

MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE DES FINANCES ET DE LA RELANCE

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Séminaire SECF 2022

« Webinaire Miel »

**Service commun des
laboratoires
DGCCRF – DGDDI**



**MINISTÈRE
DE L'ÉCONOMIE
DES FINANCES
ET DE LA RELANCE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Le contrôle et le développement de nouveaux outils de contrôle des miels : un enjeu stratégique salutaire pour la filière Française !

F. Guyon
M. Landuré, M. Gaudefroy, C. Anginoni, L. Fino

Service Commun des Laboratoires (SCL)
Laboratoire de Marseille
146 Traverse Charles Susini
13388 Marseille

Le Service Commun des Laboratoires (SCL)

Direction Générale de la Concurrence, Consommation
et Répression des Fraudes - **DGCCRF**

Direction Générale de la Douane et des
Droits Indirects - **DGDDI**

Prélèvements

**Service Commun des Laboratoires
(01/01/2007)**

Répondre aux demandes d'analyse
et d'expertise

Support et conseil technique et
scientifique

Développement de méthode
Coopération scientifique

SCL :

11 Laboratoires
380 agents
Spécialisation



Contrôle des miels:
SCL-13 : Marseille
Pôle de compétence National

Pourquoi le miel est-il si important?

Que représente le miel dans la Conscience populaire ?

naturel, rare
Travail des abeilles
Positif pour l'environnement
Produit artisanal
Production « locale »
Spécificités mono Florale
Bon pour la santé (Vertus médicinales)

Et dans la réalité?

2/3 des miels importés en France (2014)
Mélanges d'origines géographiques
Mélanges d'origine florales
Différentes adultérations de miels
.....

Pourquoi réaliser des contrôles ?

Protéger les intérêts économiques
Français et Européens
Soutenir le commerce légitime
Combattre les Fraudes
Vérifier l'authenticité des miels
Rechercher les falsifications
Assurer la sécurité du consommateur
Contrôler les substances dangereuses
Protéger indirectement l'environnement

Le miel un produit réglementé

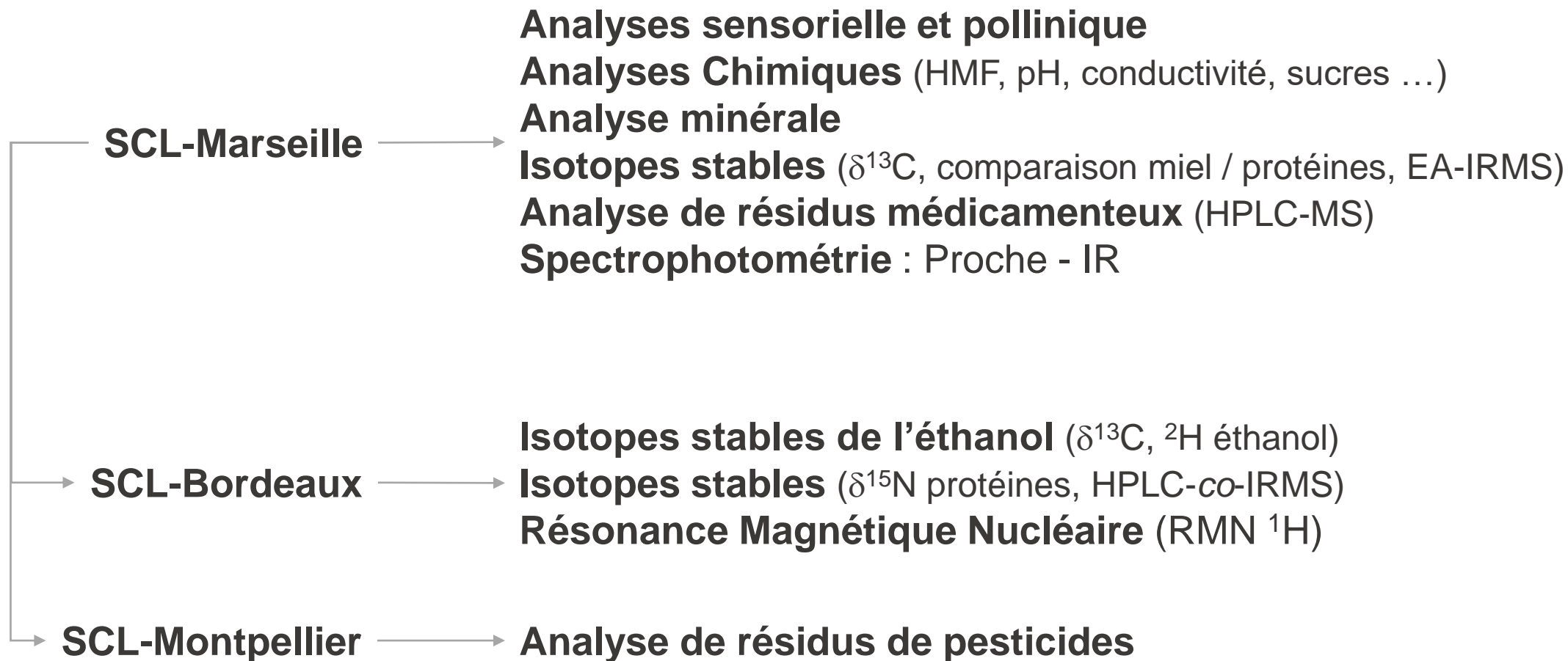
- Réglementation européenne

- Directive 2001/110/CE relative au miel
- Règlement 1169/2011 Information consommateur sur les denrées alimentaires(INCO)

- Réglementation française

- Décret 2003-587 du 30/06/2003
(déclinaison de la directive européenne et du code de la consommation)
- Cahier des charges des AOP

Organisation du contrôle au sein du SCL



Différentes approches du traitement analytique

Monodimensionnelle

- Limite de concentration, présence/absence de composés

Bidimensionnelle

- $\delta^{13}\text{C} = f(^2\text{H})$ de l'éthanol

Multidimensionnelle

- Combinaison de résultats analytiques de différentes techniques
- Information analytique complexe (IR, NMR, GC, profil minéral...)

Analyse monodimensionnelle



Interprétation des résultats analytiques
au regard des limites définies dans la réglementation

Le miel un produit contrôlé

- **Le plus gros contingent de Non conformités :**

l'étiquetage !

- **Détail des réglementations sur l'étiquetage**

- Origine provenance
- Dénomination de vente
 - Complétée
 - Origine florale
 - Territoriale
 - critères spécifique de qualité
[Mode de production, AOP, IGP.. ; et d'autres termes (crémeux, de printemps...)]
- Quantité nette
- Date de Durabilité Minimale (JJ/MM/AA) et/ou N° de lot
- Nom ou raison sociale et adresse de l'exploitant
- ...

Le miel un produit contrôlé

Points de contrôle analytique avec des limites réglementaires

- HMF (dégradation et chauffage du miel)
- Caractéristiques du miel (conductivité, pH, humidité...)
- Teneur en sucre
- Absence de sucre exogène (de type C4)

Travail d'analyse

- Origine florale
- Origine géographique
- Détection d'ajout de sucre

Analyse organoleptique
Analyse pollinique
Nouvelles techniques

Requiert de
l'expertise

Nécessité de développer de nouvelles méthodes analytiques

Origine des sucres : analyse des isotopes stables

Un isotope stable?

- Éléments chimiques au même nuage électronique mais avec un noyau atomique différent
=> masse différente

Intérêt des isotopes stables?

- Naturellement présents en faible concentration
- rapports isotopiques influencés
 - métabolisme des plantes
 - Environnement de la pousse des plantes
 - précurseurs de fabrication (naturel/synthétiques)

Application au miel : analyse par EA-SMRI

Méthode officielle AOAC 998-12

basée rapport isotopique du ^{13}C similaire pour le miel et ses protéines (= référence interne)

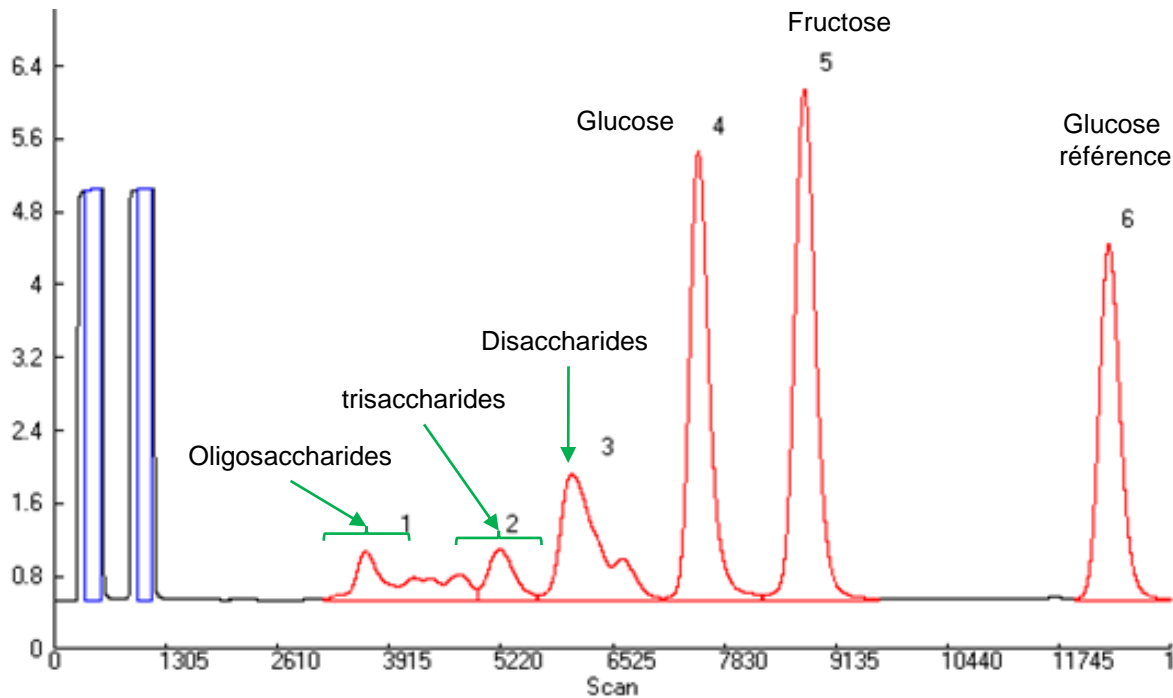
1. Extraction des protéines (dialyse puis précipitation)
2. Analyse par SMRI

$$\delta^{13}\text{C} \text{ protéines} - \delta^{13}\text{C} \text{ miel} > -1,0 \text{ ‰}$$

→ Limites : - détection et quantification des sucres de type C4 (canne, maïs...)
- pas de détection des sucres de type C3 (betterave, riz, ... miel)

Origine des sucres : analyse des isotopes stables

(Norme en consultation
Au sein du CEN TC460)



Méthode récente : HPCL – co - SMRI

Séparation
des sucres

Oxydation
chimique

Quantification
du $\delta^{13}\text{C}$

Intérêts de la technique

- Valeur du $\delta^{13}\text{C}$

- Détection des oligosaccharides

Détection améliorée des sucres C4 (canne, maïs)

Détection d'ajouts grossiers des sirops de sucres C3 (blé, riz, betterave, etc.)

Limite: ne détecte pas les sirops de sucres élaborés (mélanges...)

Analyse Bidimensionnelle

$\delta^{13}\text{C} = f([\text{D}/\text{H}])$ de l'éthanol

Etapas :

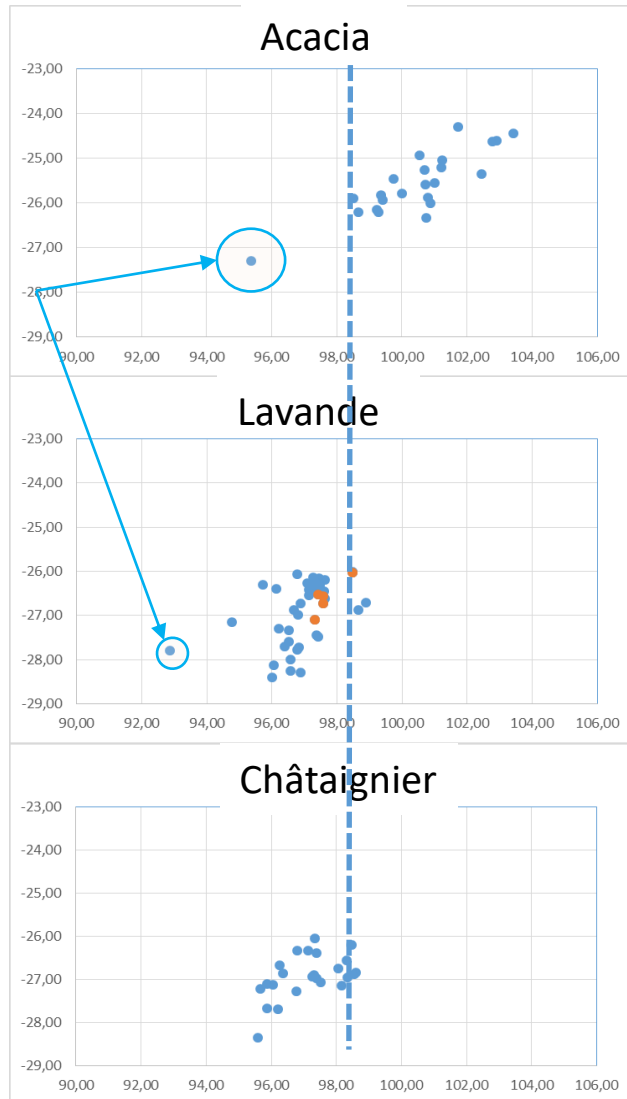
Fermentation du miel

Distillation

Analyse par EA-SMRI [$\delta^{13}\text{C}$] et ^2H -RMN [(D/H)]

Représentation graphique de $\delta^{13}\text{C} = f([\text{D}/\text{H}])$ de l'éthanol

Adultéré



Détection d'adultérations :

- de certaines origines florales
- d'adultération par des sucres

Analyse Multidimensionnelle des résultats analytiques

- Combinaison de résultats obtenus par différentes techniques
- Analyse spectrale dans leur globalité
(RMN, GC-MS, IR ...)

^1H RMN : un modèle en cours d'élaboration au L33

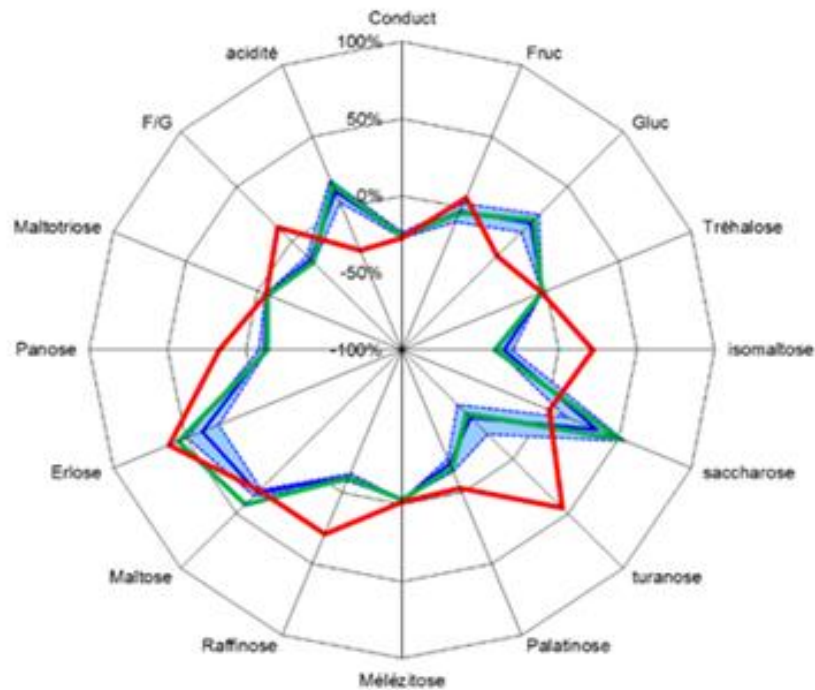
[F. Guyon et al. *Journal of Food and Nutrition Research*, **2020** 59 (2), 137-146]

Contrôle de l'origine mono florale / adultération

Création de morphogramme

- Sucres majeurs: glucose, fructose, (« sucrose ») (HPLC-réfractométrie)
- Sucres mineurs (IC-ampérométrie)
[turanose, mélésitose, panose...]
- Acidité et Conductivité

Lavande



Teneurs caractéristiques
- d'un miel monofloral

Permet de détecter des adultérations:
- par autre type de miel
- par des sucres

Nécessité de l'analyse multivariée

Introduction de l'intelligence artificielle dans le contrôle alimentaire!

Construction de modèles basés sur un traitement mathématique de données analytiques provenant de différentes sources

Feuille de calcul divisée en 3 parties

- identification des échantillons
- variables
- définition des classe

1	Variabes : combinaison ou non de données isotopiques Concentration minérales GC / HPLC concentration Spectre ¹ H NMR Spectre IR ...		Classes (floral, géographique ...) Composition (%)			
2						
3						
..						
..						
n						

Elaboration du modèle mathématique

Données analytiques
des échantillons
contrôlés



Classification / prédiction

Point critique pour la fiabilité du modèle :

authenticité des échantillons!



Analyse Multivariée de données de différentes sources

application à la reconnaissance de l'origine géographique

Utilisation de marqueurs réputés pour leur discrimination géographique

Isotopes

$\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau extraite du miel
 $\delta^{13}\text{C}$, (D/H)I de l'éthanol de fermentation des miels
 $\delta^{13}\text{C}$ des miels et des protéines extraites

Minéraux

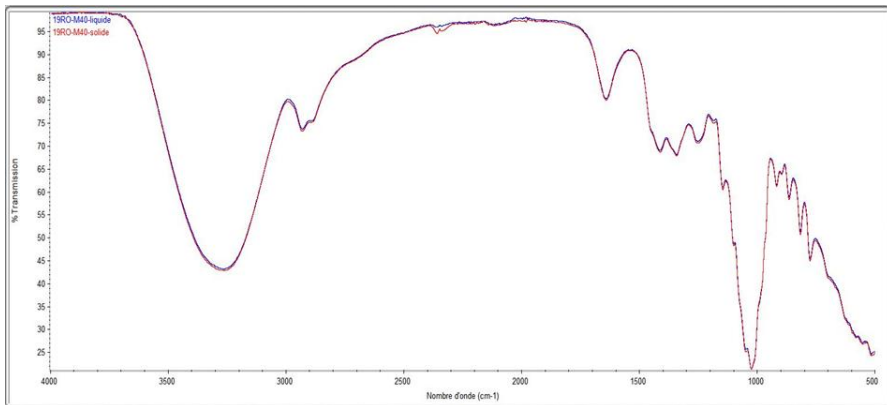
éléments majeurs (K, Na, Mg, ...)
éléments mineurs (Sr, Rb, Lanthanides...)

	Roumanie	France	Non classé	%
Roumanie	50	0	0	100
France	1	50	0	98

*D. Magdas, F. Guyon, R. Puscas, et al.
Applications of emerging stable isotopes and elemental markers for geographical and varietal recognition of
Romanian and French honeys. Food Chemistry 2020, 127599*

Analyse Multivariée des spectres IR

application à la reconnaissance de l'origine florale



Spectre Moyen IR

ATR diamant

Pas de préparation spécifique des miels

Etude sur miels de Roumanie et de France

Prétraitement : - 2nde dérivée
- autoscale

Traitement : SIMCA

	Acacia	Châtaignier	Colza	Lavande	Tilleul	Tournesol	Coriandre	No match
Acacia	35	-	-	-	-	-	-	-
Châtaignier	-	5	-	-	-	-	-	-
Colza	-	-	12	-	-	-	-	-
Lavande	-	-	-	7	-	-	-	-
Tilleul	-	-	-	-	12	-	-	-
Tournesol	-	-	-	-	-	12	-	-
Coriandre	-	-	-	-	-	-	3	-

Moyen-IR :

- Indépendant de l'origine géographique (modèle Roumanie + France)
- Augmenter l'échantillonnage, les origines florales
- Potentiel pas suffisamment utilisé pour les miels
- Revêt un intérêt pour des systèmes portables

Conclusion / Perspectives

- **Sensibilisation aux règles d'étiquetage**
- **pour les contrôles des limites réglementaires:
les outils sont performants et suffisants**
- **l'analyse pollinique et sensorielle :
outils performants mais requièrent expertise et entraînement**
- **la recherche des adultérations (sucre, origine géographique et pollinique)
Panoplie de méthode en cours de développement
Importance de la sélection des échantillons de référence**
- **Travail d'enquête sur le terrain**

***Le miel, un produit traditionnel : une porte ouvert sur le nouveau millénaire !
ou comment l'intelligence artificielle va révolutionner le contrôle alimentaire***



Merci de votre attention