



Détection de l'adultération en sucre du sirop d'érable

par N. Martin Ph.D., A. Clément Ph.D., B. Panneton Ph. D.

*Assemblée annuelle de l'International Maple Syrup Institute et du
North American Maple Syrup Council*

Stratford, ON, Octobre 2010



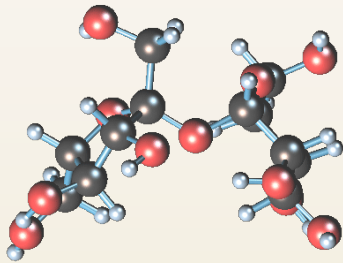
Centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole Inc.



Agriculture et
Agroalimentaire Canada

Agriculture and
Agri-Food Canada

Composition chimique du sirop d'érable



Sucrose

Sucres réducteurs
(glucose et fructose)

Amino acids



Acides organiques

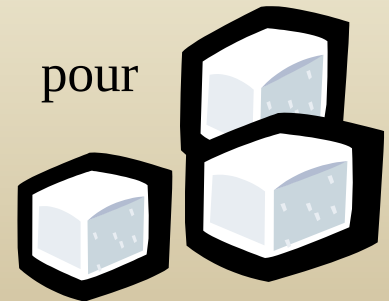
Minéraux

Composés phénoliques



Adultération du sirop d'érable

- Le sucrose peut aussi être obtenu d'autres sources végétales;
- Le sirop d'érable est un produit de luxe;
- Le sirop d'érable peut être adultéré par l'ajout de sucres bon marché afin de réaliser des gains économiques;
- L'adultération du sirop d'érable par l'ajout de sucres étrangers contrevient aux lois américaines et canadiennes, leurre les consommateurs et est dommageable économiquement pour l'industrie acéricole.



Contrôle de la qualité et de l'authenticité du sirop d'érable

- Le sirop d'érable est un produit pure et naturel, exempt de tout colorant ou additif;
- Les lois et règlements canadien portant sur le sirop d'érable encadrent la qualité de la production acéricole;
- Les producteurs doivent adhérer à des standards stricts de contrôle de la qualité du procédé de fabrication (sécurité alimentaire et authenticité);
- À la demande de la Fédération des producteurs acéricoles du Québec, TOUS les barils de sirop d'érable produits au Québec, doivent être inspectés et classés selon divers paramètres de qualité;



Des méthodes simples, peu coûteuses, rapides, précises et non destructives sont nécessaires pour l'analyse de routine

Détection de l'adultération– Méthodes de laboratoire

- ^{13}C Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)
- Oligosaccharide Fingerprinting : High-performance anion exchange liquid chromatography-pulse amperometric detection (HPAQ-PAD)
- Site-specific nuclear isotope fragmentation –nuclear magnetic resonance (^2H SNIF-NMR)
- Stable isotope ratio analysis based on ethanol fermentation from sugars (^{13}C SIRA-MS)

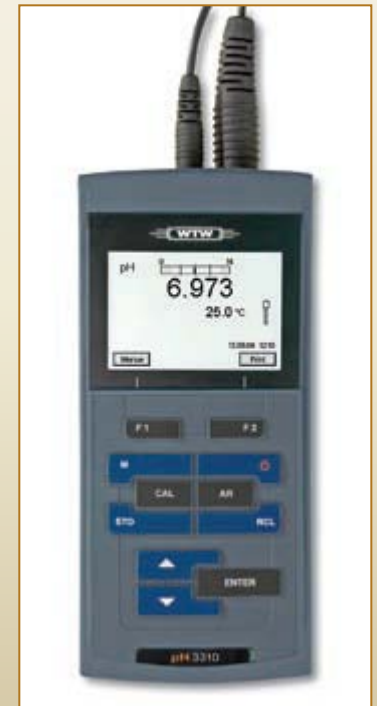


Longue et coûteuses, essais destructifs

Détection de l'adultération– Analyses sur le terrain

- Conductivité électrique: méthode indirecte permettant de déterminer le contenu en minéraux d'un aliment;
- La conductivité électrique du sirop d'érable est une mesure de sa capacité à conduire un courant électrique et dépend de son contenu en ions solubles;
- Peut être mesuré par un conductimètre portatif

**Méthode peu précise pour déterminer l'authenticité
du sirop d'érable
(Trop d'échantillons faux-positifs)**



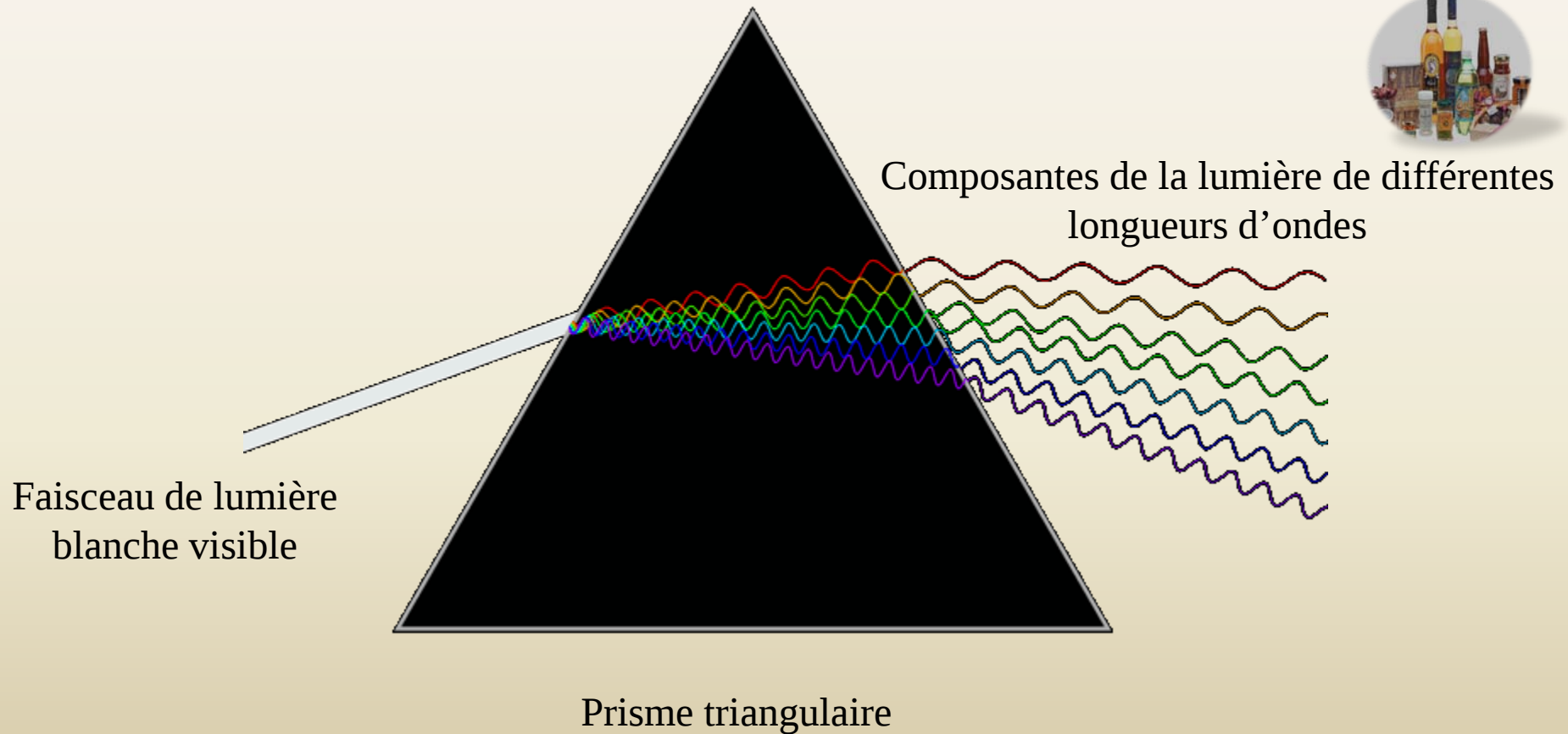
Spectroscopie optique

Les méthodes spectroscopiques sont:

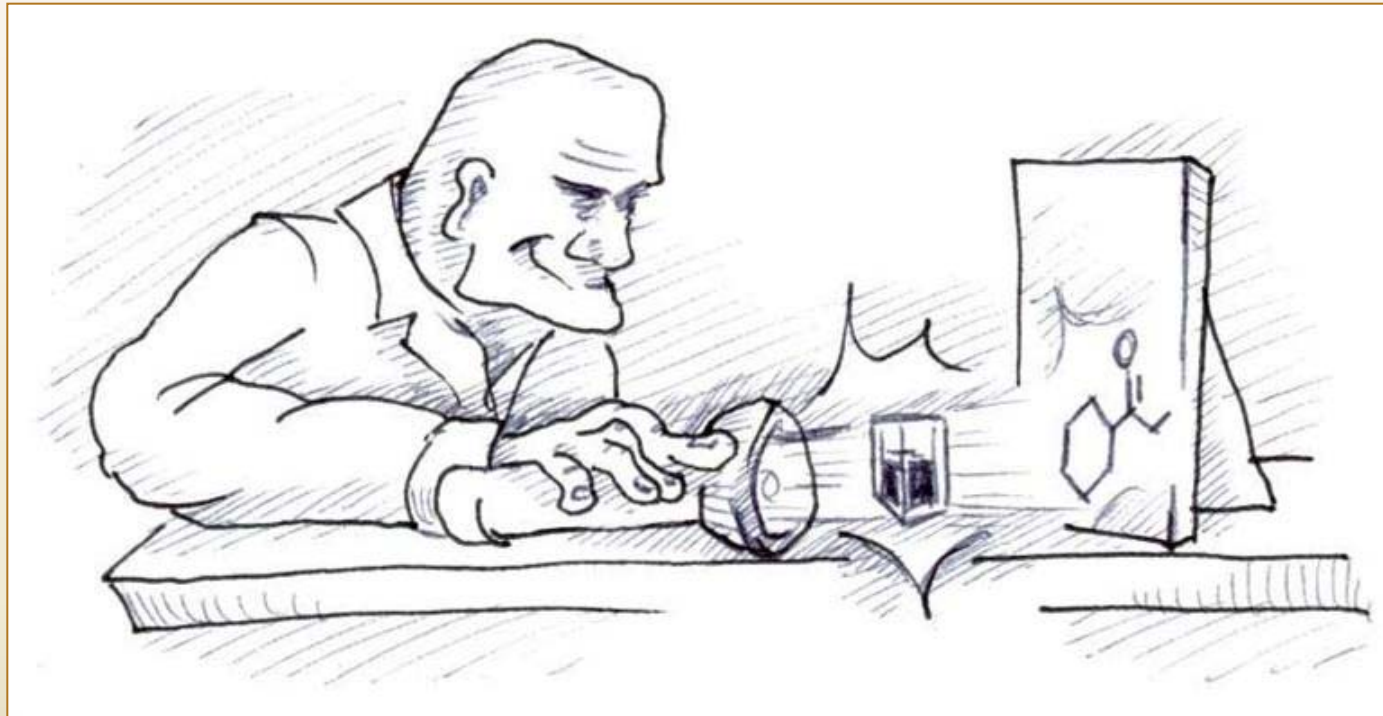
- Basées sur l'interaction entre la lumière et les aliments;
- Simples, peu coûteuses, rapides et non destructrices;
- Souvent utilisées pour la détection de l'adultération dans d'autres types d'industries pour lesquelles la procédure a été calibrée et validée de façon appropriée.
- Couplées avec la chimiométrie afin d'extraire les informations pertinentes.



Spectre de couleurs de la lumière



Spectroscopie optique



© 2001 G. Meixner

Identification des substances grâce au spectre de lumière émis ou absorbé par celles-ci.



Qu'est-ce que la chimiométrie?

- Science permettant d'extraire de l'information d'un système chimique par le biais de méthodes mathématiques et statistiques;
- Permet de corréler des paramètres de qualité ou des propriétés physiques à des données instrumentales (spectres);
- Les profils obtenus dans les données sont modélisés (sirop d'érable pur); ces modèles peuvent ensuite être systématiquement appliqués pour la détection d'échantillons anormaux (détection de l'adultération);
- La sélection des échantillons et des variables à inclure dans les modèles est primordiale (échantillonnage large et complexe).



*Mise au point d'une méthode alternative pour la
détection de l'adultération du sirop d'érable*

Description du projet de recherche

- **Demandé par la Fédération des producteurs acéricoles du Québec;**
- **Subventionné par un programme fédéral et provincial:**
 - ✓ Programme d'appui financier aux regroupements et aux associations de producteurs désignés – MAPAQ
 - ✓ Développement de produits agricoles innovateurs-AAC
- **Travail effectué en collaboration avec les spécialistes de la spectroscopie optique et de la chimiométrie:**
 - ✓ Alain Clément, Ph.D., CRDA-AAC
 - ✓ Bernard Panneton, Ph.D., CRDH-AAC



Objectifs spécifiques de l'étude

1. Évaluer l'efficacité de différentes méthodes spectroscopiques pour la détection de l'adultération du sirop d'érable;
2. Caractériser le sirop d'érable et les adultérants avec les méthodes choisies (échantillonnage, acquisition des données, calibration et validation);
3. Développer un prototype permettant la détection de l'adultération du sirop d'érable pour l'analyse de routine à l'inspection.



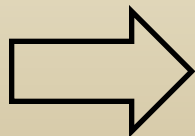
Matériel et méthodes

- **Échantillons de sirop d'érable pur (référence):**

- ✓ 230 échantillons prélevés en barils provenant de différents producteurs
- ✓ AA, A, B, C and D
- ✓ Différentes régions à travers le Québec

- **Traitements d'adultération:**

- ✓ Cinq types d'adultérants (2 sources/type: A2, A3, A4, A5; 1 source: A1)
- ✓ Quatre niveaux d'adultération
- ✓ 40 échantillons de sirop d'érable (AA, A, B, C and D)



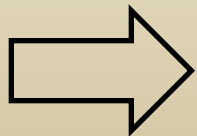
Total de 1710 échantillons analysés



Matériel et méthodes

Pourquoi autant d'échantillons?

- Pour la grande variabilité dans la composition du sirop d'érable et puisque tous les composés chimiques qu'il contient n'ont pas encore été tous identifiés;
- Puisque la composition du sirop d'érable varie d'un producteur à l'autre, d'une région à l'autre, d'une saison à l'autre ainsi qu'au cours d'une même saison;
- Puisqu'il y a plusieurs façon d'adultérer le sirop d'érable;



Besoin de contrôler toutes les sources de variabilité



Matériel et méthodes



Contrôle de la nature du sirop d'érable:

- Tous les échantillons ont été certifiés authentiques par les producteurs (déclaration sur l'honneur);
- Des échantillons choisis aléatoirement ont été soumis à l'ACIA pour analyse for analysis (^{13}C IRMS).

Un regard sur nos premiers résultats

Capacité de détection des méthodes utilisées

Faux-positifs

Résultats obtenus en utilisant la Méthode 1				
De / à	Non	Oui	Total	% Correct
Non	241	29	270	89.3%
Oui	187	1253	1440	87.0%
Total	428	1282	1710	87.4%

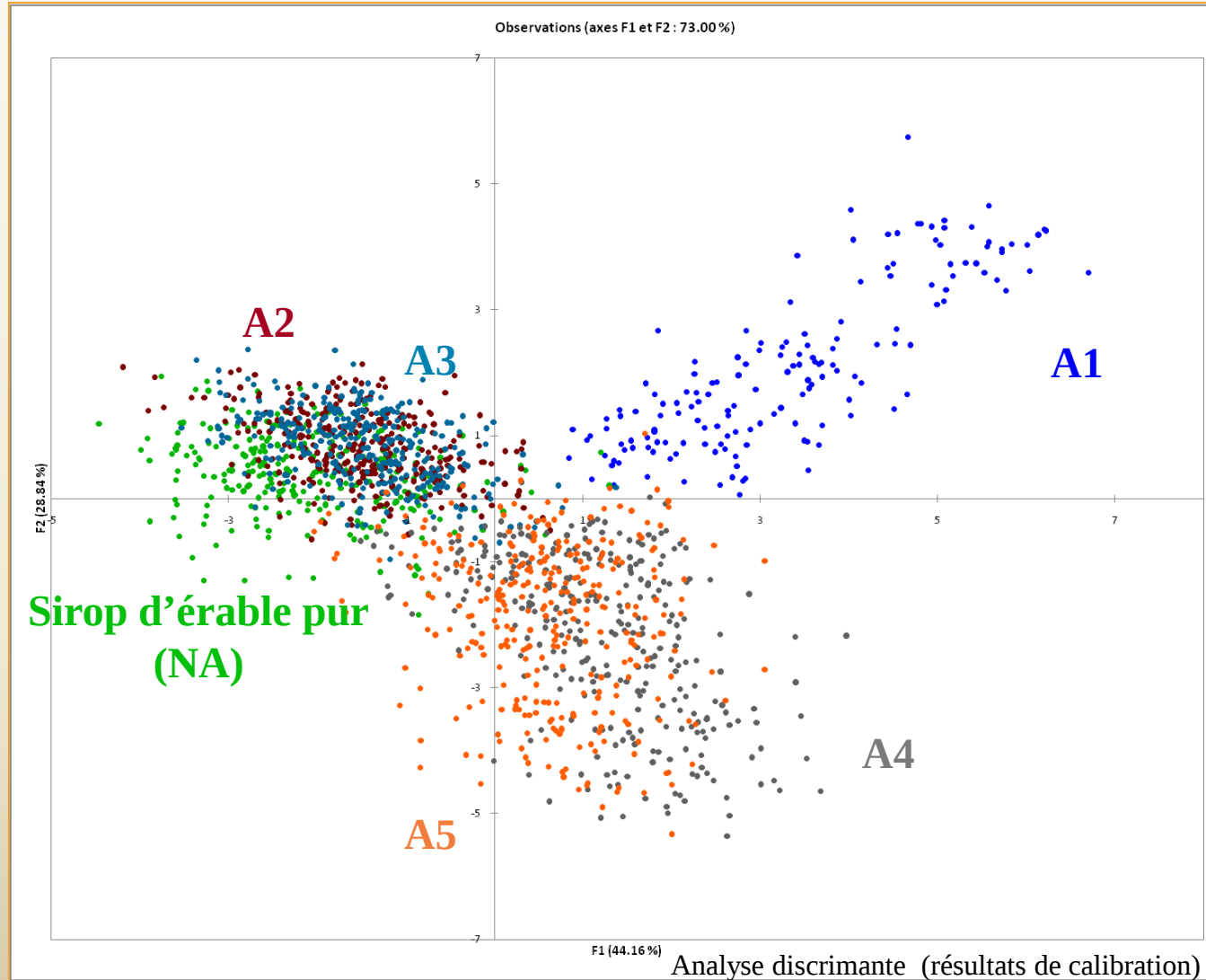
Résultats obtenus en utilisant la Méthode 2				
De / à	Non	Oui	Total	% Correct
Non	234	36	270	86.7%
Oui	168	1272	1440	88.3%
Total	402	1308	1710	88.1%

Faux-négatifs

Résultats obtenus en combinant les deux méthodes				
De / à	Non	Oui	Total	% Correct
Non	262	8	270	97.0%
Oui	95	1345	1440	93.4%
Total	357	1353	1710	94.0%

Approche statistique: Analyse discriminante (résultats de calibration)

Différentiation des types d'adultérants utilisés



Différentiation des types d'adultérants utilisés

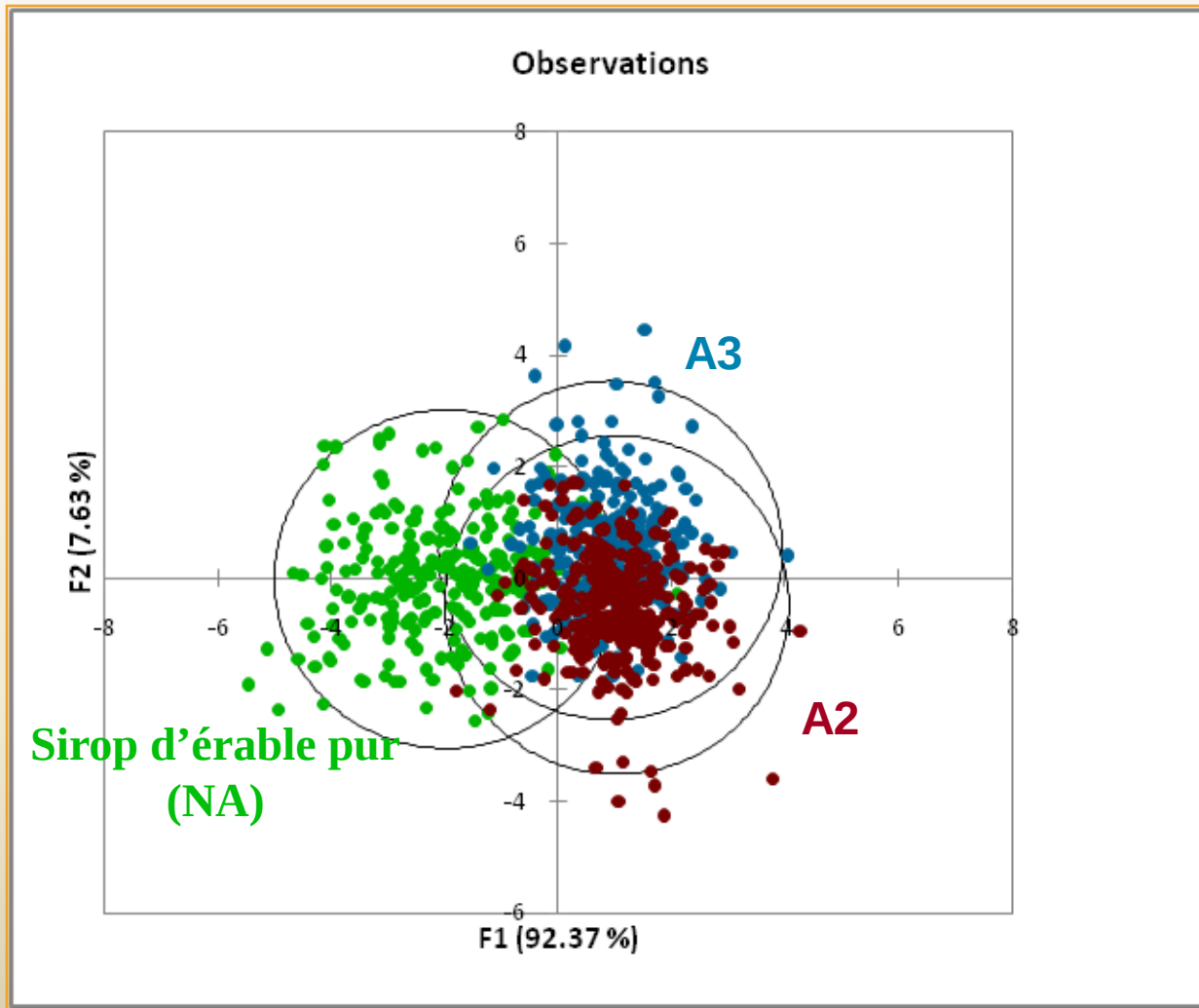


Matrice de classification

	NA	A1	A2	A3	A4	A5	Total	% Correct
NA	239	1	10	11	3	6	270	88.5%
A1	0	152	2	2	3	1	160	95.0%
A2	4	0	219	91	0	6	320	68.4%
A3	6	0	85	224	2	3	320	70.0%
A4	1	0	5	6	270	38	320	84.4%
A5	3	2	6	10	37	262	320	81.9%
Total	253	155	327	344	315	316	1710	79.8%

Approche statistique: Analyse discriminante (résultats de calibration)

Un examen plus attentif des adulterants A2 and A3



Approche statistique: Analyse discriminante sur un sous-échantillon (résultats de calibration)

Un examen plus attentif des adulterants A2 and A3



De \ À	NA	A2	A3	Total
NA	238	19	13	270
A2	8	212	100	320
A3	11	93	216	320
Total	257	324	329	910

% Bonnes classifications (A2 et A3 confondus) : 94.4 %

% Faux-positifs: 3.51%

% Faux-négatifs: 2.09%

Approche statistique: Analyse discriminante sur un sous-échantillon (résultats de calibration)

Conclusion

- L'analyse préliminaire des résultats a démontré que les techniques spectroscopiques choisies sont puissantes pour la détection de l'adultération du sirop d'érable (94% bonnes classifications);
- La méthode permet également l'identification du type de sucre utilisé pour adultérer le sirop d'érable;
 - ✓ Certains sucres sont facilement identifiables (A1=95%, A4 et A5 >80%)
 - ✓ Plus de travail est requis pour permettre la discrimination des sucres A2 et A3
- Plus de travail de chimiométrie permettra de raffiner les modèles de prédiction et de déterminer les seuils de détection de la méthode.



Travaux à venir

- Un groupe de 400 échantillons «inconnus» seront soumis à l'analyse (test à l'aveugle): test de robustesse des modèles mathématiques;
- Les performances de la méthode seront validés en 2011
 - ✓ Évaluation de la variabilité du sirop d'érable (effet saison);
 - ✓ Plus d'échantillons de sirop d'érable dans chaque classe de couleur
 - ✓ Mise à jour de l'équipement
- L'équipement et les modèles mathématiques appartiennent à la FPAQ ainsi qu'au Centre ACER ce qui nous permettra d'ajuster et d'affiner la technologie lorsque nécessaire.



Remerciements

- ACER-Division inspection
- Équipes de recherche Centre ACER, CRDA, CRDC
- Citadelle, Coopérative de producteurs de sirop d'érable
- ACIA (Authenticité des échantillons)
- Fédération des producteurs acéricoles du Québec
- Producteurs de sirop d'érable (Déclaration sur l'honneur)
- Transformateurs (Échantillons de sirop d'érable)
- PAFRAPD-MAPAQ and DPIA-AAC (Subventions)



Merci!

Visitez-nous à:

www.centreacer.qc.ca

