	1.6	1.5
C30 Decanal	1180	1174	2.8	0.9	1.1	1.1	-	2.2	1.0	1.3	1.3	1.0	tr	1.5	0.2	-
C31 p-Menth-1-en-9-al (isomer 1)	1188	1184	2.2	1.2	2.0	1.9	1.8	2.5	1.3	1.5	1.9	1.4	2.0	2.7	1.9	2.1
C32 p-Menth-1-en-9-al (isomer 2)	1190	1186	2.1	1.6	2.5	2.1	2.0	1.8	1.7	0.5	2.1	1.0	1.6	2.2	1.6	1.8
C33 p-Anisaldehyde	1218	1208	0.3	0.1	0.3	0.1	-	0.2	0.3	-	0.2	1.3	-	0.3	0.3	1.4

 Table S2. (Supplementary content) Chemical composition of volatile fraction of Corsican "spring" honeys.

Table S2. (Supplementary content) continued.																
Na ^ª Componente*	DI (I :4)	b DIC							Percent	age (%) ^d						
No components	KI (LII)	KI	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C34 2,3,5-Trimethylphenol	1242	1248	-	0.1	0.2	0.4	-	0.5	0.4	-	0.2	-	-	0.2	0.3	-
C35 4-n-Propylanisol	1254	1264	3.1	0.2	1.5	0.5	-	0.4	5.6	-	1.3	1.1	1.3	1.0	0.5	0.7
C36 Nonanoic acid	1263	1271	3.3	1.0	4.9	0.8	4.6	3.0	4.1	2.5	3.6	0.5	-	2.3	3.4	1.5
C37 3,4,5-Trimethylphenol	-	1290	0.4	0.3	0.2	0.2	-	0.4	1.4	-	0.7	-	-	0.3	0.4	0.4
C38 Methyl anthranilate	1308	1300	2.4	0.8	0.3	0.9	0.9	0.2	0.6	0.5	1.4	1.6	2.6	0.7	3.5	2.2
C39 cis-p -Mentha-1(7),8-dien-1-hydroperoxide	-	1348	0.3	0.4	0.4	0.5	-	0.3	0.2	-	0.2	0.7	-	0.5	0.4	0.4
C40 Decanoic acid	1353	1362	0.8	1.4	1.6	1.7	0.9	2.1	1.8	0.8	1.4	1.4	-	0.6	0.7	1.0
C41 Methyl 3,5-dimethoxybenzoate	-	1494	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C42 Methyl syringate	-	1722	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C43 Tricosane	2300	2305	0.5	0.1	0.2	-	-	0.2	0.2	-	0.2	-	0.5	-	0.5	-
Total identification (%)			85.4	74.7	90.3	92.3	91.2	92.1	88.7	87.0	95.2	103.2	100.7	97.6	84.5	105.6
Total peak area ^g			2.2E+06	5.5E+06	3.2E+06	3.6E+06	1.3E+06	4.8E+06	6.3E+06	1.4E+06	5.7E+06	2.7E+06	2.0E+06	6.3E+06	2.7E+06	2.4E+06
Hydrocarbons			8.0	5.6	11.0	8.5	19.4	6.6	7.1	20.8	4.7	10.4	17.8	5.0	9.6	13.0
Oxygenated compounds			76.4	67.1	76.3	79.8	66.8	79.5	74.6	58.2	81.5	82.8	71.9	80.6	61.9	78.6
Phenolic compounds			24.1	12.6	17.9	13.3	22.0	34.4	26.7	27.4	24.8	48.9	59.3	27.2	27.2	40.8
Furan compounds			36.7	38.6	20.4	35.7	36.7	21.1	24.7	17.1	30.2	19.3	12.2	32.2	17.9	24.6
Linear compounds			18.1	16.0	36.6	32.1	23.5	22.7	20.7	32.5	21.2	15.1	12.0	16.0	21.7	16.3
Terpenic compounds			37.1	44.6	35.8	52.2	35.9	24.1	28.0	15.4	35.5	23.2	17.5	42.1	20.7	28.8
Ketones			1.1	0.9	1.0	1.1	0.0	3.6	4.1	0.0	6.0	5.8	0.5	0.7	1.0	4.5
Aldehydes			51.7	50.1	34.4	44.5	51.5	51.2	42.0	39.2	51.0	63.1	62.3	56.2	40.1	58.3
Esters			2.4	0.8	0.3	0.9	0.9	0.2	0.6	0.5	1.4	1.6	2.6	0.7	3.5	2.2
Alcohols			8.9	7.1	20.4	27.8	3.7	9.8	9.0	11.3	12.2	5.1	3.3	11.7	7.0	4.6
Acids			5.6	6.2	15.4	8.7	7.7	10.6	9.6	4.7	7.4	3.1	0.4	6.7	6.8	4.8
Oxides			6.7	3.9	8.2	7.3	3.0	4.1	9.3	2.5	3.5	4.1	2.8	4.6	3.5	4.2

^a Order of elution is given on apolar coloumn (Rtx-1)

^b Retention indice of literature on the apolar column reported from references (Konig et al., 2001 [1]; NIST, 2008 [2])

^c Retention indice on the Rtx-1 apolar column

^d Compound values expressed as percentages.

^g Total peak area was expressed in arbitrary units

References

[1] Konig, W.A.; Hochmuth, D.H.; Joulain, D. Terpenoids and Related Constituents of Essential oils; Library of Mass Finder 2.1, Institute of Organic Chemistry: Hamburg, Germany, 2001.

[2] National Institute of Standards and Technology (NIST). Spectral Database for Organic Compounds.

In NIST Chemistry WebBook; Available online: http://webbook.nist.gov/chemistry (accessed on 01 September 2013).

Tuble 51 (Supplementally content) continued.	Table S2.	(Supplementary con	tent) continued.
-----------------------------------------------------	-----------	--------------------	------------------

Na ^a Components*		DTC							Percenta	age (%) ^d						
No Components	KI (LII)	KI	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
C1 3-Methyl-3-buten-1-ol	711	704	6.7	0.4	2.1	1.4	0.5	3.7	0.8	0.6	0.5	2.4	2.6	3.0	0.4	6.0
C2 Methyl-benzene	745	741	14.1	3.0	6.2	2.7	1.5	7.1	3.0	6.3	2.5	5.1	4.9	10.1	1.6	10.3
C3 Hexanal	777	773	0.8	0.5	1.3	1.5	2.1	6.3	0.4	1.1	0.3	2.0	1.0	0.6	1.1	2.8
C4 Octane	800	790	0.8	0.5	1.2	2.2	3.3	2.2	2.6	5.4	0.8	1.4	5.4	5.6	1.6	2.5
C5 3-Furaldehyde	799	800	3.2	0.6	5.9	3.0	2.9	5.9	4.5	1.9	3.2	2.5	2.4	3.3	2.8	2.8
C6 2-Methyl butanoic acid	860	858	0.3	0.7	0.4	0.1	0.9	1.1	0.5	0.3	0.4	2.3	3.7	2.1	3.8	0.4
C7 2-Methyl octane	868	873	0.2	0.5	0.9	0.5	0.9	0.7	-	0.2	0.1	0.7	0.9	0.9	0.5	0.4
C8 Nonane	900	893	0.6	0.3	0.3	1.0	0.6	1.7	2.3	1.9	0.4	0.2	1.1	2.1	1.9	1.6
C9 Benzaldehyde	929	924	6.5	5.3	8.0	5.5	14.5	10.2	5.1	18.4	2.5	7.0	3.8	7.2	15.5	6.0
C10 Hexanoic acid	975	969	0.7	0.7	0.9	0.5	3.3	0.8	1.1	1.0	1.6	0.8	1.3	1.4	0.8	0.9
C11 Octanal	981	982	0.8	0.9	0.2	1.7	0.5	0.5	0.9	0.8	0.5	1.8	1.4	1.6	3.8	0.8
C12 2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	995	992	1.3	0.5	0.5	4.4	0.2	1.3	3.7	3.5	0.6	0.3	4.5	5.2	0.3	5.0
C13 <i>p</i> -Methylanisol	1004	995	4.9	0.3	0.5	0.2	0.2	0.7	-	0.4	0.3	0.9	0.1	0.6	0.1	1.8
C14 Phenylacetaldehyde	1012	1006	3.9	13.1	0.8	20.9	22.1	20.3	26.9	26.7	20.3	32.9	18.1	14.5	16.9	29.0
C15 <i>p</i> -Cymene	1015	1008	-	0.8	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C16 Acetophenone	1036	1037	-	0.2	0.2	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C17 trans-Furanoid-linaloxide	1058	1049	0.9	1.2	1.8	1.8	2.8	3.5	3.2	2.8	2.9	2.5	3.0	2.5	2.2	2.9
C18 cis-Furanoid-linaloxide	1072	1064	1.1	0.8	1.2	1.2	1.2	1.4	1.4	1.2	1.6	1.1	1.4	1.2	1.3	1.1
C19 β -Phenylethanol	1085	1077	-	3.3	2.2	-	-	-	-	-	-	2.7	2.7	-	-	-
C20 Nonanal	1076	1079	3.4	1.2	3.9	5.1	7.2	0.4	tr	-	-	2.1	0.9	5.3	2.0	2.6
C21 Linalol	1086	1084	1.5	-	-	17.8	3.7	3.2	23.7	12.9	32.3	-	-	6.2	14.2	7.6
C22 Hotrienol	1083	1085	-	0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	9.7	-	-	-
C23 Isophorone	1100	1087	1.3	2.1	4.5	0.1	3.1	12.2	tr	-	0.2	2.4	-	0.2	0.1	-
C24 4-Oxoisophorone	1111	1102	1.4	0.8	1.2	1.3	1.2	2.3	2.0	1.3	1.7	0.6	1.7	1.1	1.2	0.8
C25 (2S, 2'S, 5'S) -Lilac aldehyde	1124	1112	4.4	6.1	1.3	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C26 Dihydrolinalool	1118	1116	tr	1.6	1.3	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C27 (2R, 2'S, 5'S)-Lilac aldehyde	1133	1121	10.7	11.9	11.8	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C28 (2R, 2'R, 5'S)-Lilac aldehyde	1146	1134	3.3	5.3	5.8	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C29 Octanoic acid	1156	1167	2.0	0.3	0.8	2.5	1.1	1.0	2.2	1.6	1.1	2.5	1.7	1.3	1.1	1.3
C30 Decanal	1180	1174	-	0.5	0.9	2.3	1.9	0.8	1.8	0.7	0.6	1.0	1.6	2.1	1.4	2.0
C31 p-Menth-1-en-9-al (isomer 1)	1188	1184	1.9	2.2	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C32 <i>p</i> -Menth-1-en-9-al (isomer 2)	1190	1186	1.8	1.6	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C33 <i>p</i> -Anisaldehyde	1218	1208	4.6	0.2	0.3	-	-	-	-	-	-	0.6	0.4	0.2	0.3	-

N & Componente*		b Drc							Percent	age (%) ^d						
No [®] Components ^{**}	RI (Lit)	RI	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
C34 2,3,5-Trimethylphenol	1242	1248	-	0.1	1.1	-	0.6	0.8	-	-	-	0.3	-	-	0.1	-
C35 4-n-Propylanisol	1254	1264	5.7	0.3	1.5	-	-	2.3	-	-	-	1.4	-	-	-	-
C36 Nonanoic acid	1263	1271	3.6	1.0	3.2	2.9	3.2	-	2.3	2.0	1.9	4.9	3.7	2.9	2.7	2.6
C37 3,4,5-Trimethylphenol	-	1290	-	0.5	0.5	0.1	2.0	4.1	-	-	-	0.7	-	-	0.3	-
C38 Methyl anthranilate	1308	1300	1.4	2.5	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C39 cis-p -Mentha-1(7),8-dien-1-hydroperoxide	-	1348	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C40 Decanoic acid	1353	1362	0.7	1.0	1.3	-	1.6	0.1	1.3	0.7	1.9	1.1	1.8	tr	1.1	1.9
C41 Methyl 3,5-dimethoxybenzoate	-	1494	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	0.8	0.7	0.3	0.3	0.6
C42 Methyl syringate	-	1722	-	-	-	0.2	0.1	1.4	0.1	-	-	2.5	0.1	0.5	0.1	1.2
C43 Tricosane	2300	2305	-	-	0.5	-	-	0.5	-	-	0.6	0.2	-	-	-	0.6
Total identification (%)			109.5	89.8	96.2	105.7	102.2	116.5	110.8	113.7	101.8	111.7	105.6	108.0	106.5	123.5
Total peak area ^g			1.8E+06	7.4E+06	5.2E+06	2.8E+06	3.9E+06	2.2E+06	8.4E+05	1.1E+06	2.6E+06	3.2E+06	2.0E+06	2.8E+06	4.0E+06	1.4E+06
Hydrocarbons			17.0	5.6	9.7	10.8	6.5	13.5	11.6	17.3	5.0	7.9	16.8	23.9	5.9	20.4
Oxygenated compounds			77.5	68.2	69.5	76.9	76.6	83.0	78.1	74.4	73.8	79.8	63.7	58.1	76.6	75.1
Phenolic compounds			41.1	29.6	22.0	30.3	40.9	46.9	35.0	51.8	25.6	54.9	30.7	33.4	35.1	48.9
Furan compounds			23.6	25.9	27.8	11.0	6.9	10.8	9.1	5.9	7.7	6.1	6.8	7.0	9.4	6.8
Linear compounds			21.9	11.3	19.7	27.2	27.3	21.1	19.9	19.8	11.3	23.7	31.6	34.1	22.5	31.4
Terpenic compounds			25.6	32.5	27.3	26.9	7.7	8.1	28.3	16.9	36.8	3.6	4.4	9.9	20.8	11.6
Ketones			2.7	3.1	5.9	1.8	4.3	14.5	2.0	1.3	1.9	3.0	11.4	1.3	1.3	0.8
Aldehydes			45.3	49.4	44.2	45.0	51.2	44.4	39.6	49.6	27.4	49.9	29.6	34.8	46.9	46.0
Esters			1.4	2.5	0.6	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.7	0.3	0.3	0.6
Alcohols			8.2	7.3	7.2	20.4	6.8	11.8	24.5	13.5	32.8	6.1	5.3	9.2	15.0	13.6
Acids			7.3	3.7	6.6	6.0	10.1	3.0	7.4	5.6	6.9	11.6	12.2	7.7	9.5	7.1
Oxides			12.6	2.9	5.0	3.4	4.2	9.3	4.6	4.4	4.8	8.4	4.5	4.8	3.6	7.0

 Table S2. (Supplementary content) continued.

^a Order of elution is given on apolar coloumn (Rtx-1)

^b Retention indice of literature on the apolar column reported from references (Konig et al., 2001 [1]; NIST, 2008 [2])

^c Retention indice on the Rtx-1 apolar column

^d Compound values expressed as percentages.

^g Total peak area was expressed in arbitrary units

Tuble 51 (Supplementally content) continued.	Table S2.	(Supplementary con	tent) continued.
-----------------------------------------------------	-----------	--------------------	------------------

N.ª Components*		DTC						Per	rcentage (⁄o) ^d					
No Components*	RI (Lit)	RI	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
C1 3-Methyl-3-buten-1-ol	711	704	0.4	1.8	3.8	1.9	0.7	2.0	2.8	1.0	1.2	1.6	2.2	0.8	2.0
C2 Methyl-benzene	745	741	4.7	2.6	17.3	10.4	2.4	4.7	10.4	2.6	8.5	5.4	2.9	8.4	6.2
C3 Hexanal	777	773	0.5	4.5	0.9	1.7	0.8	-	1.9	0.1	2.0	0.4	0.6	3.4	1.2
C4 Octane	800	790	0.9	1.4	1.2	2.2	0.5	0.7	1.4	0.3	3.2	0.5	0.8	2.6	4.6
C5 3-Furaldehyde	799	800	2.8	8.0	8.3	3.4	3.3	2.4	18.5	2.5	3.1	3.0	2.8	2.6	3.1
C6 2-Methyl butanoic acid	860	858	2.8	1.4	2.5	1.9	2.6	0.3	2.4	-	3.3	7.0	7.6	20.4	4.2
C7 2-Methyl octane	868	873	0.8	0.7	0.7	0.8	1.2	-	1.6	0.3	1.7	0.3	0.1	0.5	1.2
C8 Nonane	900	893	0.2	3.5	1.6	0.9	0.8	1.1	3.8	1.1	3.1	1.4	1.0	1.7	1.6
C9 Benzaldehyde	929	924	17.5	9.8	13.3	7.6	14.8	6.6	3.0	8.1	7.6	13.5	5.4	4.9	5.1
C10 Hexanoic acid	975	969	0.4	1.4	0.5	0.7	0.3	2.7	-	0.5	1.0	3.2	3.9	1.1	1.7
C11 Octanal	981	982	0.8	1.0	1.3	1.2	0.7	1.2	1.0	0.5	1.4	0.7	-	6.6	1.3
C12 2,2,4,6,6-Pentamethylheptane	995	992	tr	2.8	1.4	0.2	0.1	2.4	15.6	-	2.9	0.3	0.5	1.7	0.4
C13 <i>p</i> -Methylanisol	1004	995	0.2	1.5	6.1	0.9	0.5	-	-	0.8	0.1	3.0	0.3	0.3	0.4
C14 Phenylacetaldehyde	1012	1006	25.7	24.2	3.7	36.2	25.7	11.9	13.0	14.3	18.9	7.2	15.1	14.6	17.7
C15 <i>p</i> -Cymene	1015	1008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	1.2	tr	-
C16 Acetophenone	1036	1037	0.3	-	0.2	-	0.5	-	-	0.2	-	-	-	-	-
C17 trans-Furanoid-linaloxide	1058	1049	1.0	1.3	1.1	1.7	1.2	6.3	-	0.5	2.6	0.6	0.8	1.2	1.8
C18 cis-Furanoid-linaloxide	1072	1064	0.5	0.9	0.8	0.9	0.8	1.3	-	0.9	0.8	1.2	0.7	1.1	1.2
C19 β -Phenylethanol	1085	1077	2.1	-	-	-	1.6	-	-	-	-	-	-	-	5.8
C20 Nonanal	1076	1079	1.4	3.4	0.5	0.8	1.3	tr	2.9	3.5	tr	2.7	1.0	6.6	1.4
C21 Linalol	1086	1084	-	2.1	-	4.3	-	29.6	tr	0.3	6.3	-	0.5	2.2	-
C22 Hotrienol	1083	1085	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C23 Isophorone	1100	1087	8.6	tr	1.3	1.7	8.8	-	-	19.8	9.6	20.9	29.3	5.3	7.3
C24 4-Oxoisophorone	1111	1102	1.2	0.8	1.6	0.3	2.3	5.0	-	5.6	2.0	4.3	6.4	1.4	1.6
C25 (2S, 2'S, 5'S) -Lilac aldehyde	1124	1112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C26 Dihydrolinalool	1118	1116	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C27 (2R, 2'S, 5'S)-Lilac aldehyde	1133	1121	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C28 (2R, 2'R, 5'S)-Lilac aldehyde	1146	1134	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C29 Octanoic acid	1156	1167	0.8	3.8	0.7	1.5	0.9	1.9	4.7	1.3	1.2	1.1	0.3	0.8	2.1
C30 Decanal	1180	1174	0.8	1.1	0.8	1.4	0.8	-	-	0.7	2.0	0.6	0.2	1.8	1.7
C31 p-Menth-1-en-9-al (isomer 1)	1188	1184	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C32 p-Menth-1-en-9-al (isomer 2)	1190	1186	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C33 <i>p</i> -Anisaldehyde	1218	1208	0.5	-	0.8	-	0.3	-	-	1.0	-	1.1	1.0	-	0.3

N. & Common on ta*		b DTC						Pe	rcentage (‰) ^d					
No Components*	RI (Lit)	KI	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
C34 2,3,5-Trimethylphenol	1242	1248	1.0	2.0	-	0.5	0.8	-	-	2.0	-	0.4	-	-	-
C35 4-n-Propylanisol	1254	1264	3.8	-	6.3	-	1.9	-	-	4.3	-	2.9	0.8	-	-
C36 Nonanoic acid	1263	1271	1.6	3.8	3.1	3.7	2.6	1.3	-	3.7	2.2	2.5	1.4	4.0	6.4
C37 3,4,5-Trimethylphenol	-	1290	-	0.3	-	0.1	3.7	-	-	9.4	-	2.9	7.0	-	0.3
C38 Methyl anthranilate	1308	1300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C39 cis-p -Mentha-1(7),8-dien-1-hydroperoxide	-	1348	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C40 Decanoic acid	1353	1362	2.1	6.8	1.0	1.0	1.5	0.6	3.8	1.9	-	1.1	1.9	0.7	1.3
C41 Methyl 3,5-dimethoxybenzoate	-	1494	0.5	-	-	0.3	0.3	-	-	0.2	0.4	-	0.7	0.6	0.3
C42 Methyl syringate	-	1722	4.1	0.7	-	1.9	0.5	-	-	0.3	0.4	0.1	0.4	0.7	0.3
C43 Tricosane	2300	2305	0.3	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	0.7	-
Total identification (%)			117.3	121.6	111.8	122.1	117.2	116.0	121.8	124.2	122.5	128.5	135.8	136.7	123.5
Total peak area ^g			2.2E+06	1.2E+06	1.9E+06	4.4E+06	4.5E+06	1.6E+06	3.3E+05	4.0E+06	1.9E+06	1.6E+06	2.3E+06	1.4E+06	3.3E+06
Hydrocarbons			6.9	11.0	22.2	14.5	5.0	8.9	32.8	4.8	19.4	8.5	6.5	15.6	14.0
Oxygenated compounds			81.4	80.6	58.6	75.6	79.2	81.7	54.0	83.4	66.1	81.9	90.3	81.1	68.5
Phenolic compounds			60.4	41.1	47.7	57.9	53.0	23.2	26.4	43.2	35.9	37.0	34.8	29.5	36.4
Furan compounds			4.3	10.2	10.2	6.0	5.3	10.0	18.5	3.9	6.5	4.8	4.3	4.9	6.1
Linear compounds			13.8	37.4	20.0	19.9	14.8	22.8	41.9	15.4	25.2	23.4	21.5	53.4	31.1
Terpenic compounds			1.5	4.3	1.9	6.9	2.0	45.8	0.0	1.7	9.7	2.4	3.2	4.5	3.0
Ketones			10.1	0.8	3.1	2.0	11.6	5.0	0.0	25.6	11.6	25.2	35.7	6.7	8.9
Aldehydes			50.0	52.0	29.6	52.3	47.7	22.1	40.3	30.7	35.0	29.2	26.1	40.5	31.8
Esters			0.5	0.0	0.0	0.3	0.3	0.0	0.0	0.2	0.4	0.0	0.7	0.6	0.3
Alcohols			7.3	6.2	3.8	6.8	6.8	40.2	2.8	12.7	7.5	4.9	9.7	3.0	8.1
Acids			7.7	17.2	7.8	8.8	7.9	6.8	10.9	7.4	7.7	14.9	15.1	27.0	15.7
Oxides			5.8	4.4	14.3	5.4	4.9	7.6	0.0	6.8	3.9	7.7	3.0	3.3	3.7

Table S2. (Supplementary content) continued.

^a Order of elution is given on apolar coloumn (Rtx-1)

^b Retention indice of literature on the apolar column reported from references (Konig et al., 2001 [1]; NIST, 2008 [2])

^c Retention indice on the Rtx-1 apolar column

^d Compound values expressed as percentages.

^g Total peak area was expressed in arbitrary units

© 2014 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

<u>Miels de «maquis d'été »</u>

D'un point de vue pollinique, les miels de «maquis d'été » présentent une forte complexité avec de nombreuses espèces végétales référencées; cette diversité se retrouve au niveau de la composition chimique des fractions volatiles. Des corrélations ont été mises en évidence entre les apports nectarifères d'Anthyllis hermmaniae et de Rubus sp. et la teneur en phénylac étald éhyde. Ce dernier a été rapport é comme compos é majoritaire des miels monofloraux d'Anthyllis cytisoides (De la Fuente et al., 2007). Nous avons constaté des concentrations devées en ac étoph énone et en 2-aminoac étoph énone - compos és caract éristiques des miels de châtaignier - dans certains échantillons de ces miels class és comme «maquis d'été ». Dans les spectres polliniques de ces miels, nous avons également relevé des FR dev és en pollen de Castanea sativa; ces observations confirment la contribution nectarifère de C. sativa dans ces échantillons. Enfin, nous observons une teneur importante en acides lin éaires (acide butanoïque, acide 3-méthylbutanoïque et acide hexanoïque). Ceux-ci ont été rapportés dans les miels de thym (Thymus sp.) de Grèce et d'Espagne (Alissandrakis et al., 2007b, 2009; Castro-Vazquez et al., 2009); ces résultats nous ont conduit à proposer ces acides linéaires comme indicateurs de la présence de nectar de Thymus herba-barona. Ainsi, l'analyse multifactorielle montre que la composition volatile des miels s'avère être un critère efficace pour détecter les contributions nectarifères dans les échantillons d'origine botanique complexe.

Pollen diversity and volatile variability of honey from Corsican Anthyllis hermanniae L. habitat

Y. Yang, M.J. Battesti, J. Paolini, J. Costa Chemistry & Biodiversity, 2014, 11 : 1900-1913



Anthyllis hermanniae



Pollen d'Anthyllis hermanniae (Ah)

Pollen Diversity and Volatile Variability of Honey from Corsican Anthyllis hermanniae L. Habitat

by Yin Yang, Marie-José Battesti, Julien Paolini*, and Jean Costa

Université de Corse, UMR CNRS 6134, Laboratoire Chimie des Produits Naturels, Campus Grimaldi, BP 52, F-20250 Corte (phone: +33-4-95450187; fax: +33-4-95450180; e-mail: paolini@univ-corse.fr)

Melissopalynological, physicochemical, and volatile analyses of 29 samples of Corsican 'summer maquis' honey were performed. The pollen spectrum was characterized by a wide diversity of nectariferous and/or polleniferous taxa. The most important were *Anthyllis hermanniae* and *Rubus* sp., associated with some endemic taxa. *Castanea sativa* was also determined in these honeys with a great variation. The volatile fraction was characterized by 37 compounds and dominated by phenolic aldehydes and linear acids. The major compounds were phenylacetaldehyde, benzaldehyde, and nonanoic acid. Statistical analysis of pollen and volatile data showed that 18 samples were characterized by a high abundance of phenylacetaldehyde, which might relate to the high amount of *A. hermanniae* and *Rubus* sp. Eleven other samples displayed a higher proportion of phenolic ketones and linear acids, which characterized the nectar contribution of *C. sativa* and *Thymus herba-barona*, respectively.

Introduction. – The specificity of Corsican beekeeping is founded on the environmental characteristics of the island (biodiversity of flora, bioclimatic conditions, and topography), the endemic black honeybee, and the typical hive management. Corsican honey, *i.e.*, 'Miel de Corse-Mele di Corsica', was certified by the *European Protected Designation of Origin* (PDO) and classified according to six designations: 'spring', 'spring maquis', 'honeydew maquis', 'chestnut grove', 'summer maquis', and 'autumn maquis', according to the harvest season and the geographic location of the apiaries [1–3]. According to *Decree No. 2010-1045* [2], the control of Corsican honey origin was carried out by melissopalynological analysis accompanied by organoleptic and physicochemical analyses. Recently, some chemical analytical methods such as headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) have also been developed for the determination of botanical origins of Corsican honey [4][5].

Anthyllis hermanniae L. grows wild in the eastern Mediterranean basin from the Balkan to Turkey; it is not found in France (except Corsica), Spain, or Italy (except Sardinia, Sicilia, Elba Island, Calabria, and the peninsula of Salento) [6–8]. Corsica and Sardinia are the limit of its western distribution. From a taxonomic viewpoint, *Brullo* and *Giusso del Galdo* [9] recently reported that Corsican *A. hermanniae* populations are quite different from those of other geographical areas; they were classified at the subspecies level as *A. hermanniae* ssp. corsica. *A. hermanniae* is very attractive and thus visited by honeybees, essentially for nectar in May and June [10]. Its particular pollen morphology, a tetracolporate grain, was mentioned for the first time in the pollen spectra of Corsican honeys; it is considered to be one of the characteristic taxa for geographical origin determination of honey from Corsica [10][11]. Only one

© 2014 Verlag Helvetica Chimica Acta AG, Zürich

study has reported the presence of *A. hermanniae*, but as isolated pollen in pine and cotton honeys from Greece [12]. Only one paper reported the chemical composition of an *Anthyllis* honey sample (*A. cytisoides*) from Spain [13]. The HS-SPME volatile fraction of this Spanish honey was dominated by phenylacetaldehyde (80.7%) followed by benzaldehyde (6.9%).

The production areas of honeys with the contribution of *A. hermanniae* nectar were in the characteristic landscape of the Corsican mountains (>600 m altitude) dominated by associations of subshrub plants (<1 m high) such as endemic species (*Genista* salzmannii, *G. corsica*, *Thymus herba-barona*, and/or *Teucrium* sp.) associated with the specific eastern Mediterranean species (*A. hermanniae*), and several euri-Mediterranean species (especially *Rubus* sp.). As defined in *Decree No. 2010-1045* [2], the light honeys derived from these typical taxa associations are named 'summer maquis' honeys. The organoleptic characteristics of these honeys were described as vegetal, floral, and fruity, but aromatic for a light honey. However, the topography and landscape of Corsica offer other resources at the same period. For instance, *Castanea* sativa is also visited by honeybees for pollen and nectar in wood forests neighboring these subshrub associations.

To obtain an overview of the diversity of Corsican 'summer maquis' honey, a multidisciplinary approach was used in this work. It was based on the comparison of the results obtained by melissopalynological analysis (total pollen spectrum and pollen density) and physicochemical parameters (color and conductivity) with those of volatile-component analysis. For this purpose, the study of the volatile fraction of Corsican 'summer maquis' honey samples was carried out using HS-SPME, GC-FID, and GC/MS analyses. To our knowledge, no other study has focused on the volatile composition of honey obtained with the contribution of *A. hermanniae* nectar.

Results and Discussion. – Geographical-Origin Determination of Corsican 'Summer Maquis' Honeys. Melissopalynological analysis of 29 samples of Corsican 'summer maquis' honey (Samples S1–S29) allowed the determination of 83 taxa including 65 nectariferous taxa and 18 only-polleniferous taxa. Among them, 58 characteristic taxa of 'summer maquis' honey could be distinguished by a presence ratio (PR) higher than 10%. These taxa (T1–T58) are listed in Table 1, with their geographical origin, which was indicated by the biogeographical code (BC) according to Gamisans [6], the PR, and the vegetation level. The 25 taxa with a PR < 10% determined in the 29 honey samples were Campanula sp., Citrus sp., Daphne gnidium, Erica terminalis, Pistacia lentiscus, Bituminaria bituminosa, Sedum sp., Silene gallica, Vitis vinifera, Actinidia sinensis, Aesculus hipppocastanum, Anemone hortensis, Betula pendula, Centaurium erythrae, Helianthemum sp., Juglans regia, Knautia integrifolia, Papaver sp., Ranunculaceae others, Reseda sp., Rhamnus alaternus, Rosmarinus officinalis, Sherardia arvensis, Urticaceae, and Verbascum sp.

The geographical-origin authentication was founded on the analysis of taxa directory and the characteristics of global distribution of identified taxa (biogeographical origin) [11]. The analysis of the biogeographical distribution showed the association of taxa from various biogeographical origins. Most of them were Mediterranean species (26 taxa of $BC \ 1-3$, containing essentially taxa of western Mediterranean origin), followed by Eurasian and Atlantic species (15 taxa of $BC \ 5$

Table 1.	Geographical	Origin of the	Taxa De	etermined in	Corsican	'Summer	Maquis'	Honey
----------	--------------	---------------	---------	--------------	----------	---------	---------	-------

Taxon ^a)	Taxon number	<i>BC</i> ^b)	N°)	P ^d)	<i>PR</i> [%] ^e)	Repart	itior	n of ve	egetat	ion le	evels ^f)		
Stachys glutinosa	T1	12			14			TM	ME	sm	mo		
Thymus herba-barona	T2	14	*		79				me	sm	MO	OR	
Helleborus lividus	T3	14			24				me	SM	MO	or	sa
ssp. corsicus													
Teucrium sp.	T4	12, 25, 62	*		38			ΤM	ME	SM	mo		
Genista sp. ^g)	T5	14	*		90								
G. salzmannii var. salzmannii								tm	me	SM			
G. salzmannii var.										sm	MO	OR	
lobelioides													
G. corsica							li	tm	ME	SM			
Erica arborea	<i>T6</i>	21			59			ТМ	ME	SM	mo		
Myrtus communis	<i>T</i> 7	21		Р	14		li	TM	ME				
Lavandula stoechas	<i>T8</i>	21			17			ТМ	ME				
Asphodelus ramosus	T9	21			17			ТМ	ME	sm			
ssp. ramosus													
Lupinus angustifolius	T10	21			14		li	TM	ME	sm			
Asteraceae Carduus/	T11	21			14			TM	ME	SM			
Galactites form													
Asteraceae Tyrimnus form	T12	21			17		li	tm	ME				
Olea sp.	T13	21		Р	14		li	ТМ	ME				
<i>Phillyrea</i> sp.	T14	25		Р	10			ΤM	ME				
Anthyllis hermanniae	T15	28	*		100			tm	me	SM	MO	OR	
Cytisus/Calicotome form	T16	21, 25			28		LI		ME	SM			
Allium sp.	<i>T17</i>	21, 25			14			ТМ	ME	sm			
<i>Cistus</i> sp. ^h)	T18	21, 29		Р	79			ΤM	ME	sm			
Trifolium sp.	T19	21, 31, 51			45		LI		ME	SM	mo		
Quercus sp. ¹)	T20	21, 35, 55, 58		Р	100			ΤM	ME	SM	mo		
Lotus sp.	T21	21, 51			41		LI	ТМ	ME	SM	MO		
Asteraceae Dittrichia form	T22	21, 94			21			TM	ME	SM	mo		
Asteraceae Achillea form	<i>T23</i>	21, 94			10			ТМ	ME	SM	mo		
Echium sp.	T24	31			52			TM	ME	SM			
Rubus sp.	T25	31, 35	*		100			tm	ME	SM	mo		
Rosa sp.	T26	31, 51	*		34	RI 1			ME	SM	mo		
Clematis sp.	T27	31, 54			31	ri 1–2		TM	ME	SM			
Crataegus monogyna	T28	51			59			tm	ME	SM	mo		
Jasione montana	T29	54	*		48		li	tm	ME	SM	MO		
Fraxinus ornus	T30	58		Р	52			tm	ME	SM	mo		
Castanea sativa	T31	59			100				ME	SM			
Asteraceae Helichrysum form	<i>T32</i>	59	*		48		LI	ТМ	ME	SM	mo		
Salix sp.	T33	51, 52			34	RI							
Pyrus/Malus form	T34	54, 99			21				ME	SM			
Prunus sp.	T35	54, 99	*		34				ME	SM			
Tilia sp.	T36	54, 99			21	ri 1–2			me	sm			
Ilex aauifolium	<i>T37</i>	65			28	ri				SM	MO		
Hedera helix	T38	65			10			tm	ME	SM	mo		

1902

Table 1 (cont.)

Taxon ^a)	Taxon number	BC ^b)	N°)	P ^d)	PR [%] ^e)	Repartition of vegetation levels ^f)
Eucalyptus sp.	T39	99			21	ME
Apiaceae	T40	nd			48	nd
Fabaceae others	T41	nd			48	nd
Rosaceae others	T42	nd			38	nd
Pinus sp.	T43	nd		Р	34	nd
Brassicaceae	T44	nd			31	nd
Vicia sp.	T45	nd			31	nd
Asteraceae fenestrated form	T46	nd			31	nd
Rumex sp.	T47	nd		Р	28	nd
Plantago sp.	T48	nd		Р	28	nd
Scrophulariaceae others	T49	nd		Р	28	nd
Caryophyllaceae	T50	nd			17	nd
Asteraceae others	T51	nd			17	nd
Centaurea sp.	T52	nd			17	nd
Liliaceae others	T53	nd			14	nd
Erica others	T54	nd			14	nd
Mentha sp.	T55	nd			14	nd
Boraginaceae	T56	nd			10	nd
Oleaceae others	T57	nd			10	nd
Poaceae	T58	nd			10	nd

^a) Taxa are listed in order of their biogeographical code. ^b) Biogeographical code according to Gamisans [6]; 1, endemic: 12, steno-Mediterranean origin; 14, Mediterraneo-montane origin; 2, steno-Mediterranean: 21, wider steno-Medit.; 25, western steno-Medit.; 28, northwestern steno-Medit.; 29, western macaronesian steno-Medit.; 3, euri-Mediterranean: 31, wider euri-Medit.; 35, western euri-Medit.; 5, Eurasian: 51, wider Eurasian; 52, Eurasian; 54, European-caucasian; 55, European, 58, southeastern European; 59, southern European; 6, Atlantic: 62, Subatlantic; 65, Atlantic Mediterranean; 9, sub-Cosmopolitan: 99, cultivated plants; nd, not defined. °) Nectariferous taxa of the 'summer maquis' honey flow. d) Only-polleniferous taxa. e) Presence ratio, i.e., ratio between the number of samples in which the taxon was present and the total number of analyzed samples, expressed as percentage. f) Repartition of vegetation levels indicated with the following abbreviations either in uppercase or lowercase letters (lowercase means rare or at least less common than uppercase): RI/ri 1-3, riparian forest of meso-Mediterranean, supra-Mediterranean, and mountain regions, respectively; LI/li, littoral and costal lands (rock, salt land, or dune); TM/tm, thermo-Mediterranean; ME/me, meso-Mediterranean; SM/sm, supra-Mediterranean; MO/mo, Mountain; OR/or, oro-Mediterranean; SA/sa, subalpine; nd, not defined. ^g) According to the flowering period and plant association, Genista sp. contained essentially G. salzmannii var. lobelioides, G. salzmannii var. salzmannii, and G. corsica. h) Cistus sp. contained C. creticus, C. monspeliensis, and C. salviifolius. ⁱ) Quercus sp. contained essentially Q. ilex, Q. suber, and deciduous Qeurcus sp.

and 6). It should be noted that A. hermanniae (T15), with a presence ratio (PR) of 100%, is the only taxon with eastern steno-Mediterranean origin (BC 28). This species has been considered since 1990 as an indicator of Corsican origin, because of its absence from the pollen spectra of honeys from other French and west Mediterranean regions [10][11]. The originality of pollen directory was also founded on the presence of endemic taxa (BC 12 and 14) such as Stachys glutinosa (T1), T. herba-barona (T2), Helleborus lividus ssp. corsicus (T3), Teucrium sp. (T4; represented principally by T. marum), and Genista sp. (T5; essentially represented by G. salzmannii and G. corsica).

Table 2. Melissopalynological (pollen spectrum and density) and Physicochemical Characteristics of Corsican

	<i>S1</i>	S2	<i>S3</i>	<i>S4</i>	<i>S5</i>	<i>S6</i>	<i>S</i> 7	<i>S8</i>	<i>S9</i>	S10	S11	<i>S12</i>	S13	S14
Pollen spectrum														
Taxon ^a)	Rela	tive fr	equer	cy (RF	7)[%]	^b)								
Main nectar and	pollen	taxa												
T15	33.8	13.8	20.6	18.4	7.2	10.9	15.2	7.3	14.7	7.1	6.4	5.7	6.3	3.4
T25	0.9	17.3	7.0	9.1	19.4	13.9	9.6	15.6	6.3	4.4	9.0	8.3	6.8	9.7
Sum of T15	34.6	31.2	27.6	27.5	26.6	24.8	24.8	22.8	20.9	11.4	15.3	14.0	13.1	13.1
and <i>T25</i>														
T5	-	1.2	0.7	1.8	1.3	3.0	0.9	0.3	3.1	0.2	0.5	1.3	0.5	1.9
T2	0.4	0.1	0.2	0.3	-	-	0.2	-	_	-	0.1	0.1	0.1	-
T28	-	-	0.2	13.0	10.5	0.1	19.1	-	_	0.2	-	_	_	0.8
T19	-	1.3	-	-	13.5	0.9	-	-	7.3	-	0.1	1.2	1.0	-
T29	0.4	0.1	0.2	0.2	-	-	-	-	_	-	-	0.3	_	-
T24	-	-	-	-	3.8	0.1	-	0.1	_	0.2	-	0.0	0.1	-
<i>T6</i>	-	-	0.4	0.1	2.1	-	-	-	0.5	0.3	0.4	_	_	-
T31	43.0	63.2	65.8	51.1	6.8	64.7	50.0	67.6	34.6	83.9	79.4	79.8	78.3	78.3
Other nectari-	3.5	2.3	0.9	3.0	16.9	2.3	2.2	3.8	18.3	2.0	1.3	2.3	4.0	4.1
ferous taxa														
Main only-poller	iferou	s taxa												
T20	15.8	0.3	0.9	2.3	10.5	0.8	2.5	2.7	9.4	0.6	1.0	0.1	0.5	0.1
T18	0.9	-	0.7	_	3.8	1.7	_	_	1.0	0.6	0.3	0.7	1.8	0.1
Other only-	0.9	0.2	0.9	0.3	2.5	1.2	0.3	1.5	0.5	0.2	0.3	_	0.4	-
polleniferous tax	a													
Pollen density	ъ.::		•.									6.1		10220

Pollen density expressed as the absolute number of pollen grains in10 g of honey [$\times 10^3$ PG 42.9 247.5 76.2 281.8 72.5 119.0 252.3 255.0 66.0 90.5 156.7 481.3 298.0 484.7

Physicochemical characteristics

Colo	ration	[mm F	fund]										
11.0	11.0	27.0	18.0	18.0	27.0	18.0	11.0	11.0	18.0	27.0	41.0	41.0	35.0
Elect	trical c	onduct	tivity [1	mS/cm]								
0.20	0.19	0.36	0.20	0.19	0.22	0.19	0.18	0.18	0.38	0.33	0.36	0.34	0.27

^a) For the taxon number and details, *cf. Table 1.* ^b) Relative frequency (*RF*): number of pollen grains of a specific taxon with respect to the total number of pollen grains counted in a honey sample, expressed

Finally, the taxa directory showed the richness of natural meliferous resources. Indeed, only few taxa, *i.e.*, *Pyrus* and *Malus* sp. (*T34*), *Prunus* sp. (*T35*), and *Eucalyptus* sp. (*T39*), were cultivated species (*BC 99*). These results certified the geographical origin of the 29 samples in agreement with the database of Corsican honey [1].

In Corsica, the association of A. hermanniae (T15) and endemic taxa, viz., Genista sp. (T5), T. herba-barona (T2), and Teucrium sp. (T4), was found the typical subshrub vegetation that was widespread in the superior meso-Mediterranean (>400 m) and supra-Mediterranean level (SM; >700 m). Otherwise, these vegetation levels exhibited also Rubus sp. (T25) as frequent species, various forest dwellers such as oak (Quercus sp. (T21)) and chestnut groves (C. sativa (T31)) associated with Fraxinus

1904

S15	S16	<i>S17</i>	S18	S19	S20	S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28	S29
1.3	1.9	3.4	3.9	8.2	7.8	9.6	11.9	3.3	2.6	3.5	1.4	2.7	2.0	0.6
14.5	13.0	7.8	11.4	5.8	2.4	5.0	7.3	6.2	6.1	4.5	4.7	3.3	2.8	1.6
15.8	14.9	11.2	15.3	14.0	10.2	14.6	19.2	9.5	8.7	8.0	6.1	6.0	4.8	2.2
0.5	2.3	0.8	7.2	0.6	0.1	1.7	2.5	0.2	0.1	0.4	0.7	_	0.0	_
0.2	0.4	0.1	0.7	0.6	0.5	1.7	1.7	0.2	1.2	0.5	0.1	0.6	0.2	0.1
0.3	1.0	0.1	1.9	_	_	0.1	0.1	-	0.3	0.1	0.2	-	0.4	-
0.9	-	0.2	0.1	-	-	_	-	0.1	-	_	0.2	0.1	_	-
-	0.4	-	0.3	12.3	0.2	0.7	8.1	-	-	_	-	0.6	0.0	0.4
0.2	0.2	0.9	-	-	0.9	-	0.3	0.1	-	0.1	-	0.2	0.1	-
-	1.9	-	3.0	3.2	0.7	0.3	0.1	0.3	0.4	0.3	0.2	-	0.1	-
67.0	68.3	82.6	56.5	65.3	75.4	77.6	59.8	86.1	85.4	87.9	89.2	88.6	92.0	95.4
7.0	4.0	0.8	8.1	0.4	4.4	1.1	0.5	0.4	0.8	0.9	1.4	1.5	0.5	0.5
2.1 3.5 1.3	5.6 0.1 0.6	0.6 2.3 0.2	5.2 - 0.8	1.4 1.1 0.8	5.2 0.5 1.2	0.9 0.3 0.2	6.5 1.1 0.1	2.0 0.3 0.4	2.3 0.3 0.1	0.9 0.4 0.3	1.1 0.3 0.4	1.6 - 0.1	$0.7 \\ 0.1 \\ 0.1$	0.3 0.1 0.9
	0.0	0.2	0.0	0.0	1.2	0.2	0.1	0.4	0.1	0.5	0.4	0.1	0.1	0.9
/10 g]														
133.6	125.1	188.4	236.4	214.5	226.1	166.2	471.0	701.2	1950.0	155.0	415.3	232.1	890.5	279.2
46.0	51.0	51.0	71.0	51.0	51.0	62.0	62.0	51.0	71.0	71.0	62.0	51.0	62.0	51.0
0.46	0.43	0.58	0.46	0.47	0.61	0.66	0.59	0.66	0.68	1.16	0.72	0.60	0.98	1.14
as perce	ntage.													

'Summer Maquis' Honey Samples S1-S29

ornus (T30), and some Erica arborea (T6) shrublands with typical association of Crataegus monogyna (T28) [14].

Botanical-Origin Determination of Corsican 'Summer Maquis' Honeys. Melissopalynological analysis and physicochemical parameters were used to determine the botanical origins of the honey samples. The results exhibited a considerable variability of the pollen data and physicochemical properties (*Table 2*). The relative frequency (*RF*) of the characteristic taxa showed great variation, and the pollen density varied from 42.9×10^3 to 1950.0×10^3 pollen grain (PG)/10 g. Minimum and maximum values of coloration and electrical conductivity were 11.0 and 71.0 mm Pfund as well as 0.18 and 1.16 mS/cm, respectively.

The most characteristic taxa were *A. hermanniae* (*T15*) and *Rubus* sp. (*T25*). They were present in all the honey samples, but their *RF* varied from 2.2 to 34.6%. The great variation in the *RF* distribution allowed some honey samples to be distinguished. Nine samples (*S1–S9*) had total amounts of *T15* and *T25* greater than 20%. These honeys displayed a lower $RF_{Castanea}$ (6.8–67.6%) and pollen density ($42.9 \times 10^3 - 281.8 \times 10^3$ PG/ 10 g). In addition, lower values of coloration (≤ 27.0 mm Pfund) and electrical conductivity (<0.4 mS/cm) were also characteristic of these honey samples. These results allow the conclusion that *A. hermanniae* and *Rubus* sp. are the most significant nectar composition. Seven samples (S23-S29) displayed lower total amounts of *T15* and *T25* (<10%) associated with higher values for the $RF_{Castanea}$ (85.4-95.4%) and the pollen density ($155.0 \times 10^3 - 1950.0 \times 10^3$ PG/10 g). Moreover, they had higher values of coloration (>51.0 mm Pfund) and electrical conductivity (>0.60 mS/cm). Considering the higher values of $RF_{Castanea}$, coloration, and electrical conductivity, *C. sativa* was considered to significantly contribute to the nectar collected.

The other 13 samples (S10-S22) displayed amounts of *Anthyllis* and *Rubus* species between 10 and 20% and of *C. sativa* (*T31*) between 56.5 and 83.9%, with a great variability of the pollen density ($90.5-484.7 \times 10^3$ PG/10 g). These samples also showed great variability of coloration (11-71 mm Pfund) and electrical conductivity (0.18-0.66 mS/cm). As an 'under-represented' taxon, *T. herba-barona* (essentially nectariferous) could have contributed to the nectar in some samples that had *RF* of *T. herba-barona* > 0.5% and higher coloration and electrical conductivity (> 51 mm Pfund and > 0.4 mS/cm, resp.).

The botanical diversity of the honey samples could be explained by the contribution of *A. hermanniae*, providing essentially nectar, but the hives also need important polleniferous resources such as *C. sativa*, *Rubus* sp., *Genista* sp., *Crataegus monogyna*, and *Jasione montana*, which bloom before or at the same time as *A. hermanniae* and could provide pollen and/or nectar.

Volatile Composition of Corsican 'Summer Maquis' Honeys. The volatile fraction of the 'summer maquis' honey samples was characterized by 37 compounds accounting for 80.0 to 98.5% of the total composition (*Table 3*). Among them, 16 compounds, *viz.*, *C1*, *C2*, *C7–C13*, *C16*, *C18*, *C19*, *C27*, *C28*, *C33*, and *C37*, were detected in all the honey samples.

The volatile fraction was rich in phenolic compounds (31.2-72.5%), especially in phenolic aldehydes (20.8-65.2%). Phenylacetaldehyde (C16; 12.5-57.8%) and benzaldehyde (C12; 4.4-18.2%) were identified as the main components. The contents of phenolic ketones (0.0-17.5%) and phenolic alcohols (0.0-7.4%) also showed great variability. For instance, 2-aminoacetophenone (C32) showed a relatively high content (maximal value of 14.9\%) in some honey samples. Indeed it was present at contents higher than 5% in eight samples (S21 and S23-S29) and absent in six samples (S1, S4, S5, S7, S9, and S18). Linear compounds (11.6-46.0%), in particular linear acids (5.5-36.9%), were also present at high and variable contents in the honey samples, and the major constituent of this chemical group was nonanoic acid (C33; 0.3-11.6%). The phenolic compounds methylbenzene (C2), benzaldehyde (C12), and phenylacetaldehyde (C16) as well as the linear compounds hexanal (C5), hexanoic acid (C13), nonanal (C21), octanoic acid (C27), decanal (C28), and nonanoic acid (C33) have

29
S
51
les ?
Samp
Honey
Maquis'
'Summer
Corsican
of
Composition
Volatile
Table 3.

Comp	iound ^a)	$RI_{\rm hit}^{\rm b})$	RI_{exp}^{c}	Content [%] ^d									Identification ^e)
Code	Name and class			Total samples	(SI-S)	29)	Group I (SI	-S18)	Ŭ	Group II (S)	19–S29		
				Mean±SD	Min	Max	Mean±SD	Min Má	ax	Aean±SD	Min	Max	
CI	3-Methylbut-3-en-1-ol	711	704	1.3 ± 1.03	0.2	5.0	1.5 ± 1.14	0.2 5.	0.	0.9 ± 0.71	0.2	2.3	RI, MS, Ref
C7	Methylbenzene	745	741	4.2 ± 2.35	0.7	8.3	5.7 ± 1.71	2.2 8.	e.	1.9 ± 0.91	0.7	4.0	RI, MS
C3	3-Methylbut-2-enal	755	750	0.6 ± 1.13	0.0	5.2	0.3 ± 0.35	0.0 1.		1.1 ± 1.72	0.0	5.2	RI, MS, Ref
C4	Butanoic acid	<i>779</i>	771	1.7 ± 1.85	0.0	5.3	0.6 ± 1.03	0.0 4.	S	3.6 ± 1.22	0.9	5.3	RI, MS, Ref
C	Hexanal	LLL	773	1.2 ± 1.14	0.0	3.7	1.5 ± 1.15	0.1 3.	٢.	0.8 ± 1.03	0.0	3.7	RI, MS
<i>C0</i>	Octane	800	790	0.6 ± 0.52	0.0	1.8	$0.8\!\pm\!0.55$	0.0 1.	8.	0.2 ± 0.26	0.0	0.7	RI, MS
С7	Furan-3-carbaldehyde	799	800	4.5 ± 2.65	0.7	10.4	5.2 ± 2.50	1.3 10.	4.	3.3 ± 2.57	0.7	9.4	RI, MS
C8	3-Methylbutanoic acid	830	831	1.8 ± 1.82	0.1	6.2	0.6 ± 0.55	0.1 2.	2	3.7 ± 1.55	1.3	6.2	RI, MS, Ref
C9	2-Methylbutanoic acid	860	858	1.3 ± 0.88	0.1	3.8	1.2 ± 1.03	0.1 3.	».	1.5 ± 0.57	0.5	2.2	RI, MS, Ref
C10	2-Methyloctane	868	873	0.3 ± 0.18	0.1	0.7	0.3 ± 0.18	0.1 0.	٢.	0.3 ± 0.18	0.1	0.6	RI, MS, Ref
C11	Nonane	900	893	1.2 ± 0.90	0.2	3.4	1.6 ± 0.91	0.2 3.	4.	0.6 ± 0.53	0.2	1.8	RI, MS
C12	Benzaldehyde	929	924	9.1 ± 3.33	4.4	18.2	9.1 ± 3.80	5.5 18.	2	9.0 ± 2.54	4.4	12.0	RI, MS
C13	Hexanoic acid	975	696	2.1 ± 1.74	0.4	7.7	1.2 ± 0.43	0.4 1.	6.	3.6 ± 2.01	1.3	7.7	RI, MS
C14	Octanal	981	982	0.9 ± 0.92	0.1	5.2	0.6 ± 0.22	0.1 0.	6.	1.5 ± 1.34	0.3	5.2	RI, MS
C15	p-Methylanisol	1004	995	0.4 ± 0.48	0.0	1.7	0.5 ± 0.47	0.0 1.	٢.	0.2 ± 0.45	0.0	1.5	RI, MS, Ref
C16	Phenylacetaldehyde	1012	1006	33.6 ± 12.53	12.5	57.8	41.0 ± 9.15	18.7 57.	% ~	1.6 ± 6.3	12.5	31.9	RI, MS
CI7	Acetophenone	1036	1037	1.2 ± 1.49	0.0	4.8	0.3 ± 0.48	0.0 1.	9	2.8 ± 1.26	1.3	4.8	RI, MS
C18	trans-Linaloxide (furan)	1058	1049	1.2 ± 0.89	0.1	4.1	1.6 ± 0.92	0.3 4.	÷	0.6 ± 0.37	0.1	1.2	RI, MS
C19	cis-Linaloxide (furan)	1072	1064	1.1 ± 0.43	0.4	2.2	1.3 ± 0.40	0.5 2.	6	0.9 ± 0.41	0.4	1.6	RI, MS
C20	2-Phenylethanol	1085	1077	2.8 ± 2.04	0.0	6.7	2.7 ± 2.13	0.0	٢.	2.9 ± 2.00	0.0	6.3	RI, MS
C21	Nonanal	1076	1079	3.5 ± 2.62	0.0	10.0	3.1 ± 1.88	1.0 7.	ë	4.2 ± 3.53	0.0	10.0	RI, MS
C22	Isophorone	1100	1087	0.8 ± 1.18	0.0	4.6	0.5 ± 1.20	0.0 4.	9.	1.2 ± 1.04	0.0	3.0	RI, MS
C23	4-Oxoisophorone	1111	1102	0.4 ± 0.27	0.0	0.9	0.4 ± 0.29	0.0	6.	0.5 ± 0.23	0.0	0.8	RI, MS
C24	(2S,2'S,5'S)-Lilac aldehyde	1124	1112	0.4 ± 0.50	0.0	2.6	0.4 ± 0.29	0.0 1.	2	0.5 ± 0.74	0.0	2.6	RI, MS, Ref
C25	(2R,2'S,S'S)-Lilac aldehyde	1133	1121	0.4 ± 1.02	0.0	5.1	0.3 ± 0.58	0.0	ë	0.6 ± 1.52	0.0	5.1	RI, MS, Ref
C26	(2R,2'R,5'S)-Lilac aldehyde	1146	1134	0.1 ± 0.42	0.0	2.2	0.0 ± 0.16	0.0	٢.	0.2 ± 0.66	0.0	2.2	RI, MS, Ref
C27	Octanoic acid	1156	1167	2.9 ± 1.43	0.5	7.0	$2.8\!\pm\!1.35$	0.5 5.	4.	3.1 ± 1.59	1.4	7.0	RI, MS
C28	Decanal	1180	1174	1.0 ± 0.73	0.3	3.0	0.8 ± 0.64	0.3 2.	4.	1.3 ± 0.81	0.3	3.0	RI, MS
C29	<i>p</i> -Anis aldehyde	1218	1208	0.2 ± 0.46	0.0	1.9	0.1 ± 0.39	0.0 1.	2	0.3 ± 0.56	0.0	1.9	RI, MS

(cont.	
Table 3	

Comp	ound ^a)	$RI_{\rm lit}^{\rm b})$	RI_{\exp}^{c})	Content [%]	(p								Identification ^e)
Code	Name and class			Total sample	s (SI-S	29)	Group I (S)	(– <i>S</i> 18		Group II (S.	19-S29	(1	
				Mean±SD	Min	Max	Mean±SD	Min	Max	$Mean\pm SD$	Min	Max	
C30	2,3,5-Trimethylphenol	1242	1248	0.1 ± 0.17	0.0	0.6	0.0 ± 0.07	0.0	0.3	0.2 ± 0.22	0.0	0.6	RI, MS
C3I	4-Propylanisol	1254	1264	0.2 ± 0.89	0.0	4.8	0.3 ± 1.13	0.0	4.8	I	I	I	RI, MS
C32	2-Aminoacetophenone	1261	1266	3.6 ± 3.85	0.0	14.9	1.4 ± 1.38	0.0	3.7	7.2 ± 3.88	1.2	14.9	RI, MS
C33	Nonanoic acid	1263	1271	5.1 ± 2.42	0.3	10.6	4.5 ± 2.09	0.3	8.6	6.2 ± 2.59	3.1	10.6	RI, MS
C34	3,4,5-Trimethylphenol	I	1290	0.2 ± 0.33	0.0	1.6	0.1 ± 0.15	0.0	0.4	0.5 ± 0.41	0.0	1.6	RI, MS
C35	Decanoic acid	1353	1362	2.0 ± 1.34	0.0	6.7	1.4 ± 0.92	0.0	3.4	3.0 ± 1.40	1.6	6.7	RI, MS, Ref
C36	4-Aminoacetophenone	1440	1446	0.1 ± 0.21	0.0	0.6	0.0 ± 0.12	0.0	0.5	0.2 ± 0.26	0.0	0.6	RI, MS
C37	Tricosane	2300	2305	0.9 ± 0.35	0.3	1.7	1.0 ± 0.36	0.4	1.7	$0.8\!\pm\!0.28$	0.3	1.2	RI, MS
	Total identified [%]			93.1 ± 3.91	80.0	98.5	94.6 ± 1.80	90.4	97.4	91.0 ± 5.33	80.0	98.5	
	Total peak area $(10^6)^{f}$)			5.9 ± 5.34	1.3	15.3	3.9 ± 4.27	1.3	13.3	9.2 ± 5.45	2.1	15.3	
	Hydrocarbons			7.2 ± 3.29	2.1	13.6	9.3 ± 2.30	5.3	13.6	3.9 ± 1.05	2.1	5.5	
	Oxygenated compounds			86.0 ± 4.15	76.4	95.4	85.3 ± 2.88	79.9	90.1	87.1 ± 5.64	76.4	95.4	
	Phenolic compounds			56.4 ± 9.63	40.4	77.8	61.2 ± 7.91	47.4	77.8	48.5 ± 6.56	40.4	59.5	
	Furan compounds			7.7 ± 3.53	1.2	14.5	8.7 ± 3.05	3.6	14.5	6.0 ± 3.77	1.2	13.6	
	Linear compounds			$28.6\!\pm\!8.98$	11.6	46.0	23.8 ± 6.14	11.6	34.3	36.4 ± 7.24	21.9	46.0	
	Ketones			6.2 ± 5.69	0.0	17.9	2.6 ± 2.51	0.0	7.4	11.9 ± 4.57	5.6	17.9	
	Aldehydes			55.9 ± 11.29	31.2	72.5	63.0 ± 4.96	52.8	72.5	44.4 ± 8.91	31.2	61.2	
	Alcohols			5.0 ± 2.47	1.0	10.8	4.3 ± 2.11	1.0	7.2	6.2 ± 2.68	3.5	10.8	
	Acids			17.0 ± 7.93	5.5	36.9	12.3 ± 3.65	5.5	19.2	24.7 ± 6.87	13.1	36.9	
	Oxides			2.5 ± 1.57	0.5	7.7	3.1 ± 1.67	1.0	7.7	1.5 ± 0.67	0.5	2.8	
^a) Coi	mpounds are listed in the order	· of their	elution fi	com a nonpola	r Rtx-1 e	capillary	column. ^b) R	I _{lit} : Lite	erature	retention ind	ex dete	ermine	d on an nonpolar
colum	ın [24] [25]. °) RIexp., Retention	index ex	periment	ally determine	ed on a r	onpolar	Rtx-I capilla	ry colu	m. ^d) (Contents expr	essed a	as perce	entages are given
as me	sans±standard deviations as we enerty (ELMC): Pef_commu	ell as mir ison wit	h walnes i	d maximum v: v d badahw	alues. ^e) Zänig at	Identific	tation methoo	1: <i>RI</i> , c	ompari	son of retenti 25C77 and 1	on indi istad ii	ices; M	S, comparison of
spectr	ral library [25] for compounds	<i>CI</i> , <i>C3</i> ,	C4, C8-(<i>CI0</i> , and <i>C36</i> .	f) Total	u [∠⊤] peak ar	ea expressed	in arbi	trary u	nits.			

CHEMISTRY & BIODIVERSITY - Vol. 11 (2014)

previously been reported in honey volatile fractions from a wide range of floral sources such as rosemary, citrus, acacia, lavender, and eucalyptus [15-17].

Correlation between Chemical Data and Botanical Origin. Canonical correspondence analysis (CCA) was performed to identify the relationship between the melissopalynological, physicochemical, and volatile data of Corsican 'summer maquis' honeys. The CCA was applied to a matrix of six chemical compound groups (phenolic aldehydes, linear acids, phenolic ketones, phenolic alcohols, phenolic hydrocarbons, and furan oxides), with the RF of four taxa (sum of T15 and T25, T2, and T31) and two physicochemical parameters (coloration and electrical conductivity) constituting the explanatory matrix (*Table 4*).

The correlation between these parameters is shown in the Figure. The plot established according to the two axes suggests the existence of two groups of honey samples. Group I, containing 18 samples (SI-SI8), was characterized by honeys with high contents of phenolic aldehydes (50.7%), such as phenylacetaldehyde (C16; with an average content of 41.0% in Group I vs. 21.6% in Group II). In terms of melissopalynological and physicochemical data, nine samples of Group I (SI-S9) were characterized by lower values of coloration and electrical conductivity and higher values of the RF sum of T15 and T25. In addition, this group included nine other samples (S10-S18). The results suggest that the high amount of phenylacetaldehyde in the honey samples might be related to the nectar contribution of A. hermanniae and Rubus sp. As previously reported in the literature [13], the nectar contribution of another Anthyllis species (A. cytisoides) in honey was also characterized by a high abundance of phenylacetaldehyde among the volatile compounds. However, no chemical markers of nectar contribution for Rubus species were reported in the literature.

Group II contained 11 samples (S19-S29). This group was characterized by honeys with high contents of phenolic ketones (10.3 vs. 1.7% for Groups II and I, resp.), in particular of acetophenone and 2-aminoacetophenone. This group included not only



Figure. Correlation, obtained by canonical correspondence analysis (CCA), between melissopalynological, physicochemical, and volatile data of 'summer maquis' honey samples S1–S29. For the abbreviations of the variables (parameters), cf. Table 4.

Sample	Content	of volatile	compound	classes [%] ^a)		Relative	frequency	y $(RF) [\%]^{b}$	Physicochemi	cal parameters
	Pha	La	Pk	Рһ	Fo	Pa	$T3I^{b}$)	T2	Sum of (<i>T15</i> and <i>T25</i>)	Coloration [mm Pfund]	Electrical conduc- tivity [mS/cm]
SI	54.8	15.2	0.0	4.8	3.8	0.0	43.0	0.4	26.6	11.0	0.20
S2	58.1	13.2	1.5	6.2	2.7	0.0	63.2	0.1	15.8	11.0	0.19
S3	53.5	T.T	3.9	5.6	1.9	2.6	65.8	0.2	20.9	27.0	0.36
S4	53.4	8.7	0.0	7.9	3.3	1.6	51.1	0.3	6.1	18.0	0.20
S5	40.9	19.2	0.0	2.2	6.0	4.3	6.8	0.0	8.7	18.0	0.19
S6	65.2	8.9	1.5	6.7	1.7	1.8	64.7	0.0	6.0	27.0	0.22
S7	55.4	11.1	0.0	6.9	4.1	1.7	50.0	0.2	34.6	18.0	0.19
58	43.9	11.2	2.1	8.3	3.5	1.3	67.6	0.0	13.1	11.0	0.18
S9	45.5	14.5	0.0	6.7	2.6	0.0	34.6	0.0	14.0	11.0	0.18
SI0	53.9	7.2	2.2	7.1	2.3	3.3	83.9	0.0	22.8	18.0	0.38
SII	59.0	5.5	5.0	6.8	1.0	7.0	79.4	0.1	31.2	27.0	0.33
S12	51.4	12.7	1.3	4.2	2.2	5.2	79.8	0.1	14.0	41.0	0.36
SI3	48.9	13.6	0.5	6.4	2.6	5.7	78.3	0.1	14.9	41.0	0.34
S14	49.3	15.9	2.7	2.7	2.9	0.0	78.3	0.0	15.3	35.0	0.27
SI5	50.9	12.5	4.5	5.3	2.3	2.7	67.0	0.2	24.8	46.0	0.46
S16	41.4	13.9	3.3	3.3	4.2	3.7	68.3	0.4	27.5	51.0	0.43
SI7	49.1	12.4	2.9	5.1	1.0	5.6	82.6	0.1	13.1	51.0	0.58
SI8	38.8	17.5	0	5.6	2.9	3.8	56.5	0.7	24.8	71.0	0.46
SI9	31.2	26.7	5.1	1.3	2.8	4.4	65.3	0.6	11.4	51.0	0.47
S20	33.5	20.2	4.8	1.6	1.7	3.4	75.4	0.5	8.0	51.0	0.61
S2I	30.9	31.2	7.4	2.2	1.3	0.4	77.6	1.7	14.6	62.0	0.66
S22	43.9	22.1	3.5	1.9	2.0	0.6	59.8	1.7	19.2	62.0	0.59
S23	35.7	13.1	9.1	4.0	1.0	7.4	86.1	0.2	11.2	51.0	0.66
S24	20.8	36.9	13.7	1.7	1.8	4.2	85.4	1.2	2.2	71.0	0.68
S25	24.1	29.6	14.1	2.6	0.5	5.4	87.9	0.5	10.2	71.0	1.16
S26	29.3	29.6	10.9	2.2	1.8	2.3	89.2	0.1	9.5	62.0	0.72
S27	35.2	24.4	17.5	0.8	1.3	2.2	88.6	0.6	4.8	51.0	0.60
S28	33.0	20.8	14.5	0.7	1.9	4.0	92.8	0.2	27.6	62.0	0.98
S29	24.6	17.5	12.2	1.8	0.6	5.3	95.4	0.1	15.3	51.0	1.14

CHEMISTRY & BIODIVERSITY - Vol. 11 (2014)

the seven samples (S23-S29) that possessed higher *RF* values of *C. sativa* (*T31*), coloration, and electrical conductivity and lower *RF* values of *T15* and *T25*, but also four other samples (S19-S22). This suggests that the high contents of acetophenone and 2-aminoacetophenone, previously reported as characteristic compounds of Corsican 'chestnut grove' honey [4], might be explained by the influence of the chestnut-nectar contribution in these honey samples (mean *RF*_{Castanea} of 82.1 and 62.3% in *Groups II* and *I*, resp.). Otherwise, the honey samples of *Group II* possessed higher concentrations of linear acids, such as butanoic acid, 3-methylbutanoic acid, and hexanoic acid, than those of *Group I* (24.4 vs. 12.3%). These compounds have also been reported as volatile components of Greek and Spanish thyme honeys [18–20]. Hence, the higher values of linear acids of *Group II* and *I*, resp.). However, chemical markers of Greek thyme honey, such as 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde, phenylacetonitrile, 3-hydroxy-1-phenylbutan-2-one, or 1-phenylbutane-2,3-dione [18][19], were not found in these honey samples.

Conclusions. – The geographical and botanical origins of 29 Corsican 'summer maquis' honey samples were characterized by melissopalynological analysis. The results showed a great diversity of nectariferous taxa, in particular an association of *A*. *hermanniae* and *Rubus* sp. with some endemic taxa such as *S. glutinosa*, *Thymus herbabarona*, *Helleborus lividus* ssp. *corsicus*, *Teucrium* sp., and *Genista* sp. of high altitude. Moreover, *C. sativa* was present in the honey samples with a great variation of relative frequency.

The composition of the volatile compounds of Corsican 'summer maquis' honeys was reported for the first time here and showed a predominance of phenolic compounds, especially phenylacetaldehyde, followed by linear acids. Statistical analysis suggests the existence of two groups among the investigated honey samples. Indeed, 18 samples were characterized by a high content of phenolic aldehydes, in particular phenylacetaldehyde, which might relate to the high total amount of *A. hermanniae* and *Rubus* sp. On the other hand, 11 samples showed a higher concentration of phenolic ketones and linear acids, which might be due to the nectar contribution of *C. sativa* and *T. herba-barona*, respectively.

Finally, it was confirmed that melissopalynological analysis is a reliable method for the certification of honey origin, in particular the geographical origin. Moreover, for honey with complex botanical origins, like Corsican 'summer maquis' honey, the volatile composition proved to be useful for the detection of different nectar contributions.

The authors are indebted to the *Délégation Régionale à la Recherche et à la Technologie de Corse* (DRRT), the *Collectivité Territoriale de Corse* (CTC), and the *European Community* for partial financial support.

Experimental Part

Honey Sampling. In this study, 29 Corsican 'summer maquis' honeys (Samples S1-S29), commercialized with PDO appellation, were selected from the honey reference bank of the Laboratoire Chimie des Produits Naturels, Campus Grimaldi, Corte, France. These honey samples were stocked below 14° to ensure an optimal conservation [21]. The selection of the honey samples was performed by

sensory analysis to guarantee their best state. These honeys were harvested from June to the end of September between 2004 and 2012 from 17 beekeepers. The apiary locations were essentially in the region of Niolu, the high valley of Gravona, the high valley of Taravo, and the region of Quenza, with altitudes mainly above 800 m.

Melissopalynological Analysis. The melissopalynological analyses were performed using the method described by *Yang et al.* [4]. Pollen identification was based on *i*) the comparison with reference pollenslides available in the Laboratoire Chimie des Produits Naturels, Campus Grimaldi, Corte, France, and *ii*) the melissopalynological expertise practice applied for the control of Corsican honey [10][11]. Qualitative (total pollen spectrum) and quantitative (pollen density) analyses were established for each sample. The occurrence of the characteristic taxa was expressed as relative frequency (*RF*) in the pollen spectrum, while the pollen density was expressed as the absolute number of pollen grains in 10 g of honey (PG/10 g).

The certification of the geographical origin of the Corsican honeys was based on melissopalynological analysis according to three criteria: i) the diversity of biogeographical origins of species in the pollen spectrum, ii) the presence of endemic or subendemic species, and iii) the absence of taxa which were frequent in the neighbor regions and/or countries [10][11]. The determination of the botanical origin took into account the beekeeping value of each taxon (nectariferous and/or polleniferous taxa and only-polleniferous taxa), the representation type of nectariferous taxa, and the characteristic species associations of the honey flow (flowering period).

Physicochemical Analysis. The honey coloration was measured with a *Lovibond*[®] *Comparator* apparatus [22] and expressed as mm Pfund. The electrical conductivity was determined with a conductivity meter *Micro CM2210* (*CRISON*, Spain) and expressed as mS/cm [23].

Headspace Solid-Phase Microextraction (HS-SPME) *Optimization.* The honey volatile fraction was extracted by HS-SPME with a divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane (DVB/CAR/PDMS, 30 μ m) fiber (*Supelco, Sigma Aldrich*). The parameter optimization was carried out with honey sample *S18* and was based on the sum of total peak areas measured by a GC-FID system. The following parameters were optimized: the honey concentration in dist. H₂O (0.5, 1.0, and 2.0 g/ml), the Na₂SO₄ content (1.0 and 2.0 g), the temp. (25, 50, and 70°), the equilibration time (30, 60, and 90 min), and the extraction time (15, 30, and 45 min).

HS-SPME. The honey volatiles were obtained by extraction of 4 g of honey sample with 4 ml of H_2O containing 2 g of Na_2SO_4 in a 20-ml vial at a temp. of 70° with an equilibration time of 90 min and an extraction time of 30 min. For each analysis, the fiber was reconditioned for 5 min in the GC injection port at 280° before sampling and consecutively inserted into the GC-FID and GC/MS injection ports for 5 min for the desorption of the volatile components after sampling. For each sample, the analyses were performed in triplicate, to ensure that the coefficients of variation of the major compounds and the sum of the total peak areas were always below 15%.

GC-FID Analysis. After sampling, the honey volatiles were injected with an SPME inlet liner (0.75 mm i.d.; *Supelco*) and analyzed with a *PerkinElmer AutoSystem XL* apparatus (*Waltham*, MA, USA) equipped with a flame-ionization detection (FID) system and an *Rtx-1* (PDMS) fused-silica cap. column (30 m × 0.25 mm i.d., film thickness 1 µm). The oven temp. was programmed rising from 60 to 230° at 2°/min and then held isothermal at 230° for 35 min; injector and detector temp, 280°; carrier gas, H₂ (1.0 ml/min); injection mode, splitless. The relative contents of the components were calculated from the GC-FID peak areas without using correction factors.

GC/MS Analysis. The system used for the GC/MS analyses comprised a *PerkinElmer Clarus 500* gas chromatograph coupled to a *Clarus 500* mass spectrometer equipped with an *Rtx-1* fused-silica cap. column $(30m \times 0.25 \text{ mm}, \text{film thickness 1 } \mu\text{m})$. The GC analytical conditions were the same as indicated above (*cf. GC-FID Analysis*). The ion-source temp. was 150° and the ionization energy 70 eV. Electronic ionization (EI) mass spectra were acquired over the mass range of 35–350 Da (scan time, 1 s).

Compound Identification. The identification of the components was based on *i*) the comparison of their GC retention indices (*RIs*), determined on a nonpolar column rel. to the retention times (t_R) of a homologous series of *n*-alkanes (C_5-C_{30} ; *Restek*, Lisses, France) with linear interpolation, with those of authentic compounds or those listed in a homemade MS library and *ii*) the comparison of their *RI* and mass spectra with those of commercial mass-spectral libraries [24][25].

Statistical Analysis. Canonical correspondence analysis (CCA) was performed by using the CCA function of the R software (R Foundation, Institute for Statistics and Mathematics, Wirtschaftsuniversität Wien, Austria).

REFERENCES

- M. J. Battesti, J. Gamisans, L. Piana, 'Définition du Périmètre de Production Rapport des Experts en Vue de la Mise à l'Enquête de la Demande de Reconnaissance en A.O.C. Miel de Corse – Mele di Corsica', 1997.
- [2] 'Décret No. 2010-1045 du 31 Août 2010, Relatif à l'Appellation d'Origine Contrôlée Miel de Corse – Mele di Corsica', 2010, http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORF-TEXT000022783277 (accessed December 10, 2013).
- [3] European Commision (EC), 'Council Regulation No. 510/2006 on the Protection of Geographical Indications and Designations of Origin for Agricultural Products and Foodstuffs – Amendment Application in Accordance with Article 9 Miel de Corse – Mele di Corsica (EC No: FR-PDO-0105-0066-20.04.2011)', Off. J. Eur. Union 2013, 39.
- [4] Y. Yang, M. J. Battesti, N. Djabou, A. Muselli, J. Paolini, P. Tomi, J. Costa, Food Chem. 2012, 132, 2144.
- [5] Y. Yang, M. J. Battesti, J. Paolini, A. Muselli, P. Tomi, J. Costa, Food Chem. 2012, 134, 37.
- [6] J. Gamisans, 'Catalogue des Plantes Vasculaires de la Corse', Parc Naturel Régional de la Corse, Ajaccio, 1985.
- [7] S. Pignatti, 'Flora d'Italia', Edagricole, Italy, 1982, Vol. 1.
- [8] M. A. Cardona, J. Contandriopoulos, E. Sierra Rafols, Orsis, 1986, 2, 5.
- [9] S. Brullo, G. Giusso del Galdo, Novon 2006, 16, 304.
- [10] M. J. Battesti, Ph.D. Thesis, University of Marseille St. Jérôme (Aix-Marseille III) at Marseille, 1990.
- [11] M. J. Battesti, C. Goeury, Rev. Palaeobot. Palynol. 1992, 75, 77.
- [12] A. Tsigouri, M. Passaloglou-Katrali, O. Sabatakou, Grana 2004, 43, 122.
- [13] E. De la Fuente, M. L. Sanz, I. Martinez-Castro, J. Sanz, A. I. Ruiz-Matute, Food Chem. 2007, 105, 84.
- [14] J. Gamisans, in 'La Végétation de la Corse', Edisud, Aix-en Provence, 1999, pp. 211-215.
- [15] A. Verzera, C. Condurso, in 'Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering', Elsevier, Amsterdam, 2012, p. 87.
- [16] A. C. Soria, J. Sanz, I. Martínez-Castro, Eur. Food Res. Technol. 2008, 228, 579.
- [17] L. F. Cuevas-Flory, J. A. Pino, L. S. Santiago, E. Sauri-Duch, Food Chem. 2007, 103, 1032.
- [18] E. Alissandrakis, P. A. Tarantilis, P. C. Harizanis, M. Polissiou, J. Agric. Food Chem. 2007, 55, 8152.
- [19] E. Alissandrakis, P. A. Tarantilis, C. Pappas, P. C. Harizanis, M. Polissiou, *Eur. Food Res. Technol.* 2009, 229, 365.
- [20] L. Castro-Vazquez, M. C. Diaz-Maroto, M. A. Gonzalez-Vinas, M. S. Perez-Coello, Food Chem. 2009, 112, 1022.
- [21] M. Gonnet, G. Vache, 'Le Goût du Miel'. U.N.A.F., Paris, 1985.
- [22] S. Aubert, M. Gonnet, Apidologie 1983, 14, 105.
- [23] S. Bogdanov, Agrarforschung 1997, 4, 427.
- [24] W. A. König, D. H. Hochmuth, D. Joulain, 'Terpenoids and Related Constituents of Essential Oils, Library of Mass Finder 2.1', Institute of Organic Chemistry, University of Hamburg, Hamburg, 2001.
- [25] National Institute of Standards and Technology, Spectral Database for Organic Compounds, NIST Chemistry WebBook, 2008, http://webbook.nist.gov/chemistry (accessed December 10, 2013).

Received January 21, 2014

III.2. Les miels de miellats

En Corse, les miellats dits «*traditionnels* » sont des miellats de type méditerran éen. G én éralement, ils sont produits de mai àjuillet et originaires (Battesti *et al.*, 1997) :

- soit de zones à cistaies caractérisées par l'association de trois espèces de cistes et de calicotomes ;
- soit de zones foresti àres de type ch ênaie,
- soit de ch âtaigneraie et/ou for êts mixtes.

Or, avec l'apparition de *Metcalfa pruinosa*, insecte signal é pour la premi àre fois sur l'île en 1995, une nouvelle miellée est apparue en Corse à partir de 1999 (Battesti *et al.*, 2007). Cette production de miellat présente la particularit é de survenir entre juillet et a ôut en basse altitude et dans les zones humides (ripisylves). Elle se distingue tr ès nettement des pr éc édents par une couleur tr ès fonc éc et une viscosit é tr ès marqu éc. Depuis, la production de ces miels ne cesse de croitre et augmente le tonnage des miels produits sous l'étiquette *«miellat du maquis »*.

Dans cette partie de la thèse, nous avons étudi é les compositions volatiles de miels de la gamme *«miellat du maquis »*, et de miels dits *«génériques »*, commercialisés sans mention particulière de la gamme, parce qu'ils présentent une origine complexe de type mélange «miel de nectar » et «miel de miellat ». Cette étude doit permettre d'une part d'identifier la diversité chimique propre à la fraction volatile de la cat égorie *«miellat du maquis »*, et d'autre part de la positionner par rapport aux vari étés de miels de nectars. Les échantillons étudi és proviennent de 20 exploitations ; ils ont étér écolt és entre 2004 et 2012 (**Tableau A.1-Annexe 2**).

III.2.1 Caract éristiques polliniques et physico-chimiques

A l'inverse des miels de nectar, il n'y a pas de marquage pollinique primaire dans les miels de miellats, mais ils poss àdent les mêmes enrichissements secondaires et tertiaires. Leur spectre est caractérisé par l'absence de taxon nectarifère dominant ainsi que par une densit épollinique variable et généralement faible. De plus, il s'avère que des spores, des asques de champignons ou des algues microscopiques (**Figure** **A.3-Annexe 5**) sont prélevés au moment de la collecte de la matière première «miellat » sur les végétaux piqués par les insectes. Ces micro-organismes sont appelés «indicateurs de miellat ». En règle générale, les miellats méditerranéens traditionnels contiennent peu de ces indicateurs, alors que les miellats de *Metcalfa* en sont très riches, souvent en plus grand nombre que les grains de pollen (Battesti *et al.*, 2007).

Ainsi, à partir des critères polliniques et physico-chimiques suivants, nous pouvons distinguer trois groupes principaux d'échantillons parmi les miels étudiés :

- 43 miellats de *Metcalfa* (MM01-MM43), caract éris és par une pr ésence importante des indicateurs de miellat, une faible densité pollinique, l'association de taxons typiques de ces miell és (*Chenopodiaceae/Amaranthaceae*, *Artemisia* sp., *Myrtus communis*, *Eucalyptus* sp., *Plantago* sp. et *Asparagus* sp.) et l'absence de taxon nectarif ère dominant. Leur teneur en eau est faible (14,6 g/100g) et leurs valeurs de coloration et de conductivit é dectrique sont tr ès dev és (105,8 mm Pfund et 1,63 mS/cm, respectivement) (**Tableau 3**);
- 5 miellats de forêts mixtes ou de «cistaies littorales » (miellats traditionnels : MM44 – MM48) dont les spectres pollinique sont dépourvus d'indicateurs de miellat et de taxon nectarifère dominant, mais riches en espèces uniquement pollenifères tels que *Cistus* sp. et/ou *Quercus* sp. Ils ont une teneur en eau plus dev ée que les miellats de *Metcalfa* (15,1 g/100g), alors que les valeurs de coloration et de conductivit é dectrique sont plus faibles (94,8 mm Pfund et 1,18 mS/cm, respectivement) (Tableau 3);
- 26 miels «g én ériques » (MM49 MM74) d'origine botanique complexe, leurs spectres présentent peu d'indicateurs usuels de miellats, contrairement aux miellats de *Metcalfa*. En revanche, ils poss àdent une teneur en eau relativement dev ée (16,2 g/100g) et des valeurs de coloration et de conductivit é dectrique plus faibles (89,7 mm Pfund et 1,11 mS/cm, respectivement) que celles des miellats de *Metcalfa* (Tableau 3). Les spectres sont tr às diversifi és au niveau pollinique aussi bien en proportion qu'en association. Ils pr ésentent des caract éristiques de miell és pr éc édents, souvent de «*ch âtaigneraie* » et/ou de «*maquis de printemps* », dont les contributions nectarif ères restent difficiles àd éterminer.

	Teneur en eau (%)			Coloration (mm Pfund)			Conductivit é dectrique (mS/cm)		
	Moyenne	Min.	Max.	Moyenne	Min.	Max.	Moyenne	Min.	Max.
Met	14,6±0,7	13,2	16,4	105,8±9,8	83,0	130,0	1,63±0,21	1,24	2,12
Mt	15,1±0,5	14,4	15,6	94,8±3,8	92,0	99,0	1,18±0,16	0,94	1,30
MC	16,2±0,9	14,6	18,0	89,7±7,0	71,0	110,0	1,11±0,28	0,73	1,88

Tableau 3. Caract éristiques physico-chimiques des miels de «miellats du maquis » et «g én ériques »

Met : Miellat de *Metcalfa* (MM01-MM43); Mt : Miellat traditionnel (MM44-MM48); MC: Miels de Corse « g én ériques » (MM49-MM74)

III.2.2. Composition volatile

La composition chimique des fractions volatile des miels de miellats a fait l'objet de quelques publications mais la grande majorit é des études n'indique pas l'origine botanique des échantillons. Parmi les principaux la spécifiant, nous pouvons citer ceux sur les miellats de chêne vert (*Quercus ilex*) d'Espagne (De la Fuente *et al.*, 2007), de sapin (*Abies alba*) de Croatie (Lusic *et al.*, 2007) et d'Espagne (De la Fuente *et al.*, 2007), de pin (*Pinus sp.*) de Turquie (Silici, 2011) et de Grèce (Tananaki *et al.*, 2007) et de saule (*Salix* sp.) de Croatie (Jerkovic *et al.*, 2010a). Des compositions chimiques très diverses ont été rapportées en fonction de l'origine botanique ou g éographique des échantillons. Ainsi, divers compos és ont ét é propos és comme des indicateurs de miellat : acide ac étique (Campos *et al.*, 2000); Soria *et al.*, 2009), 2,3-butanediol (Plutowaska *et al.*, 2011), born éol (Soria *et al.*, 2004) et oaklactone (Castro-Vazquez *et al.*, 2006). A notre connaissance, il n'y a aucune étude consacr é à la composition volatile des miels de miellat de *Metcalfa*.

L'analyse de la fraction volatile des miellats et miels «*g én ériques* » par CPG et CPG/SM a permis d'identifier 61 composés représentant 80,9 à 98,5% de la composition totale (**Tableau 4**). Les compos és oxyg én és sont largement pr édominants (74,6 à 96,5%) avec une richesse marqu ée en compos és aromatiques (30,6%) tels que le benzald ényde **C9**, le benzyl alcool **C14**, le ph énylac étald ényde **C15**, le *p*-anisald ényde **C39** et le 4-n-propylanisol **C42**. Au niveau quantitatif, nous constatons des variations importantes dans les abondances des compos és majoritaires : 3-furald ényde **C2** (3,9 - 40,4%), benzald ényde **C9** (0,3 - 14,3%), acide nonano ïque **C44** (0,2 - 13,8%), β -ph ényl éthanol **C23** (0,2 - 19,2%) et 2-aminoac étoph énone **C46** (0,2 - 38,3%). Par ailleurs, nous observons également une variabilit é chimique au niveau

qualitatif sur la base des constituants tels que le *p*-anisald ényde C39 (0 - 17,9%), le 4n-propylanisol C42 (0 - 31,0%), le 3,4,5-trim énylph énol (0 - 38,6%) C47 et le 4m énoxypropioph énone C51 (0 - 9,8%).

De façon analogue aux miels de nectars, nous constatons que le 3-furald ényde C2, le benzald ényde C9 et le ph énylac étald ényde C15 sont présents dans tous les échantillons de miels de miellats (et «*g én ériques* ») avec, pour le premier, une teneur (C2:21,1%) plus dev éc que celle rapport éc dans les miels de nectars (4,1%).

De multiples compos és sont présents simultan ément dans les échantillons de miels de nectars et de miel de miellats (et «g én ériques »). Exemples : les oxydes de linalol (squelette furano ïle : C20 et C22), et les acides linéaires comme l'acide octano ïque C36 et l'acide nonanoïque C44. Ces constituants ont été d étect és comme majoritaires dans les fractions volatiles des miellats de chêne (*Quercus frainetto*) de Croatie (Jerkovic *et al.*, 2010b).

A contrario, quatre constituants - 2-furanm éthanol **C3** (0,8%), anisol **C8** (0,4%), 5-hydroxym éthylfurfural **C37** (0,2%) et 4- éthylguaiacol **C41** (1,3%) - sont pr ésents dans la plupart des 74 échantillons étudi és alors qu'ils sont absents des miels de nectar.

Afin de mieux cerner la diversit é chimique des miellats et miels « *g én ériques* » de Corse, nous avons men é une analyse statistique sur les 74 échantillons étudi és. L'ACP (**Figures 4** & **5**) a été r éalis ée en utilisant les teneurs de 14 compos és (variables) : le 3-furald ényde C2, le benzald ényde C9, le β -ph ényl éthanol C23, l'isophorone C25, le nonanol C32, le *p*-anisald ényde C39, le 4- énylguaiacol C41, le 4-n-propylanisol C42, la 4-hydroxy-2-m éthylac étoph énone C43, l'acide nonanoïque C44, la 2-aminoac étoph énone C46, le 3,4,5-trim éthylph énol C47, l'acide decano ïque C49 et la 4-m éthoxypropioph énone C51. Les deux axes de l'ACP expliquent 42,58% de la variance de la composition chimique :

- l'axe 1 (28,66%) est corrélé positivement avec le benzaldéhyde C9, l'isophorone
 C25, le *p*-anisald éhyde C39, le 4-n-propylanisol C42, la 2-aminoac étoph énone
 C46, le 3,4,5-trim éthylph énol C47 et la 4-m éthoxypropiph énone C51;
- l'axe 2 (13,92%) est corrélé positivement avec le 3-furaldéhyde C2, le
benzald chyde C9, l'isophorone C25, le 4- chyl-guaiacol C41, la 4-hydroxy-2m chylac choph chone C43 et le 3,4,5-trim chylph chol C47.

Les r ésultats obtenus permettent de diff érencier trois groupes principaux :

- Le premier groupe est compos é de 50 échantillons dont tous les miellats de *Metcalfa* (MM01 MM43), deux échantillons de miellats «*traditionnels* » (MM47 et MM48) et cinq échantillons «*g én ériques* » (MM49 MM53). Ces miels sont particuli èrement riches en 3-furald ényde C2 (24,2%). Ce groupe pr ésente également des proportions relativement élev ées en acides : acide nonano ïque C44 (6,9%), acide d écano ïque C49 (5,5%) et en alcools : β-ph ényl éthanol C23 (4,3%), nonanol C32 (2,7%), 4- éthylguaiacol C41: (1,6%). En revanche, ils ont des abondances relativement faibles en c étones et oxides (7,7% et 4,3%, respectivement).
- Le deuxième groupe est constitué de 20 échantillons de miels «génériques » (MM55 MM74) présentant une composition volatile plus diversifiée. D'un point de vue général, ces échantillons sont moins riches en 3-furald ényde C2 (13,4%) que les miellats de *Melcalfa*. Au sein de ce groupe, les miels se distinguent par la teneur en 2-aminoac étoph énone (C46) particulièrement importante pour sept d'entre eux (21,3% : MM55 MM61) alors qu'elle est faible pour sept autres échantillons (4,1% : MM68 MM74). Ces derniers sont marqués par des concentrations devées en *p*-anisald ényde C39 (12,5%), 4-n-propylanisol C42 (16,1%) et 4-m éthoxypropiph énone C51 (6,4%). En outre, nous avons constat éque six échantillons (MM62 MM67) présentent une valeur intermédiaire de 2-aminoac étoph énone C46 (8,2%), *p*-anisald ényde C39 (6,6%), 4-n-propylanisol C42 (7,5%) et 4-m éthoxypropiph énone C51 (2,8%).
- Le troisi ème groupe est compos é de quatre échantillons (MM44 MM46 et MM54) ayant une composition volatile «atypique ». Trois d'entre eux sont des miellats «*traditionnels* » de type m éditerran én (MM44 MM46) caract éris és par une teneur en benzald ényde C9 plus élev ée (10,2 14,3%) que celle mesur ée dans les autres miels de miellats (0,3 8,7%). L'échantillon MM44 se distingue par sa richesse en ald énydes linéaires (62,2%) tels que l'octanal C12 (4,5%), le nonanal C24 (10,3%) et le d écanal C38 (5,4%) et par la présence d'octanol C21 et de 4-hydroxy-2-m éthylac étoph énone C43 (absent dans les autres échantillons) ; alors

que les miels MM45 et MM46 sont marqués par une forte abondance en isophorone C25 (9,4%). Pour ce qui est de MM54, quatrième échantillon du groupe, sa fraction volatile est dominée par l'isophorone C25 (15,1%), le 2,3,4-trim éthylph énol C40 (9,8%) et le 3,4,5-trim éthylph énol C47 (38,6%).

Ces r ésultats montrent que l'analyse de la fraction volatile permet de détecter les apports nectarifères de certaines espèces végétales dans les miels de miellats ou les miels d'origine complexe (m dange de miel de miellat et miel de nectar). Ainsi, nous pouvons supposer que les échantillons ayant une forte proportion en 2aminoac étoph énone (compos é marqueur des miels de «châtaigneraie ») sont des m dange de miellat et de miel de «châtaigneraie». De façon analogue, le nectar d'E. arborea participe à la fraction volatile des échantillons ayant des teneurs dev és en panisald chyde, 4-n-propylanisol et 4-m éthoxypropioph énone (compos és caract éristiques des miels de « maquis de printemps »). Enfin, la présence de d ériv és de l'isophorone et de triméthylphénol (composés caractéristiques des miels de «maquis d'automne ») nous permet de supposer un apport nectarifère d'A. unedo dans un échantillon (MM54).

Lors de l'étude des miels de nectar, nous avons supposé des apports de miellats dans certains échantillons des gammes «*chataigneraie* » et «*maquis de printemps* » par l'observation de valeurs importantes de la coloration et de la conductivité dectrique ; ces hypoth èses sont confirm és par la période de miell ée qui est commune aux nectars (chata gnier et bruy ère) et aux miellats de *Melcalfa*. La composition chimique contribue donc à mieux caract ériser les miels dits «*g én ériques* » issus d'apports combinés de miellats et de nectars. En outre, l'étude des fractions volatiles peut permettre d'identifier les spécificités des miels commercialisés sous l'appellation «*miellat du maquis* » en diff érenciant les miellats de *Metcalfa* et les miellats dits «*traditionnels* »(miels des cistaies et for êts mixtes).

.	Components		RI ^c	Groupe I			Groupe II			Groupe III				
No ^{**}		RI (Lit) ^s		Moyenne ^d	Min	Max	Moyenne	Min	Max	MM44	MM45	MM46	MM54	Identification
C1	Octane	800	800	1,3±0,7	0,2	3,8	0,5±0,6	0,1	2,6	0,4	0,1	0,1	0,2	IR, SM
C2	3-Furald chyde	799	804	24,3±8,3	10	40,4	13,4±6,9	4,8	29,2	18,6	17	22,8	3,9	IR, SM
C3	2-Furanm á hanol	825	834	0,8±0,5	0,1	2,5	0,6±0,5	0,1	1,7	-	-	-	0,1	IR, SM, Ref
C4	Acide de 2-m éthyl butano ïque	860	858	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	IR, SM, Ref
C5	Heptanal	884	876	-	-	-	-	-	-	1,1	0,1	0,3	-	IR, SM
C6	2-Ac étylfurane	878	879	0,6±0,3	0,1	1,4	0,4±0,2	0,2	0,8	-	-	-	0,1	IR, SM, Ref
C7	Nonane	900	899	-	-	-	-	-	-	0,1	0,3	0,4	-	IR, SM
C8	Anisol	913	910	0,4±0,2	0,1	0,9	0,5±0,3	0,1	1,1	-	-	-	0,2	IR, SM
C9	Benzald chyde	929	930	3,9±1,6	0,3	8,7	4,0±1,5	1,8	6,8	14,3	10,7	10,2	1,5	IR, SM
C10	Heptanol	957	952	0,2±0,3	0,1	1,4	-	0,1	0,1	0,1	-	-	-	IR, SM
C11	Acide hexano que	973	970	1,2±1,0	0,2	4,8	0,7±0,5	0,1	1,9	0,5	-	-	-	IR, SM, Ref
C12	Octanal	981	980	0,8±0,6	0,1	2,1	0,3±0,2	0,1	0,7	4,5	0,5	0,5	-	IR, SM
C13	<i>p</i> -M éthylanisol	1004	995	0,6±0,63	0,1	2,4	3,1±2,0	0,4	7,7	-	0,5	1	-	IR, SM
C14	Benzyl alcool	1006	1009	$1,8\pm 1,5$	0,2	7,6	1,6±2,4	0,1	7,0	-	-	-	-	IR, SM
C15	Ph énylac étald ényde	1012	1010	3,9±2,1	0,2	9,2	4,9±3,7	1,3	16,2	5	5,1	11,2	0,9	IR, SM
C16	β -Isophorone	1027	1026	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	IR, SM
C17	Ac toph énone	1036	1035	0,6±0,6	0,1	3,1	0,9±0,8	0,1	3,0	0,2	0,6	0,9	0,2	IR, SM
C18	1-Ph ényl éthanol	1037	1046	0,4±0,3	0,1	1,1	0,5±0,3	0,1	1,0	-	-	-	0,1	IR, SM, Ref
C19	(E)-2-Oct-2-èn-1-ol	1052	1050	-	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-	IR, SM
C20	trans-Oxyde de linalol (furano ïde)	1058	1058	1,3±0,6	0,4	3,0	0,9 <u>±</u> 0,6	0,1	2,6	0,7	1,2	3,6	0,1	IR, SM
C21	Octanol	1063	1065	-	-	-	-	-	-	2,1	-	-	-	IR, SM
C22	cis-Oxyde de linalol (furano ïde)	1072	1073	1,3±0,6	0,2	2,9	1,1±0,4	0,2	1,9	-	1,0	2,2	-	IR, SM
C23	β -Ph ényl éthanol	1085	1077	4,3±3,2	0,4	19,2	2,2±1,8	0,2	6,8	8,4	2,5	2,3	-	IR, SM
C24	Nonanal	1076	1082	1,0±1,3	0,2	6,7	0,4±0,3	0,1	1,4	10,3	3,2	3,2	-	IR, SM
C25	Isophorone	1100	1092	2,8±1,9	0,4	9,2	1,6±1,7	0,1	6,2	2	9,4	13,5	15,1	IR, SM
C26	4-Oxo-isophorone	1122	1123	0,7±0,8	0,2	4,9	0,7±0,5	0,1	2,2	0,6	0,3	1,0	2,3	IR, SM
C27	(2S, 2'S, 5'S)-Lilac aldehyde	1124	1123	0,4±0,5	0,1	2,1	0,5±0,4	0,2	1,5	0,6	0,6	0,7	-	IR, SM, Ref
C28	Dihydrolinalool	1118	1125	0,5±0,4	0,2	1,7	0,6±0,3	0,3	1,4	0,5	0,5	0,9	-	IR, SM, Ref
C29	4-Vinylanisol	1150	1126	1,1±1,1	0,2	4,0	0,9±1,0	0,2	4,0	-	-	-	-	IR, SM, Ref

Tableau 4. Composition chimique des fractions volatiles des 74 miels de «miellats du maquis » et «g én ériques »

N <i>A</i>	Components	RI $(Lit)^b$	\mathbf{RI}^{c}	Groupe I			Groupe II			Groupe III				
No"				Moyenne ^d	Min	Max	Moyenne	Min	Max	MM44	MM45	MM46	MM54	Identification
C30	(2R, 2'S, 5'S)-Lilac aldehyde	1133	1138	0,5±0,5	0,1	1,8	0,5±0,5	0,1	1,4	1,5	1,4	1,8	-	IR, SM, Ref
C31	(2R, 2'R, 5'S)-Lilac aldehyde	1146	1147	0,4±0,3	0,1	1,4	0,3±0,1	0,1	0,5	0,4	0,8	1	-	IR, SM, Ref
C32	Nonanol	1149	1150	2,7±2,3	0,5	9,7	0,7±0,7	0,1	2,9	2,8	-	-	-	IR, SM
C33	Acide benzo que	1163	1160	-	-	-	0,3±0,2	0,1	0,6	-	-	-	-	IR, SM, Ref
C34	Salicylate de méthyle	1171	1165	0,5±0,3	0,1	1,1	-	0,4	0,4	-	-	-	-	IR, SM
C35	α-Terpin éol	1176	1170	0,7±0,3	0,1	1,5	0,5±0,5	0,1	1,5	0,4	-	-	-	IR, SM
C36	Acide octano que	1167	1172	2,0±1,7	0,3	7,7	1,3±1,0	0,1	4,2	0,6	0,2	0,3	-	IR, SM
C37	5-Hydroxym éhylfurfural	1176	1173	0,2±0,1	0,1	0,8	0,2±0,1	0,1	0,5	0,2	0,3	0,1	-	IR, SM
C38	Décanal	1180	1184	0,7±0,5	0,2	3,0	0,9±0,9	0,1	4,4	5,4	1,9	1,6	-	IR, SM
C39	p-Anisald chyde	1218	1215	1,4±0,5	1,0	2,0	8,4±4,8	1,3	17,9	0,2	4,1	1,8	0,9	IR, SM
C40	2,3,5-Trim éthylph énol	1260	1251	0,3±0,4	0,1	1,7	0,6±0,6	0,1	2,1	-	-	-	9,8	IR, SM
C41	4-Ethylguaiacol	1257	1251	1,6±1,5	0,3	9,3	0,7±0,5	0,1	2,0	0,3	0,4	-	-	IR, SM
C42	4-n-Propylanisol	1254	1257	1,4±0,6	1,0	1,8	12,1±7,3	4,8	31,0	-	3,3	1,8	2,2	IR, SM, Ref
C43	4-Hydroxy-2-m éthylac étoph énone	1254	1257	-	-	-	-	-	-	1,9	-	-	-	IR, SM
C44	Acide nonano que	1263	1260	6,8±3,3	0,6	13,8	2,1±1,6	0,2	6,1	3,2	1,9	0,5	-	IR, SM
C45	Décanol	1264	1265	1,0±0,6	0,3	2,1	0,5±0,2	0,2	0,7	-	-	-	-	IR, SM
C46	2-Aminoac doph énone	1261	1266	3,6±2,7	0,4	13,4	11,4±9,7	0,5	38,3	0,2	2,5	1,3	2,4	IR, SM
C47	3,4,5-Trim éthylph énol	-	1290	$1,1\pm\!\!1,\!8$	0,2	8,1	2,4±3,2	0,2	10,6	1	-	-	38,6	IR, SM
C48	<i>p</i> -Ac étanisol	1310	1306	-	0,5	0,5	0,4±0,2	0,1	0,9	-	-	-	-	IR, SM, Ref
C49	Acide decano que	1353	1362	5,4±4,2	1,0	18,6	1,3±1,0	0,5	4,4	3,5	0,4	0,5	-	IR, SM
C50	Dod écanal	1389	1385	1,0±0,5	0,2	2,2	0,6±0,2	0,4	1,0	0,1	0,4	0,2	-	IR, SM, Ref
C51	4-M éthoxypropioph énone	1415	1420	-	-	-	3,8±3,0	0,2	9,8	1	1,9	0,3	0,2	IR, SM
C52	Vanillate de m <i>é</i> hyle	1516	1520	-	-	-	1,1±0,8	0,3	3,1	-	0,5	0,2	0,5	IR, SM, Ref
C53	Acide dod écano ïque	1556	1554	1,6±0,9	0,3	6,0	0,7±0,6	0,3	2,3	1,8	3,0	0,3	0,3	IR, SM, Ref
C54	Syringate de méthyle	-	1722	0,4±0,1	0,3	0,6	1,1±0,7	0,5	1,8	-	0,3	0,1	-	IR, SM
C55	Acide tetrad écano ïque	1748	1746	1,5±0,8	0,3	5,0	0,9 <u>±</u> 0,9	0,2	3,8	0,5	0,9	0,4	-	IR, SM, Ref
C56	Nonad écane	1900	1898	0,9±0,7	0,2	3,1	0,7±0,3	0,2	1,1	-	-	-	-	IR, SM
C57	Acide hexad écano ïque	1959	1960	3,7±1,7	0,6	8,5	$2,7\pm 1,1$	0,9	5,7	1	1,9	0,2	0,7	IR, SM
C58	Heneicosane	2100	2096	1,3±1,2	0,2	7,0	1,0±0,5	0,2	1,8	-	0,5	-	0,1	IR, SM

Tableau 4. (suite)

NT_a	Components		Ъī¢	Groupe I			Groupe II			Groupe III				T 1 4.6. 4. 6
INU		RI (Lit)	ĸſ	Moyenne ^d	Min	Max	Moyenne	Min	Max	MM44	MM45	MM46	MM54	Identification
C59	Acide nonad écano que		2160	1,9±1,3	0,2	7,0	1,7±0,9	0,6	3,8	-	0,6	-	0,3	IR, SM, Ref
C60	Tricosane	2300	2305	2,3±1,2	0,7	5,7	2,4±1,0	0,7	4,6	0,5	1,1	2,0	0,8	IR, SM
C61	Tetracosane	2400	2396	1,2±0,7	0,3	3,4	1,3±0,5	0,5	2,2	-	0,4	0,5	0,5	IR, SM
	Total identification (%)			90,6±3,5	80,9	97,9	89,9±4,9	82,9	98,5	97,5	82,3	89,7	82,4	
	Compos & hydrocarbon &			6,1±3,2	1,5	13,7	5,3±1,8	2,4	8,9	1,0	2.4	3,0	1,6	
	Compos és oxyg én és			84,5±4,1	74,6	92,1	84,6±4,9	77,2	93,3	96,5	79.9	86,7	80,8	
	Compos és aromatiques			22±6,7	9,8	43,2	$51,1\pm10,2$	31,6	67,8	32,5	32.4	31,1	57,5	
	Compos és furaniques			28,9±8,6	11,9	46,5	17,2±7,4	5,5	34,8	22	22.3	32,2	4,2	
	Compos és lin éaires			16,3±5,6	6,4	31,5	6,6±2,8	2,1	12,0	32,1	8.2	6,9	0,2	
	Compos és terp èniques			0,8±0,6	0	2,1	0,5±0,6	0	1,8	0,9	0.5	0,9	0	
	D é riv és d'isophorone			3,4±2,3	0	12,0	2,2±1,9	0,2	7,2	2,6	9.7	14,5	17,8	
	C étones			7,4±3,8	1,8	18,8	17,7±9,1	6,3	42,6	5,9	14.7	17,0	20,6	
	Ald ú hydes			35,6±9,9	15,1	56,9	31,7±8,2	14,8	50,2	62,2	46.1	55,4	7,2	
	Acides			23,6±8,6	8,8	52,5	11,3±4,9	5,9	26,2	11,5	8.9	2,2	1,3	
	Esters			0,3±0,3	0	1,1	0,9±0,8	0	3,1	0	0.5	0,2	0,5	
	Alcools			13,3±5,6	5,2	34,7	8,0±4,2	1,2	17,7	16,2	3.4	3,2	48,6	
	Oxydes			4,3±1,7	1,2	10,5	15,0±9,5	2,5	37,5	0,7	6.3	8,7	2,6	

Tableau 4. (suite)

^{*a*} : Ordre d' dution donn ésur colonne apolaire (Rtx-1)

^b : Indice de r tention provenant de la litt trature

^c : Indice de r étention sur colonne apolaire (Rtx-1)

^d : abondance relative des compos és des miels mesur és sur colonne apolaire (Rtx-1)

^e : IR : Indice de r dention, SM : Spectrom drie de masse en impact dectronique

R d: Compos & identifi & àpartir de la litt érature : Konig et al., 2001 (C18, C27, C28, C30, C31, C42, C50); Nist (C3, C4, C6, C29, C33, C48, C52, C53, C55, C59)



Variables factor map (PCA)

Figure 4. Analyse en Composante Principale (ACP) de la distribution des principaux compos és volatils (variables) des 74 miels



Individuals factor map (PCA)

Figure 5. Analyse en Composante Principale (ACP) de la distribution des 74 miels en fonction de la composition volatile

V- Conclusion

Nos travaux ont été réalisés au Laboratoire de Chimie des Produits Naturels (UMR CNRS 6134) et ont fait l'objet d'un contrat de recherche financé par la Collectivit é Territoriale de Corse. A notre connaissance, cette étude est la premi ère relative à la composition volatile des miels de Corse sous Appellation d'Origine Contrôl ée (AOC) et Appellation d'Origine Protégée (AOP) : «Miel de Corse-Mele di Corsica ». Sur la base des analyses polliniques et physico-chimiques, ces derniers ont été class és en six catégories variétales *«maquis de printemps », «printemps », «maquis d'été », «châtaigneraie », «maquis d'automne » et «miellat du maquis »* qui traduisent la diversité des productions (spécificité, milieu naturel et pratique apicole).

Notre objectif principal éait de développer une approche interdisciplinaire en vue de compléter la caractérisation des miels de Corse par la recherche de nouveaux critères pour la qualification de l'origine botanique et/ou géographique. Les travaux ont donc consistéàcroiser les données obtenues par la méthode conventionnelle basée sur les analyses polliniques (spectre pollinique) et physico-chimiques (teneur en eau, coloration et conductivité dectrique) avec celles issues de l'étude de la fraction volatile des miels. Ce travail de thèse a permis de constituer une banque de données (référentiel) portant sur 269 échantillons de miels, correspondant aux six gammes de l'AOP. Ces échantillons ont été préalablement sélectionnées afin d'être représentatifs de la diversité des productions insulaires en tenant compte des variations bioclimatiques interannuelles.

Dans une première partie, 195 miels de nectar, à savoir les miels de « châtaigneraie » (50 échantillons), de « maquis de printemps » (45 échantillons), de « maquis d'automne » (30 échantillons), de « printemps » (41 échantillons), et de « maquis d'été » (29 échantillons) ont été caractérisés au niveau mélissopalynologique et physico-chimique. L'analyse pollinique des miels a permis de répertorier 131 taxons. Ainsi, l'origine géographique de ces miels a été certifiée à partir des critères suivants : - diversité des types biogéographiques des taxons rencontrés ; - présence des taxons «marqueurs » tels que les espèces end émiques et *Anthyllis hermanniae* ; absence de certaines espèces caractéristiques d'autres régions ou pays m éditerran éens ; - présence constante de *Castanea sativa* et *Quercus sp.* dans les *s*pectres polliniques.

La d'étermination de l'origine botanique des échantillons a consist é à prendre en considération l'ensemble des données qualitatives et quantitatives (densité pollinique et fr équence relative), la valeur apicole des taxons (nectarif ères et/ou poll énif ères) et le type de repr ésentation (sous-repr ésent é, normal, sur-repr ésent é). Ces analyses ont permis de mettre en évidence les principales esp àces nectarif ères de chaque gamme vari étale et/ou les associations v ég étales caract éristiques des miell és : - *Castanea sativa* et *Erica arborea* pour les miels de la *«châtaigneraie »* et de *«maquis de printemps »* (typ é bruy ère), respectivement ; - *Arbutus unedo, Hedera helix, Smilax aspera, Rosmarinus* sp. et *Asteraceae Dittrichia* pour les miels de *«maquis d'automne »* (typ é arbousier) ; - les associations de *Citrus* sp., *Actinidia sinensis* et *Prunus* sp. pour les miels de *«printemps* typ é *cl énentinier »*; - *Asphodelus* sp., *Pistacia lentiscus, Phillyrea* sp., *Apiaceae* et *Brassicaceae* pour les miels de *«printemps autres »*; - *A. hermanniae, Rubus sp.* et d'autres esp àces des frutic és basses pour les miels de *«maquis d'été »* (origine botanique complexe).

Ensuite, la fraction volatile de ces 195 miels de nectars a été pré-concentr ée par MEPS puis analys ée par CPG-FID et CPG/SM. Cette étude, premi ère du genre sur les miels de Corse, a permis de constituer le répertoire des constituants volatils. Au total, 80 compos és ont été identifi és représentant entre 60,7 et 99,7% de la fraction volatile des échantillons. L'analyse statistique appliquée à ces résultats, a permis d'établir une classification corr été à la gamme vari étale des miels de Corse. Sur la base des volatils, nous distinguons sans ambig üt é les miels de « *châtaigneraie* » (marqueur : 2-aminoac étoph énone), de « *maquis de printemps* » (marqueurs : *p*-anisald ényde et 4- n-propylanisole) et de « *maquis d'automne* » (marqueurs : isophorones et 3,4,5-trim éthylph énols). Pour ce qui est des miels de « *printemps* », l'analyse de la fraction volatile, nous permet de distinguer une sous-vari ét é « *printemps* typ é *cl énentinier* » par la présence des isom ères du lilac ald ényde, de ceux du *p*-menth èn-9-al et de l'anthranilate de m éthyle ; alors que les miels de « *printemps autres* » et de « *maquis d'été* » se regroupent du fait des fortes teneurs en tolu ène et en phénylac étal ényde.

Par ailleurs, la fraction volatile des espèces nectarifères dominantes a également étéanalysée par CPG et CPG/SM afin d'établir le lien chimique entre les miels et les fleurs butinées. Pour les fleurs de châtaignier, de clémentinier et d'arbousier, des composés communs et/ou des motifs moléculaires analogues ont été identifiés dans les miels tandis que les profils chromatographiques de la bruyère et de l'asphodèle ne peuvent pas être correlés àceux des miels correspondants.

Enfin, dans le but de développer une méhode complémentaire pour la certification de l'origine botanique des miels de nectar, une étude interdisciplinaire (analyse mélissopalynologique, physico-chimique et fraction volatile) basée sur l'utilisation de traitements statistiques des données multifactorielles (Classification Ascendante Hierarchique, Analyse en Composantes Principales, Analyse Canonique des Correspondances) a étémenée sur chacune des catégories variéales. 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 à taxon dominant de type sous-représent é (*« 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 caract éris é la fraction volatile de 74 miels de «*miellat du maquis* » et «*g én ériques* » par l'identification de 61 compos és représentant 80,9 - 98,5% de la composition chimique. Ainsi, nous avons observ é des constituants communs aux miels de nectar et de miellat, notamment le 3furald éhyde, le benzald éhyde et le ph énylac étald éhyde (présents dans l'ensemble des échantillons) ainsi que les oxydes de linalol, l'acide octanoïque et l'acide nonanoïque (présents dans la majorité des miels). L'analyse statistique de la variabilit échimique a permis de distinguer 50 échantillons de miellat (en majorit é les miellats de *Metcalfa*) par une forte abondance en 3-furald éhyde. A c ôt é de cela, 20 échantillons «*g én ériques* » se caract érisent par une forte abondance en 2-aminoac éoph énone (mol écule marqueur de la gamme «*ch âtaigneraie* ») et/ou en *p*-anisald éhyde et 4-npropylanisol (compos és caract éristiques de la cat égorie «*maquis de printemps* ») ; ces observations supposent une contribution nectarif àre de *C. sativa* et *E. arborea* dans ces miellats.

Cette premi à caract érisation multifactorielle des miels de Corse est d'un grand inter êt pour les apiculteurs dans le cadre du suivi des productions en fonction de l'évolution des conditions du milieu (variations bioclimatiques, nouvelles miell ées et conduites apicoles). En effet, depuis l'arrivée du cynips (*Dryocosmus kuriphilus*) parasite du châtaignier - en 2010 en Corse ; les quantités de la catégorie «*chataigneraie* » ne cessent de diminuer au profit de celles des «*miellats du maquis* », notamment des miellats de *Metcalfa*. Par ailleurs, les miellats dits «*traditionnels* », en particulier ceux des cistaies littorales (ou même des for êts mixtes) semblent revenir en tonnage. De plus, la diversité des habitats (juxtaposition des for êts mixtes et des maquis) conduit à des productions de métange entre «*miels de nectar* » et «*miels de miellat* ». L'identification des contributions miellatifères (constituants marqueurs) dans les miels de nectars est donc indispensable pour suivre la qualit édes productions mellifères insulaires.

Pendant de nombreuses années, l'analyse mélissopalynologique était considérée comme la seule technique réellement pertinente pour la certification de l'origine géographique et/ou botanique des miels. Ces travaux de doctorat ont permis de développer une approche innovante basée sur l'analyse de la fraction volatile des miels et sur l'utilisation combinée des données multifactorielles (polliniques, physico-chimiques et volatiles). Cette méhodologie interdisciplinaire a permis d'obtenir des informations discriminantes pour la détermination de l'origine florale des miels sous AOC et AOP «Miel de Corse-Mele di Corsica ». Ces travaux ont été valoris és à travers cinq publications : deux dans *Food Chemistry* (IF 3,259) en 2012, une dans *Foods* (IF non attribué) en 2014, une dans *Chemistry and Biodiversity* (IF 1,808) en 2014 et une dans *Natural Product Communications* (IF 0,956) en 2014. Par ailleurs, deux articles relatifs aux résultats obtenus sur la diversit é intergamme des miels de nectars et celle des miels de miellats sont en cours de rédaction.

A l'issue de nos travaux, de nouvelles perspectives s'offrent à nous. En l'état actuel des connaissances, les miels et les autres produits de la ruche (notamment le pollen et la propolis) représentent une source important de polyphénols, et notamment de flavono des. La composition polyphénolique des miels, de la propolis et des pollens peut fortement varier en relation directe avec la source butin é ainsi qu'avec les conditions géographiques et climatiques. En février 2014, nous avons d'ébuté un projet de recherche sur cette thématique «Les Principes Actifs des Produits de la Ruche insulaires » grâce à un financement de la Collectivit é Territoriale de Corse. Il vise à éablir les compositions ph énoliques des mati ères premi ères v ég étales r écolt és par l'abeille (nectar, pollen et r ésine v ég étale) et celles des différentes productions de la ruche qui en résultent (miels, pollens et propolis, respectivement). Ainsi, nous souhaitons identifier les constituants (flavono üles) responsables des propri ét és biologiques - notamment anti-oxydantes et anti-inflammatoires - des produits de la ruche (notamment la propolis et le pollen) en vue d'une valorisation en cosmétique et aromath érapie. Le laboratoire CPN attache un grand prix à une collaboration privilégiée, à travers l'axe de recherche « Miels et Produits de la Ruche » avec les professionnels œuvrant au développement de l'apiculture. A moyen terme, l'objectif de notre équipe est de crér un pôle de compétences spécialisées et appliquées à la connaissance des ressources apicoles, mellif ères et pollenif ères eurom éditerran éennes.

Partie Exp érimentale

La mélissopalynologie est l'analyse des grains de pollen et autres éléments figur és (spores et algues microscopiques) contenus dans les miels. Elle comporte trois étapes : (i) une étape technique qui consiste à extraire ces différentes particules du miel et à confectionner des préparations pour analyse par microscopie ; (ii) la lecture des préparations permettant identifier et de dénombrer les grains de chaque espèce afin d'établir le spectre pollinique (analyse qualitative) et d'estimer la densité pollinique de l'échantillon (analyse quantitative) ; (iii) l'interprétation des résultats conduisant à la détermination des origines géographique et botanique des échantillons.

Confection des préparations

La méthode d'extraction, de recueil et de confection des lames du pollen (et autres éléments figur és) du miel, est celle décrite par Louveaux *et al.* (1970, 1978) et adaptée par Battesti (1990). Il s'agit de préparations dites en « pollen frais »: les grains étant conserv és dans leur int égralit é avec enveloppe et contenu cellulaire.

Pour chaque échantillon étudié, une prise d'essai de 10 g est effectuée, voire 20 g lorsque la densit épollinique est faible. En raison de la teneur dev é en sucres et de la viscosit é des miels, le miel doit être dilué et l'extraction est réalis ée par deux centrifugations successives à 3000 tours/min (soit 1800 g) pendant 10 mn dans des tubes à fond conique. Pour la première centrifugation, la prise d'essai est dissoute dans 40 ml d'eau en milieu acide (5 ml H₂SO₄ / 11 d'eau distill ée), afin de pr évenir la précipitation des collo ïles. Les d éments figur és sont rassembl és en un culot précipit é et «accroch é » en fond de tube, surmont é par le miel dilu é ou surnageant. Le surnageant est éliminé et le culot est repris et rincé à l'eau distillée (40 ml) pour une deuxi ème centrifugation. On procède à nouveau à l'élimination du surnageant et la totalit é des d éments figur és est rassembl ée en fond de tube.

Le culot est entièrement repris à l'aide d'une micropipette dans 40 à 80 µl d'eau distill é, puis recueilli d épos é en un ou plusieurs d épôts (en fonction de sa densit é) sur lame(s) porte objet(s). Après l'évaporation de l'eau sur une platine histologique

chauffante, un dégraissage avec du diéthyloxyde est effectué afin d'éliminer le manteau lipidique de l'enveloppe des grains de pollen et rendre bien lisible ses détails de structure.

Chaque dépôt est ensuite inclus sous lamelle, dans une goutte de glycérol gélatiné selon Kaiser, préalablement liquéfiée et colorée avec de la fuchsine de Ziehl, colorant préférentiel de l'exine, enveloppe extérieure et spécifique du pollen.

Analyse microscopique des préparations

Les préparations sont observées avec un microscope Zeiss de recherche (type Axioscope) permettant la pratique du réglage du fond clair en lumi à transmise selon Köhler, avec utilisation des objectifs de $20 \times à 40 \times$ pour les inventaires des espèces présentes, de $50 \times$ pour les comptages et de $100 \times$ pour les études de la stratification et de la structure de l'exine. La reconnaissance et l'identification des grains de pollens ont étéréalisées en se fondant sur l'expertise palynologique acquise dans le cadre de l'AOC-AOP de miels corses (Battesti, 1990; Battesti *et al.*, 1992; Battesti *et al.*, 1997). La détermination pollinique a étérratiquée en utilisant :

- la palynoth àque ou collection de lames de référence, préparations en «pollen frais » du laboratoire qui compte les 400 principales espàces mellifères et ou pollenifères de Corse appartenant à 265 genres et 65 familles de la flore Corse (Battesti *et al.*, 1997). Ce travail de thèse a également contribué à l'entretien de cette palynoth àque et a permis de renouveler et compléter les références. Cela a nécessité un travail de collecte et détermination des échantillons botaniques, de recueil du pollen àpartir de fleurs fra ches et de confection de préparations pour la microscopie selon le protocole décrit précédement.
- les informations fournies par la litt érature (Louveaux, 1970; Ricciardelli d'Albore et al., 1978, 1998; Reille, 1990; Von der Ohe et al., 2000).

Le comptage des grains de pollen a été réalisé en utilisant un oculaire équipé d'un champ microscopique quadrillé afin d'obtenir pour chaque échantillon : i) le spectre pollinique brut chiffr étotal (analyse qualitative) exprim é en fr équence relative (FR) pour chaque taxon identifi é et ii) la densit é pollinique (analyse quantitative) exprim é en nombre absolu de grains de pollen dans 10 g de miel (PK/10 g). La description d étaill ée de la m éthode est celle d écrite par Battesti (1990), conform ément à la méthode référentielle de la commission internationale de botanique apicole (Louveaux *et al.*, 1978).

Traitement des donn ées

L'analyse des donn és prend en considération la structure totale du spectre pollinique (les proportions et les associations de toutes les espèces inventori és) et la densit épollinique. Elle est conduite selon la méthode d'érite par Battesti *et al.* (1992), retenue comme méthode de contrôle de l'origine géographique et de qualification des miels de Corse en AOC et AOP.

Analyses physico-chimiques des miels

Coloration

La coloration des miels a été mesur és selon la méhode de Pfund décrite par Aubert *et al.* (1983). Les mesures sont effectuées avec des miels à l'état liquide, à l'aide d'un comparateur de type Lovibond équipé de deux disques chromatiques : l'un pour les miels clairs, et l'autre pour les miels foncés. Chaque disque comporte neuf pastilles de verre colorées d'intensité croissante étalonnées sur les références de Pfund. Le miel liquide est disposé dans une cuve et placé dans l'appareil afin de comparer sa coloration avec celle des pastilles de r éférence. Les r ésultats sont exprim és en « indice de Pfund » allant de 11 mm Pfund (miel tr ès clair) à 140 mm Pfund (miel tr ès fonc é).

<u>Teneur en eau</u>

La teneur en eau des miels a été mesur ée à 20 °C en utilisant un réfractomètre PAL-225 (Atago, Japon). L'analyse est effectuée avec une goutte de miel parfaitement liquide dépos ée sur la cellule du réfractomètre.

Conductivit é dectrique

La conductivité électrique des miels a été mesurée à 20 °C, à l'aide d'un conductimètre Micro CM2210 (CRISON, Espagne) selon la méthode décrite par

Bogdanov (2009). Les analyses sont effectu és avec une solution de miel sec à 20%. La conductivit é dectrique est exprim é en milliSiemens \times cm⁻¹ (mS/cm). Le domaine de validit é de la méthode pour la détermination des miels s'étend de 0.1 à 3 mS/cm.

Analyse de la fraction volatile des plantes et des miels

Extraction de la fraction volatile par MEPS

Le processus d'extraction se déroule en trois étapes. L'échantillon est placé dans un pilulier qui, dans le cas de l'analyse des miels, est équip é d'un barreau aimanté. Le flacon est bouché et serti. Après un temps d'équilibre déterminé, l'aiguille renfermant la fibre perce le septum. Par pression sur le piston, la fibre est exposée dans l'espace de tête pendant un temps d'extraction défini. Enfin, la fibre est rétractée dans l'aiguille, laquelle est retirée du flacon et ensuite introduite dans l'injecteur du chromatographe.

Pour chacune des analyses, les param àres suivants ont étéfix és :

Nature de la fibre : Fibre triple de marque Supelco[™] (Bellefonte, PA, USA), recouverte de divinylbenz ène / carboxen / polydim éthylsiloxane (DVB/CAR/PDMS) ;
Température et temps de désorption dans l'injecteur de la CPG : 250 °C ; 5 mn.

L'optimisation a été r éalis é en combinant les divers param ètres ci-apr ès :

- Masse de fleurs : 1 g ; 3 g ; 4g ; 5 g.
- Masse de miel/volume d'eau : 2 g / 4 ml; 4 g / 4 ml; 7 g / 5 ml; 8 g / 4 ml.
- Ajout de $Na_2SO_4 : 1g ; 2g$.
- Température d'équilibre et d'extraction : 25 $\ \C$; 50 $\ \C$; 70 $\ \C$; 90 $\ \C$.
- Temps d'équilibre : 30 mn ; 60 mn ; 90 mn.
- Temps d'extraction : 15 mn ; 30 mn ; 45 mn ; 60 mn.

Pour chaque matrice (fleurs et miels) et pour chacune des quantit és indiqu és, l'extraction a été réalisée à chacune des températures pendant chacune des trois dur és indiqu és. Les conditions ont été consid ér és comme optimales lorsque le signal r éponse en CPG-DIF est le plus intense et comportant le plus grand nombre de pics sur le chromatogramme sans qu'il y ait saturation. Enfin, compte tenu des valeurs d dermin des ci-dessus, un essai a dé conduit pour chacun des temps d'équilibre indiqués. Tous les essais ont dé réalisés en triplicate.

Les conditions optimales des param ètres de MEPS sont reprises dans le **Tableau 5**.

Tableau 5. Conditions optimales par MEPS des compos és volatils des miels et des fleurs										
Matrice	Quantit és : Miel/Eau/Na2SO4 ou Fleurs	Temp é rature d' équilibre et d'extraction	Temps d' équilibre / Temps d'extraction							
	Miels									
Printemps	4 g / 4 ml / 2 g	70 °C	90 mn / 30 mn							
Maquis de printemps	4 g / 4 ml / 2 g	70 °C	90 mn / 30 mn							
Ch âtaigneraie	7 g / 5 ml / 2 g	70 °C	90 mn / 30 mn							
Maquis d'été	4 g / 4 ml / 2 g	70 °C	90 mn / 30 mn							
Maquis d'automne	4 g / 4 ml / 2 g	70 °C	90 mn / 45 mn							
Miellat du maquis (ou «générique »)	4 g / 4 ml / 2 g	90 °C	90 mn / 30 mn							
	Fleurs									
Citrus sinensis × reticulata	1 g	25 °C	0 mn / 15 mn							
Asphodelus ramosus	3 g	70 °C	90 mn / 30 mn							
Erica arborea	3 g	70 °C	90 mn / 30 mn							
Castanea sativa	4 g	70 °C	90 mn / 30 mn							
Arbutus unedo	3 g	70 °C	90 mn / 30 mn							

Analyses des constituants volatils par CPG-FID et CPG/SM

Les fractions volatiles préconcentrées par MEPS ont été analysées à l'aide d'un chromatographe *Perkin Elmer Autosystem XL*, équip é une colonne capillaires Rtx-1 (polydim éthyl-siloxane, 60 m x 0,22 mm d.i) coupl és à un d étecteur à ionisation de flamme (FID).

Les analyses par CPG-SM ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe *Perkin Elmer Autosystem XL*, doté d'un injecteur automatique et de deux colonnes (60 m x 0,22 mm d.i. ; épaisseur du film : 0,25 μ m) polaire (Rtx-Wax) et apolaire (Rtx-1), coupl é à une d étecteur de masse *Perkin Elmer TurboMass*. Les mol écules sont bombard ées par un faisceau étectronique de 70 eV, la d étection se fait par un analyseur quadripolaire constitué d'un assemblage de quatre électrodes parallèles de

section cylindrique. La temp érature de la source est de 150 $^{\circ}$ C. Les spectres de masse obtenus par impact dectronique ont étéacquis sur la gamme de masse 35-350 Da.

Le gaz vecteur utilisé est l'hydrog ène, la pression en t ête de colonne est de 20 psi avec un débit d'1 ml/mn, la température de l'injecteur et des détecteurs est de 250°C. La programmation de la temp érature consiste en une d évation de 60 à 230 °C à 2°C/mn puis en un palier de 30 mn à 230°C. L'injection se fait par mode split avec un rapport de division de 1/80. Les compos és volatils ont d é d ésorb és à 250 °C, durant 5 mn en mode splitless avec un liner SPME Intel (0,75 mm Id : Supelco). Pour chacun des compos és, les indices de r d ention polaires et apolaires sont calcul és à partir des temps de rétention d'une gamme d'étalon d'alcanes.

Méthodologie d'analyse

L'analyse des constituants de la fraction volatile est basée sur l'utilisation conjointe (i) de la CPG permettant le calcul des indices de r dention sur colonne apolaire ainsi que la quantification des compos és et (ii) du couplage en ligne CPG/SM qui permet d'obtenir le spectre de masse des composés individualisés. Les indices de r dention et les spectres ainsi obtenus sont compar és avec les donn és contenues dans une biblioth àque « Ar ômes » dabor ée au laboratoire et/ou dans des biblioth àques commerciales informatis ées ou encore litt érature (Konig *et al.*, 2001 ; Adams 2009 ; NIST WebBook). Si le compos é est pr ésent parmi les r éf érences de la biblioth àque du laboratoire, l'identification est immédiate et peut être considérée comme acquise. Dans le cas contraire, si le compos é est pr ésent dans une biblioth àque commerciale sp écifique aux compos és volatils et une structure, au moins, est propos ée. Nous pouvons conclure de fa çon raisonnable quant à son identification apr ès un examen d étaill é des propositions, étude m écanistique des fragmentations, absence de co-dution, etc.

Etudes statistiques

Les études statistiques ont été menées avec le logiciel R (R Foundation – Institute for Statistics and Mathematics, Autriche). Les Analyses en Composante Principale (ACP) ont été réalis és avec des matrices de type Pearson en utilisant la fonction «*PCA* ». Les Classifications Ascendante Hierachique (CAH) et dendrogrammes ont été réalis és avec des matrices de dissimilarit és calcul ées en distance euclidienne et la méthode d'agrégation choisie systématiquement est le lien moyen (package «*classif* »). Les Analyses Canoniques des Corr élations (ACC) ont été effectu é avec la fonction «*CCA* ». Cette méthode factorielle de réduction de dimension permet l'exploration statistique de deux ensembles de donn ées quantitatives et la détermination des corr élations entre les variables obtenues à partir du même échantillon.

R éf érences

Accorti, M., Piazza, M. G., & Persano Oddo, L. (1987). La conductivit é dectrique et le contenu en cendre du miel. *Apiacta*, 22, 19–20.

Adams R. P. (2009). *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry* (4th edition). USA: Allured Business Media.

Al-Mamary, M., Al-Meeri, A., & Al-Habori, M. (2002). Antioxidant activities and total phenolics of different types of honey. *Nutrition Research*, 22(9), 1041-1047.

Aliferis, K. A., Tarantilis, P. A., Harizanis, P. C., & Alissandrakis, E. (2010). Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds. *Food Chemistry*, *121*, 856–862.

Alissandrakis, E., Daferera, D., Tarantilis, P. A., Polissiou, M., & Harizanis, P. C. (2003). Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from citrus flowers and citrus honey. *Food Chemistry*, 82(4), 575-582.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P. A., Harizanis, P. C., & Polissiou, M. (2005). Evaluation of four isolation techniques for honey aroma compounds. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 91-97.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P. A., Harizanis, P. C., & Polissiou, M. (2007). Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid-phase microextraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis. *Food Chemistry*, *100*, 396–404.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P. A., Harizanis, P. C., & Polissiou, M. (2007b). Comparison of the volatile composition in thyme honeys from several origins in Greece. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 8152-8157.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P. A., Pappas, C., Harizanis, P. C., & Polissiou, M. (2009). Ultrasound-assisted extraction gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile compounds in unifloral thyme honey from Greece. *European Food Research and Technology*, 229, 365-373.

Alissandrakis, E., Tarantilis, P. A., Pappas, C., Harizanis, P. C., & Polissiou, M. (2011). Investigation of organic extractives from unifloral chestnut (*Castanea sativa* L.) and eucalyptus (*Eucalyptus globulus* Labill.) honeys and flowers to identification of botanical markers compounds. *LWT-Food Science and Technology*, *44*, 1042-1051.

Amiot, M. J., Aubert, S., Gonnet, M., & Tacchini, M. (1989). Les composés phénoliques des miels : étude préliminaire sur l'identification et la quantification par familles. *Apidologie*, 20(2), 115-125.

Ampuero, S., Bodganov, S., & Bosset, J. O. (2004). Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling modes SHS SPME and INDEX. *European Food Research Technology*, *218*, 194–207.

Amtmann, M. (2010). The chemical relationship between the scent features of

goldenrod (*Solidago canadensis* L.) flower and its unifloral honey, *Journal of Food Composition and Analysis, 23,* 122-129.

Andrade, P., Ferreres, F., & Amaral, M. T. (1997a). Analysis of honey phenolic acids by HPLC, its application to honey botanical characterization, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 20(14), 2281-2288.

Andrade, P., Ferreres, F., Gil, M. I., & Tomas-Barberan, F. A. (1997b). Determination of phenolic compounds in honey with different floral origin by capillary zone electrophoresis, *Food Chemistry*, *60*, 79-84.

Anklam, E. (1998). A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 63(4), 549-562.

Aubert, S., & Gonnet M. (1983). Mesure de la couleur des miels. *Apidologie*, 14(2), 105-118.

Battesti, M. J. (1990). *Contribution à la melissopalynologie méditerranéenne. Les miels corses.* Thèse de Doctorat d'Université en Sciences (Spécialité Palynologie). Marseille : Facult é des Sciences et Techniques de Marseille St J érôme (Aix-Marseille III), 261 pages.

Battesti, M. J., Boulay, A. F., & Nafteux, C. (2007). Rapport d'activités $2006 - 2^{ime}$ partie : conseil scientifique et technique, expertise réalisée dans le cadre du programme d'activité déposé par le syndicat AOC « Miel de Corse – Mele di Corsica », Association «Miel et Pollen », Corte.

Battesti, M. J., Gamisans, J., & Piana, L. (1997). Définition du périmètre de production – Rapport des experts en vue de la mise à l'enquêt. Institut National des Appelations d'Origine (INAO): Corte.

Battesti, M. J., & Goeury, C. (1992). Efficacité de l'analyse mélitopalynologique quantitative pour la certification des origines g éographique et botanique des miels: Le mod de des miels corses. *Review of Palaeobotany and Palynology*, *75*, 77–102.

Benedetti, S., Mannino, S., Sabatini, A. G., & Marcazzan, G. L. (2004). Electronic nose and neural netword use for the classification of honey. *Apidologie*, *35*, 1-6.

Beretta, G., Caneva, E., Regazzoni, L., Bakhtyari, N. G., & Facino, R. M. (2008). A solid-phase extraction procedure coupled to 1H NMR, with chemometric analysis, to seek reliable markers of the botanical origin of honey. *Analytica Chimica Acta, 620*, 176–182.

Beretta, G., Granata, P., Ferrero, M., Orioli, M., & Facino R. M. (2005). Standardization of antioxydant properties of honey by a combination of spectrophotometric/fluorimetric assays and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, *53*, *185-191*.

Bianchi, F, Careri, M, & Musci, M. (2005) Volatile norisoprenoids as markers of botanical origin of Sardinian strawberry-tree (*Arbutus unedo* L.) honey: characterization of aroma compounds by dynamic headspace extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Food Chemistry*, 89, 527–532.

Bogdanov, S. (2008) Storage, cristallisation and liquefaction of honey. *Bee Product Science*, <u>www.bee-hexagon.net</u>

Bogdanov, S. (2011). Honey composition. In *The honey book*, (Chapter 5). Bee Product Science, <u>www.bee-hexagon.net</u>

Bogdanov, S., & Baumann, E. (1988). Determination of sugar composition of honeys by HPLC. *Mitteilungen aus dem Gebiete dour Lebensmittel-Untersuchung und-Hygiene*, 79, 198–206.

Bogdanov, S. (2009). Harmonised methods of the International Honey Commission. http://www.ihc-platform.net/ihcmethods2009.pdf

Bogdanov, S., Ruoff, K., & Persano Oddo, L. (2004). Physico-chemical methods for the characterisation of unifloral honeys : a review, *Apidologie*, *35*, S4-S17.

Bogdanov, S., Lüllmann, C., Martin, P., Von Der Ohe, W., Russmann, H., Vorwohl, G., Persano Oddo, L., Sabatini, A. G., Marcazzan, G. L., Piro, R., Flamini, C., Morlot, M., Lheretier, J., Borneck, R., Marioleas, P., Tsigouri, A., Kerkvliet, J., Ortiz, A., Ivanov, T., D'Arcy, B., Mossel, B., & Vit, P. (2000). Honey quality, methods of analysis and international regulatory standards: review of the work of the International Honey Commission. *Swiss Bee Research Centre*.

Bonaga, G., & Giumanini, A. G. (1986). The volatile fraction of chestnut honey. *Journal of Apicultural Research*, 25(2), 113–120.

Bonvehi, J. S., & Coll, F. V. (2003). Flavour index and aroma profiles of fresh and rocessed honeys. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 275–282.

Bouseta, A., Scheirman, V., & Collin S. (1996). Flavor and free amino acid composition of lavender and eucalyptus honey. *Journal of Food Science*, 61, 683-687.

Bruneau, E., Barbier, E., Gallez, L. M., & Guyot-Declerck C. (2000). La roue des arômes des miels. *Abeilles & Cie*, 77, 16–23.

Cabras, P., Angioni, A., Tuberoso, C., Floris, I., Reniero, F., Guillou, C., & Ghelli, S. (1999). Homogenetisic Acid: A Phenolic ccid as a marker of Strawberry-tree (*Arbutus unedo*) honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4064-4067.

Cajka, T., Hajslova, J., Pudil, F., & Riddellova, K. (2009). Traceability of honey origin based on volatiles pattern processing by artificial neutral networks. *Journal of Chromatography A*, *1216*, 1458-1462.

Campos, G., Nappi, G. U., Raslan, D. S., & Augusti, R. (2000). Substancias volateis em mel floral e mel de melato. *Food Science and Technology*, 20, 18-22.

Campus, R., Madau, G., & Solinas, B. (1983). La composizione dei mieli sardi : nota sul contenuto in sostanze azotate e polifenoliche. *Tecnologie Alimentari, 6*, 10-15.

Castro-Vazquez, L., Diaz-Maroto, M. C., Gonzalez-Vinas, M. A., & Perez-Coello, M. S. (2009). Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme, and heather honeys based on volatile composition and sensory descriptive analysis. *Food Chemistry*, *112*, 1022–1030.

Castro-Vazquez, L., Diaz-Maroto, M. C., & Pérez-Coello, M. S. (2006). Volatile composition and contribution to the aroma of Spanish honeydew honeys. Identification of a new chemical marker. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *54*, 4809–4813.

Castro-Vazquez, L.; Diaz-Maroto, M. C.; Perez-Coello, M. S. (2007). Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys. *Food Chemistry*, *103*, 601–606.

Castro-Vazquez, L., Leon-Ruiz, V., Alanon, M. E., Pérez-Coello, M. S., & Gonzalez-Porto, A. V. (2014). Floral origin markers for authenticating lavandin honey (*Lavandula angustifolia x latifolia*). Discrimination from lavender honey (*Lavandula latifolia*). *Food Control*, *37*, 362-370.

Castro-Vazquez, L., P érez-Coello, M. S., & Cabezudo, M. D. (2002). Simultaneous distillation extraction for the analysis of volatile honey compounds. *G.I.T. Laboratory journal*, 29(5), 228-230.

Castro-Vazquez, L., P érez-Coello, M. S., & Cabezudo, M. D. (2003). Analysis of volatile compounds of rosemary honey - Comparison of different extraction techniques. *Chromatographia*, *57*, 227-233.

Chambre d'agriculture. *L'apiculture, une branche à part entière de l'agriculture*. <u>http://www.chambres-agriculture.fr/thematiques/productions/elevage/apiculture/</u>

Codex Stan 12-1981 (2001). *Codex norm é pour le miel*. Norme adopt ée en 1981. R évisions en 1987 et 2001.

http://www.codexalimentarius.org/download/standards/310/cxs_012f.pdf

Cometto, P. M., Faye, P. F., Naranjo, R. D. D., Rubio, M. A., & Aldao, M. A. J. (2003). Comparison of free amino acids profile in honey from three Argentinian regions. *Journal of Agricultural and Food Science*, *51*, 5079-5087.

Cotte, J. F., Casabianca, H., Chardon, S., Lheritier, J., & Grenier-Loustalot, M. F. (2003). Application of carbohydrate analysis to verify honey authenticity. *Journal of Chromatographie A*, *1021*, 145-155.

Cotte, J. F., Casabianca, H., Giroud, B., Albert, M., Lheritier, J., & Grenier-Loustalot, M. F. (2004). Characterization of honey amino acid profiles using high-pressure liquid chromatography to control authenticity. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *378*(*5*), 1342-1350.

Conte, L. S., Miorini, M., Giomo, A., Bertacco, G., & Zironi R. (1998). Evaluation of some fixed components for unifloral honey characterization. *Journal of Agricultural and Food Science*, *46*(5), 1844-1849.

Cuevas-Glory, L. F., Pino, J. A., Santiago, L. S., & Sauri-Duch, E. (2007). A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 103, 1032-1043.

Da Costa Leite, J. M., Trugo, L. C., Costa, L. S. M., Quinteiro, L. M. C., Barth, O. M., Dutra, V. M. L., & De Maria, C. A. B. (2000). Determination of oligosaccharides in Brazilian honeys of different botanical origin. *Food Chemistry*, *70*(*1*), 93-98.

Dalla Serra, A., Franco, M. A., Mattivi, F., Ramponi, M., Vacca, V., & Versini, G. (1999). Aroma characterization of Sardinian strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) honey. *Italian Journal of Food Science*, *11*, 47-56.

Davies, A. M. C., & Harris, R. G. (1982). Free amino acid analysis of honeys from England and Wales: application to the determination of the geographical origin of

honeys. Journal of Apicultural Research, 21, 168-173.

De la Fuente, E., Martinez-Castro, I., & Sanz, J. (2005). Characterization of Spanish unifloral honeys by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, *28*, 1093–1100.

De la Fuente, E., Sanz, M. L., Martinez-Castro, I., Sanz, J., & Ruiz-Matute, A. I. (2007). Volatile and carbohydrate composition of rare unifloral honeys from Spain. *Food Chemistry*, *105*, 84–93.

D écret n 2003-587 du 30 juin 2003 pris pour l'application de l'article L. 214-1 du code de la consommation en ce qui concerne le miel.

http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000785228& dateTexte=

D ccret n°2010-1046 du 31 ao ût 2010 relatif à l'appellation d'origine contrôl ce «Miel de sapin des Vosges ».

http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000022783288

D écret n ° 2013-1057 du 22 novembre 2013 relatif àl'appellation d'origine contrôl ée « Miel de Corse - Mele di Corsica ».

http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000028225091

Devon, T. K., & Scott, A. I. (1975). *Handbook of naturally occurring compounds*. *Acetogenins, shikimates and carbohydrates* (Vol. I). New York: Academic Press.

Dimou, M., & Thrasyvoulou, A. (2009). Pollen analysis of honeybee rectum as a method to record the bee pollen flora of an area. *Apidologie*, 40, 124-133.

Directive 2001/110/CE du 20/12/2001 relative au miel. Journal officiel des Communaut és europ énnes, L010 du 12/01/2002, 47-52. <u>http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32001L0110:FR:HTML</u>.

Donarski, J. A., Jones, S. A., Harrison, M., Driffield, M., & Charlton A. J. (2010). Identification of botanical biomarkers found in Corsican honey. *Food Chemistry*, *118*, 987–994.

Dong, R., Zheng, Y., & Xu, B. (2013). Phenolic profiles and antioxydant capacities of chinese unifloral honeys from different botanical and geographical sources. *Food and Bioprocess Technology*, *6*, 762-770.

Estevinho, L., Pereira, A. P., Moreira, L., Dias, L. G., & Pereira, E. (2008). Antioxidant and antimicrobial effects of phenolic compounds extracts of Northeast Portugal honey, *Food and Chemical Toxicology*, *46*(*12*), 3774-3779.

Eteraf-Oskouei, T., & Najafi, M. (2013). Traditional and modern uses of natural honey in human diseases: a review. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences*, 16(6), 731-742.

Feller-Demalsy, M. J., Vincent, B., & Beaulieu, F. (1989). Teneur en minéraux et origine géographique des miels du Canada. *Apidologie*, 20, 77-91.

Fernandez-Torres, R., Perez-Bernal, J. L., Bello-Lopez, M. A., Callejon-Mochon, M., Jimenez-Sanchez, J. C., & Guiraum-Perez, A. (2005). Mineral content and botanical origin of Spanish honeys. *Talanta*, *65*, 686–691.

Ferreres, F., Andrade, P., Gil, M. I., & Tomas-Barberan, F. A. (1996a). Floral nectar phenolics as biochemical markers for the botanical origin in heather honey. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchungund Forschung*, 202, 40-44.

Ferreres, F., Andrade, P., & Tomas-Barberan, F. A. (1996b). Natural occurrence of abscisic acid in heather honey and floral nectar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 2053-2056.

Ferreres, F., Garcia-Viguera, C., Tomas-Lorente, F., & Tomas-Barberan, F. A. (1993). Hesperitin : A marker of the floral origin of citrus honey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *61*, 121-123.

Ferreres, F., Blazquez, M. A., Gil, M. I., & Tomas-Barberan, F. A. (1994a). Separation of honey flavonoids by micellar electrokinetic capillary chromatography. *Journal of Chromatography A*, 669, 268, 274.

Ferreres, F., Giner, J. M., & Tomas-Barberan, F. A. (1994b). A comparative study of hesperetin and methyl anthranilate as markers of the floral origin of citrus honey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65, 371-372.

Ferreres, F., Juan, T., Pérez-Arquillue, C., Herrera-Marteache, A., Garcia-Viguera, C., & Tomas-Barberan, F. A. (1998). Evaluation of pollen as a source of kaempferol in rosemary honey. *Journal of Science of Food and Agriculture*, *77*, 506-510.

Floris, I., Palmieri, N., & Satta, A. (2007). Caratteristiche Melissopalinologiche dei Mieli di Sardegna. In Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali & C.R.A, *I Mieli Regionali Italiani—Caratterizzazion Melissopalinologica*. Roma : Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria, Sezione di Apicoltura.

Fodor, P., & Molnar, E. (1993). Honey as an environmental indicator : effect of sample preparation on trace element determination by ICP-AES. *Microchimica Acta, 112*, 113-118.

Foldhazi, G. (1994). Analysis and quantitation of sugars in honey of different botanical origin using high performance liquid chromatography. *Acta Alimentaria*, 23, 299–311.

FranceAgriMer (2012). Audit économique de la filière apicole française. septembre 2012, num éro 1. <u>www.franceagremer.fr</u>

Gadbin, C. (1979). L'intérêt de l'acétolyse en mélissopalynologie. *Apidologie*, 10(1), 23-28.

Gadbin, C. (1980). Les plantes utilisées par les abeilles au Tchad Méridional. *Apidologie*, 11(2), 217-254.

Gamisans, J. (1985). *Catalogue des plantes vasculaires de la Corse*. Ajaccio : Parc naturel r égional de la Corse.

Gheldof, N., & Engeseth, N. J. (2002a). Antioxydant capacity of honeys from various floral sources based on the determination of oxygen radical absorbance capacity and inhibition of in vitro lipoprotein oxidation in human serum samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(10), 3050-3055.

Gheldof, N., Wang, X. H., & Engeseth, N. J. (2002b). Identification and quantification

of antioxydant components of honeys from various floral sources. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(21), 5870-5877.

Gilbert, J., Shepherd, M. J., Wallwork, M. A., & Harris, R. G. (1981). Determination of the geographical origin of honeys by multivariate analysis of gas chromatographic data on their free amino acid content. *Journal of Apicultural Research*, 20, 125-135.

Gomez-Caravaca, A. M., Gomez-Romero, M., Arraez-Roman, D., Segura-Carretero, A., Femandez-Gutierrez, A. (2006). Advances in the analysis of phenolic compounds in products derived from bees. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *41*, 1220-1234.

Gonnet, M. (1982). Le miel : composition, propri ét és, conservation. OPIDA.

Gonnet, M., & Vache G. (1979). Technique de dégustation des miels et recherche d'un système de notation et de classification objectif pour apprécier leur qualité par l'analyse sensorielle. Athènes : 27th Apimondia International Apicultural Congress, 499-506.

Gonnet M., & Vache G. (1985). Le go ût du miel. Paris : éd. UNAF.

Gonnet M., & Vache G. (1992). The taste of honey. Bucarest : Apimondia.

Gonnet M., & Vache G. (1998). Analyse sensorielle descriptive de quelques miels monofloraux de France et d'Europe. Paris : éd. Abeille de France.

Guyot, C., Bouseta, A., Scheirman, V., & Collin, S. (1998). Floral origin markers of chestnut and lime tree honeys. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(2), 625–633.

Guyot C., Scheirman V., & Collin S. (1999). Floral origin markers of heather honeys: *Calluna vulgaris* and *Erica arborea*. *Food Chemistry*, 64, 3–11.

Heim, K. E., Tagliaferro, A. R., & Bobilya, D. J. (2002). Flavonoid antioxydants : chemistry, metabolism and structure-activity relationships. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, *13*(10), 572-584.

Hermosin, I., Chicon, R. M., & Cabezudo, M. D. (2003). Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 83, 263-268.

Hernandez, O. M., Fraga, J. M. G., Jim énez, A. I., Jim énez, F., & Arias, J. J. (2005). Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. *Food Chemistry*, *93*, 449-458.

Hollman, P. C. H., Hertog, M. G. L., Katan, M. B. (1996). Analysis and health effects of flavonoids. *Food Chemistry*, 57(1), 43-46.

Huchet, E., Coustel, J., & Guinot, L. (1996). Les constituants chimiques du miel : méthode d'analyses chimiques (2 ème édition). D'épartement Science de l'Aliment, OPIDA.

Horvath, K., & Molnar-Perl, I. (1997). Simultaneous quantification of mono-, di-, and trisaccharides by GC-MS of their TMS ether oxime derivatives: II. In honey. *Chromatographia*, 45, 328-335.

Iglesias, M. T., de Lorenzo, C., Polo, M. D., Martin-Alvarez, P. J., & Pueyo, E. (2004). Usefulness of amino acid compmosition to discriminante between honeydew et floral honeys. Application to honeys from a small geographic area. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 84-89.

Jeanmonod, D., & Gamisans J. (2007). Flora corsica. Aix-en-Provence : Edisud.

Jean-Prost, P. (1987). *L'Apiculture : Conna îre l'abeille, conduire le rucher* (6 éme édition). France : Tec & Doc Lavoisier.

Jerkovic, I., & Marijanovic, Z. (2010b). Oak (*Quercus frainetto* Ten.) honeydew honey – approach to screening of volatile organic composition and antioxidant capacity (DPPH and FRAP assay). *Molecules*, *15*, 3744-3756.

Jerkovic, I., Marijanovic, Z., Tuberoso, C. I. G., Bubalo, D., & Kezic, N. (2010a). Molecular diversity of volatile compounds in rare willow (*Salix* spp.) honeydew honey: identification of chemical biomarkers. *Molecular Diversity*, *14*, 237-248.

Jerković, I., Mastelić, J., Marijanović, Z., Klein, Ž., Jelić, M. (2007). Comparison of hydrodistillation and ultrasonic solvent extraction for the isolation of volatile compounds from two unifloral honeys of *Robinia pseudoacacia* L. and *Castanea sativa* L. *Ultrasonics Sonochem*istry, *14*, 750–756.

Jerković, I., Tuberoso, C. I. G., Kasum, A., Marijanović, Z. (2011). Volatile Composition of *Asphodelus Microcarpus* Salzm. et Viv. honey obtained by HS-SPME and USE analysed by GC-MS. *Chemistry & Biodiversity*, *8*, 587–598.

Jerković, I., Tuberoso, C. I. G., Marijanović, Z., Jelic, M., Kasum, A. (2009). Headspace, volatile and semi-volatiles patterns of *Paliurus spina-christi* unifloral honey as markers of botanical origin. *Food Chemistry*, *112(1)*, 239-245.

Kaskonien é, V., & Venskutonis, P. R. (2010a). Floral markers in honey of various botanical and geographic origins : a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, 620-634.

Kaskonien é, V., Venskutonis, P., Ceksteryte, V. (2008). Composition of volatile compounds of honey of various floral origin and beebread collected in Lithuania. *Food Chemistry*, *111*, 988-997.

Kaskonien é, V., Venskutonis, P. R., & Ceksteryte V. (2010b). Carbohydrate composition and electrical conductivity of différent origin honeys from Lithuania. LWT - Food Science and Technology, 43(5), 801-807.

Kerkvliet, J. D., Shrestha, M., Tuladhar K., & Manandhar, H. (1995). Microscopic detection of adulteration of honey with cane sugar and cane sugar products. *Apidologie*, *26*, 131-139.

Kerkvliet, J. D., & Meijer H. A. J. (2000). Adulteration of honey: relation between microscopic analysis and delta C-13 measurements. *Apidologie*, *31*, 717-726.

Kloft, W. (1968). Les insectes producteurs de miellat. In Chauvin, R., *Trait é de biologie de l'abeille, Tome III : les produits de la ruche* (pp 249-263). Paris : Masson et Cie.

Konig, W. A., Hochmuth, D. H., & Joulain, D. (2001). Terpenoids and Related Constituents of Essential oils. Library of Mass Finder 2.1. Hamburg: Institute of Organic Chemistry.

Lapadatescu, C., Ginies, C., Le Quere, J. L., & Bonnarme, P. (2000). Novel scheme for biosynthesis of aryl metabolites from L-phenylalanine in the fungus Bjerkandera adusta. *Applied and Environmental Microbiology*, 66, 1517–1522.

Lee, H. I., Leon, J., & Raskin, I. (1995). Biosynthesis and metabolism of salicylic acid. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 92, 4076–4079.

Lee, C. Y., Smith, N. L., Kime, R. W., & Morse, R. A. (1985). Source of the honey protein responsible for apple juice clarification. *Journal of Apicultural Research*, 24, 190-194.

Lobreau-Callen, D., Darchen, R., & Le Thomas, A. (1986). Apport de la palynologie à la connaissance des relations abeilles/plantes en Savanes Arbor és du Togo et du B énin. *Apidologie*, *17*(*4*), 279-306.

Louveaux, J. (1958). Recherches sur la récolte du pollen par les abeilles (*Apis mellifica* L). *Annales de l'Abeille, 1*, 113-188.

Louveaux, J. (1959). Recherches sur la récolte du pollen par les abeilles (*Apis mellifica* L) (Fin). *Annales de l'Abeille, 2*, 13-111.

Louveaux, J. (1968a) Composition, propri ét és et technologie du miel. In: *Trait é de biologie de l'abeille, Tome III : les produits de la ruche*. Paris : Masson et Cie.

Louveaux, J. (1968b). L'analyse pollinique des miels. In: Chauvin R., *Trait é de biologie de l'abeille, Tome III : les produits de la ruche* (pp 323-362). Paris : Masson et Cie.

Louveaux, J. (1970). Annexes microphotographiques aux méhodes officielles d'analyse. Tome III Atlas photographique d'analyse pollinique des miels. Paris : Service de la répression des fraudes et du contrôle de la qualit é

Louveaux, J. (1980). Les abeilles et leur devage. Paris : Librairie Hachette.

Louveaux, J. (1992). Présentation de thèse : Contribution à la melissopalynologie méditerran énne : Les miels corses. *Comptes rendus de l'Acad énie d'agriculture de France*, 78(1), 93-94.

Louveaux, J., & Maurizio, A. (1963). Méthodes d'analyse pollinique des miels. Commission Internationale de Botanique Apicole. *Annales de l'Abeille*, *6*, 75-76.

Louveaux, J., Maurizio, A., & Vorwohl, G. (1970). Les méthodes de la métissopalynologie. Commission Internationale de Botanique Apicole de l'U.I.S.B. *Apidologie*, 1 (2), 211-227.

Louveaux, J., Maurizio, A., & Vorwohl, G. (1978). Methods of melissopalynology. International Commission for Bee Botany of I.U.S.B. *Bee World*, *59* (*4*), 139-157.

Louveaux, J., & Vergeron, P. (1964). Étude du spectre pollinique de quelques miels espagnols. *Annales de l'Abeille*, 7(4), 329-347.

Lusic, D., Koprivnjak, O., Curic, D., Sabatini, A. G., & Conte, L. S. (2007). Volatile profile of Croatian lime tree (*Tilia* sp.), Fir honeydew (*Abies alba*) and sage (*Salvia officinalis*) honey. *Food Technology and Biotechnology*, 45(2), 156-165.

Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., & Jiménez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 79, 727-747.

Manyi-Loh, C. E., Ndip, R. N., & Clarke, A. M. (2011). Volatile compounds in honey: a review on their involvement in aroma, botanical origin determination and potential biomedical activities. *International Journal of Molecular Sciences*, *12*, 9514-9532.

Marchenay, P., & Bérard, L. (2007). L'homme, l'abeille et le miel. Romagnat : De Borée.

Marshall, T., Williams, K. M. (1987). Electrophoresis of honey: Characterization of trace proteins from a complex biological matrix by silver staining. *Analytical Biochemistry*, *167*, 301-303.

Martos, I., Ferreres, F., & Tomas-Barberan, F. A. (2000a). Identification of flavonoid markers for the botanical origin of Erucalyptus honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1498-1502.

Martos, I., Ferreres, F., Yao, L. H., D'Arcy, B., Caffin, N., & Tomas-Barberan, F. A. (2000b). Flavonoids in monospecific Eucalyptus honeys from Australia. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 4744-4748.

Massaux, C. (2012). Polyph énols : des alli és pour la sant é Abeilles & Cie, N °149.

Mateo, R., Bosch, F., Pastor, A., & Jiminez, M. (1987). Capillary column gas chromatographie identification of sugars in honey as trimethylsilyl derivatives. *Journal of Chromatography*, *410*, 319-328.

Maurizio, A. (1968). La formation du miel. In Chauvin, R., *Trait é de biologie de l'abeille, Tome III : les produits de la ruche* (pp 264-275). Paris : Masson et Cie.

Maurizio, A. (1975a). How bees make honey. In Crane, E., *Honey, a comprehensive survey* (pp 77-105). London : Heinemann.

Maurizio, A. (1975b). Microscopy of honey. In Crane, E., *Honey, a comprehensive survey* (pp 240-257). London : Heinemann.

Maurizio, A., & Louveaux, J. (1965). L'analyse pollinique des miels. In *Pollen de plantes mellifères d'Europe* (pp 10-20). Paris : Union des Groupements Apicoles Français.

Maurizio, A., Louveaux, J. (1967). Les méthodes et la terminologie en mélissopalynologie. *Review of Palaeobotany and Palynology*, *3*, 291-295.

Ministère de la culture (1981). L'abeille, l'homme, le miel et la cire : Catalogue de l'exposition du Musée national des arts et traditions populaires. Editions de la R áunion des mus és nationaux.

Moar, N. T. (1985). Pollen analysis of New Zealand honey. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 28, 39-70.

Molan, P. C. (1998). The limitations of the methods of identifying the floral source of honeys. *Bee World*, 79, 59–68.

Moreira, R. F. A., De Maria, C. A. B. (2005). Investigation of the aroma compounds from headspace and aqueous solution from the cambara (*Gochnatia velutina*) honey, *Flavour and Fragrance Journal*, 20, 13-17.

National Institute of Standards and Technology (NIST). Spectral Database for Organic Compounds. NIST WebBook. http://webbook.nist.gov/chemistry

Nisbet, C., Guler, A., Ciftci, G., & Yarim, G. F. (2009). The investigation of protein prophile of different botanic origin honey and density saccharose- adulterated honey by SDS-PAGE method. *Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi*, *15(3)*, 443-446.

Percie du Sert, P. (2009). Les pollens apicoles. Phytoth érapie, 7(2), 75-82.

Perez, R. A., Sanchez-Brunete, C., Calvo, R. M., Tadeo, J. L. (2002). Analysis of volatiles from Spanish honeys by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*, 2633–2637.

Persano Oddo, L., Baldi, E., & Accorti, M. (1990). Diastatic activity in some unifloral honeys, *Apidologie*, 21, 17-24.

Persano Oddo, L., Piana, M. L. (2007). Melissopalinologia principi generali applicazioni e problematiche. In Ministero delle Politiche Agricole Alimentari e Forestali & C.R.A., *I Mieli Regionali Italiani—Caratterizzazion Melissopalinologica*. Roma : Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria, Sezione di Apicoltura.

Persano Oddo, L., Piana, L., Bogdanov, S., Bentabol, A., Gotsiou, P., Kerkvliet, J., Martin, P., Morlot, M., Ortiz Valbuena, A., Ruoff, K., & Von Der Ohe, K. (2004a). Botanical species giving unifloral honey in Europe. *Apidologie*, *35*, S82–S93.

Persano Oddo, L., Piana, L., & Sabatini, A. G. (1995). Conoscere il miele. Guida all'analisi sensoriale. Bologna: éd. Avenue Media.

Persano Oddo, L., Piazza, M. G., & Pulcini, P. (1999). Invertase activity in honey. *Apidologie*, 30, 57-65.

Persano Oddo, L., Piazza, M. G., Sabatini, A. G., & Accorti, M. (1995). Characterization of unifloral honeys. *Apidologie*, *26*, 453-465.

Persano Oddo, L., Piro, R., with the collaboration of: Bruneau, E., Guyot-Declerck, C., Ivanov, T., Piskulova, J., Flamini, C., Lheritier, J., Morlot, M., Russmann, H., Von der Ohe, W., Von der Ohe, K., Gotsiou, P., Karabournioti, S., Kefalas, P., Passaloglou-Katrali, M., Thrasyvoulou, A., Tsigouri, A., Marcazzan, G. L., Piana, M. L., Piazza, M. G., Sabatini, A. G., Kerkvliet, J., Godinho, J., Bentabol, A., Ortiz Valbuena, A., Bogdanov, S., & Ruoff K. (2004b). Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie*, *35*, S38-S81.

Persano Oddo, L., Sabatini, A. G., Accorti, M., Colombo, R., Marcazzan, G. L., Piana, M. L., Piazza, M. G., & Pulcini, P. (2000). *I mieli uniflorali - Nuove schede di caratterizzazione*. Roma : Ministero delle politiche Agricole e Forestali.

Pfister, R. (1895). Den versuch einer Mikroskopie des Honigs. Zeitschrift für analytische Chemie, 34, 479.

Piana, M. L., Persano Oddo, L., Bentabol, A., Bruneau, E., Bogdanov, S., & Guyot-Declerck, C. (2004). Sensory analysis applied to honey: state of the art. *Apidologie*, *35*, S26-S27.

Piazza, M. G., & Persano, Oddo L. (2004). Bibliographical review of the main European unifloral honeys. *Apidologie*, *35*, S94-S111.

Pirini, A., Conte, L., Francioso, O., & Lercker, G. (1992). Capillary gas chromatographic determination of free amino acids in honey as means of discrimination between botanical sources. *Journal of High Resolution Chromatography*, *15*, 165-170.

Plutowska, B., Chmiel, T., Dymerski, T., & Wardencki, W. (2011). A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography. *Food Chemistry*, *126*, 1288-1298.

Pohl, P. (2009). Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(1), 117-128.

Pontes, M., Marques, J. C., & Camara, J. S. (2007). Screening of volatile composition from Portuguese multifloral honeys using headspaces solid-phase microextraction-gas chromatography-quadrupole mass spectrometry. *Talanta*, *74*, 91-103.

Pyrzynska, K., & Biesaga, M. (2009). Analysis of phenolic acids and flavonoids in honey. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(7), 893-902.

Radovic, B. S., Careri, M., Mangia, A., Musci, M., Gerboles, M., & Anklam, E. (2001). Contribution of dynamic headspace GC–MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey. *Food Chemistry*, *72*, 511–520.

Rapp, A., Versini, G., & Engel, L. (1995). Determination of 2-aminoacetophenone in fermented model wine solutions. *Vitis*, *34*, 193–194.

Reille, M. (1990). *Le çons de palynologie et d'analyse pollinique*. Paris : Centre National de la Recherche Scientifique.

Ricciardelli d'Albore, G. (1998). *Mediterranean Melissopalynology*. Perugia: Universit à Degli Studi di Perugia.

Ricciardelli D'Albore, G., & Persano Oddo, L. (1978). *Flora Apistica Italiana*. Firenze: Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria.

Rowland, C. Y., Blackman, A. J., D'Arcy, B. R., & Rintoul, G. B. (1995). Comparison of organic extractives found in leatherwood (*Eucryphia lucida*) honey and leatherwood flowers and leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 753-763.

Sabatini, A. G., Persano Oddo, L., Piazza, M. G., Accorti, M., & Marcazzan, G. (1990). Glucide spectrum in the main Italian unifloral honeys. II. Di- and trisaccharides. *Apicoltura*, *6*, 63-70.

Sevlimli, H., Bayulgen, N., & Varinioglu, H. (1992). Determination of trace elements in honey by INAA in Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *165*, 319-325.

Shimoda, M., Wu, Y., & Osajima, Y. (1996). Aroma compounds from aqueous solution of haze (*Rhus succedanea*) honey determined by adsorptive column chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 3913-3918.

Siess, M. H., Le Bon, A. M., Canivenc-Lavier, M. C., Amiot, M. J., Sabatier, S., Aubert, S. Y., & Suschetet M. (1996). Flavonoids of honey and propolis: characterization and effects on hepatic drug-metabolizing enzymes and benzo[a]pyrene-DNA binding in rats. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 2297-2301.

Silici, S. (2011). Determination of volatile compounds of pine honeys. *Turkish Journal of Biology*, 35, 641-645.

Soler, C., Gil, M. I., Garc á-Viguera, C., & Tom ás-Barber án, F. A. (1995). Flavonoid patterns of French honeys with different floral origin. *Apidologie*, 26, 53-60.

Soria, A. C., Gonzalez, M., De Lorenzo, C., Martinez-Castro, I., & Sanz, J. (2004). Characterization of artisanal honeys from Madrid (Central Spain) on the basis of their melissopalynological, physicochemical and volatile composition data. *Food Chemistry*, 85, 121-130.

Soria, A. C., Martinez-Castro, I., & Sanz, J. (2003). Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, *26*, 793–801.

Soria, A. C., Martinez-Castro, I., & Sanz, J. (2008). Some aspects of dynamic headspace analysis of volatile components in honey. *Food Research International*, *41*, 838–848.

Soria A. C., Sanz J., & Mart nez-Castro I. (2009). SPME followed by GC–MS: a powerful technique for qualitative analysis of honey volatiles. *European Food Research and Technology*, 228(4), 579-590.

Stadelmeier, M., & Bergner, K. G. (1986). The proteins of honey. 7. Behaviour and origin of honey amylase. Zeitschrift fur Lebensmitteluntersuchung und –forschung, 182, 196-199.

Stanimirova, I., Ustun, B., Cajka, T., Riddelova, K., Hajslova, J., Buydens, L. M. S., & Walczak, B. (2010). Tracing the geographical origin of honeys based on volatile compounds profiles assessment using pattern recognition techniques. *Food Chemistry*, *118*, 171-176.

Stephens, J. M., Schlothauer, R., C., Morris, B. D., Yang, D., Fearnley, L., Greenwood, D. R., & Loomes, K. M. (2010). Phenolic compounds and methylglyoxal in some New Zealand manuka and kanuka honeys. *Food Chemistry*, *120*, 78-86.

Swallow, K. W., & Low, N. H. (1994). Determination of honey authenticity by anionexchange liquid chromatography. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 77, 695-702. Tabouret, T. (1979). Rôle de l'activité de l'eau dans la cristallisation du miel. *Apidologie*, *10*(*4*), 341-358.

Tananaki, C., Thrasyvoulou, A., Giraudel, J. L., & Montury, M. (2007). Determination of volatile characteristics of Greek and Turkish pine honey samples and their classification by using Kohonen self organizing maps. *Food Chemistry*, *101*, 1687-1693.

Terrab, A., Diez, M. J., & Heredia, F. J. (2002). Chromatic characterisation of Moroccan honeys by diffuse reflectance and tristimulus colorimetry – Non-uniform and uniform colour spaces. *Food Science and Technology International*, 8, 189-195.

Terrab, A., Gonzalez, A. G., Diez, M. J., & Heredia, F. J. (2003). Mineral content and electrical conductivity of the honeys produced in Northwest Morocco and their contribution to the characterisation of unifloral honeys. *Journal of Science of Food and Agriculture*, *83*, 637-643.

Tomas-Barberan, 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.

Truchado, P., Martos, I., Bortolotti, L., Sabatini, A. G., Ferreres, F., & Tomas-Barberan, F. A. (2009). Use of quinoline alkaloids as markers of the floral origin of chestnut honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*, 5680–5686.

Tuberoso, C. I. G., Bifulco E., Caboni P., Cottiglia F., & Cabras P. (2010). Floral markers of strawberry tree (*Arbutus unedo* L.) honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 384-389.

Tuberoso, C. I. G., Bifulco, E., Jerkovic, I., Caboni, P., Cabras, P., Floris, I. (2009). Methyl syringate: A chemical marker of asphodel (*Asphodelus microcarpus* Salzm. et Viv.) monofloral honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 3895–3900.

Uthurry, C. A., Hevia, D., & Gomez-Cordoves, C. (2011). Role of honey polyphenols in health. *Journal of ApiProduct and ApiMedical Science*, *3*(*4*), 141-159.

Vela, L., De Lorenzo, C., & Perez, R. A. (2007). Antioxidant capacity of Spanish honeys and its correlation with polyphenol content and other physicochemical properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87, 1069-1075.

Vergeron, P. (1964). Interprétation statistique des résultats en matière d'analyse pollinique des miels. *Annales de l'Abeille*, 7(4), 349-364.

Verzera, A., Campisi, S., Zappalà, M., & Bonaccorsi, I. (2001). SPME–GC–MS analysis of honey volatile components for the characterization of different floral origin. *American Laboratory*, 33(15), 18–21.

Verzera, A., & Condurso, C. (2012). Sampling techniques for the determination of the volatile fraction of honey. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering in *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, *4*, 87-117.

Von der Ohe, K., & Von der Ohe, W. (2000). *Celle's melissopalynological collection*. Niedersachsisches Landesinstitut für Bienenkunde Wehlstrasse 4a D-29221 Cell.

Von der Ohe, W., Dustmann, J. H., & Von der Ohe, K. (1991). Prolin als Kriterium der Reife des Honigs. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 87, 383–386.

Von der Ohe, W., Persano Oddo, L., Piana, M. L., Morlot, M., & Martin, P. (2004). Harmonized methods of melissopalynology. *Apidologie*, *35*, S18-S25.

Vorlova, L., & Celechovska, O. (2002). Activity of enzymes and trace element content in bee honey. *Acta Veterinaria Brno*, *71*, 375-378.

Wang, J., Kliks, M. M., Qu, W. Y., Jun, S. J., Shi, G. Y., & Li, Q. X. (2009). Rapid determination of the geographical origin of honey based on protein fingerprinting and barcoding using MALDI TOF MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *57*, 10081-10088.

Wang, J., & Li, Q. X. (2011). Chapter 3 – Chemical composition, characterization, and differentiation of honey botanical and geographical origins. *Advances in Food and Nutrition Research*, 62, 89-137.

White, J. W. (1966). Methyl anthranilate content of citrus honey. *Journal of Food Science*, *31*, 102-104.

White, J. W. (1978). The protein content of honey. *Journal of Apicultural Research*, 17, 234-238.

White, J. W. (1975). Composition of honey. In Crane, E., *Honey, a comprehensive survey* (pp 240-257). London: Heinemann.

White, J. W., & Landis, W. D. (1980). Honey composition and propertie, Beekeeping in the United States. *Agriculture handbook, Number 335*, 82-91.

White, J. W., Riethof, M. L., Subers, M. H., & Kushnir, I. (1962). *Composition of American honey*. Technical Bulletin No. 1261. Washington D. C.: Agricultural Reaearch Service, United States Departement of Agriculture.

Wolski, T., Tambor, K., Rybak-Chmielewska, H., & Kedzia, B. (2006). Identification of honey volatile components by solid phase microextraction (SPME) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Journal of Apicultural Science*, *50*, 115–125.

Yao, L., Datta, N., Tomas-Barberan, F. A., Ferreres, F., Martos, I., & Singanusong, R. (2003). Flavonoid, phenolic acids and abscisic acid in Australian and New Zealand Leptospermum honeys. *Food Chemistry*, *81*(2), 159-168.

Yao, L. H., Jiang, Y. M., Singanusong, R., Datta, N., & Raymont, K. (2004). Phenolic acids and abscisic acid in Australian Eucalyptus honeys and their potential for floral authentication. *Food Chemistry*, *86*, 169-177.

Yazgan, S., Horn, H., & Isengard, H. D. (2006). Honey as bio indicator by screening the heavy metal content of the environment. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, *102*, 192-194.

Zander, E. (1935, 1937, 1941, 1949, 1951). Beitrage zur Herkunftsbestimmung bei Honig. Pollengestaltung und Herkunftsbestimmung bei Blütenhonig (Vol I - V). Vol. I: Berlin, Verlag der Reichsfachgruppe Imker; Vol. II: Leipzig, Liedloff, Loth u. Michaelis; Vol. III: Leipzig, Liedloff, Loth u. Michaelis; Vol. IV: München, Ehrenwirth; Vol. V: Leipzig, Liedloff, Loth u. Michaelis.

Zhou, Q. X., Wintersteen, C. L., & Cadwallader, K. R. (2002). Identification and quantification of aroma-active components that contribute to the distinct malty flavor of buckwheat honey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *50*(7), 2016-2021.

Cr édit photo: Marie-Jos é Battesti

Annexes


Figure A.1 Roue des odeurs et des arômes (Piana et al., 2004)

N °	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte	N°	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte
				Ch âtaignei	raie				
CH01	1	Canale di Verde	100	2003/07/14	CH26	7	Cuttoli Corticchiato	850	2006/07/17-23
CH02	2	Calenzana	300	2003/07/01	CH27	16	Vezzani	500	2006/07/10-16
CH03	3	Evisa	550	2003/07/07	CH28	1	Canale di Verde	20	2006/07/10-16
CH04	4	Evisa	850	2004/07/26	CH29	17	La Porta	400	2006/07/26
CH05	5	Silvareccio	700	2004/07/26	CH30	5	Silvareccio	700	2006/08/02
CH06	6	Serra-di-Scopamène	800	2004/08/10	CH31	18	Vescovato	350	2006/07/17-23
CH07	7	Cuttoli Corticchiato	900	2004/08/01	CH32	19	Vezzani	400	2006/07/10-16
CH08	8	Sart ène	1000	2004/08/01	CH33	11	Ortiporio	600	2006/08/20
CH09	8	Sart ène	1000	2004/08/08	CH34	20	Moltifao	300	2006/07/24-30
CH10	9	Prunelli di Fiumorbu	300	2004/07/20	CH35	13	Sart ène	1000	2008/07/14-20
CH11	10	Calenzana	500	2004/07/05	CH36	21	Canavaghja	700	2008/07/14-20
CH12	2	Calenzana	500	2004/07/26	CH37	10	Calenzana	550	2008/07/21-17
CH13	11	Ortiporio	550	2004/08/21	CH38	22	Zevaco	650	2008/08/04-10
CH14	12	Piguignule	220	2004/07/26	CH39	23	Montegrosso	400	2008/08/04-10
CH15	13	Sart ène	1000	2005/07/11	CH40	24	Quenza	800	2008/09/10
CH16	5	Silvareccio	600	2005/07/22	CH41	25	Croce	800	2008/07/21-17
CH17	10	Calenzana	400	2005/07/04	CH42	26	Bastelicaccia	850	2008/07/14-20
CH18	7	Cuttoli Corticchiato	850	2005/08/01	CH43	27	Audd è	850	2008/07/21-17
CH19	9	Prunelli di Fiumorbu	700	2005/07/25	CH44	28	Lozzi	800	-
CH20	14	Santa Maria Poggio	100	2005/09/12	CH45	16	Vezzani	200	2009/07/06-12
CH21	2	Calenzana	900	2005/07/04	CH46	2	Calenzana	450	2009/07/27- 08/02
CH22	2	Calenzana	400	2005/07/11	CH47	29	Oletta	300	-
CH23	15	Ste Lucie de Moriani	50	2006/07/10-16	CH48	16	Vezzani	200	2009/07/06-12
CH24	10	Calenzana	950	2006/07/15	CH49	30	Vescovato	450	2009/07/27- 08/02
CH25	2	Calenzana	700	2006/07/24-30	CH50	31	-	-	-

 Tableau A.1 Origine vari étale et r épartition des 269 miels de Corse

				Tableau A	1.1 (suite	e)			
N °	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte	N °	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte
				Maquis de	printemp	5			
MP01	32	Vero	150	2003/06/16	MP24	5	Silvareccio	300	2005/05/30
MP02	33	Bastelicaccia	50	2003/05/12	MP25	7	Cuttoli Corticchiato	400	2005/05/23
MP03	16	Vezzani	600	2003/06/09	MP26	17	La Porta	400	2005/06/13
MP04	9	Prunelli di Fiumorbu	300	2003/05/17	MP27	44	Quenza	850	2005/07/25
MP05	34	-	150	2003/06/23	MP28	16	Vezzani	400	2005/06/06
MP06	35	-	400	2003/07/21	MP29	33	Bastelicaccia	100	2006/05/01
MP07	36	Serra di Ferro	400	2003/05/15	40	Petreto	20	2006/05/22	
MP08	37	Lieu dit Funtanella	550	2003/08/04	MP31	7	Cuttoli Corticchiato	400	2006/06/19-25
MP09	7	Cuttoli Corticchiato	300	2003/06/02	MP32	45	Travo	300	2006/05/22-28
MP10	4	Evisa	800	2003/06/05	MP33	3	Evisa	550	2006/06/05-11
MP11	16	Vezzani	400	2003/05/26	MP34	46	Corte	450	2006/08/21-27
MP12	9	Prunelli di Fiumorbu	200	2005/06/08	MP35	15	Moltifao	300	2007/06/12
MP13	1	Canale di Verde	10	2005/05/30	MP36	20	Moltifao	300	2007/06/12
MP14	38	Valle di Campuloru	100	2005/06/10	MP37	17	La Porta	150	2007/06/05
MP15	7	Cuttoli Corticchiato	300	2005/06/20	MP38	17	La Porta	100	2007/06/03
MP16	7	Cuttoli Corticchiato	300	2005/06/27	MP39	47	Sermanu	800	2007/06/06
MP17	39	Zevaco	860	2005/05/23	MP40	16	Vezzani	600	2007/06/29
MP18	37	Lieu dit Funtanella	550	2005/06/18	MP41	9	Prunelli di Fiumorbu	300	2007/06/07
MP19	36	Serra di Ferro	400	2005/05/30	MP42	7	Cuttoli Corticchiato	300	2007/06/10
MP20	40	Petreto	500	2005/06/13	MP43	48	-	100 à250	2007/05/07-13
MP21	41	Vero	250	2005/06/27	MP44	16	Vezzani	500	2010/06/14-20
MP22	42	Pastricciola	450	2005/05/16	MP45	9	Prunelli di Fiumorbu	700	2010/06/14-20
MP23	43	Salice	650	2005/07/25					
				Maquis d	'automne				
MA01	13	Sart ène	1000	2005/11/15	MA16	50	Piscia	300	2006/12/15
MA02	49	Frassetu	900	2005/11/01	MA17	7	Cuttoli Corticchiato	400	2007/01/22-28
MA03	36	Serra di Ferro	400	2005/10/03	MA18	43	Salice	650	2006/12/04-10
MA04	16	Vezzani	400	2005/01/01	MA19	51	Casanili	700	2006/10/01

				Tableau A	.1 (suite	e)			
N °	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte	N °	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte
				Maquis d'	automne				
MA07	9	Prunelli di Fiumorbu	200	2005/12/02	MA22	52	St Georges	450	2006/09/16-22
MA08	7	Cuttoli Corticchiato	400	2006/02/20	MA23	53	Forciolo	400	2012/12/10-16
MA09	11	Ortiporio	500	2005/12/15	MA24	54	Lopigna	700	2012/11/12-18
MA10	22	Zevaco	650	2005/10/24-29	MA25	32	Vero	100	2013/01/14-20
MA11	8	Sart ène	800	2005/11/7-13	MA26	55	Carbuccia	400	2012/12/24-30
MA12	2	Calenzana	150	2006/11-12/27-03	MA27	16	Vezzani	300	2012/12/03-09
MA13	9	Prunelli di Fiumorbu	200	2006/11/30	MA28	2	Calenzana	100	2013/11/18-24
MA14	16	Vezzani	600	2006/11-12/27-03	MA29	9	Prunelli di Fiumorbu	300	2013/12/02-08
MA15	45	Travo	500	2006/11/13-19	MA30	8	Sart ène	800	2013/11/25-12/01
				Printe	mps				
PR01	1	Canale di Verde	80	2004/06/24	PR22	11	Ortiporio	350	2004/06/03
PR02	9	Prunelli di Fiumorbu	80	2004/06/05	PR23	11	Ortiporio	100	2004/06/08
PR03	9	Prunelli di Fiumorbu	50	2004/06/21	PR24	7	Cuttoli Corticchiato	50	2004/06/01
PR04	9	Prunelli di Fiumorbu	80	2004/06/22	PR25	7	Cuttoli Corticchiato	50	2004/06/28
PR05	16	Vezzani	100	2004/05/21	PR26	7	Cuttoli Corticchiato	200	2004/06/28
PR06	56	Ste Lucie de Moriani	50	2004/06/07	PR27	41	Vero	250	2004/06/01
PR07	9	Prunelli di Fiumorbu	50	2004/06/05	PR28	17	La Porta	50	2004/06/14
PR08	16	Vezzani	100	2005/05/30	PR29	36	Serra di Ferro	80	2004/05/10
PR09	9	Prunelli di Fiumorbu	100	2006/05/20	PR30	2	Calenzana	80	2005/05/30
PR10	16	Vezzani	100	2006/05/22	PR31	16	Vezzani	100	2005/05/09
PR11	2	Calenzana	100	2006/05/22	PR32	7	Cuttoli Corticchiato	50	2005/05/30
PR12	56	Ste Lucie de Moriani	50	2006/05/29	PR33	36	Serra di Ferro	100	2005/05/02
PR13	1	Canale di Verde	150	2006/05/29	PR34	11	Ortiporio	50	2004/06/10
PR14	16	Vezzani	50	2006/05-06/29-04	PR35	11	Ortiporio	50	2005/04/25
PR15	16	Vezzani	400	2006/06/12-18	PR36	36	Serra di Ferro	100	2006/05/15
PR16	9	Prunelli di Fiumorbu	50	2006/06/05	PR37	2	Calenzana	200	2006/04/24
PR17	1	Canale di Verde	100	2006/05/22-28	PR38	21	Canavaghja	50	2006/05/22
PR18	2	Calenzana	70	2006/05/29	PR39	58	Urtaca	320	2006/06/05

				Tableau	A.1 (sui	te)			
N °	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte	N°	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte
				Prin	ntemps				
PR19	57	Campo	100	2004/06/01	PR40	11	Ortiporio	150	2006/05/15
PR20	2	Calenzana	100	2004/04/26	PR41	7	Cuttoli Corticchiato	50	2006/06/19-25
PR21	11	Ortiporio	50	2004/05/28					
				Maqı	uis d' á é				
ME01	59	Vizzavona	1000	2004/07/05	ME16	28	Lozzi	950	2005/09/12
ME02	28	Lozzi	1200	2004/09/10	ME17	61	Albertacce	900	2012/08/08
ME03	60	Tolla	600	2012/06/21	ME18	28	Lozzi	1200	2005/09/19
ME04	28	Lozzi	900	2006/07/24-30	ME19	7	Cuttoli Corticchiato	950	2005/06/18
ME05	2	Calenzana	900	2004/06/28	ME20	7	Cuttoli Corticchiato	900	2012/06/25-07/01
ME06	2	Ortiporio	1000	2006/07/12	ME21	62	Sart ène	870	2012/07/23-29
ME07	28	Lozzi	800	2006/07/10-16	ME22	8	Quenza	1200	2012/07/30-08/05
ME08	28	Lozzi	900	2004/09/03	ME23	36	Serra di Ferro	700	2012/06/11-17
ME09	28	Lozzi	650	2004/07/20	ME24	44	Quenza	850	2004/07/26
ME10	20	Lozzi	1100	2012/07/23-29	ME25	13	Quenza	800	2012/07/29
ME11	23	Lozzi	1000	2012/07/02-08	ME26	62	Sart ène	900	2004/08/07
ME12	11	Ortiporio	800	2004/08/21	ME27	63	Bocognano	800	2004/07/26
ME13	11	Ortiporio	800	2004/07/31	ME28	64	Vizzavona	800	2012/07/09-15
ME14	28	Lozzi	1200	2006/08/07-13	ME29	65	Bocognano	550	2012/06/18-24
ME15	20	Moltifao	950	2004/07/19					
				Miellat	du maqui	S			
MM01	48	Bastelicaccia	50	2004/09/06	MM38	44	Quenza	150	2005/08/22
MM02	45	Travo	50	2004/09/05	MM39	18	Vescovato	150	2005/07/18
MM03	41	Vero	75	2004/08/29	MM40	44	Quenza	150	2006/08/21-27
MM04	1	Canale di Verde	350	2005/09/15	MM41	5	Vignale	100	2006/08/21
MM05	63	Bocognano	200	2004/09/20	MM42	57	Campo	100	2006/10-11/30-05
MM06	66	Sorbo	200	2005/08/22	MM43	20	Moltifao	50	2006/09/18-24
MM07	17	La Porta	150	03/090/05	MM44	68	Ostriconi	10	2012/06/14
MM08	19	Vezzani	100	2005/09/19	MM45	46	Corte	400	

				Tableau A	1.1 (suite	e)			
N °	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte	N °	Code producteur	Commune/Lieu dit	Altitude	Date de r écolte
				Miellat di	u maquis				
MM09	56	Ste Lucie de Moriani	50	2005/09/19	MM46	46	Corte	400	-
MM10	14	Santa Maria Poggio	60	2005/09/05	MM47	2	Calenzana	80	05/06/13
MM11	1	Canale di Verde	150	2005/09/19	MM48	8	Sart ène	0	05/06/13
MM12	2	Calenzana	250	2005/08/01	MM49	17	La Porta	100	2004/09/01
MM13	10	Calenzana	50	2006/08/21-27	MM50	11	Ostriconi	100	2005/06/20
MM14	16	Vezzani	50	2006/09/18-24	MM51	53	Forciolo	350	2004/09/30
MM15	17	La Porta	100	2006/08/21	MM52	5	Vignale	100	2006/05/24
MM16	16	Vezzani	50	2005/08/22	MM53	34	Mignatija	50	2005/06/20
MM17	38	Valle di Campuloru	100	2006/08/20	MM54	69	Mura	500	2006/08/01
MM18	9	Prunelli di Fiumorbu	100	2006/08/30	MM55	5	Vignale	100	2005/08/05
MM19	7	Cuttoli Corticchiato	50	2006/09/18-24	MM56	5	Vignale	100	2006/09/18
MM20	48	Bastelicaccia	50	2006/09/18-24	MM57	17	La Porta	100	2004/07/19
MM21	14	Santa Maria Poggio	50	2006/08/21-27	MM58	5	Vignale	200	2004/08/07
MM22	16	Vezzani	50	-	MM59	70	Moriani	550	2006/07/24-30
MM23	67	Corbara	250	-	MM60	13	Sart ène	900	2006/08/14-20
MM24	16	Vezzani	50	-	MM61	71	Quenza	801	2005/08/01
MM25	2	Calenzana	50	2006/08/14-20	MM62	59	Vizzavona	200	2005/09/12
MM26	1	Canale di Verde	200	2004/07/19	MM63	71	Quenza	400	2006/05/29
MM27	56	Ste Lucie de Moriani	100	2004/08/16	MM64	72	Felce	900	2006/08/14-20
MM28	38	Valle di Campuloru	100	2004/08/29	MM65	44	Quenza	900	2006/07/24-30
MM29	45	Travo	20	2005/08/29	MM66	5	Vignale	200	2005/07/28
MM30	18	Vescovato	350	2005/08/08	MM67	73	Castellare	500	2005/09/12
MM31	7	Cuttoli Corticchiato	10	2005/10/24	MM68	36	Serra di Ferro	850	2005/07/18
MM32	44	Quenza	150	2004/08/24	MM69	62	Quenza	900	2005/07/23
MM33	2	Calenzana	20	2004/08/23	MM70	74	Casalta	300	2005/07/25
MM34	36	Serra di Ferro	20	2004/08/16	MM71	74	Casalta	300	2005/08/01
MM35	16	Vezzani	100	2004/10/07	MM72	5	Vignale	200	2005/07/22
MM36	5	Vignale	300	2005/09/14	MM73	3	Evisa	550	2005/08/08
MM37	10	Calenzana	400	2005/08/22	MM74	71	Quenza	850	2005/07/25

N 10	Valeur	Code		<u> </u>	Fr équen	ce relativ	$re (FR)^c$		The land	Repartition en Corse par rapport aux											
N°	apicole ^a	biog $\hat{\mathbf{o}}$ graphique ^b	Taxons	Moyenne	Min.	Max.	Ecart	CV	Taux de presence"	étages de végétation ^e											
1	N, P	14	Genista sp.	1,61	0,03	25,87	2,99	185,45	63		li	tm	me	SM	MO	OR					
2	N, P	14	Thymus herba-barona	0,34	0,03	1,74	0,41	122,71	19				me	sm	MO	OR					
3	N, P	12-25-62	Teucrium sp.	0,22	0,02	1,05	0,25	112,5	13			ТМ	ME	SM	mo						
4	N, P	21	Erica arborea	16,21	0,03	77,88	22,3	137,6	79			ТМ	ME	SM	mo						
5	N, P	21	Lavandula stoechas	1,34	0,03	11,69	1,98	148,02	38			ТМ	ME								
6	Р	21	Myrtus communis	0,74	0,03	4,56	0,85	114,56	34		li	ТМ	ME								
7	Р	21	Olea sp.	0,52	0,02	3,55	0,6	115,13	25		li	ТМ	ME								
8	N, P	21	Viburnum tinus	1,45	0,05	16,24	2,97	204,42	22			ТМ	ME								
9	N, P	21	Arbutus unedo	10,76	0,11	40,1	9,94	92,37	18			ТМ	ME	sm							
10	N, P	21	Asteraceae Carduus/Galactites forme	1,11	0,05	5,19	1,47	132,33	18			ТМ	ME	SM							
11	N, P	21	Asphodelus sp.	0,58	0,06	2,93	0,6	103,54	14			ТМ	ME	sm							
12	N, P	21	Rosmarinus officinalis	0,89	0,11	6,64	1,57	177,05	10			ТМ	ME								
13	Р	25	Phillyrea sp.	1,99	0,03	13,28	2,64	132,81	25			ТМ	ME								
14	N, P	28	Anthyllis hermanniae	2,85	0,05	33,77	5,15	180,37	51			tm	me	SM	MO	OR					
15	Р	29	Pistacia lentiscus	1,68	0,1	9,32	2,08	124,01	23		LI	ТМ	ME								
16	N, P	21-25	Cytisus/Calicotome forme	3,32	0,04	31,18	5,5	165,77	41		LI		ME	SM							
17	N, P	21-25	Allium sp.	0,58	0,09	2,2	0,51	88,82	12			ТМ	ME	sm							
18	Р	21-29	Cistus sp.	3,52	0,05	33,33	4,84	137,55	81			ТМ	ME	sm							
19	N, P	21-31-51	<i>Trifolium</i> sp.	5,55	0,05	53,52	11,81	212,6	43		LI		ME	SM	mo						
20	Р	21-35-55-58	Quercus sp.	8,06	0,07	51,76	9,87	122,49	98			ТМ	ME	SM	mo						
21	N, P	21-51	Lotus sp.	2,35	0,03	52,79	6,44	273,75	40		LI	ТМ	ME	SM	MO						
22	N, P	21-94	Asteraceae Dittrichia forme	0,95	0,03	5,3	1,22	127,99	18			ТМ	ME	SM	mo						
23	N, P	31	Echium sp.	3,96	0,02	71,14	9,97	251,66	37			ТМ	ME	SM							
24	Р	31-35	Rubus sp.	3,69	0,07	19,41	3,89	105,48	84			tm	ME	SM	mo						
25	N, P	31-51	Rosa sp.	0,63	0,03	4,55	0,92	145,63	17	RI1			ME	SM	mo						
26	N, P	31-54	Clematis sp.	0,18	0,02	0,54	0,13	71,41	17	ri1-2		ТМ	ME	SM							
27	N, P	51	Crataegus monogyna	1,82	0,02	19,1	3,41	186,89	32			tm	ME	SM	mo						
28	N, P	54	Jasione Montana	1,01	0	12,27	2,3	227,02	28		li	tm	ME	SM	MO						

Annexe 3 Tableau A.2. Caract érisation biog éographiques et analyse statistique des taxons représent és dans les miels

				Tubici	tu 1112	• (Build)												
NO	Valeur	Code	T	H	r équen	ce relativ	ve (FR) ^c		T d	Repartition en Corse par rapport aux									
IN *	apicole ^a	biog $\hat{\mathbf{o}}$ graphique ^b	1 axons	Moyenne	Min,	Max,	Ecart	CV	Taux de presence	-	étag	es de vég	étation ^e						
29	Р	58	Fraxinus ornus	2	0,03	25,95	3,95	197,75	66		tm	ME	SM	mo					
30	N, P	59	Castanea sativa	47,58	0,25	98,04	37,17	78,12	96			ME	SM						
31	N, P	51-52	Salix sp.	3,25	0,03	29,93	4,96	152,76	52	RI									
32	N, P	54-99	Prunus sp.	1,66	0,03	24,06	3,2	192,59	38			ME	SM						
33	N, P	54-99	Pyrus/Malus forme	0,89	0,05	6,35	1,04	116,42	33			ME	SM						
34	N, P	65	Hedera helix	7,34	0,05	50,51	11,97	162,99	29		tm	ME	SM	mo					
35	N, P	65	Ilex aquifolium	0,82	0	4,09	0,97	117,84	20	ri			SM	МО					
36	N, P	97	Smilax aspera	2,69	0,1	9,02	2,67	99,46	16		ТМ	ME							
37	Р	99	Eucalyptus sp.	1,58	0,05	20,53	2,79	175,99	49			ME							
38	N, P	99	Citrus sp.	3,08	0,02	16,11	4,44	144,5	21			ME							
39	Р	99	Actinidia sinensis	2,75	0,07	16,09	3,71	134,93	20			ME							
40	N, P	Nd	Asteraceae fenestr éforme	0,71	0	5,41	1,07	150,73	33			nd							
41	N, P	Nd	Apiaceae	1,81	0,02	17,45	3,28	181,47	32			nd							
42	N, P	Nd	Brassicaceae	1,37	0,05	14,66	2,35	171,72	31			nd							
43	Р	Nd	Scrophulariaceae autres	0,54	0,05	4,46	0,72	133,09	22			nd							
44	N, P	Nd	Fabaceae autres	0,31	0,05	1,57	0,33	105,9	21			nd							
45	Р	Nd	Plantago sp.	0,34	0,02	1,52	0,3	87,01	20			nd							
46	N, P	Nd	Rosaceae autres	0,78	0,06	5,24	1,04	134,14	18			nd							
47	N, P	Nd	Vicia sp.	1,84	0,02	11,79	2,72	148,09	17			nd							
48	Р	Nd	Poaceae	0,35	0,03	1,2	0,27	76,24	12			nd							
49	N, P	Nd	Liliaceae autres	0,58	0,13	3,04	0,72	125	11			nd							
50	N, P	Nd	Asteraceae autres	0,22	0,03	0,84	0,2	92,35	11			nd							
51	Р	Nd	Pinus sp.	0,13	0,02	0,53	0,12	91,94	10			nd							
52	Р	Nd	Cupressaceae	0,7	0,07	5,34	1,17	166,34	10			nd							

Tableau A.2. (suite)

Autres taxons identifi ś (taux de pr śence < 10%): Populus sp., Helleborus lividus subsp. corsicus, Asteraceae Helicrysum forme, Asteraceae Achillea forme, Rumex sp., Acacia dealbata, Platanus sp., Caryophyllaceae autres, Tilia sp., Stachys glutinosa, Lamiaceae autres, Boraginaceae autres, Papaver rhoeas, Silene gallica, Cytinus hypocistis, Knautia integrifolia, Ranunculaceae autres, Corylus avellana, Bituminaria bituminosa, Asparagus sp., Robinia pseudoacacia, Asteraceae Tyrimnus forme, Vitis vinifera, Odontites sp., Sambucus ebulus, Chamaerops humilis, Cercis siliquastrum, Urticaceae, Chenopodiaceae, Erica terminalis, Centaurea sp., Oleaceae autre, Centaurium erythraea, Daphne gnidium, Mercurialis annua, Mentha sp., Reseda sp., Anemone hortensis, Cynoglossum creticum forme, Veronica sp., Erica autres, Verbascum sp., Sedum sp., Aesculus hipppocastanum, Carpobrotus sp., Potentilla sp., Artemisia sp., Laurus nobilis, Carex sp., Campanula sp., Helianthemum sp., Oxalis sp., Melilotus sp., Syringa vulgaris, Zea mays, Borago officinalis, Betula pendula, Sherardia avensis, Ulmus sp., Amaryllidaceae, Cyperaceae, Hypericum sp., Eriolium sp., Juglans regia, Convolvulus sp., Ailanthus altissima, Mimosaceae autres, Pancratium sp., Sixalix atropurpurea, Ruta sp., Cerinthe sp., Lupinus angustifolius, Rhamnus sp., Acer sp., Dorycnium sp., Alnus sp., Ostrya carpinifolia, Buxus sempervirens

^a N, P: esp àce nectarif àre et pollenif àre; P: esp àce uniquement pollenif àre

^b code biog éographique des taxons d'apr ès Gamisans (1985):

1 - End éniques: 12 - End. d'origine st énom éditerran éenne; 14 - End. d'origine m édit éran éo-montagnarde

2 - St énom éliterran énnes: 21 - St énom édit. au sens large; 25 - St énom élit.-occidentales; 28 - St énom élit.-nord-orientales; 29 - St énom édit.-occidentales-macaron ésiennes

3 - Eurym édit éran éennes: 31 - Eurym édit. au sens large; 35 - Eurym édit.-occidentales

5 - Eurasiatiques: 51 - Pal totemp & tes; 52 - Eurasiat.; 54 - Europ & caucasiennes; 55 - Europ.; 58 - SE-europ.; 59 - S-europ.

6 - Atlantiques: 65 - M édit.-atlantiques

9 - Groupes d'esp àces de vaste r épartition: 94 - Subcosmopolites; 97 - Subtropicales et pal éosubtropicales; 99 - Plantes cultiv és

^c fr équence relative: le pourcentage respectif d'un taxon par rapport au nombre total de grains de pollen compt és dans un échantillon de miel

^d taux de présence : nombre d'échantillons dans lesquels le taxon est présent par rapport à la totalité des échantillons étudiés

^e r épartition des étages de v ég étation d'apr ès Jeanmonod et al. (2007)

LI ou li: Milieux littoraux (rochers, terrains sal és, dunes)

RII ou ril: Ripisylves au niveau de l'áage m som éditerran én, et terrains mar éageux non sal s, jusqu'àla mer

RI2 ou ri2: Ripisylves au niveau de l'étage supram éditerran éen

TM ou tm: Etage thermom éditerran éen

ME ou me: Etage m ésom éditerran éen

SM ou sm: Etage supram éditerran éen

MO ou mo: Etage montagnard

OR ou or: Etage cryo-orom éditerran éen

																		F	3 111	ех	64																			
	31	8	12	13	32	33	5	16	4	37	21	29	35	11	23	15	38	39	20	18	27	47	19	41	42	46	25	1	10	14	7	6	28	24	30	40	22	36	34	9
N° échantillons	Salix sp.	Viburnum tinus	Rosmarinus officinalis	Phillyrea sp.	Prunus sp.	Pyrus/Malus forme	Lavandula stoechas	Cytisus/Calicotome forme	Erica arborea	Eucalyptus sp.	Lotus sp.	Fraxinus ornus	llex aquifolium	Asphodelus sp.	Echium sp.	Pistacia lentiscus	Cürus sp.	Actinidia sinensis	Quercus sp.	Cistus sp.	Crataegus monogyna	Vicia sp.	Trifolium sp.	Apiaceae	Brassicaceae	Rosaceae autres	Rosa sp.	Genista sp.	Asteraceae Cauduus/Galactites	Anthyllis hermanniae	Olea sp.	Myrtus communis	Jasione montana	Rubus sp.	Castanea sativa	Asteraceae fenestr & forme	Asteraceae Dittrichia forme	Smilax aspera	Hedera helix	Arbutus unedo
Characterine 2011 2012 2013 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014 2014																																								

Figure A.2 Diagramme des spectres polliniques : caract érisation de l'origine botanique (Les taxons (TP > 10% et FRMax > 3%) sont class és en fonction de la chronologie de floraison des esp \approx s)

108

100%









Figure A.3 Miellat de *Metcalfa* : richesse des indicateurs de miellat (* : spores et asques de champignons microscopiques)

Qualification des miels de Corse par une approche multifactorielle : diversit épollinique & variabilit échimique

Le Miel de Corse est un produit typique du territoire insulaire. Même si les premières traces d'apiculture en Corse remontent àl'antiquit é la filière apicole est presque abandonn é 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 cat égories 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 europ énnes (AOP), la méthode dite « conventionnelle » pour la certification de l'origine géographique et botanique est basée sur les caract éristiques 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 crit ères 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 cat égorie en relation directe avec les spécifiques des terroirs de production. Pour cela, une approche interdisciplinaire - alliant les donn és 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 miell és, conduites apicoles).

Qualifichera di i meli di Corsica cù un accostu multifatturiale : diversit à pullinica èvariabbilit à chimica

U Mele di Corsica hè un pruduttu sputicu di l'isula. E prime vistighe di l'apicultura 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'urganizeghjanu 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 pruduzzione 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 quatru di e norme naziunale (AOC) ed eurupee (AOP), u metudu cunvinziunale da cirtificà l'origine geugrafica è butanica s'arremba à e caratteristiche pulliniche, fiscuchimiche è urganulettiche di i meli. U fine principale di sta tesi dutturale h è di caratteriz à a variabbilit à chimica di ste pruduzzione 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 vulatili 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 pruduzzione. Per quessa, un accostu interdisciplinariu – appaghjendusi i dati di i metudi cunvinziunali cun quelli di a tippulugia vulatile- hè statu prupostu da pudè diterminà l'origine fiurale.

Cus ìs ò stati idintificati i marcadori chimichi di parechje variit à di mele, vene à d ìu 2aminoacetofenune («castagnetu»); u p-anisaldeide è u 4-n-prupilanisole («machja viraninca»); l'isoforunu è u 3,4,5- trimetilfenule (« machja auturnale »); l'isomeri di lilace aldeide è di u p-menten-9-al («veranu tippu clementinu»).

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

Traduction : Pr Pascal Ottavi

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, physicochemical 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-npropylanisole ("*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-aminoacetopheneone (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, physic-chemical parameters, volatile composition) to obtain discriminant information for the determination of the floral origin from Corsican honeys.

DISCIPLINE: Organic and Analytic Chemistry KEY WORDS AOP-AOC *«Miel de Corse – Mele di Corsica »*, melissopalynological analysis, volatile composition, GC, GC/MS, SPME, chemical variability.

Ce travail de thèse porte sur les miels de Corse commercialis és sous l'AOC et l'AOP « Miel de Corse-Mele di Corsica » et class és en six cat égories vari étales : « *printemps »*, « *maquis de printemps »*, « *maquis d'été »*, « *châtaigneraie »* et « *maquis d'automne »*. Notre objectif principal était de caract ériser la composition volatile des miels de Corse et de développer une approche interdisciplinaire en vue de compl éter la caract érisation de ces productions par la recherche de nouveaux critères pour la qualification de l'origine botanique et/ou géographique. Les travaux ont donc consist é à croiser les donn és obtenues par la méhode conventionnelle bas ée sur les analyses polliniques, sensorielles et physico-chimiques avec celles issues de l'analyse chimique de la fraction volatile des miels.

Dans une premi ère partie, 195 miels de nectar ont ét écaract éris és au niveau pollinique, physicochimique ainsi que par leurs compositions volatiles. L'analyse pollinique a permis de certifier l'origine Corse et de mettre en évidence les principales esp àces nectarif àres de chaque gamme vari étale et/ou les associations v ég étales caract éristiques des miell és. 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-aminoac étoph énone (« *châtaigneraie* »); le *p*-anisald étyde et le 4-n-propylanisole (« *maquis de printemps* »); l'isophorone et le 3,4,5-trim éthylph énol (« *maquis d'automne* »); les isom àres de lilac ald étyde et du *p*-menth èn-9-al («*printemps* typ é *cl énentinier* »).

De plus, une étude interdisciplinaire (analyse médissopalynologique, 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 dominant à un taxon de type sous-représenté (« *maquis d'automne* ») et dans ceux ayant une origine botanique complexe (« *maquis d'été* »).

Dans la seconde partie de nos travaux, nous avons caract éris é 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-furald ényde. Par ailleurs, nous avons pu qualifier l'origine botanique des miels dit «*g én ériques* » (mélange «miel de miellat »/«miel de nectar »), notamment les apports significatifs de «*châtaigneraie* » (mol écule marqueur : 2-aminoac étoph énone) et/ou de «*maquis de printemps* » (*p*-anisald ényde 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.

DISCIPLINE :
Chimie Organique et Analytique
MOTS CLES
AOP -AOC «Miel de Corse - Mele di Corsica », analyse m dissopalynologique, fraction volatile, CPG,
CPG/SM, MEPS, variabilit échimique.