

Article de recherche

Teneur en minéraux et origine géographique des miels du Canada

M.J. Feller-Demalsy, B. Vincent et F. Beaulieu

Université du Québec à Rimouski, 300, avenue des Ursulines, Rimouski, QC, Canada G5L 3A1

(reçu le 27-2-1987, accepté le 20-10-1988)

Résumé — Quarante miels canadiens des récoltes de 1982 et 1983 provenant de toutes les provinces ont été soumis à l'activation neutronique, afin de déterminer s'il y a corrélation entre le contenu minéral et l'origine géographique. Pour chacun des miels, 20 éléments minéraux ont été quantifiés; parmi eux, Al, Br, Ca, Cl, Co, K, Mg, Mn et Na sont détectés dans tous les échantillons. Les miels des régions côtières ont les concentrations minérales les plus élevées et ceux des régions continentales sèches (les plateaux intérieurs de la Colombie britannique et les provinces des Prairies) possèdent les teneurs les plus basses. L'influence marine paraît prédominante sur les concentrations observées. L'analyse des minéraux permet de bien distinguer les miels des provinces des Prairies des miels du Québec et des provinces atlantiques.

miels canadiens — contenu minéral — origine géographique

Summary — **Mineral content and geographical origin of canadian honeys.** *Forty canadian honeys from the 1982 and 1983 harvest and originating from all provinces (Fig. 1 and Table I), were analysed using neutron activation on the unmineralized samples to determine if they could be classified according to geographic criteria.*

Twenty minerals were quantified for each honey. The elements Al, Br, Ca, Cl, Co, K, Mg, Mn and Na were detected in all samples (Table II): 5 elements are very abundant (Ca, Cl, K, Mg et Na), 6 elements are not abundant (Al, Br, Cu, Mn, Rb et Zn) and 9 are trace elements (As, Au, Cr, Co, Cs, La, Sb, Sc et V).

One way analyses of variance on log of the concentrations of the more frequent elements showed significant differences for eight of these and the probability of error was very small for five of them (Table II). The principal component analysis (PCA) allowed 92% of the total variance to be explained. The distribution of the vectors showed that the main source of variation is Br and secondary Ca, Na, Cl and Mg (Fig. 2). The position of vectors for honeys showed a great variability for the honeys from British Columbia, Ontario, Quebec and the Atlantic Provinces (Fig. 3). Honeys from Alberta, Saskatchewan and Manitoba are well clustered and consequently have a homogenous chemical composition. They are characterized by low mineral concentration for most elements. Cluster analysis confirmed the results of the ordination and showed the existence of two homogenous groups of honeys (Fig. 4, A and B). Table III gives the logarithmic mean and the highest and lowest values for the concentrations of each element in each group. Discriminant analysis allowed separation of honeys according to their origin. The first axis separates very well the Atlantic Provinces and Quebec from the Central Provinces (Alberta, Saskatchewan and Manitoba). The centroid of British Columbia is close to the Ontario one (Fig. 5).

Honeys from the continental dry regions of the Central Provinces and of the interior British Columbia stand out from the other honeys (Fig. 1, group A) and are characterized by their low mineral levels (Table III). These differences appear to be independent from the floral origin of the honeys since pollen identification by palynology showed no related characteristics (Fig. 1). They are not affected by the presence of honeydew since honeydew elements were present in the same proportion in both groups of honey. The causes which lead to the discrepancies in mineral concentration are most likely very complex but seem to be related to maritime influence coupled with the extent of precipitation rather than being dependent upon soil composition. Some trace elements can be considered as local geographic indicators.

canadian honeys — mineral content — geographical origin

Zusammenfassung — Mineralstoffgehalt und geographischer Ursprung von Honigen aus Kanada. Insgesamt 40 Honige aus allen Provinzen Kanadas aus den Jahren 1982 und 1983 wurden mit der Technik der Neutronen-Aktivierung (modifizierte Methode von Galinier und Zikovsky, 1981) analysiert, um festzustellen, ob eine Korrelation zwischen dem Mineralstoffgehalt und dem geographischen Ursprung existiert.

Für jeden Honig wurde der Gehalt an 20 Mineralen bestimmt; unter ihnen : Al, Br, Ca, Cl, Co, K, Mg, Mn und Na, die in allen Proben gefunden wurden.

Die Honige der Küsten wiesen die höchste Mineralstoffkonzentration auf, die kontinentalen, trockenen Regionen (die Hochländer im Landesinneren von British Columbia und die Prärie) die geringste. Der Einfluß des Meeres erscheint für die beobachteten Konzentrationen dominierend.

Die Analyse des Mineralstoffgehalts ergab eine gute Diskriminierungsmöglichkeit zwischen den Honigen der Prärie, den Honigen von Quebec und den Honigen der Atlantikküste.

Honige aus Kanada — Mineralstoffgehalt — geographischer Ursprung

Introduction

Les critères qui permettent d'identifier l'origine géographique d'un produit sont importants pour l'économie d'un pays ainsi que pour l'industrie agro-alimentaire, origine et qualité étant souvent reliées. C'est le cas des miels pour lesquels de nombreux travaux sont consacrés à la recherche de critères d'origine.

L'analyse des minéraux des miels a fait l'objet d'études depuis le début du siècle. Mais ce n'est que récemment qu'une relation avec l'origine géographique a été tentée. C'est ainsi que Makarochkin (1972) a utilisé ce moyen dans le but de déceler des indices d'origine entre les miels de régions de l'URSS, tandis que Lasceve et Gonnet (1974) ont fait porter leur étude sur différents pays d'Europe. Morse et Lisk (1980) ont pris ces critères pour rechercher des diffé-

rences significatives entre des miels des Etats-Unis, du Mexique, du Salvador et de Chine. Kraczkowski et Kraczkowska (1982) ont recherché les différences de teneurs en manganèse, zinc, cobalt, magnésium et phosphore dans des miels unifloraux de plusieurs régions de Pologne. Aucune publication à notre connaissance ne fait état d'analyses de minéraux de miels canadiens. C'est cette lacune que nous tentons de combler par cette étude, dans le but d'y mettre en évidence des critères d'origine géographique.

Matériel et Méthodes

Echantillonnage

L'analyse des minéraux a été effectuée par activation neutronique sur 40 échantillons de miels canadiens d'origine garantie. Les miels

proviennent des récoltes des mois de juillet, août et septembre des années 1982 et 1983 et ont été choisis en fonction de leur répartition géographique dans toutes les provinces du Canada (Tableau I, Fig. 1) sans égard pour leur origine florale, celle-ci n'étant pas nécessairement connue lorsque des expertises sont effectuées. Pour apporter plus de précision dans l'interprétation des résultats, l'identification des pollens et des indicateurs de miellat des miels a été effectuée suivant les méthodes recommandées par l'Association internationale de botanique apicole (Louveaux *et al.*, 1978). Les pollens ont été préparés sans acétylolyse, ce qui permet de mieux conserver tous les sédiments extraits du miel. Les origines florales des échantillons figurent au Tableau I.

Analyse des minéraux

Les premiers travaux portant sur l'analyse par radioactivation du contenu minéral d'un miel furent rapportés par Lasceve et Gonnet (1974). La pile Pégase utilisée par ces auteurs permet une irradiation de 72 h à un flux de $5 \times 10^{13} n. cm^{-2}. s^{-1}$. Dans ces conditions, la minéralisation préalable des échantillons (15 g) s'avérait essentielle afin d'éviter toute perte de produits frais due à une production de mousse abondante dans les capsules.

La technique d'analyse par activation neutronique utilisée dans le cadre de la présente étude est une modification de la technique utilisée par Galinier et Zikovsky (1981). Elle offre l'avantage de permettre le dosage des minéraux sans minéralisation et/ou séparation chimique préalable, ce qui élimine les possibilités de contamination ou de pertes en éléments traces tout en permettant un gain de temps appréciable. Elle consiste à irradier les échantillons frais pendant quelques heures avec un flux de neutrons thermiques de $10^{12} n. cm^{-2}. s^{-1}$. Sous ces conditions, le miel légèrement chauffé (50 °C) ne produit que peu de mousse et la pression produite, peu élevée, permet d'éviter la rupture de la capsule et la perte de l'échantillon (Saint-Pierre, communication personnelle).

Un volume d'environ 1 cm³ d'échantillon est encapsulé dans un contenant de polyéthylène scellé de 1,3 ml avant d'être introduit dans les sites d'irradiation du réacteur Slowpoke. Une dizaine d'échantillons peuvent ainsi être irradiés simultanément. Pour éliminer l'effet possible des impuretés, le miel irradié est transféré dans une seconde capsule propre et est pesé (environ 1 g pesé exactement). Les éléments rendus radioactifs dans le réacteur se désactivent en émettant des rayons gamma qui sont comptés à l'aide d'un détecteur au Ge (Li) et

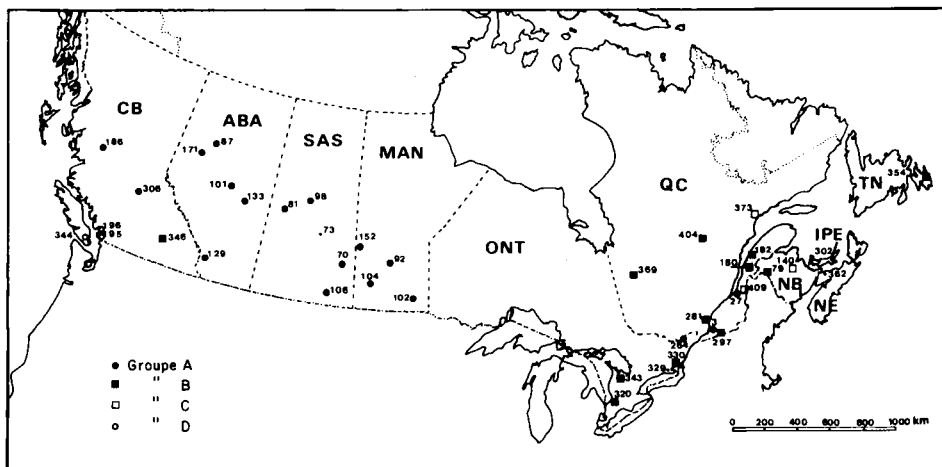


Fig. 1. Répartition géographique des échantillons soumis à l'analyse des minéraux : CB, Colombie britannique; ABA, Alberta; SAS, Saskatchewan; MAN, Manitoba; ONT, Ontario; QC, Québec; les provinces atlantiques : NB, Nouveau-Brunswick, IPÉ, île du Prince Édouard; NE, Nouvelle-Ecosse, TN, Terre-Neuve. Les carrés et cercles pleins ou vides réfèrent aux groupements identifiés dans la Figure 4.

Tableau I. Origine des miels soumis à l'analyse des minéraux (NB, Nouveau-Brunswick; IPÉ, Ile du Prince Edouard; TN, Terre Neuve; NÉ, Nouvelle-Ecosse).

<i>Province</i>	<i>Région</i>	<i>Numéro</i>	<i>Origine florale (Teneur pollinique > 15%)</i>
Colombie britannique	Telkwa	186	Trèfle blanc
	Richmond	195	Arbres fruitiers, framboisier
	Vancouver	196	Trèfle blanc, arbres fruitiers
	Quesnel	306	Trèfle blanc
	Duncan	344	Type verge d'or, liguliflores
	Kelowna	346	Centaurée
Alberta	Peace River	87	Canola
	White Court	101	Trèfle blanc
	High River	129	Canola
	Camrose	133	Canola, trèfle blanc
	Wahan	171	Canola
Saskatchewan	Esterazy	70	Mélicot, canola
	Tway	73	Canola
	Meota	81	Canola
	Christopher Lake	98	Canola
	Midale	106	Mélicot
Manitoba	Gladstone	92	Canola, mélicot
	Steinbach	102	Canola, mélicot, lotier
	Brandon	104	Canola
	Benito	152	Mélicot
Ontario	Navan	264	Trèfle blanc
	Alviston	320	Lotier, trèfle blanc
	Seeley's Bay	330	Trèfle blanc
	Chatsworth	343	Lotier
	Wooler	329	Type verge d'or, lotier, trèfle rouge
Québec	St-Liboire (Bagot)	3	Trèfle blanc
	St-Patrice (Lotbinière)	27	Saule
	St-Paul-de-la-Croix (Rivière du Loup)	180	Framboisier, trèfle blanc
	St-Donat (Rimouski)	182	Framboisier, trèfle blanc
	St-Maurice (Mauricie)	281	Trèfle blanc
	Dunham (Missisquoi)	297	Trèfle blanc, framboisier
	Val-d'Or (Abitibi)	369	Trèfle blanc
	Port-Cartier (Saguenay)	373	Framboisier, trèfle blanc
	Alma (Lac-St-Jean)	404	Trèfle blanc
St-Georges (Beauce)	409	Trèfle rouge, trèfle blanc	
Provinces atlantiques	Drummond (NB)	79	Trèfle blanc, framboisier
	Rogersville (NB)	140	Trèfle blanc
	Charlottetown (IPÉ)	302	Trèfle blanc
	St-John's (TN)	354	Trèfle blanc
	Port Howe (NÉ)	362	Trèfle blanc, framboisier

d'un analyseur multicanal Canberra 8180. Les spectres obtenus sont stockés sur ruban magnétique pour traitement ultérieur.

Afin d'assurer la détection quantitative d'un plus grand nombre d'éléments qui produisent des radioisotopes ayant une demi-vie plus longue, l'échantillon est ensuite soumis à une deuxième activation suivie d'un temps de décroissance d'environ une semaine pour permettre aux activités dues aux radioéléments de période courte (inférieure à une dizaine d'heures) de disparaître ou de décroître suffisamment.

La méthode a permis de quantifier 20 éléments : aluminium (Al), arsenic (As), or (Au), brome (Br), calcium (Ca), chlore (Cl), cobalt (Co), chrome (Cr), césium (Cs), cuivre (Cu), potassium (K), lanthanum (La), magnésium (Mg), manganèse (Mn), sodium (Na), rubidium (Rb), antimoine (Sb), scandium (Sc), vanadium (V), zinc (Zn).

Traitement des résultats

La matrice des données comporte 40 observations, qui sont les miels de différentes provenances, et 21 variables. Il y a une seule variable indépendante qui caractérise chaque miel en fonction de sa provenance; elle a 7 valeurs qui correspondent à une province (Québec, Ontario, Saskatchewan, Manitoba, Alberta, Colombie britannique) ou à un groupe de provinces (provinces atlantiques). Les 20 autres variables sont dépendantes et quantitatives et elles représentent les concentrations en éléments chimiques. Plusieurs de ces 20 variables comportent trop de valeurs nulles pour pouvoir être normalisées : elles ont donc été éliminées de la plupart des analyses statistiques et des analyses multidimensionnelles. Nous avons cependant pu tester l'existence de relations entre certains de ces éléments rares après les avoir recodés en une classe de valeurs nulles et une classe de valeurs non nulles. Les concentrations des autres éléments chimiques ont pu être normalisées par transformation logarithmique. Ces données transformées ont été utilisées pour tous les tests statistiques.

Nous avons utilisé le test de Kolmogorov-Smirnov pour vérifier la normalité des données et le test du χ^2 avec la correction de Yates pour l'analyse des relations entre les classes de concentration des éléments rares. Les moyennes des concentrations par lieu d'origine des miels ont été comparées par une analyse

de variance à un facteur qui a été complétée, dans le cas du rejet de l'hypothèse nulle, par un test de contraste de Student-Newman-Keuls. Les relations linéaires entre variables dépendantes ont été testées et quantifiées par le coefficient de corrélation de Pearson.

Les relations entre observations (analyse en mode Q) ont été étudiées à l'aide d'analyses multidimensionnelles effectuées sur les données centrées et réduites. Nous avons employé l'analyse en composantes principales comme méthode d'ordination et le groupement hiérarchique à liens centroïdes à partir de la distance euclidienne comme méthode de classification (Legendre et Legendre, 1984). L'interprétation des résultats de ces 2 analyses en fonction de l'origine des miels a été faite par une analyse de variance pour l'analyse en composantes principales et par un test du χ^2 pour la classification. En complément des 2 analyses précédentes, nous avons séparé les miels d'après leur origine par une analyse discriminante par étapes.

Le seuil de signification de 0,05 a été choisi pour tous les tests statistiques. Dans le texte et le tableau, nous avons représenté les principaux intervalles de probabilités significatives par un ($0,05 \geq P > 0,01$), deux ($0,01 \geq P > 0,001$) ou trois ($0,001 \geq P$) astérisques.

Résultats

Huit des 20 éléments ont de 57,5% (V) à 97,5% (La) de valeurs nulles alors que la valeur maximale de ce pourcentage n'est que de 7,3% pour les 12 autres éléments (Tableau II). Les moyennes et les intervalles de confiance au seuil de 95% n'ont été calculés que pour ces derniers éléments les plus fréquents et à partir des logarithmes des concentrations. On note que 5 éléments sont très abondants (Ca, Cl, K, Mg et Na), 6 éléments sont peu abondants (Al, Br, Cu, Mn, Rb et Zn) et 9 éléments sont à l'état de traces (As, Au, Cr, Co, Cs, La, Sb, Sc et V).

Une série d'analyses de variance à un facteur sur les logarithmes des concentrations des éléments les plus fréquents

Tableau II. Statistiques descriptives des concentrations (mg) des éléments (N = nombre total d'observations; n = nombre de valeurs nulles) et résultats d'analyses de variance (F) pour la comparaison des moyennes par provinces. Les estimations et les analyses statistiques ont été faites sur les log des concentrations.

	N	n	Valeurs extrêmes	Moyennes	Intervalles de confiance (95%)	F	
Al	40	0	0,1 - 1,15	0,475	0,395 - 0,571	0,463	
As	40	38	0 - 0,14				
Au	40	38	0 - 7,10 ⁻⁵				
Br	40	0	0,046 - 3,1	0,251	0,179 - 0,350	4,36	**
Ca	40	0	20 - 115	40,5	34,8 - 46,9	2,22	
Cl	40	0	26 - 542	93,8	72,4 - 120,2	10,71	***
Co	40	0	0,010 - 0,047	0,0230	0,0197 - 0,0267	1,55	
Cr	40	32	0 - 0,13				
Cs	40	32	0 - 0,027				
Cu	40	24	0 - 0,70				
K	40	0	91 - 1458	297,9	233,3 - 380,2	8,31	***
La	40	39	0 - 0,026				
Mg	40	0	7 - 49	14,6	12,3 - 17,3	5,50	***
Mn	40	0	0,08 - 3,70	0,484	0,347 - 0,676	4,81	***
Na	40	0	3,3 - 16,8	12,76	10,47 - 15,60	5,50	***
Rb	40	3	0 - 3,10	0,582	0,431 - 0,787	4,74	**
Sb	40	39	0 - 0,007				
Sc	40	0	9.10 ⁻⁴ - 45.10 ⁻⁴	21,5.10 ⁻⁴	18,7.10 ⁻⁴ - 24,7.10 ⁻⁴	3,18	*
V	40	23	0 - 0,015				
Zn	40	1	0 - 13,2	1,02	0,79 - 1,32	1,32	

montre qu'il y a des différences significatives pour 8 d'entre eux et que les probabilités d'erreur du premier ordre sont très faibles pour 5 d'entre eux (Tableau II). Pour 3 éléments (Mn, Na, Rb), les tests de contraste permettent de séparer les miels en 2 groupes selon leur provenance : le premier groupe formé des miels des provinces atlantiques, du Québec et de la Colombie britannique a la moyenne la plus élevée et il est séparé du groupe des miels des autres provinces. Pour le K, le même test permet encore de distinguer un groupe à concentration élevée, formé de ces 3 provinces (provinces atlantiques, du Québec et de la Colombie britannique) mais aussi de l'Ontario. Trois groupes apparaissent pour les concentrations en Cl : les provinces

atlantiques (moyenne la plus forte), l'ensemble des miels du Québec, de l'Ontario et de la Colombie britannique et un groupe formé des 3 provinces centrales (Alberta, Saskatchewan, Manitoba) (moyenne faible). Le test de contraste indique enfin que les valeurs moyennes de Mg sont significativement plus élevées dans les provinces atlantiques et que les valeurs moyennes de Sc sont plus élevées en Colombie britannique.

L'analyse en composantes principales permet d'expliquer 92% de la variance totale à partir des 2 premières composantes qui sont les seules interprétables d'après le modèle du bâton brisé (Frontier, 1976). La distribution des vecteurs dans le plan principal montre que la principale source de variation est le Br et, à une

moindre échelle, le Ca, le Na, le Cl et le Mg (Fig. 2). La variabilité spatiale de ces éléments est peu liée à celle du Mn et du Rb qui contribuent fortement à l'axe 2. Cette analyse ne permet pas de distinguer très nettement des groupes d'éléments chimiques mais elle rend assez bien compte des fortes corrélations entre le Ca et le Na ($r = 0,92^{***}$), entre le Cl et le Mg ($r = 0,87^{***}$) et entre le Mn et le Rb ($r = 0,86^{***}$). Les longueurs des vecteurs du Zn, de l'Al et du Sc sont trop faibles pour qu'on puisse interpréter leur position.

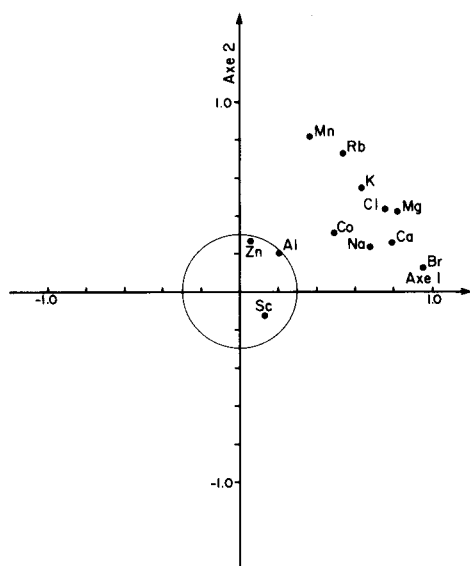


Fig. 2. Extrémité des vecteurs des éléments chimiques dans le plan principal d'une analyse en composantes principales (ACP) et cercle des contributions équilibrées.

La position des vecteurs des miels montre qu'il y a une forte variabilité pour les miels de la Colombie britannique, de l'Ontario, du Québec et des provinces atlantiques (Fig. 3). On remarque cependant que les vecteurs des miels des provinces atlantiques sont généralement proches de l'axe 1 et qu'ils ont donc de

fortes concentrations de Br alors que les vecteurs des miels du Québec sont généralement proches de l'axe 2 et sont donc riches en Mn et Rb. Les miels de l'Alberta, du Saskatchewan et du Manitoba restent bien groupés dans le plan principal : ils ont donc une composition chimique plus homogène, caractérisée par de faibles concentrations pour la plupart des éléments. Deux analyses de variance sur le logarithme des variables dépendantes réduites par cette ordination indiquent qu'il y a des différences significatives suivant les provinces, sur l'axe 1 ($F_{(6,33)} = 4,2^{**}$) et sur l'axe 2 ($F_{(6,33)} = 3,4^*$). Des tests de contraste permettent de séparer sur l'axe 1 les miels des provinces atlantiques de tous les autres miels et sur l'axe 2 les miels du Québec.

La classification confirme les résultats de l'ordination et met en évidence l'existence de 2 principaux groupes homogènes de miels (Fig. 4). Le premier groupe (groupe A) est constitué surtout de miels des provinces de l'Ouest, à l'exception de ceux de la région côtière de la Colombie britannique. Il contient aussi 3 miels de la vallée du Saint-Laurent (nos 3, 27 et 264). Ce groupe de miels est le groupe homogène que nous avons déjà identifié dans l'analyse en composantes principales et qui est surtout constitué de miels des Prairies. Le second groupe (groupe B) est surtout formé de miels des provinces de l'Est. Les autres miels forment un ensemble très hétérogène qui est surtout formé de miels provenant de régions côtières. On y retrouve un groupe de 3 miels provenant des côtes de la Colombie britannique (groupe D), 3 miels provenant des provinces atlantiques (n° 140) et de l'est du Québec (nos 373 et 409) (groupe D) et des miels impossibles à regrouper provenant des provinces atlantiques (nos 302 et 362), de l'Ontario (n° 329) et des Prairies (n° 73).

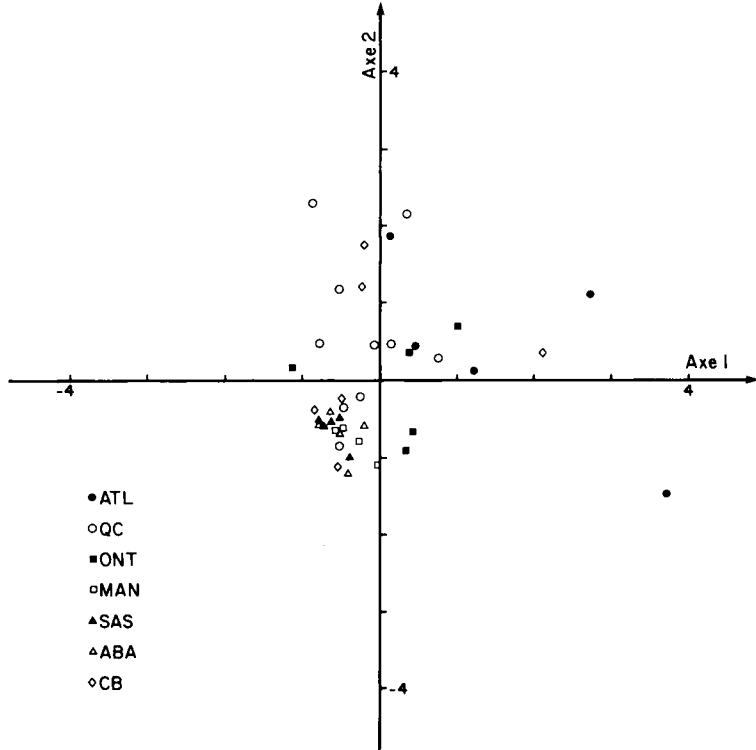


Fig. 3. Position des miels dans le plan principal d'une ACP.

L'analyse discriminante permet de très bien séparer les miels suivant leur provenance puisqu'à partir de celle-ci nous pouvons classer correctement 36 des 40 miels. Les 2 premiers axes expliquent 82,5% de la variabilité totale. Le premier axe sépare très bien les provinces atlantiques et le Québec des 3 provinces centrales (Alberta, Saskatchewan, Manitoba) alors que les centroïdes de la Colombie britannique et de l'Ontario sont proches (Fig. 5).

Une série de tests du χ^2 entre les 2 classes de concentration des éléments rares permet seulement de trouver des relations significatives ($0,05 < P < 0,01$) et positives entre le Cu, le Cs et le V qui sont aussi les éléments rares les plus fréquents.

Discussion

Les valeurs de K, Cl, Ca, Mg, Na, Zn, Al, Cu, Cr et Co observées dans les miels du Canada se situent parmi les plus basses relevées dans les miels de divers pays (White, 1975, 1982; Schuette et Huenink, 1937; Schuette et Triller, 1938; Ebrahimzadeh et Haghchenasse, 1979; Morse et Lisk, 1980). Celles de Al, Co et Cr sont nettement inférieures à celles détectées par Morse et Lisk (1980). Toutefois plusieurs valeurs de Br, Co, Cr, Sc et Au de notre échantillonnage dépassent celles des miels européens étudiés par Lasceve et Gonnet (1974).

L'analyse de variance (Tableau II) et les analyses multidimensionnelles (Figs. 3

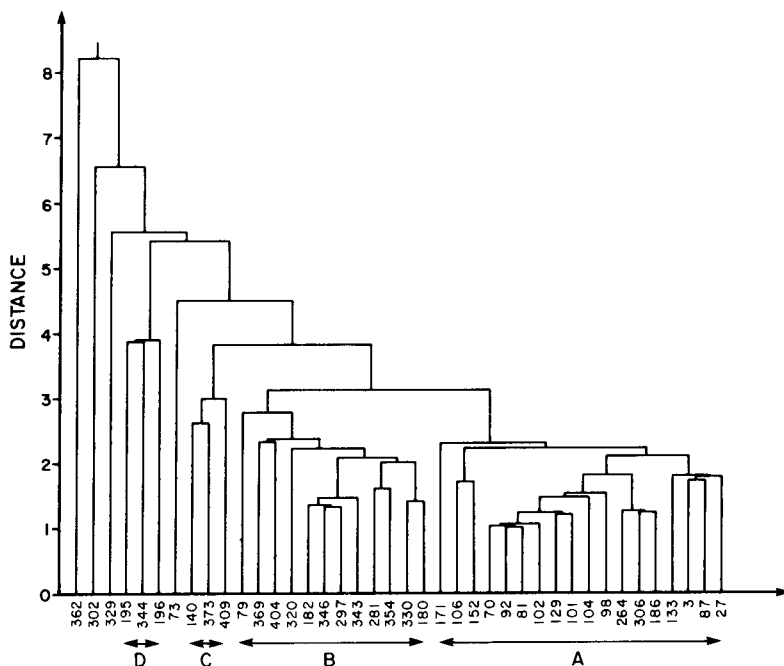


Fig. 4. Dendrogramme du groupement hiérarchique à liens centroïdes des miels.

et 4) ont permis de mettre en évidence un groupe homogène de miels (groupe A) originaires des provinces centrales et des plateaux intérieurs de la Colombie britannique. Ces miels sont caractérisés par leur faible concentration en minéraux et sont les moins minéralisés du Canada (Tableau III). A ce point de vue, ils se distinguent très bien des autres miels du pays.

Cette faible minéralisation ne peut être reliée à l'origine florale même si une bonne partie des échantillons de cette région sont des miels de colza (canola) réputés pour leur faible teneur en minéraux (Pourtallier *et al.*, 1970; Barrault *et al.*, 1974) car l'échantillonnage n'est en aucune façon uniforme au point de vue de la dominance florale (3 miels de trèfle, 3 de mélilot et 7 de canola dans le groupe A; 7 miels de trèfle, 2 de lotier, 2 de fram-

boisier et 1 de centaurée dans le groupe B), des miels de trèfle sont présents dans tous les groupes et tous les miels du groupe A ont une teneur minérale réduite.

Ces différences de concentration ne sont pas plus en relation avec la teneur en miellat qui est faible à très faible dans l'ensemble de l'échantillonnage. Or, le même pourcentage de ces 2 catégories de miellat se retrouve dans les 2 principaux groupes de miels (A et B) identifiés par leur différence de concentrations minérales. Aucune relation ne peut donc être établie.

Suivant Lasceve et Gonnet (1974), les éléments à fort taux de variation renseignent sur le sol et la provenance du miel. Les sols des régions délimitées par notre analyse diffèrent en effet entre eux : dans les provinces des Prairies, du chernozem recouvre une grande partie du territoire

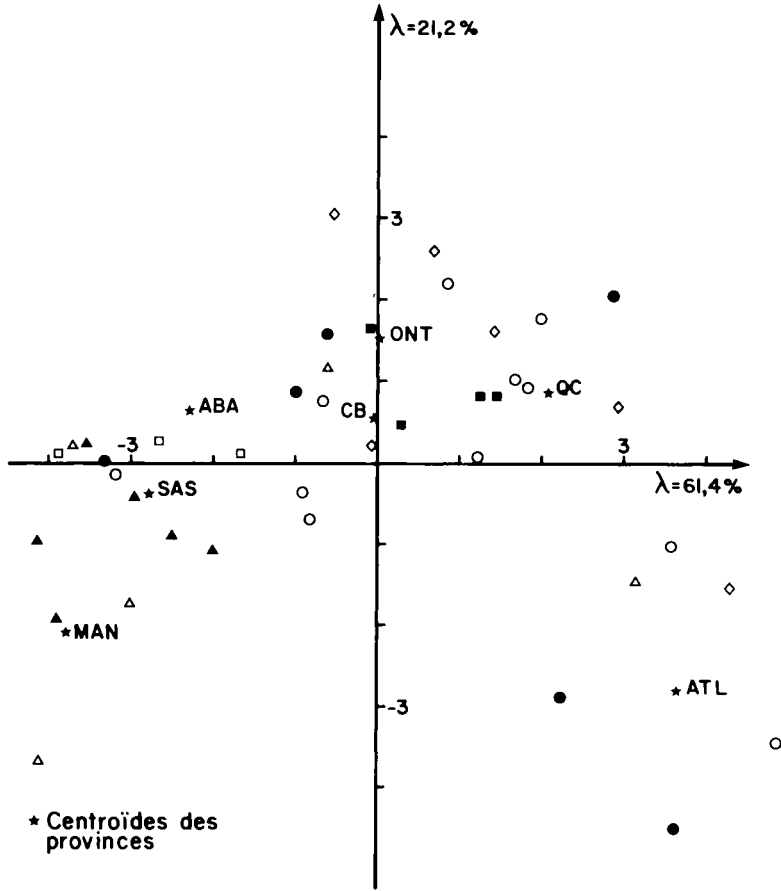


Fig. 5. Analyse discriminante des miels.

agricole, alors que dans les autres provinces le sol est en grande partie podzologique (Commission canadienne de pédologie, 1978; ministère de l'Énergie, des Mines, des Ressources et de l'Information du Canada, 1974). Les premiers sont des sols à bonne rétention des minéraux alors que les seconds sont des sols plutôt acides facilement lessivés (Duchaufour, 1977). Cette constatation paraît peu compatible avec les différences de concentration minérales observées. En outre la diversité des sols retrouvés dans ces 2 territoires augmente encore la difficulté de relation.

Un parallèle plus frappant peut être établi entre les faibles teneurs minérales des miels de l'ouest du Canada et le climat sec et continental de ces régions où les moyennes locales des précipitations annuelles sont inférieures à 600 mm (Simpson-Lewis *et al.*, 1980). Tous les autres miels, dont les concentrations en minéraux sont plus élevées, proviennent de climats plus humides de l'est du Canada et des régions côtières pacifiques où les moyennes des précipitations dépassent 800 mm par an (Simpson-Lewis *et al.*, 1980).

Tableau III. Concentrations (mg) des éléments dans chaque groupe identifié par le test de similitude (Fig. 4) (N, nombre d'échantillons; n, nombre de valeurs nulles; Ve, valeurs extrêmes; M, moyennes logarithmiques).

		<i>Groupe A</i>	<i>Groupe B</i>	<i>Groupe C</i>	<i>Groupe D</i>
	<i>N</i>	<i>18</i>	<i>12</i>	<i>3</i>	<i>3</i>
Al	n	0	0	0	0
	Ve	0,1 - 1,06	0,24 - 1,05	0,21 - 0,67	1,15 - 1,9
	M	0,389	0,482	0,429	1,61
Br	n	0	0	0	0
	Ve	0,046 - 0,3	0,169 - 0,91	0,078 - 0,56	0,2 - 2,1
	M	0,111	0,415	0,276	0,649
Ca	n	0	0	0	0
	Ve	20 - 48	34 - 64	32 - 77	30 - 92
	M	29,31	48,04	45,01	62,86
Cl	n	0	0	0	0
	Ve	26 - 98	111 - 280	78 - 280	88 - 327
	M	45,39	155,06	153,00	202,60
Co	n	0	0	0	0
	Ve	0,01 - 0,03	0,01 - 0,044	0,017 - 0,047	0,022 - 0,036
	M	0,0194	0,0224	0,0309	0,0274
K	n	0	0	0	0
	Ve	91 - 258	246 - 772	358 - 782	960 - 1458
	M	151,11	438,31	530,73	1232,00
Mg	n	0	0	0	0
	Ve	7 - 15	11 - 32	18 - 29	21 - 43
	M	9,54	16,56	23,23	30,69
Mn	n	0	0	0	0
	Ve	0,08 - 0,83	0,15 - 2,1	1,85 - 3,2	1,44 - 3,4
	M	0,218	0,630	2,46	1,97
Na	n	0	0	0	0
	Ve	3,3 - 31	9,5 - 32	11,7 - 14,9	12,7 - 47
	M	9,09	15,80	13,56	22,85
Rb	n	3	0	0	0
	Ve	0 - 0,76	0,22 - 1,5	1,1 - 3	1,6 - 3,1
	M	0,245	0,677	1,97	2,11
Sc	n	0	0	0	0
	Ve	0,0012 - 0,004	0,0014 - 0,0036	0,0009 - 0,0015	0,0035 - 0,0045
	M	0,00199	0,00272	0,00121	0,00395
Zn	n	1	0	0	0
	Ve	0 - 1,9	0,6 - 3,9	0,8 - 4	0,3 - 0,9
	M	0,707	1,18	2,17	0,513

Dans les régions exposées à l'influence marine, l'influence des aérosols marins riches en anions et en cations (Bressan *et al.*, 1973) n'est sans doute pas à négliger. Il est connu que les aérosols marins apportent dans l'environnement une quantité de minéraux considérable (Labeyrie, 1978). Il n'est pas étonnant dès lors que le Br soit la principale source de variation dans la teneur minérale des miels, qu'il y ait une forte corrélation entre plusieurs éléments minéraux qui pourraient être d'origine marine (Fig. 2) en particulier entre le Na et le Ca et que certains éléments minéraux soient plus concentrés dans les miels des régions côtières (Tableau III). Le K est plus concentré dans les miels des régions côtières de la Colombie britannique mais aussi dans tout l'est du Canada jusques et y compris l'Ontario. Il est à noter que dans l'est du Canada, le relief peu accusé et la côte fortement découpée exposent une grande partie du territoire à l'influence marine et aussi à celle des Grands Lacs. La plus grande variabilité observée dans les miels de cette région (Figs. 1, 3 et 5) et principalement du Québec pourrait être reliée à la complexité climatique de ce territoire.

L'identification de l'origine de la différence de concentration des minéraux dans les miels est complexe mais l'influence marine semble prédominante sur la teneur de plusieurs éléments étudiés. Chez les plantes mellifères, il est malaisé de démarquer pour chaque élément, si l'effet provient de l'apport d'humidité qui augmenterait la disponibilité des éléments minéraux dans le sol ou de l'enrichissement du milieu en éléments minéraux. Mais une maturation prolongée du miel nécessitée par l'humidité du climat pourrait également être invoquée. Elle pourrait avoir pour effet de concentrer les éléments minéraux bien qu'aucune publication ne permette à notre connaissance de confirmer cette hypothèse.

Les différences de concentrations minérales observées entre les miels des régions sèches et des régions plus humides du Canada sont plus importantes que celles relevées entre les échantillons de 1982 et 1983 dans chacune de ces régions. Celles-ci ne se sont pas révélées significativement différentes, bien que les conditions climatiques de l'une et de l'autre période aient été très différentes par endroits.

L'analyse discriminante (Fig. 5) a permis de montrer que les miels des différentes provinces montrent une différence de leur contenu minéral suffisante pour permettre de les distinguer entre eux puisque le pourcentage des miels bien classés est de 90%. Les plus grandes différences touchent les miels des provinces centrales par rapport aux miels du Québec et des provinces atlantiques. La comparaison des Figures 2 et 3 montre que tous les principaux éléments contribuent à cette séparation.

Notre échantillonnage montre peu d'indices d'une influence de l'activité humaine sur les concentrations des éléments relevés, comme Tong *et al.* (1975) l'ont déjà observé pour des miels de l'Etat de New York. Ainsi, la présence de mines de potasse en Saskatchewan ne paraît pas influencer la composition minérale des miels de cette province. Les concentrations de Zn de 7,0 et 13,2 ppm (6 et 11 fois plus élevées que la moyenne des teneurs) relevées respectivement dans un miel de Saskatchewan (n° 73) et de l'Ontario (n° 329) ont une cause difficile à préciser, aucune industrie ne paraissant située à proximité des lieux de production (ministère de l'Energie, des Mines, des Ressources et de l'Information du Canada, 1974). S'il ne s'agit pas d'une contamination de source éloignée, ces concentrations pourraient résulter de la mise en solution de Zn occasionnée par l'acidité du miel lors du conditionnement. Dans un

miel de Nouvelle-Ecosse (n° 362), une teneur de Co de 0,15 ppm est environ 6 fois plus élevée que la moyenne des autres valeurs relevées. Aucune relation n'a pu être établie avec une source locale précise. En Colombie britannique, une teneur en As de 0,014 ppm relevée dans un miel du sud de la province (n° 346) pourrait être reliée à la composition du sol (Purves, 1977). Aucune trace décelable de cet élément n'a été relevée dans les autres miels sauf dans un cas en Saskatchewan avec une concentration de 0,0009 ppm (n° 70). Une confirmation de cet état de fait constituerait dès lors un critère d'origine géographique valable. Ce pourrait également être le cas pour les miels où des teneurs décelables de La (n° 81), Sb (n° 196) et Au (nos 264 et 369) ont été relevées.

Par contre, dans des miels de la région côtière de la Colombie britannique, des concentrations de Cu et de V dépassant largement les valeurs des autres échantillons paraissent avoir une relation avec une source locale. Des teneurs en Cu de 0,7 (n° 196) et 1,4 ppm (n° 195) (2,5 et 5 fois la moyenne des autres valeurs observées) sont relevées dans 2 miels dont les sites d'échantillonnage voisinent avec des mines et des industries d'extraction du Cu (ministère de l'Énergie, des Mines, des Ressources et de l'Information du Canada, 1974). Une teneur de 0,015 ppm en V a été relevée dans un miel de la région de Vancouver (n° 196), valeur triple de la moyenne des valeurs relevées. Or, selon Zoller *et al.* (1973), le V est un indicateur de régions urbaines. La région côtière de la Colombie britannique est la seule où une relation a pu être établie entre une richesse minérale particulière et des sources locales. Qu'il s'agisse du Cu, du V ou d'autres éléments minéraux, il semblerait que ce soit la situation géographique qui favorise ces augmentations de teneurs. La situation de confinement

contre les chaînes côtières, qui forment une barrière aux vents dominants, empêche l'évacuation des poussières tout comme de l'humidité atmosphérique.

Conclusion

Cette analyse a permis d'établir un rapport entre la composition minérale et l'origine géographique des miels du Canada qui nous amène à distinguer les miels de l'est du pays et ceux des régions côtières atlantiques et pacifiques de ceux des Prairies et des plateaux intérieurs de la Colombie britannique. Elle permet aussi de situer les gammes de concentration de 20 éléments minéraux de miels canadiens par rapport à des études antérieures sur des miels étrangers. Quelques éléments traces peuvent être considérés comme indicateurs géographiques locaux.

Les raisons qui amènent les écarts de concentrations minérales observées sont probablement complexes mais paraissent reliées à l'influence marine combinée à celle du régime des précipitations de ces régions plutôt qu'au sol. L'origine florale des miels ne paraît pas, dans le cas présent, un facteur déterminant des différences observées. Sauf pour 2 miels de régions côtières de Colombie britannique à teneur en Cu plus élevée que la moyenne canadienne, aucune influence minière directe n'a été relevée dans notre échantillonnage.

Remerciements

Les analyses ont été effectuées à l'Institut de Génie nucléaire de l'École polytechnique de l'université de Montréal. À cet égard, nous

tenons à remercier M. J. Saint-Pierre pour la qualité de l'assistance technique qu'il nous a prodiguée. Nous remercions également M^{me} Johanne Parent qui a effectué les analyses polliniques des miels. Cette recherche a pu être réalisée grâce à une subvention du Conseil de recherches et services agricoles du Québec.

Références

- Bressan D.J., Carr R.A. & Wilkins P.E. (1973) Geochemical aspects of inorganic aerosols near the ocean-atmosphere interface. *In* : *Trace Elements in the Environment*. Series 123 (Kothny E.L., ed.) American Chemical Society, Washington DC, p. 17
- Commission Canadienne de Pédologie (1978) *Le Système Canadien de Classification des Sols*. Publication 1646. Direction de la recherche, ministère de l'Agriculture, Canada
- Duchaufour P. (1977) *Pédologie. 1. Pédogénèse et Classification*. Masson, Paris
- Ebrahimzadeh H. & Haghchenasse F. (1979) Composition chimique de certains miels de l'Iran. 1. Eléments minéraux. *Apidologie* 10, 157-165
- Frontier S. (1976) Utilisation des diagrammes rangs-fréquences dans l'analyse des écosystèmes. *J. Rech. Oceanogr.* 1, 35-48
- Galinié J.L. & Zikovskiy L. (1981) Mesure de l'uranium et du thorium dans les eaux potables et les eaux minérales embouteillées : une application de l'analyse par activation neutronique à l'aide du réacteur nucléaire Slowpoke II. *Eau Québec*. 14, 309-313
- Barrault, Bonimond, Borneck, Bury X., Delclos, Gianardi, Gonnet M., Jallet, Lamarque R., Lavie, Leclercq, Lefèvre, L'héritier J., L'Hôte, Louveaux J., Michaud, Pourtalier J., Régnier, Rousseau, Trubert E., Vedrenne Y. & Waldon (1974) *Rapport du groupe de travail chargé d'étudier le problème des appellations en matière de miel*. Association loi de 1901 n° 1148. Institut technique de l'Apiculture, France
- Kraczkowski H. & Kraczkowska J. (1982) The presence of manganese, zinc, cobalt, magnesium and phosphorus in buckwheat and rape honeys from the regions of mid eastern Poland. *Biul. Lubel. Tow. Nauk. Biol.* 24, 3-8
- Labeyrie J. (1978) Les aérosols. *La Recherche* 87, 209-218
- Lasceve G. & Gonnet M. (1974) Analyse par radioactivation du contenu minéral d'un miel. Possibilité de préciser son origine géographique. *Apidologie* 5, 201-203
- Legendre L. & Legendre P. (1984) *Ecologie Numérique. 1. Le Traitement Multiple des Données Ecologiques*. Masson et Presses de l'Université du Québec
- Legendre L. & Legendre P. (1984) *Ecologie Numérique. 2. La Structure des Données Ecologiques*. Masson et Presses de l'Université du Québec
- Makarochkin B.A. (1972) On spectral analysis of mineral content of honey. *Apiacta* 7, 104
- Ministère de l'Energie, des Mines, des Ressources et de l'Information du Canada (1974) *L'Atlas national du Canada*. McMillan
- Morse R.A. & Lisk D.J. (1980) Elemental analysis of honeys from several nations. *Am. Bee J.* 120, 522-523
- Pourtallier J. & Talierco Y. (1970) Les caractéristiques physico-chimiques des miels en fonction de leur origine florale. Application de normes pour les grandes variétés de miels. *Bull. Apicole* 13, 58-87
- Purves D. (1977) *Trace Element Contamination of the Environment. Fundamentals Aspects of Pollution Control and Environmental Science*. Elsevier
- Schuette H.A. & Huenink D.J. (1937) Mineral constituent of honey. II. Phosphorus, calcium, magnesium. *Food Res. (J. Food Sci.)* 2, 2, 529-538
- Schuette H.A. & Triller R.E. (1938) Mineral constituent of honey. III. sulfur and chloride. *Food Res. (J. Food Sci.)* 3, 393-547
- Simpson-Lewis W., Moore J.F., Pollock N.J., Taylor M.C. & Swan H. (1980) *Les Terres de Choix du Canada*. Dossier cartographique n° 4. Section générale des terres. Environnement Canada
- Tong S.S.C., Morse R.A., Bache C.A. & Lisk D.J. (1975) Elemental analysis of honey as an indicator of pollution. Forty-seven elements in honeys produced near highway, industrial and mining areas. *Arch. Environ. Health* 30, 329-332

White J.W., Jr. (1975) Composition of honey, Chap. 5. In : *Honey* (E. Crane, ed.), Heineman, London, p. 157

White J.W., Jr. (1982) Honey. In : *The Hive and the Honey Bee*. Dadant and Sons, Hamilton, Illinois, p. 491

Zoller W.H., Gordon G.E., Gladney E.S. & Jones A.G. (1973) The sources of distribution of vanadium in the atmosphere. In : *Trace Elements in the Environment*. Series 123 (Kothny E.L., ed.), American Chemical Society, Washington DC, p. 31