



ANALYSE DES OLIGOSACCHARIDES EXOGENES

CE QUE DÉTECTE LA MÉTHODE



✓ Les oligosaccharides issus de la fabrication de sirops à partir d'amidon

Fourchette de prix : 50-60 €HT

Avantages

- Très sensible pour les sirops issus de l'amidon, même dans de faibles proportions

Limites

- Pas de détection des sirops de betterave et de canne à sucre
- Pas d'harmonisation
- Différentes méthodes analytiques entre laboratoires
- Manque de connaissances sur la présence d'oligosaccharides complexes dans le miel

01

DÉFINITIONS

Monosaccharide : sucre simple, composé d'une seule unité qui ne peut pas être divisée en sucres plus petits, comme le glucose ou le fructose qui sont les principaux sucres du miel.

Oligosaccharide : sucre complexe composé d'une chaîne de sucres simples. Chaque unité dans la chaîne représente un degré de polymérisation supplémentaire (DP). Les oligosaccharides correspondent généralement à un $DP \geq 3$, mais les disaccharides (DP2) sont parfois inclus dans cette dénomination.

Marqueur : l'analyse de la composition du miel et des sirops permet d'identifier des marqueurs. Certains sont issus de la fabrication des sucres exogènes et sirops, leur présence dans le miel révèle une adultération. D'autres sont des constituants intrinsèques du miel authentique. Leur absence ou faible concentration indique une adultération.

Pour aller plus loin dans les définitions, lire la fiche d'introduction 

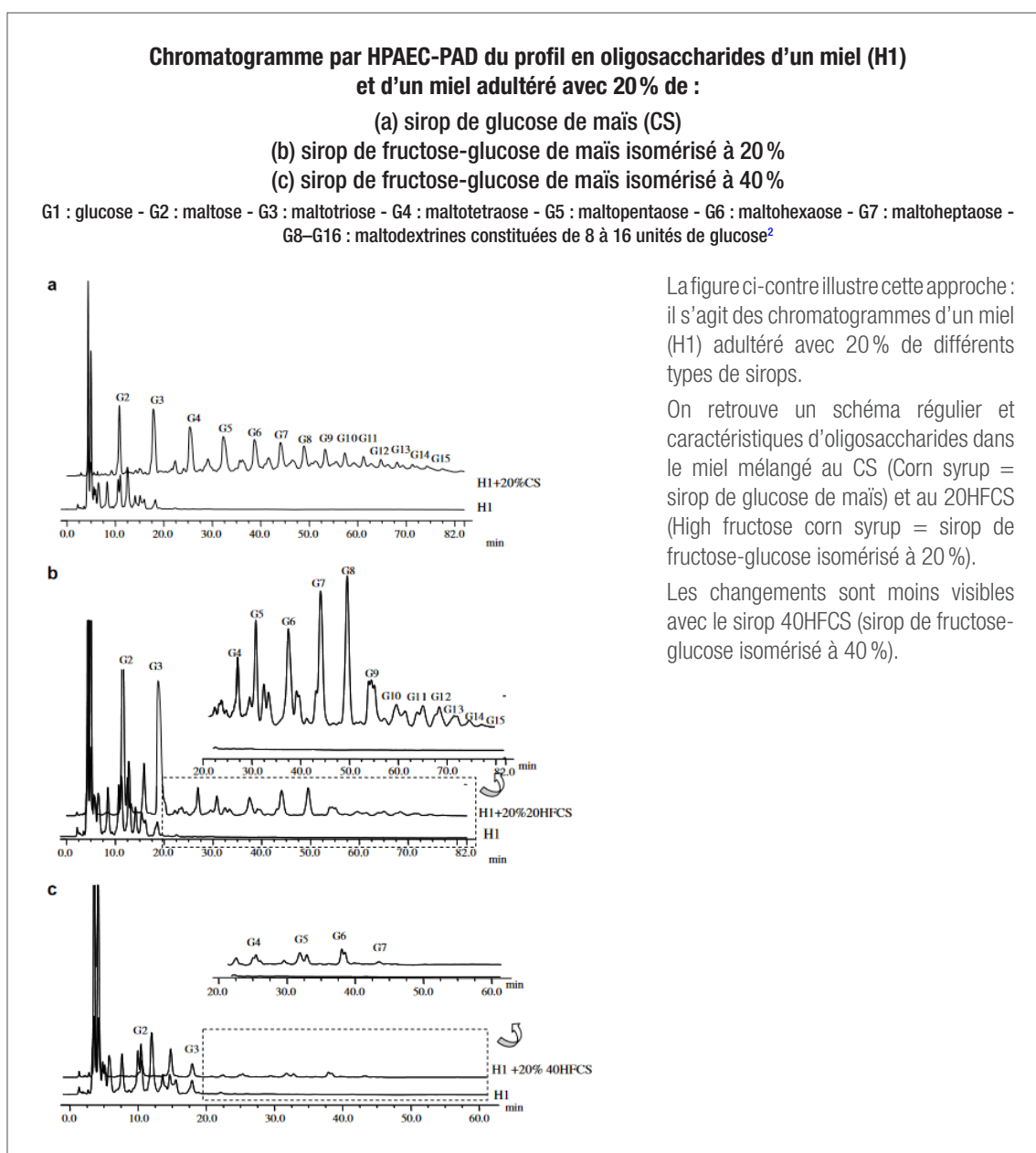
LE PRINCIPE ET LES CRITERES

Pour fabriquer certains sirops, l'amidon, un sucre complexe, est hydrolysé en sirop de glucose. Cette transformation génère des sous-produits, dont des oligosaccharides composés de plusieurs unités de glucose, parfois nommés malto-oligosaccharides et identifiés comme des marqueurs d'adultération. Ils peuvent être spécifiquement recherchés lors d'une analyse portant uniquement sur les oligosaccharides, ou constituer des marqueurs parmi d'autres.

Le miel contient principalement du fructose et du glucose, avec des disaccharides et trisaccharides en faibles proportions, et parfois des traces d'oligosaccharides avec un $DP > 3$. Bien qu'on ne trouve pas d'oligosaccharide avec un $DP > 5$ dans le nectar, le miellat en

contient naturellement, et il est possible d'en observer dans des miels authentiques. Leur mécanisme de formation dans le miel est encore mal connu¹. La présence de sucres complexes à DP élevé dans le miel est souvent interprétée comme signe d'adultération, bien que cette conclusion reste incertaine.

Aujourd'hui, les laboratoires se basent plutôt sur l'analyse d'une solution témoin d'oligosaccharides issus de l'amidon, avec un DP généralement supérieur à 5, ce seuil pouvant varier selon les laboratoires. Ce témoin permet d'obtenir un graphique avec des pics correspondants chacun à un sucre. C'est la présence de l'ensemble de ce schéma de pics dans un miel qui signale l'ajout de sirop selon les laboratoires.



La figure ci-contre illustre cette approche : il s'agit des chromatogrammes d'un miel (H1) adultéré avec 20 % de différents types de sirops.

On retrouve un schéma régulier et caractéristiques d'oligosaccharides dans le miel mélangé au CS (Corn syrup = sirop de glucose de maïs) et au 20HFCS (High fructose corn syrup = sirop de fructose-glucose isomérisé à 20 %).

Les changements sont moins visibles avec le sirop 40HFCS (sirop de fructose-glucose isomérisé à 40 %).

Plusieurs méthodes analytiques peuvent être utilisées pour l'une ou l'autre de ces approches : la LC-ELSD, la HPAEC-PAD, la LC-HRMS et d'autres.

L'interprétation de cette analyse peut différer selon les laboratoires.

Le JRC, *Joint Research Center*, dans l'étude *From the hives*^{3,1} a

analysé les oligosaccharides $6 \leq DP < 10$ par LC-HRMS, en se référant à une solution de sucres issus de l'amidon, tandis que pour les $DP \geq 10$, la HPAEC-PAD a été privilégiée, car plus sensible pour les DP élevés².

La détection d'oligosaccharides avec un $DP > 6$ indiquait une suspicion d'adultération.

SENSIBILITÉ DES MÉTHODES D'ANALYSE DES OLIGOSACCHARIDES EXOGÈNES

Cette analyse ne permet de détecter que les sirops fabriqués à base d'amidon, peu importe qu'il s'agisse de plantes en C3 ou C4 (le sorgho ou le maïs par exemple sont des plantes en C4 qui contiennent de l'amidon).

Elle peut être très sensible même pour de faibles résidus de sirop présents par exemple dans certains candis, pourtant majoritairement constitués de saccharose.

En revanche, les sirops hautement raffinés, traités par résine et contenant de très faibles traces d'oligosaccharides, ne seront pas détectés.

La sensibilité de l'analyse des oligosaccharides est variable selon les laboratoires et dépendante de l'approche, de la méthode analytique et des instruments de mesure. De manière générale, plus le DP est élevé, plus le signal de détection est faible.

Un laboratoire indique se baser sur une solution d'amidon de maïs hydrolysé comme témoin. Un miel avec un spectre régulier d'oligosaccharides de plus de 0,5 % de la dextrine est jugé adultéré. En-dessous de cette limite, le miel est jugé « *borderline* positif ».

HARMONISATION ET PUBLICATIONS DE RÉFÉRENCE

Ces méthodes ne sont pas harmonisées actuellement. Certaines publications de référence existent, mais toutes les méthodes ne sont pas publiées. Il s'agit dans certains cas de méthodes internes développées par les laboratoires privés.

Une harmonisation des méthodes de détection de l'adultération est prévue par le JRC dans le cadre du projet *HarmHoney*, sans certitude que les oligosaccharides fassent partie des marqueurs envisagés.

AVANTAGES DES MÉTHODES D'ANALYSE DES OLIGOSACCHARIDES EXOGÈNES

L'analyse des oligosaccharides dans le miel présente plusieurs avantages :

- Selon la méthode analytique utilisée, ces analyses peuvent être très sensibles pour de faibles résidus de sirop de fabriqués à partir d'amidon.
- Plus sensibles que la EA-LC-IRMS et que la RMN pour la détection de sirops fabriqués à partir d'amidon.

LIMITES DES MÉTHODES D'ANALYSE DES OLIGOSACCHARIDES EXOGÈNES

L'analyse des oligosaccharides dans le miel comporte également certaines limites :

- Nombreuses différences entre laboratoires : approches, méthodes analytiques, instruments, critères d'analyse, sensibilité, etc.
- Peu de ressources bibliographiques sur les oligosaccharides dans le miel.
- Les laboratoires notent que les résultats peuvent différer entre eux, surtout pour les cas limites ou dits « *borderline* ».
- Pas de détection des sirops issus de la betterave sucrière, ni de la canne à sucre.

EXCEPTIONS CONNUES

On peut trouver naturellement des traces d'oligosaccharides dans le miel même avec des DP élevés. A dire d'experts, certains miels en particulier sont riches en oligosaccharides :

- Miels de miellat : les insectes producteurs de miellat polymérisent les sucres pour réduire leur pression osmotique. De plus, les insectes producteurs de miellat ne se nourrissent pas uniquement de sève, mais peuvent également s'attaquer aux cultures de céréales.
- Miel de Bracatinga (Brésil) : riche en oligosaccharides, apportés par le miellat.

SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES

¹ Paiano V., Bredbach A., Lorchner C., Ždiniakova T., De Rudder O., Maquet A., Alvarelos L., Ulberth F. (2025) « Detection of Honey Adulteration by Liquid Chromatography—High-Resolution Mass Spectrometry: Results from an EU Coordinated Action. » *Separations*, 12, 47.

² V. Morales, N. Corzo, M.L. Sanz. (2008) « HPAEC-PAD oligosaccharide analysis to detect adulterations of honey with sugar syrups. » *Food Chemistry* 107, 922–928.

³ Ždiniaková T., Lorchner C., De Rudder O., Dimitrova T., Kaklamanos G., Bredbach A., Respaliza Hidalgo M.A., Vaz Silva I.M., Paiano V., Ulberth F. and Maquet A. (2023) « EU Coordinated action to deter certain fraudulent practices in the honey sector. » EUR 31461 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-68-01292-5, JRC130227.



Interprofession des
produits de la ruche

www.interapi.fr

ENSEMBLE, FAIRE AVANCER LA FILIÈRE APICOLE

InterApi, l'interprofession des produits de la ruche, a été créée en 2018 et reconnue officiellement en 2019. Elle rassemble l'ensemble des acteurs de la filière apicole : apiculteurs, conditionneurs, distributeurs et fabricants de matériel.

Sa mission : fédérer, représenter et défendre leurs intérêts, notamment en améliorant la qualité et la traçabilité des produits de la ruche, afin de garantir des conditions d'exercice durables et une rémunération équitable pour chaque maillon de la filière.