



Évaluation de la présence de formaldéhyde dans la sève d'érable Phase I

Par

Luc Lagacé Ph. D.

Assemblée annuelle du Centre ACER,
Saint-Hyacinthe, le 22 mai 2009



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

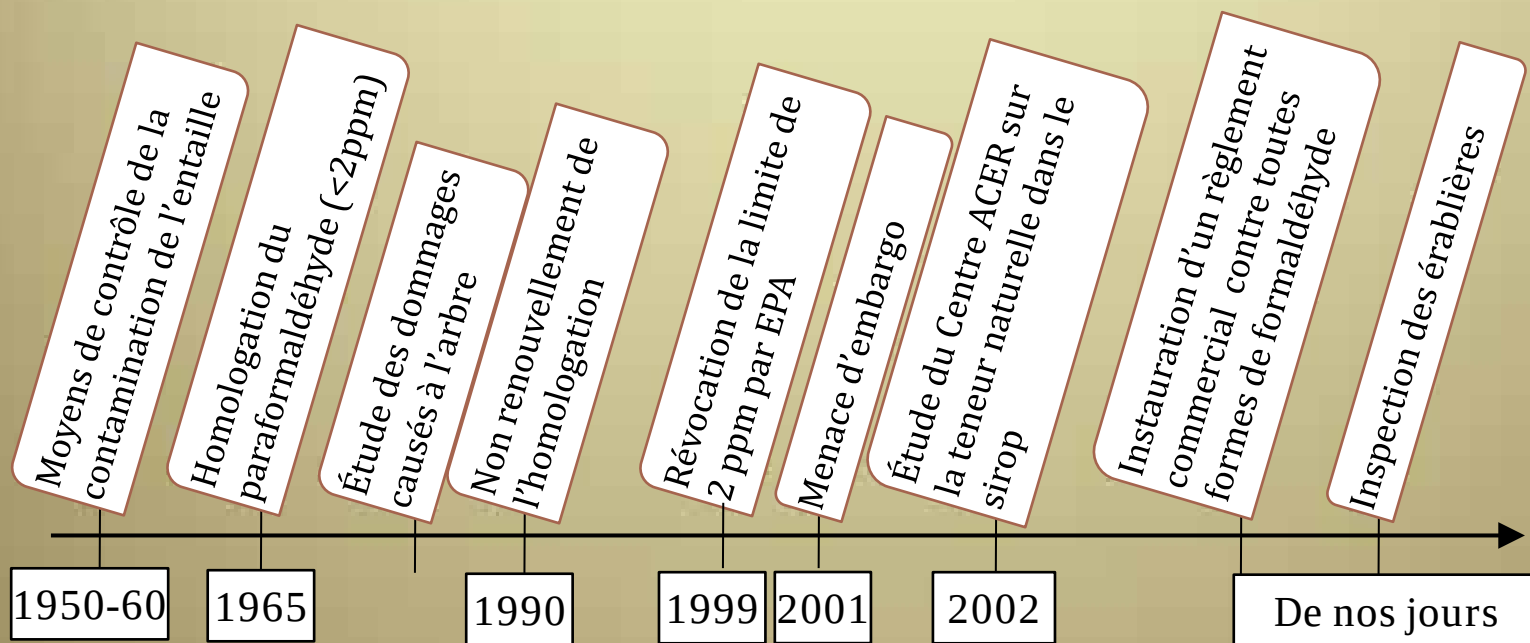
Sommaire de la présentation

- Contexte de réalisation de l'étude
- Objectifs de l'études
- Méthodologie
 - Méthode de dépistage
 - Méthode analytique
 - Échantillonnage
 - En cours de saison
 - Hors saison
 - Test de concentration par membrane
 - Test d'évaporation thermique
- Résultats
 - Dépistage du formaldéhyde à l'entaille
 - Sève en cours de saison
 - Sève hors saison
 - Effet de traitement de concentration membranaire
 - Effet du traitement thermique d'évaporation
- Conclusion
- Remerciements



Contexte de réalisation de l'étude

La **pureté** : un enjeux important pour l'industrie



Historique du formaldéhyde en acériculture

- Volonté d'élargir l'inspection au formaldéhyde sous forme liquide



Contexte de réalisation de l'étude

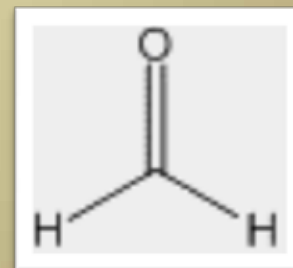
- Plus de rigueur à l'inspection : Échantillons de résidus liquides (ou de bois d'entaille)
- Nature de l'échantillon prélevé?
- Présence naturelle de formaldéhyde dans la sève d'érable en fonction de différents paramètres physiologiques et environnementaux
 - Métabolisme de l'arbre (méthylation, déméthylation, synthèse des protéines)
 - Études sur les tissus d'autres espèces (30 à 4000 ppm)
- Nécessité de développer une méthode d'inspection adaptée
- Comment réagit le formaldéhyde ajouté lors de la concentration membranaire et l'évaporation?



Contexte de réalisation de l'étude

Description et analyse du formaldéhyde

- Produit listé comme potentiellement cancérigène pour l'humain (IARC)
- Petite molécule ubiquitaire (30 Da) qui s'intercale dans l'ADN et qui peut causer des mutations
- Méthode d'analyse par GC-MS
 - Dérivatization et extraction
 - Détection sur le terrain serait un atout



Objectifs de l'étude

1. Évaluer la présence naturelle de formaldéhyde dans la sève d'érable
2. Étudier l'effet de la période (jour de coulée) sur la teneur en formaldéhyde de la sève
3. Évaluer la possibilité de détecter à l'entaille l'utilisation de produits contenant du formaldéhyde
4. Étudier l'effet de la concentration membranaire et du traitement d'évaporation de la sève sur la concentration en formaldéhyde



Méthodologie

- Méthode de dépistage (Système Draeger)



0.2 à 5 ppm formaldéhyde volatile



Méthodologie

- Méthode de dépistage
 - Entailles traitées (entaille / entaille + chalumeau)
 - Solution formaldéhyde concentrée
 - Solution formaldéhyde / alcool (50/50)
 - Témoin (sans produit)
 - Dépistage après 1 jour et 1 semaine
 - Dans l'entaille (Système Draeger)
 - Résidu de la chute (GC-MS)
 - Bois d'entaille (GC-MS)
 - » Ré-entaillage avec une mèche plus grande (5/16")



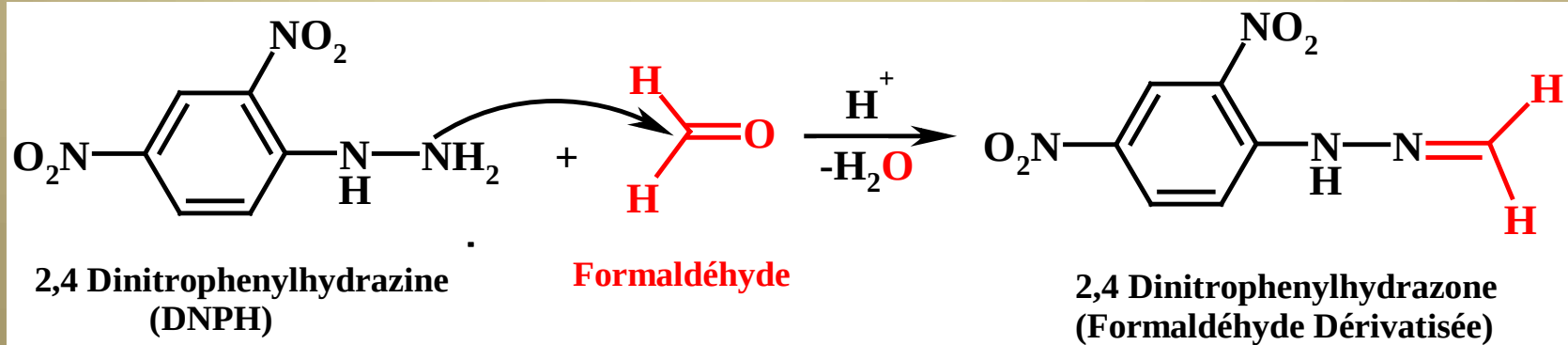
Méthodologie

- Méthode analytique (GC-MS)



Méthodologie

- Méthode analytique (GC-MS)

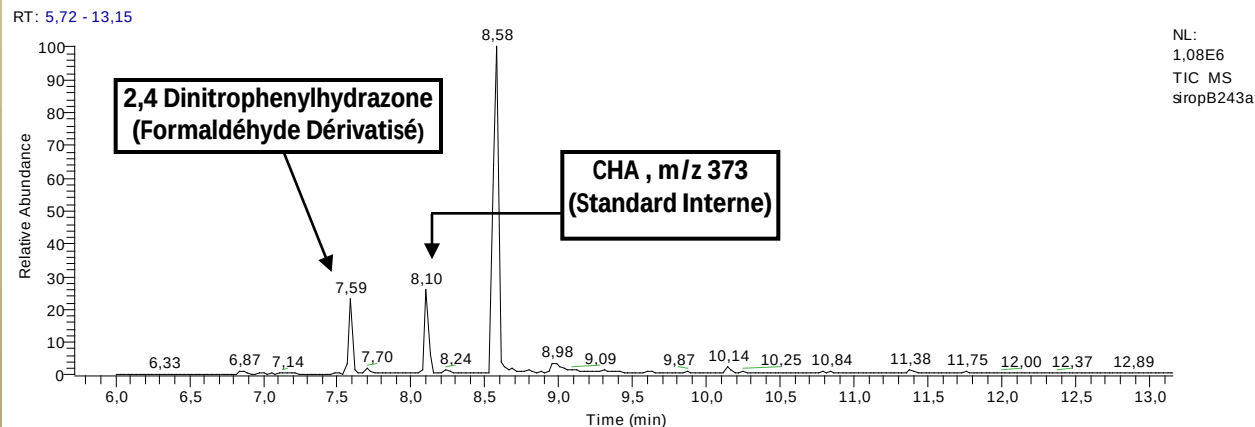


Méthodologie

- Méthode analytique (GC-MS)

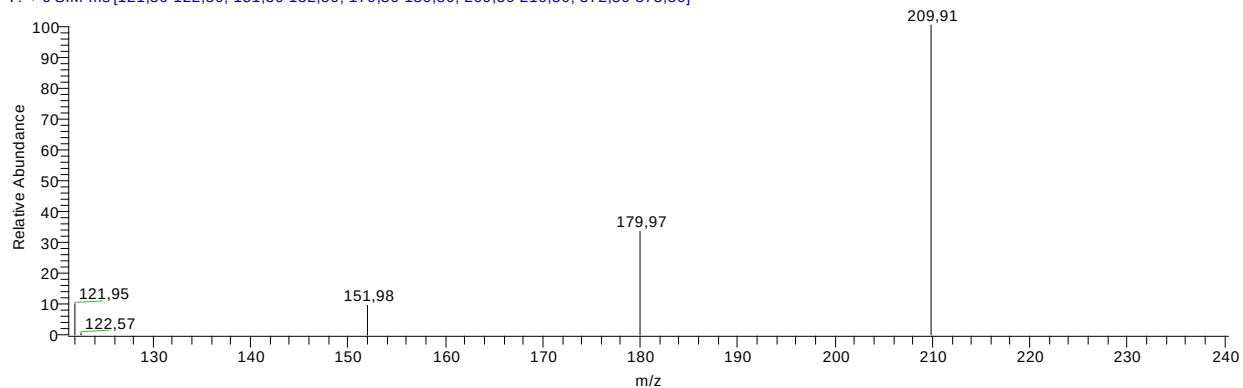
P:\Résultats échantillons\...\siropB243a

2008-09-16 20:03:09



siropB243a #60 RT: 7,59 AV: 1 NL: 1,64E5

T: + c SIM ms [121,50-122,50; 151,50-152,50; 179,50-180,50; 209,50-210,50; 372,50-373,50]



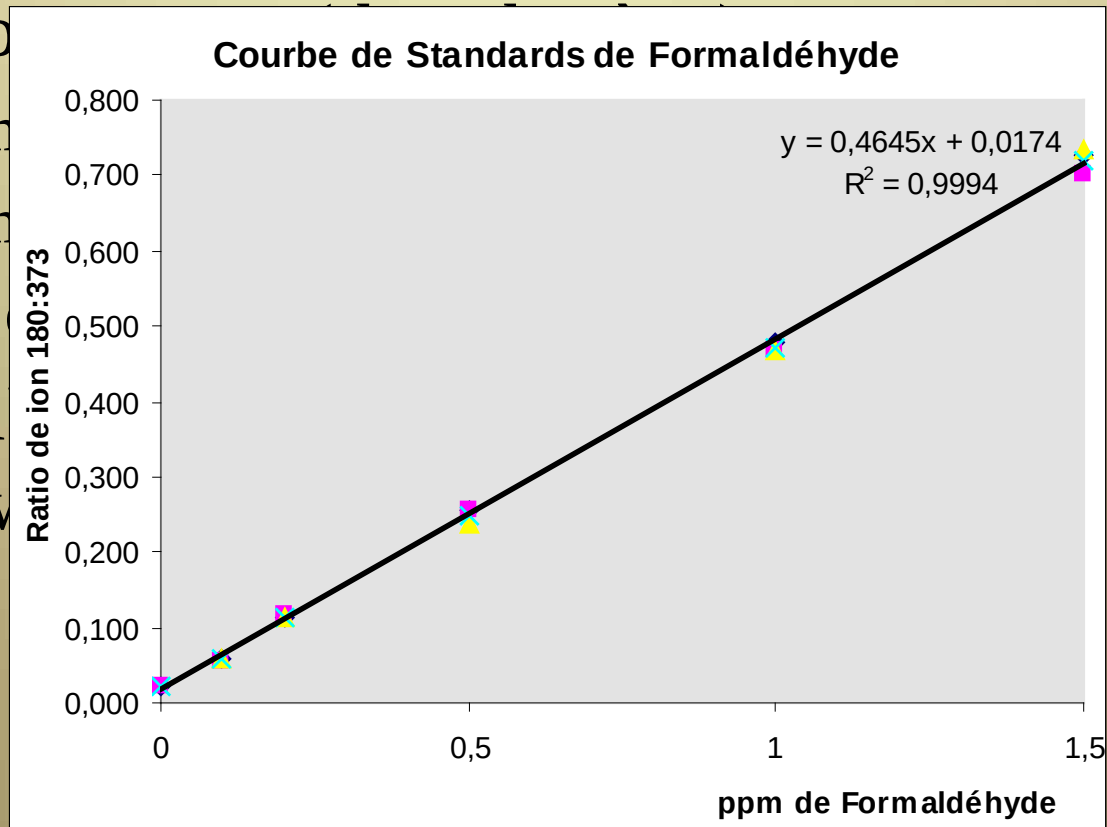
Méthodologie

- Méthode analytique (GC-MS)

- Performances

- Linéarité
 - Limites de détection
 - % de précision

- Colla Ottaviano



Méthodologie

- Teneur en formaldéhyde de la sève
 - Échantillonnage 2008

Description des échantillons prélevés (localisation et nombre d'échantillons)

Érablières	Prélèvements en cours de saison				Prélèvements hors saison		
	Sève du collecteur	Sève à l'entaille			Sève du collecteur		
	Toutes les coulées	Début	milieu	fin	Début	milieu	fin
Centre ACER	29	5	3	3	1	1	1
Pohénégamook	20	-	-	-	5	5	5

Prélèvement dans contenant certifié EPA et congélation
immédiate



Méthodologie

- Test de concentration membranaire



Méthodologie

- Test de concentration membranaire
 - Sève
 - Début, milieu et fin de saison
 - Concentration membrane NF90 (2" Ø)
 - Brix final: environ 12°Brix
 - Formaldéhyde ajouté dans la sève initiale
 - 1 ppm et 10 ppm
 - Dosage du formaldéhyde (GC-MS)
 - Sève initiale avant ajout (témoin)
 - Concentré membranaire
 - Filtrat



Méthodologie

- Test d'évaporation thermique
 - Fabrication de sirops en laboratoire
 - Concentré de sève
 - début de saison
 - Formaldéhyde ajouté aux concentrés
 - 1 ppm et 10 ppm
 - Dosage du formaldéhyde dans les sirops filtrés
 - Sirops sans ajout (témoin)
 - Sirops traités (1 ppm et 10 ppm)



Résultats

• Dépistage du formaldéhyde à l'entaille

Résultats du dépistage du formaldéhyde utilisé en solution à l'entaille selon divers traitements. Dépistage réalisé à l'aide du système Draeger et de l'analyse par GC-MS du résidu liquide de la chute et du bois d'entaille



Produits utilisés à l'entaille	Délai* (jours)	Dépistage du Formaldéhyde à l'entaille (ppm)		
		Système Draeger (Air de l'entaille)	GC-MS (Liquide de la chute)	GC-MS (Bois de l'entaille)
Témoin (sans produit)	5	nd	nd	nd
Formaldéhyde concentré entaille seulement	1	+	>100	–
	15	nd	–	>100
Formaldéhyde concentré entaille et chalumeau	5	nd	>100	>100
	15	nd	–	>100
Mélange 50:50 Formaldéhyde et alcool	1	+	>100	>100
	5	nd	>100	>100

*Nombre de jours entre le traitement et le prélèvement de l'échantillon
nd = non détecté; + = résultat positif après 50 coups de pompe

Résultats

- Formaldéhyde dans la sève en cours de saison – Prélèvement à l'entaille

Concentration en formaldéhyde (ppm) de la sève d'érable prélevée à l'entaille à 3 périodes (début, milieu, fin) de la saison 2008 à l'érablière du Centre ACER

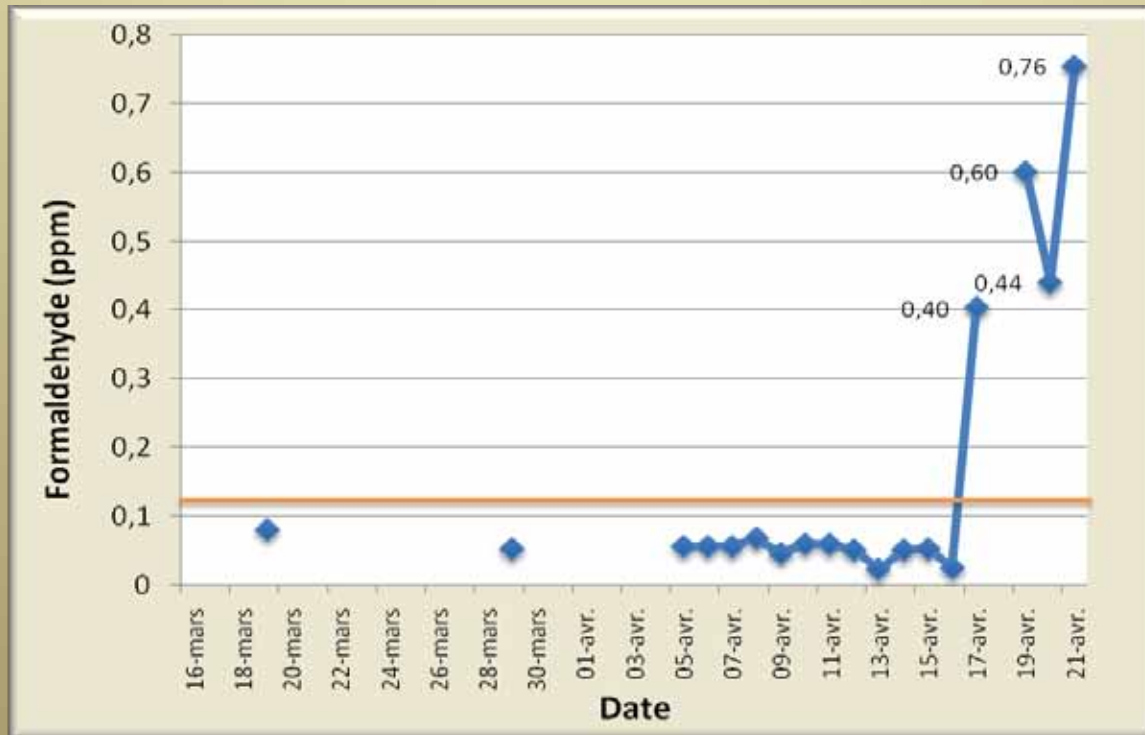
Formaldéhyde de la sève prélevée à l'entaille (ppm)			
	Début (31/03/08)	Milieu (09/04/08)	Fin (17/04/08)
Nombre*	5	3	3
Minimum	0,05	0,04	0,04
Moyenne	0,05	0,05	0,05
Maximum	0,06	0,07	0,06

*Répétitions indépendantes, entailles différentes utilisées à chacune des périodes



Résultats

- Formaldéhyde dans la sève en cours de saison – prélèvement au collecteur

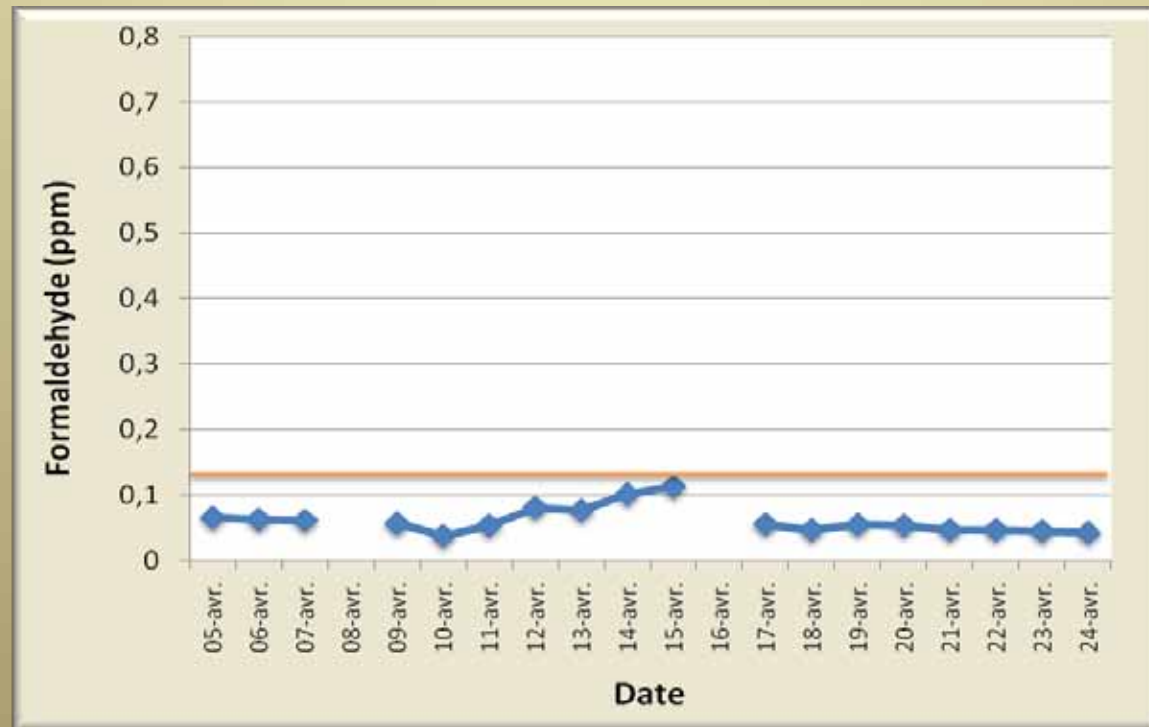


Concentration en formaldéhyde de la sève prélevée en cours de saison à l'érablière du **Centre ACER**. La ligne horizontale à 0,12 ppm indique la limite de quantification au GC-MS



Résultats

- Formaldehyde dans la sève en cours de saison – prélèvement au collecteur



Concentration en formaldéhyde de la sève prélevée en cours de saison à l'érablière école de **Pohénégamook**. La ligne horizontale à 0,12 ppm indique la limite de quantification au GC-MS



Résultats

- Formaldéhyde dans la sève du collecteur en cours de saison - sommaire

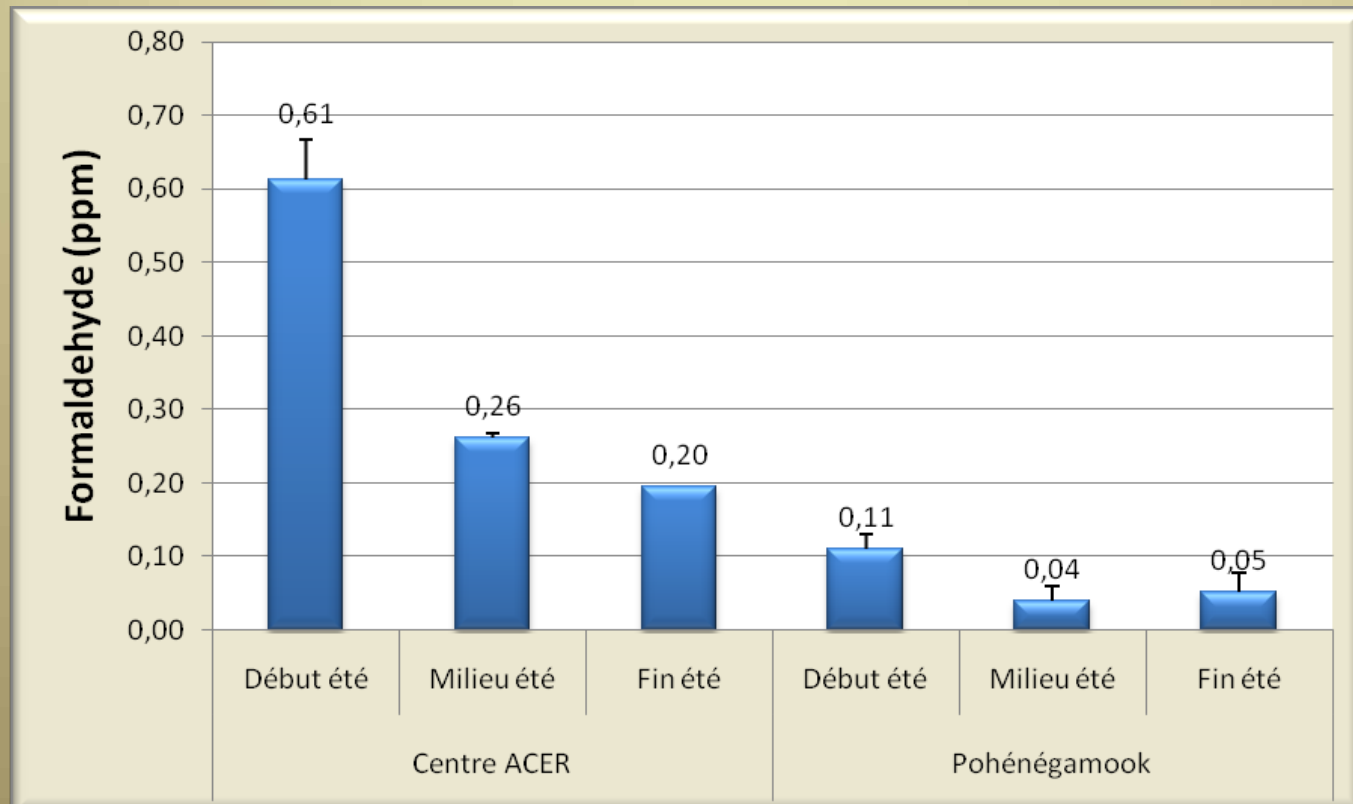
Concentration en formaldéhyde (ppm) de la sève d'érable prélevée au collecteur en cours de saison 2008 à l'érablière du Centre Acer et à l'érablière école de Pohénégamook



Statistiques	Formaldéhyde (ppm)	
	Centre ACER	Pohénégamook
Nombre	18	18
Minimum	0,02*	0,04*
Moyenne*	0,16	0,06**
Maximum	0,76	0,11**
*< limite de détection (0,05 ppm); **< limite de quantification (0,12 ppm)		

Résultats

- Formaldéhyde dans la sève hors saison

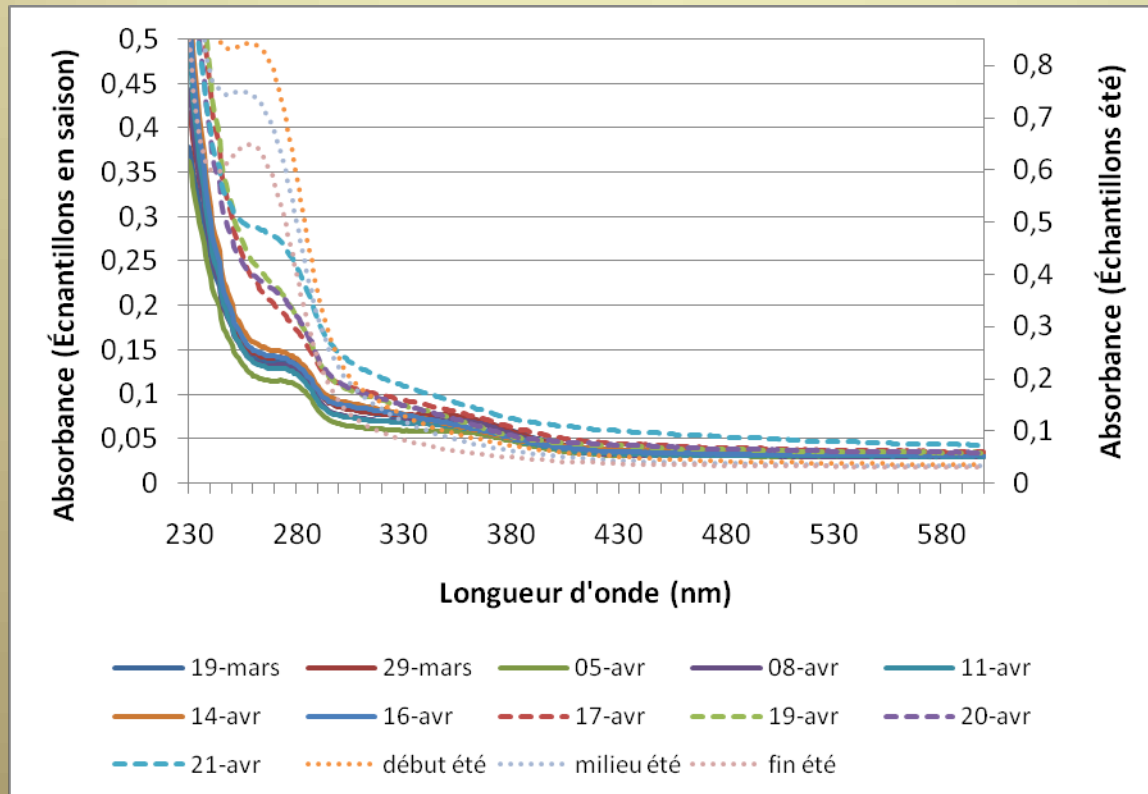


Concentration en formaldéhyde de la sève restée pour une période prolongée dans le système de collecte et prélevée après la saison de coulée (été 2008) à l'érablière du **Centre Acer** et à l'érablière école de **Pohénégamook**



Résultats

- Formaldéhyde dans la sève hors saison (suite)

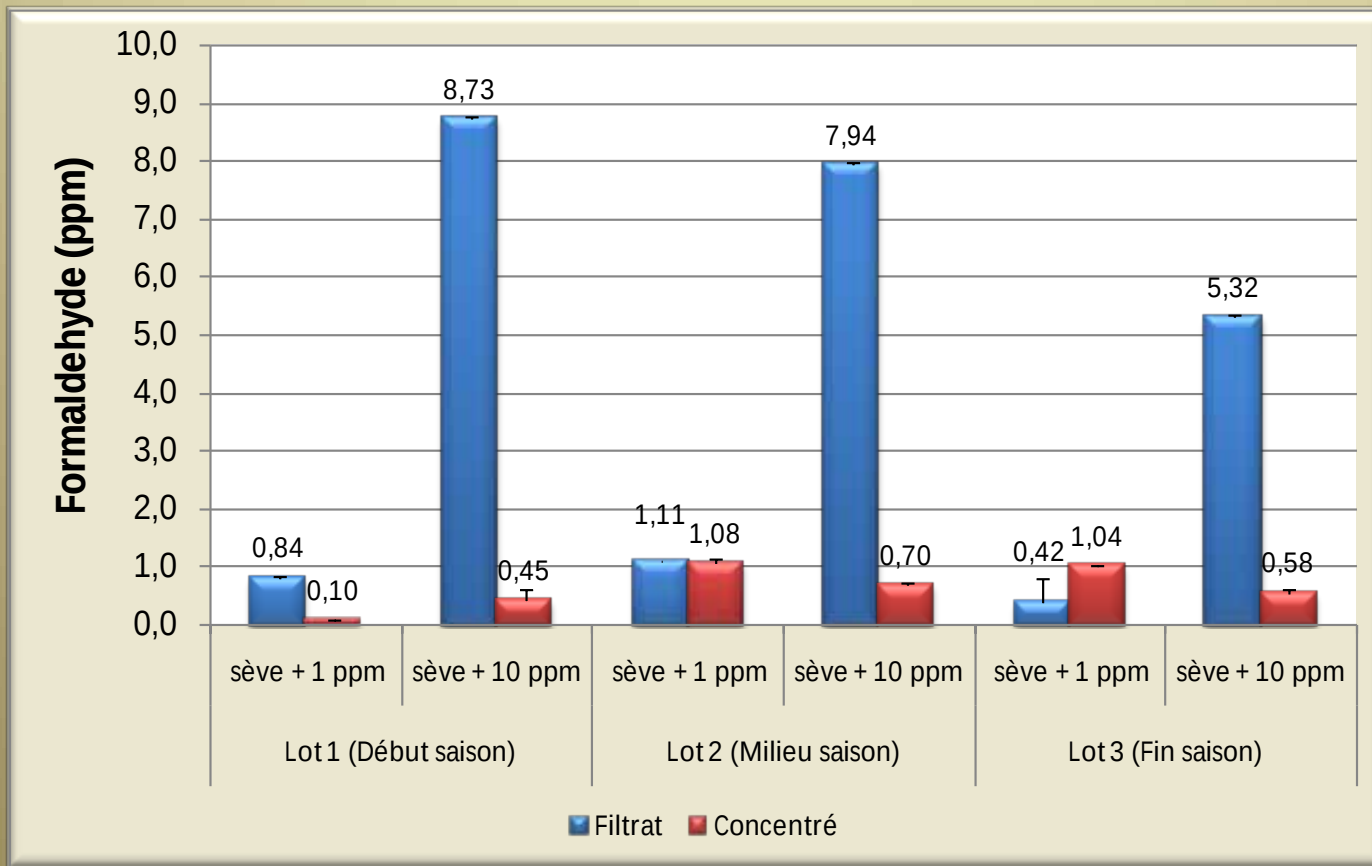


Spectres UV-Visible des échantillons de sève prélevés à l'érablière du Centre ACER en cours de saison (trait plein), tard en fin de saison (trait hachuré) et à l'été (trait pointillé). À remarquer l'absorbance plus élevée à λ 260-280 nm pour les échantillons prélevés tard en fin de saison (17-21 avril) et à l'été, associée à la présence de métabolites dans la sève (acides nucléiques, acides aminés aromatiques)



Résultats

- Effet de la concentration membranaire



Résultats

- Effet de la concentration membranaire



Calcul de la répartition (%) dans le filtrat ou le concentré, de la quantité de formaldéhyde ajoutée à la sève (1 ou 10 ppm) suite au traitement de concentration membranaire sur 3 lots différents de sève d'érable

Niveau de formaldéhyde ajouté à la sève (ppm)	% du formaldéhyde ajouté					
	Lot 1 (Début saison)		Lot 2 (Milieu saison)		Lot 3 (Fin saison)	
	Filtrat	Concentré	Filtrat	Concentré	Filtrat	Concentré
1	61,7	2,6	92,1	18,7	34,4	18,2
10	63,7	1,2	65,7	1,2	43,8	1,0

Résultats

- Effet du traitement thermique d'évaporation



Concentration en formaldéhyde (ppm) du sirop d'érable suite au traitement thermique d'évaporation du concentré de sève d'érable sans ou avec ajout volontaire de formaldéhyde (1 et 10 ppm)

Concentration en formaldéhyde dans le sirop (ppm)		
Concentré Témoin –	Concentré fortifié (1 ppm)	Concentré fortifié (10 ppm)
0,24	0,20	0,57
% de rétention dans le sirop du formaldéhyde ajouté au concentré		
127*	3,8	1,1
*Valeur estimée car la concentration en formaldéhyde du concentré est inférieure à la limite de détection		

Conclusion

- Selon les résultats de ce projet, la sève d'érable a une teneur naturelle en formaldéhyde faible et variable
- Augmentation significative de cette teneur en fin de saison, coïncidant avec l'activation du métabolisme de l'arbre
- Nécessité de confirmer avec un plus grand nombre d'érablières
- L'inspection du bois d'entaille pour la détection de l'utilisation de produit à base de formaldéhyde est intéressant
- La poursuite de l'évaluation de la performance du système de détection (Draeger ou autre) serait souhaitable (conditions d'inspection sans coulée)
- Les résultats montrent également que le formaldéhyde ajouté passe en majorité dans le filtrat et qu'il ne se concentre pas significativement à l'évaporation
- Nécessité d'inspecter en amont des étapes de transformation de la sève



Conclusion

– Phase II

- Échantillonnage d'un plus grand nombre d'érablières réparties dans plusieurs régions
 - Étude de la variabilité et des limites de concentration (liquide et bois d'entaille)
- Évaluation de l'interaction avec l'assainissement à l'alcool isopropylique
- Tester les limites de l'outil de dépistage à l'entaille (concentration et temps de contact)



Remerciements

- Fédération des producteurs acéricoles du Québec
- Enrico Bélanger (C. Sc. F. L.)
- Francine Caron (C. Sc. F. L.)
- Carolina Perez-Locas Ph. D. (Centre ACER)
- Julien Lavoie (Centre ACER)
- Mélissa Cournoyer (Centre ACER)
- Réjean Gaudy (Centre ACER)
- Cintech AA
- Jennifer Gray, Mario Lacroix (Santé Canada)



Merci de votre attention!

