

The background of the slide features a large, faint watermark of the University of Montreal seal on the left and a photograph of a classical building with a dome and a flag on the right. The seal contains the text 'UNIVERSITAS COLLEGIUM MONTEREGIO' and 'IN DOMINO CON FIDELIA LABORANT AUCTA MAGIS'.

Situation au Canada : Analyse de l'authenticité du miel.



Dr. Stéphane Bayen,
Professeur Agrégé, Department of Food Science
<http://foodtox.lab.mcgill.ca/>

Avant-propos

- Dr. S. BAYEN est seul responsable de cette présentation, et le contenu ne reflète aucunement le point de vue de tiers ou d'organisations qui sont mentionnées.
- Dr. S. BAYEN reçoit des financements du gouvernement fédéral du Canada, du provincial (Québec) ainsi que de sociétés privées (incluant l'industrie agroalimentaire).
- Dr. S. BAYEN a été le lauréat du Agilent Thought Leader Award 2021 et reçoit un financement de Agilent Technologies.
- Les membres du laboratoire de Dr. S. BAYEN à l'origine des travaux présentés sont indiqués dans les publications associées ou dans la liste en fin de présentation.

Objectifs de cette présentation

- Faire le point sur l'authenticité du miel.
- Présenter les approches ciblée et non ciblée (notamment par LC-HRMS) pour l'analyse de l'authenticité
- Conclure sur de l'intégration des enjeux de qualité, salubrité, authenticité et durabilité – notamment a travers l'analyse!

Concours Apimondia 2019 [Montreal]

“Peter Kozmus, Acting President of Apimondia during the 2019 conference, spoke about what the laboratory tests revealed.

“*When we received the results, we were a little surprised, because only a bit more than half of the samples passed the analysis. About 47% were denied for different reasons.*” Kozmus went on to say that *adulteration played a role as well as the presence of antibiotics.*”

K. Georgi – *American Bee Journal* (2019; 156 (11))



Image: <https://www.blog.pollinatorgardens.net/2020/12/fake-honey-two-generations-of-learned.html>

Authenticité: un enjeu d'importance au Canada

- Dans le cadre de la **Politique alimentaire pour le Canada**, lancée en juin 2019, le gouvernement du Canada a positionné la lutte contre la fraude alimentaire comme une priorité (*investissement, ex: 14 employés ajoutés à l'Agence Canadienne d'Inspection des Aliments à l'Initiative de lutte contre la fraude alimentaire de 2019 à 2020*)

> Un enjeu pour une Agriculture plus Durable

Authenticité: un enjeu d'importance au Canada



The screenshot shows the top navigation bar of the Canadian government website with the Canadian flag and the text 'Gouvernement du Canada' and 'Government of Canada'. A search bar contains the text 'Rechercher dans Canada.ca'. Below the navigation bar is a 'MENU' dropdown. The breadcrumb trail reads 'Canada.ca > Gouvernement ouvert > Résumé des données sur ...'. The main heading is 'Résumé des données sur l'authenticité du miel'. The article text states: 'L'Agence canadienne d'inspection des aliments (ACIA) recueille, des échantillons de miel à travers le Canada pour vérifier l'adultération avec des sucres étrangers. Les analyses sont effectués à l'aide de deux techniques. Les échantillons des ensembles de données ci-dessous ont été testés par l'ACIA pour l'ajout de sucres C4 à l'aide de l'analyse du rapport isotopique stable (ARIS) et des analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN). Les analyses ont été effectuées par un laboratoire sous contrat pour détecter ces sucres et d'autres sucres étrangers ajoutés, y compris les types C3.' Below the text are three sections: 'À vous la parole' with links for 'Évaluez ce jeu de données' and 'Commentaire(s)'; 'Informations additionnelles' with a 'Courriel - Personne-ressource:' field containing 'cfia.openagency-agenceouverte.acia@canada.ca'; and 'Mots clés:' with 'Miel', 'composition', and 'fraude'. The 'Sujet:' field contains 'Agriculture'. The 'Informations supplémentaires:' section lists three links: 'Rapport de Résultats de la surveillance de l'authenticité du miel (2019 à 2020) de l'ACIA', 'Rapport de Surveillance accrue de l'authenticité du miel (2018 à 2019) de l'ACIA', and 'Activités relatives à la conformité de à l'application de la loi de l'ACIA'. The 'Éditeur - Nom actuel de l'organisation:' is 'Agence canadienne d'inspection des aliments'. The 'Éditeur - Organisation - Nom de la section:' is 'Politiques et programmes, Science'. The 'Licence:' is 'Licence du gouvernement ouvert - Canada'.

2019-2020

- 275 échantillons / 127 avec risque de non-conformité était plus élevé
- sucres étrangers par rapports isotopiques stables (ARIS) et RMN.
- 86,6 % (110/127) conformes (contre 78,3 % (188/240) en 2018-2019)

<https://inspection.canada.ca/>

Authenticité

Marqueurs applicables a un seul type de problème de qualité

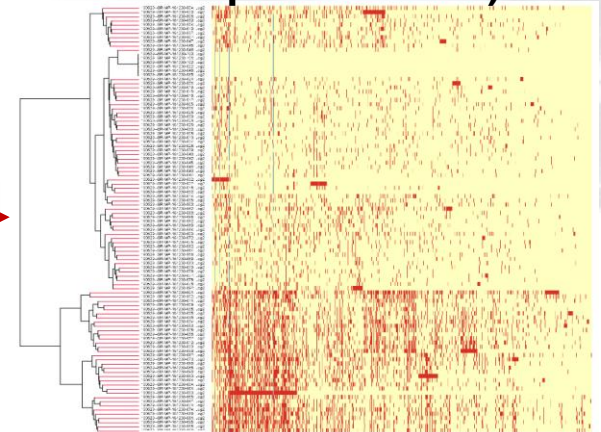
$\delta^{13}\text{C}$
 $\delta^{13}\text{C}$ (protéines)
 $^1\text{H-NMR}$
monosaccharides

Génération Suivante



Empreinte Moléculaire

(1000s de signaux incl. composés traces)

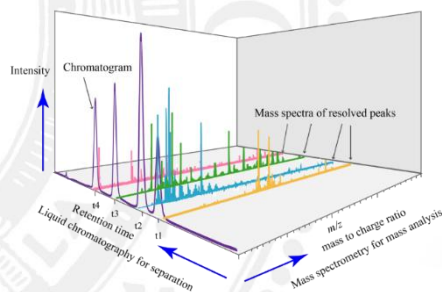


- Plus grande plage d'attributs de qualité testés en simultané
[Salubrité, Authenticité, Durabilité]
- Virtuellement impossible a imiter pour les fraudeurs

ANALYSE NON CIBLEE par LC/HRMS



6545 Q-TOF LC/MS
- Agilent Technologies -



TRAITEMENT des DONNEEs
&
ANALYSE des DONNEEs

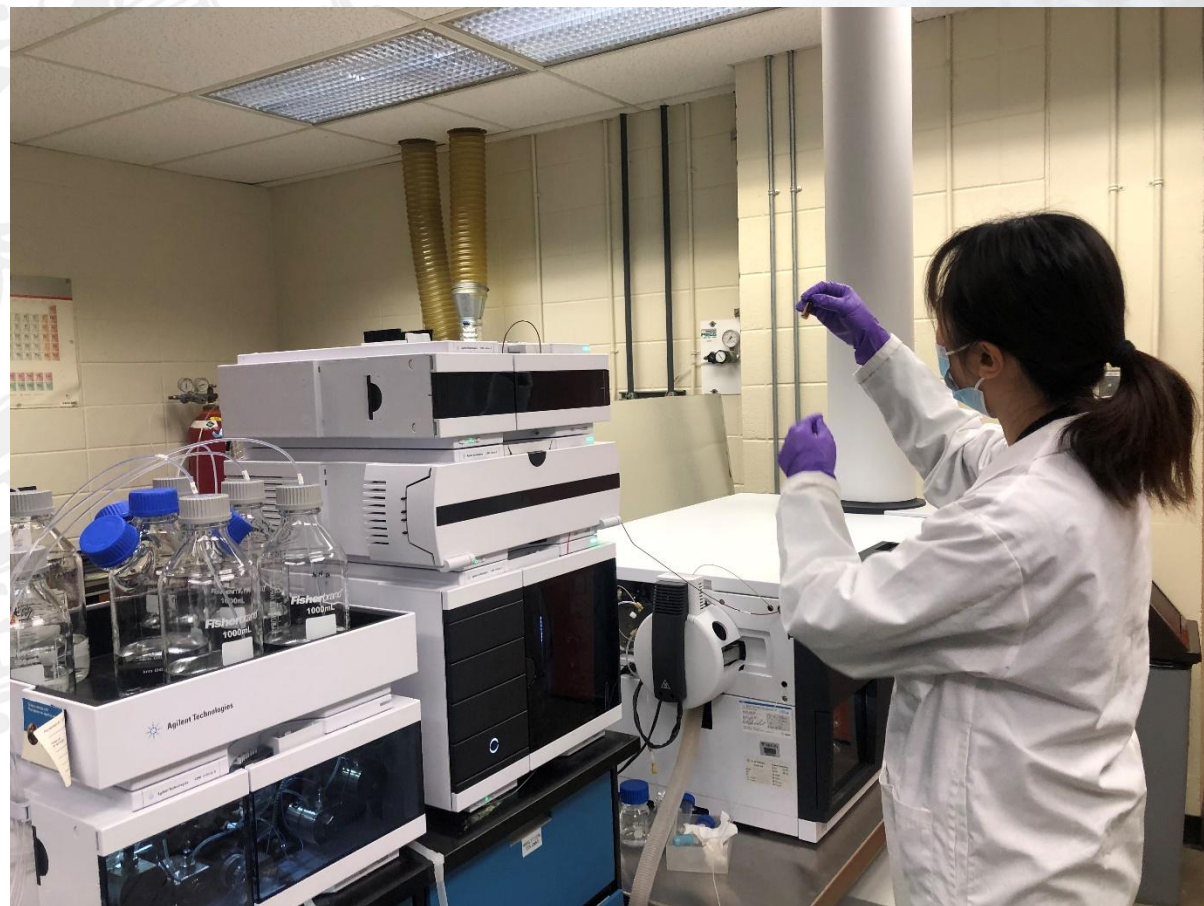


**Empreinte
Chimique**

ANALYSE NON CIBLEE par LC/HRMS

En utilisant la spectrométrie de masse en haute résolution, il est possible de:

- (i) Détecter des composés inconnus
- (ii) Obtenir des informations structurales sur les molécules, même inconnues.



Agilent 6545 Q-TOF LC/MS (Photo: S. Bilamjian)



INTÉGRER L'ANALYSE NON-CIBLÉE POUR LA QUALITE DU MIEL

Stratégie pour intégrer l'analyse non-ciblée

ECHANTILLONAGE

PREPARATION DES
ECHANTILLONS

ANALYSE
INSTRUMENTALE

TRAITEMENT DES
DONNEES

RESULTATS

Approche Conventionnelle

Préparation des échantillons

Isoler les Interferences
Préconcentration

Analyse Instrumentale

Ex: seul le signal de la
molécules ciblées est traité (le
reste des données est "jeté"!)

Approche proposée

Modification minimale de l'échantillon

e.g. injection directe
("dilute-and-shoot")

Analyse Instrumentale

Type: *Full Scan*
[incl. MS/MS]

Résidus d'antibiotiques dans le miel

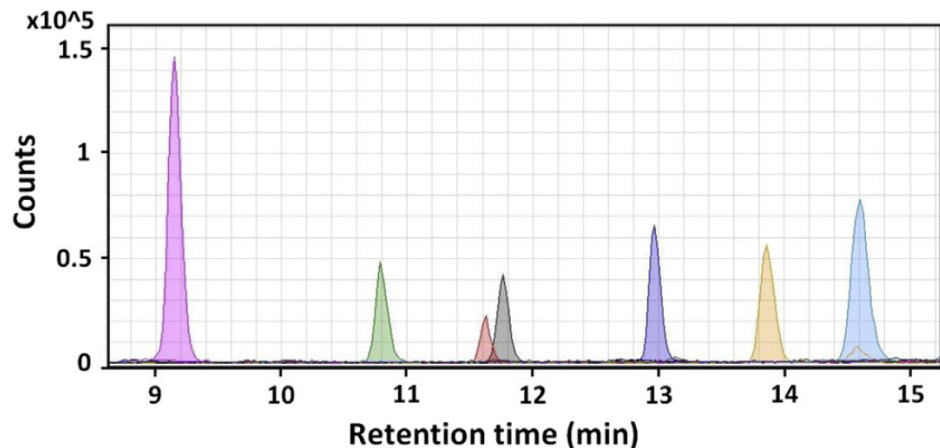


Fig. 1 – Overlapped extracted ion chromatograms for the 7 antibiotics in sample H7 spiked at a concentration corresponding to 0.2 $\mu\text{g/g}$ in honey (Sample preparation Method A). Order of elution: lincomycin, sulfamethazine, sulfamethoxazole, furazolidone, sulfadimethoxine, tylosin B and tylosin A.

Table 4 – Concentration of tylosin A in the CFIA honey samples according to the reference method and in the present method (Method A), expressed as $\mu\text{g/g}$.

Sample	Reference method (CFIA ACC-066)	Present method (MDL = 0.0023 $\mu\text{g/g}$)
27	ND	ND ^a
28	ND	ND
29	ND	ND
30	ND	ND
31	ND-	ND
32	0.0060	<0.0076 ^b
33	ND	ND
34	ND	ND
35	0.0136	0.0176

^a ND = non-detected.

^b Detected at a concentration below the LOQ.

Résidus d'antibiotiques dans le miel

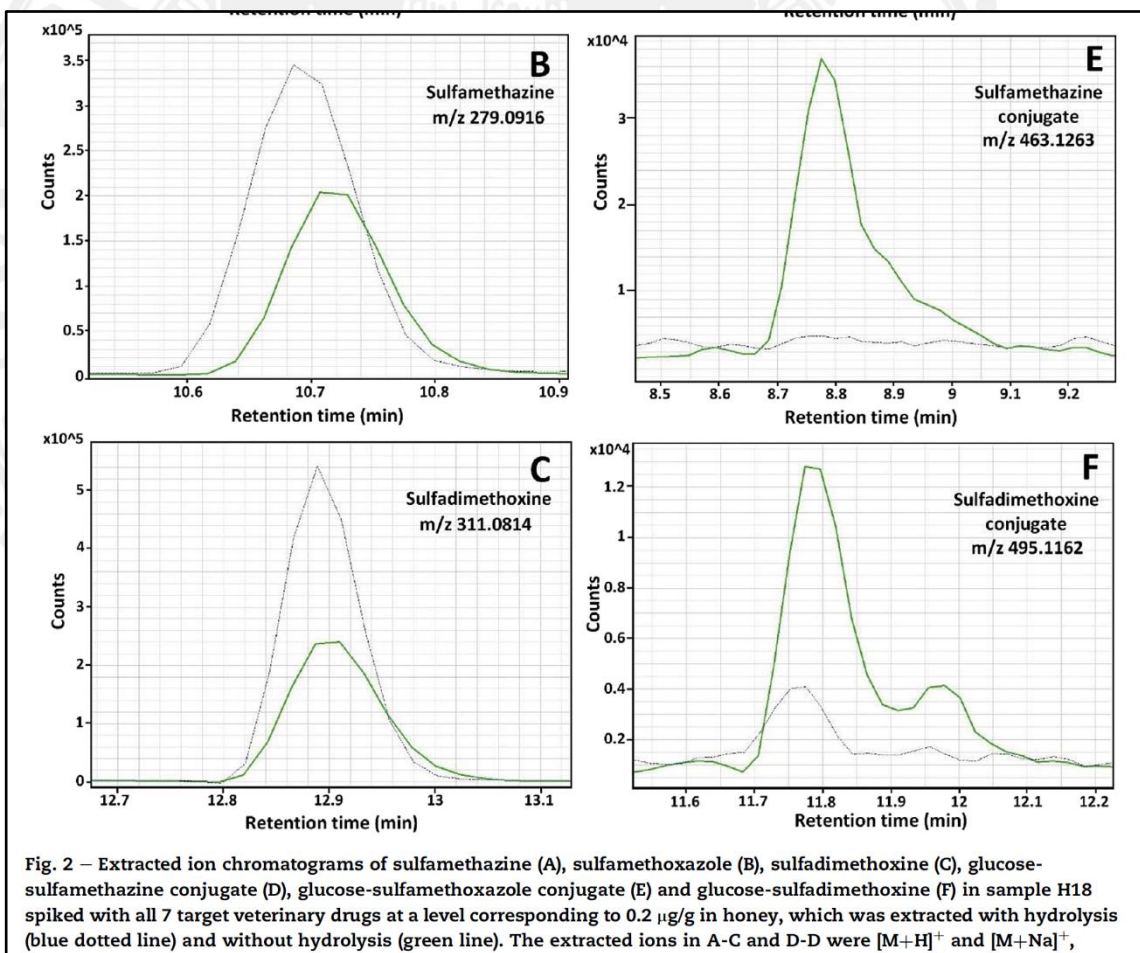
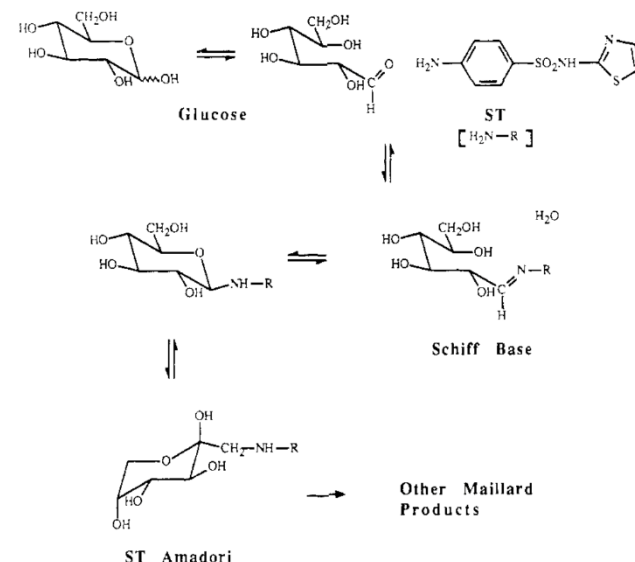


Fig. 2 – Extracted ion chromatograms of sulfamethazine (A), sulfamethoxazole (B), sulfadimethoxine (C), glucose-sulfamethazine conjugate (D), glucose-sulfamethoxazole conjugate (E) and glucose-sulfadimethoxine (F) in sample H18 spiked with all 7 target veterinary drugs at a level corresponding to 0.2 $\mu\text{g/g}$ in honey, which was extracted with hydrolysis (blue dotted line) and without hydrolysis (green line). The extracted ions in A-C and D-F were $[\text{M}+\text{H}]^+$ and $[\text{M}+\text{Na}]^+$,

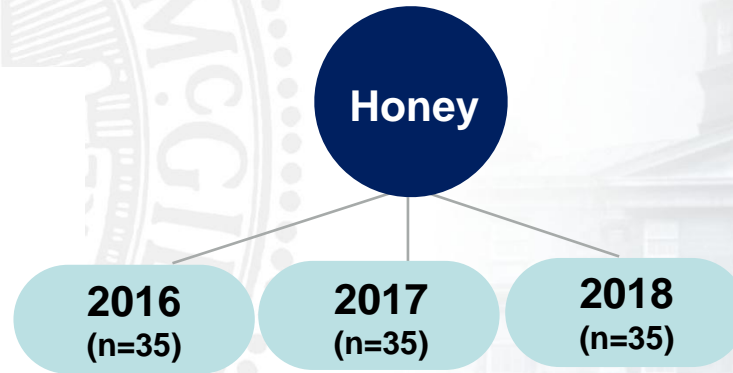
J. Agric. Food Chem., Vol. 38, No. 4, 1990 1127

Scheme I. Reaction of ST with Glucose



McGill

Que peut-on faire d'autre avec ces données?



Que peut-on faire d'autre avec ces données?

> résidus de composés en lien avec les plastiques?

92,282

"composés/signaux" dans le miel

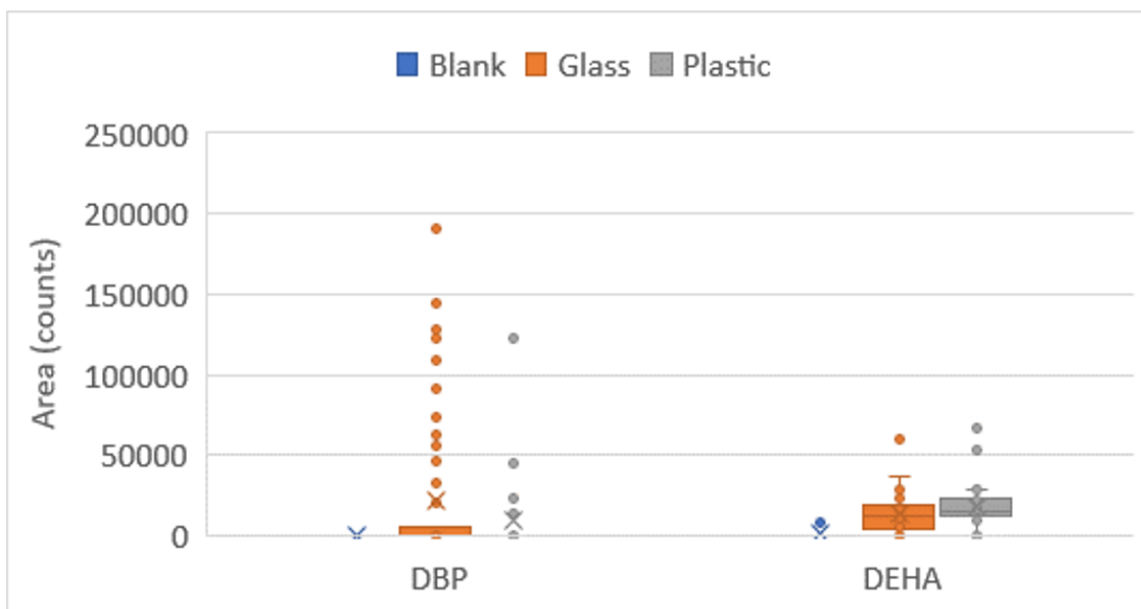


Agilent Extractables &
Leachables LC/QTOF PCDL

Que peut-on faire d'autre avec ces données?

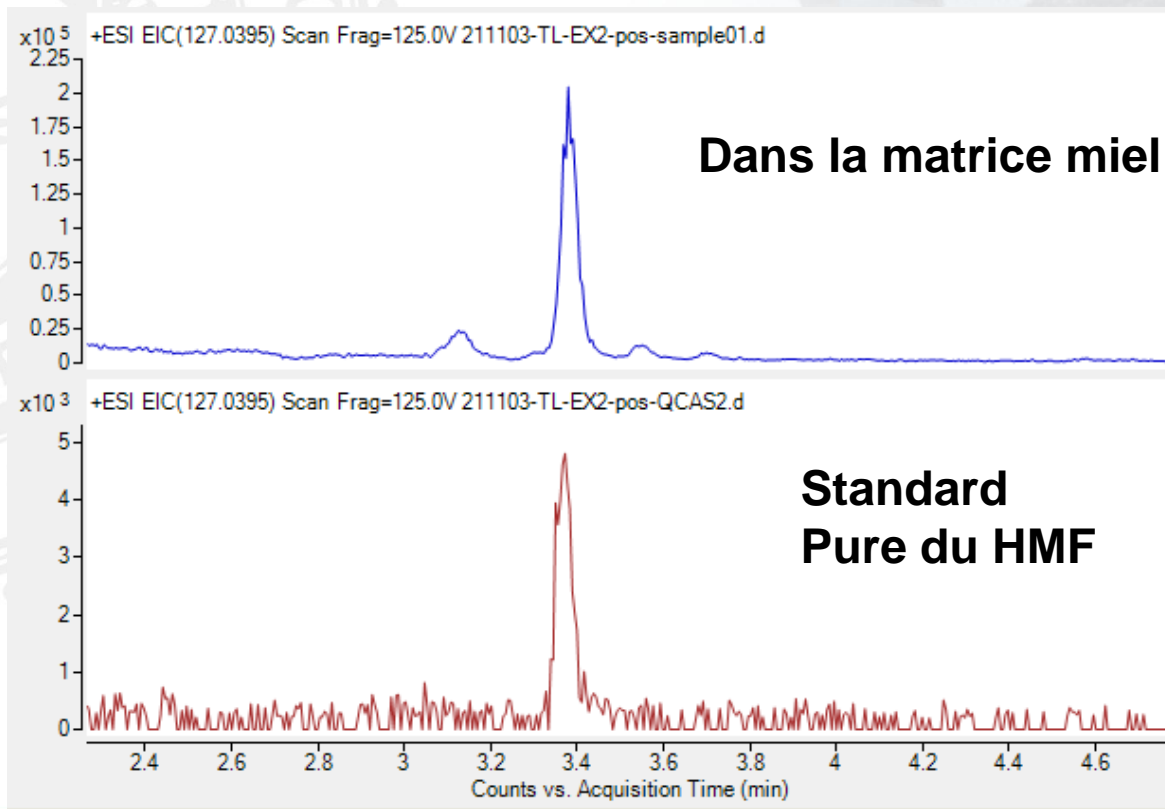
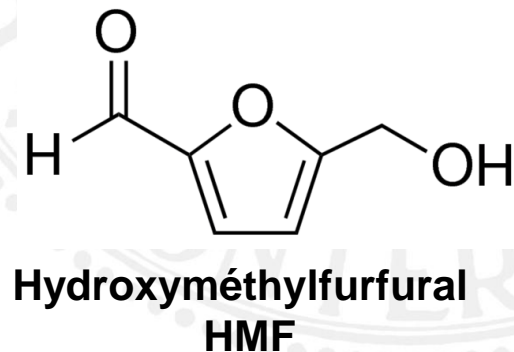
> résidus de composés en lien avec les plastiques?

DBP: Dibutyl Phthalate



Que peut-on faire d'autre avec ces données?

> Fraicheur du miel?



Que peut-on faire d'autre avec ces données?

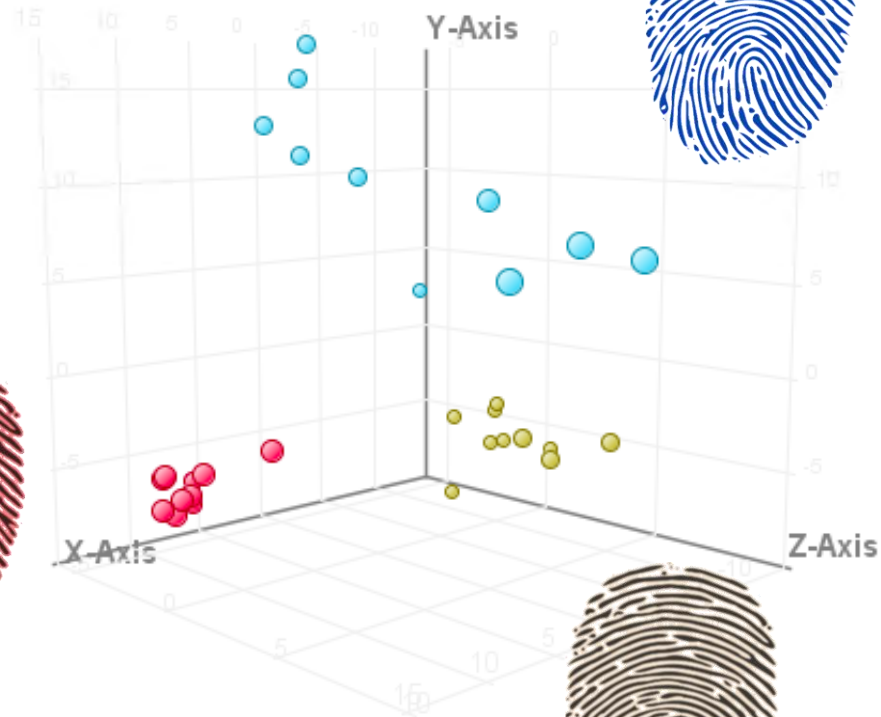
➤ Origine florale?



Trèfle



Bleuetiere



Sarrasin

Table 1: Modes of honey production and processing that violate the Codex Standard (1981) and the European Honey Council Directive 2001/110/EC (2001).

	PRACTICE	WHAT IS VIOLATED?
PRODUCTION	Harvesting of immature honey as a systematic and purposeful mode of production	<ul style="list-style-type: none"> - Bees have insufficient time to mature honey and add specific substances of their own by multiple manipulations. - The transformation of nectar into honey is only partially made by bees, and human intervention completes the process in an illicit manner.
	Artificial feeding of bees during a nectar flow.	<ul style="list-style-type: none"> - Honey must only be produced by honey bees from the nectar of plants or from secretions of living parts of plants or excretions of plant-sucking insects on the living parts of plants.
PROCESSING	Honey dilution with syrups.	<ul style="list-style-type: none"> - Any additions to honey other than honey are ruled out (including those substances that are contained naturally in honey).
	Dehydration of extracted immature honey with technical devices, such as vacuum dryers, etc.	<ul style="list-style-type: none"> - Moisture reduction of immature honey is an inseparable part of the maturation process, which must be done exclusively by bees.
	Use of Ion-Exchange Resins to remove residues, offensive aroma, constitutes important for quality control (HMF), and lighten the color of honey.	<ul style="list-style-type: none"> - Honey shall not be processed to such an extent that its essential composition is changed and/or its quality is impaired. No pollen or constituents particular to honey may be removed.
	Pollen addition to honey with the purpose of disguising the botanical and/or geographical origin of the product.	<ul style="list-style-type: none"> - Any additions to honey other than honey are ruled out (including those substances that are contained naturally in honey).
	Masking and/or mislabeling the geographical and/or botanical origin of honey.	<ul style="list-style-type: none"> - Honey may be designated by the name of the geographical region if the honey was produced exclusively within the area referred to in the designation. Honey may be designated according to floral or plant source if it comes wholly or mainly from that particular source and has the organoleptic, physico-chemical and microscopic properties corresponding with that origin.





CONCLUSION

Conclusions de cette présentation

- Les **enjeux d'authenticité** des aliments, en particulier du miel, sont importants et restent d'actualité.
- L'intégration de l'approche non ciblée (notamment par LC-HRMS) permet de détecter des milliers de molécules et donc d'**inspecter des aspects de qualité multiples simultanément** (<20 minutes) .
- Nous nous dirigeons vers l'intégration des enjeux de **qualité, salubrité, authenticité et durabilité**.
(gestion, évaluation des risques, surveillance...)



NON-TARGETED ANALYSIS

Non-targeted analysis, using high resolution mass spectrometry and advanced big data processing tools, allows for the rapid characterization of thousands of never-before-studied chemicals in complex food and environmental matrices. As illustrated by testimonials recently collated, Non-Targeted Analysis (NTA) is regarded as the next-generation surveillance approach for chemicals in food and the environment. Our research team develops novel applications of NTA for various matrices (seafood, meat, honey, bread, food contact materials, seawater, sediments, microplastics...).

LEARN MORE

<http://foodtox.lab.mcgill.ca/>



BAYEN LAB

Department of Food Science at McGill

[Home](#) [About us](#) [Research](#) [Projects](#) [People](#) [Blog](#) [Contact](#)



FOOD SAFETY

Developing novel non-targeted tools to characterize contaminant mixtures in complex food matrices.

[Read More >](#)



FOOD AUTHENTICITY

Using chemical fingerprinting to investigate quality attributes and address food fraud.

[Read More >](#)



POLLUTION & AGRIFOOD SYSTEMS

Tracking unknown and unexpected contaminants in Agri-Food matrices

[Read More >](#)



DATA TREATMENT

Understanding the impact of data processing and data analysis on MS based chemical fingerprinting.

[Read More >](#)

Contributions & Financements

Membres contributeurs de l' équipe actuelle:

C. Akiki; S. Bilamjian
Dr. L. Tian; Dr. L. Liu

Alumni:

Dr. A. von Eyken

Financements pour ces donnees:

Canada Foundation for Innovation
Agilent Thought Leader Award 2021

Collaborateurs:

Dr. T. Anumol (Agilent Technologies)
Dr. D Cuthbertson (Agilent Technologies)
P. Lebel & L. Dastous (Agilent Technologies)
F. Butterworth (Canadian Food Inspection Agency)

NSERC
FRQNT



Remerciements

Société des Experts Chimistes de France

Dr Christophe Cordella (U. Laval, Canada)

CONTACT:

Dr. Stéphane BAYEN

stephane.bayen@mcgill.ca

<http://foodtox.lab.mcgill.ca/>

Intégrer une approche d'analyse non-ciblée

