UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

UTILISATION DES ISOTOPES STABLES (HOCN) ET RADIOGÉNIQUES (SR) COMME INDICATEURS POUR DÉTERMINER LA PROVENANCE DES FROMAGES FINS DU QUÉBEC, CANADA

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE LA TERRE

PAR STÉPHANIE L DESROCHERS

NOVEMBRE 2012

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [ii] possède un exemplaire.»

REMERCIEMMENTS

Je voudrais tout d'abord remercier mes deux directeurs, Ross Stevenson pour m'avoir confié un projet aussi passionnant et Jean-François Hélie pour son immense support. Vous avez été mes guides durant tout ce projet.

Je tiens aussi à apporter une attention particulière à André Poirier pour toute l'aide qu'il a su m'apporter au sein du laboratoire d'isotope radiogénique de même qu'à Agnieszka Adamowicz qui a été une personne ressource au sein du laboratoire d'isotope stable.

Je tiens à remercier mes collègues et amis du département de géologie. Je pense tout particulièrement à Pierre-Étienne, Stéphanie et Benoit qui ont été d'un grand support tout au long de mon parcours universitaire. Merci de faire partie de ma vie et de rendre notre bureau un endroit aussi plaisant. Merci à Sarka pour être toujours à mes côtés et de m'encourager peu importe les circonstances, c'est rassurant de savoir qu'on a toujours quelqu'un sur qui compter.

Finalement, cette recherche n'aurait pas été possible sans la collaboration des six producteurs de fromage avec qui j'ai eu l'immense plaisir de travailler durant ces deux dernières années. Je vous remercie grandement pour votre temps, vos renseignements et votre excellent fromage.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEN	MMENTS	iii
LISTE DES I	FIGURES	vii
LISTE DES	TABLEAUX	ix
RÉSUMÉ		xi
INTRODUC	TION	1
CHAPITRE	1	
THÉORIE E	T MÉTHODOLOGIE	4
1.1 Théorie	e	4
1.2 Méthod	dologie	6
1.2.1	Critères de sélection	6
1.2.2	Sites d'échantillonnage	6
1.2.3	Période d'échantillonnage	18
1.2.4	Procédure d'échantillonnage	18
CHAPITRE :	2	
MANIPULA	TIONS	20
2.1 Manipu	ulations isotopes stables (HOCN)	20
2.1.1	Fromage et lait	20
2.1.2	Nourriture	21
2.1.3	Eau	22
2.1.4	Analyse de l'eau (δ^2 H et δ^{18} O)	23
2.1.5	Analyse δ^{13} C et δ^{15} N	23
2.2 Méthod	dologie Isotope Radiogénique (Sr)	25
2.2.1	Fromage et lait	25
2.2.1.	1 Séparation Rb-Sr	26
2.2.2	Sol	26

2.2.2.	.1 Élimination du fer
2.2.2.	2 Préparation des échantillons avant la chimie des terres rares
2.2.2.	.3 Récupération des terres rares légères
2.2.3	Analyse du strontium
CHAPITRE	3
	S
3.1.1	Fromagerie Ile Aux Grues
3.1.2	Fromagerie l'Autre Versant
3.1.3	Fromagerie Caitya du Caprice Caprin
3.1.4	Chèvrerie Barrousse
3.1.5	Fromagerie Pied De Vent
3.1.6	Fromagerie Fromage Au Village
3.1.7	Fromages Commerciaux
3.2 Lait	
3.2.1	Fromagerie Ile Aux Grues
3.2.2	Fromagerie l'Autre Versant
3.2.3	Fromagerie Caitya du Caprice Caprin
3.2.4	Chèvrerie Barrousse
3.2.5	Fromagerie Pied De Vent
3.2.6	Fromagerie Fromage Au Village
3.3 Eau, N	Nourriture et Sol
3.3.1	Fromagerie Ile Aux Grues
3.3.2	Fromagerie l'Autre Versant
3.3.3	Fromagerie Caitya de Caprice Caprin
3.3.4	Chèvrerie Barrousse
3.3.5	Fromagerie Pied De Vent
3.3.6	Fromagerie Fromage Au Village

CHAPITRE	4	
DISCUSSIO	ON	52
4.1 Liens	entre les différents isotopes	52
4.1.1	Eau, lait et fromage	52
4.1.2	Nourriture, lait et fromage	64
4.1.3	Sol, lait et fromage	71
4.2 L'effe	et de saisonnalité	75
4.3 Retra	çage géographique	82
4.4 Comp	paraison avec les fromages commerciaux du Québec et autres pays	89
CONCLUS	ION	97
ANNEXE A	A.	
FABRICAT	TION DU FROMAGE	99
BIBLIOGR	APHIE	101

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1	Carte géologique du Québec indiquant les sites d'échantillonnage
1.2	Localité et géologie de la région de la Fromagerie l'Autre Versant
1.3	Localité et géologie de la région de la Fromagerie Caitya du Caprice Caprin 12
1.4	Localité et géologie de la région de la Chèvrerie Barrousse
1.5	Localité et géologie de la région de la Fromagerie Pied De Vent
1.6	Localité et géologie de la région de la Fromagerie Fromage Au Village
2.1	Ligne de montage à lyophilisation
4.1	Moyenne des eaux recueillies sur le site des fromageries
4.2	Moyenne de l'eau provenant du lait
4.3	Moyenne de l'eau provenant du fromage
4.4	Oxygène de l'eau comparé au lait
4.5	Oxygène du lait comparé au fromage
4.6	Évolution des échantillons par fromagerie pour δ ¹⁸ O
4.7	Évolution des échantillons par fromagerie pour δ ² H
4.8	Nourriture par type d'alimentation
4.9	Lien entre le fromage et la nourriture
4.10	Disposition du $\delta^{15}N$ entre le fromage et le lait
4.11	Disposition du $\delta^{13}C$ entre le fromage et le lait
4.12	Comparaison des ratios ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr du lait et du sol
4.13	Comparaison des ratios ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr du fromage et du lait
4.14	Évolution des échantillons par fromagerie
4.15	Saisonnalité dans le $\delta^{18}O$ du fromage
4.16	Saisonnalité dans le $\delta^2 H$ du fromage
4.17	Saisonnalité dans le $\delta^{13}C$ du fromage
4.18	Saisonnalité dans le $\delta^{15}N$ du fromage
4.19	Saisonnalité dans les ratios ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr du fromage
4.20	Movenne de l'eau provenant du fromage de vaches

4.21	Diagramme CN du fromage de vaches	85
4.22	Comparaison des ratios 87Sr/86Sr du fromage et du sol	87
4.23	Échantillons de fromage de vaches, ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs δ ¹⁸ O	88
4.24	Fromages commerciaux comparés à nos échantillons pour le $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$.	90
4.25	Fromages commerciaux et d'autres pays comparés à nos échantillons pour le $\delta^{18}O$ et le δ^2H .	91
4.26	Fromages commerciaux comparés à nos échantillons pour le $\delta^{13}C$ et le $\delta^{15}N$	93
4.27	Fromages commerciaux comparés à nos échantillons pour le ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs δ ¹⁸ O	95
4.28	Fromages commerciaux et d'autres pays comparés à nos échantillons pour le ratio ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs δ ¹⁸ O	96

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Pag	e
1.1	Information sur les sites d'échantillonnage	6
1.2	Information sur les fromageries	7
2.1	Élution du Strontium	6
2.2	Élution des Terres Rares	9
3.1	Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour le fromage	1
3.2	Résultats de la fromagerie l'Autre Versant pour le fromage	2
3.3	Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour le fromage3	3
3.4	Résultats de la chèvrerie Barrousse pour le fromage	4
3.5	Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour le fromage	4
3.6	Résultats de la fromagerie Fromage Au Village pour le fromage	5
3.7	Résultats du fromage Petit Québec	6
3.8	Résultats du fromage Black Diamond	6
3.9	Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour le lait	7
3.10	Résultats de la fromagerie l'Autre Versant pour le lait	8
3.11	Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour le lait	9
3.12	Résultats de la chèvrerie Barrousse pour le lait	9
3.13	Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour le lait	0
3.14	Résultats de la fromagerie Fromage Au Village pour le lait	1
3.15	Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour l'eau	2
3.16	Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour la nourriture	2
3.17	Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour le sol	3
3.18	Résultats de la fromagerie l'Autre Versant pour l'eau	3
3.19	Résultats de la fromagerie l'Autre Versant pour la nourriture 4	4
3.20	Résultats pour la fromagerie l'Autre Versant pour le sol	4
3.21	Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour l'eau4	5
3.22	Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour la nourriture4	5
3.23	Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour le sol	6

2.24	Résultat de la chèvrerie Barrousse pour l'eau	46
2.25	Résultats de la chèvrerie Barrousse pour la nourriture	47
2.26	Résultats de la chèvrerie Barrousse pour le sol	47
2.27	Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour l'eau	48
2.28	Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour la nourriture	49
2.29	Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour le sol	49
3.30	Résultats de la fromagerie Fromage Au Village pour l'eau	50
3.31	Résultats de la fromagerie Fromage Au Village pour la nourriture	50
3.32	Résultats pour la fromagerie Fromage Au Village pour le sol	50

RÉSUMÉ

La mondialisation des marchés alimentaires ainsi que la facilité avec laquelle les produits sont transportés à travers et entre les pays, a pour impact que les consommateurs sont de plus en plus préoccupés par l'origine des aliments qu'ils consomment. Ainsi, un nombre croissant d'articles scientifiques ont été publiés au cours de cinq dernières années concernant l'utilisation de l'abondance naturellement variable des isotopes comme traceurs pour déterminer la provenance géographique des aliments. Le fromage fait partie des aliments qu'il est possible de retracer grâce à ces méthodes.

Le concept de terroir est la combinaison des influences climatiques (isotopes stables), géologique (isotope Sr) et anthropogéniques (producteur de fromage) qui donnent un caractère (goût) particulier à un produit tel que le fromage. L'objectif premier de cette recherche est de vérifier la faisabilité d'une méthode permettant de déterminer la provenance géographique des fromages fins du Québec en utilisant les isotopes stables (H, O, C, N) et le strontium comme indicateur du climat et de provenance géologique afin de renforcer l'utilisation du concept de terroir pour les producteurs locaux. Six fromageries artisanales provenant de différentes régions du Québec ont été échantillonnées pour des fromages de vache et de chèvre.

Grâce aux résultats obtenus, nous sommes en mesure de démontrer qu'il est possible de retracer les fromages québécois à l'aide d'isotopes stables et radiogéniques. L'oxygène et l'hydrogène nous permettent de différencier les différents milieux climatiques, mais dû aux variabilités saisonnières, il nous est impossible de distinguer les fromageries sur une plus petite échelle. Par contre, lorsque nous utilisons les compositions isotopiques du strontium combiné avec celles de l'oxygène, nous sommes en mesure de distinguer les fromageries appartenant au même milieu climatique jusqu'à l'échelle locale. D'autre part, le carbone et l'azote nous permettent de différencier si une fromagerie utilise des techniques de fertilisation différentes des autres ou si une fromagerie donne une alimentation particulière à ses animaux. Nous nous sommes finalement servis de ces conclusions afin de faire la distinction entre les fromages commerciaux et internationaux fournissant ainsi aux producteurs locaux du Québec des outils leur permettant de certifier la provenance de leurs fromages et de renforcer l'appellation du terroir québécois.

Mots-clés: Fromage, Fromagerie, Isotopes stables, Isotopes radiogéniques, Hydrogène, Oxygène, Carbone, Azote, Strontium, Retraçage géographique, Terroir québécois.

INTRODUCTION

La mondialisation des marchés alimentaires ainsi que la facilité avec laquelle les produits sont transportés à travers et entre les pays et continents a pour impact que les consommateurs sont de plus en plus préoccupés par l'origine des aliments qu'ils consomment. Selon le *Food Standard Agency* (2001) du Royaume-Uni, les consommateurs demandent une identification claire de la provenance des produits qu'ils achètent pour des raisons qui varient selon les individus. Par patriotisme, pour le présumé bienfait associé aux produits régionaux sur la santé, par une baisse de confiance de la qualité et de la salubrité des aliments produits en dehors de leur pays ou encore par rapport aux préoccupations entourant le bien-être animal et les méthodes de production respectueuses de l'environnement.

Dans le secteur laitier, le contrôle de la provenance géographique des fromages est considérablement répandu surtout à travers l'Union européenne. La proximité des différents pays permet plus facilement l'usurpation du nom des produits. En effet, il est fréquent que certains produits soient fabriqués à l'extérieur d'une région et vendus sous le même nom qu'un produit local (le fromage Emmental de Suisse, le Camembert de France, le Mozzarella d'Italie). Ainsi, plusieurs études ont été effectuées afin de déterminer la provenance du fromage. Comme par exemple pour l'Emmental de Suisse (Bosset et al., 1992 et Bütikofer et al., 1998), d'Allemagne (Kielwein, 1975) et d'Autriche (Jaros et al., 1996). Ces recherches, ainsi que plusieurs autres sur divers aliments ont mené au règlement de la Communauté Européen no. 509/2006 (Council Regulation, 2006) qui protège les consommateurs grâce à un système de contrôle efficace et impartial qui est défini, dans le marché commun européen, par l'utilisation de l'Appellation d'Origine Protégée (AOP). L'AOP est un terme utilisé pour décrire les aliments avec une forte identité régionale qui sont produits, transformés et préparés dans une zone géographique spécifique en utilisant des techniques prescrites qui peuvent être uniques à cette région. Ce type de réglementation est le fondement du concept de produits du terroir ce qui entraine principalement la protection des marchés communs. Pour en arriver à une telle réglementation, les chercheurs ont dû développer différentes techniques de traçabilité d'origine géographique. Rohm (1992) a effectué une classification régionale du fromage Emmental de l'ouest de l'Autriche basée sur divers paramètres chimiques. Picque *et al.*, (2002) ont utilisé la spectroscopie infrarouge pour différencier trois fromages Emmental de France. Bosset *et al.*, (1998) ainsi que Collomb *et al.*, (1999) ont trouvé des différences significatives concernant les protéines et les acides qui composent le fromage Gruyère produit en basse ou haute altitude. D'autre part, Manca *et al.*, (2001) ont fait la distinction entre un fromage Pecorino Sardo, Siciliano et Pugliese à l'aide des compositions isotopiques d'isotopes stables et des ratios d'acides aminés. Pillonel *et al.*, (2003) ont fait la distinction entre vingt fromages Emmental de six différentes régions d'Europe à l'aide d'isotopes stables (H, O, C, N) et radiogéniques (Sr), d'éléments majeurs (Ca, Mg, Na, K) et traces (Cu, Mn, Mo, I), ainsi qu'avec les rapports isotopiques des éléments radioactifs (⁹⁰Sr, ²³⁴U, ²³⁸U).

Les produits laitiers au sein de l'Union européenne sont donc protégés par divers étiquetages de contrôle de provenance basés sur de nombreuses études caractérisant chaque produit à son pays et région d'origine. Par contre, au Canada, aucune étude n'a encore été publiée à ce sujet. Pourtant, selon le centre canadien d'information laitière¹, l'industrie des fromages canadienne offre une diversité de 667 fromages (vache, chèvre et brebis), dont 477 variétés proviennent du Québec. De plus, le ministère de l'agriculture des pêcheries et de l'alimentation² (2009) a signalé que depuis vingt ans, il y a une émergence des petites entreprises de transformation laitière. Entre 2001 et 2006, la province a vu naître une cinquantaine de nouvelles fromageries. Ainsi, l'offre de fromages québécois est aujourd'hui diversifiée et de nouveaux fromages font régulièrement leur apparition sur les marchés. Dans ce sens, nous nous sommes intéressés à la provenance géographique des fromages fins du Québec, pour ainsi développer une méthode permettant l'authentification des fromages du terroir. À l'aide d'isotopes stables (H, O, C, N) et radiogéniques (Sr), nous avançons l'hypothèse qu'il est possible de caractériser les principales régions fromagères du Québec. Dans un premier temps, il sera question de comprendre l'impact des différents apports nutritionnels à travers la chaîne de production du fromage afin de vérifier si un lien existe

¹ http://www.infolait.gc.ca/index f.php?s1=cdi-ilc

² http://www.mapaq.gouv.qc.ca/fr/Publications/portraitindustrielaitiere.pdf

entre le sol des pâturages reliés aux fromageries, la nourriture et l'eau donnés aux animaux, le lait et le fromage produits. Dans un deuxième temps, de discerner s'il y a modification des ratios isotopiques en fonction des différentes saisons (estivale et hivernale). Ce qui nous permettra dans un troisième temps, d'établir les principales caractéristiques de chaque région et de déterminer s'il est possible de retracer géographiquement un fromage du Québec à l'aide de ces techniques. Finalement, nous établirons des comparatifs avec des fromages commerciaux québécois et des fromages emmentals provenant de l'Europe afin de déterminer si les fromages du terroir québécois peuvent se différencier.

CHAPITRE 1 THÉORIE ET MÉTHODOLOGIE

1.1 Théorie

Les compositions isotopiques des isotopes stables et radiogéniques sont déjà utilisés pour déterminer l'authenticité de divers produits alimentaires comme les jus de fruits, le vin, le lait, les produits laitiers, le miel ainsi que l'huile d'olive (Hener et al., 1998 et Rossmann, 2001). La géochimie des isotopes stables traite principalement des variations isotopiques et des effets qui surviennent soit à partir des réactions d'échange isotopique soit en fonction des fractionnements de masse qui accompagnent les processus chimiques, biologiques et physiques qui se produisent dans la nature. Par opposition, les isotopes radiogéniques ne sont pas affectés par d'autres facteurs que par des processus géologiques spécialement hors des zones industrielles à forte pollution anthropogénique. C'est pourquoi, les utiliser conjointement s'avère être complémentaire. Les analyses isotopiques utilisées sur différents produits ainsi que plusieurs autres travaux comme ceux présentés précédemment, nous permettent d'acquérir des informations indispensables afin de comprendre les interactions des éléments avec leur environnement afin de nous guider lors du retraçage géographique des produits.

Le δ^{13} C dans le fromage est principalement attribué au type de nourriture donnée aux animaux. La valeur isotopique du carbone retrouvée dans les plantes dépend de son cycle photosynthétique lors de la fixation du CO_2 (Smith et Epstein, 1971). Or, les plantes de type C_4 comme le maïs montrent une valeur δ^{13} C plus élevée que les plantes de type C_3 (foin). Bien que les animaux mangent majoritairement du foin, ce type d'aliment est plus léger en terme de poids comparativement aux aliments secs tel le maïs. C'est pourquoi nous prévoyons que les résultats en δ^{13} C retrouvés dans le fromage seront représentatifs des plantes de type C_4 .

Les différences concernant le $\delta^{15}N$ sont également variables selon le type de nourriture, mais majoritairement affectées par les différents types de fertilisations.

L'utilisation de fertilisants organiques et d'engrais azotés tend à augmenter le niveau du $\delta^{15}N$ dans le sol et conséquemment dans la plante, dans le lait et dans le fromage (Mariotti *et al.*, 1981). De plus, le climat et la roche sous-jacente sont des facteurs influençant le $\delta^{15}N$ qui interagit directement avec le type de plante poussant sur le sol (Farrell *et al.*, 1996). Ainsi, les plantes fixatrices d'azote telles que les légumineuses montrent un $\delta^{15}N$ supérieur aux plantes non fixatrices d'azote (Delwiche et Steyn, 1970). Nous prévoyons avoir, à la lumière de ces informations, un $\delta^{15}N$ représentatif des techniques de fertilisation de chaque fromagerie.

D'une part, le δ^{18} O dépend de l'eau bue par les animaux ainsi que la proportion de fourrage frais ou sec ingéré. Le ratio isotopique des précipitations et de l'eau souterraine dépend de la température, de l'altitude, de la latitude et de la distance par rapport à la mer (Moser et Rauert, 1980). D'autre part, l'enrichissement en 18 O dans l'herbe est dû à l'évaporation fractionnée de l'eau. C'est pourquoi durant l'été, lorsque les animaux mangent de l'herbe fraiche, on observe un δ^{18} O plus élevé (Kornexl *et al.*, 1997, Rossmann *et al.*, 1998). Ainsi, le δ^{18} O est directement corrélé aux facteurs géo-climatiques représentant les sites des fromageries.

Corrélativement, le $\delta^2 H$ donne les mêmes informations sur le climat, la température et le type de fourrage que le $\delta^{18}O$. De plus, l'utilisation du $\delta^2 H$ et $\delta^{18}O$ conjointement nous permet de quantifier la fracțion d'évaporation durant le processus de fabrication du fromage.

Le ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est un outil extrêmement puissant lors du retraçage d'origine, car il dépend seulement de la roche-mère et du sol. Aucune activité humaine, climatique ou saisonnière ne peut faire varier son ratio, spécialement loin de zone industrielle (Rossmann *et al.*, 2000). Or, le ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr retrouvé dans le fromage devrait refléter les ratios provenant des différents apports nutritionnels qui sont principalement cultivés sur le site des fromageries. Ainsi, à travers cette chaîne, le ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr retrouvé dans le fromage devrait correspondre au socle sous-jacent du site des fromageries.

1.2 Méthodologie

Cette section est tout d'abord consacrée à l'explication des différents critères de sélection concernant les producteurs de fromage. Ensuite, nous présentons toutes les informations sur les six fromageries retenues pour notre étude, les périodes et les procédures d'échantillonnage.

1.2.1 Critères de sélection

Au Québec, la majorité des producteurs agricoles font partie de l'Union des Producteurs Agricole³ (UPA). Dans le cas qui nous intéresse, le secteur laitier, l'Union permet aux producteurs fromagers d'avoir une livraison de lait certifié de bonne qualité. Ce lait est en fait un mélange obtenu des producteurs laitiers des environs du producteur fromager. Ainsi, lorsque le fromage est produit, le lait correspondant ne provient pas d'un seul producteur laitier, mais d'un mélange de plusieurs localités.

Pour cette étude de faisabilité, il est donc critique de trouver des producteurs de fromage qui utilisent une source de lait unique afin de ne pas compliquer inutilement le problème. C'est pourquoi le principal critère de sélection nécessite que le fromage utilisé pour les analyses provienne du même endroit que le lait, de même que le troupeau (vache/chèvre) fournissant ce lait. Ainsi, nous nous assurons qu'il n'y ait aucun mélange tout au long du processus de fabrication et que les analyses reflètent bien la localité désirée. Les producteurs de fromages artisanaux sont donc la principale cible de notre recrutement.

1.2.2 Sites d'échantillonnage

Suivant les critères de sélection, les sites d'échantillonnage (figure 1) ont également été choisis en vue d'avoir une représentation de l'ensemble des Provinces géologiques du Québec, ainsi que des différents milieux climatiques.

Le premier site se situe à l'Île-Aux-Grues, au milieu du fleuve St-Laurent. Ce site fait partie de la Province géologique de l'orogène Appalachien formé par des roches

³ http://www.upa.qc.ca/fr/Agriculture et economie/Portrait du secteur.html

sédimentaires principalement des mudstones, des conglomérats, des shales et des calcaires du Groupe de l'Île d'Orléans de la Formation de Lauzon et de Lévis d'âge Cambrien à Ordovicien (figure 1). La température moyenne annuelle se situe entre 2,7 et 4,7 °C (Gerardin et McKenney, 2001). Les précipitations moyennes annuelles (Bowen et Revenaugh, 2003) ont une valeur en δ¹8O (‰ vs V-SMOW) de -11,7 et -80 en δ²H (‰ vs V-SMOW). La fromagerie participant à notre étude, la fromagerie Île-Aux-Grues (IAG), produit un fromage de vache et prend son lait des producteurs de l'île. Le lait est un mélange, mais reste représentatif de la localité, donc satisfait toute de même aux critères. Les producteurs utilisent comme engrais du fumier et de la chaux. L'eau est approvisionnée par un système de canalisation par puits artésien. La nourriture durant l'hiver consiste à un mélange entre du foin sec, du tourteau de soya et du maïs en grain. Durant l'été, on retrouve du foin, du soya, du maïs en grain et du gluten. Le foin est représentatif de la localité car il provient des terres de l'île, par contre tous les autres apports nutritifs sont d'origine commercial.

Le deuxième site est au Saguenay-Lac-Saint-Jean à Lorrainville qui est à moins de dix kilomètres du lac Saint-Jean dans la Province géologique du Grenville. Zone principalement constituée de roches intrusives, essentiellement des granites, d'âge Protérozoïque. La fromagerie est à la frontière avec des calcaires micritiques et des roches silicoclastiques du Groupe de Trenton d'âge Ordovicien (figure 2). La température moyenne annuelle varie entre -1,1 à 2,7 °C (Gerardin et McKenney, 2001). Les précipitations moyennes annuelles (Bowen et Revenaugh, 2003) ont une valeur en δ^{18} O (‰ vs V-SMOW) de -11,9 et -82 en δ^2 H (‰ vs V-SMOW). La fromagerie l'Autre Versant (AV) fabrique un fromage de vache de type artisanal. Le fumier des vaches est utilisé comme fertilisant et l'eau provient de l'aqueduc. La nourriture durant l'hiver consiste à deux mélanges de foins secs, de la moulée et des suppléments protéiniques. Durant l'été, les vaches vont au pâturage donc mangent du foin frais. Le soir, leur alimentation est complétée avec du foin sec et de la moulée. Le foin donné aux vaches est cultivé à la fromagerie tandis que les autres aliments sont de provenance commerciale.

Le troisième site se situe en Estrie à Sawyerville représentant la Province géologique de l'orogène Appalachien, zone principalement constituée de roches métamorphiques et sédimentaires d'âge Paléozoïque (figure 1). La fromagerie est par contre située sur des

terrains Siluro-Dévoniens de la Formation de Compton qui est formée par des grès, des shales et des ardoises (figure 3). La température moyenne annuelle varie entre 4,7 et 6,6 °C (Gerardin et McKenney, 2001). Les précipitations moyennes annuelles (Bowen et Revenaugh, 2003) ont une valeur en δ^{18} O (‰ vs V-SMOW) de -11,2 et -76 en δ^{2} H (‰ vs V-SMOW). La fromagerie Caitya du Caprice Caprin (CCC) produit un fromage de chèvre de type artisanal. Les producteurs utilisent du fumier de chèvre comme fertilisant et l'eau provient d'un puits artésien. La nourriture durant l'hiver consiste à un mélange de foin sec et de moulée. Durant l'été, les chèvres mangent durant la journée au pâturage et le soir de la moulée avec du foin sec. Pour cette fromagerie, seulement la moulée ne provient pas directement de la ferme.

Le quatrième site est à St-Cuthbert dans Lanaudière et se retrouve dans la province géologique du Grenville. La roche encaissante est principalement du gneiss verts ou rosés à la frontière avec des amphibolites et des leucogranites d'âge Mésoprotérozoïque (figure 4). La température moyenne annuelle de la région varie entre 2,7 à 4,7 °C (Gerardin et McKenney, 2001). Les précipitations moyennes annuelles (Bowen et Revenaugh, 2003) ont une valeur en δ^{18} O (% vs V-SMOW) de -11,3 et -77 en δ^{2} H (% vs V-SMOW). La chèvrerie Barrousse (B) fait un fromage de chèvre de type artisanal. Comme dans le cas précédent, du fumier de chèvre est utilisé comme fertilisant, mais l'eau provient de l'aqueduc. Les chèvres ne sortent jamais à l'extérieur donc consomment la même nourriture tout au long de l'année soit du foin sec et de la moulée. Pour cette fromagerie, seulement la moulée ne provient pas directement de la ferme.

Le cinquième site se situe aux Îles-de-la-Madeleine à Havre-aux-Maisons. Ce site est particulier vu son emplacement géographique en pleine mer, sous un climat maritime et ayant subi un mode de formation de type dunaire. L'île est principalement constituée de roches sédimentaires et volcaniques d'âge Paléozoïque (figure 1). La fromagerie se trouve sur un terrain d'âge Mississippien de la Formation de Havre-aux-Maisons principalement constituée de brèche d'effondrement, de mudstones, de grès et de calcaire. De plus, elle se trouve près d'une intrusion basaltique avec des roches pyroclastiques et des calcaires cristallins de la Formation de Cape au Diable (figure 5). La température moyenne annuelle de la région varie entre 0,8 et 2,7°C (Gerardin et McKenney, 2001). Les précipitations moyennes annuelles

(Bowen et Revenaugh, 2003) ont une valeur en $\delta^{18}O$ (‰ vs V-SMOW) de -10,7 et -74 en δ^2H (‰ vs V-SMOW). La fromagerie Pied-De-Vent (PDV) fabrique un fromage de vache de type artisanal. Le fumier des vaches est utilisé comme fertilisant et l'eau est acheminée par l'aqueduc. La nourriture durant l'hiver consiste à un mélange de foin sec, de soya, d'orge, de maïs et de supplément protéinique. Durant l'été l'alimentation est composée d'un mélange de foin frais, d'orge, de tourteau de soya, de maïs, de supplément protéinique et de pulpe de betterave. Le foin est représentatif de la localité car il provient des terres de la fromagerie, par contre tous les autres apports nutritifs sont d'origine de l'Île-du-Prince-Édouard.

Le dernier site se situe en Abitibi-Témiscaminque à Hébertville, à la frontière avec l'Ontario. Ce site représente la Province géologique du Supérieur, formé majoritairement de roches métamorphiques et intrusives d'âge Archéen (figure 1). La fromagerie se retrouve sur un terrain de la Formation Batholite de Belleterre-Fugèreville qui est principalement constituée de tonalites et de trondhjémites. De plus, elle est à la frontière avec du sable et gravier du Pléistocène et des volcanites mafiques à intermédiaires du Groupe de Baby d'âge Archéen (figure 6). La température moyenne annuelle varie entre 0,8 et 2,7°C (Gerardin et McKenney, 2001). Les précipitations moyennes annuelles (Bowen et Revenaugh, 2003) ont une valeur en δ^{18} O (‰ vs V-SMOW) de -11,2 et -77 en δ^{2} H (‰ vs V-SMOW). La fromagerie Fromage Au Village (FAV) produit un fromage de vache et prend son lait d'un seul producteur pour le fromage analysé. Cette fromagerie fait d'autres fromages avec du lait mélangé de trois producteurs locaux, mais ces fromages ne sont pas considérés dans l'étude. En ce qui concerne les fertilisants, cette fromagerie utilise des engrais azotés sur ses terres. L'eau est acheminée par un système de canalisation par puits. La nourriture durant l'hiver consiste à un mélange de foin, de moulée, de maïs et d'ensilage de foin. Durant l'été les vaches sont mises au pâturage et l'on complète l'alimentation avec de la moulée. Le foin donné aux vaches est cultivé à la fromagerie tandis que les autres aliments sont de provenance commerciale.

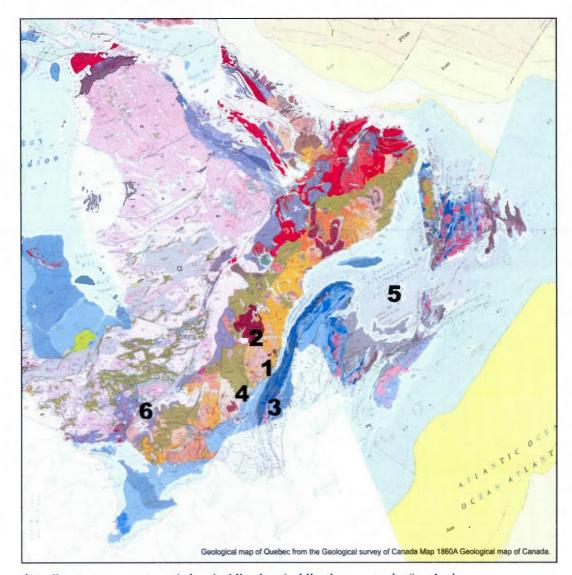
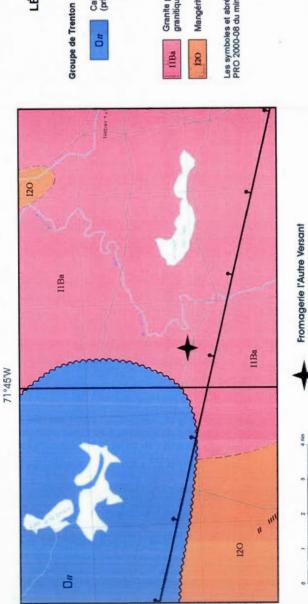


Figure 1.1: Carte géologique du Québec indiquant les sites d'échantillonnage

http://www.mrn.gouv.qc.ca/mines/publications/publications-cartes.jsp#geologie

Figure 1.2: Localité et géologie de la région de la Fromagerie l'Autre Versant Compilation géologique - Hébertville CGSIGEOM22DC005



LÉGENDE STRATIGRAPHIQUE

ORDOVICIEN

00

Calcaires micritiques, roches silicoclastiques (principalement grès grossiers) LÉGENDE LITHOLOGIQUE

IIBa

Granite porphyroïde massif, alaskite, pegmatite, aplite, roches granitiques non différenciées

PROTÉROZOÏQUE

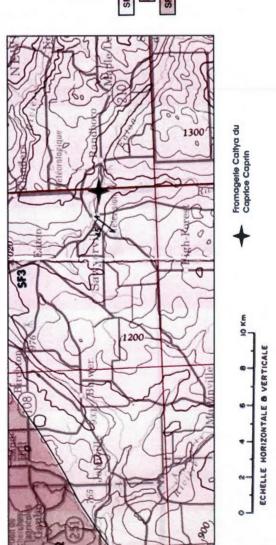
120

Mangérite

Les symboles et abréviations utilisés sur cette carte sont décrits dans la publication PRO 2000-08 du ministère des Ressources naturelles et de la Faune.

Figure 1.3: Localité et géologie de la région de la Fromagerie Caitya du Caprice Caprin

Compilation géologique de la région de l'Estrie – Beauce Carte no 2030 du rapport MM 85-04



LÉGENDE

TERRAINS SILURO - DÉVONIENS

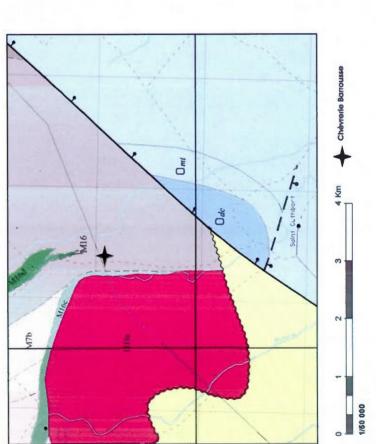
SF3 Formation de Compton: grès, shale et ardoise (Dévonien ?)

SF3a Dominance de grès

Formation de Ayers Cliff: shale calcareux et calcaire argileux (Siturien ou Dévonien ?)

Figure 1.4: Localité et géologie de la région de la Chèvrerie Barrousse

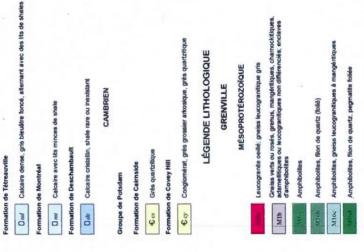
Compilation géologique- Sorel CGSIGEOM31IC003



LÉGENDE STRATIGRAPHIQUE BASSES-TERRES DU SAINT-LAURENT

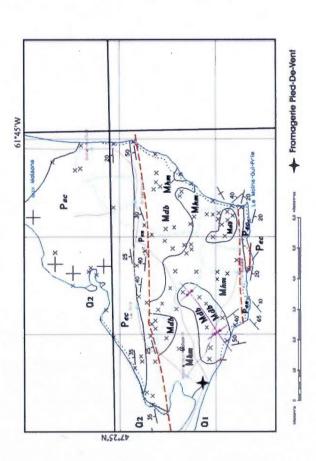
ORDOVICIEN MOYEN

Groupe de Trenton



Les symboles et abréviations utilisés sur cette carte sont décrits dans la publication PRO 2000-08 du ministère des Ressources naturelles et de la Faune.

Figure 1.5: Localité et géologie de la région de la Fromagerie Pied De Vent Compilation géoscientifique de l'Île du Cap aux Meules CGSIGEOM11NC003



LÉGENDE STRATIGRAPHIQUE

QUATERNAIRE

O2 Tombolos de seble

O.1 Dépôts chenslisés de gravier, sable, sift et anglie

PERMIEN ?

Formation de Cap-aux-Meules

Membre de l'Étang-des-Caps

Pec Grès et sittstones à laminations obliques géantes

Membre de l'Étang-du-Nord

Grès, silistones, mudstones, conglomérats et calcaires

MISSISSIPPIEN

Formation de Cap au Diable

Malb Baseltes, roches pyroclastiques, calcaire cristallin

Formation de Havre-aux-Maisons

Mhm

Breche d'effondrement, mudatones, grès, sitistones, calcaires, dolomies, gypse, anhydrite, basattes, roches volcanoclestiques

Figure 1.6: Localité et géologie de la région de la Fromagerie Fromage Au Village

Compilation géologique - Ville-Marie CGSIGEOM31MC009

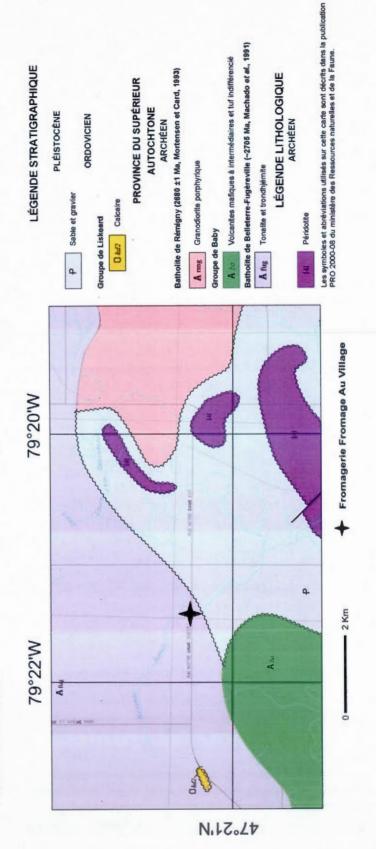


Tableau 1.1: Information sur les sites d'échantillonnage

inel						
8 ² H moyen annuel (%, V-SMOW) ²	-80	-82	92-	77-	-74	77-
δ ¹⁸ O moyen annuel (%, V-SMOW) ²	-11,7	-11,9	-11,2	-11,3	-10,7	-11,2
Température Annuelle (⁰ C) ¹	2,7-4,7	-1,1-2,7	4,7-6,6	2,7-4,7	0,8-2,7	0,8-2,7
Ère	Paléozoïque	Protérozoïque	Paléozoïque	Protérozoïque	Paléozoïque	Archéen
Période	Cambrien- Ordovicien		Silurien- Dévonien	Mésoprotérozoïque Protérozoïque	Mississippien	-
Province Géologique	Orogène Appalachien	Grenville	Orogène Appalachien	Grenville	Orogène Appalachien	Supérieur
Roche	Sédimentaire	Granite, pegmatite	Sédimentaire	Gneiss	Sédimentaire	Tonalite/Intrusive
Fromagerie	Ile-Aux-Grues	L'Autre Versant	Caitya du Caprice Caprin	Barrousse	Pied-De-Vent	Fromage Au Village
Numéro	1	2	8	4	S	9

¹Gerardin et Mokenney, (2001).

²Bowen, (2011).

²Bowen et Revenaugh, (2003).

Tableau 1.2: Information sur les fromageries

Numéro	Fromagerie	Animal	Provenance	Fertilisant	Source d'eau	Nourriture Hiver	Nourriture Été
1	Ile-Aux-Grues	Vache	Ferme sur l'île	Fumier et chaux	Puits artésien	F, TS, MG	F, S, MG, G
2	Autre Versant	Vache	Artisanal	Fumier	Aqueduc	F, SP, M	P, F, M
3	Caitya du Caprice Caprin	Chèvre	Artisanal	Fumier de chèvre	Puits artésien	F, M	P, F, M
4	Barrousse	Chèvre	Artisanal	Fumier de chèvre	Aqueduc	F, M	F, M
5	Pied-De-Vent	Vache	Artisanal	Fumier	Aqueduc	F, O, S, MG, SP	P, O, TS, SP, B, MG
9	Fromage Au Village	Vache	1 Producteur	Engrais azotés	Puits	F, M, MG	P, M

Légende	Nourriture
В	Pulpe de betterave
ഥ	Foin
G	Gluten
M	Moulée
MG	Maïs en grain
0	Orge
ď	Pâturage
S	Soja
SP	Supplément protéinique
TS	Tourteau de soya

1.2.3 Période d'échantillonnage

Considérant les variations saisonnières des isotopes d'hydrogène et d'oxygène, ainsi que le changement de nourriture des animaux (intérieur vs extérieur), il y a prise d'échantillon une fois durant la saison hivernale et une deuxième fois durant la saison estivale. Dans un premier temps, les échantillons pour chaque fromagerie sont recueillis lors d'une période s'étalant de novembre 2010 à janvier 2011 et une seconde fois entre juin et septembre 2011. Il est à noter que les échantillons de fromage ne représentent pas systématiquement ces périodes. Les fromages nécessitent, selon leur type (ex : pâte molle, dure, en grain, etc.), un intervalle de temps de fermentation⁴ différent. Donc, lors de la procédure d'échantillonnage, les fromagers nous ont fourni un fromage qui est prêt à être consommé pour la date où nous nous y sommes présentés, mais fabriqué avant. Ainsi, dans plusieurs cas, le lait échantillonné n'est pas directement le lait utilisé pour la fabrication du fromage. Cela à pour implication qu'il sera plus complexe de faire des corrélations lors de l'analyse des compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène entre l'eau, le lait et le fromage. Par contre les tendances générales pourront toujours y être observées surtout concernant les variations saisonnières. Les compositions isotopiques du carbone et de l'azote ne sont pas affectées par ce problème car la différence de temps reste toujours à l'intérieur des changements d'alimentation. Cela implique que le lait et le fromage échantillonné sont tous deux représentatif du même régime alimentaire. Il est de même pour les compositions isotopiques du strontium, ces dernières ne seront pas affectées car ni les facteurs climatiques ni le court intervalle de temps ne viennent modifier son ratio.

1.2.4 Procédure d'échantillonnage

Les échantillons sont recueillis personnellement, mis à part pour les fromageries aux Îles-de-la-Madeleine, à l'Île-Aux-Grues et à Lorrainville. Pour ces exceptions, dues à la grande distance, un envoi de glacières à l'aide des services de messageries prioritaires de Purolator et d'Expédibus est utilisé. Toutefois, les méthodes d'échantillonnage restent les mêmes. Pour garder en tout temps les échantillons à une température fraîche, des Icepacks

⁴ Voir Annexe A: Fabrication du fromage

sont placés dans la glacière. Une fois sur les lieux, un échantillon du sol est pris, là où les animaux mangent et déposé dans un sac ziplockTM. Un échantillon d'eau est pris directement de l'abreuvoir des animaux et mis dans une bouteille ambrée 25ml scellée. Toutes les bouteilles doivent être scellées avec du Parafilm pour empêcher le bouchon de s'ouvrir et évité que l'eau ne s'évapore. Un échantillon de lait est pris directement de la cuve et déposé dans une bouteille ambrée de 25ml scellée. Un échantillon de chaque type de nourriture et du fromage est prélevé et scellé individuellement sous vide. Une fois de retour au laboratoire, les échantillons de fromages et de laits sont placés dans le congélateur. L'eau, le sol et la nourriture sont placés au réfrigérateur. Ces manipulations sont faites une fois lors de la saison hivernale et une fois durant la saison estivale, mis à part pour l'échantillon de sol qui n'est demandé qu'une seule fois.

CHAPITRE 2 MANIPULATIONS

2.1 Manipulations isotopes stables (HOCN)

Cette section présente les protocoles utilisés une fois que tous les échantillons des diverses fromageries sont recueillis, car plusieurs manipulations sur les différents produits sont nécessaires avant de pouvoir faire les analyses isotopiques.

2.1.1 Fromage et lait

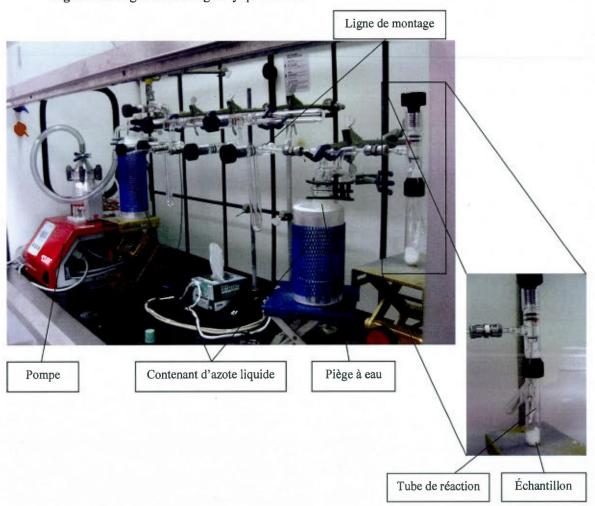
Les échantillons de fromage et de lait⁵ ayant été rangés au congélateur sont décongelés un à la fois et lyophilisés, grâce à une ligne de montage en verre (figure 7), afin de recueillir la fraction liquide et la fraction sèche.

En premier lieu, l'échantillon est décongelé. Le sac scellé contenant le fromage ou la bouteille scellée contenant le lait est plongé dans un bac d'eau chaude pour accélérer le processus. Il faut être attentif que l'eau n'approche pas du rebord du sac ou du bord de la bouteille afin de ne rien contaminer. Une fois décongelé, l'échantillon est mis dans le tube de réaction. Pour faciliter la lyophilisation du fromage, nous séparons le morceau en plusieurs petits morceaux, ce qui accélère l'efficacité de la procédure. Pour le lait, la bouteille est agitée afin d'obtenir une meilleure homogénéisation. 2ml de lait sont pipetés et introduits dans le tube de réaction. Afin de facilité cette étape, l'extrémité de l'embout de la pipette est coupée. Le tube de réaction est ensuite plongé dans l'azote liquide quelques minutes afin de recongeler le fromage ou le lait. Une fois cette étape terminée, le tube de réaction est fixé au montage. Pour effectuer la lyophilisation, une pompe évacue l'air de la ligne de montage avec une pression résiduelle à plus de 1,2 x 10⁻³ mbar. La section récupérant l'eau du fromage ou du lait est plongée dans un contenant d'azote liquide afin que cette eau soit piégée. Ce contenant doit être plein en tout temps, il est donc nécessaire de le remplir à toutes les heures.

⁵ Voir section 1.2.4 Procédure d'échantillonnage

Lorsque la lyophilisation est terminée, la fraction liquide est récupérée à l'aide d'une pipette et déposée dans une bouteille ambrée de 25ml et scellée avec du ParafilmTM. Cette eau est utilisée par la suite pour les analyses d'oxygène et d'hydrogène. Le fromage ou le lait sec sont retrouvés en gros morceaux dans le tube de réaction. Ils sont broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon. L'échantillon broyé est déposé dans un contenant à échantillon pour les analyses du carbone et de l'azote. Un aliquote est aussi prélevé pour les analyses de strontium.

Figure 2.1: Ligne de montage à lyophilisation



2.1.2 Nourriture

Les échantillons de nourriture doivent être broyés et homogénéisés avant de pouvoir être analysés. Une pulverisette 6 de FritschTM est utilisée à cet effet. La pulverisette 6TM permet de broyer les échantillons jusqu'à une taille résiduelle de 1µm à l'aide d'un socle et dix billes en carbure de tungstène. Les échantillons sont mis dans le socle avec les billes pour ensuite subir une rotation à très grande vitesse.

Pour le broyage, il faut préalablement couper le foin en petits morceaux, car plus les échantillons sont petits, mieux ils sont broyés. Une fois cette étape complétée, chaque échantillon doit être identifié et déposé dans un contenant.

Au laboratoire, les échantillons de nourriture sont placés un à la fois dans le socle avec les billes pour être broyés. La Pulvérisette 6TM est réglée pour une vitesse de rotation de 400 tours par minute durant deux minutes. Pour les échantillons fibreux comme le foin, de 1'eau est ajoutée dans le socle avant la rotation afin de facilité le broyage.

Une fois l'échantillon broyé, il est remis dans son plat préalablement identifié. Lorsque tous les échantillons sont complétés, les échantillons secs sont placés sous une hotte en attendant les prochaines étapes pour les analyses isotopiques du carbone et d'azote. Les échantillons humides doivent par contre être congelés afin de pouvoir être lyophilisés pour en retirer l'eau. Dès qu'ils sont congelés, les plats contenant les échantillons sont mis dans un lyophilisateur de marque LABCONCO de type Freeze Dry System™ où une pompe évacue l'air avec une pression résiduelle à plus de 280 x 10⁻³ mbar à une température oscillant près de -42 °C durant deux journées. Une fois les échantillons lyophilisés, ils sont placés avec les échantillons secs sous une hotte en attendant les prochaines étapes pour les analyses isotopiques du carbone et d'azote.

2.1.3 Eau

Les échantillons d'eau recueillis directement sur les sites d'échantillonnage n'ont besoin d'aucune préparation avant l'analyse d'oxygène et d'hydrogène, ils sont donc directement utilisés.

2.1.4 Analyse de l'eau (δ^2 H et δ^{18} O)

L'échantillon d'eau recueilli sur le site, l'eau provenant du fromage et du lait sont analysés par un spectromètre de masse à ratios isotopiques de marque MicromassTM de model IsoPrimeTM utilisé en mode injection double (*dual inlet*), couplé avec un système de préparation AquaprepTM. Pour l'analyse, 200 µl d'eau sont utilisées en équilibration à 40°C durant sept heures pour l'oxygène et quatre heures pour le deutérium avec un catalyseur de platine.

Les valeurs isotopiques sont exprimées en unité δ et rapportées en ‰ vs l'étalon international (V-SMOW) associées à la relation :

$$\delta = 1000 [R_{\text{\'e}chantillon} - R_{\text{standard}}] / R_{\text{standard}}$$

où R représente le ratio isotopique de l'isotope rare sur l'isotope abondant.

Les données brutes sont corrigées à l'aide d'une droite de calibration construite à l'aide de deux eaux de références internes : $\delta^{18}O=$ -6,71% et -20,31%; $\delta^{2}H=$ -51,0% et -155,4%. Les matériaux de références internes sont normalisés sur l'échelle VSMOW-SLAP. Pour chacun des isotopes, un troisième matériel de référence interne est utilisé afin d'assurer l'exactitude de la calibration ($\delta^{18}O=$ -13,98% et $\delta^{2}H=$ -99,9%).

2.1.5 Analyse δ^{13} C et δ^{15} N

Pour mesurer le δ^{13} C et δ^{15} N, nous avons préalablement utilisé un analyseur élémentaire à combustion catalytique à haute température de marque CE instrumentsTM modèle NC 2500 utilisé avec des coupelles en étain pour obtenir le C/N total afin de calculer le poids nécessaire des différents échantillons pour l'analyse spectrométrique.

Une fois que le poids nécessaire pour l'analyse spectrométrique est connu, les échantillons broyés de nourriture, de fromage et de lait sont analysés par un spectromètre de masse à ratios isotopiques de marque MicromassTM model IsoprimeTM utilisé en flux continu couplé avec un analyseur élémentaire de marque ElementarTM model Vario Micro cubeTM

selon le principe de combustion catalytique à haute température. Des coupelles en étain sont utilisées.

Les valeurs isotopiques sont exprimées en unité δ et rapportées en ‰ vs les étalons internationaux (V-PDB pour δ^{13} C, AIR pour δ^{15} N) associées à la relation :

 $\delta = 1000[R_{\text{\'e}chantillon} - R_{\text{standard}}] / R_{\text{standard}}$

où R représente le ratio isotopique de l'isotope rare sur l'isotope abondant.

Les données brutes sont corrigées à l'aide d'une droite de calibration construite à l'aide de deux matériaux de références internes : $\delta^{13}C=-42,16\%$ et -11,85%; $\delta^{15}N=-0,22\%$ et +14,36%. Les matériaux de références internes sont normalisés sur l'échelle NBS19-LSVEC pour le $\delta^{13}C$ et IAEA-N1, N-2 et N-3 pour le $\delta^{15}N$. Pour chacun des isotopes un troisième matériel de référence interne est utilisé afin d'assurer l'exactitude de la calibration $(\delta^{13}C=-28,75\%)$ et $\delta^{15}N=-0,06\%$.

2.2 Méthodologie Isotope Radiogénique (Sr)

Cette section concerne les protocoles utilisés une fois que tous les échantillons des diverses fromageries sont recueillis. Ainsi, plusieurs manipulations sur les différents produits sont nécessaires avant de pouvoir faire les analyses isotopiques.

2.2.1 Fromage et lait

Pour ces manipulations, les échantillons préalablement lyophilisés et broyés⁶ sont utilisés.

Les échantillons doivent être dissous avant de pouvoir faire la chimie de séparation et purification du strontium. Un High Presure Asher (HPA) de marque Anton PaarTM modèle HPA-S™ est utilisé à cet effet. Nous introduisons dans le tube de réaction 1,5g de fromages secs ou 1,2g de lait sec. Ensuite, 2ml de HCl 6N et 4ml de HNO₃ 16N sont incorporés dans chaque tube. La capacité du HPA est de cinq tubes par procédure de dissolution, il faut donc répéter ces manipulations autant de fois que nécessaire afin que tous les échantillons soient dissous. Le mode HighOrg chauffant à 300°C à 130 bars de pression de confinement durant deux heures est utilisé pour faire la digestion. Une fois terminé, les échantillons sont transvidés dans des béchers de téflon SalivexTM. Il est possible que le liquide soit orange à brun avec la présence d'une croûte noire, cela signifie qu'il reste de la matière grasse qu'il faudra éliminer. Les manipulations se poursuivent en salle blanche où du HNO3 concentré 16N est incorporé dans les contenants en téflon afin de les remplir. Les contenants sont placés par la suite sur une plaque chauffante, sous une hotte pour évaporer durant la nuit. Lorsque le tout est évaporé, dans le but de dissoudre la matière grasse restant dans les échantillons suite à la dissolution au HPA, du peroxyde d'hydrogène 30% (pureté de 99,999%) est incorporé aux échantillons. Les contenants sont donc remplis avec 34 de peroxyde et ¼ de HNO₃ 16N. Les béchers sont ensuite placés pour évaporer sur une plaque chauffante. Cette manipulation doit être répétée autant de fois que nécessaire afin d'avoir un liquide clair, sans croûte noire et un résidu sec blanc.

⁶ Voir les sections 2.1.1 Fromage et lait

2.2.1.1 Séparation Rb-Sr

Lorsque les échantillons ne contiennent plus de matière grasse, les manipulations se poursuivent afin de séparer le strontium du rubidium. Cette étape est cruciale car le rubidium fait une interférence isobarique lors de l'analyse au spectromètre de masse. Pour ce faire, les échantillons évaporés sont repris dans 1ml de HNO₃ 3N et chargés dans 0,5 ml de résine Sr Spec dans des colonnes de séparation de 1ml pré-préparées avec frits de marque BIO-RADTM. La procédure pour l'élution du strontium sur ces colonnes est présentée ci-dessous.

		Élution du Sr (Si	:spec)					
H ₂ O distillée 3N HNO ₃ H ₂ O distillée								
3*1ml	3*1ml	1ml	6*1m1	3*1ml	2*1ml			
Lavage	Conditionnement	Charger l'échantillon	Lessivage des impuretés	Récupérer le Sr	Lavage			

Tableau 2.1: Élution du Strontium

Une fois complété, les échantillons sont placés sur une plaque chauffante pour évaporer durant la nuit. L'élution sur les colonnes est répétée une seconde fois pour maximiser l'élimination du rubidium. Lorsque les échantillons sont évaporés, les contenants en téflon sont entreposés en attendant les prochaines manipulations pour les analyses spectrométriques.

2.2.2 Sol

Les échantillons de sol⁷ contenus dans les sacs scellés doivent être mis dans un four à haute température pour éliminer la matière organique. Pour ce faire, des petits pots en céramiques sont utilisés. Afin d'éliminer la matière organique ou toute contamination en strontium, les pots sont mis au four à 600 °C durant une heure. Une fois les pots refroidis, ils sont placés sur une plaque chauffante durant 30 minutes où 2ml d'acide nitrique 6N sont ajoutés. Par la suite, les pots subissent un deuxième lavage à l'eau distillée pendant 30

⁷ Voir section 1.2.4 Procédure d'échantillonnage

minutes sur la plaque chauffante. Finalement, les pots sont rincés et mis à sécher à l'étuve durant la nuit.

Une fois les pots secs et propres, 2,5g de sédiments sont ajoutés dans chacun des pots. Ils sont mis au four à 700 °C durant cinq heures. Une fois refroidis, les échantillons sont broyés avec un pilon et un mortier.

Les sédiments ont besoin de passer par une étape de digestion afin de les mettre sous forme liquide. Cela permet d'enlever toutes matières silicatées, carbonatées et autres impuretés. Des bombes en téflon sont utilisées pour ces manipulations. Pour s'assurer de leurs propretés, quelques étapes de nettoyage sont d'abord effectuées. Tout d'abord, les bombes sont remplies avec 2ml d'acide fluorhydrique 29N et mises au four à 140 °C durant la nuit. Lorsqu'elles sont refroidies, l'acide est jeté dans un contenant prévu au recyclage d'acide et nous introduisons 2ml d'acide chlorhydrique 6N. Les bombes sont mises au four à 140 °C durant la nuit. Lorsque les bombes sont refroidies, l'acide est jeté et un deuxième lavage à l'acide chlorhydrique 6N est effectué durant une nuit au four. Finalement l'acide est éliminé et les bombes sont prêtes à recevoir les échantillons.

Lorsque les bombes sont propres, 0,10g de sol sont introduits et mélangés à 3ml d'acide fluorhydrique 29N et 1ml d'acide nitrique concentré à 16N. Les bombes sont mises au four à 140 °C durant trois jours, puis mises à évaporer sur une plaque chauffante sous une hotte. Ensuite, 3ml d'acide fluorhydrique 29N et 1ml d'acide nitrique concentré à 16N sont ajoutés à l'échantillon sec. Les bombes sont mises au four durant trois jours, puis déposées sur une plaque chauffante sous une hotte pour faire évaporer 3ml d'acide chlorhydrique 6N et 1ml d'acide nitrique concentré à 16N sont introduits à l'échantillon sec. Les bombes sont placées au four à 140 °C durant une journée, le même processus d'évaporation est réalisé. Lorsque les bombes sont sèches, 4ml d'acide nitrique concentré à 16N sont ajoutés à l'échantillon sec et les bombes sont déposées au four durant une journée, puis laissées à évaporer sur une plaque chauffante sous une hotte. Finalement, les échantillons secs sont mélangés à 8 ml d'acide chlorhydrique 6N et mis au four durant une journée.

2.2.2.1 Élimination du fer

La présence de fer dans les échantillons peut réduire l'efficacité des prochaines étapes de séparation, c'est pourquoi cette élimination est nécessaire.

Les bombes contenant les échantillons en solution avec le HCl 6N sont utilisées directement lorsque refroidies. Pour ces manipulation, les solutions sont chargées individuellement dans des colonnes de 10ml pré-préparées avec frits de marque BIO-RADTM avec 2ml de résine d'échange anionique (AG1-X8). Tout est récupéré directement dans la même bombe car l'ensemble du fer est fixé par cette résine. La bombe est donc remise immédiatement sous la colonne une fois l'échantillon chargé. Finalement, 8ml de HCl 6N sont ajoutés dans les colonnes, le tout est récupéré et les bombes sont ensuite placées sur une plaque chauffante sous une hotte pour évaporer.

2.2.2.2 Préparation des échantillons avant la chimie des terres rares

Avant de pouvoir récupérer les terres rares, quelques manipulations sont nécessaires. 0,5ml de HNO₃ 16N sont ajoutés dans l'échantillon sec afin de transformer les sels en nitrate. Les bombes sont remises sur la plaque chauffante pour faire sécher. Une fois sèches, 1,5 ml de HNO₃ sont ajoutés à l'échantillon.

2.2.2.3 Récupération des terres rares légères

Les colonnes de 5ml pré-préparées avec frits de marque BIO-RAD™ sont utilisées comme colonnes de séparation. Une quantité de 0,5 ml de résine TRU.spec est insérée dans chacune d'entre elles. La procédure pour l'élution des terres rares sur les colonnes est présentée ci-dessous, par contre la chimie s'arrête à l'étape où le Rb-Sr est récupéré.

	- N-2 16/00	Élution des terres rare	s (TRU.spec)		
0,05N HNO ₃		1N HNO ₃		0,05N	HNO ₃
3-4ml	2ml	2* 1ml	2ml	0,25ml	1,75ml
Lavage	Condition	Introduction de l'échantillon (récupérer le Rb-Sr)	Lessivage (récupérer le Rb-Sr)	Lessivage	Récupérer Nd-Sm

Tableau 2.2: Élution des Terres Rares

Pour les analyses du strontium, le Rb-Sr est récupéré dans un contenant en Téflon™ lors du lessivage. Ensuite, les manipulations sont les mêmes que pour la séparation du Rb-Sr, utilisées dans la section 3.1.1 avec les échantillons de fromage et de lait.

2.2.3 Analyse du strontium

Afin d'obtenir le ratio isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des échantillons de fromages, de laits et de sols, un spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) de marque Thermo Fischer ScientificTM modèle Triton plusTM en mode multi collection sur des détecteurs de type Faraday (avec une résistance de 10¹¹ ohms) est utilisé. Les échantillons sont repris dans 2μl de HNO₃ 3N et déposés sur un filament de rhénium avec un activateur de tantale selon le protocole établi par Birck, 1986.

Les analyses au TIMS sont jointes avec le standard NBS 987 provenant d'un carbonate distribué par l'U.S. National Bureau of Standards. Pour 200 ng la moyenne sur 38 mesures s'étalant du 29 octobre 2010 au 12 mars 2012 est de $0,710249 \pm 0,000015$ à 1σ , ce qui est en accord avec la valeur du standard qui est évaluée à $0,71025\pm0,00026$.

CHAPITRE 3 RÉSULTATS

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats par type d'échantillon pour chaque isotope. Les données de $\delta^{18}O$ et δ^2H sont présentées en ‰ vs VSMOW avec une incertitude totale sur la valeur, respectivement de $\pm 0.05\%$ et $\pm 1\%$ à 1σ . Les données de $\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$ sont présentées en ‰ respectivement vs VPDB $\pm 0.1\%$ à 1σ et vs AIR $\pm 0.2\%$ à 1σ . Ces erreurs comprennent l'incertitude des standards utilisés, l'incertitude interne des spectromètres et la déviation standard. Chaque analyse est faite en duplicata afin de vérifier les résultats. De plus, les échantillons sont analysés lors de deux séries d'analyses différentes afin d'obtenir une meilleure représentativité.

3.1 Fromage

Les données obtenues lors de cette étude sont présentées pour les six différentes fromageries étudiées ainsi que pour deux fromages commerciaux du Québec.

3.1.1 Fromagerie Ile Aux Grues

Les résultats des fromages collectés le 7 février et le 4 avril 2011 donnent des valeurs en δ^{18} O variant entre -8,63% et -12,24% pour une moyenne de -10,44% et un écart-type de 2,56%, un δ^2 H entre -74% et -102% pour une moyenne de -88% avec un écart-type de 20%, un δ^{13} C variant entre -22,6% et -24,4% pour une moyenne de -23,4% avec un écart-type de 1,0%, un δ^{15} N entre 5,7% et 6,2% pour une moyenne de 6,0% avec un écart-type de 0,2% et finalement un ratio moyen en δ^{15} Sr de 0,71397 avec un écart-type de 0,00071.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	07.64 11	-9,19*	-84*	-22,6	6,1	0.71247	0.00004
	07-févr-11	-8,63	-74	-22,6	6,2	0,71347	0,00004
	04 11	-12,24	-102	-24,2	5,8	0,71447	0,00004
Ile Aux Grues	04-avr-11	-	-101	-24,4	5,7	0,71447	
	Moyenne	-10,44	-88	-23,4	6,0	0,71397	
	Écart-Type	2,56	20	1,0	0,2	0,00071	

Tableau 3.1: Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour le fromage

La différence entre les duplicatas des valeurs de $\delta^{18}O$ et δ^2H associée au fromage du 7 février s'explique par un fractionnement probable durant la première lyophilisation car celle-ci n'a pas été entièrement complétée. Une seconde lyophilisation est faite sur le même fromage et représente donc la valeur que nous allons considérer comme exacte, car nous nous sommes assurés que la lyophilisation soit bien complétée. Aucun duplicata n'est obtenu pour le $\delta^{18}O$ associé au fromage du 4 avril dû à une panne du spectromètre. Cependant, ce résultat est conservé et considéré comme exact car le duplicata de δ^2H provenant de la même eau ne démontre aucun fractionnement.

3.1.2 Fromagerie l'Autre Versant

Les fromages collectés le 7 décembre 2010 et le 23 septembre 2011 ont un $\delta^{18}O$ variant entre -11,88‰ et -15,21‰ pour une moyenne de -13,53‰ avec un écart-type de 2,34‰, un δ^2H entre -90‰ et -108‰ pour une moyenne de -99‰ avec un écart-type de 13‰, un $\delta^{13}C$ variant entre -22,1‰ et -27,6‰ pour une moyenne de -27,4‰ avec un écart-type de 0,3‰, un $\delta^{15}N$ entre 4,8‰ et 5,6‰ pour une moyenne de 5,2‰ avec un écart-type de 0,4‰ et finalement un ratio moyen en $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,71136 avec un écart-type de 0,00023.

^{*} Attention fractionnement probable durant la lyophilisation

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	07-déc-10	-12,76*	-103*	-27,1	4,8	0,71153	0,00001
		-11,88	-90	-27,1	5,1		
A 37		-15,21	-108	-27,6	5,6	0,7112	0,0004
Autre Versant	23-sept-11	-15,19	-108	-27,6	5,5		
	Moyenne	-13,53	-99	-27,4	5,2	0,71136	
	Écart-Type	2,34	13	0,3	0,4	0,00023	

Tableau 3.2: Résultats de la fromagerie l'Autre Versant pour le fromage

La différence entre les duplicatas des valeurs en $\delta^{18}O$ et δ^2H associée au fromage du 7 décembre s'explique par un fractionnement probable durant la première lyophilisation. Une seconde lyophilisation rigoureuse est donc faite sur le même fromage pour nous assurer qu'aucun fractionnement se produit, ainsi la valeur du duplicata se retrouve à être celle que nous considérons exacte.

3.1.3 Fromagerie Caitya du Caprice Caprin

Les analyses sur les fromages collectés le 25 novembre 2010 et le 22 juin 2011 donnent un δ^{18} O variant entre -6,45‰ et -9,85‰ pour une moyenne de -8,15‰ avec un écarttype de 2,40‰, un δ^2 H entre -56‰ et -73‰ pour une moyenne de -65‰ avec un écart-type de 12‰, un δ^{13} C variant entre -22,6‰ et -23,1‰ pour une moyenne de -22,9‰ avec un écart-type de 0,3‰, un δ^{15} N entre 6,1‰ et 6,3‰ pour une moyenne de 6,2‰ avec un écart-type de 0,1‰ et finalement un ratio moyen en 87 Sr/ 86 Sr de 0,71063 avec un écart-type de 0,00029.

^{*} Attention fractionnement probable durant la lyophilisation

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	25 10	-10,221	-78 ¹	-22,7	6,2	0,71084	0,00003
	25-nov-10	-9,85	-73	-22,6	6,1	0,71064	0,00003
Caitya du	22-juin-11	-6,49	-57	-23,1	6,1	0,71042	0.0000
Caprice		-6,45	-56	-23,1	6,3		0,00002
Caprin	Moyenne	-8,15	65	-22,9	6,2	0,71063	
	Écart-Type	2,40	12	0,3	0,12	0,00029	

Tableau 3.3: Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour le fromage

La différence entre les duplicatas des valeurs de $\delta^{18}O$ et δ^2H associée au fromage du 25 novembre s'explique par un fractionnement probable durant la première lyophilisation. Une seconde lyophilisation rigoureuse est donc faite sur le même fromage pour nous assurer qu'aucun fractionnement ne se produit, ainsi la valeur du duplicata se retrouve à être celle que nous considérons exacte.

3.1.4 Chèvrerie Barrousse

Les résultats des fromages collectés le 24 novembre 2010 et le 23 juin 2011 ont un δ^{18} O variant entre -9,09‰ et -9,98‰ pour une moyenne de -9,53‰ avec un écart-type de 0,49‰, un δ^2 H entre -66‰ et -69‰ pour une moyenne de -64‰ avec un écart-type de 3‰, un δ^{13} C variant entre -24,1‰ et -25,5‰ pour une moyenne de -24,8‰ avec un écart-type de 0,7‰, un δ^{15} N entre 4,5‰ et 5,8‰ pour une moyenne de 5,1‰ avec un écart-type de 0,7‰ et finalement un ratio moyen en δ^{15} Sr/ δ^{15} Sr de 0,71168 avec un écart-type de 0,00048.

¹Attention fractionnement probable durant la lyophilisation

 $^{^2}$ L'écart-type est présentée avec plus de précision que l'erreur analytique offerte par le laboratoire (δ^{15} N à 0,2‰). L'écart-type est considéré comme notre erreur vraie pour nos résultats, mais si nous devons comparer nos résultats à ceux d'un autre laboratoire, il faudrait tenir en compte l'erreur (δ^{15} N à 0,2‰) préférentiellement à notre écart-type.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1% à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	24 ==== 10	-9,98	-69	-25,4	5,8	0.71702	0.00002
	24 -n ov-10	-9,92	-63	-25,5	5,6	0,71202	0,00003
	22 into 11	-9,12	-62	-24,1	4,5	0,71135	0,00003
Barrousse	23-juin-11	-9,09	-62	-24,2	4,6	0,71133	
	Moyenne	-9,53	-64	-24,8	5,1	0,71168	
	Écart-Type	0,49	3	0,7	0,7	0,00048	

Tableau 3.4: Résultats de la chèvrerie Barrousse pour le fromage

3.1.5 Fromagerie Pied De Vent

Les analyses sur les fromages collectés le 2 février et le 27 avril 2011 donnent un δ^{18} O variant entre -7,50% et -7,67% pour une moyenne de -7,58% avec un écart-type de 0,12%, un δ^2 H entre -62% et -71% pour une moyenne de -67% ayec un écart-type de 6%, un δ^{13} C variant entre -23,2% et -23,6% pour une moyenne de -23,4% avec un écart-type de 0,2%, un δ^{15} N entre 5,3% et 7,1% avec une moyenne de 6,2% avec un écart-type de 0,9% et finalement un ratio moyen en δ^{15} Sr/ δ^{15} Sr de 0,71008 avec un écart-type de 0,00043.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2% à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	00 66 11	-7,67	-62	-23,6	5,3	0.70079	0.00002
	02-févr-11	-7,67	-62	-23,6	5,5	0,70978	0,00002
	27-avr-11	-7,50	-71	-23,2	7,0	0,7104	0,0001
Pied De Vent			-71	-23,3	7,1		0,0001
Vent	Moyenne	-7,58	-67	-23,4	6,2	0,71008	
	Écart-Type	0,12	6	0,2	0,9	0,00043	

Tableau 3.5: Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour le fromage

Aucun duplicata n'est obtenu pour le $\delta^{18}O$ associé au fromage collecté le 27 avril dû à une panne du spectromètre. Cependant nous sommes confiants de notre résultat car le duplicata de δ^2H provenant de la même eau ne démontre aucun fractionnement.

3.1.6 Fromagerie Fromage Au Village

Les résultats des fromages collectés le 3 décembre 2010 et le 20 septembre 2011 donnent un δ^{18} O variant entre -12,86‰ et -14,96‰ pour une moyenne de -13,91‰ avec un écart-type de 1,49‰, un δ^2 H entre -87‰ et -102‰ pour une moyenne de -95‰ avec un écart-type de 10‰, un δ^{13} C variant entre -21,4‰ et -26,1‰ pour une moyenne de -23,7‰ avec un écart-type de 2,5‰, un δ^{15} N entre 4,3‰ et 4,9‰ pour une moyenne de 4,6‰ avec un écart-type de 0,3‰ et finalement un ratio moyen en 87 Sr/ 86 Sr de 0,71339 avec un écart-type de 0,00029.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	8 ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	02 1/- 10	-12,86	-87	-21,4	4,9	0.71319	0.00001
	03-déc-10	-12,90	-87	-21,7	4,7	0,71319	0,00001
	20	-14,96	-102	-25,8	4,3	0,71360	0,00003
Fromage Au Village	20-sept-11		-101	-26,1	4,5		
Vinage	Moyenne	-13,91	-95	-23,7	4,6	0,71339	
	Écart-Type	1,49	10	2,5	0,3	0,00029	

Tableau3.6: Résultats de la fromagerie Fromage Au Village pour le fromage

Aucun duplicata n'est obtenu pour le $\delta^{18}O$ associé au fromage collecté le 20 septembre dû à une panne du spectromètre. Cependant, ce résultat est conservé et considéré comme exact car le duplicata de δ^2H provenant de la même eau ne démontre aucun fractionnement.

3.1.7 Fromages Commerciaux

Deux fromages commerciaux sont analysés afin d'établir s'il y a des différences significatives entre les fromages dits du terroir et ceux vendus en vrac dans les centres d'achat.

Les résultats pour le fromage P'tit QuébecTM donnent un δ^{18} O moyen de -12,40% avec un écart-type de 0,39%, un δ^{2} H moyen de -86% avec un écart-type de 0,3%, un δ^{13} C

moyen de -20,7‰ avec un écart-type de 0,1‰, un $\delta^{15}N$ moyen de 5,3‰ avec un écart-type de 0,03‰ et finalement un ratio $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,70950±0,00002 à 2 σ .

Fromage	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
ini de la	N/A	-12,13	-86	-20,6	5,3	0,70950	0,00002
P'tit Québec		-12,68	-86	-20,8	5,2		
r in Quebec	Moyenne	-12,40	-86	-20,7	5,3))	
	Écart-Type	0,39	0,3*	0,1	0,03*		

Tableau 3.7: Résultats du fromage Petit Québec

*L'écart-type est présentée avec plus de précision que l'erreur analytique offerte par le laboratoire $(\delta^2 H \ a \ 1\% \ et \ \delta^{15} N \ a \ 0,2\%)$. L'écart-type est considéré comme notre erreur vraie pour nos résultats, mais si nous devons comparer nos résultats à ceux d'un autre laboratoire, il faudrait tenir en compte l'erreur du laboratoire $(\delta^2 H \ a \ 1\% \ et \ \delta^{15} N \ a \ 0,2\%)$ préférentiellement à notre écart-type.

Le fromage Black DiamondTM a pour sa part un $\delta^{18}O$ moyen de -12,88‰ avec un écart-type de 0,02‰, un δ^2H moyen de -81‰ avec un écart-type de 0,4‰, un $\delta^{13}C$ moyen de -20,4‰ avec un écart-type de 0,02‰, un $\delta^{15}N$ moyen de 5,2‰ avec un écart-type de 0,1‰ et finalement un ratio ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ de 0,71000±0,0002 à 2 σ .

Fromage	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	N/A	-12,86	-80	-20,4	5,2	0,7100	0,0002
Black		-12,89	-81	-20,4	5,1		
Diamond	Moyenne	-12,88	-81	-20,4	5,2		
	Écart-Type	0,02*	0,4*	0,02*	0,1*		

Tableau 3.8: Résultats du fromage Black Diamond

^{*}L'écart-type est présentée avec plus de précision que l'erreur analytique offerte par le laboratoire ($\delta^{18}O$ à 0,05%, $\delta^{2}H$ à 1%, $\delta^{13}C$ à 0,1% et $\delta^{15}N$ à 0,2%). L'écart-type est considéré comme notre erreur vraie pour nos résultats, mais si nous devons comparer nos résultats à ceux d'un autre laboratoire, il faudrait tenir en compte l'erreur du laboratoire ($\delta^{18}O$ à 0,05%, $\delta^{2}H$ à 1%, $\delta^{13}C$ à 0,1% et $\delta^{15}N$ à 0,2%) préférentiellement à notre écart-type.

3.2 Lait

Les résultats des analyses du lait sont présentés selon les fromageries. Pour cette étude le lait analysé ne correspond majoritairement pas au lait directement utilisé pour fabriquer le fromage. Par contre, nous pouvons corréler nos valeurs de lait à celles de l'eau des fromageries et de la nourriture car les dates d'échantillonnage correspondent.

3.2.1 Fromagerie Ile Aux Grues

Les résultats du lait collecté le 7 février et le 3 juillet 2011 donnent un $\delta^{18}O$ variant entre -8,34‰ et -10,34‰ pour une moyenne de -9,34‰ avec un écart-type de 1,09‰, un δ^2H entre -60‰ et -70‰ pour une moyenne de -64‰ avec un écart-type de 4‰, un $\delta^{13}C$ variant entre -24,1‰ et -24,3‰ pour une moyenne de -24,2‰ avec un écart-type de 0,1‰, un $\delta^{15}N$ entre 3,8‰ et 6,4‰ pour une moyenne de 5,2‰ avec un écart-type de 1,6‰ et finalement un ratio moyen en ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ de 0,71424 avec un écart-type de 0,00002.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1% à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	07-févr-11	-10,34	-65	-24,1	3,8	0,71425	0,00001
		-10,22	-70	-24,2	3,9	0,71423	
71 4		-8,45	-62	-24,3	6,6	0,71422	0,00003
Ile Aux Grues	03-juil-11	-8,34	-60	-24,3	6,4		
	Moyenne	-9,34	-64	-24,2	5,2	0,71424	
	Écart-Type	1,09	4	0,1	1,6	0,00002	

Tableau 3.9: Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour le lait

3.2.2 Fromagerie l'Autre Versant

Les résultats du lait collecté le 5 décembre 2010 et le 23 septembre 2011 donnent un δ^{18} O variant entre -9,25% et -13,46% pour une moyenne de -11,35% avec un écart-type de 2,42%, un δ^2 H entre -69% et -98% pour une moyenne de -83% avec un écart-type de 17%, un δ^{13} C variant entre -25,5% et -27,0% pour une moyenne de -26,3% avec un écart-type de

0,8‰, un δ^{15} N entre 4,7‰ et 4,9‰ pour une moyenne de 4,8‰ avec un écart-type de 0,1‰ et finalement un ratio moyen en 87 Sr/ 86 Sr de 0,71154 avec un écart-type de 0,00016.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	05.1/10	-13,46	-98	-25,5	4,9	0.71140	0.00001
	05-déc-10	-13,44	-97	-25,6	4,9	0,71142	0,00001
Asstmo		-9,25	-69	-27,0	4,8	0,71166	0,00002
Autre Versant	23-sept-11	-9,26	-69	-27,0	4,7		
	Moyenne	-11,35	-83	-26,3	4,8	0,71154	
	Écart-Type	2,42	17	0,8	0,1*	0,00016	

Tableau 3.10: Résultats de la fromagerie l'Autre Versant pour le lait

3.2.3 Fromagerie Caitya du Caprice Caprin

Les analyses sur le lait collecté le 25 novembre 2010 et le 22 juin 2011 donnent un δ^{18} O variant entre -6,90% et -9,26% pour une moyenne de -8,06% avec un écart-type de 1,30%, un δ^{2} H entre -38% et -55% pour une moyenne de -47% avec un écart-type de 9%, un δ^{13} C variant entre -21,7% et -23,2% pour une moyenne de -22,4% avec un écart-type de 0,8%, un δ^{15} N entre 5,5% et 6,4% pour une moyenne de 5,9% avec un écart-type de 0,5% et finalement un ratio moyen en δ^{15} Sr de 0,71090 avec un écart-type de 0,00008.

^{*}L'écart-type est présentée avec plus de précision que l'erreur analytique offerte par le laboratoire ($\delta^{15}N$ à 0,2%). L'écart-type est considéré comme notre erreur vraie pour nos résultats, mais si nous devons comparer nos résultats à ceux d'un autre laboratoire, il faudrait tenir en compte l'erreur ($\delta^{15}N$ à 0,2%) préférentiellement à notre écart-type.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	25-nov-10	-9,26	-54	-21,7	6,4	0.71006	0.00001
		-9,11	-55	-21,8	6,2	0,71096	0,00001
Caitya du	22 : 11	-6,97	-38	-23,1	5,5	0.71004	0.00004
Caprice	22-juin-11	-6,90	-41	-23,2	5,5	0,71084	0,00004
Caprin	Moyenne	-8,06	-47	-22,4	5,9	0,71090	
	Écart-Type	1,30	9	0,8	0,5	0,00008	

Tableau 3.11: Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour le lait

3.2.4 Chèvrerie Barrousse

Les résultats du lait collecté le 22 novembre 2010 et le 23 juin 2011 ont un $\delta^{18}O$ variant entre -8,37% et -10,05% pour une moyenne de -9,15% avec un écart-type de 0,88%, un δ^2H entre -57% et -60% pour une moyenne de -58% avec un écart-type de 1%, un $\delta^{13}C$ variant entre -24,8% et -26,3% pour une moyenne de -25,6% avec un écart-type de 0,8%, un $\delta^{15}N$ entre 5,0% et 5,6% pour une moyenne de 5,4% avec un écart-type de 0,2%, ainsi qu'un ratio moyen en $^{87}Sr/^{86}Sr$ de 0,71191 avec un écart-type de 0,00025.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1% à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
	22-nov-10	-10,05	-60	-24,9	5,5	0.71172	0.00002
		-9,75	-57	-24,8	5,6	0,71173	0,00002
		-8,41	-58	-26,2	5,0	0.7101	0.0001
Barrousse	23-juin-11	-8,37	-58	-26,3	5,4	0,7121	0,0001
	Moyenne	-9,15	-58	-25,6	5,4	0,71191	
	Écart-Type	0,88	1	0,8	0,2	0,00025	

Tableau 3.12: Résultats de la chèvrerie Barrousse pour le lait

3.2.5 Fromagerie Pied De Vent

Les résultats du lait recueilli le 2 février et le 4 juin 2011 ont un δ^{18} O qui varie entre -5,66‰ et -8,33‰ pour une moyenne de -7,00‰ avec un écart-type de 1,53‰, un δ^2 H entre -46‰ et -54‰ pour une moyenne de -50‰ avec un écart-type de 4‰, un δ^{13} C variant entre -23,0‰ et -26,7‰ pour une moyenne de 24,9‰ avec un écart-type de 2,1‰, un δ^{15} N entre 5,7‰ et 5,9‰ pour une moyenne de 5,7‰ avec un écart-type de 0,1‰, ainsi qu'un ratio moyen en δ^{15} Sr de 0,70966 avec un écart-type de 0,00007.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
02-févr-11	-8,33	-46	-23,0	5,8	0,70961	0,00001	
	02-levr-11	-8,33	-46	-23,1	5,7	0,70901	0,00001
21.12	041111	-5,70	-54	-26,7	5,9	0.70071	0.00000
Pied De Vent	04 - juin-11	-5,66	-54	-26,7	5,6	0,70971	0,00003
	Moyenne	-7,00	-50	-24,9	5,7	0,70966	
	Écart-Type	1,53	4	2,1	0,1*	0,00007	1

Tableau 3.13: Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour le lait

3.2.6 Fromagerie Fromage Au Village

Les analyses sur le lait collecté le 4 décembre 2010 et le 22 septembre 2011 donnent un δ^{18} O variant entre -10,14‰ et -11,04‰ pour une moyenne de -10,76‰ avec un écart-type de 0,42‰, un δ^2 H entre -72‰ et -77‰ pour une moyenne de -74‰ avec un écart-type de 3‰, un δ^{13} C variant entre -20,5‰ et -25,6‰ pour une moyenne de -23,1‰ avec un écart-type de 3,0‰, un δ^{15} N entre 3,8‰ et 4,7‰ pour une moyenne de 4,3‰ avec un écart-type de 0,4‰ et finalement un ratio moyen en 87 Sr/ 86 Sr de 0,71325 avec un écart-type de 0,00040.

^{*}L'écart-type est présentée avec plus de précision que l'erreur analytique offerte par le laboratoire $(\delta^{15}N \ a \ 0,2\%)$. L'écart-type est considéré comme notre erreur vraie pour nos résultats, mais si nous devons comparer nos résultats à ceux d'un autre laboratoire, il faudrait tenir en compte l'erreur $(\delta^{15}N \ a \ 0,2\%)$ préférentiellement à notre écart-type.

Fromagerie	Date d'échantillon	δ ¹⁸ O % vs VSMOW (±0,05% à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	2σ
04-déc-11	-11,04	-72	-20,5	4,7	0.71252	0.00001	
	04-dec-11	-10,90	-72	-20,6	4,6	0,71353	0,00001
		-10,14	-75	-25,6	3,8	0.71007	0.00002
Fromage Au Village	22-sept-11	-10,96	-77	-25,6	4,0	0,71297	0,00002
J	Moyenne	-10,76	-74	-23,1	4,3	0,71325	
	Écart-Type	0,42	3	3,0	0,4	0,00040	

Tableau 3.14: Résultats de la fromagerie Fromage Au Village pour le lait

3.3 Eau, Nourriture et Sol

Les résultats d'analyses sont présentés par fromagerie. Nous pouvons constater que de façon générale, la saisonnalité ne vient pas affecter de manière significative l'eau échantillonnée sur le site car nos résultats sont comparativement similaires autant pour le δ¹8O que pour le δ²H. Par contre, il est intéressant d'observer le δ¹³C pour chaque type de nourriture. Cela nous permet de déterminer quel type de cycle photosynthétique C₃ ou C₄ est représenté dans la nourriture. Ainsi le maïs (C₄) analysé a tendance à avoir un δ¹³C près de 11 à 12‰ vs VPDB. La moulée qui contient également du maïs en quantité variable selon les fromageries a aussi tendance à enrichir l'alimentation en ¹³C, tandis que le foin (C₃) qui a un δ¹³C autour de 27 à 30‰ vs VPDB se retrouve à appauvrir l'alimentation en ¹³C. Les échantillons de sol nous permettent de connaître si le ratio 87/86 Sr retrouvé dans le lait et le fromage proviennent bien de la zone de pâturage et si cette zone de pâturage est affectée par la géologie. Deux facteurs sont dominants pour distinguer les différents ratios. Premièrement le type de roche encaissante, par exemple les roches sédimentaires ont un ratio isotopique plus faible que les granites et deuxièmement l'âge de cette roche. Plus la roche est vieille plus le ratio 87/86 Sr est élevé.

3.3.1 Fromagerie Ile Aux Grues

L'eau échantillonnée sur le site le 7 février et le 2 juillet 2011 donne un δ^{18} O variant entre -11,65‰ et -11,93‰ pour une moyenne de -11,81‰ avec un écart-type de 0,13‰ ainsi qu'un δ^{2} H variant de -82‰ à -85‰ pour une moyenne de -83‰ avec un écart-type de 1‰.

Fromagerie	Date d'échantillon Eau	δ18O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ2H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)
	07 66 11	-11,76	-82
	07-févr-11	-11,65	-82
		-11,89	-85
Ile Aux Grues	02-juil-11	-11,93	-83
	Moyenne	-11,81	-83
	Écart-Type	0,13	1

Tableau 3.15: Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour l'eau

La nourriture d'hiver est composée de foin ($\delta^{13}C = -30,3\%$, $\delta^{15}N = -1,0\%$) de tourteau de soja ($\delta^{13}C = -29,3\%$, $\delta^{15}N = 0,6\%$) et de maïs en grain ($\delta^{13}C = -11,5\%$, $\delta^{15}N = 4,3\%$). Par comparaison, la nourriture d'été contient du foin ($\delta^{13}C = -30,1\%$, $\delta^{15}N = 7,0\%$), du soja ($\delta^{13}C = -26,1\%$, $\delta^{15}N = 0,1\%$), du maïs en grain ($\delta^{13}C = -11,5\%$, $\delta^{15}N = 4,3\%$) et du gluten ($\delta^{13}C = -11,8\%$, $\delta^{15}N = 4,5\%$).

Fromagerie	Nourriture	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)
	Foin hiver	-30,3	-1,0
	Foin été	-30,1	7,0
	Tourteau de soja hiver	-29,3	0,6
Ile aux	Soja été	-26,1	0,1
Grues	Maïs en grain hiver	-11,5	4,3
	Maïs en grain été	-11,5	4,3
	Gluten été	-11,8	4,5

Tableau 3.16: Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour la nourriture

L'échantillon de sol pris dans la zone de pâturage a un ratio 87 Sr/ 86 Sr de $0,71453\pm0.00001$ à 2σ .

Fromagerie	Sol		
II- A C	Sr 87/86	2σ	
Ile Aux Grues	0,71453	0,00001	

Tableau 3.17: Résultats de la fromagerie Ile Aux Grues pour le sol

Ce ratio se trouve à être le plus élevé de nos sites, ce qui ne concorde pas avec la roche en place qui est principalement sédimentaire d'âge Cambrien à Ordovicien. L'hypothèse la plus probable expliquant ce résultat est que la zone de pâturage doit être surtout affectée par des tills provenant du Grenville ou encore de la Province géologique du Supérieur.

3.3.2 Fromagerie l'Autre Versant

L'eau échantillonnée le 5 décembre 2010 et le 23 septembre 2011 donne un δ^{18} O variant entre -13,45% et -13,83% pour une moyenne de -13,62% avec un écart-type de 0,13%, ainsi qu'un δ^2 H variant de -96% à -100% pour une moyenne de -98% avec un écart-type de 2%.

Fromagerie	Date d'échantillon Eau	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)
	07.1/.10	-13,47	-99
	05-déc-10	-13,45	-100
Autre	23-sept-11	-13,77	-96
Versant		-13,83	-
	Moyenne	-13,62	-98
	Écart-Type	0,21	2

Tableau 3: Résultats de la fromagerie l'Autre Versant pour l'eau

Aucun duplicata n'est obtenu pour le δ^2H en raison d'une panne du spectromètre. Cependant, ce résultat est conservé et considéré comme exact car le duplicata de $\delta^{18}O$ provenant de la même eau ne démontre aucun fractionnement.

La nourriture d'hiver est composée de deux foins, le premier ($\delta^{13}C = -27.9\%$, $\delta^{15}N = 1,2\%$) et le deuxième ($\delta^{13}C = -28.0\%$, $\delta^{15}N = -0.5\%$), de moulée ($\delta^{13}C = -20.1\%$, $\delta^{15}N = 3,8\%$) ainsi que de supplément protéinique ($\delta^{13}C = -22.4\%$, $\delta^{15}N = 4.5\%$). La nourriture d'été est pour sa part composée de foin ($\delta^{13}C = -28.2\%$, $\delta^{15}N = 0.8\%$), d'herbe au pâturage ($\delta^{13}C = -29.0\%$, $\delta^{15}N = 4.3\%$) et de moulée ($\delta^{13}C = -18.0\%$, $\delta^{15}N = 2.1\%$).

Fromagerie	Nourriture	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)
	Foin hiver 1	-27,9	1,2
	Foin hiver 2	-28,0	-0,5
	Foin été	-28,2	0,8
Autre Versant	Pâturage été	-29,0	4,3
versant	Moulée hiver	-20,1	3,8
	Moulée été	-18,0	2,1
	Supplément protéinique hiver	-22,4	4,5

Tableau 3.19: Résultats de la fromagerie l'Autre Versant pour la nourriture

Finalement, l'échantillon de sol pris dans la zone de pâturage indique un ratio $^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr}$ de 0,71131±0,00001 à 2σ .

Fromagerie	Sol		
15 10 10 10	Sr 87/86	2σ	
Autre Versant	0,71131	0,00001	

Tableau 3.20: Résultats pour la fromagerie l'Autre Versant pour le sol

Ce ratio est concordant avec la géologie, car la fromagerie se situe dans une zone granitique d'âge Protérozoïque de la Province du Grenville.

3.3.3 Fromagerie Caitya de Caprice Caprin

Les échantillons d'eau pris le 25 novembre 2010 et le 22 juin 2011 donnent un δ^{18} O variant entre -11,07‰ et -11,44‰ pour une moyenne de -11,27‰ avec un écart-type de 0,20‰, ainsi qu'un δ^{2} H variant de -79‰ à -80‰ pour une moyenne de -79‰ avec un écart-type de 1‰.

Fromagerie	Date d'échantillon Eau	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)
	25 10	-11,07	-79
	25-nov-10	-11,11	-80
Caitya du	22-juin-11	-11,44	-79
Caprice		-11,44	-80
Caprin	Moyenne	-11,27	-79
	Écart-Type	0,20	1

Tableau 3.21: Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour l'eau

La nourriture d'hiver est composée de foin (δ^{13} C = -28,9‰, δ^{15} N = -1,2‰) et de moulée (δ^{13} C = -20,6‰, δ^{15} N = 3,7‰). Par comparaison, la nourriture d'été est constituée d'un mélange d'herbe au pâturage (δ^{13} C = -29,0‰, δ^{15} N = 5,3‰), de vieux foin (δ^{13} C = -29,5‰, δ^{15} N = 5,1‰) et de moulée (δ^{13} C = -19,9‰, δ^{15} N = 3,6‰).

Fromagerie	Nourriture	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)
	Foin hiver	-28,9	-1,2
	Păturage ètè	-29,0	5,3
Caitya du	Vieux foin été	-29,5	5,1
Caprice Caprin	Moulée hiver	-20,6	3,7
	Moulée été	-19,9	3,6

Tableau 3.22: Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour la nourriture

De plus, l'échantillon de sol pris dans la zone de pâturage livre un ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,71097±0,00001 à 2σ .

Fromagerie	Sol	
Caitya du	Sr 87/86	2σ
Caprice Caprin	0,71097	0,00001

Tableau 3.23: Résultats de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin pour le sol

Ce résultat est concordant avec la géologie environnante, car la fromagerie se situe sur un terrain formé de shale et de grès donc principalement des roches sédimentaires d'âge Siluro-Dévonien.

3.3.4 Chèvrerie Barrousse

L'eau collectée à la fromagerie le 24 novembre 2010 et le 23 juin 2011 indique un δ^{18} O variant entre -9,79% et -10,41% pour une moyenne de -10,09% avec un écart-type de 0,42%, ainsi qu'un δ^2 H variant de -68% à -69% pour une moyenne de -68% avec un écart-type de 0,4%.

Fromagerie	Date d'échantillon Eau	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)
Barrousse	24-nov-10	-10,38	-69
		-10,41	-69
	23-juin-11	-9,79	-68
		-	-
	Moyenne	-10,09	-68
	Écart-Type	0,42	0,4*

Tableau 3.24: Résultat de la chèvrerie Barrousse pour l'eau

Aucun duplicata n'est obtenu pour le $\delta^{18}O$ et le δ^2H dû à une défectuosité du spectromètre. Cependant, nos résultats sont retenus et considérés comme exacts car l'eau échantillonnée ne nécessitait aucune manipulation préalable encourant ainsi aucun risque de fractionnement.

^{*} L'écart-type est présentée avec plus de précision que l'erreur analytique offerte par le laboratoire (δ^2 H à 1‰). L'écart-type est considéré comme notre erreur vraie pour nos résultats, mais si nous devons comparer nos résultats à ceux d'un autre laboratoire, il faudrait tenir en compte l'erreur (δ^2 H à 1‰) préférentiellement à nos écart-types.

La nourriture d'hiver est constituée de foin ($\delta^{13}C = -29,7\%$, $\delta^{15}N = 2,0\%$) et de moulée ($\delta^{13}C = -18,7\%$, $\delta^{15}N = 2,9\%$). D'autre part, l'eau prise le 23 juin 2011 a un $\delta^{18}O$ de -9,79% ainsi qu'un δ^2H de -68%. La nourriture d'été est pour sa part composée de foin ($\delta^{13}C = -28,9\%$, $\delta^{15}N = 1,6\%$) et de moulée ($\delta^{13}C = -23,4\%$, $\delta^{15}N = 3,8\%$). Il est à noter que les chèvres restent à l'intérieur, ce qui explique les similitudes dans leur alimentation.

Fromagerie	Nourriture	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)
Barrousse	Foin hiver	-29,7	2,0
	Foin été	-28,9	1,6
	Moulée hiver	-18,7	2,9
	Moulée été	-23,4	3,8

Tableau 3.25: Résultats de la chèvrerie Barrousse pour la nourriture

Finalement, l'échantillon de sol pris où le foin utilisé pour la nourriture est cultivé indique un ratio 87 Sr/ 86 Sr de 0,71171±0,00001 à 2 σ .

Fromagerie	Sol	
Barrousse	Sr 87/86	2σ
	0,71171	0,00001

Tableau 3.26: Résultats de la chèvrerie Barrousse pour le sol

Ce ratio nous rappel celui retrouvé pour la fromagerie l'Autre Versant car les deux fromageries font partie de la Province géologique du Grenville d'âge similaire. La Chèvrerie Barrousse est pour sa part située sur des gneiss d'âge Mésoprotérozoïque.

3.3.5 Fromagerie Pied De Vent

L'eau échantillonnée le 10 février 2011 et le 4 juin 2011 possède un δ^{18} O variant entre -9,82‰ et -9,89‰ pour une moyenne de -9,83‰ avec un écart-type de 0,002‰, ainsi qu'un δ^2 H variant de -65‰ à -67‰ pour une moyenne de -66‰ avec un écart-type de 1‰.

Fromagerie	Date d'échantillon Eau	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)
	10.66 11	-9,89	-67
Pied De Vent	10-févr-11	-9,82	-67
	04-juin-11	-9,83	-65
		-	-
	Moyenne	-9,83	-66
	Écart-Type	0,002*	1

Tableau 3.27: Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour l'eau

* L'écart-type est présentée avec plus de précision que l'erreur analytique offerte par le laboratoire (δ^{18} O à 0,05‰). L'écart-type est considéré comme notre erreur vraie pour nos résultats, mais si nous devons comparer nos résultats à ceux d'un autre laboratoire, il faudrait tenir en compte l'erreur (δ^{18} O à 0,05‰) préférentiellement à nos écart-types.

Aucun duplicata n'est obtenu pour le $\delta^{18}O$ et le $\delta^{2}H$ en raison d'une défectuosité du spectromètre. Cependant, nos résultats sont retenus et considérés comme exacts car l'eau échantillonnée ne nécessitait aucune manipulation préalable encourant ainsi aucun risque de fractionnement.

La nourriture d'hiver est composée d'orge ($\delta^{13}C = -28,6\%$, $\delta^{15}N = 2,3\%$), de soja ($\delta^{13}C = -25,5\%$, $\delta^{15}N = -0,2\%$), de supplément protéinique ($\delta^{13}C = -21,7\%$, $\delta^{15}N = 4,7\%$), de maïs en grain ($\delta^{13}C = -21,7\%$, $\delta^{15}N = 4,8\%$) et de foin ($\delta^{13}C = -27,6\%$, $\delta^{15}N = 1,4\%$). Par comparaison, la nourriture d'été est pour sa part constituée d'orge ($\delta^{13}C = -28,5\%$, $\delta^{15}N = 1,5\%$), de tourteau de soja ($\delta^{13}C = -26,5\%$, $\delta^{15}N = 0,4\%$), de supplément protéinique ($\delta^{13}C = -24,5\%$, $\delta^{15}N = 4,2\%$), de maïs en grain ($\delta^{13}C = -11,5\%$, $\delta^{15}N = 3,9\%$), d'herbe au pâturage ($\delta^{13}C = -29,4\%$, $\delta^{15}N = -0,6\%$) et de pulpe de betterave ($\delta^{13}C = -27,8\%$, $\delta^{15}N = 5,6\%$).

Fromagerie	Nourriture	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)
	Orge hiver	-28,6	2,3
	Orge été	-28,5	1,5
	Soja hiver	-25,5	-0,2
Pied De Vent	Tourteau de soja été	-26,5	0,4
	Supplément protéinique hiver	-21,7	4,7
	Supplément protéinique été	-24,5	4,2
VOIIC	Maïs en grain hiver	-21,7	4,8
	Maïs en grain été	-11,5	3,9
	Foin hiver	-27,6	1,4
	Pâturage été	-29,4	-0,6
	Pulpe de betterave été	-27,8	5,6

Tableau 3.28: Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour la nourriture

Finalement, l'échantillon de sol pris dans la zone de pâturage indique un ratio 87 Sr/ 86 Sr de 0,70955±0,00001 à 2 σ .

Fromagerie	Sol	
D' ID W	Sr 87/86	2σ
Pied-De-Vent	0,70955	0,00001

Tableau 3.29: Résultats de la fromagerie Pied De Vent pour le sol

Cette fromagerie se trouve sur des roches sédimentaires, principalement des grès et des shales. De plus, cette formation est d'âge Mississippien et est la plus jeune formation de nos sites géologiques.

3.3.6 Fromagerie Fromage Au Village

L'eau échantillonnée le 4 décembre 2010 et le 22 septembre 2011 donne un $\delta^{18}O$ variant entre -12,22‰ et -13,24‰ pour une moyenne de -12,72‰ avec un écart-type de 0,57‰, ainsi qu'un δ^2H variant de -91‰ à -94‰ pour une moyenne de -92‰ avec un écart-type de 2‰.

Fromagerie	Date d'échantillon Eau	δ ¹⁸ O ‰ vs VSMOW (±0,05‰ à 1σ)	δ ² H ‰ vs VSMOW (±1‰ à 1σ)
	04-déc-10	-12,24	-91
Fromage Au Village		-12,22	-91
	22-sept-11	-13,19	-93
		-13,24	-94
	Moyenne	-12,72	-92
	Écart-Type	0,57	2

Tableau 3.30: Résultats de la fromagerie Fromage Au Village pour l'eau

La nourriture d'hiver est composée de foin ($\delta^{13}C = -28,0\%$, $\delta^{15}N = 1,4\%$), de maïs en grain ($\delta^{13}C = -12,6\%$, $\delta^{15}N = 2,3\%$) et de moulée ($\delta^{13}C = -19,7\%$, $\delta^{15}N = 3,2\%$). La nourriture d'été est constituée d'herbe au pâturage ($\delta^{13}C = -28,7\%$, $\delta^{15}N = 1,5\%$) et de moulée ($\delta^{13}C = -20,6\%$, $\delta^{15}N = 3,4\%$).

Fromagerie	Nourriture	δ ¹³ C vs VPDB (±0,1‰ à 1σ)	δ ¹⁵ N vs AIR (±0,2‰ à 1σ)
Fromage Au Village	Foin hiver	-28,0	1,4
	Pâturage été	-28,7	1,5
	Maïs en grain hiver	-12,6	2,3
	Moulée hiver	-19,7	3,2
	Moulée été	-20,6	3,4

Tableau 3.31: Résultats de la fromagerie Fromage Au Village pour la nourriture

Finalement, l'échantillon de sol pris dans la zone de pâturage indique un ratio $^{87}{\rm Sr}/^{86}{\rm Sr}$ de 0,71300±0,00001 à 2 σ .

Fromagerie	Sol	
Fromage Au	Sr 87/86	2σ
Village	0,71300	0,00001

Tableau3.32: Résultats pour la fromagerie Fromage Au Village pour le sol

La fromagerie est située sur un terrain d'âge Archéen constitué principalement de tonalites. Ce ratio est le plus élevé mis à part l'anomalie avec la fromagerie de l'Île Aux Grues ce qui est conforme avec notre hypothèse que l'âge et la roche encaissante sont les facteurs dominants pour influencer le ratio isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr.

CHAPITRE 4 DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des résultats afin de pouvoir revenir sur les hypothèses de départ. À savoir, s'il existe un lien isotopique entre l'eau, la nourriture, le sol, le lait et le fromage. Ensuite, d'établir s'il y a des variations significatives concernant les isotopes étudiés dans le fromage entre les saisons. Pour ainsi développer sur la possibilité de retracer géographiquement les différentes fromageries et subséquemment nous permettre de les discerner les unes par rapport aux autres. Finalement, nous allons nous interroger sur la possibilité de différencier les fromageries par rapport à celles d'autres pays ainsi qu'avec deux fromages commerciaux du Québec.

4.1 Liens entre les différents isotopes

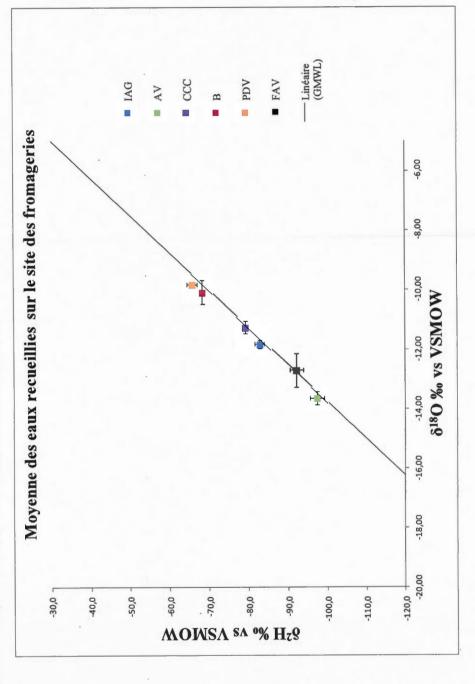
4.1.1 Eau, lait et fromage

Les premiers paramètres qui seront analysés sont les isotopes provenant de l'eau, c'est-à-dire le δ^{18} O et le δ^{2} H de l'eau des sites, de l'eau du lait et du fromage. En consultant le graphique sur la moyenne des eaux recueillies sur le site des fromageries (figure 8) nous pouvons observer que les sites sont distincts les uns des autres et corrélés à la droite des eaux météoriques mondiales. Nous observons que la dispersion des données suit la température moyenne annuelle dépendamment de la localité des fromageries, mais est aussi influencée par l'emplacement géographique où se situent les fromageries. Ainsi les deux fromageries, Autre Versant et Fromage Au Village, les plus au nord avec les températures les plus froides, obtiennent les eaux les plus appauvries en isotopes lourds tandis que la fromagerie Pied De Vent qui est située dans le Golf du Saint-Laurent, se retrouve à avoir l'eau la plus enrichie en isotopes lourds. La dispersion des autres fromageries, entre ces deux extrêmes, est variable selon leur localité. Cette interprétation est en accord avec la littérature car il est connu que la

⁸ Voir Tableau 1.1 : Information sur les sites d'échantillonnage

température, l'effet de continentalité, la latitude et l'altitude jouent des rôles prédominants sur le fractionnement des pluies (Sharp, 2007). Ainsi, une masse d'air quelconque qui se dirige vers une région à haute latitude, haute altitude ou profondément à l'intérieur des terres sera plus froide et ne pourra pas retenir autant d'eau que si elle était située dans des régions plus chaudes qui sont souvent plus près de l'océan ou à une plus basse élévation et latitude. L'effet de continentalité s'explique par le fait que les précipitations deviennent isotopiquement plus légères lorsque la masse d'air associée se déplace vers l'intérieur du continent car cette dernière va subir plus de cycle de précipitation et s'allège isotopiquement au fur et à mesure qu'elle avance. Concernant l'effet de la latitude et de l'altitude, les compositions isotopiques de l'eau deviennent plus légères lorsque ces deux paramètres augmentent en raison de la quantité de précipitation subie par la masse d'air primaire et de l'air froid qui peut contenir moins d'eau à mesure que la température baisse. À la lumière de ces connaissances et en comparaison avec le graphique (figure 8), nous croyons qu'il sera possible de distinguer chaque fromagerie selon son emplacement géographique.

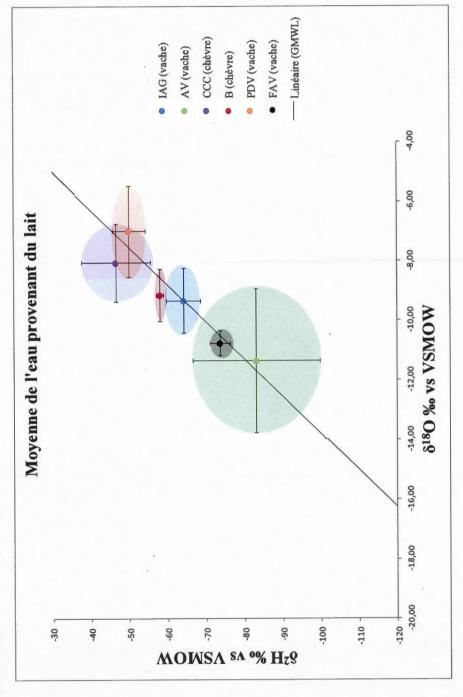




Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur.

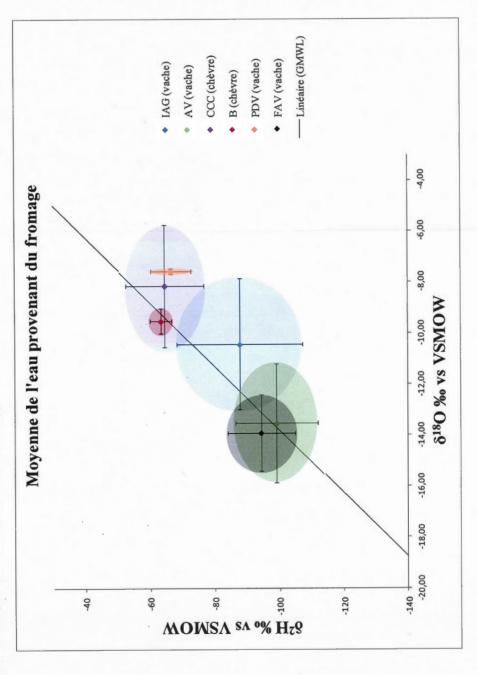
Par contre, lorsque nous comparons le graphique sur les eaux locales (figure 8) avec le graphique de la moyenne de l'eau provenant du lait (figure 9) et le graphique de la movenne de l'eau provenant du fromage (figure 10) nous n'observons pas les même tendances. Les trois fromageries (AV, FAV et IAG) restent dans l'ordre compatible avec leur emplacement, donc sont les trois les plus appauvries en isotopes lourds, tandis que les trois fromageries suivantes ne sont pas conséquentes avec leur emplacement géographique et s'entremêlent. Cependant, si nous considérons seulement les fromageries qui fabriquent du fromage à partir du lait de vache, l'ordre établi avec l'eau locale (figure 8) est conservé lors du passage de l'eau au lait et du lait au fromage. Donc, nous observons que les deux fromages des fromageries utilisant du lait de chèvre (CCC et B) ne subissent pas les mêmes variations que les autres lors du processus de fabrication. Tout d'abord, pour expliquer le phénomène de l'enrichissement en isotopes lourds lors du passage de l'eau au lait, à l'aide du graphique de l'oxygène de l'eau comparé au lait (figure 11), nous croyons que cela est causé par le métabolisme interne des animaux. Cette tendance a aussi été observée dans une étude sur le lait aux États-Unis (Chesson et al., 2010) qui explique que l'enrichissement en ¹⁸O du lait par rapport à l'eau pourrait être associé à la fois par la contribution de l'oxygène dans l'alimentation ainsi que par celui de l'atmosphère ajoutés à l'eau interne du corps de l'animal. Les atomes d'oxygène provenant de l'eau bue seraient passivement diffusés dans le système hydrique du corps alors que d'autres atomes seraient ajoutés par la production d'eau dans le métabolisme provenant de la nourriture et de l'oxygène moléculaire. Les valeurs de δ^{18} O de la cellulose végétale, comme celle consommée par les vaches dans leur alimentation, sont généralement enrichies par les valeurs atmosphériques. Ainsi, la composition isotopique de l'eau métabolique produite par une vache serait généralement enrichie par rapport à l'eau bue. Bien que l'eau bue représente la plus grande contribution de l'eau du système de l'animal, l'impact de l'eau métabolique enrichie pourrait changer les valeurs δ¹⁸O de l'eau du système total de l'animal faisant en sorte que ces valeurs ne correspondent plus exactement à la composition isotopique de l'eau bue en premier lieu. L'ampleur de l'enrichissement en 18O entre l'eau du lait et l'eau bue serait fonction du flux total d'eau dans la vache. Plus le flux est grand, plus l'eau du lait et l'eau bue deviennent similaires car la contribution de l'eau bue par rapport à l'eau du métabolisme augmente dans le système total de l'animal.





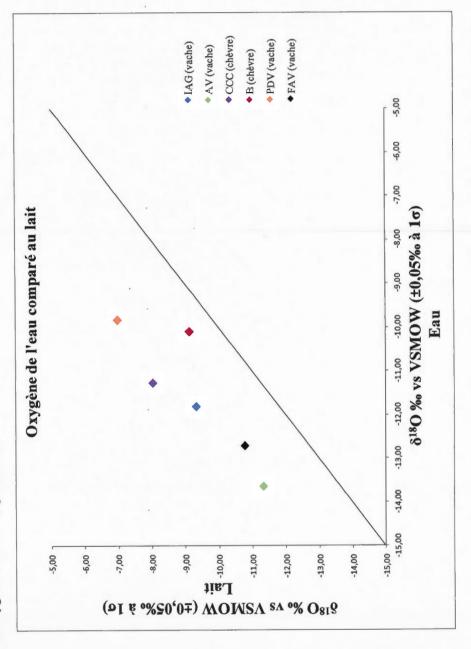
Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur.

Figure 4.3: Moyenne de l'eau provenant du fromage



Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur.

Figure 4.4: Oxygène de l'eau comparé au lait

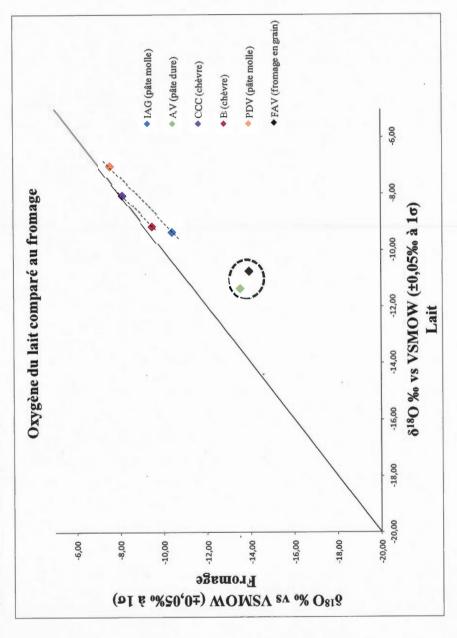


Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est de ±0,05‰ à 1σ.

Par contre lors du passage du lait au fromage (graphique oxygène du lait comparé au fromage, figure 12), nous pouvons voir un appauvrissement majeur en isotopes lourds pour les fromages de vache tandis que les fromages de chèvre ne varient pas ou peu. De plus, nous observons une corrélation entre le taux d'appauvrissement en 18O et le type de fromage fabriqué. Or, le fromage à pâte dure fait par la fromagerie l'Autre Versant et le fromage en grains fabriqué par la fromagerie Fromage Au Village ont un fort taux d'appauvrissement. Pour les fromages à pâte molle à semi-molle des fromageries Ile Aux Grues et Pied De Vent, nous constatons aussi un appauvrissement en isotopes lourds, mais ce taux est plus faible. Par comparaison, pour les fromages de chèvre, nous n'observons qu'un très faible taux d'appauvrissement relié à l'incertitude sur la valeur lors du passage du lait au fromage. Aucune explication n'est proposée pour commenter cette observation, car notre degré de compréhension sur la variation des compositions isotopiques lors de la fabrication du fromage ne propose aucun modèle expliquant un appauvrissement en 18O. Nous nous attendions à observer une augmentation des valeurs δ¹⁸O due aux précipitations qui sont plus lourdes durant l'été additionnées à l'évaporation nécessaire lors du passage du lait au fromage, mais cela ne semble pas être le cas. D'autre part, l'ajout de saumures 9 ne semble pas être une solution à cette problématique car les compositions isotopiques du 87Sr-86Sr entre le lait et le fromage ne varient pas significativement, ce que l'ajout de telles saumures lors de la fabrication du fromage produirait. Le graphique de l'évolution des échantillons par fromagerie pour le δ¹⁸O (figure 13) nous permet aussi de bien voir l'enrichissement en ¹⁸O dans le lait suivi d'un appauvrissement lors du passage au fromage. Nous pouvons aussi y observer la variabilité du taux d'appauvrissement en isotopes lourds dépendamment du type de fromage produit.

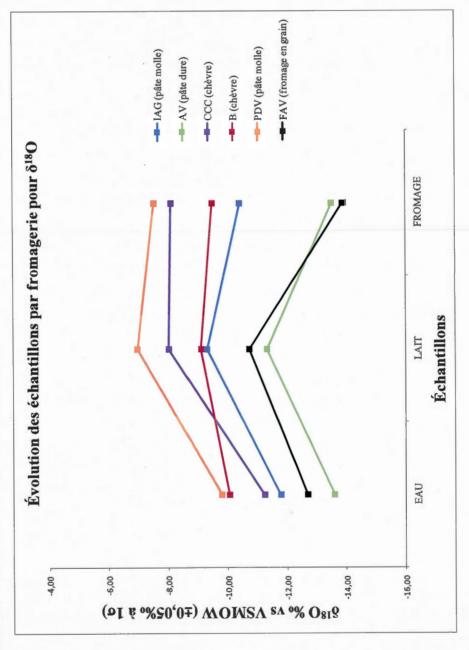
⁹ Voir Annexe A: Fabrication du fromage





Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est de ±0,05% à 1 o. Les lignes et le cercle pointillés représentent les différents taux d'appauvrissement en isotopes lourds selon le type de fromage produit.

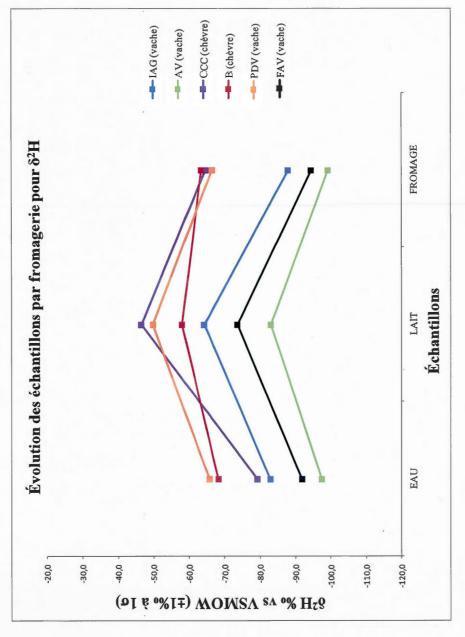




Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est de ±0,05% à 1σ.

Concernant l'hydrogène, selon le graphique de l'évolution des échantillons par fromagerie pour δ^2H (figure 14), nous pouvons constater la différence entre les fromages de vache et de chèvre. Les quatre fromages provenant des vaches suivent pratiquement le même type d'évolution à la différence des deux fromages de chèvre pour qui l'évolution est divergente. Cela concorde avec ce que nous avons démontré avec les résultats de $\delta^{18}O$, mais sans pouvoir observer les tendances entre les différents types de fromages produits.



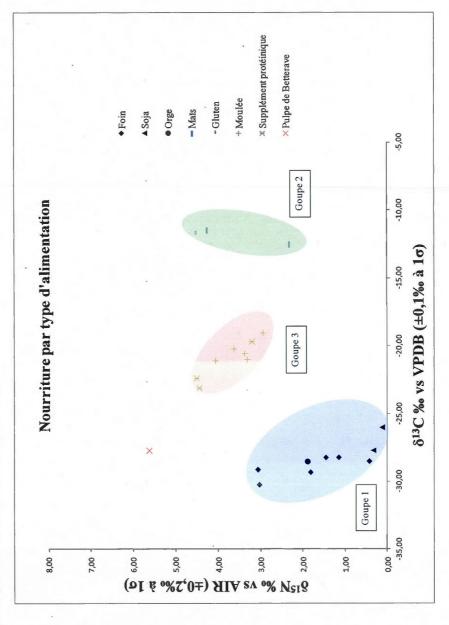


Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est de ±1% à 1σ.

4.1.2 Nourriture, lait et fromage

Les paramètres analysés pour cette section sont les isotopes provenant principalement de la nourriture, soit le carbone et l'azote. En regardant le graphique de la nourriture par type d'alimentation (figure 15), nous pouvons observer que l'alimentation se sépare en trois familles. Le premier groupe, le plus appauvri en isotopes lourds, est composé de foin, de soja et d'orge. Le point commun de ces trois aliments est qu'ils ont le même cycle photosynthétique lors de la fixation du CO₂, représenté par le type C₃. Le deuxième groupe est le plus enrichi en isotopes lourds et est composé de maïs et de gluten. Le maïs, lors de son cycle photosynthétique, fixe différemment le CO₂ que le foin et se retrouve à avoir un δ¹³C plus élevé. C'est pourquoi il fait partie du type C4. Le troisième groupe est composé de moulée et de supplément protéinique. Ce groupe est intermédiaire entre les deux autres, principalement car la moulée est un mélange de maïs (C₄) et d'avoine (C₃). Le mélange entre les deux n'est pas exact et dépend d'une fromagerie à l'autre. Une seule valeur, celle correspondant aux pulpes de betterave semble être dissociée, donc ne sera pas considérée lors de cette analyse car elle n'est pas représentative de l'alimentation. Elle est utilisé par une seule fromagerie durant seulement la saison estivale, il est donc difficile d'évaluer son impact réel sur l'alimentation.

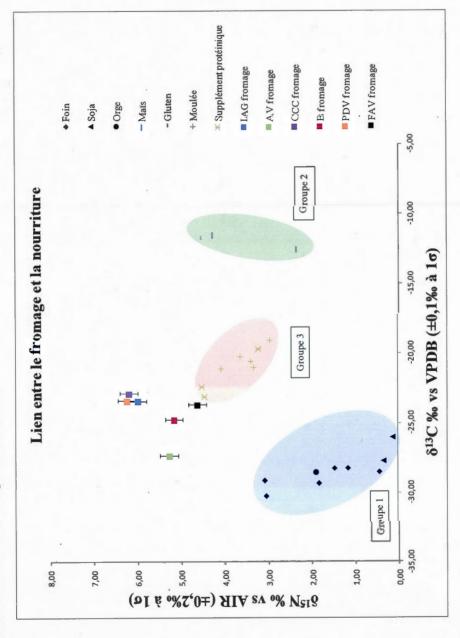




Les incertitudes sur les valeurs sont représentées par les zones en couleur et indiquent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est évaluée à ±0,1% à 1 σ pour le carbone e à t $\pm 0,2\%$ à 1 σ pour l'azote.

Lorsque les résultats δ^{13} C et δ^{15} N obtenus pour le fromage sont ajoutés au précédant graphique, nous pouvons observer un lien entre le fromage et à quel type de nourriture il correspond (figure 16). Premièrement, dans ce graphique nous pouvons observer que les résultats en δ¹⁵N du fromage sautent un niveau trophique, ce qui était attendu. Les valeurs $\delta^{15}N$ d'un animal sont reliées à sa diète (DeNiro et Epstein, 1981). Le $\delta^{15}N$ d'un animal est généralement plus grand que celui que l'on retrouve dans sa nourriture. Les valeurs $\delta^{15}N$ augmentent de 3 à 4‰ pour chaque niveau trophique. Un niveau trophique correspond à la position d'un organisme dans la chaine alimentaire et augmente lorsqu'un organisme mange celui en dessous de lui. Donc, le niveau trophique 1 correspond aux plantes, le niveau 2 aux herbivores et le niveau 3 aux carnivores, etc. Cependant, il est à noter que ce n'est pas tous les tissus du corps qui subissent la même augmentation de δ^{15} N. Le lait, le sang et les muscles ont tendances à avoir un enrichissement en δ¹⁵N de 1 à 3‰ comparativement à leur diète (Sharp, 2007). Cette augmentation de 1 à 3% correspond à celle que nous obtenons pour nos résultats de fromage. Deuxièmement, nous observons à l'aide de notre graphique que les fromages semblent refléter les compositions isotopiques du carbone associées au groupe de la moulée mis à part pour la fromagerie l'Autre Versant qui semble plutôt affectée par le groupe du foin. La Chèvrerie Barrousse qui pour sa part offre une alimentation alternant entre du foin ou de la moulée, se retrouve exactement entre le groupe 1 et 3. La conclusion que nous pouvons en tirer est que dans l'alimentation globale des animaux, le groupe 3 composé de moulée et de suppléments protéiniques correspond en terme de poids à ce que les animaux mangent le plus comparativement au foin qu'ils mangent en plus grande quantité mais qui est plus léger en terme de poids. Donc cela explique pourquoi le groupe du foin n'est pas autant reflété dans la composition isotopique du fromage que le groupe de la moulée. Il est à noter que ce n'est pas toutes les fromageries qui donnent du maïs dans leur alimentation. Or, ce facteur ne semble pas différencier les fromageries qui en donnent.

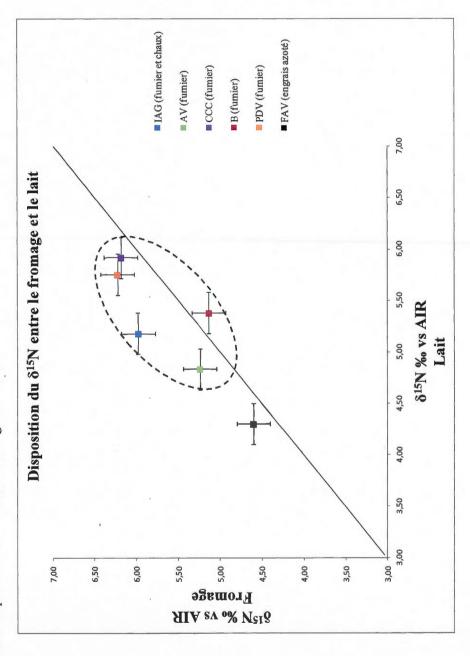




Les incertitudes sur les valeurs de la nourriture sont représentées par les zones en couleurs, les incertitudes pour les fromages représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est évaluée à $\pm 0,1\%$ à 1σ pour le carbone et à $\pm 0,2\%$ à 1σ pour l'azote.

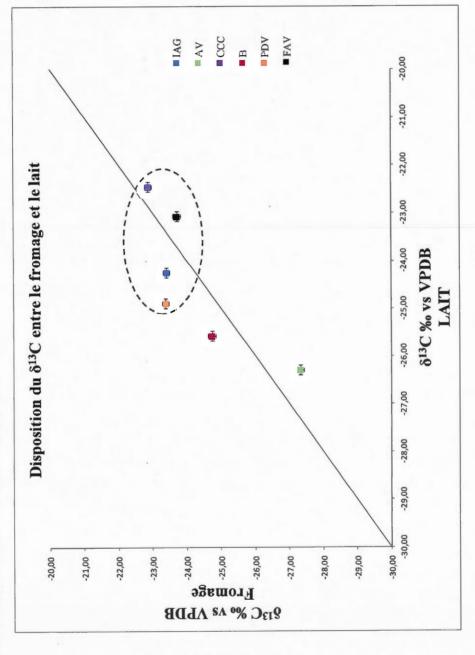
De plus, le graphique de la disposition du δ¹⁵N entre le fromage et le lait (figure 17) démontre deux particularités. Premièrement, le fromage est légèrement plus enrichi en 15N que le lait de façon générale. Deuxièmement, l'on retrouve une séparation des fromageries reliée au fertilisant utilisé sur leur champs. La fromagerie Fromage Au Village est la seule à utiliser des engrais azotés comme fertilisant ce qui la démarque du reste du groupe. Les autres utilisent toutes du fumier et seulement une seule mélange son fumier avec de la chaux, mais cela n'affecte pas la composition isotopique des échantillons car la chaux ne contient pas d'azote. Pour ce qui est du δ¹³C entre le lait et le fromage (figure 18), nous pouvons observer la même ségrégation qu'avec le graphique de nourriture. La fromagerie l'Autre Versant a la composition isotopique la plus faible démontrant une alimentation plus riche en plante C3. La chèvrerie Barrousse reflète une composition intermédiaire due à son alimentation mixte. Finalement, nous retrouvons le groupe affecté par la moulée avec des compositions isotopiques plus élevées. Concernant le passage du lait au fromage pour cet isotope, nous n'observons aucune différence entre les fromages provenant du lait de vache ou de chèvre. Les fromageries semblent toutefois partagées de part et d'autre et près de la ligne 1: 1, ce qui nous permet de conclure qu'aucun fractionnement notable n'intervient lors du passage du lait au fromage.

Figure 4.10: Disposition du $\delta^{15}N$ entre le fromage et le lait



Les incertitudes sur les valeurs sont représentées par l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est évaluée à $\pm 0.2\%$ à 1σ .

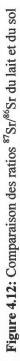


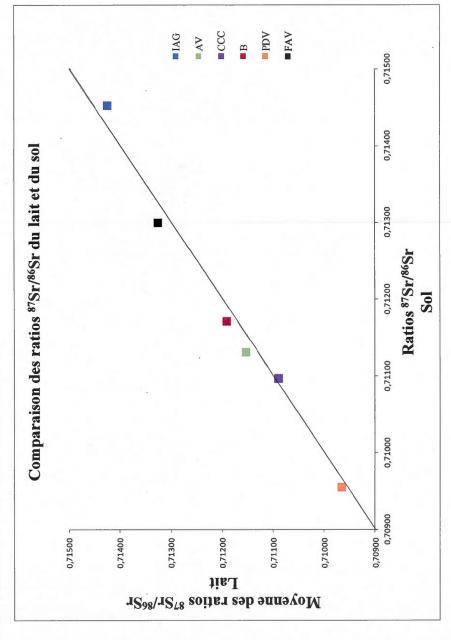


Les incertitudes sur les valeurs sont représentées par l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est évaluée à $\pm 0,1\%$ à 1σ .

4.1.3 Sol, lait et fromage

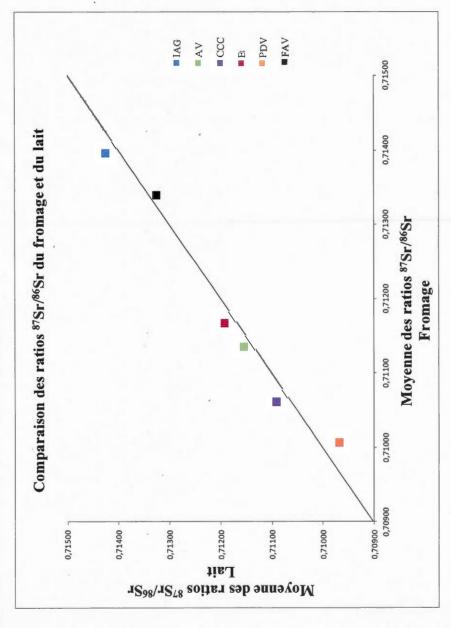
Le dernier paramètre restant à analyser est le strontium. Le ratio isotopique du strontium étant très peu affecté durant les divers processus de transformation qui mènent à la fabrication du fromage, devrait donc rester constant et représenter un lien direct entre le fromage et le sol des fromageries. Ainsi, pour valider cette hypothèse, nous avons produit un graphique de comparaison des ratios 87 Sr/86 Sr du lait et du sol (figure 19) ainsi qu'un deuxième entre le lait et le fromage (figure 20). Ces deux graphiques nous démontrent que le ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr par fromagerie ne diffère pas ou peu lors du processus de fabrication. Nous pouvons donc valider qu'il y a effectivement un lien direct entre le ratio isotopique que l'on retrouve dans le fromage et celui retrouvé dans la zone de pâturage. De plus, chaque fromagerie se situant sur des sols différents, nous observons une dispersion permettant d'identifier les fromageries les unes par rapport aux autres selon leur composition isotopique en strontium. Deux facteurs sont dominants pour distinguer les différents ratios. Premièrement, le type de roche encaissante; les roches sédimentaires des fromageries Pied De Vent et Caitya du Caprice Caprin ont un ratio isotopique plus faible que les granites et les gneiss des fromageries l'Autre Versant et Barrousse tandis que les tonalites sur lesquelles se situe la fromagerie Fromage Au Village sont les plus radiogéniques. De plus, nous pouvons observer que la présence de roches volcaniques ainsi que l'environnement marin, où se situe la fromagerie Pied De Vent, affectent le rapport isotopique du strontium car il est plus bas que le ratio provenant des roches sédimentaires de la fromagerie Caitya du Caprice Caprin et peut être comparé au ratio que l'on retrouve dans l'océan soit 0.709198±0.000020 (Hess et al., 1986). Deuxièmement, l'âge de formation de cette roche représente aussi un facteur. Donc, plus la roche est vieille plus le ratio 87Sr/86Sr est élevé. C'est pourquoi les roches provenant de la Province géologique du Supérieur sont plus radiogéniques que celles du Grenville et des Appalaches. Seulement la fromagerie de l'Île Aux Grues ne semble pas suivre cette logique. Nous pensons que cette fromagerie est plutôt représentée par les tills de provenance des Province géologique du Supérieur et du Grenville, ce qui lui confère un ratio isotopique si élevé. Le sommaire de notre analyse peut être vu grâce au graphique de l'évolution des échantillons par fromagerie (figure 21).



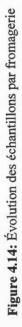


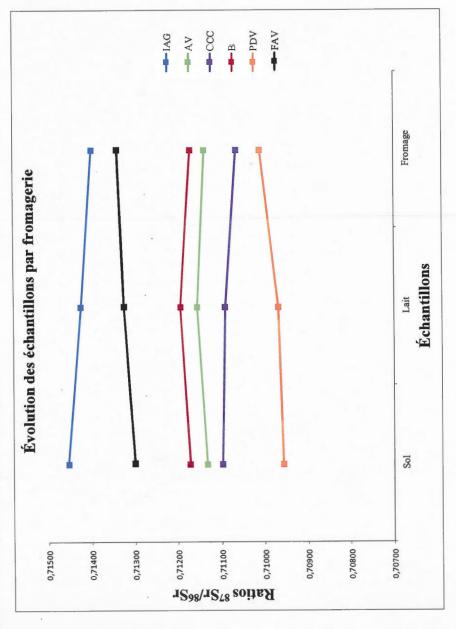
Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est différente pour chaque valeur, donc se réfèrer au tableau des résultats pour les ratios 87Sr/86Sr du lait et du sol pour chaque fromagerie.





Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est différente pour chaque valeur, donc se réfèrer au tableau des résultats pour les ratios 87 Sr/86 Sr du lait et du fromage pour chaque fromagerie.





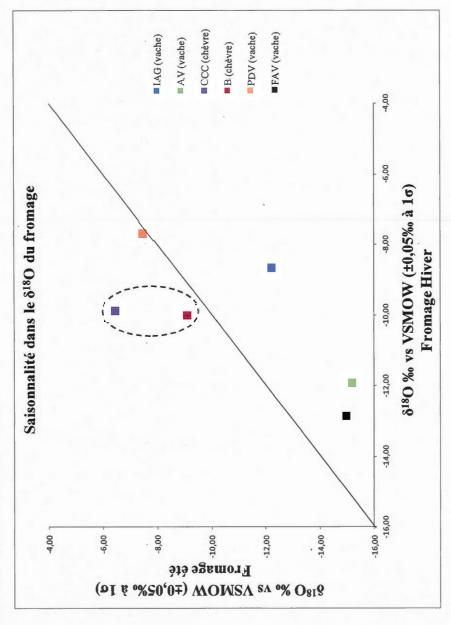
Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est différente pour chaque valeur, donc se réfèrer au tableau des résultats pour les ratios ⁸⁷Sr/86Sr du sol, du lait et du fromage pour chaque fromagerie.

4.2 L'effet de saisonnalité

Précédemment nous avons utilisé les moyennes des données recueillies en hiver et en été pour en faire nos interprétations. Cependant, afin de pouvoir faire une caractérisation de chaque fromagerie et de savoir s'il est possible de les distinguer, nous devons déterminer si un effet de saisonnalité se produit. Cela est important dans le sens que chaque fromagerie produit des fromages tout au cours de l'année. N'ayant pas pu obtenir un échantillon de fromage à tous les mois, nous avons donc choisi deux saisons opposées (été-hiver) pour observer la plus grande variabilité possible que peuvent avoir les compositions isotopiques dans le fromage.

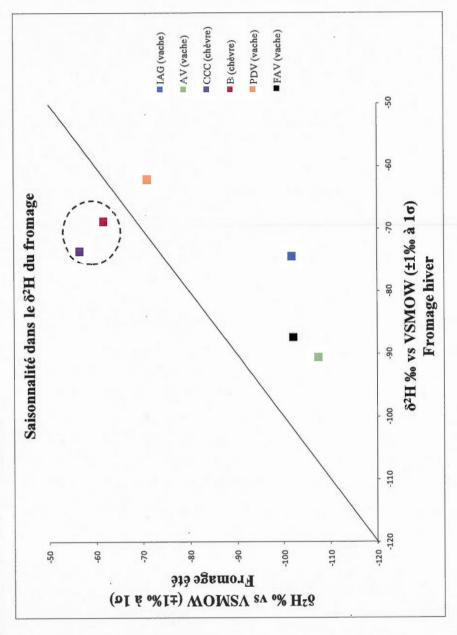
En ce qui concerne le δ¹8O dans le fromage, nous observons à l'aide du graphique de saisonnalité (figure 22) qu'il existe une séparation entre les fromages provenant du lait de vache et ceux de chèvre. Les fromages provenant du lait de vache subissent un appauvrissement en ¹8O durant l'été à l'exception de la fromagerie Pied De Vent qui reste constante, tandis que les fromages de chèvre sont enrichis en isotopes lourds durant été. Nous nous attendions à un enrichissement général en isotopes lourds durant l'été dû aux précipitations qui y sont plus lourdes additionnées à l'évaporation lors du processus de fabrication ce qui favorise le fractionnement. Comme mentionné dans la précédente section, aucune explication n'est offerte pour cette observation car notre degré de compréhension sur la composition isotopique lors de la fabrication du fromage reste incomplet. Pour la fromagerie Pied De Vent, en raison d'un manque de communication avec cette fromagerie, nous avons reçu deux fromages représentatifs de l'hiver (2 février et 27 avril 2011). Cela explique pourquoi il n'y a pas de différences saisonnières significatives entre les deux fromages. Le phénomène de séparation entre la provenance de vache ou de chèvre s'observe encore mieux avec le graphique de saisonnalité dans le δ²H du fromage (figure 23).





Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est de $\pm 0,05\%$ à 1σ . Le cercle met en emphase les fromages de chèvre et illustre leur disparité par rapport au fromage provenant des vaches.





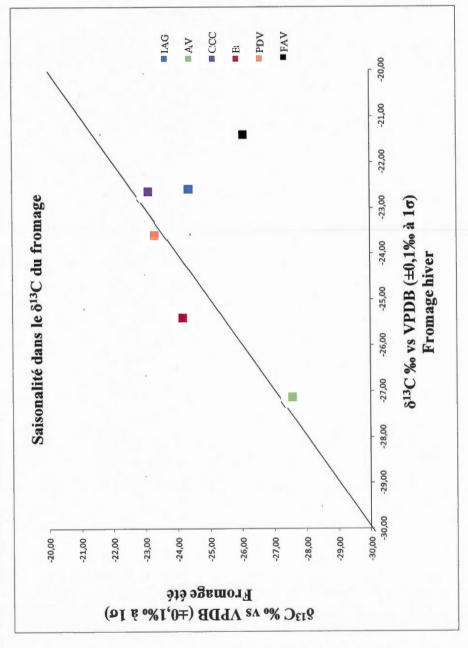
Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est de ±1‰ à 1σ. Le cercle met en emphase les fromages de chèvre et illustre leur disparité par rapport au fromage provenant des vaches.

Pour le δ¹³C, nous observons à l'aide du graphique de saisonnalité (figure 24) que les valeurs sont enrichies en isotopes lourds en hiver par rapport à l'été sauf pour la fromagerie Pied De Vent qui reste constante et la chèvrerie Barrousse qui est plus appauvrie en ¹³C. L'enrichissement en ¹³C durant l'hiver s'explique par la proportion de moulée plus grande que celle de foin dans l'alimentation ainsi que l'ajout de supplément protéinique afin de compléter l'alimentation. La moulée qui contient du maïs a des valeurs plus près des plantes de type C₄ et donc enrichit l'alimentation en isotopes lourds. Quant à la chèvrerie Barrousse, les chèvres restent toujours enfermées et mangent approximativement toujours la même nourriture, autant de moulée en hiver qu'en été, ce qui pourrait expliquer pourquoi le même phénomène n'est pas observé. La fromagerie Pied De Vent est la seule qui ajoute des suppléments protéiniques et donne une alimentation très variée avec de l'orge et du soja tout au long de l'année. Donc, il n'y a pas de changement majeur dans l'alimentation en fonction des saisons ce qui se reflète dans notre graphique de saisonnalité car nous n'observons aucune différence.

Concernant le δ^{15} N, grâce au graphique de saisonnalité (figure 25), nous observons que le fromage ne semble pas être marqué par une différence majeure. Les fromageries sont disposées de part et d'autre de la ligne 1:1 et semblent plutôt constantes mis à part pour les fromageries Pied De Vent et Barousse. Pour ces deux anomalies nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la raison de ce fractionnement. Les deux fromageries utilisent du fumier comme fertilisant comme deux autres fromageries, donc nous sommes en mesure de conclure que ce facteur n'est pas associé à ces anomalies.

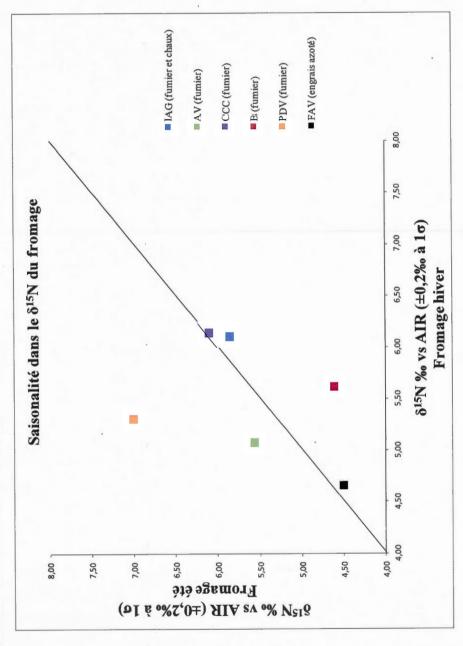
Enfin, pour les ratios ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, en regardant le graphique de saisonnalité (figure 26), nous pouvons voir que le changement de température ne vient pas affecter le fromage. À l'exception d'une légère hausse pour la fromagerie Ile Aux Grues qui s'explique par le fait que cette fromagerie utilise différents producteurs de lait de l'île pour fabriquer son fromage et donc le ratio varie légèrement d'un fromage à l'autre dépendamment du mélange utilisé. Ces résultats étaient attendus car le ratio isotopique du strontium n'est pas affecté par les facteurs climatiques.





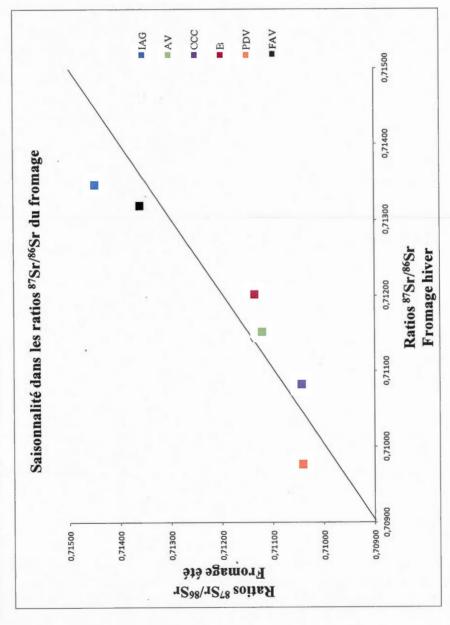
Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est de ±0,1% à 1σ.





Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est de ±0,2% à 1σ.





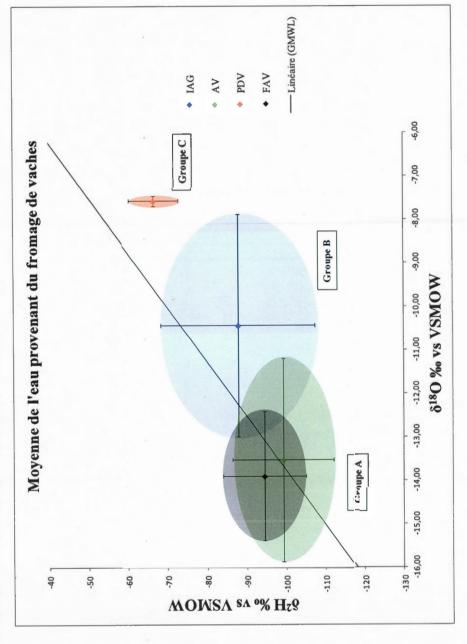
Les incertitudes sur les valeurs sont plus petites que le point et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est différente pour chaque valeur, donc se réfèrer au tableau des résultats pour les ratios ⁸⁷Sr/86Sr du fromage pour chaque fromagerie.

4.3 Retraçage géographique

En considérant les variations saisonnières de température, les différents emplacements géographiques ainsi que les changements de nourriture, le but principal de cette étude est de savoir si nous sommes capables de distinguer les différentes fromageries du Québec.

Avec les isotopes de l'eau retrouvés dans le fromage (figure 10), nous pouvons conclure qu'il ne faut pas comparer les fromages de chèvre avec les fromages provenant du lait de vache, car les fromages de chèvre s'enrichissent en isotopes lourds lors du processus de fabrication du fromage (passage du lait au fromage), ce que l'on n'observe pas pour les autres fromages et ce qui a pour résultat que leurs valeurs viennent modifier nos interprétations. Si l'on compare seulement les fromages provenant des vaches (figure 27) nous pouvons séparer les fromageries selon leur climat. Nous observons le groupe A, appauvri en isotopes lourds représentant le milieu continental avec des températures moyennes annuelles froides se situant en plus haute latitude. Le groupe B, central qui représente les Basses-Terres du Saint-Laurent avec des températures tempérées. Le dernier groupe, le groupe C étant associé aux milieux maritimes est le plus enrichi. Conséquemment, les fromages peuvent être différenciés dépendamment de la température moyenne annuelle, de la latitude et du milieu climatique où se situent les fromageries. Par contre, en raison de la variabilité saisonnière, il est impossible de distinguer, en se servant seulement de ces deux isotopes, si un fromage fait partie d'un même groupe comme nous pouvons l'apercevoir avec les fromageries l'Autre Versant et Fromage Au Village.

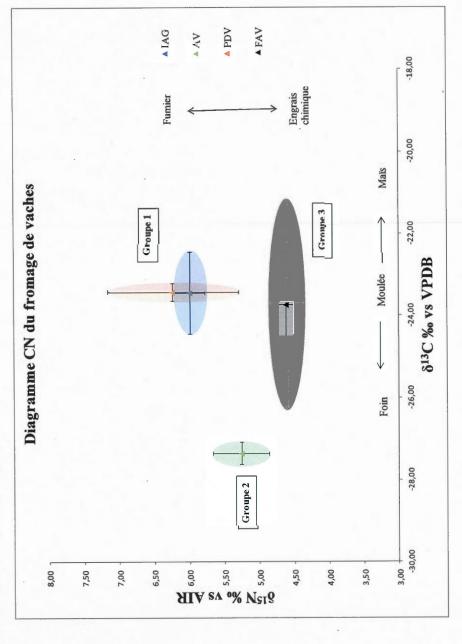




Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur.

En faisant le même exercice de comparer seulement les fromages provenant de vaches, nous arrivons à distinguer trois groupes avec les valeurs $\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$ (figure 28). Le premier groupe montre des valeurs $\delta^{13}C$ qui représentent une alimentation plus enrichie en isotopes lourds typique de la moulée ainsi que des valeurs $\delta^{15}N$ représentant l'utilisation de fumier comme fertilisant. Le deuxième groupe se distingue par des valeurs $\delta^{13}C$ plus basses, donc une alimentation plus riche en foin. De plus, l'utilisation de chaux mélangé au fumier comme fertilisant abaisse les valeurs $\delta^{15}N$ ce qui aide à le différencier. Le troisième groupe a des valeurs $\delta^{13}C$ similaires au premier groupe, mais est différencié par l'utilisation d'engrais chimique comme fertilisant ce qui abaissent grandement les valeurs $\delta^{15}N$. Ainsi, les fromages peuvent être retracés dépendamment du type d'alimentation et de fertilisant utilisés par les fromageries. Cependant, si les fromageries utilisent le même type d'alimentation et du même type d'engrais, il nous est impossible de les distinguer comme c'est le cas pour les fromageries Ile Aux Grues et Pied De Vent.

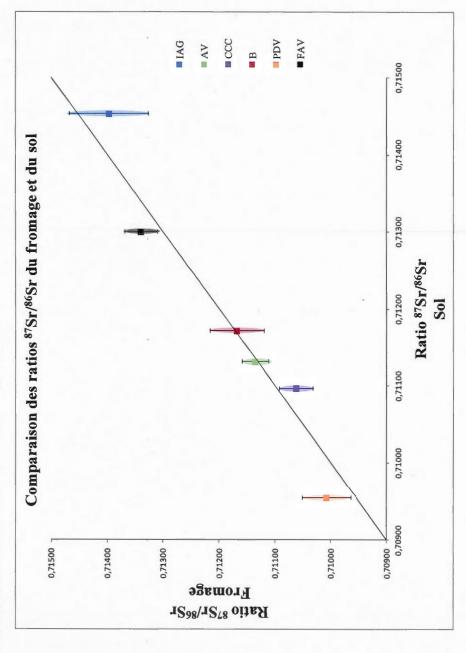




Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur.

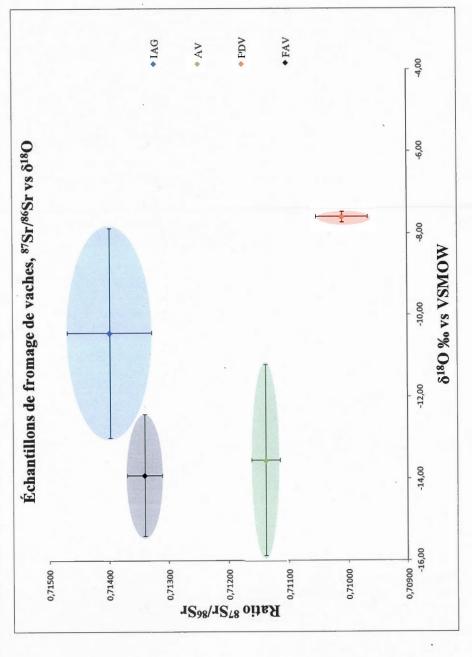
Nous avons établi précédemment que le ratio isotopique du strontium reste invariant durant tous les processus de transformation qui mènent à la fabrication du fromage et que nous pouvons établir un lien direct entre les rapports isotopiques retrouvés dans le sol et le fromage. Ainsi, chaque fromage reflète les compositions du sol comme nous pouvons l'observer dans le graphique de comparaison (figure 29). Avec leurs écarts-types, toutes les fromageries tombent sur la ligne 1 : 1 et sont séparées selon le type de sol associé à leur zone de pâturage. La variabilité intrinsèque est probablement due aux approvisionnements en nourriture qui changent durant l'année. Le strontium reste tout de même un isotope de premier plan pour le retraçage géographique car pour identifier la provenance d'un fromage, nous avons besoin seulement d'un échantillon de sol pour s'assurer de la véracité de cette hypothèse. De plus, les ratios isotopiques du strontium peuvent être jumelés aux valeurs de δ¹⁸O pour avoir une représentation de la géologie et du climat afin de discriminer les fromageries de même environnement (figure 30). Il faut encore souligner que nous avons seulement comparé les fromages provenant du lait de vaches, car ceux de chèvres ne suivent pas les même processus de fractionnement comme mentionné plus haut. Ce graphique sur le ratio isotopique du strontium et le δ^{18} O, nous permet de faire la distinction entre les différents groupes proposés dans notre analyse sur l'eau (figure 27). Ainsi couplés, les ratios isotopiques du strontium aux données du δ^{18} O du fromage, nous permettent de différencier les fromageries provenant d'un même milieu climatique et de même latitude. Ainsi, les fromages peuvent être retracés dépendamment du type de sol sur lequel les vaches se nourrissent et les ratios isotopiques du strontium jumelés aux compositions isotopiques d'un isotope stable représentatif du climat comme le δ^{18} O permettent de distinguer encore plus précisément les différentes régions jusqu'à l'échelle locale.





Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur.





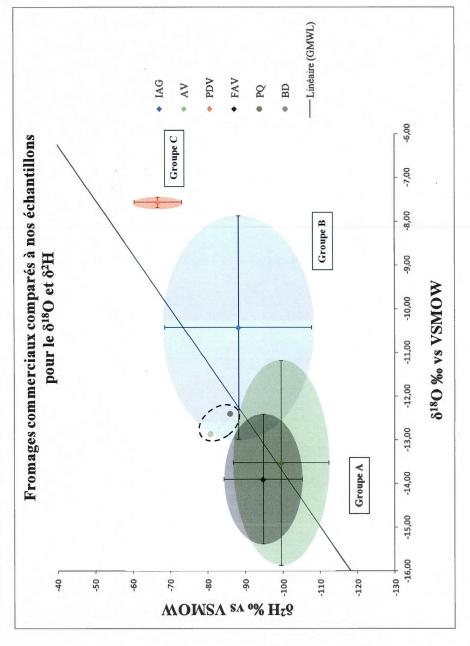
Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur.

4.4 Comparaison avec les fromages commerciaux du Québec et autres pays

Afin de pouvoir aider les producteurs de fromage du terroir québécois à être reconnus et de pouvoir valider l'authenticité de leurs fromages, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus pour deux fromages commerciaux et des résultats pris d'études sur les fromages européens de Pillonel *et al.*, (2003) et de Fortunato *et al.*, (2004).

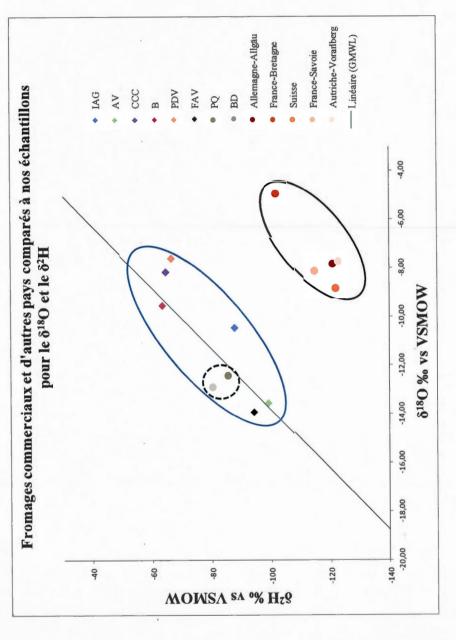
Pour les résultats δ^{18} O et δ^{2} H des fromages commerciaux du Ouébec (figure 31). nous pouvons déduire que leur source d'approvisionnement en lait doit être située dans les Basses-Terres du Saint-Laurent car leurs valeurs font partie du groupe B. Le problème majeur relié à ces fromages commerciaux consiste à l'utilisation des mélanges de plusieurs producteurs laitiers pour fabriquer le fromage, ce qui a pour conséquence que le retraçage d'une source unique est impossible. Cependant, avec le coût relié au transport nous supposons que les sources de lait doivent être tout de même près de l'usine de transformation, donc leurs valeurs en δ¹⁸O et δ²H représentatives de la localité. Le fromage P'tit QuébecTM est un produit de la compagnie KraftTM tandis que le fromage Black DiamondTM est lui un produit de la compagnie ParmalatTM. Au meilleur de nos connaissances, nous croyons que ces fromages sont fabriqués à la base de lait provenant des Basses-Terres du Saint-Laurent. Cependant leurs valeurs en δ¹⁸O et δ²H ne nous permettent pas de les différencier des fromages du terroir. D'autre part, lorsque nous comparons les résultats obtenus lors de cette étude à celles effectuées en Europe (figure 32), nous pouvons conclure qu'il est possible de différencier les fromages québécois à ceux de l'Europe car ces derniers sont plus appauvris en ²H et ne suivent pas la ligne des eaux météoritiques mondiales. La raison pour laquelle leurs valeurs ne suivent pas la ligne des eaux météoritiques mondiales n'est pas expliquée dans leur étude, donc nous ne pouvons pas commenter cette tendance. Ainsi, le δ^{18} O et le δ^{2} H sont de très bons indicateurs de provenance internationale, mais moins efficaces régionalement.





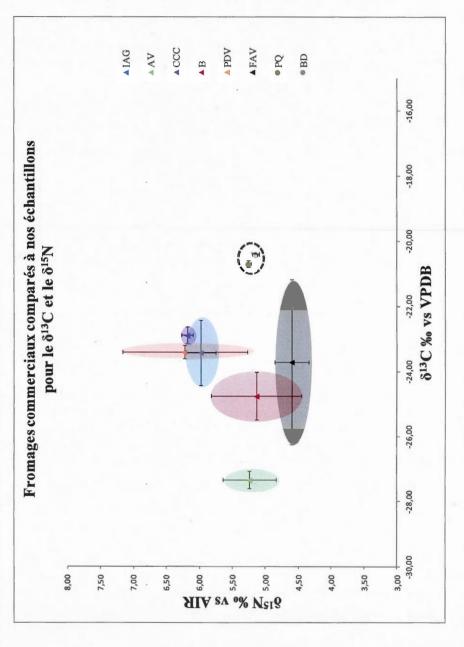
Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur.

Figure 4.25: Fromages commerciaux et d'autres pays comparés à nos échantillons pour le δ^{18} O et le δ^2 H



Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et leurs ensembles sont regroupés par les cercles, de couleur. Concernant le δ^{13} C et le δ^{15} N retrouvés dans les fromages commerciaux (figure 33), nous pouvons observer que le fromage est plus enrichi en 13 C que les fromages du terroir. Donc l'alimentation des vaches commerciales doit être constituée de plus de maïs et de moulée avec moins de foin que celle des vaches des producteurs du terroir. Cette perspective est un point déterminant pour les producteurs de fromage du terroir du Québec car avec l'aide de ces isotopes, nous sommes en mesure de prouver qu'ils fournissent une alimentation différente. Cela nous permet donc de distinguer un fromage du terroir à un fromage commercial. Par contre, comparer les données de δ^{13} C et de δ^{15} N à celles de l'étude de Pillonel *et al.*, (2003) ne nous est pas utile car les valeurs sont similaires et ne fournissent pas de différences entre l'alimentation provenant du Québec et celle de l'Europe. Nous pouvons ainsi conclure que le δ^{13} C et le δ^{15} N ne sont pas de bons indicateurs de provenance internationale, mais d'excellents discriminants envers les fromages commerciaux.

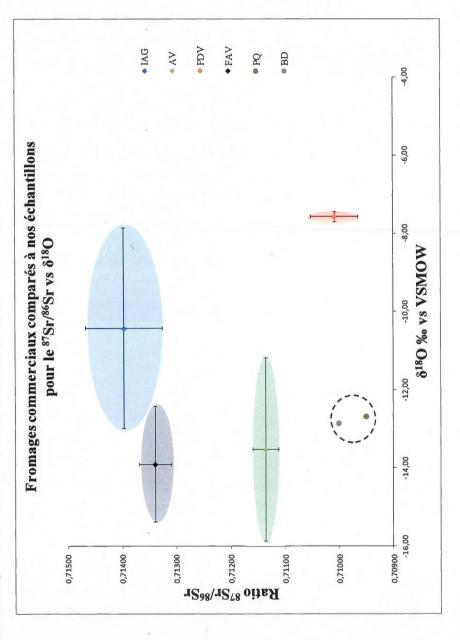
Figure 4.26: Fromages commerciaux comparés à nos échantillons pour le δ^{13} C et le δ^{15} N



Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur.

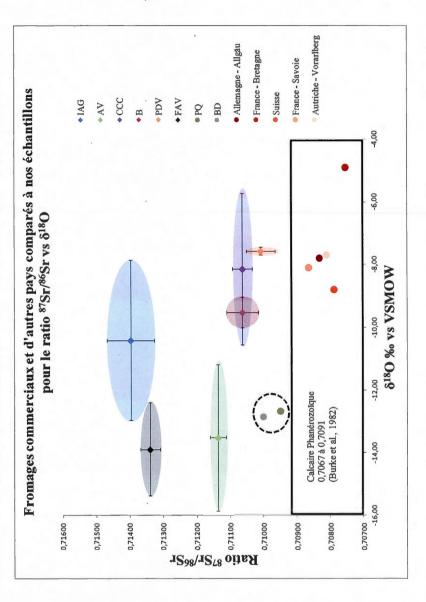
Finalement, pour les ratios 87Sr/86Sr des fromages commerciaux comparés aux fromages du terroir (figure 34), nous observons que le P'tit Québec™ et le Black Diamond™ possèdent des ratios plus faibles. Selon l'hypothèse que le lait utilisé pour la fabrication du fromage provient des environs immédiats de l'usine de transformation, nous pouvons extrapoler que la roche encaissante dans les alentours de l'usine doit être sédimentaire d'âge Paléozoïque. Ce résultat concorde donc avec notre hypothèse préalable à savoir que les usines doivent être situées dans les Basses-Terres du Saint-Laurent, car cette Province Géologique est surtout marquée par ce type de roche (figure 1). De plus, le δ^{18} O est plutôt faible et représentatif des valeurs associées aux Basses-Terres du Saint-Laurent ce qui vient valider la véracité de notre hypothèse sur la localité. Subséquemment, même si les deux fromages commerciaux proviennent de deux compagnies différentes, nous pouvons conclure que leur approvisionnement en lait est probablement similaire ainsi que leur localisation. Ensuite, après avoir comparé nos résultats avec ceux obtenus pour les fromages européens (figure 35), nous observons que ces fromages ont un ratio 87Sr/86Sr beaucoup plus faible que ceux obtenus au Québec et que le δ¹⁸O est plus élevé. Ainsi, le ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est un excellent indicateur de provenance autant au niveau régional qu'international et jumelé avec les compositions en isotope stable d'un élément tel que l'oxygène, il s'avère à être un outil encore plus performant.

Figure 4.27: Fromages commerciaux comparés à nos échantillons pour le 87 Sr 86 Sr 18 O



Les incertitudes dans ce graphique sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur. PQ et BD ont une incertitude plus petite que le point car ils ne sont pas des moyennes mais les résultats d'une seule analyse.

Figure 4.28: Fromages commerciaux et d'autres pays comparés à nos échantillons pour le ratio ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs δ^{18} O



Les incertitudes dans ce graphique pour les fromages étudiés sont associées à l'écart-type sur la moyenne pour chaque valeur et sont représentées par les zones en couleur. Pour les fromages commerciaux, les incertitudes sur les valeurs sont comprises dans le cercle pointillé et représentent l'erreur sur la mesure en laboratoire qui est différente pour chaque valeur pour le strontium et de ±0.05‰ à 1 o pour l'oxygène. Pour les fromages internationaux, il faut se référer aux études de Pillonel et al., (2003) et de Fortunato et al., (2004).

CONCLUSION

Cette étude a démontré dans un premier temps que les isotopes d'oxygène et d'hydrogène dans le fromage sont influencés principalement par la température moyenne annuelle et l'effet de continentalité. À partir des analyses des isotopes stables sur ces éléments, nous avons aussi démontré que les fromages de chèvre et de vache ne peuvent pas être comparés lors d'une même analyse pour le traçage de source. Les compositions isotopiques dans les fromages de chèvre ont tendance à rester constantes alors que les fromages de vache semblent subir un appauvrissement en isotopes lourds lors du passage du lait au fromage. De plus, ce taux d'appauvrissement semble lié au type de fromage produit et pourrait s'avérer un outil discriminant lorsque nous comparons plusieurs types de fromages.

Cette étude a démontré dans un deuxième temps que le fromage est directement représentatif de l'alimentation donnée aux animaux à savoir si l'alimentation est riche en plante C₃ comme le foin ou C₄ comme le maïs. Dans ce sens, nous avons observé une augmentation des valeurs δ¹³C dans les fromages d'hiver relié à l'ajout des suppléments protéiniques et l'augmentation de la quantité de moulée dans l'alimentation générale des animaux, ce qui indique que l'alimentation est directement reflété dans la composition isotopique du carbone dans le fromage.

Dans un troisième temps, cette étude a démontré que les compositions isotopiques de l'azote sont représentatives des différentes techniques de fertilisation. Ainsi, nous pouvons faire la distinction, en analysant le fromage, entre les fromageries qui utilisent des engrais chimiques azotés et du fumier.

Finalement, cette étude a confirmé que le ratio isotopique du strontium représente un lien direct entre la zone de pâturage et le fromage. Les compositions isotopiques du sol sont directement reliées aux compositions isotopiques retrouvées dans le fromage, sans fractionnement ni effet de saisonnalité. À notre connaissance, cette étude est la première à faire le lien entre les compositions isotopiques que nous retrouvons dans la zone de pâturage

et le fromage rendant l'utilisation du ratio isotopique du strontium un l'outil puissant pour le retraçage géographique.

Concernant le retraçage géographique, l'oxygène et l'hydrogène nous permettent de différencier les différents milieux climatiques, mais dû aux variabilités saisonnières il nous est impossible de distinguer les fromageries sur une plus petite échelle. Par contre, lorsque nous utilisons le ratio isotopique du strontium combiné avec les compositions isotopiques de l'oxygène, nous sommes en mesure de distinguer les fromageries appartenant au même milieu climatique jusqu'à l'échelle locale. D'autre part, le carbone et l'azote, nous permet de différencier si une fromagerie utilise des techniques de fertilisation différentes des autres ou si une fromagerie donne une alimentation particulière à ces animaux.

En ce qui attrait aux fromages commerciaux et de provenant étrangère, nous avons conclu que l'oxygène et l'hydrogène sont de bons indicateurs internationaux car les différences climatiques entre les pays et continents nous permettent de faire des distinctions dans leur composition isotopique. Par contre, le carbone et l'azote ne nous permettent pas de distinguer les fromages québécois de ceux d'autres pays car l'alimentation et les techniques de fertilisations sont souvent trop similaires. Cependant, le carbone peut être utilisé pour faire la comparaison avec les fromages commerciaux car leur source d'alimentation est plus riche en plante C₄ et leurs fromages sont donc plus enrichis en ¹³C que les fromages du terroir. Finalement, l'utilisation du ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr est un excellent discriminant autant pour les fromages internationaux que commerciaux car il est directement lié à la zone de pâturage des animaux et jumelé avec les compositions isotopiques de l'oxygène, il s'avère à être un discriminant encore plus puissant et spécifique de la localité.

Pour conclure, cette étude a démontré qu'il est possible de retracer les fromages du terroir québécois à l'aide d'isotopes stables et radiogéniques. Nous avons aussi augmenté notre compréhension des différents paramètres influençant les compositions isotopiques que nous retrouvons dans le fromage ainsi que leur source. Nous avons finalement fait la distinction entre les fromages commerciaux et internationaux fournissant ainsi aux producteurs locaux du Québec des outils leur permettant de certifier la provenance de leurs fromages et de renforcer l'appellation du terroir québécois.

ANNEXE A FABRICATION DU FROMAGE

On compte quatre étapes distinctes dans le processus de fabrication du fromage : le caillage ou la coagulation, l'égouttage et l'ajout de saveurs, le pressage et finalement, l'affinage.

- 1- Caillage: il s'agit de la séparation entre les liquides (le petit-lait) et les solides (le caillé) du lait par l'addition d'un agent de fermentation. Tous les fromages passent par cette étape. Il existe deux méthodes principales de caillage, et c'est le type de fromage qu'on désire fabriquer qui détermine la méthode utilisée.
 - Pour obtenir un <u>caillé lactique</u>, il suffit d'ajouter des ferments lactiques au lait, ce qui provoque la formation de petits grains de caillé. Les fromages frais, les cottages et ricotta, et les fromages à pâte molle, Brie et Camembert, sont notamment fabriqués à partir de caillé lactique.
 - Pour obtenir un <u>caillé présure</u>, une enzyme est ajoutée qui provoque plutôt la formation de grandes masses de caillé. Ce sont notamment les fromages à pâte ferme et à pâte dure qui sont fabriqués à partir de caillé présure.
- 2- L'égouttage : sert à retirer le volume de petit-lait requis pour obtenir le bon niveau d'humidité du fromage.
 - L'égouttage du <u>caillé lactique</u> consiste à laisser le petit-lait s'égoutter à travers les grains de caillé dans une autre cuve durant plusieurs heures.
 - Pour l'égouttage du <u>caillé présure</u>, on utilise plutôt une ou plusieurs techniques actives comme l'étirement, le pétrissage, le découpage, le brassage et/ou le chauffage entre 550-600 °C.
- 3- Le pressage : permet d'éliminer encore plus de petit-lait. En général, les fromages plus fermes sont soumis à une plus forte pression et ont un taux d'humidité moins

élevé. Dans le cas du <u>caillé lactique</u>, le poids des grains de caillé du dessus fait pression sur les grains du dessous pour éliminer l'humidité.

Le <u>caillé présure</u> est plutôt soumis à divers degrés de pression active appliqués à la masse de caillé. Il est parfois également chauffé.

Pour donner la forme définitive au fromage, le caillé est versé dans des moules de différentes formes et grandeurs, percés de trous, ce qui permettra de terminer l'égouttage. Le caillé est parfois pressé, selon le type de pâte désiré. Les fromages sont salés par saupoudrage ou en bain de saumure. Le sel agit comme antiseptique, aide à la formation de la croûte et contribue à la saveur.

Pour la finition, le fromage peut être ciré, ensemencé de pénicillium ou de bactéries. Il peut également être lavé avec de l'eau, de l'alcool ou de la saumure. Le fromage pourra être recouvert de cendres de bois, de fines herbes, d'huile ou encore fumé ou peint.

4- L'affinage : C'est le procédé d'affinage qui confère aux fromages leurs caractéristiques distinctives de saveur, de texture et d'arôme. Ce procédé délicat nécessite un contrôle très précis du niveau d'humidité, de la température et du niveau d'oxygène de façon à amener le fromage à maturité. On dénote deux méthodes d'affinage principales :

Affinage dans la masse

L'affinage s'amorce et se poursuit dans toute la masse du fromage. Le fromage sera ensuite emballé sous vide ou enduit de cire pour empêcher l'oxygène d'agir sur la surface. Les fromages de type Suisse, avec des « yeux », et de type Cheddar, sont des exemples de fromages affinés dans la masse.

Affinage en surface

L'affinage débute en surface et progresse vers l'intérieur. Des micro-organismes sont appliqués à la surface du fromage et favorisent le développement d'une croûte. Les fromages à croûte fleurie et croûte lavée sont affinés en surface.

BIBLIOGRAPHIE

- Anonyme, Centre Canadien d'information laitière, Aperçu de l'industrie laitière. http://www.infolait.gc.ca/index f.php?s1=cdi-ilc, 2012
- Anonyme, Ministère de l'agriculture, pèche et alimentation.

 http://www.mapaq.gouv.qc.ca/fr/Publications/portraitindustrielaitiere.pdf, 2009
- Anonyme, Union des producteurs agricoles du Québec.

 http://www.upa.qc.ca/fr/Agriculture_et_economie/Portrait_du_secteur.html, 2012
- Anonyme, Ministère des ressources naturelles et de la faune, Québec, Carte géologique du Québec.

 http://www.mm.gouvéqcéca/mines/publications/publications-cartes.jsp#geologie, 2012
- Birck, J-L., 1986. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: Application to Rb-Sr chronology. *Chemical Geology*, Vol. **56**, Issues 1-2, p. 73-83.
- Bosset, J. O., Collomb, M., Eberhard, P., Grand, M. et Lavanchy, P., 1992. Application des méthodes d'analyse statistique et univariée et multivariée à l'étude parallèle de critères chimiques, biochimiques, rhéologiques, microbiologiques et sensoriels du fromage d'Emmental au moment de la taxation. Partie I: Analyse de quelques profils de distribution. Chimia, 46, 406-415.
- Bosset, J. O., Scehovic, J., Jeangro, B. et Troxler, J., 1998. Effets de la composition botanique des herbages pâturés sur quelques composants des fromages de type L'Etivaz ou Gruyère. (Effects of the botanical composition of grazing aereas on some composents of L'Etivaz or Gruyère type cheeses). Rev Suisse. Agric, 30. 167-171.
- Bowen, G. J., 2011. The online Isotopes in Precipitation Calculator, Version X.X. http://www.waterisotopes.org, 2012

- Bowen, G. J. et Revenaugh, J., 2003. Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation. *Water Resources Research*, **39** (10), 1299, doi: 10.129/2003WR002086.
- Burke, W. H., Denison, R. E., Hethrington, E. A., Koepnick, R. B., Nelson, H. F. et Otto, J. B., 1982. Variation of seawater ⁸7Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10, 516-519.
- Bütikofer, U., Baumann, E., Sieber, R. et Bosset, J. O., 1998. Ripening of Emmental cheese wrapped in foil with and without addition of Lactobacillus casei subsp. Casei IV. HPLC separation of water-soluble peptides, Lebensm. *Wiss.Tech*, 31, 297-301.
- Chesson, L. A., Valenzuela, L. O., O'Grady, S. P., Cerling, T. E. et Ehleringer, J. R., 2010.
 Hydrogen and oxygen stable isotope ratios of milk in the United States. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 2358-2363.
- Collomb, M., Bütikofer, U., Spahni, M., Jeangro, B. et Bosset, J. O., 1999. Composition en acide gras et glycérides de la matière grasse du lait de vache en zone de montagne et de plaine. (Fatly acid and glyceride composition of cow's milk fat in high and lowland regions). Sci. Aliments, 19, 97-110.
- Council Regulation (EC)., 2006. No. 509/2006 of March 2006 on agricultural products and foodstuff as traditional specialities guanranted. Official Journal of the Eropean Union, CE L93, 31/3/06.
- Delwiche, C. C. et Steyn, P. L., 1970. Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. *Environmental Science and Technology*, **4**, 929-935.
- De Niro, M. J. et Epstein, S., 1980. Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochimia et Cosmochimica Acta*, **45**, 341-351.
- Farell, R. E., Sandercock. P. J., Pennock, P. J. et Van Kessel, C., 1996. Landscape-scale variation in leached nitrate: relationship to denitrification and natural nitrogen-15 abundance. Soil Sciences Society of American Journal, 60, 1410-1415.

- Food Standards Agency Draft Consultation Paper. Food labeling: country of origin. http://www.food.gouv.uk/multimedia/pdfs/origin-labelling.pdf, 2011
- Fortunato, G., Mumic, K., Wunderli, S., Pillonel, L., Bosset, J. O. Et Gremaud, G., 2004.
 Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication. J.Anal.At.Spectrom, 19, 227-234.
- Gerardin, U. et Mokenney, D., 2001. Une classification climatique du Québec à partir de modèle de distribution spatial de données climatiques mensuelles : vers une définition des bioclimats du Québec. Direction du patrimoine écologique et du développement durable, ministère de l'environnement du Québec.
 - http://www.mddep.gouv.qc.ca/changements/classification/figure2.jpg, 2012
- Hener, U., Brand, W. A., Hilkert, A., Juchelka, D., Mosandl, A., et Podebrand, F., 1998. Simultaneous on-line analysis of ¹⁸O/¹⁶O and 13C/12C ratios of organic compounds using GC-pyrolysis-IRMS. *European food Research and Technology*, **206**, 230-232.
- Hess, J., Bender, M. L., Schilling, J-C., 1986. Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. *Science*, **281**, 978-984.
- Jaros, D., Tschager, E., Ginzinger, W. et Rohm, H., 1996. Ausgewählte qualitäts parameter von österreichisxhem Blockemmentaler. Mikhwirt. Ber. Wolfpassing Rotholz, 126, 15-18.
- Kielwein, G., 1975. Deutsche Molkerei Z., 46, 1514-1522.
- Kornexl, B. E., Werner, T., Rossmann, A. et Schmidt, H. L., 1997. Mesurement of stable isotope abundances in milk and milk ingredients, a possible tool for origin assignment and quality control. *European Food and Research Technology*, 205, 19-24.
- Manca, G., Camin, F., Coloru, G. C., Del Caro, A., Depentor, D., Franco, M. A. et Versini, G., 2001. Characterization of the geographical origin of Pecorino Sardo cheese by casein stable isotope (¹³C/¹²C and ¹⁵N/¹⁴N) ratios and free amino acid ratios. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **49**, 1404-1409.

- Mariotti, A., Germon, J. C., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardiux, A. et Tardiux, P., 1981. Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification an nitrification processes. *Plant Soil*, 62, 413-430.
- Moser, H. et Rauert, W., 1980. Isotopen methoden in der hydrologie. Berlin: Bornträger.
- Picque, D., Cattenoz, T. et Corrieu, G., 2002. Discrimination of Emmental cheese by infrared spectroscopy. *Milchwissenschaft*, **57**, 202-204.
- Pillonel, L., Bodertscher, R., Froidevaux, P., Haberhauer, G., Horn, P., Jakob, A. et al., 2003. Characterization of the geographical origin of Pecorino Sardo cheese by casein stable isotope (¹³C/¹²C and ¹⁵N/¹⁴N) ratios and free amino acid ratios. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1404-1409.
- Rohm, H., 1992. Regional classification of Swiss cheese based on its chemical composition. Z.Lebensm. Unters. Forsch, 194, 527-530.
- Rossmann, A., 2001. Determination of stable isotope ratios in food analysis. *Food Reviews International*, 17, 347-381.
- Rossmann, A., Haberhauer, G., Höhl, S., Horn, H., Pichlmayer, F. et Voerkelius, S., 2000. The potential of multielement stable isotope analysis for regional origin assignement of butter. *European Food and Research Technology*, **211**, 31-40.
- Rossmann, A., Kornexl, B. E., Versini, G., Pichlmayer, F. et Lamprecht, G., 1998. Origin assignement of milk from alpine regions by multielement stable isotope ratio analysis (SIRA). *Journal of Food Science and Nutrition*, 1, 9-21.
- Sharp, Z., 2007 Principles of stable isotope geochemistry, Pearson Prentice Hall, 344 Pages.
- Smith, B. B. et Epstein, S., 1971. Two categories of 13C/12C ratios for higher plants. *Plant Physiology*, 47, 380-384.