



Siège social
3600, boul Casavant Ouest
Saint-Hyacinthe, Qc, J2S 8E3
Tel : (450) 773-1105
Fax : (450) 773-8461

Bureau de Québec
1140, rue Taillon
Québec, Qc, G1N 3T9
Tel : (418) 643-8903
Fax : (418) 643-8350

Projet de recherche: Rapport final

Intégrité des produits d'érable : identification des principaux contaminants potentiels, de leur teneur et des facteurs influençant cette teneur

Première partie :

**Le plomb, le cadmium, le cuivre, le fer et le zinc :
apport naturel et technologique dans la sève et le sirop**

collaborateurs

Par: Johanne Dumont , chimiste
Gaston Allard
Gilles Paillard
Guy Boudreault
Élaine Colpron



Résumé

L'industrie acéricole, afin de mieux définir ses critères de qualité, a voulu se doter d'un portrait scientifiquement valable des contaminants potentiels des produits acéricoles, de leurs origines (naturel ou technologique) et de leurs niveaux de contamination. À cause de sa toxicité, le plomb est un des premiers contaminants potentiels visés. Il en est de même pour le cadmium. Le cuivre, le fer et le zinc sont les autres éléments visés parce qu'ils sont des constituants des équipements acéricoles. Afin de pouvoir préciser la problématique d'une éventuelle contamination au plomb des produits acéricoles, un plan d'échantillonnage qui tient compte de l'effet du début de saison et de la taille de l'érablière a été établi.

La probabilité de retrouver théoriquement des teneurs en plomb supérieures à 0,250 ppm dans le sirop par le seul apport de la sève à l'entaille, est faible (6 échantillons sur 234 ou 4 érablières sur 90) mais n'est pas nulle. Cependant, pour la majorité des échantillons, que les teneurs soient faibles ou plus ou moins élevées, le plomb présent dans le sirop d'érable est principalement d'origine technologique provenant vraisemblablement de soudures à l'étain et plomb. L'occurrence de teneur en plomb supérieure à 0,250 ppm dans le sirop est plus élevée parmi les érablières de plus petites tailles, là où on peut retrouver l'équipement moins récent soudé à l'étain et plomb et où les conditions de production sont plus sensibles à la contamination (rapport surface/volume des évaporateurs et fluctuations de coulée). Ces occurrences se retrouvent 21 fois sur 30 parmi les premières coulées. La tendance de la teneur en plomb à être moins élevées dans les sirops filtrés que dans le sirop avant la filtration, souligne l'importance d'une filtration efficace, qui permet de retenir la partie insoluble des composés de plomb.

La teneur en cadmium de la sève à l'entaille est en général très faible, avec une valeur médiane de 0,0009 ppm. L'évaporation et la filtration éliminent une bonne partie de cet élément. Le cuivre est présent dans la sève à l'entaille. La valeur médiane des teneurs est de 0,02 ppm mais atteint un maximum de 0,32 ppm. La teneur en fer de la sève à l'entaille est généralement très faible, la médiane étant à la limite de quantification, soit inférieure à 0,02 ppm. Localement, il peut cependant y avoir des teneurs atteignant plus de 1,00 ppm. Le procédé d'élaboration du sirop (évaporation et filtration) amène dans la plus part des cas, l'élimination du cuivre et du fer à des degrés divers. Malgré cette tendance à l'élimination, l'utilisation d'équipement où de grandes surfaces de cuivre entrent en contact avec la sève, de même que l'état des surfaces de fer oxydable peuvent être la cause d'un enrichissement du sirop en ces éléments et sont à surveiller dans l'optique visant l'élimination de toutes sortes de contamination des produits acéricoles. La teneur en zinc de la sève à l'entaille est suffisamment élevée pour considérer cet élément comme un constituant minéral de la sève plutôt que comme un élément trace. La valeur médiane se situe à 0,21 ppm et la teneur maximum atteint 4,52 ppm. L'enrichissement en zinc de la sève à l'étape de la collecte est pratiquement éliminé aux étapes d'évaporation et de filtration.



Les résultats d'analyse présentés dans ce rapport ont été obtenus dans le cadre d'un projet de recherche ayant des objectifs précis mentionnés dans ce rapport, sous la rubrique «Rappel de la problématique». Pour atteindre ces objectifs, des hypothèses de recherche ont été formulées et un plan d'échantillonnage a été conçu pour augmenter la probabilité d'occurrences de contamination afin de tester ces hypothèses.

Le plan d'échantillonnage n'est pas représentatif de l'ensemble des sirops d'érable produits en 1995 par tous les producteurs du Québec. Ce type d'échantillonnage amène une sur-représentation des petites exploitations et une sous-représentation des grandes exploitations en rapport avec leur volume de production. L'étude porte sur les premières coulées parce que c'est surtout à cette période que les contaminants sont le plus susceptibles d'être mis en évidence. Cependant, ces premières coulées ne représentent qu'une faible partie de la production totale de sirop au cours de la saison. Les résultats doivent donc être interprétés dans le cadre de ce projet seulement et non comme des résultats d'enquête, représentatifs de l'ensemble de la production québécoise de sirop d'érable.

Ce document constitue la première partie du rapport du projet de recherche dans son ensemble. Deux autres documents suivront, soit, une enquête auprès des producteurs ayant participé à cet échantillonnage permettant de relier les contaminations observées à des pratiques technologiques, et un rapport sur les analyses des contaminants organiques potentiels.



Table des matières

Problématique	5
Objectifs du projet	7
Protocole expérimental	7
Matériels et méthodes	7
Échantillonnage	7
Méthodes d'analyses	8
Résultats et discussion	9
Le plomb	10
Portrait général des résultats d'analyses de plomb	10
Évaluation de la teneur en plomb dans les échantillons de sève à l'entaille	10
Évaluation de la teneur en plomb dans les sèves prélevées au réservoir et de l'effet de la collecte ...	11
Évaluation de la teneur en plomb dans les sirops avant filtration et de l'effet de l'étape d'évaporation	14
Évaluation de la teneur en plomb dans les sirops filtrés et effet de l'étape de filtration	17
Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de plomb	18
Le cadmium	19
Interprétation des résultats d'analyses de cadmium	19
Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de cadmium	22
Le cuivre	22
Interprétation des résultats d'analyses de cuivre	22
Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de cuivre	25
Le fer	25
Interprétation des résultats d'analyses de fer	25
Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de fer	29
Le zinc	29
Interprétation des résultats d'analyses de zinc	29
Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de zinc	32
Conclusion	32
Bibliographie	33
Annexes	33
Principaux collaborateurs et remerciements	52
Entreprises et organismes qui ont contribué financièrement	53

Intégrité des produits d'érable : identification des principaux contaminants potentiels, de leur teneur et des facteurs influençant cette teneur

Première partie :

Le plomb, le cadmium, le cuivre, le fer et le zinc : apport naturel et technologique dans la sève et le sirop



Problématique

Pour assurer le développement de la commercialisation des produits d'érable, il est essentiel d'établir des critères de qualité qui répondent aux attentes de la clientèle. La qualité d'un produit alimentaire est définie comme une garantie d'intégrité, d'innocuité et de conformité à un mode de production reconnu.

Ainsi, l'industrie acéricole, afin de mieux définir ses critères de qualité, a voulu se doter d'un portrait scientifiquement valable des contaminants potentiels des produits acéricoles, de leurs origines et de leurs niveaux de contamination. Cette démarche s'inscrit dans un souci constant d'amélioration de la qualité du produit offert, même s'il s'agit de composés souvent présents qu'à l'état de trace ou à de très faibles concentrations. Le plomb est un des premiers contaminants potentiels visés. Les normes de teneur en plomb dans les aliments sont présentement en révision dans plusieurs pays, dont les États-Unis, principal importateur de produits d'érable. Les autorités gouvernementales américaines (dont l'État du Vermont) ont proposé que la teneur maximum soit fixée à 0,250 ppm, norme applicable au sirop d'érable en 1997, alors que la norme actuelle de la Food and Drug Administration pour les aliments de consommation occasionnelle est fixée à 0,500 ppm (59 FR, 1994).

La présence de plomb dans les produits d'érable n'est pas une préoccupation récente. Déjà en 1939, Bois et ses collaborateurs publiaient une étude qui permettait de guider les acériculteurs dans le choix des chalumeaux, seaux et évaporateurs dans le but de limiter la contamination du sirop par le plomb. Il ne détecte pas alors de quantité mesurable de plomb dans la sève. Il lie les teneurs en plomb détectées dans le sirop à l'usage de matériel soudé à l'étain et plomb, contamination favorisée par le temps de contact et les températures élevées. Bois souligne alors aussi qu'une partie de cette contamination est éliminée lors de la filtration (Bois et coll., 1939).

D'autre part, la Coopérative Les Producteurs de Sucre d'Érable du Québec suit la teneur en plomb dans les sirops d'érable depuis de nombreuses années, et n'en détecte que très rarement des concentrations supérieures à 0,5 ppm, limite de quantification de la méthode d'analyse utilisée (communication personnelle). De plus, ni Agriculture et Agro-alimentaire Canada, ni Santé et Bien-être Canada ne rapportent dans leurs dossiers de plaintes relatives à la qualité du sirop d'érable, de cas d'intoxication au plomb et ce depuis près de vingt ans (communication personnelle). Un cas d'intoxication grave concernant un enfant a cependant été rapporté en 1994 au Vermont. Ce cas concernait la consommation de sirop de pomme fabriqué dans un évaporateur servant habituellement à la préparation de sirop d'érable.

Depuis cet événement, différentes enquêtes ont été menées par les unités gouvernementales d'inspection des aliments du Vermont, du Québec et du Canada. On y rapporte des occurrences de teneurs supérieures à 0,500 ppm de l'ordre de 3 à 7% (communications personnelles). Les cas de contamination du sirop d'érable par le plomb sont donc des événements rares. Pour connaître et élucider ces cas rares, il faut donc bâtir un plan d'échantillonnage qui puisse répondre à des hypothèses précises, sans quoi la contamination du sirop d'érable par le plomb demeurera un événement fortuit dont on ignore les origines.

Jusqu'ici, la littérature disponible ne nous avait pas permis d'établir la teneur naturelle de plomb de la sève, soit parce que les échantillonnages ne concernaient que des sirops, que la sève n'était pas exempte de contact avec l'équipement de production, ou que les techniques analytiques utilisées n'étaient pas suffisamment sensibles (Bois et coll. 1939, Furr et Parkinson, 1979, Robinson et coll., 1989). Étant donné que la sève est concentrée environ 40 fois pour obtenir le sirop d'érable, il ne s'agirait que d'un peu plus de 0,01 ppm dans la sève, pour obtenir 0,5 ppm dans le sirop, en supposant que tout le plomb de la sève soit concentré dans le sirop d'érable au cours de l'évaporation. Il est donc essentiel dans un premier temps, de connaître le niveau naturel de plomb dans la sève et un indice de sa variation régionale.

Le plomb dans le sirop d'érable peut aussi être d'origine technologique. Au Canada, il existe une norme pour la teneur maximale en plomb pour les aliments dont la préparation nécessite un procédé de concentration susceptible de concentrer le plomb présent dans la matière première, pour les aliments dont l'acidité permettrait la dissolution de métaux lourds et aussi pour les aliments pour bébé, les enfants étant plus vulnérables à une intoxication au plomb (Santé et Bien-Être Social Canada, 1989). Par exemple, la teneur maximale de la pâte de tomate est de 1,5 ppm, celle du lait évaporé, et lait condensé pour nourrisson, de 0,15 ppm et celle des jus de fruits et boissons prêtes à servir, de 0,2 ppm.

Bien que les produits d'érable, y compris la sève aient un pH généralement voisin de la neutralité (analyses réalisées dans le cadre de ce projet et publiées ultérieurement), le sirop d'érable est produit par concentration, un procédé qui peut amener théoriquement, à une teneur inacceptable le plomb présent naturellement dans la sève. Le fait que certains producteurs utilisent encore des évaporateurs soudés à l'étain et plomb, nous amène à considérer la possibilité d'observer la présence de plomb dans le sirop liée au procédé d'évaporation. Comme l'avait souligné Bois, le temps de contact est un facteur multiplicateur de cette possibilité de contamination. Les débits de coulée plus lents devraient ainsi être un facteur augmentant la probabilité de contamination, tout comme le rapport surface/volume de réservoir d'entreposage ou d'évaporateur soudé à l'étain et plomb. De plus, au cours de la saison d'entreposage, la surface des soudures à l'étain et plomb s'oxyde sous l'action de l'air humide, et forme des hydroxydes susceptibles de se dissoudre dans la sève au cours de l'évaporation. Le plomb étant un matériau malléable il est aussi susceptible à la corrosion par érosion (Fontana et Greene, 1978).

D'autre part, le cadmium, souvent présent en association avec le plomb et le zinc, a un potentiel de toxicité plus élevé que le plomb, (Kruss et Valeriote, 1984) justifiant une investigation. D'autres métaux dont la toxicité est beaucoup moins importante et qui sont même des éléments essentiels de l'alimentation humaine, comme le cuivre, le fer et le zinc, feront aussi l'objet d'analyses parce qu'ils sont les constituants des matériaux dont sont fabriqués les équipements servant à l'élaboration du produit (réservoirs, tuyauterie, raccords, évaporateur,...).

Ainsi, les caractéristiques des équipements utilisés et les modes de productions pourraient avoir une influence sur la composition des sirops obtenus. Les contraintes de production ne sont pas les mêmes suivant la taille des exploitations. Les petites érablières sont davantage dépendantes des fluctuations de la coulée au cours de la saison, ce qui peut allonger la durée du contact de la sève avec l'équipement. De même, les rapports surface/volume sont habituellement plus importants pour les petits évaporateurs.



Objectifs du projet

Le plan d'échantillonnage tient compte de ces facteurs afin de pouvoir :

- 1- Préciser la problématique d'une éventuelle contamination au plomb des produits acéricoles ;
- 2- Identifier la ou les origines d'une telle contamination ;
- 3- Fournir au secteur acéricole les éléments permettant d'aborder la problématique liée à la présence des métaux lourds dans les produits acéricoles ;
- 3- Élaborer une stratégie permettant éventuellement l'élimination de toutes sortes de contamination des produits acéricoles.

Le présent rapport présente les résultats d'analyses des métaux (plomb, cadmium, cuivre, fer et zinc) de sève et de sirop prélevés selon notre plan d'échantillonnage. Les résultats sont examinés pour répondre aux trois premiers de ces objectifs. Une enquête auprès des producteurs ayant participé à cet échantillonnage complètera cette étude afin d'éventuellement relier les contaminations observées à des pratiques technologiques, et de compléter ainsi l'atteinte des objectifs visés.



Protocole expérimental

Matériels et méthodes

Échantillonnage

La contamination du sirop d'érable par le plomb étant un événement rare, le plan d'échantillonnage doit nous permettre de rendre plus évidents les effets des principaux facteurs hypothétiques. Il nous faut d'abord connaître l'apport naturel de la sève et sa variation en fonction de sa provenance. On veut aussi connaître l'apport de chaque étape de la production, de l'arbre jusqu'à la filtration du sirop. Les petites exploitations sont plus vulnérables aux fluctuations de coulée et le rapport surface/volume est plus important pour les petits équipements. Ces deux facteurs sont visés comme des facteurs prédisposant à la contamination. Ainsi, le plan d'échantillonnage doit non seulement tenir compte de la taille de l'érablière, mais augmenter le poids proportionnel des petites exploitations. Les premières coulées doivent être davantage examinées, car les contaminations apparaissent surtout en début de saison, alors que les surfaces de soudure à l'étain et plomb sont recouvertes d'hydroxydes susceptibles de se dissoudre dans la sève.

Ainsi, ces hypothèses nous conduisent au plan d'échantillonnage suivant :

- a) 6 provenances régionales :
les régions agricoles 01, 02, 03, 04, 05 et 10, telles que définies en 1995 ;
- b) 4 produits :
la sève d'érable "à l'entaille",
la sève d'érable "au réservoir",
le sirop d'érable non filtré ou «avant filtration»
et le sirop d'érable "filtré" ;
- c) 3 tailles d'érablières :
moins de 2000 entailles,
plus de 2000 entailles et moins de 5000 entailles
et plus de 5000 entailles ;
- d) 3 dates de récolte :
la première production de la saison,
la troisième production de la saison
et la sixième production de la saison.

Afin d'augmenter la probabilité d'occurrences de contamination, nous avons considéré 5 répétitions par région et par taille, soit, 5 érablières de chaque taille définie, choisies aléatoirement dans chacune des 6 régions.

Les échantillons ont été prélevés lors de la saison de coulée 1995 et proviennent de 90 érablières réparties dans 6 régions administratives du Québec où sont représentées à part égale les érablières de moins de 2000 entailles, les érablières de 2000 à 5000 entailles et les érablières de plus de 5000 entailles. Chaque érablière a fourni 3 prélèvements d'échantillons au cours de la saison (première, troisième et sixième production). Chaque prélèvement d'échantillons est constitué de la sève à l'entaille, de la sève au réservoir, du sirop avant filtration et du sirop filtré. Le plan prévoit 270 échantillons de chacun de ces 4 produits, soit un total potentiel de 1080 échantillons, chaque échantillon étant prélevé en triplicata.

La sève d'érable à l'entaille devant être représentative de l'apport "naturel" de l'arbre, elle a été récoltée d'une entaille strictement réservée à cette fin où elle s'écoulait directement par un chalumeau dans un contenant, tous deux préalablement décontaminés à l'acide nitrique. Des contenants de plastiques semblables et aussi décontaminés ont servi à l'échantillonnage de la sève d'érable prélevée du réservoir d'entreposage, des sirops avant filtration et des sirops filtrés. Le volume de chaque échantillon est de 250 ml.

Les échantillons ont été congelés dès leur prélèvement par les producteurs et expédiés au laboratoire à la fin de la saison, dans des caisses isolantes pour éviter leur détérioration durant le transport.

Méthodes d'analyses

Les métaux analysés sont le plomb, le cadmium, le cuivre, le fer et le zinc. Les analyses de cuivre, de fer et de zinc ont été effectuées par spectrométrie d'émission au plasma d'argon (ICP). Les teneurs en cadmium et en plomb, nécessitant une limite de détection plus faible que ce que peut fournir l'ICP, ont été déterminées par absorption atomique avec four au graphite (AA-FG), selon une méthode semblable à celle développée par Miller-Ihli (1994). Le tableau 1 précise les limites de quantifications de

chaque élément obtenues par ces méthodes d'analyses pour les deux types de produit, soit les sèves et les sirops.

Tableau 1. Limites de quantification pour chaque élément analysé et chaque type de produit.

Élément	Méthode d'analyse	Limite de quantification dans la sève d'érable (ppm)	Limite de quantification dans le sirop d'érable (ppm)
Cadmium	AA-FG ¹	0,0001	0,0005
Cuivre	ICP ²	0,02	0,1
Fer	ICP ²	0,02	0,05
Plomb	AA-FG ¹	0,001	0,005
Zinc	ICP ²	0,01	0,1

¹ Absorption atomique avec four au graphite.

² Spectrométrie d'émission au plasma d'argon.

En plus des teneurs en métaux, le taux de solides solubles (°Brix) des échantillons de sève a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre de table. Bien qu'elles ne soient pas rapportées, ces données servent dans le calcul de l'apport théorique des métaux dans le sirop d'érable, par la sève. Ainsi, par exemple, la teneur en un élément mesuré dans la sève à l'entaille est multipliée par un facteur de concentration déduit de son ° Brix pour le rendre au taux de solide soluble légal du sirop soit, un Brix de 66,0°. On obtient ainsi la teneur de cet élément dans le sirop théorique correspondant à la sève prélevée.



Résultats et discussion

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le plan d'échantillonnage a été conçu pour pouvoir tester nos hypothèses. Il est donc équilibré et non pondéré par rapport à l'ensemble des sirops d'érable produits pendant cette saison par tous les producteurs. Les résultats ont été rassemblés sous forme de distributions qui facilitent l'interprétation des résultats mais qui ne doivent pas être considérées comme représentatives de toute la production acéricole du Québec. Ces distributions sont présentées en annexe. Pour chacun des éléments analysés (plomb, cadmium, cuivre, fer et zinc) et chaque type de produit (sève à l'entaille, sève au réservoir, sirop avant filtration et sirop filtré), les distributions sont toutes asymétriques, (voir les figures en annexe). Les distributions n'étant pas de type normal, nous avons choisi d'illustrer les résultats par les valeurs médiane et au 90^{ième} percentile, plutôt que par la moyenne et l'écart type. La valeur médiane correspond à la valeur à laquelle la moitié des teneurs mesurées sont inférieures. La valeur au 90^{ième} percentile correspond à la valeur à laquelle 90% des teneurs sont inférieures. Les valeurs maximum et minimum de la distribution sont aussi données pour préciser l'étendue de la distribution.

Les résultats d'analyses de plomb seront examinés en fonction de leur conformité avec la norme proposée pour 1997, soit 0,250 ppm dans le sirop. Ce type d'examen des résultats n'est fait que pour le plomb, les autres éléments analysés n'étant pas normés. Enfin, pour chacun des éléments, l'effet des principales étapes d'élaboration du sirop (collecte, évaporation et filtration) sera évalué.

Le plomb

Portrait général des résultats d'analyses de plomb

Le tableau 2 donne le portrait général des résultats d'analyses de plomb pour les 4 types de produits échantillonnés et pour les sirops théoriques correspondant respectivement à la sève à l'entaille et à la sève au réservoir. La teneur dans le sirop théorique est celle qu'on retrouverait dans le sirop si cet élément était entièrement conservé dans le procédé d'élaboration du sirop, en tenant compte de la teneur en solides solubles (°Brix) de la sève d'érable.

Tableau 2. Portrait général des résultats d'analyses de plomb

Produits	Teneur en plomb (ppm)			
	Médiane	Valeur au 90 ^{ième} percentile	Valeur maximum	Valeur minimum
Sève à l'entaille	<0,001 ¹	0,002	0,052	<0,001 ¹
Sirop théorique correspondant	<0,030 ²	0,033	1,48	<0,030 ²
Sève au réservoir	0,001	0,006	0,055	0,001
Sirop théorique correspondant	<0,030 ²	0,166	1,46	<0,030 ²
Sirop avant filtration	0,068	0,414	10,85	<0,005 ³
Sirop filtré	0,062	0,257	4,92	<0,005 ³

¹ La teneur est inférieure à 0,001 ppm, la limite de quantification du plomb dans la sève donnée par la méthode analytique utilisée.

² La teneur est inférieure à 0,030 ppm qui est la plus faible teneur évaluée pour les sirops théoriques, compte tenu d'une limite de quantification de 0,001 ppm dans la sève.

³ La teneur est inférieure à 0,005 ppm, la limite de quantification du plomb dans le sirop donné par la méthode analytique utilisée.

Évaluation de la teneur en plomb dans les échantillons de sève à l'entaille

Les données du tableau 2 nous indiquent que la sève à l'entaille a en général une très faible teneur en plomb, la médiane étant inférieure à 0,001 ppm. Cependant, quelques échantillons de sèves ont une teneur suffisamment élevée pour obtenir théoriquement une teneur dans le sirop supérieure à la norme proposée, la teneur maximum observée pour le sirop théorique, atteignant 1,48 ppm. Le tableau 3 donne une ventilation des teneurs en plomb de la sève prélevée à l'entaille et du sirop théorique correspondant.

La très grande majorité des échantillons de sève, soit 204 des 234 échantillons analysés, ont une teneur en plomb inférieure à la limite de quantification, soit inférieure à 0,001 ppm.

Les teneurs des sirops théoriques correspondant à ces 204 sèves ne sont pas mathématiquement évaluables mais sont considérées inférieures à 0,030 ppm qui est la plus faible teneur évaluable pour les sirops théoriques. On compte 207 sirops théoriques ayant une teneur inférieure à 0,030 ppm puisque 3 sèves ayant une teneur quantifiable mais voisine de la limite de quantification, ont des sirops théoriques ayant une teneur inférieure à 0,030 ppm.

Des 30 échantillons de sève ayant une teneur en plomb mesurable, seulement 6 ont une teneur suffisamment élevée (>0,010 ppm) pour que le sirop théorique correspondant ait une teneur en plomb supérieure à 0,250 ppm.

Tableau 3. Ventilation des teneurs en plomb des sèves prélevées à l'entaille et de leur sirop théorique correspondant

Nombre d'échantillons analysés		234	
Sèves prélevées à l'entaille		Sirops théoriques correspondants	
Teneur (ppm)	Nombres d'échantillons et d'érablières	Teneur (ppm)	Nombres d'échantillons et d'érablières
<0,001 ¹	204 (78) ²	<0,030 ³	207 (79) ²
de 0,001 à 0,010	24 (14) ²	de 0,030 à 0,250	21 (13) ²
>0,010	6(4) ²	>0,250	6(4) ²

¹ La teneur est inférieure à 0,001 ppm, limite de quantification du plomb dans la sève donnée par la méthode analytique utilisée.

² Les chiffres entre parenthèses correspondent aux nombres d'érablières d'où proviennent les échantillons.

³ La teneur est inférieure à 0,030 ppm qui est la plus faible teneur évaluée pour les sirops théoriques, compte tenu d'une limite de quantification de 0,001 ppm dans la sève.

Les 6 cas d'échantillons de sève ayant une teneur supérieure à 0,010 ppm, proviennent seulement de 4 érablières différentes (la teneur de ces cas particuliers est rapportée en annexe). Le nombre d'échantillon ayant une teneur élevée en plomb étant très faible et provenant de 3 régions différentes, nous ne pouvons faire à priori, de lien avec leur provenance régionale. Une relation entre la composition du sol et la composition minérale de la sève de bouleau a été observée en Finlande (Harju et Hulden, 1990). On peut donc poser l'hypothèse que ces teneurs plus élevées en plomb sont liées à des effets locaux qui pourraient correspondre à une composition particulière des sols de ces érablières.

Ces résultats soulignent le fait que la probabilité de retrouver des teneurs théoriquement supérieures à 0,250 ppm par le seul apport de la teneur de la sève à l'entaille, est faible (6 échantillons sur 234 ou 4 érablières sur 90) mais n'est pas nulle.

Évaluation de la teneur en plomb dans les sèves prélevées au réservoir et de l'effet de la collecte

Nous pouvons constater au tableau 2, que les valeurs de la distribution des teneurs des sèves au réservoir sont voisines mais légèrement supérieures à celles des sèves à l'entaille. Le tableau 4 donne une ventilation des teneurs en plomb de la sève prélevée dans le réservoir et du sirop théorique correspondant.

Tableau 4. Ventilation des teneurs en plomb des sèves prélevées dans le réservoir et de leur sirop théorique correspondant

Nombre d'échantillons analysés		244	
Sèves prélevées dans le réservoir		Sirops théoriques correspondants	
Teneur (ppm)	Nombres d'échantillons et d'érablières	Teneur (ppm)	Nombres d'échantillons et d'érablières
<0,001 ¹	161 (71) ²	<0,030 ³	167 (71) ²
0,001 à 0,010	67 (38) ²	0,030 à 0,250	60 (36) ²
>0,010	16(10) ²	>0,250	17(12) ²

¹ La teneur est inférieure à 0,001 ppm, limite de quantification du plomb dans la sève donnée par la méthode analytique utilisée.

² Les chiffres en parenthèse correspondent aux nombres d'érablières d'où proviennent les échantillons.

³ La teneur est inférieure à 0,030 ppm qui est la plus faible teneur évaluée pour les sirops théoriques, compte tenu d'une limite de quantification de 0,001 ppm dans la sève.

Comme dans le cas de la sève à l'entaille, la majorité des échantillons ont une teneur en plomb inférieure à la limite de quantification mais dans une plus faible proportion. On retrouve par conséquent plus d'échantillons ayant des teneurs se situant entre 0,001 et 0,010 ppm et supérieures à 0,010 ppm. L'occurrence des sirops théoriques ayant une teneur supérieure à 0,250 ppm s'élève alors à 17, provenant de 12 érablières, dont les résultats sont rapportés en annexe.

Pour pouvoir estimer l'effet de la collecte sur la teneur en plomb du sirop, il faut postuler que la sève à l'entaille est représentative de toute l'érablière. Nos résultats nous indiquent que 5 des 6 échantillons de sève à l'entaille ayant une teneur supérieure à 0,010 ppm trouvent leur correspondant parmi les 16 sèves prélevées dans le réservoir ayant une teneur du même ordre, ce qui appuie le postulat, sans le confirmer avec certitude.

En soustrayant la teneur en plomb du sirop théorique correspondant à la sève à l'entaille, de la teneur en plomb du sirop théorique correspondant à la sève au réservoir, on obtient un estimé de l'apport de la collecte sur la teneur en plomb du sirop. Le tableau 5 donne une ventilation des différences obtenues. L'effet est considéré négligeable jusqu'à une augmentation de 0,030 ppm, plus petite teneur quantifiable pour les sirops théoriques. Nous avons obtenu un apport négatif pour seulement 5 des échantillons et un apport nul ou négligeable pour 167 des 245 échantillons. La faible occurrence d'apport négatif et la forte occurrence d'apport nul ou négligeable nous permettent de considérer le postulat précité comme valable.

Tableau 5. Estimation de l'effet de la collecte sur la teneur en plomb du sirop théorique

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons
Effet nul ou négligeable (<0,030 ppm) ¹	167
Augmentation de 0,030 à 0,220 ppm	46
Augmentation supérieure à 0,220 ppm ²	12
Effet non évaluable ³	20

- ¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieure à la plus petite teneur évaluée dans le sirop théorique, 0,030 ppm est considéré comme négligeable.
- ² Une augmentation de 0,220 ppm amène le sirop théorique correspondant à la sève au réservoir à une teneur supérieure à 0,250 ppm.
- ³ L'effet n'a pu être évalué pour 15 des échantillons dont les sèves à l'entaille n'étaient pas disponibles et a donné un résultat négatif non valable pour 5 des échantillons.

L'effet de la collecte sur la teneur en plomb du sirop est négligeable pour 167 des 245 échantillons. Une augmentation mesurable mais inférieure à 0,220 ppm n'amenant aucun sirop à une teneur supérieure à 0,250 ppm, est observée pour 46 des échantillons. Cependant, nous observons 12 nouveaux échantillons de sirop théorique ayant une teneur supérieure à 0,250 ppm, due à une augmentation supérieure à 0,220 ppm. **Ces résultats nous indiquent que dans certains cas, l'étape de collecte, de l'entaille jusqu'au séjour de la sève dans le réservoir, amène un enrichissement de la sève en plomb.**

Entre l'entaille et l'évaporateur, la pièce d'équipement la plus susceptible d'amener une augmentation de la teneur en plomb est sans doute le réservoir. S'il est en métal et qu'il comporte des soudures à l'étain et plomb ou s'il a été repeint avec une peinture contenant des pigments à base de plomb, la sève qui y séjourne peut y être contaminée. Le temps de séjour de la sève dans ces réservoirs de même que leur géométrie, seront des facteurs qui influenceront la teneur en plomb amenée par la collecte. Ces conditions sont plus susceptibles de se retrouver dans les petites érablières. En effet, leur équipement est souvent plus ancien, donc plus susceptible d'avoir été soudé à l'étain et plomb ou d'avoir été repeint. Les petites exploitations sont aussi plus vulnérables aux fluctuations de coulée allongeant alors le temps de séjour de la sève dans le réservoir. Aussi, plus un réservoir est petit, plus le rapport surface/volume est important. Comme le résume le tableau 6, les 12 nouveaux cas proviennent de 7 érablières de moins de 2000 entailles, de 4 érablières de 2000 à 5000 entailles et d'une érablière de plus de 5000 entailles, **ce qui confirme que les conditions de collecte amenant une contamination de la sève par le plomb se retrouvent plus souvent dans les petites exploitations.** En fonction de la période de coulée, les 12 cas se répartissent ainsi : 4 de la première production, 3 de la troisième production et 5 de la sixième production. **Le début de saison ne semble pas un des principaux facteurs de contamination à l'étape de collecte.** Lors de l'enquête auprès des producteurs ayant participé à cette étude, nous pourrions vérifier le lien entre le type et l'état des réservoirs et l'apport en plomb observé.

Tableau 6. Répartition des occurrences d'augmentation de la teneur en plomb supérieure à 0.220 ppm dans le sirop théorique au cours de l'étape de collecte

	Moins de 2000 entailles	Entre 2000 et 5000 entailles	Plus de 5000 entailles	Total de la ligne
1 ^{ère} coulée	1	3	0	4
2 ^{ème} coulée	2	0	1	3
3 ^{ème} coulée	4	1	0	5
Total de la colonne	7	4	1	12

Évaluation de la teneur en plomb dans les sirops avant filtration et de l'effet de l'étape d'évaporation

Le tableau 7 donne la ventilation des teneurs en plomb des sirops prélevés avant filtration. La première tranche de la ventilation correspond aux teneurs inférieures à la plus petite teneur calculée pour les sirops théoriques, soit 0,030 ppm. Cette tranche a été définie ainsi pour faciliter la comparaison des résultats de ces sirops avec ceux des sirops théoriques.

La majorité des échantillons, soit 150 des 245 sirops non filtrés analysés, ont une teneur se situant entre 0,030 et 0,250 ppm. On retrouve un nombre moins grand de sirop à teneur très faible (<0,030 ppm) que pour les sirops théoriques, soit 62 alors qu'on en comptait 167 (tableau 4) après la collecte. On note aussi plus d'échantillons ayant une teneur supérieure à 0,250 ppm, qui passe de 17 (tableau 4) après la collecte, à 33 après l'évaporation.

Tableau 7. Ventilation des teneurs en plomb des sirops prélevés avant filtration

Nombre total d'échantillons de sirop analysés		245
Teneur (ppm)	Nombres d'échantillons et d'érablières	
<0,030	62 (36) ^{1,2}	
0,030 à 0,250	150 (79) ¹	
>0,250 ³	33(23) ¹	

¹ Les chiffres en parenthèse correspondent aux nombres d'érablières d'où proviennent les échantillons.

² Deux de ces échantillons ont une teneur inférieure à la limite de quantification pour le sirop, soit <0,005 ppm, les 60 autres ont une teneur quantifiable inférieure à 0,030 ppm.

³ La teneur est supérieure à 0,250 ppm.

Ces observations permettent d'affirmer que dans de nombreux cas, l'évaporation amène un enrichissement du sirop en plomb. Ces 33 échantillons proviennent de 23 érablières. Ces 23 érablières n'ont donc pas fourni des échantillons à teneur élevée en plomb pour les trois prélèvements, mais moins de 2 fois sur 3, en moyenne. Il y a donc des conditions particulières de production qui amènent un équipement à contaminer le sirop. Une estimation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en plomb dans le sirop a été brossée au tableau 8 en soustrayant la teneur du sirop théorique correspondant à la sève du réservoir de la teneur mesurée dans le sirop prélevé avant filtration.

Tableau 8. Estimation de l'effet de l'étape d'évaporation sur la teneur en plomb du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons
Diminution supérieure à 0,220 ppm	11
Diminution de 0,010 à 0,220 ppm	32
Effet négligeable	75
Augmentation de 0,030 à 0,220 ppm	93
Augmentation supérieure à 0,220 ppm	30
Effet non évalué ¹	4

¹ L'effet est considéré négligeable en deçà de 0,030 ppm, plus petite teneur quantifiable dans le sirop théorique.

² Le résultat de la sève au réservoir n'étant pas disponible, l'effet de l'évaporation n'a pu être évalué pour ces échantillons.

On observe 11 échantillons pour lesquels la diminution de la teneur en plomb est supérieure à 0,220 ppm. Tous ces échantillons correspondent à des sèves au réservoir dont la teneur est suffisamment élevée pour les amener théoriquement à une teneur supérieure à 0,250 ppm. De ces échantillons, 9 se retrouvent, grâce à cette diminution lors de l'étape d'évaporation, parmi les sirops ayant une teneur inférieure à 0,250 ppm. Seulement 2 sirops, provenant de la même érablière, ont une teneur demeurant supérieure à 0,250 ppm, malgré une diminution d'au moins 0,220 ppm lors de l'évaporation.

Parmi les 32 autres sirops pour lesquels on observe une diminution de la teneur en plomb, 12 ont une teneur inférieure à 0,030 ppm et aucun n'a une teneur supérieure à 0,250 ppm.

L'effet de l'évaporation est jugé négligeable pour 75 échantillons, les sirops obtenus ayant une teneur inférieure à, ou voisine de 0,030 ppm de même que leurs sirops théoriques correspondants.

Pour 93 des 245 échantillons de sirop analysés, on observe une augmentation mesurable mais inférieure à 0,220 ppm de la teneur en plomb qui n'amène qu'un seul de ces 93 sirops à une teneur supérieure à 0,250 ppm.

Par contre, 30 échantillons de sirop enrichissent leur teneur en plomb de plus de 0,220 ppm, lors du procédé d'évaporation, les amenant à une teneur supérieure à 0,250 ppm. Pour ces 30 échantillons, l'étape d'évaporation devient une étape significative de contamination au plomb.

Pour comprendre le fait que l'évaporation puisse avoir des effets aussi divers sur la teneur en plomb, il faut considérer l'évaporateur comme un véritable réacteur chimique où plusieurs phénomènes peuvent intervenir en même temps.

➔ D'une part, la faible solubilité des sels de plomb d'acide organique (Handbook of Chemistry and Physics) est un fait connu. Mollica et Morselli (1984) ont noté que les sels d'acide organique sont les principaux constituants de la «pierre de sucre», précipitée qui se forme dans l'évaporateur. La précipitation des sels de plomb pourra aussi être plus ou moins importante selon les propriétés de la sève évaporée et selon les conditions d'évaporation. **Comme, nous l'avons observé pour 43**

échantillons, il y a des conditions d'évaporation qui éliminent le plomb, et qui l'amènent à se retrouver vraisemblablement sous forme de précipité, dans la «pierre de sucre».

- ➔ D'autre part, certains évaporateurs étant soudés à l'étain et plomb, les surfaces de soudure libèrent du plomb dans le sirop au cours de l'évaporation. Ce plomb tout comme celui déjà présent dans la sève au réservoir, précipite aussi partiellement selon les conditions d'évaporation, si bien que l'effet d'enrichissement lors de l'évaporation sera variable. **Comme nous l'avons observé pour 123 des échantillons analysés, le plomb libéré des soudures enrichit la teneur en plomb du sirop, parfois légèrement, mais substantiellement (de plus de 0,220 ppm) pour 30 des échantillons analysés.**

Le tableau 9 examine la provenance de ces 30 échantillons pour lesquels l'augmentation est telle que la teneur du sirop atteint 0,250 ppm, selon la taille de l'érablière et selon la période de coulée où ils ont été produits (la liste de ces échantillons et leur teneur sont rapportées en annexe).

Toutes tailles d'érablières confondues, on note un effet de début de saison, 21 des 30 échantillons ayant été produits lors de la première coulée. Durant l'année, lorsque l'évaporateur n'est pas utilisé, l'air humide attaque la surface de la soudure à l'étain et plomb pour former des oxydes et des hydroxydes (Fontana et Greene, 1978). Les sels de plomb formés sont susceptibles de se dissoudre dans la sève en contact avec la surface de soudure. Au fur et à mesure que les journées d'évaporation se succèdent, la surface de soudure se trouve à être nettoyée de ces sels plus solubles que le plomb métallique, au pH normal de la sève. Le phénomène de solubilisation sera d'autant plus important que le temps de séjour de la sève ou du sirop dans l'évaporateur se prolongera et que le pH du milieu (sève, réduit ou sirop) sera acide. Une autre hypothèse expliquant ce phénomène de début de saison, est l'accumulation de «pierre de sucre» dans l'évaporateur qui masque alors les soudures et empêche ainsi leur dissolution dans le sirop.

Tableau 9. Répartition des occurrences d'augmentation de la teneur en plomb supérieure à 0,220 ppm au cours de l'étape d'évaporation

	Moins de 2000 entailles	Entre 2000 et 5000 entailles	Plus de 5000 entailles	Total de la ligne
1 ^{ière} coulée	9	8	4	21
3 ^{ième} coulée	2	2	0	4
6 ^{ième} coulée	3	2	0	5
Total de la colonne	14	12	4	30

Toutes périodes de coulée confondues, on note un effet de la taille de l'érablière, 14 des 30 échantillons provenant d'érablières de moins de 2000 entailles, et 12 autres provenant d'érablières de 2000 à 5000 entailles alors que seulement 4, proviennent d'érablières de plus de 5000 entailles. Les érablières de grande taille étant souvent plus récemment installées que les petites exploitations, il est moins probable qu'on y retrouve des évaporateurs soudés à l'étain et plomb, de facture plus ancienne. Plus le rapport surface/volume de l'évaporateur sera grand, plus l'effet d'enrichissement pourra être important. Ainsi, les petites érablières sont plus souvent désavantagées parce que leurs évaporateurs de taille plus modeste, comportent une plus grande surface de soudure à l'étain et plomb, par rapport au

volume de sève qu'ils peuvent contenir. De plus, les petites exploitations sont aussi plus vulnérables aux fluctuations de coulée, qui peuvent être à l'origine de plus long séjour de la sève ou du sirop dans l'évaporateur.

Les résultats d'enquête qui suivront ce premier rapport permettront de confirmer ces indications et de faire les liens avec les équipements et les conditions d'opération.

Évaluation de la teneur en plomb dans les sirops filtrés et effet de l'étape de filtration

Le tableau 10 donne une ventilation des teneurs en plomb des échantillons de sirop filtré. Comme dans le cas des sirops avant filtration, nous avons choisi de ventiler les résultats de la même manière que pour les sirops théoriques pour faciliter l'interprétation et la comparaison avec les résultats présentés précédemment.

Tableau 10. Ventilation des teneurs en plomb des sirops filtrés

Nombre d'échantillons de sirop analysés		245
Teneur (ppm)	Nombres d'échantillons et d'érablières	
<0,030	67 (39) ^{1,2}	
0,030 à 0,250	152 (74) ¹	
>0,250 ³	26(20) ¹	

¹ Les chiffres en parenthèse correspondent aux nombres d'érablières d'où proviennent les échantillons.

² Cinq de ces échantillons ont une teneur inférieure à la limite de quantification pour le sirop, soit <0,005 ppm, les 62 autres ont une teneur quantifiable inférieure à 0,030 ppm.

³ La teneur est supérieure à 0,250 ppm.

En comparaison des sirops prélevés avant filtration, on observe un nombre légèrement plus élevé d'échantillons à faibles teneurs et aussi moins d'échantillons à teneur supérieure à 0,250 ppm, ce qui indique que **dans certains cas, la filtration permet l'élimination d'une partie du plomb du sirop et confirme qu'il doit donc être en partie au moins, sous une forme insoluble dans le sirop avant filtration.**

La présence de plomb sous une forme insoluble dans le sirop non filtré a été observée et confirmée lors des analyses. Tous les artisans de la production acéricole savent que la quantité de précipité contenue dans le sirop avant filtration est variable d'un sirop à l'autre. L'effet de la filtration sur la teneur en plomb du sirop peut donc être variable en fonction de la quantité de plomb se trouvant sous une forme insoluble (précipité) dans le sirop prélevé avant filtration. Au tableau 11, on note que la filtration amène une diminution de la teneur mesurée dans le sirop pour 97 des échantillons, ce qui indique que dans les sirops avant filtration correspondant, le plomb était présent en grande proportion sous une forme non soluble. Cette diminution amène 11 des 33 sirops prélevés avant filtration ayant une teneur supérieure à 0,250 ppm à correspondre à un sirop filtré ayant une teneur inférieure à 0,250 ppm.

Tableau 11. Estimation de l'effet de la filtration sur la teneur en plomb du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons
Diminution supérieure à 0,100 ppm	32
Diminution de 0,010 à 0,100 ppm	65
Effet négligeable	66
Augmentation de 0,010 à 0,100 ppm	71
Augmentation supérieure à 0,100 ppm	11

Compte tenu de l'incertitude amenée par le prélèvement du sirop contenant une phase insoluble, nous avons considéré comme étant négligeables les effets inférieurs à 10 fois la limite de précision de l'analyse, soit inférieure à 0,010 ppm. L'effet de la filtration est donc considéré comme étant négligeable pour 66 des échantillons. Pour 71 des échantillons, on observe une augmentation après filtration considérée comme légère (de 0,010 à 0,100 ppm) qui peut aussi être liée en partie à l'effet du prélèvement, mais certainement aussi à une filtration inefficace. Parmi les augmentations plus importantes (supérieure à 0,100 ppm) nous comptons 4 cas de teneur supérieure à 0,250 ppm dont les sirops avant filtration avaient une teneur inférieure à 0,250 ppm.

La présence de plomb sous une forme insoluble, dans le précipité souligne l'importance d'une filtration efficace d'autant plus que la présence de matière en suspension (identifié au malate de calcium insolubilisé) dans le sirop est considéré comme étant un défaut selon les Règlements sur les aliments du Québec (Gouvernement du Québec, 1992). Il est donc essentiel que les techniques de filtration de même que leur opération soient maîtrisées afin d'assurer leur efficacité.

Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de plomb

- Bien que la sève à l'entaille ait, dans la très grande majorité des cas (204 échantillons sur 234), une teneur en plomb inférieure à la limite de quantification (<0,001 ppm), la probabilité de retrouver des teneurs théoriquement supérieures à 0,250 ppm dans le sirop par le seul apport de la sève à l'entaille, est faible (6 échantillons sur 234 ou 4 érablières sur 90) mais n'est pas nulle.
- L'effet de la collecte sur la teneur en plomb du sirop est négligeable pour la majorité des échantillons, soit 167 des 245 échantillons. Cependant, on observe 12 des 244 échantillons de sève au réservoir ayant subi lors de la collecte une augmentation de la teneur en plomb suffisamment élevée pour retrouver théoriquement une teneur supérieure à 0,250 ppm dans le sirop. Ces occurrences sont plus fréquentes parmi les érablières de plus petites tailles, où les conditions de production amenant une contamination au plomb sont plus susceptibles de se retrouver dont :
 - des réservoirs de facture plus ancienne soudés à l'étain et plomb ou repeints avec une peinture donc les pigments sont à base de plomb ;
 - des fluctuations de coulée prolongeant le temps de séjour de la sève dans ces réservoirs ;
 - des réservoirs plus petits, dont le rapport surface/volume est plus important.
- Dans l'évaporateur, le plomb affiche une chimie assez complexe. D'une part, les sels de plomb précipitent amenant une diminution de la teneur en plomb dans le sirop pour 43 des échantillons

analysés. D'autre part, on observe un enrichissement en plomb du sirop pour 123 des 245 échantillons. Ce plomb provient vraisemblablement de soudure à l'étain et plomb. Les enrichissements les plus importants, supérieures à 0,220 ppm, amenant la teneur du sirop à plus de 0,250 ppm, sont observés majoritairement (21 fois sur 30) parmi des échantillons de première production, alors que la surface des soudures est recouverte d'hydroxyde plus soluble que le plomb métallique et que les soudures ne sont pas masquées par l'accumulation de «pierre de sucre». On observe aussi plus fréquemment de contamination parmi les plus petites exploitations (14 cas sur 30) que parmi les grandes (4 cas sur 30). C'est souvent dans les plus petites exploitations qu'on peut retrouver l'équipement moins récent soudé à l'étain et plomb. Les petites érablières sont plus souvent désavantagées parce que leurs évaporateurs de taille plus modeste, comportent une plus grande surface de soudure à l'étain et plomb, par rapport au volume de sève qu'ils peuvent contenir. De plus, elles sont aussi plus vulnérables aux fluctuations de coulée, qui peuvent être à l'origine de plus long séjour de la sève ou du sirop dans l'évaporateur.

- L'effet de la filtration dépend de la proportion de plomb sous une forme insoluble dans le sirop avant filtration mais aussi de l'efficacité de la filtration. On observe une teneur en plomb dans le sirop filtré inférieure à la teneur du sirop avant filtration correspondant pour 97 des 245 échantillons. De plus, la teneur de 11 des 33 sirops avant filtration à teneur élevée est ramenée en deçà de 0,250 ppm après filtration. Nos résultats soulignent donc l'importance d'une filtration efficace, qui permet de retenir la partie insoluble des composés de plomb.

Le cadmium

Interprétation des résultats d'analyses de cadmium

Les résultats d'analyses de cadmium des sèves et des sirops ont été compilés pour en donner le portrait général présenté au tableau 12. La teneur de la sève à l'entaille est très faible, la valeur médiane étant de seulement 0,0009 ppm et la valeur maximum que de 0,0103 ppm.

Tableau 12. Portrait général des résultats d'analyses de cadmium

Produits	Teneur en cadmium (ppm)			
	Médiane	Valeur au 90 ^{ième} percentile	Valeur maximum	Valeur minimum
Sève à l'entaille	0,0009	0,0020	0,0103	0,0001
Sirop théorique correspondant	0,030	0,057	0,324	0,003
Sève au réservoir	0,0012	0,0020	0,0043	0,0002
Sirop théorique correspondant	0,034	0,069	0,107	0,008
Sirop avant filtration	0,007	0,016	0,132	0,002
Sirop filtré	0,002	0,006	0,092	0,001

Les valeurs de la sève au réservoir sont très voisines de celles de la sève à l'entaille, indiquant que la collecte a peu d'effet sur la teneur en cadmium dans le sirop. Comme pour le plomb, pour évaluer l'effet de la collecte sur la teneur en cadmium dans le sirop, il nous faut postuler que la sève à l'entaille est représentative de l'érablière. L'estimation de l'effet de la collecte est rapportée au tableau 13. Dans le cas du cadmium, on note que 50 échantillons de sèves à l'entaille ont une teneur supérieure à la sève au réservoir correspondante ce qui diminue la confiance que l'on peut avoir en ce postulat. L'effet est négligeable pour 42 des échantillons, où la collecte amène une augmentation ou une diminution inférieure à 40 fois la limite de précision de la méthode, soit un effet inférieur à 0,004 ppm. Le facteur 40 correspond au facteur usuel de concentration de la sève au sirop.

Tableau 13. Estimation de l'effet de la collecte sur la teneur en cadmium du sirop théorique

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Effet négligeable (< 0,004 ppm) ¹	42	0,010 à 0,050
Augmentation de 0,004 à 0,040 ppm	119	0,011 à 0,107
Augmentation supérieure à 0,040 ppm	19	0,048 à 0,106
Effet non évaluable ²	65	-

¹ L'effet est considéré négligeable en deçà de 0,004 ppm.

² L'effet n'a pu être évalué pour 15 des échantillons dont les sèves à l'entaille n'étaient pas disponibles et a donné un résultat négatif non valable pour 50 des échantillons.

On observe une légère augmentation pour 119 des échantillons et une augmentation plus importante pour 19 échantillons. Les gammes des teneurs obtenues pour les sirops après ces augmentations atteignent des maxima plus élevés que pour les échantillons où l'effet de la collecte est négligeable. **La tendance de l'effet de la collecte sur la teneur en cadmium du sirop serait donc à une légère augmentation.** Parmi, les augmentations les plus importantes (supérieures à 0,040 ppm) 3 échantillons se retrouvent aussi parmi les échantillons où l'augmentation de la teneur en plomb due à la collecte, les amène à une teneur en plomb supérieure à 0,250 ppm dans le sirop théorique.

Par contre, les valeurs du sirop avant filtration (tableau 12) sont en général beaucoup plus faibles que les valeurs du sirop théorique. Ainsi, l'évaporation amène dans la plupart des cas, une diminution importante de la teneur en cadmium. L'estimation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en cadmium du sirop est présentée au tableau 14.

Tableau 14. Estimation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en cadmium du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Diminution de 0,0005 à 0,100 ppm	237	0,0015 à 0,043
Effet négligeable (< 0,0005 ppm) ¹	1	0,0105
Augmentation supérieure à 0,0005 ppm	4	0,0155 à 0,132
Effet non évaluable ²	3	-

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieur à la limite de quantification du cadmium dans le sirop est considéré comme étant négligeable.

² L'effet est non évaluable pour 3 échantillons dont la sève au réservoir est manquante.

Pour une très grande majorité des échantillons, soit 237 des 245 sirops, l'évaporation amène effectivement l'élimination d'une partie du cadmium. La diminution peut atteindre 0,100 ppm amenant la valeur maximum de ces 237 échantillons à seulement 0,043 ppm, comparativement à une valeur maximum de 0,132 ppm lorsqu'il y a augmentation.

Comme l'élimination du cadmium dans l'évaporateur ne peut s'expliquer que par son insolubilisation, sa précipitation et son dépôt, la filtration poursuivra l'effet de l'évaporation en permettant d'éliminer les composés de cadmium non solubles qui sont demeurés en suspension dans le sirop avant filtration. L'estimation de l'effet de la filtration est présentée au tableau 15.

Tableau 15. Estimation de l'effet de la filtration sur la teneur en cadmium du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Diminution de 0,0005 à 0,040 ppm	231	<0,0005 à 0,092
Effet négligeable (<0,0005 ppm) ¹	9	0,0014 à 0,0077
Augmentation supérieure à 0,0005 ppm	5	0,0012 à 0,0091

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieur à la limite de quantification du cadmium dans le sirop est considéré comme étant négligeable.

On observe effectivement un effet de diminution pour 231 des 245 sirops et un effet négligeable, pour 9 autres échantillons. Ainsi, dans la plus part des cas, la filtration poursuit effectivement l'effet de diminution de la teneur en cadmium amorcé dans l'évaporateur par précipitation.

Comme pour le plomb, on peut considérer que l'augmentation observée pour 5 des 245 échantillons peut être liée à un effet d'échantillonnage et à un défaut de filtration. Notons qu'un des échantillons se retrouvant parmi les sirops pour lesquels on observe une augmentation de plomb après filtration, se retrouve aussi parmi les sirops pour lesquels on observe une augmentation en cadmium.

Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de cadmium

- La teneur en cadmium de la sève à l'entaille est en général très faible, avec une valeur médiane de 0,0009 ppm. Bien que la tendance de l'effet de la collecte semble être une légère augmentation, l'évaporation élimine une bonne partie de cet élément pour 237 des 245 échantillons analysés. Le cadmium étant partiellement présent sous une forme insoluble dans le sirop non filtré, la filtration poursuit l'effet de l'évaporation et réduit la teneur en cadmium de 231 des 245 sirops analysés.

Le cuivre

Interprétation des résultats d'analyses de cuivre

Un portrait général des teneurs en cuivre des sirops et des sèves analysés est présenté au tableau 16. Les sèves à l'entaille et au réservoir ont les mêmes valeurs médianes et au 90^{ième} percentile, compte tenu de la précision donnée par la méthode analytique pour les analyses de cuivre. Cependant après calcul des sirops théoriques, les différences deviennent plus perceptibles et on observe des valeurs un peu plus élevées pour les sirops théoriques correspondant à la sève au réservoir que pour les sirops théoriques correspondant à la sève à l'entaille indiquant que dans certain cas, la collecte pourrait amener un enrichissement de la teneur en cuivre. Les valeurs maximales au réservoir sont d'ailleurs plus élevées que les valeurs maximales à l'entaille.

Tableau 16. Portrait général des résultats d'analyses de cuivre

Produits	Teneur en cuivre (ppm)			
	Médiane	Valeur au 90 ^{ième} percentile	Valeur maximum	Valeur minimum
Sève à l'entaille	0,02	0,04	0,33	<0,02 ¹
Sirop théorique correspondant	<0,6 ²	1,0	9,4	<0,6 ²
Sève au réservoir	0,02	0,04	0,74	<0,02 ¹
Sirop théorique correspondant	0,7	1,2	21,2	<0,6 ²
Sirop avant filtration	0,4	1,9	16,3	<0,1 ³
Sirop filtré	0,2	1,1	8,3	<0,1 ³

¹ La teneur est inférieure à 0,02 ppm, limite de quantification du cuivre dans la sève donnée par la méthode analytique utilisée.

² La teneur est inférieure à 0,6 ppm qui est la plus faible teneur évaluée pour les sirops théoriques, compte tenu d'une limite de quantification de 0,02 ppm dans la sève.

³ La teneur est inférieure à 0,1 ppm, limite de quantification du cuivre dans le sirop donné par la méthode analytique utilisée.

Une évaluation de l'effet de la collecte sur la teneur en cuivre du sirop théorique est présentée au tableau 17, en postulant que la sève à l'entaille est représentative de toute l'érablière, comme pour le plomb et le cadmium.

Tableau 17. Estimation de l'effet de la collecte sur la teneur en cuivre du sirop théorique

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Effet négligeable (< 0,4 ppm) ¹	138	< 0,1 à 1,4
Augmentation de 0,4 à 4,0 ppm	67	0,4 à 4,0
Augmentation supérieure à 4,0 ppm	6	4,1 à 21,2
Effet non évaluable ²	34	-

¹ L'effet, en plus ou en moins, inférieur à 40 fois la limite de précision de la méthode est considéré comme étant négligeable.

² L'effet n'a pu être évalué pour 8 des échantillons dont les sèves à l'entaille n'étaient pas disponibles et a donné un résultat négatif non valable pour 26 des échantillons.

L'effet de la collecte est considéré négligeable en deçà de 40 fois la précision de la mesure de la teneur en cuivre de la sève, soit un effet inférieur à 0,4 ppm. Ainsi, on observe que pour une majorité des échantillons, soit 138 sirops théoriques, la collecte a un effet négligeable sur la teneur en cuivre. Une augmentation est observée pour 73 échantillons dont 6 pour lesquels cette augmentation peut être jugée

importante. Ces augmentations pourraient être attribuables à un contact de la sève avec des valves et des raccords de cuivre des «transvideurs» ou avec de la tuyauterie de cuivre. Les effets seront d'autant plus importants si la surface de contact est plus grande ou si le temps de séjour de la sève en contact avec le cuivre se prolonge. Ces effets seront à vérifier après enquête auprès des producteurs, sur l'utilisation des raccords et valves de cuivre dans le dispositif servant à la collecte de la sève.

En revenant au tableau 16, on note que les valeurs médianes des sirops avant filtration et des sirops filtrés sont plus faibles que celles du sirop théorique de la sève au réservoir. Comme pour le plomb et le cadmium, une partie du cuivre semble être éliminée lors de l'évaporation et de la filtration. Seule la valeur au 90^{ième} percentile du sirop avant filtration est plus élevée que celle du sirop théorique indiquant qu'il y aurait des cas d'enrichissement en cuivre dans l'étape d'élaboration du sirop suivant le réservoir. L'évaluation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en cuivre du sirop est présentée au tableau 18.

Tableau 18. Estimation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en cuivre du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Diminution de plus de 0,1 ppm	152	<0,1 à 1,2
Effet négligeable ¹ (<0,1 ppm)	23	<0,1 à 1,1
Augmentation de 0,1 à 1,0 ppm	48	0,3 à 2,3
Augmentation supérieure à 1,0 ppm	29	1,4 à 16,3
Effet non évaluable ²	3	-

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieur à la limite de quantification du cuivre dans le sirop, est considéré comme étant négligeable.

² L'effet est non évaluable pour 3 échantillons dont la sève au réservoir est manquante.

On observe 152 échantillons pour lesquels l'évaporation amène une diminution de la teneur en cuivre supérieure à la limite de quantification du cuivre dans le sirop. Pour 23 autres sirops, l'effet est moindre que la limite de quantification (en plus ou en moins) et est considéré comme étant négligeable. Pour ces échantillons, les gammes de teneurs des sirops obtenus sont semblables, de la limite de quantification à un peu plus de 1 ppm. Par contre, la gamme des teneurs des sirops s'étend jusqu'à 16,3 ppm lorsque l'évaporation amène une augmentation de la teneur en cuivre. Les augmentations les plus importantes (supérieure à 1,0 ppm) doivent être liées à un contact prolongé de la sève avec une grande surface de cuivre. Dans l'élaboration du sirop, la pièce d'équipement habituellement faite de cuivre se situant entre le réservoir et la filtration, la plus susceptible d'amener une forte contamination du sirop par le cuivre est le «préchauffeur». L'effet de l'utilisation de ce type d'équipement sur la teneur en cuivre du sirop sera à questionner à la suite des résultats de l'enquête menée auprès des producteurs.

Comme nous l'avons mentionné précédemment la filtration poursuit l'effet de l'évaporation. Le tableau 19 nous donne l'évaluation de l'effet de la filtration sur la teneur du sirop en cuivre. **Comme pour le plomb et le cadmium, la filtration élimine les composés de cuivre en suspension dans le sirop avant filtration.** On obtient ainsi 142 échantillons pour lesquels la filtration amène une diminution de la teneur en cuivre supérieure à la limite de quantification dans le sirop. L'effet est inférieur à la limite de quantification et considéré négligeable pour 88 échantillons alors qu'une augmentation est observée pour seulement 15 sirops.

Tableau 19. Estimation de l'effet de la filtration sur la teneur en cuivre du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Diminution de plus de 0,1 ppm	142	<0,1 à 3,2
Effet négligeable ¹ (<0,1 ppm)	88	<0,1 à 1,9
Augmentation de plus de 0,1 ppm	15	0,1 à 8,3

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieure à la limite de quantification du cuivre dans le sirop est considéré comme étant négligeable.

Ces augmentations peuvent être attribuées, comme dans le cas des analyses de plomb et de cadmium, à la fois au prélèvement et à un défaut de filtration. Si, comme pour le plomb, nous considérons comme négligeable les augmentations jusqu'à 10 fois la limite de précision de l'analyse, pour tenir compte de l'incertitude liée au prélèvement, nous observons alors 3 échantillons pour lesquels la teneur après filtration est supérieure de 1,0 ppm et plus, à la teneur avant filtration. Deux de ces 3 échantillons se retrouvent aussi parmi les 5 cas d'augmentation de la teneur en plomb supérieure à 0,220 ppm après filtration.

Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de cuivre

- Le cuivre est présent dans la sève à l'entaille. La valeur médiane des teneurs est de 0,02 ppm mais atteint un maximum de 0,32 ppm. Dans les érablières en exploitation, plusieurs pièces d'équipement en contact avec la sève peuvent être faites de cuivre (raccords, valves, tuyauterie). On observe un effet d'augmentation de la teneur en cuivre du sirop théorique à l'étape de la collecte pour 73 échantillons. De même, à l'étape d'évaporation 77 échantillons voient leur teneur augmentée, certains de plus de 1,0 ppm. L'utilisation d'équipement de cuivre est donc suspect en regard de l'intégrité des produits d'érable, malgré que la filtration élimine une partie de ce cuivre pour 142 des échantillons analysés.

Le fer

Interprétation des résultats d'analyses de fer

Un portrait général des résultats d'analyse de fer dans les sèves et les sirops est présenté au tableau 20. Comme on peut le constater, **la sève à l'entaille a en général une très faible teneur en fer** puisque la médiane se situe à la limite de quantification, soit une teneur inférieure à 0,02 ppm. Cependant, la valeur maximum s'éloigne de beaucoup de la valeur au 90^{ième} percentile, indiquant **des effets très localisés de teneur élevée en fer**.

Dans le cas de la sève à l'entaille, la valeur maximum de 1,90 ppm est très éloignée de la valeur au 90^{ième} percentile, 0,05 ppm. Les sèves à l'entaille ayant une teneur supérieure à 1,0 ppm sont au nombre de 2 seulement. Au total, il y a 12 échantillons de sève à l'entaille ayant une teneur supérieure à 0,10 ppm. Toutes les autres sèves ont une teneur inférieure à 0,10 ppm.

Tableau 20. Portrait général des résultats d'analyses de fer

Produits	Teneur en fer (ppm)			
	Médiane	Valeur au 90 ^{ième} percentile	Valeur maximum	Valeur minimum
Sève à l'entaille	<0,02 ¹	0,05	1,90	<0,02 ¹
Sirop théorique correspondant	<0,5 ²	1,21	69,6	<0,5 ²
Sève au réservoir	0,02	0,10	0,55	<0,02 ¹
Sirop théorique correspondant	<0,5 ²	2,86	16,5	<0,5 ²
Sirop avant filtration	0,21	2,34	19,3	<0,05 ³
Sirop filtré	<0,05 ³	1,28	18,1	<0,05 ³

¹ La teneur est inférieure à 0,02 ppm, limite de quantification du fer dans la sève donnée par la méthode analytique utilisée.

² La teneur est inférieure à 0,5 ppm qui est la plus faible teneur évaluée pour les sirops théoriques, compte tenu d'une limite de quantification de 0,02 ppm dans la sève.

³ La teneur est inférieure à 0,05 ppm, limite de quantification du fer dans le sirop donné par la méthode analytique utilisée.

Les valeurs médianes et au 90^{ième} percentile de la sève au réservoir étant un peu plus élevées que celles de la sève à l'entaille, **la collecte pourra amener du fer dans la sève dans certains cas**. L'estimation de l'effet de la collecte sur la teneur en fer du sirop est rapportée au tableau 21, en postulant comme pour les autres éléments que la sève à l'entaille est représentative de l'érablière.

Tableau 21. Estimation de l'effet de la collecte sur la teneur en fer du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Effet négligeable (< 0,4 ppm) ¹	106	< 0,1 à 14,5
Augmentation de 0,4 à 2,0 ppm	78	0,4 à 12,3
Augmentation supérieure à 2,0 ppm	20	2,3 à 16,5
Effet non évaluable ²	41	-

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieur à 40 fois la limite de précision de l'analyse de fer dans la sève, est considéré comme étant négligeable.

² L'effet n'a pu être évalué pour 15 des échantillons dont les sèves à l'entaille n'étaient pas disponibles et a donné un résultat négatif non valable pour 26 des échantillons.

Pour 106 des échantillons, l'effet de la collecte sur la teneur en fer du sirop est considéré comme étant négligeable, c'est-à-dire en deçà de la limite de précision de l'analyse multipliée par 40, facteur usuel de concentration de la sève en sirop. Que les effets de la collecte soient négligeables ou importants les teneurs maximums de chaque groupe sont voisines. Comme dans le cas des sèves à l'entaille, ces valeurs maximum représentent quelques cas isolés. Au total, parmi les sirops théoriques correspondant à la sève au réservoir, 6 échantillons ont une teneur supérieure à 10,0 ppm, les autres se retrouvant pour la plupart, comme l'indique la valeur au 90^{ième} percentile, en deçà de 1,2 ppm. Une augmentation supérieure à 0,4 ppm est observée pour 98 des échantillons dont 20 pour lesquels l'augmentation est jugée importante. La présence de surface rouillée ou de fer oxydable comme la fonte, pourrait être à l'origine des augmentations importantes de la teneur en fer à cette étape. L'état des réservoirs est à vérifier auprès des producteurs.

Les valeurs médiane et maximum du sirop avant filtration sont plus élevées que celles du sirop théorique correspondant à la sève au réservoir, alors que les valeurs au 90^{ième} percentile sont voisines.

Ces observations indiquent, que **l'évaporation peut amener dans certains cas, l'augmentation de la teneur en fer dans le sirop**. L'évaluation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en fer du sirop est présentée au tableau 22.

Tableau 22. Estimation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en fer du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Diminution de plus de 0,05 ppm	122	<0,05 à 14,3
Effet négligeable ¹ (<0,05 ppm)	36	<0,05 à 0,50
Augmentation de 0,05 à 1,0 ppm	67	0,48 à 4,73
Augmentation supérieure à 1,0 ppm	16	1,00 à 19,3
Effet non évaluable ²	3	-

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieure à la limite de quantification du fer dans le sirop, est considéré comme étant négligeable.

² L'effet est non évaluable pour 3 échantillons dont la sève au réservoir est manquante.

On observe un effet de diminution supérieure à la limite de quantification du fer dans le sirop, soit 0,05 ppm, pour 122 des échantillons. Comme dans le cas des éléments précédents, l'évaporation a un effet de précipitation d'une partie du fer. L'effet de l'évaporation est considéré comme étant négligeable, lorsqu'il est inférieur à la limite de quantification du fer dans le sirop. Plusieurs échantillons (soit 83 au total) présentent une augmentation de la teneur en fer au cours de l'évaporation. Comme pour le plomb, la chimie du fer dans l'évaporateur semble complexe. L'état des surfaces en contact avec la sève et le sirop au cours de l'évaporation est à vérifier auprès des producteurs.

Les données du tableau 20 indiquent que la filtration permet d'éliminer le fer présent sous une forme insoluble. Cependant, la valeur maximum du sirop filtré étant voisine de la valeur maximum du sirop avant filtration, dans certains cas, la filtration est moins efficace.

L'évaluation de l'effet de la filtration sur la teneur en fer du sirop est présentée au tableau 23. Une majorité des échantillons, soit 159, subit une diminution de la teneur en fer lors de la filtration, indiquant que cet élément se trouve en partie sous une forme insoluble dans le sirop non filtré. L'effet est négligeable pour 55 des échantillons, soit un effet inférieur à la limite de quantification du fer dans le sirop.

Tableau 23. Estimation de l'effet de la filtration sur la teneur en fer du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Diminution de plus de 0,05 ppm	159	<0,05 à 18,1
Effet négligeable ¹ (<0,05 ppm)	55	<0,05 à 1,36
Augmentation de plus de 0,05 ppm	31	0,09 à 16,7

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieur à la limite de quantification du fer dans le sirop, est considéré comme étant négligeable.

Comme pour le plomb, on observe des échantillons pour lesquels la filtration amène une augmentation de la teneur en fer. Bien qu'il existe des pompes du système de filtration faites de fonte, l'augmentation de la teneur en fer par contact du sirop avec ces surfaces demeure peu probable, les temps de contact étant généralement très courts. Les augmentations importantes peuvent être liées comme pour le plomb à un effet de prélèvement doublé d'une filtration inefficace. Les augmentations supérieures à 10 fois la limite de quantification, soit supérieure à 0,5 ppm, sont au nombre de 8. Deux des échantillons pour lesquels la filtration amène une augmentation très importante de la teneur en fer (plus de 2 ppm) se retrouvent parmi les sirops pour lesquels nous avons observé une augmentation importante de la teneur en plomb après filtration.

Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de fer

- La teneur en fer de la sève à l'entaille est généralement très faible, la médiane étant à la limite de quantification, soit inférieure à 0,02 ppm. Localement, il peut cependant y avoir des teneurs atteignant plus de 1,00 ppm. Bien que l'effet de la collecte sur la teneur en fer soit assez souvent négligeable (dans 106 des 245 cas), 98 échantillons présentent des augmentations. À l'évaporation et à la filtration, la tendance est la même que pour les autres éléments, c'est-à-dire, une diminution de la teneur grâce à une insolubilisation du fer. Les cas d'augmentations de la teneur à chaque étape d'élaboration du sirop étant assez nombreux (98 à la collecte, 83 à l'évaporation et 31 à la filtration), l'usage de matériel de fer oxydable et l'état des surfaces en contact avec la sève et le sirop (présence de rouille) est à surveiller comme source la plus probable de cet enrichissement du sirop en fer.

Le zinc

Interprétation des résultats d'analyses de zinc

Un portrait des résultats d'analyses de zinc dans les sèves et les sirops est présenté au tableau 24. Des éléments analysés, le zinc est celui dont les teneurs sont les plus élevées. **Les teneurs dans la sève sont suffisamment élevées pour considérer le zinc comme un constituant minéral important de la sève plutôt que comme un élément trace.**

Tableau 24. Portrait général des résultats d'analyses de zinc

Produits	Teneur en zinc (ppm)			
	Médiane	Valeur au 90 ^{ème} percentile	Valeur maximum	Valeur minimum
Sève à l'entaille	0,21	0,37	4,52	<0,01 ¹
Sirop théorique correspondant	5,3	9,6	109	<0,5 ²
Sève au réservoir	0,28	0,68	7,09	0,06
Sirop théorique correspondant	7,8	18,3	19,5	2,0
Sirop avant filtration	5,4	8,9	66,5	0,6
Sirop filtré	5,2	8,5	43,0	1,7

¹ La teneur est inférieure à 0,01 ppm, limite de quantification du zinc dans la sève donnée par la méthode analytique utilisée.

² La teneur est inférieure à 0,5 ppm qui est la plus faible teneur évaluée pour les sirops théoriques, compte tenu d'une limite de quantification de 0,01 ppm dans la sève.

³ La teneur est inférieure à 0,05 ppm, limite de quantification du zinc dans le sirop donné par la méthode analytique utilisée.

Les valeurs de la sève au réservoir, données au tableau 24, sont toutes supérieures aux valeurs correspondantes de la sève à l'entaille. Il en est de même pour les valeurs des sirops théoriques. Une estimation de l'effet de la collecte sur la teneur en zinc du sirop théorique est présentée au tableau 25. Comme pour les autres éléments, pour pouvoir faire cette évaluation, nous postulons que la sève à l'entaille est représentative de toute l'érablière.

Tableau 25. Estimation de l'effet de la collecte sur la teneur en zinc du sirop théorique

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Effet négligeable (< 0,4 ppm) ¹	12	de 2,0 à 9,5
Augmentation de 0,4 à 10,0 ppm	136	0,4 à 12,3
Augmentation supérieure à 10,0 ppm	36	10,0 à 195,0
Effet non évaluable ²	61	-

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieure à 40 fois la limite de précision de l'analyse du zinc dans la sève, est considéré comme étant négligeable.

² L'effet n'a pu être évalué pour 15 des échantillons dont les sèves à l'entaille n'étaient pas disponibles et a donné un résultat négatif non valable pour 46 des échantillons.

L'effet de la collecte est considéré comme étant négligeable lorsqu'il est inférieur à 40 fois la limite de précision de l'analyse du zinc dans la sève, soit inférieur à 0,4 ppm. Nous observons un tel effet négligeable pour seulement 12 échantillons. Une augmentation de la teneur en zinc est observée pour 172 des échantillons. L'effet semble important en valeur absolue, mais compte tenu de la teneur en zinc déjà élevée dans la sève, l'effet relatif n'est que de l'ordre de 10% dans la majorité des cas. Pour 36 des échantillons, l'augmentation de la teneur dans le sirop théorique est supérieure à 10,0 ppm. Notons que les cas de teneur voisine de 100 ppm dans le sirop théorique sont au nombre de 5 après collecte alors qu'il n'y en avait qu'un parmi les sirops théoriques correspondant à la sève à l'entaille. La collecte amène donc dans certain cas, des augmentations importantes de la teneur en zinc dans le sirop théorique. L'utilisation de réservoir d'acier galvanisé étant courant en acériculture, il n'est pas étonnant d'observer de tels cas d'augmentation de la teneur en zinc à l'étape de récolte. L'enquête auprès des producteurs pourra confirmer le lien entre ces cas et l'utilisation de réservoir d'acier galvanisé.

Les données du tableau 24 indiquent que le zinc, comme les autres éléments, est partiellement précipité lors de l'évaporation, annulant pratiquement l'effet d'augmentation lié à la collecte. Le tableau 26 présente une estimation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en zinc du sirop. Comme le montre les données du tableau 26, l'évaporation amène effectivement une diminution de la teneur en zinc, pour une majorité des échantillons, soit 201 des 245 échantillons analysés. Le zinc, comme les autres éléments analysés, est donc partiellement précipité lors de l'évaporation. L'effet est négligeable pour 7 des échantillons alors qu'on observe une augmentation supérieure à la limite de précision de la méthode d'analyse du zinc dans le sirop, soit supérieure à 0,1 ppm, pour 34 des échantillons.

Tableau 26. Estimation de l'effet de l'évaporation sur la teneur en zinc du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Diminution de plus de 0,1 ppm	201	0,6 à 66,5
Effet négligeable ¹ (<0,1 ppm)	7	4,2 à 9,2
Augmentation supérieure à 0,1 ppm	34	3,4 à 38,0
Effet non évaluable ²	3	-

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieur à la limite de quantification du zinc dans le sirop, est considéré comme étant négligeable.

² L'effet est non évaluable pour 3 échantillons dont la sève au réservoir est manquante.

A l'étape d'évaporation, il y a peu de chance que des pièces d'équipement soit fait d'acier galvanisé. Bien que ces diminutions et augmentations soient du même ordre que pour les autres éléments, on aurait pu les considérer comme étant négligeable jusqu'à 1 ppm, relativement à la teneur naturelle en zinc plus élevée que celle des autres éléments analysés.

Comme pour les autres éléments précipitant à l'étape d'évaporation, le zinc est aussi en partie retenu par la filtration. Les valeurs du sirop filtré données au tableau 24 sont effectivement inférieures à celles du sirop avant filtration. L'effet de la filtration est évalué au tableau 27. Nous observons ainsi 114 échantillons pour lesquels la filtration amène une diminution de la teneur en zinc supérieure à la limite de quantification. L'effet est considéré négligeable pour 34 des échantillons. Le nombre d'échantillons pour lesquels nous observons une augmentation de la teneur en zinc après filtration est élevé. Si, en valeur absolue, les effets semblent du même ordre que pour les autres éléments, en valeur relative, ils sont beaucoup moins importants, de l'ordre d'à peine 2%, dans la majorité des cas, autant pour les augmentations que les diminutions.

Tableau 27. Estimation de l'effet de la filtration sur la teneur en zinc du sirop

Estimation de l'effet	Nombre d'échantillons	Gamme de teneur correspondante (ppm)
Diminution de plus de 0,1 ppm	114	1,9 à 43,0
Effet négligeable ¹ (<0,1 ppm)	34	2,1 à 9,5
Augmentation de plus de 0,1 ppm	97	1,7 à 38,6

¹ Un effet, en plus ou en moins, inférieure à la limite de quantification du zinc dans le sirop, est considéré comme étant négligeable.

Si on ne considère que les augmentations supérieures à 10 fois la limite de précision, soit les augmentations supérieures à 1,0 ppm, le nombre de cas serait de 24. Trois de ces échantillons se retrouvent aussi parmi les 5 échantillons pour lesquels une augmentation de plus de 0,220 ppm de plomb après filtration a été observée.

Synthèse de l'interprétation des résultats d'analyses de zinc

- La teneur en zinc de la sève à l'entaille est suffisamment élevée pour considérer cet élément comme un constituant minéral de la sève plutôt que comme un élément trace. La valeur médiane se situe à 0,21 ppm et la teneur maximum atteint 4,52 ppm.
- Les équipements d'acier galvanisé, dont les réservoirs pour la sève, étant encore assez courant dans les érablières, il n'est pas étonnant que la collecte amène une augmentation de la teneur en zinc pour 172 des échantillons analysés. Cette augmentation est cependant relativement faible, compte tenu de la teneur en zinc déjà présente dans la sève.
- Le zinc suivant une chimie similaire aux autres éléments analysés, l'évaporation et la filtration amènent des diminutions de teneur, pour une majorité des échantillons (201 diminutions à l'évaporation et 114 à la filtration). Comme dans le cas de la collecte, le zinc étant présent naturellement à des teneurs assez élevées dans le sirop, en valeur relative, les effets sont beaucoup moins importants que pour les autres éléments et annulent pratiquement l'effet d'augmentation observé à la collecte.



Conclusion

En regard des objectifs visés par ce projet, les résultats obtenus nous permettent de préciser les faits suivants.

La probabilité de retrouver théoriquement des teneurs en plomb supérieures à 0,250 ppm dans le sirop par le seul apport de la sève à l'entaille, est faible (6 échantillons sur 234 ou 4 érablières sur 90) mais n'est pas nulle.

Cependant, pour la majorité des échantillons, que les teneurs soient faibles ou plus ou moins élevées, le plomb présent dans le sirop d'érable est principalement d'origine technologique provenant vraisemblablement de soudures à l'étain et plomb.

Les autres éléments analysés, le cadmium, le cuivre, le fer et le zinc, sont aussi observés à des teneurs variées dans la sève à l'entaille. Le procédé d'élaboration du sirop (évaporation et filtration) amène dans la plus part des cas, leur élimination à des degrés divers. Malgré cette tendance à l'élimination, l'utilisation d'équipement où de grandes surfaces de cuivre entrent en contact avec la sève, de même que l'état des surfaces de fer oxydable sont à surveiller dans l'optique visant l'élimination de toutes sortes de contamination des produits acéricoles.



Bibliographie

- Bois E., Lessard M., Roberge A. 1939. Transaction of the Royal Society of Canada, Section III, pp.107-112. Le plomb dans les produits de l'érable.
- Fontana M.G. et Greene N.D., 1978. IN : Materiel Science and Engineereing series. Corrosion Engineering, pp.10-20, 172. McGraw Hill Co., United States.
- Furr A.K., Parkinson T.F., 1979. Nutrition Reports International, vol. 20, no.6, pp. 765-769. Elemental composition of New York State maple syrup sampled near sources of air pollution.
- Gouvernement du Québec, 1992. Règlement sur les aliments. Chapitre 8. Produit de l'érable et leurs succédanés.
- Handbook of Chemistry and Physic. 57th edition, 1976-77, pp. B-122-B-124. CRC Press, United States.
- Harju L., Hulden S.G., 1990. J. Geochem. Explor. Vol.37, pp.351-365. Birch sap as a tool for biochemical prospecting.
- Kruss P. et Valeriote I.M., 1984. IN : Controversial Chemicals : a citizen guide, pp. 32 et 35. Multiscience Publications Limited, Montreal, Québec.
- Miller-Ihli N.J., 1994. J.A.O.A.C. International, vol.77, no.5, pp. 1288-1292. Graphite Furnace Atomic Absorption Method for the Determination of Lead in Sugars and Syrups.
- Mollica J.N., Morselli M.F., 1984. J.A.O.A.C. vol.87, no.6, pp.1125-1129. Gas Chromatographic Determination of non-volatile organic acids of sugar maple (*Acer Saccharum* Marsh).
- Robinson R.A., MacLean K.S., MacConnell H.M., 1989. J.A.O.A.C., vol.72, no.4, pp.674-676. Heavy metal, pH and total solid content of maple sap and syrup produced in Eastern Canada.
- Santé et bien-être Canada, 1989. Loi et règlements des aliments et drogues.
- 59 FR, 1994. Federal Register/ vol.59, no.24/ Friday, February 4, 1994. / Lead in food and color additives and GRAS ingredients; Request for data. Pp.5363-5370.



Annexes

Liste des sèves à l'entaille dont le sirop théorique a une teneur supérieure à 0,250 ppm. La teneur du sirop filtré correspondant est donnée à titre indicatif.

Code d'échantillon	Teneur en plomb (en ppm)		
	Sève à l'entaille	Sirop théorique	Sirop filtré
231273	0,015	0,349	0,023
312223	0,014	0,360	2,544
312283	0,021	0,418	0,243
312303	0,052	1,259	0,222
413143	0,023	0,759	0,027
424183	0,051	1,475	0,063

Liste des sèves au réservoir dont le sirop théorique a une teneur supérieure à 0,250 ppm. La teneur du sirop filtré correspondant est donnée à titre indicatif.

Code d'échantillon	Teneur en plomb (en ppm)		
	Sève au réservoir	Sirop théorique	Sirop filtré
111999	0,013	0,320	0,253
112184	0,010	0,259	0,143
211203	0,015	0,385	4,920
222243	0,026	0,726	0,040
231114	0,010	0,253	0,043
312223	0,014	0,416	2,544
312283	0,050	1,264	0,243
312303	0,055	1,455	0,222
322034	0,020	0,560	0,169
322263	0,024	0,764	0,045
413263	0,041	0,902	0,037
413143	0,026	0,603	0,027
413283	0,023	0,702	0,060
424183	0,023	0,699	0,063
515293	0,021	0,523	0,110
1021193	0,011	0,321	0,117
1025193	0,010	0,275	0,127

Liste des sirops non filtrés pour lesquels l'étape d'évaporation a eu un apport de plus de 0,220 ppm de plomb. La teneur des sirops théoriques correspondant à la sève au réservoir et la teneur du sirop filtré correspondant sont données à titre indicatif.

Code d'échantillon	Teneur en plomb (ppm)		
	Sirop théorique au réservoir	Sirop avant filtration	Sirop filtré
114174	<0,030	0,323	0,260
114 293	<0,030	0,415	0,283
115154	<0,030	2,907	0,828
122283	<0,030	1,627	0,077
123293	0,087	3,047	1,020
124183	<0,030	3,010	0,071
124223	<0,030	0,720	0,057
125303	<0,030	0,810	0,461
133213	<0,030	0,781	0,062
211144	0,112	0,865	1,153
211203	0,385	1,843	4,920
211293	0,089	1,727	0,758
223174	<0,030	0,302	0,147
223274	<0,030	0,357	0,172
312223	0,417	2,417	2,544
321114	<0,030	0,467	0,030
321273	<0,030	0,352	0,333
411253	<0,030	0,922	0,444
415193	<0,030	0,442	0,408
423153	0,072	0,306	0,098
514153	0,039	1,640	0,420
514203	0,034	1,200	0,431
514273	0,077	0,409	0,377
523143	0,072	6,600	0,966
531163	<0,030	0,831	0,775
1011193	<0,030	1,963	0,481
1012143	<0,030	2,297	0,139
1025133	<0,030	1,712	0,778
1031133	<0,030	0,326	0,053
1033203	<0,030	10,870	0,733

Liste des sirops filtrés ayant une teneur supérieure à 0,250 ppm et supérieure à la teneur du sirop avant filtration correspondant.

Code d'échantillon	Teneur en plomb (en ppm)	
	Sirop avant filtration	Sirop filtré
111999	0,093	0,253
211144	0,865	1,153
211203	1,843	4,920
414193	0,111	0,400
531183	0,185	0,392

Figure 1.
Teneur en plomb des sèves à l'entaille et des sirops théoriques correspondants

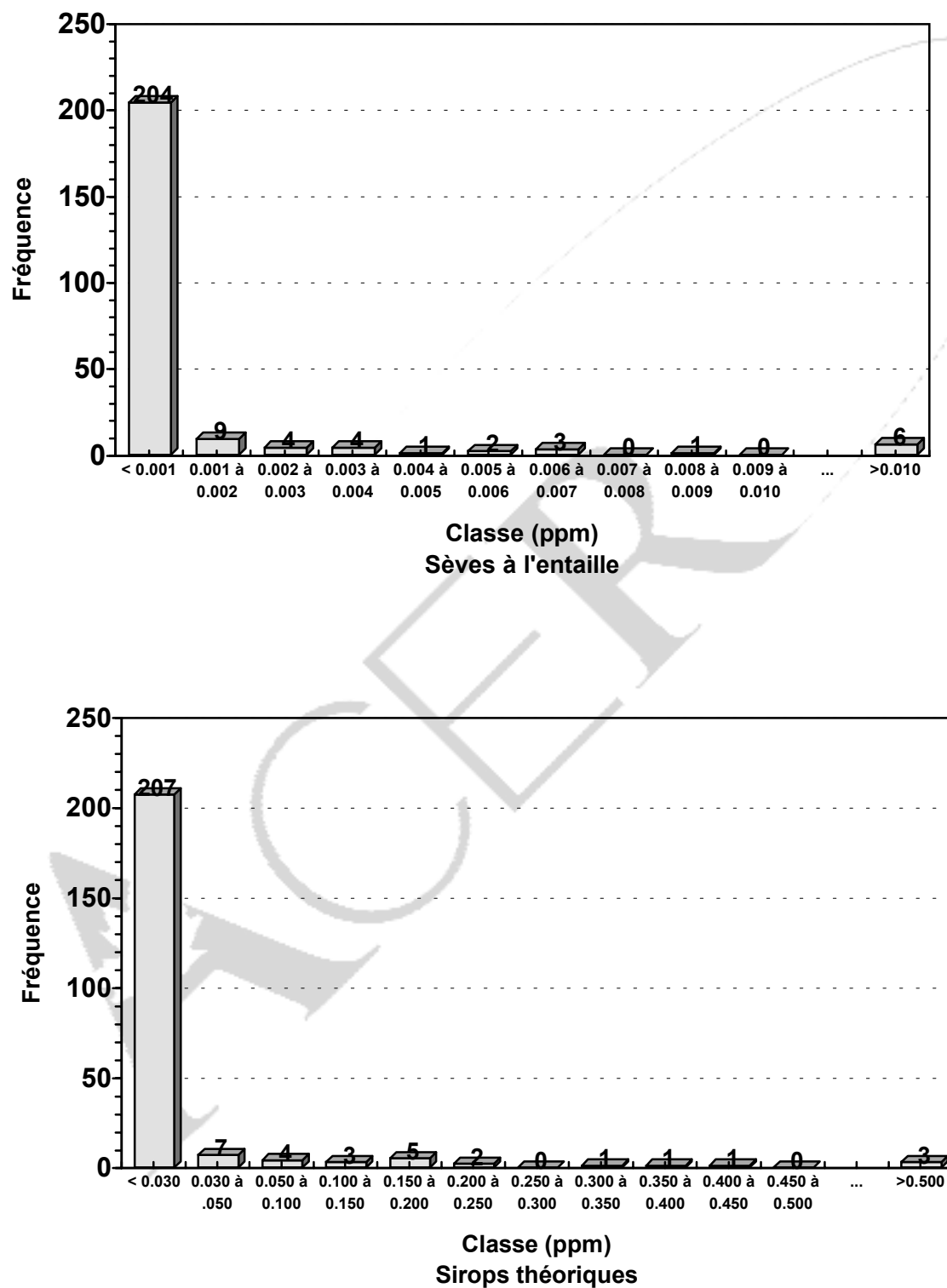


Figure 2.
Teneur en plomb des sèves au réservoir et des sirops théoriques
correspondants

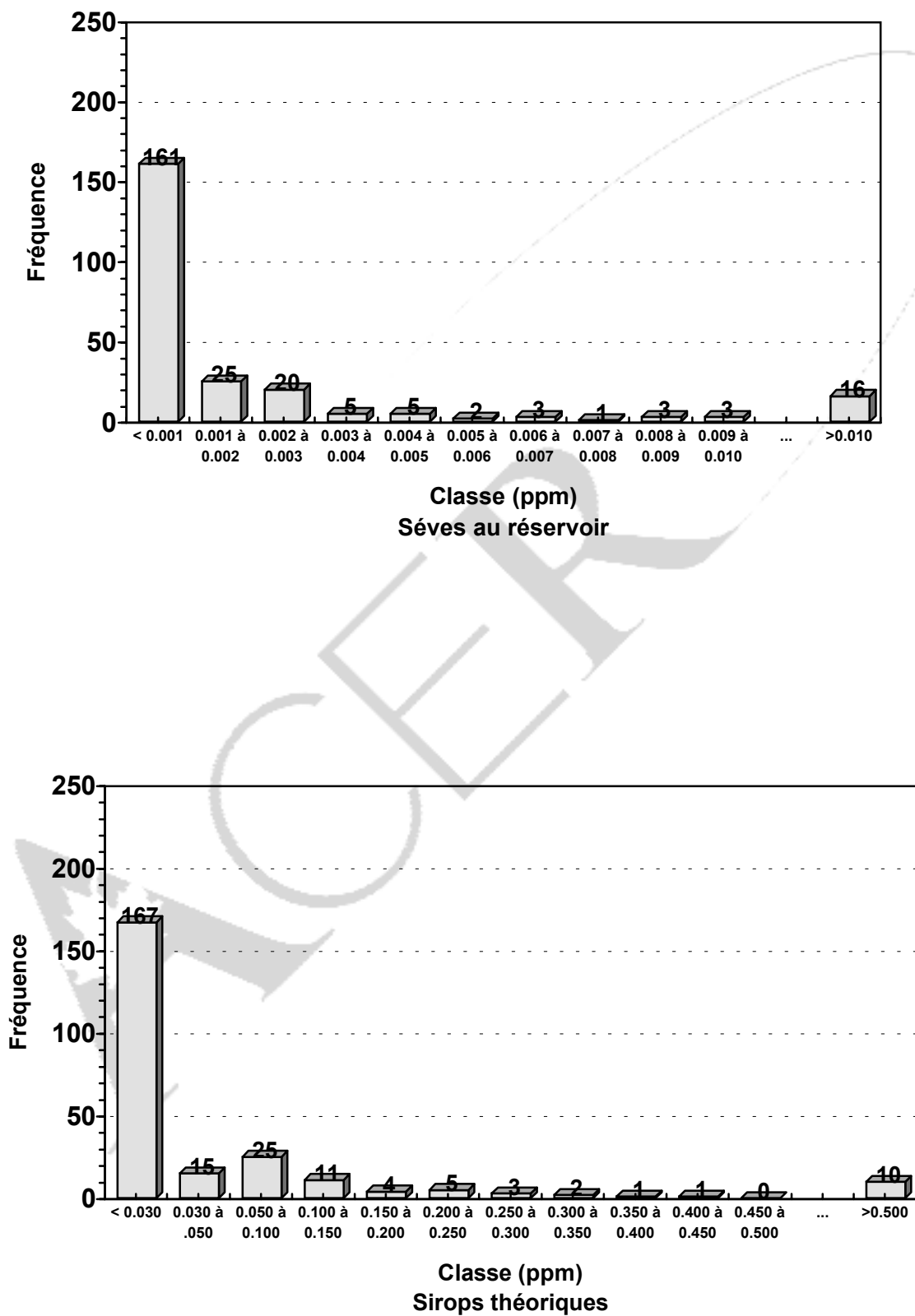


Figure 3.
Teneur en plomb des sirops d'érable.

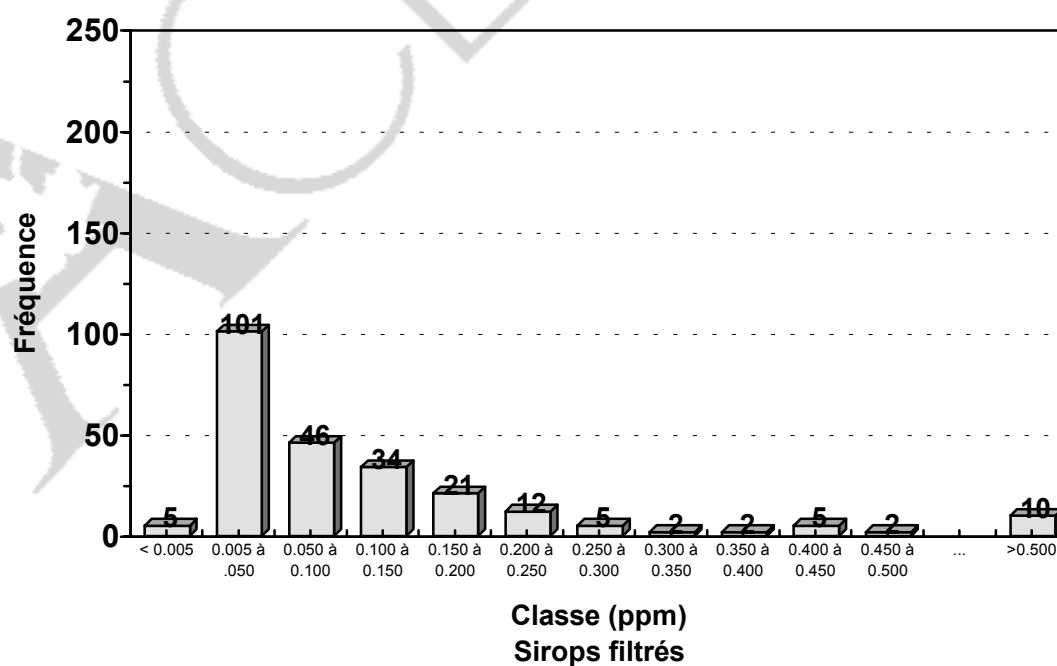
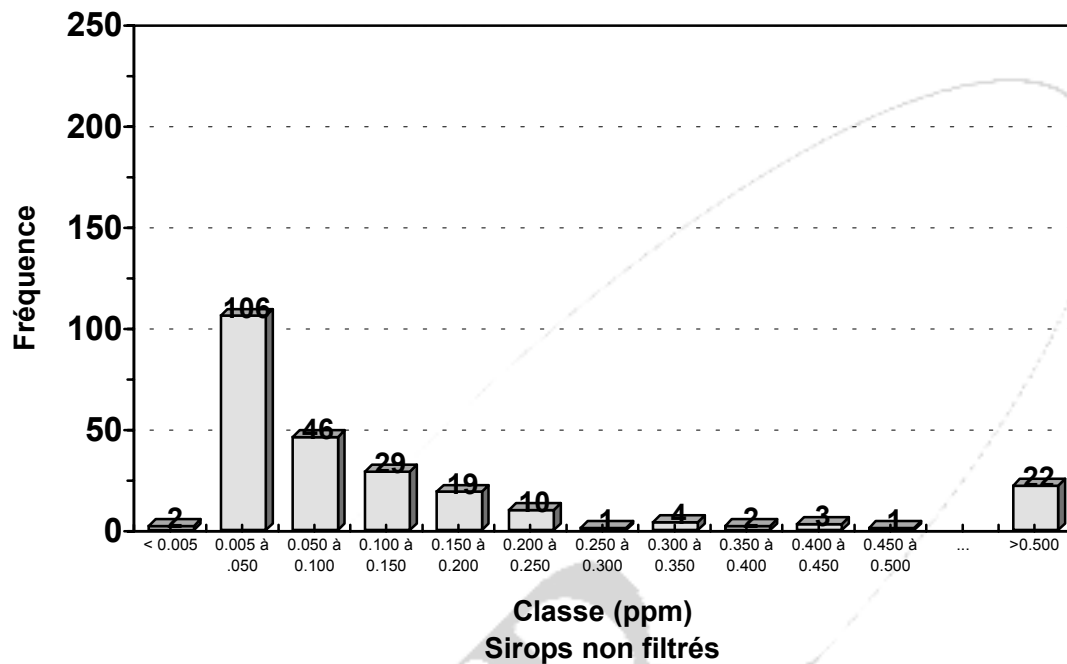


Figure 4.
Teneur en cadmium des sèves à l'entaille et des sirops théoriques
correspondants

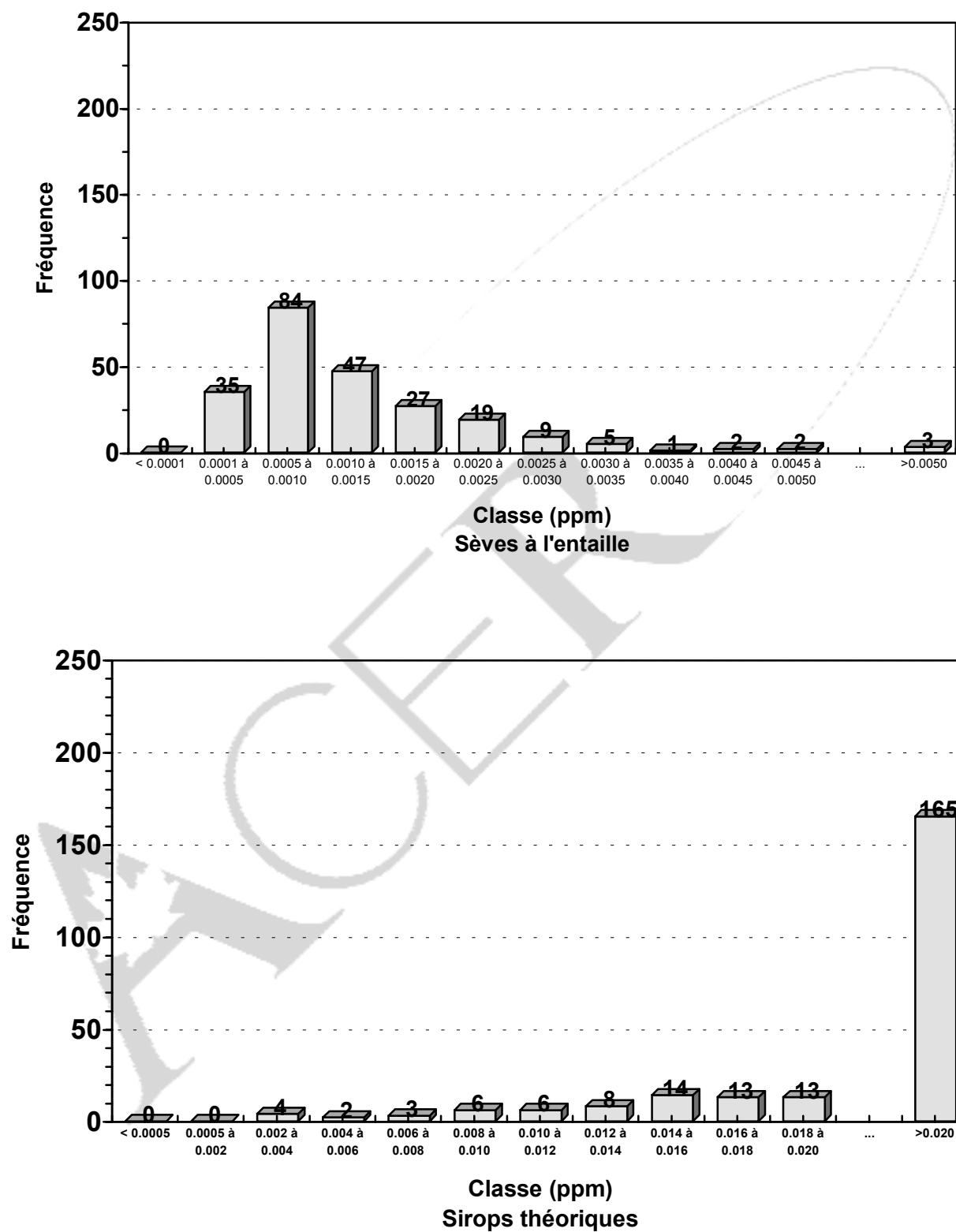


Figure 5.
Teneur en cadmium des sèves au réservoir et des sirops
théoriques correspondants

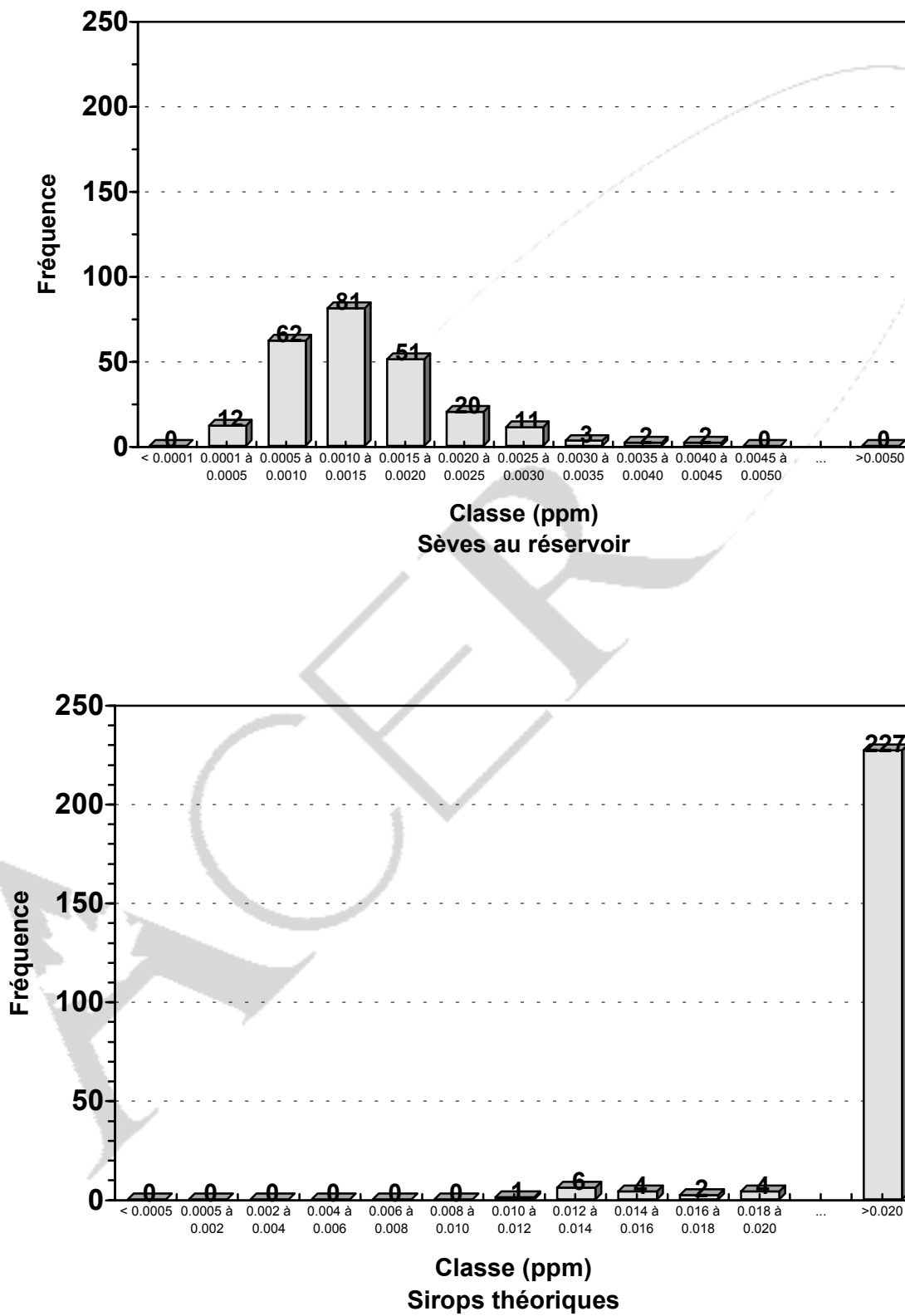


Figure 6.
Teneur en cadmium des sirops d'érable.

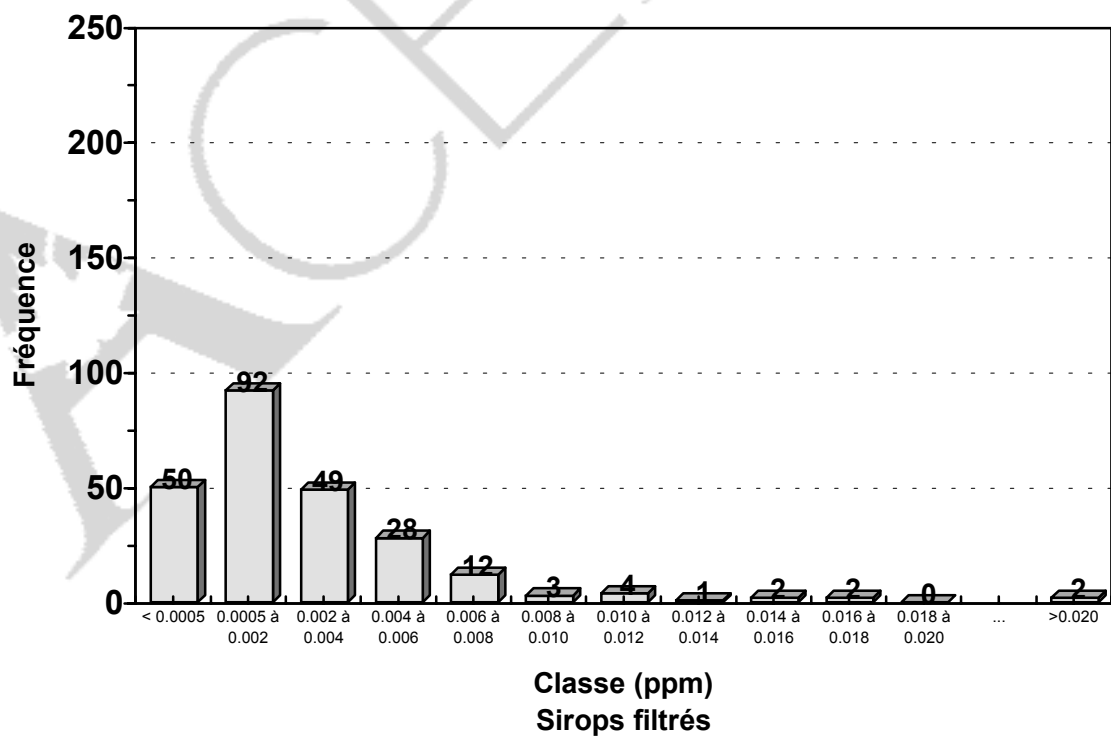
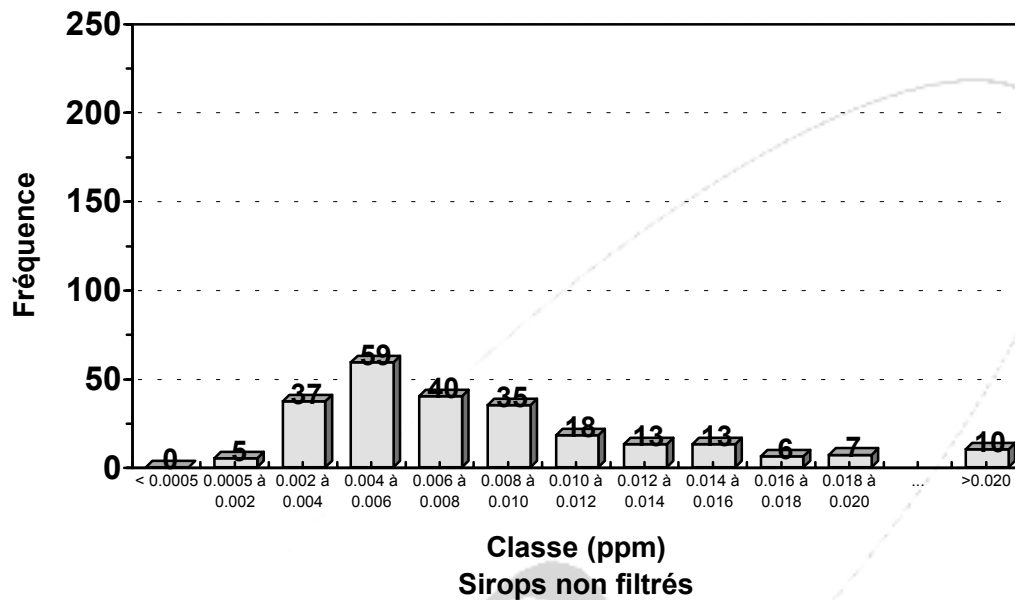


Figure 7.
Teneur en cuivre des sèves à l'entaille et des sirops théoriques
correspondants

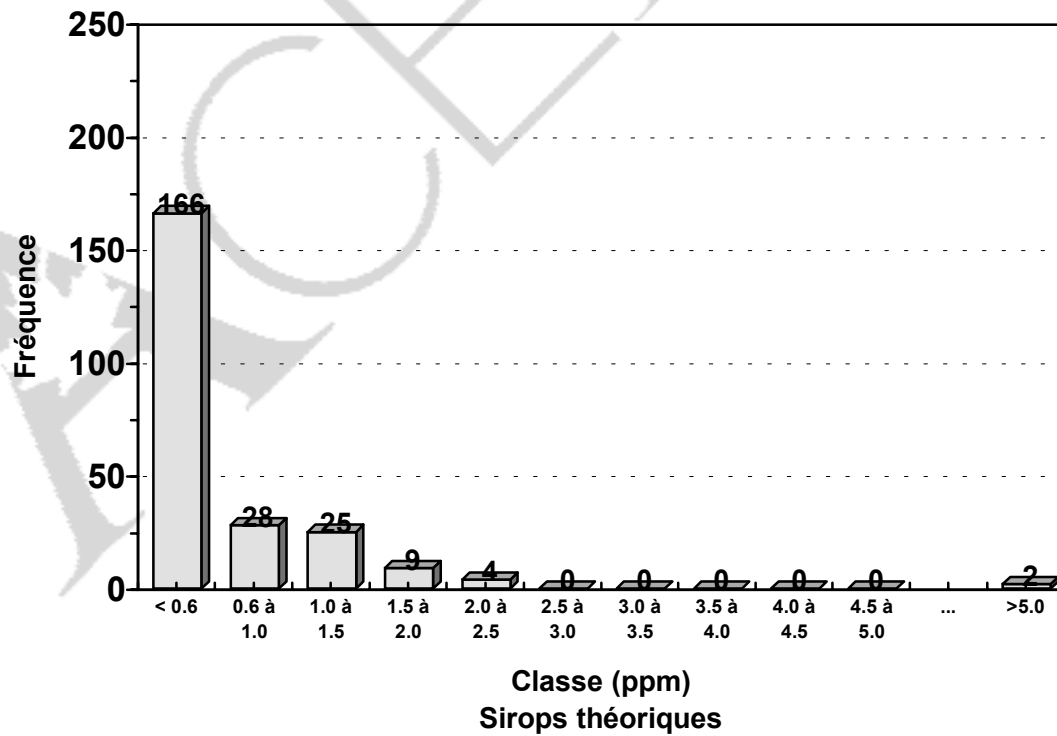
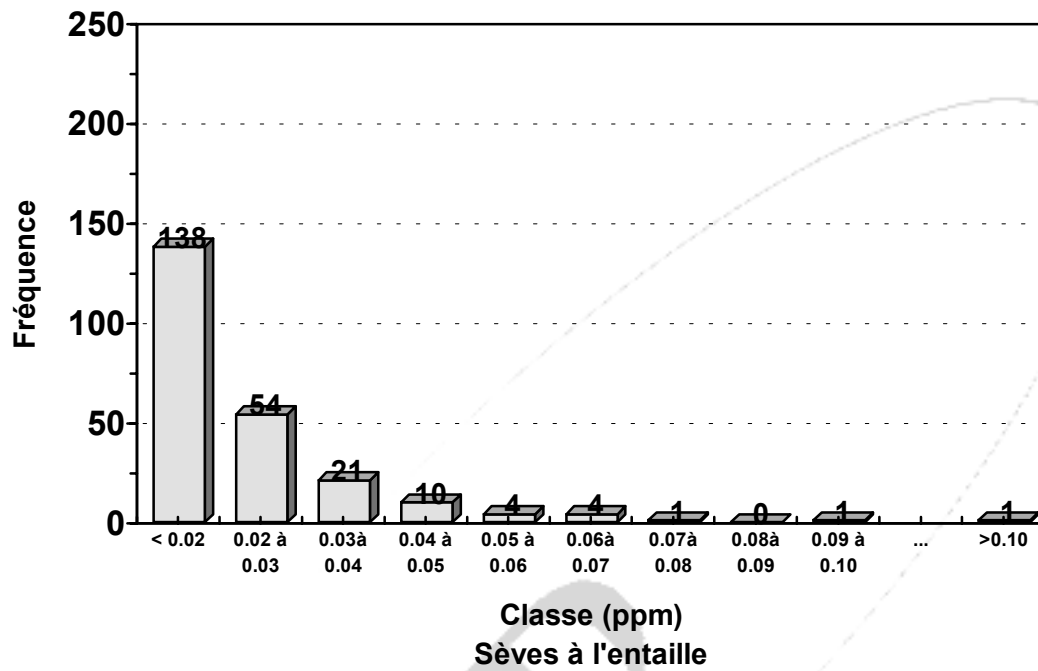


Figure 8.
Teneur en cuivre des sèves au réservoir et des sirops
théoriques correspondants

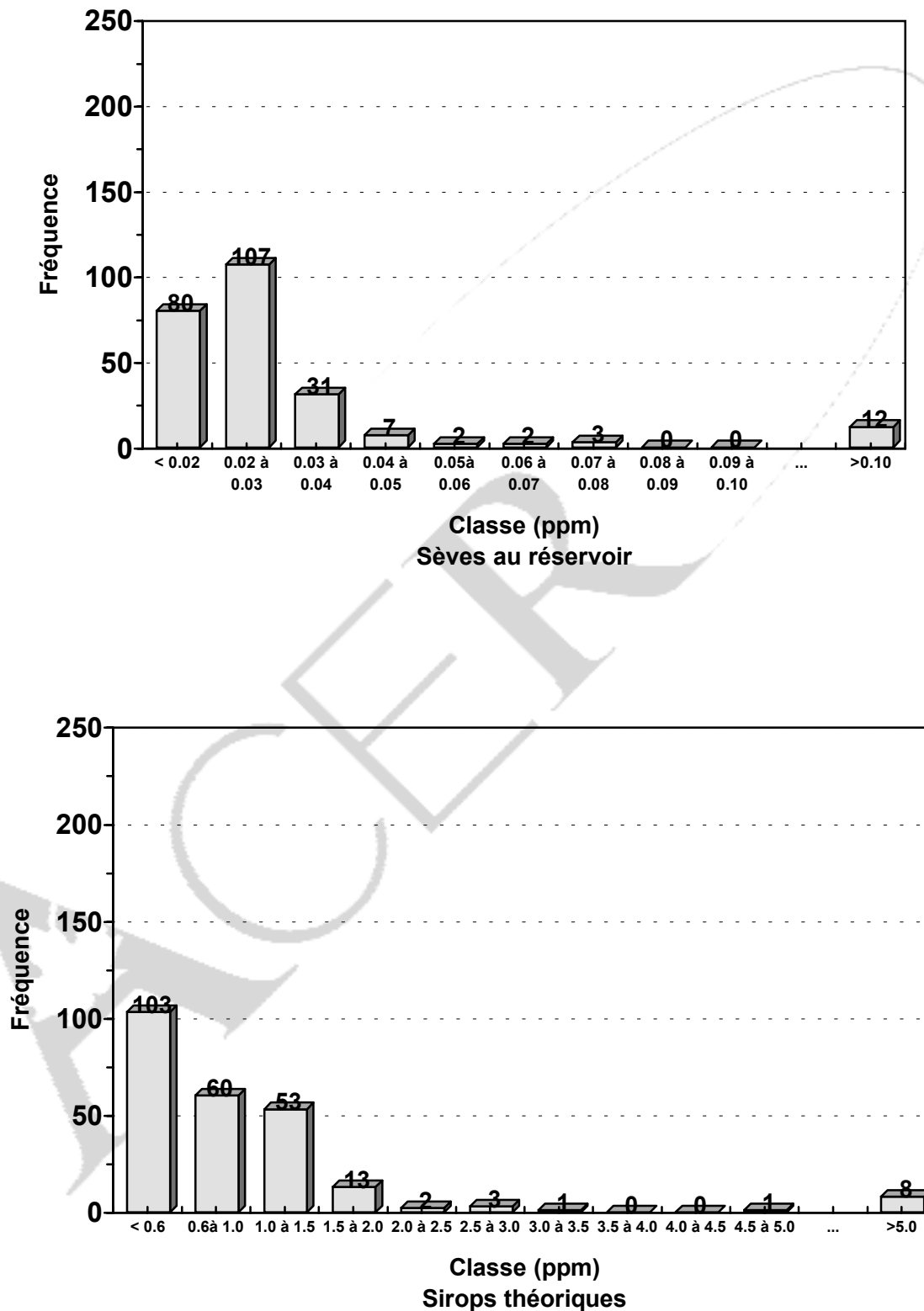


Figure 9.
Teneur en cuivre des sirops d'érable.

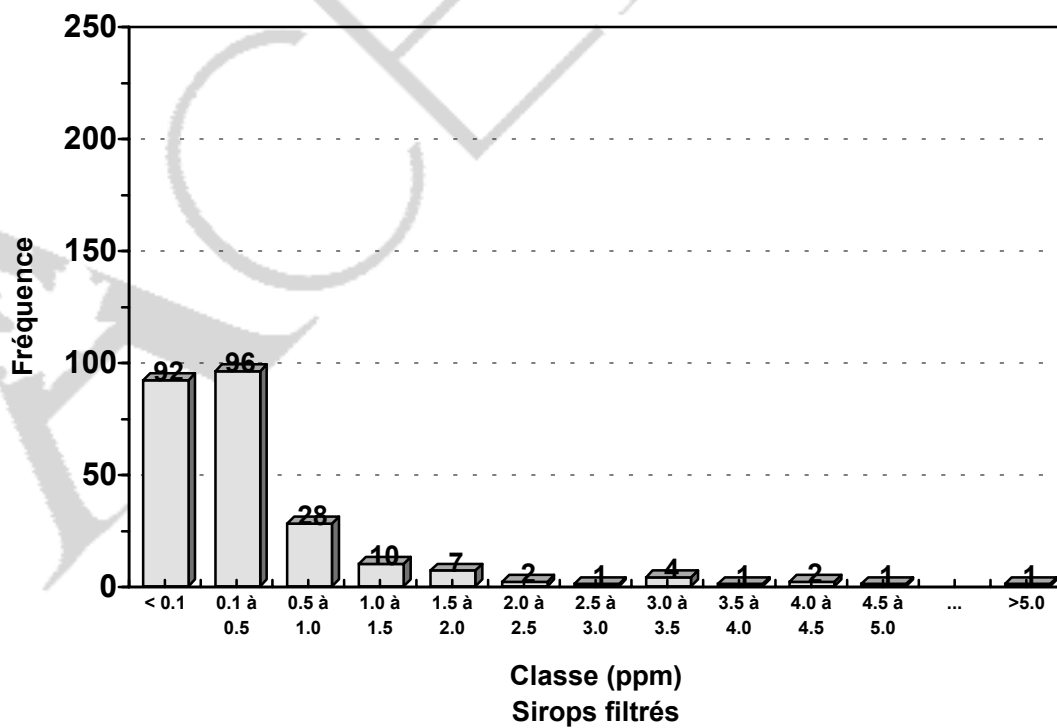
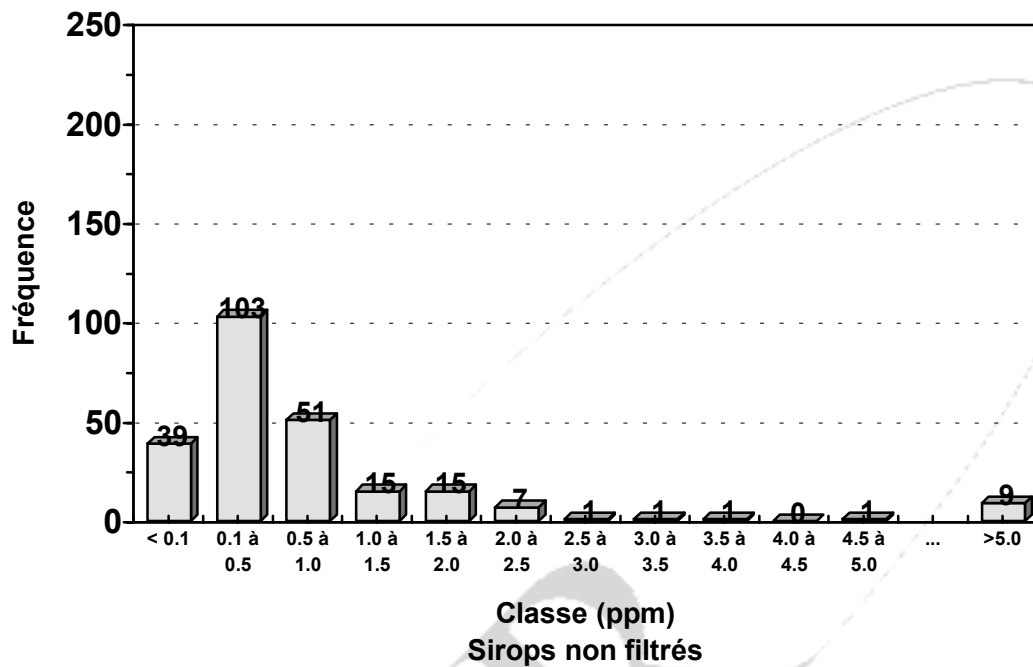


Figure 10.
Teneur en fer des sèves à l'entaille et des sirops théoriques
correspondants

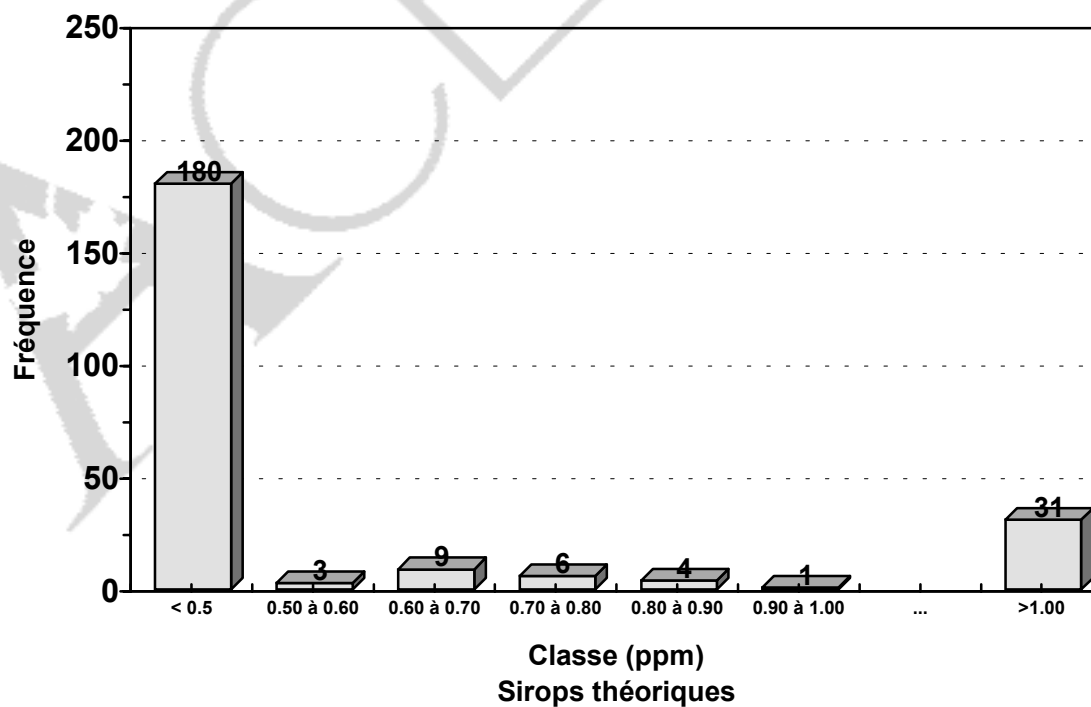
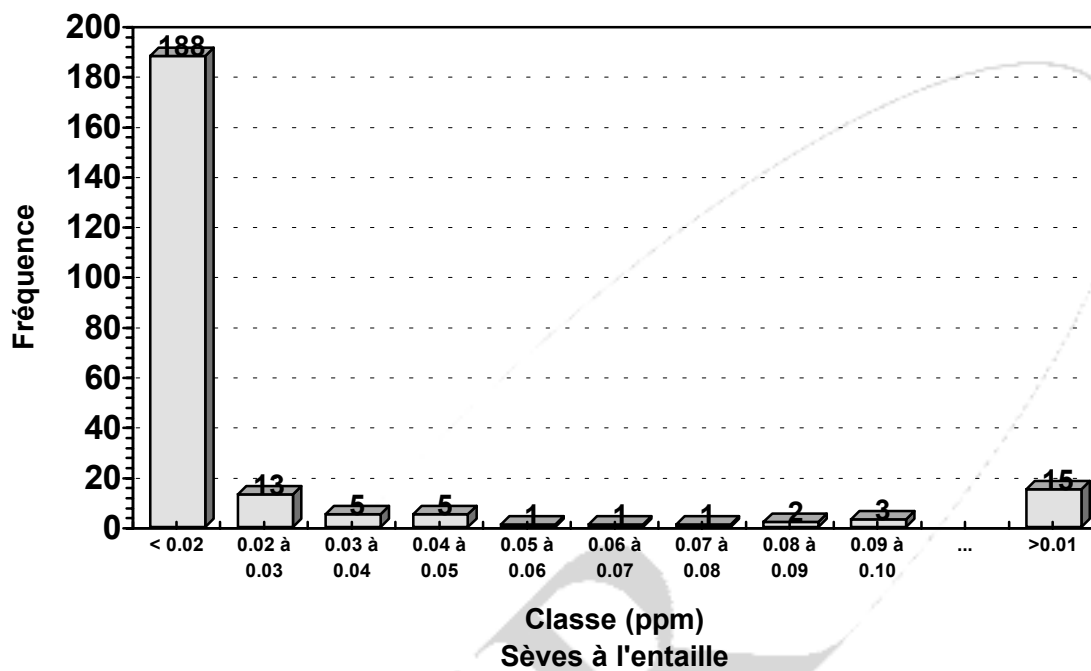


Figure 11.
Teneur en fer des sèves au réservoir et des sirops théoriques correspondants

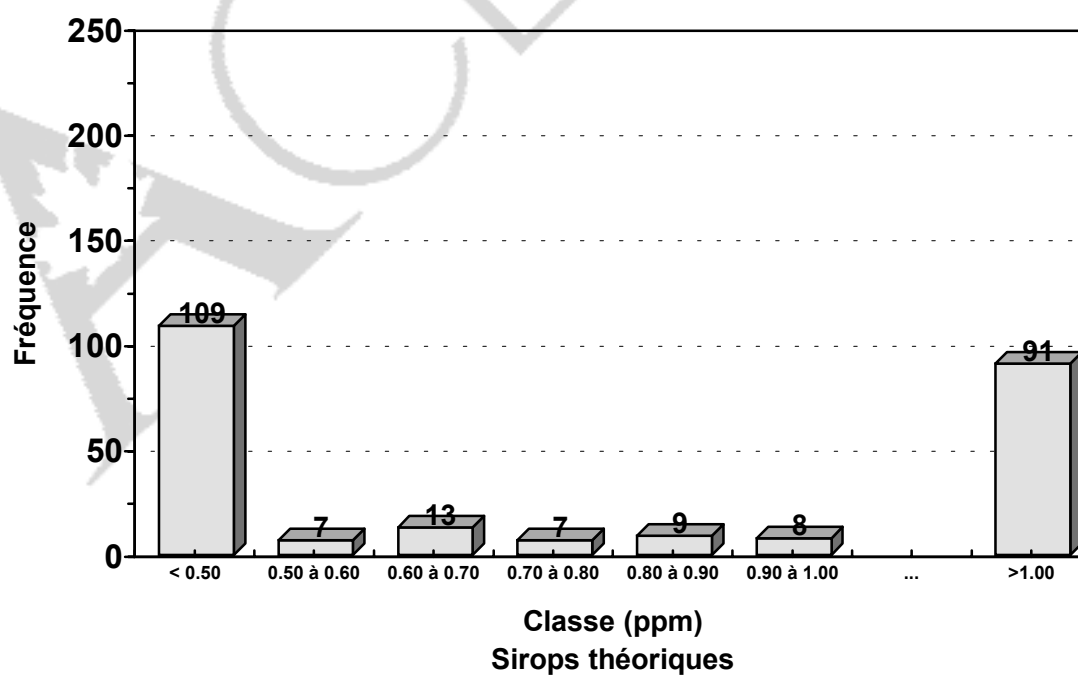
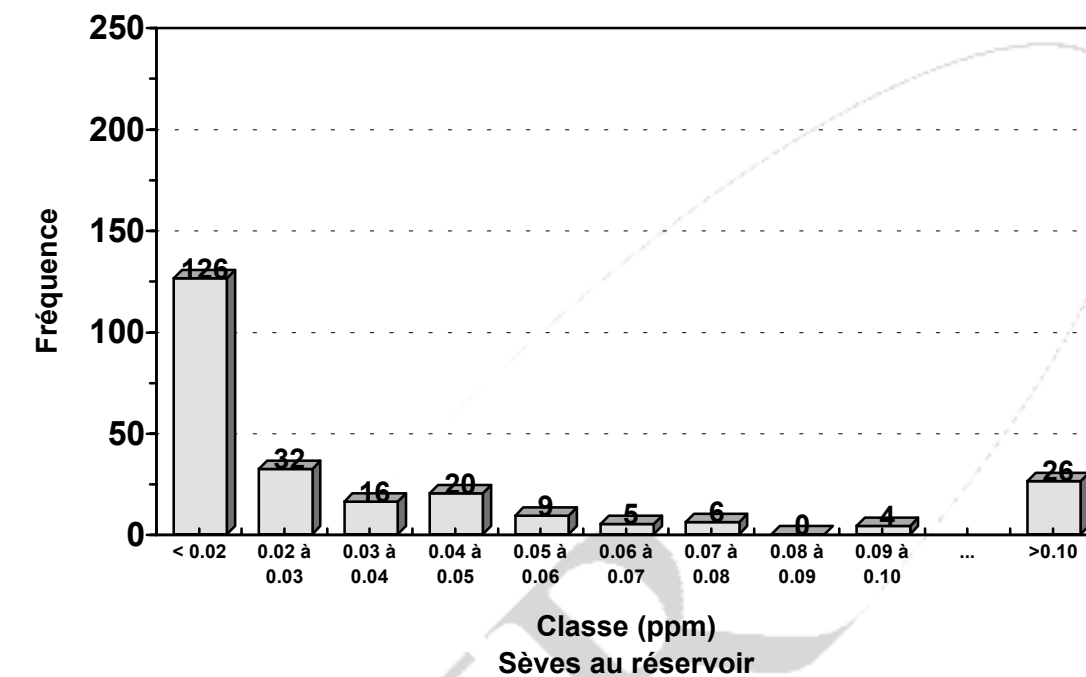


Figure 12.
Teneur en fer des sirops d'érable.

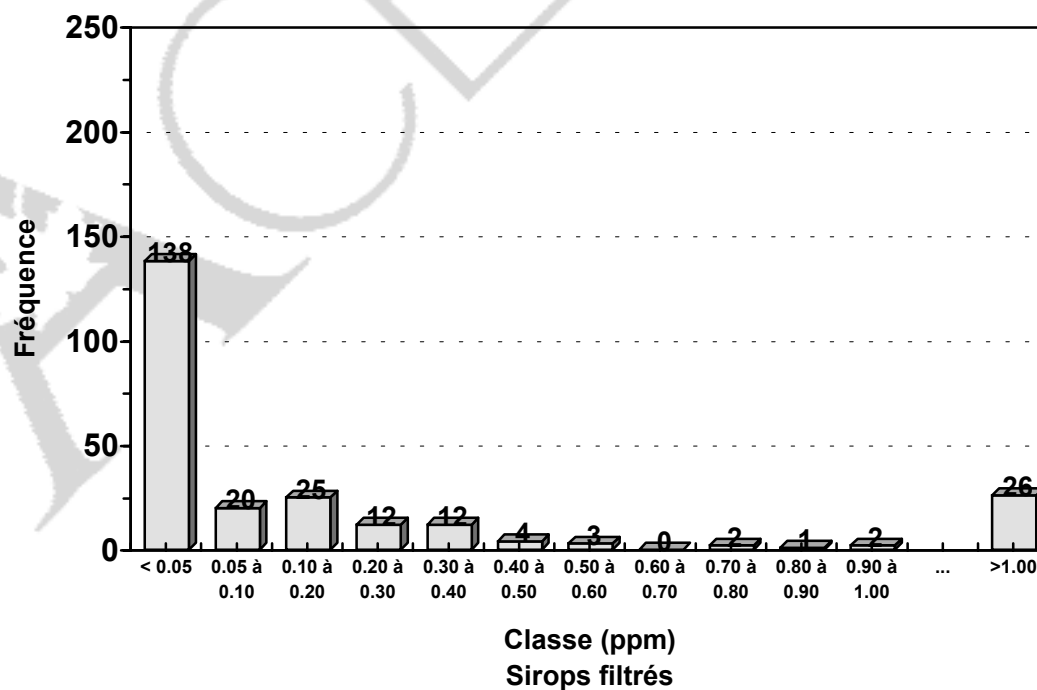
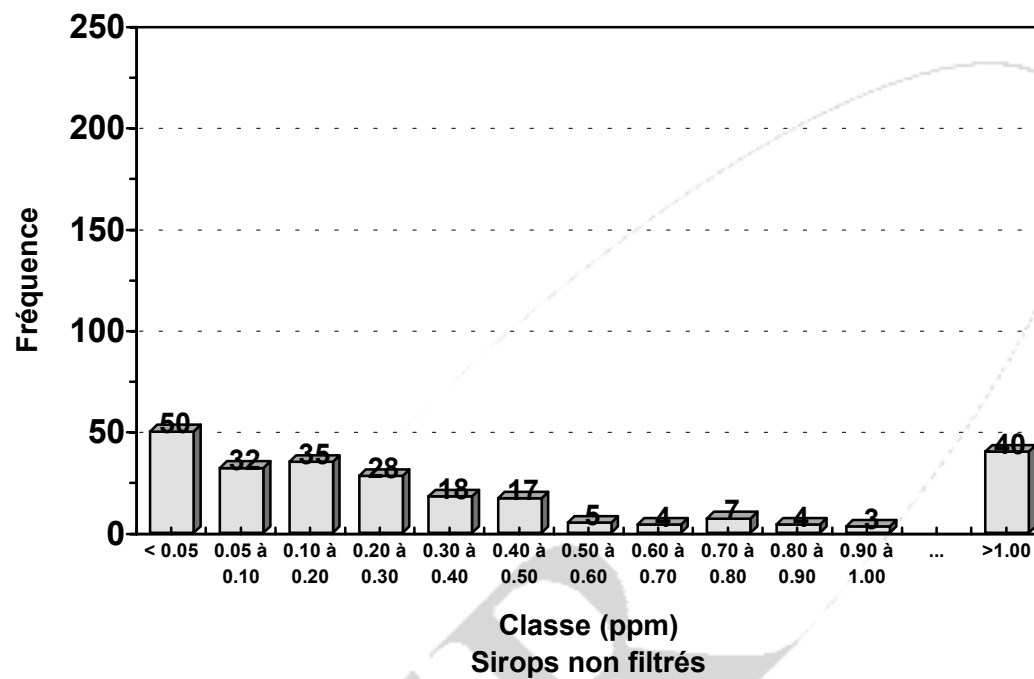


Figure 13.
Teneur en zinc des sèves à l'entaille et des sirops théoriques
correspondants

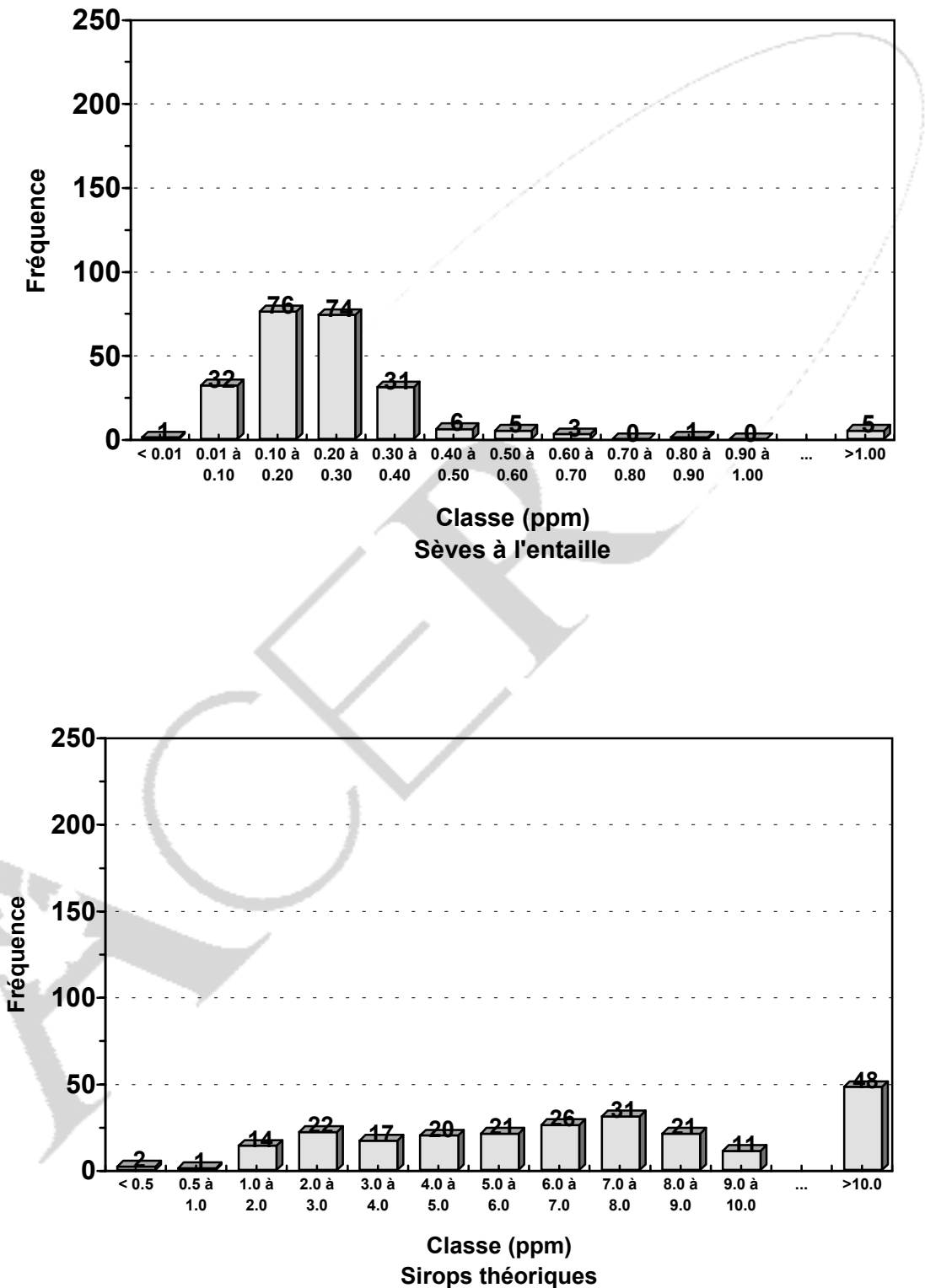


Figure 14.
Teneur en zinc des sèves au réservoir et des sirops théoriques
correspondants

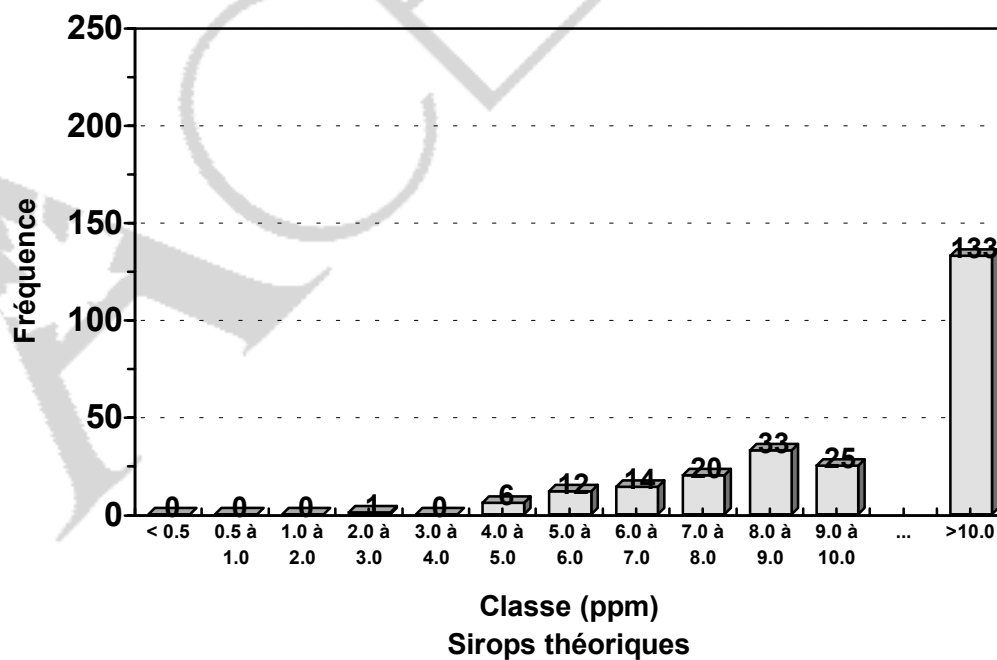
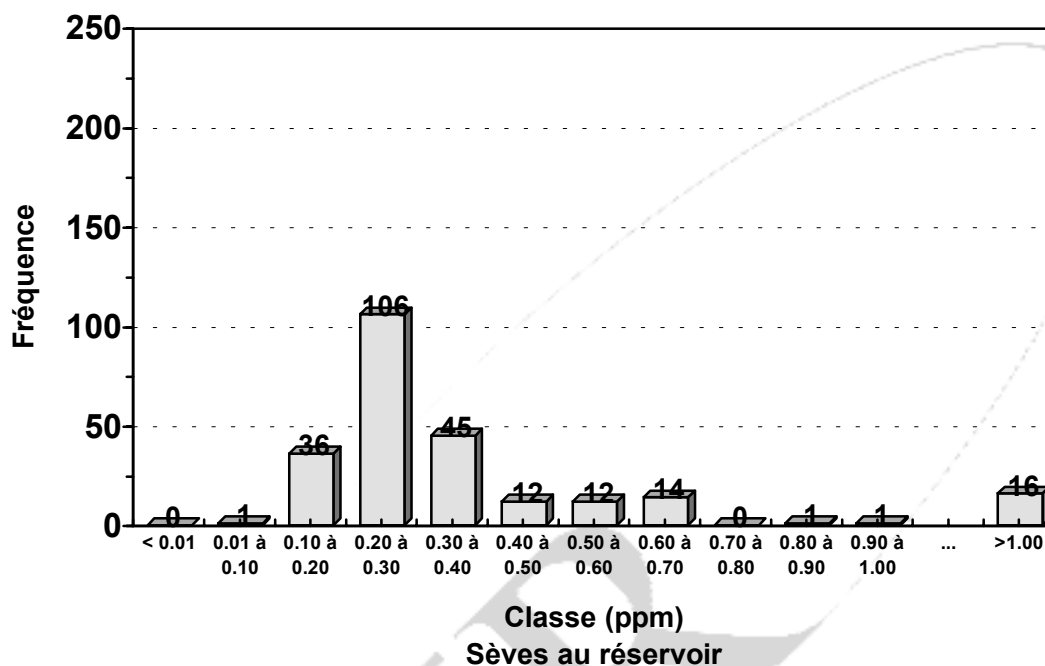
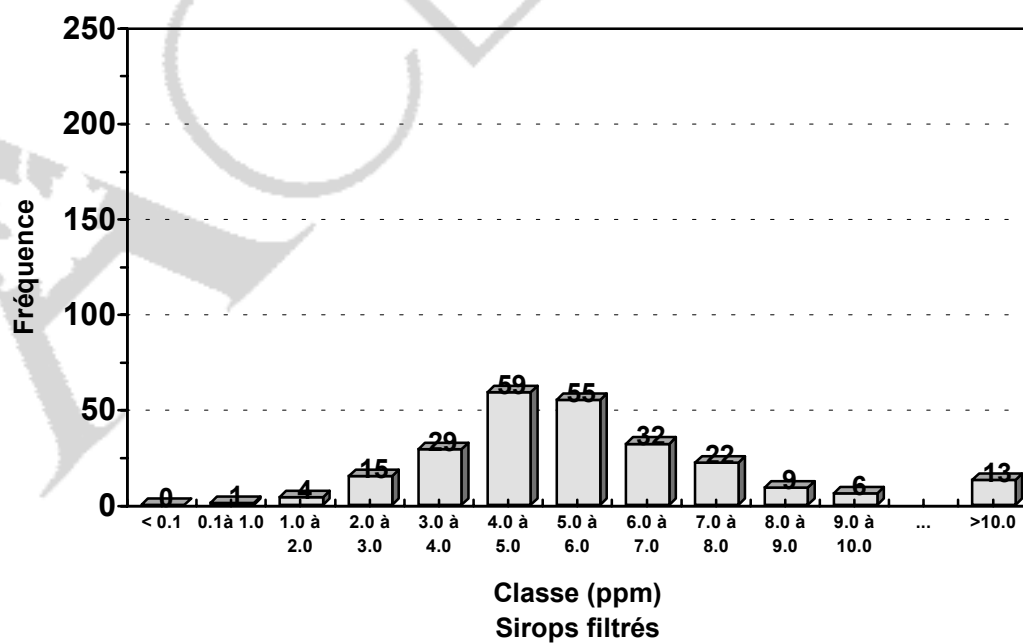
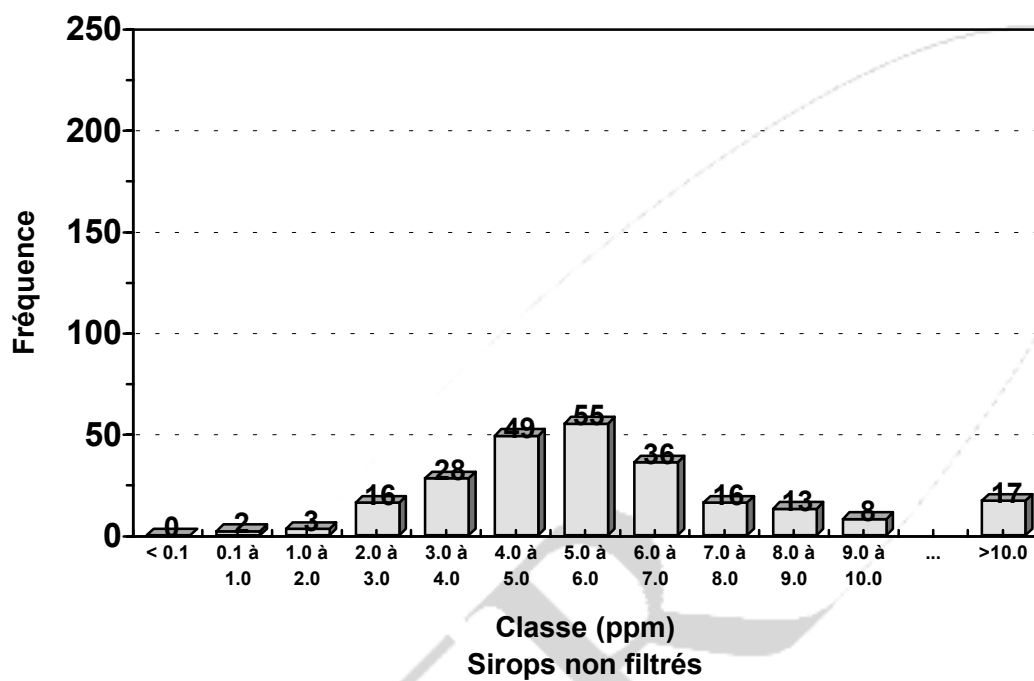


Figure 15.
Teneur en zinc des sirops d'érable.





Principaux collaborateurs et remerciements

La réalisation de cette étude a nécessité la participation de nombreux collaborateurs dont principalement :

Gaston Allard, ingénieur agronome, spécialiste en acériculture, au Centre de recherche acéricole du MAPA, dont l'expérience dans le domaine a permis l'établissement des principales hypothèses à l'origine de ce projet ;

Johanne Dumont, chimiste au Centre de recherche acéricole du MAPA, responsable scientifique de ce projet ;

et **Gilles Paillard**, chimiste à la direction des Laboratoires d'expertises et d'analyses alimentaires (DLEAA) du MAPA, qui a supervisé la logistique analytique du projet, a assuré la coordination des équipes de travail impliquées et a réalisé la saisie et l'intégration de l'ensemble des données analytiques dans une base de données unique.

Nous désirons plus particulièrement souligner le travail assidu de Pierre Audesse du Centre de recherche et d'expérimentation en sols, Pauline St-Onge, contractuelle engagée par le Regroupement pour le commercialisation des produits de l'érable du Québec Inc., et, Alain Gosselin et Jean-Guy Landry de la DLEAA, qui pendant cinq mois ont sans relâche manipulé, préparé et analysé plus d'un millier d'échantillons et réalisé plus de 6000 analyses de métaux.

Nous remercions aussi pour leur aide et leur participation tout le personnel du Centre de recherche en technologies alimentaires du MAPA, dont particulièrement, Guy Boudreault pour son assistance dans l'interprétation des résultats et Éline Colpron pour son assistance à la coordination de l'échantillonnage.

Des remerciements spéciaux sont aussi adressés aux répondants régionaux en acériculture des régions désignées ainsi qu'aux producteurs impliqués dont la participation a rendu possible un tel échantillonnage, et ainsi possible, ce projet.

Bien sûr, on ne saurait taire l'implication financière des entreprises et organismes du secteur acéricole dont on trouvera la liste à la page suivante.



Entreprises et organismes qui ont contribué financièrement

(par ordre alphabétique)

Airablo
Bascom Maple Farms Inc.
Cantin (HE) inc.
Coopérative Les producteurs de
sucre d'érable du Québec
Désiré Doyon
Dominion Grimm
Entreprises Denis Darveau
Équipements C.D.L.
Équipements Lapierre
Érablière La Coulée d'Abbotsford
Évaporateur J. Faucher
Évaporateur Waterloo
Expert d'érable Entrelacs
Fédération des producteurs acéricoles du Québec
Jean-Marie Laliberté
Les Sucrieries Jetté enr.
Maple Grove Farms of Vermont
MAPA - Direction de la recherche et du développement
McLure's Honey & Maple Products
Produits d'érable Beaudry
Produits d'érable Bel-Beauce
Produits de l'érable Bolduc & Fils
Produits de l'érable SAMT inc.
Regroupement pour la commercialisation des produits de l'érable du Québec inc.
Shady Maple Farms
Sirop d'érable Antonio Morin
Spring Tree Corporation
Turkey Hill Sugarbush Ltd