



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



Thèse présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN CHIMIE
Mention : CHIMIE ORGANIQUE ET ANALYTIQUE
Soutenue publiquement par
NICOLAS VENTURINI
le 26 Novembre 2012

CONTRIBUTION CHIMIQUE A LA DEFINITION DE LA QUALITE :
EXEMPLES DES SPIRITUEUX DE MYRTE (*MYRTUS COMMUNIS* L.)
ET DE CEDRAT (*CITRUS MEDICA* L.) DE CORSE

Directeurs :

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

Rapporteurs :

M Boufeldja Tabti, Professeur, Université de Tlemcen (Algérie)
M Mauro Marchetti, Directeur de recherche, CNR de Sassari (Italie)

Jury

Mme Mariana Usai, Professeure, Faculté de Pharmacie (Sassari, Italie)
M Mauro Marchetti, Directeur de recherche, CNR de Sassari (Italie)
M Antoine-François Bernardini, Professeur, Université de Corse
M Boufeldja Tabti, Professeur, Université de Tlemcen (Algérie)
M Julien Paolini, Dr-HDR, Université de Corse
M François Luro, CR, Dr-HDR, INRA de Corse

Résumé

Ce travail de thèse, développé en partenariat avec la Société Mavela et l'INRA de Corse, est axé autour de l'étude de deux plantes traditionnellement utilisées en Corse pour la préparation de spiritueux (liqueur et eau de vie) : le myrte commun (*Myrtus communis* L.) et le cédrat (*Citrus medica* L.).

Le mémoire de thèse se décline en deux parties principales :

- Une partie fondamentale visant à établir une méthodologie d'analyse des spiritueux par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse, d'une part, et à définir et à réunir en un même corpus les règles de fragmentation des flavonoïdes, d'autre part.
- Une partie appliquée dont l'objectif est de contribuer à la définition d'une qualité en termes de compositions volatile et phénolique. Ainsi, nous avons étudié la variabilité intraspécifique des baies de myrte récoltées en Corse et nous avons caractérisé différentes variétés de cédrats.

La composition volatile des baies de myrte est dominée par le couple α -pinène/1,8-cinéole alors que la composition phénolique est riche en myricétine, myricétine-3-O-arabinoside, myricétine-3-O-galactoside et en épigallocatechine. Cette « empreinte » chimique des baies est retrouvée dans les liqueurs et les eaux de vie correspondantes. En outre, les huiles essentielles ont une composition homogène pour l'ensemble des lieux d'échantillonnage.

L'étude des caractéristiques morphologiques, génétiques, et chimiques de 24 variétés de cédrat a permis de différencier les variétés « ancestrales » et les variétés « hybrides ». Sur la base de l'analyse de la diversité morphologique et génétique, 13 variétés dont le cédrat de Corse (*Citrus medica* var. *corsican*) sont considérées comme des cédrats ancestraux alors que les 11 autres cultivars sont assimilés à des hybrides entre les cédratiers et d'autres espèces du genre *Citrus*. Au niveau de la composition chimique des huiles essentielles, les cédratiers ancestraux se distinguent des autres variétés par des chimiotypes à limonène/néral/géranial ou limonène/nérol/géranial pour les feuilles et à limonène/ γ -terpinène ou limonène/néral/géranial pour les zestes. Au niveau des composés phénoliques, la distinction entre les cédrats ancestraux et hybrides n'a pas pu être mise en évidence.

L'étude de la composition chimique des liqueurs élaborées à partir du cédrat de Corse a permis d'étudier l'influence de la maturité des fruits sur la qualité des spiritueux. Il apparaît que la date de récolte n'a pas d'impact sur la composition en volatils. A contrario, les concentrations en acides phénoliques et en leurs dérivés diminuent fortement au cours du développement du fruit. En outre, nous avons défini la qualité de la liqueur en fonction des conditions expérimentales de sa préparation.

Enfin, ce travail de doctorat est la première étape de la mise en place d'un programme de protection de l'origine géographique et botanique de ces productions identitaires.

DISCIPLINE :

Chimie Organique et Analytique

MOTS CLES

Myrtus communis L., *Citrus medica* L., huile essentielle, liqueur, CPG, CPG/SM, MEPS, CLHP/SM-ESI, flavonoïde, variabilité chimique.

Abstract

This thesis, developed in partnership with Mavela Company and INRA of Corsica, focuses on the study of two plants traditionally used in Corsica for spirit preparations (Liqueur and Eau-de-vie): common myrtle (*Myrtus communis* L.) and citron (*Citrus medica* L.).

The thesis is divided into two main parts:

- A fundamental part; the aim is to establish a methodology for the analysis of phenolic composition of alcoholic beverages by liquid chromatography coupled with mass spectrometry of the one hand, and to identify the flavonoid fragmentation rules, on the other hand.
- An applied part; the objective is the quality definition of Corsican spirits using chemical markers. For this purpose, the intraspecific chemical variability of *M. communis* berries and the characterisation of several citron varieties are studied in terms of volatile and phenolic compositions.

The volatile composition of *M. communis* is dominated by α -pinene and 1,8-cineole whereas the phenolic composition is rich in myricetin, myricetin-3-*O*-arabinoside, myricetin-3-*O*-galactoside and epigallocatechin. These terpenic and phenolic “fingerprint” of *M. communis* berries are also reported in corresponding liqueurs and eau-de-vie. Furthermore, essential oil of myrtle berries is homogeneous in all sample locations.

Morphological, genetic and chemical characteristics of 24 citron cultivars are used to differentiate “ancestral” varieties from “hybrid” varieties. Based on morphological and genetic diversity analysis, 13 cultivars included Corsican citron (*Citrus medica* L. var. *corsican*) are considered like ancestral citrons while the other 11 varieties are hybrids between citrons and other species of *Citrus* genus. Essential oils from ancestral citrons are distinguished from other varieties by limonene/neral/geranial or limonene/nerol/geraniol for leaf chemotypes and limonene/ γ -terpinene or limonene/neral/geranial for peel chemotypes. The distinction between ancestral and hybrid citrons could not be demonstrated using phenolic composition.

The chemical analysis of liqueurs produced from Corsican citron is also investigated to study the influence of fruit maturity on spirit qualities. It appears that the harvest date has no impact on the volatile compositions. In contrast, the phenolic acid concentrations and their derivatives decreased sharply during fruit development. In addition, the quality assessment of alcoholic beverages depends on the experimental conditions of preparation.

Finally, this thesis is the first step to establish by official designations a program for the protection of geographical and botanical origins of these Corsican productions.

DISCIPLINE:

Organic and Analytic Chemistry

KEY WORDS

Myrtus communis L., *Citrus medica* L., essential oil, liqueur, GC, GC/MS, SPME, HPLC/MS-ESI, flavonoid, chemical variability.

RIASSUNTU

Sta tesa, sviluppata cù a sucetà Mavela è l'INRA di Corsica, tratta di u studiu di due piante chì ghjovanu tradizionalmente par producia u liquore è l'acquavita : a murta (*Myrtus communis* L.) è l'alimea (*Citrus medica* L).

U memoriu hè fattu in duie parte maestre :

- Una parte fundamentale chì cerca à stabilì una metudologia d'analisi di l'alcoli par mezu di cromatografia liquida appaghjata à a spettrometria di massa, d'un latu, è à definì è à adunì in un stessu corpus e regule di frammentazione di i flavonoidi, da l'altru latu.
- Una parte appiccata chì hà u scopu di cuntribuì à a definizione d'une qualità in quantu à i cumposti volatili è fenolici. Quindi, avemu studiatu la variabilità trà e spezie di a murta colta in Corsica è avemu caratterizatu varii tipi d'alimea.

U cumpunimentu volatile di a murta hè sopra à tuttu fattu di α -pinene/1,8-cineolu mentre chì a cumpusizione fenolica hè ricca in miricetina, miricetina-3-O-arabioside, miricetina-3-O-galattoside è in epigallocatechina. Sta « stampa » chimica di a murta si ritrova in e liquore è l'acquavite stesse. In più, l'oglii essenziali anu una cumpusizione para in l'inseme di i lochi campunati.

U studiu di i carattari morfologici, genetichi è chimichi di 24 varietà d'alimea hà permessu di distingue e varietà "sputiche" è quelle "mischiate". Riguardu à l'analisi di a diversità morfologica è genetica, 13 varietà trà e quale l'alimea di Corsica (*Citrus medica* var. *corsican*) sò cunsiderate da alimea sputichi mentre chì l'altri 11 sò assumigliati à mischii trà l'alimea è altre spezie di gennaru *Citrus*. A livellu di a cumpusizione chimica di l'oglii essenziali, l'alimei sputichi si spiccanu da l'altre varietà par via di chimiotipi à limonene/nerale/geraniale o limonene/nerole/geraniolo par e fronde è à limonene/ γ -terpinene o limonene/nerale/geraniale par a buchja. A u livellu di i cumposti fenolici, a sfarenza trà l'alimei sputichi è mischiati ùn hà pussutu esse missa in lume.

U studiu di u cumpunimentu chimicu di i liquori prudutti cù l'alimea di Corsica hà permessu di studià l'influenza di u gradu di maturità di i frutti annantu a qualità di l'alcoli. Si trova chì a data di a raccolta ùn n'hà effettu nantu a parte di volatile. Invece, e cuncentrazione in acidi fenolici è in i so derivati calanu propriu assai durante u sviluppu di u fruttu. In soprapiù, avemu definitu a qualità di u liquore par rapportu à e cundizione sperimentale di a so preparazione.

In fine, stu dottoratu hè a prima tappa di a missa in piazza d'un prugrama di prutezzione di l'origine geugrafica è butanica di ste produzzione identitarie.

DISCIPLINA :

Chimia Organica è Analitica

PAROLE CHJAVE

Myrtus communis L., *Citrus medica* L., ogliu essenziale, liquore, CPG, CPG/SM, MEPS, CLHP/SM-ESI, flavonoide, variabilità chimica.
