

ThermoFisher
S C I E N T I F I C

Analyses isotopiques pour la détermination d'authenticité et d'origine des produits alimentaires

Hélène Delavault
helene.delavault@thermofisher.com

Janvier 2020, FoodRisk, Nîmes, France

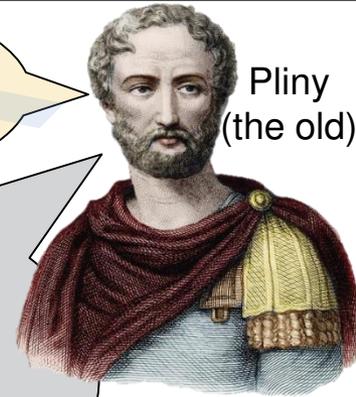
The world leader in serving science

Adultération : quelques mots d'Histoire... Naturelle!

Science (Mar. 19, 1909).
AAAS

It is natural propensity of man to falsify and corrupt everything

By such poisonous sophistications is this beverage compelled to suit our tastes, and then we are surprised that it is injurious in its effect!



Pliny (the old)

Adulteration and the Condition of Analytical Chemistry Among the Ancients
Author(s): C. A. Browne
Source: *Science*, New Series, Vol. 29, No. 742 (Mar. 19, 1909), pp. 455-458
Published by: American Association for the Advancement of Science
Stable URL: <https://www.jstor.org/stable/1636412>
Accessed: 21-05-2019 12:00 UTC

Adultération par addition de:

- Gypse
- Pêche
- Citron
- Ambre
- Cendres
- Sel
- Sulfures
- Pigments artificiels
- ...



Le Monde  ACTUALITÉS ▾ ÉCONOMIE ▾ VIDÉOS ▾ OPINIONS ▾ CULTURE ▾ M LE MAG ▾

BIODIVERSITÉ

2016, la pire année pour la production de miel en France

La récolte a atteint 9 000 tonnes de miel, soit un recul de 33,5 % par rapport au volume produit en 2015. Les apiculteurs se mobilisent à travers les « Apidays ».

2012_(source; DGCCRF):

- Consommation nationale 40 000 t/an
- Production nationale 16 000 t.
- La France 5^{eme} importateur mondial.



Contexte général: forte demande d'authenticité



(source: NY Time, 2018)

Madagascar produit ~80% vanille mondiale

⇒ 600 \$ le kilo de Vanille en 2017 (50 \$ le kilo en 2013)

⇒ 1Kg d'Argent en 2017= 450-550 \$

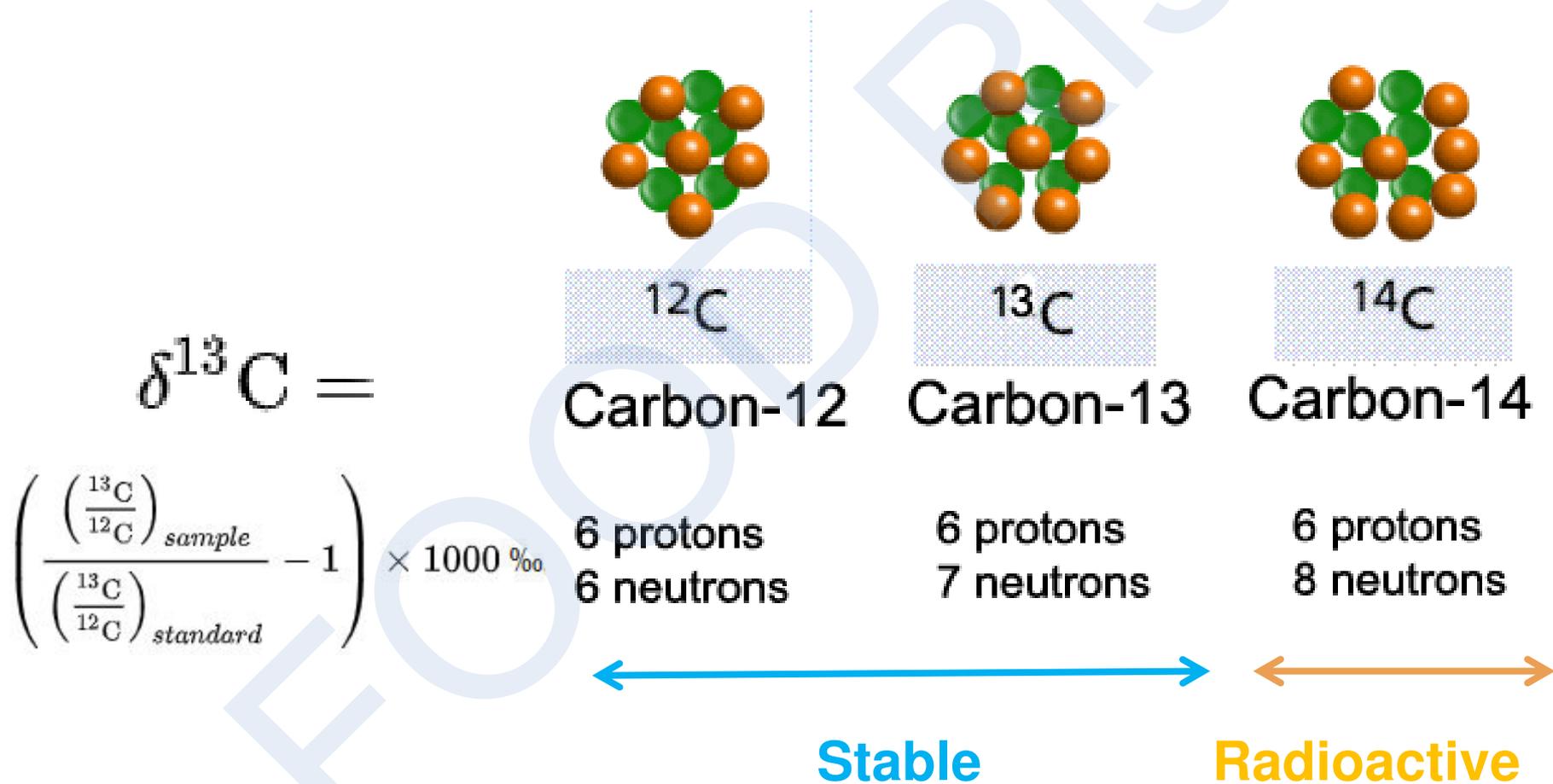
Pourquoi les rapports isotopiques?



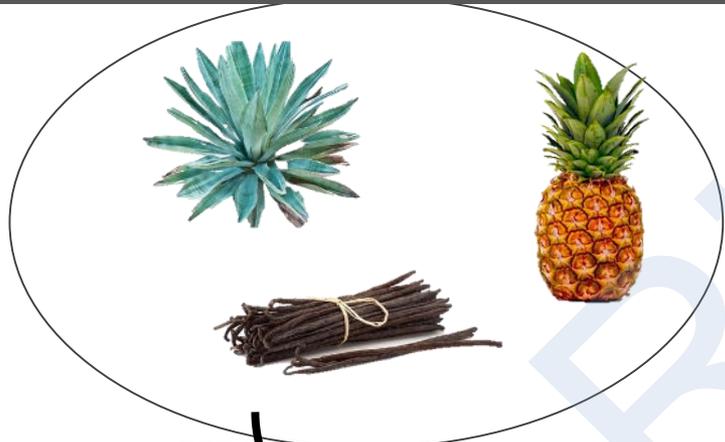
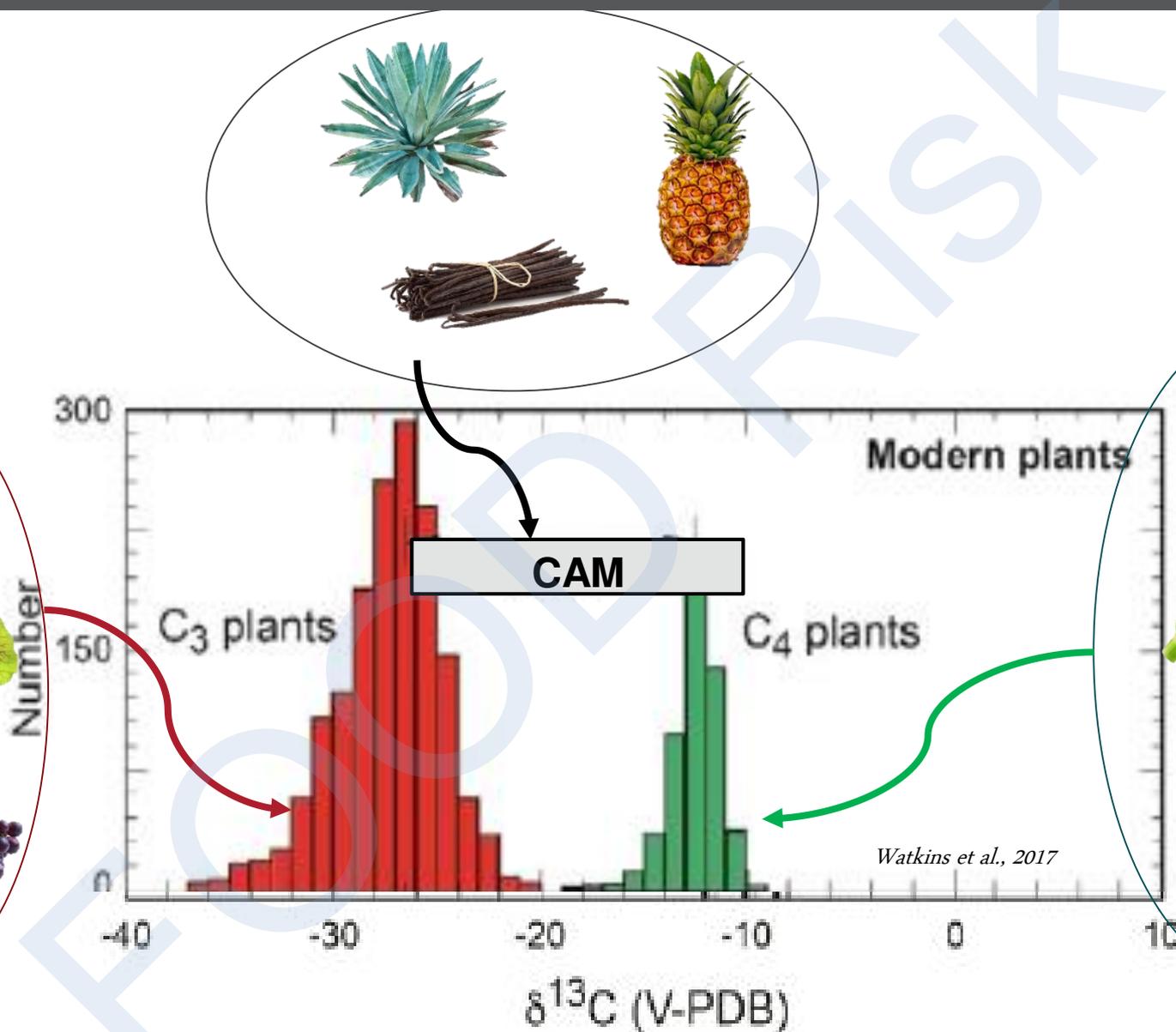
- Différence entre produits synthétiques et naturels
- Origines botaniques et/ou géographiques
- Procédés technologiques utilisés pour la production des produits alimentaires.



Exemple: Isotopes du Carbone



Isotopes Stables du Carbone : indices sur l'origine



Watkins et al., 2017

5 rapports d'isotopes stables = 5 'Fingerprints'

¹³Carbon

Interprets: Botanical origin C3, C4 and CAM photosynthesis

Identifies: Adulteration (e.g. sweetening with cheap sugar)

Foods Affected: Honey, liquor, wine, olive oil, butter and flavors

³⁴Sulfur

Interprets: Local soil conditions, proximity to shoreline

Identifies: Product origin

Foods Affected: Fruits, vegetables, animal meat and honey

¹⁸Oxygen

Interprets: Local-regional rainfall geographical area

Identifies: Dilution of beverages, and place of product origin

Foods Affected: Coffee, wine, liquor, water, sugar, animal meat and flavors

²Hydrogen

Interprets: Local-regional rainfall geographical area

Identifies: Dilution of beverages, product origin

Foods Affected: Coffee, wine, liquor, water, sugar, animal meat and flavors

¹⁵Nitrogen

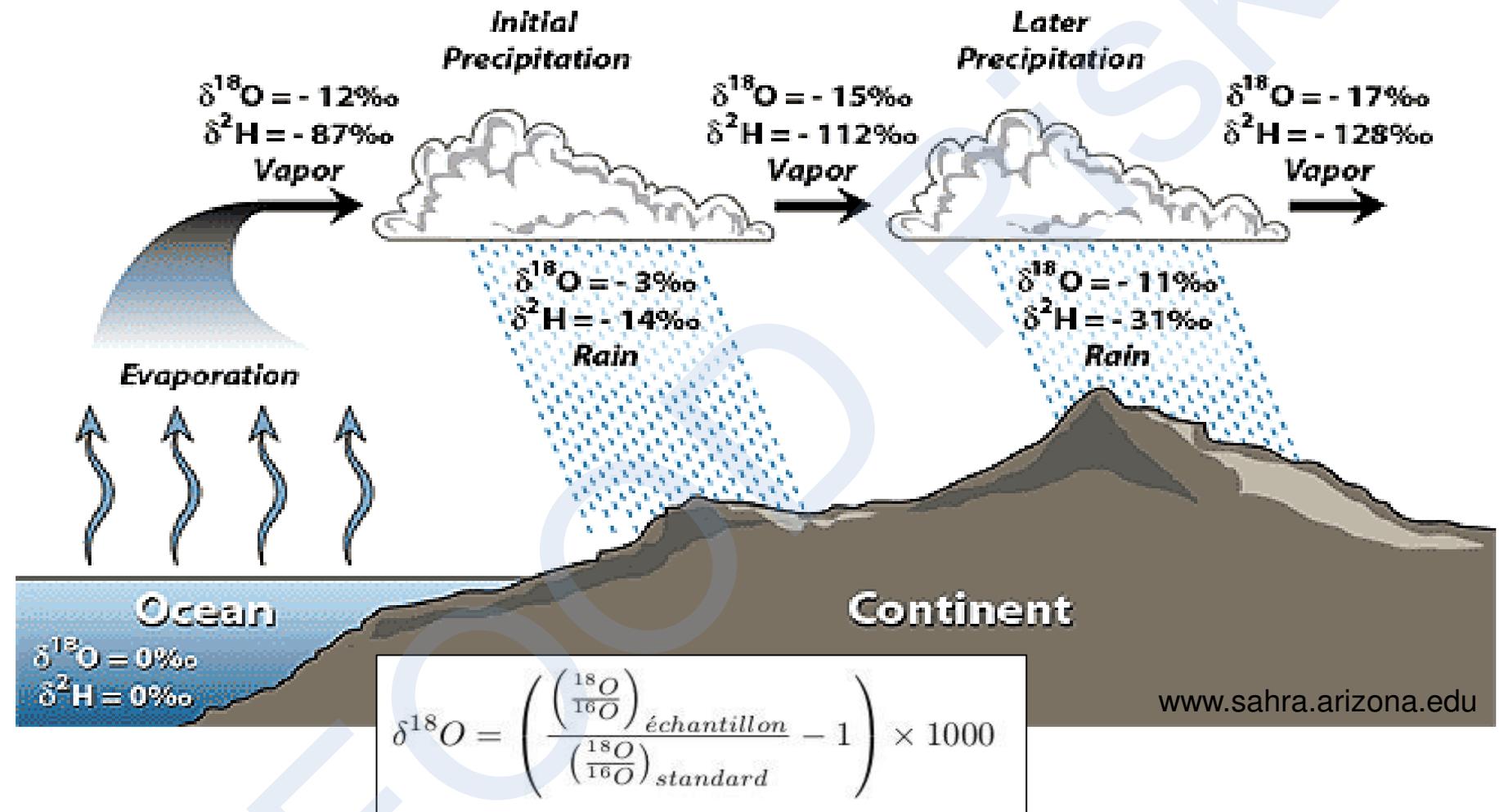
Interprets: Soil processes, plant fertilizer processes

Identifies: Mislabeling (organic vs. non-organic)

Foods Affected: Fruits, vegetables and animal meat

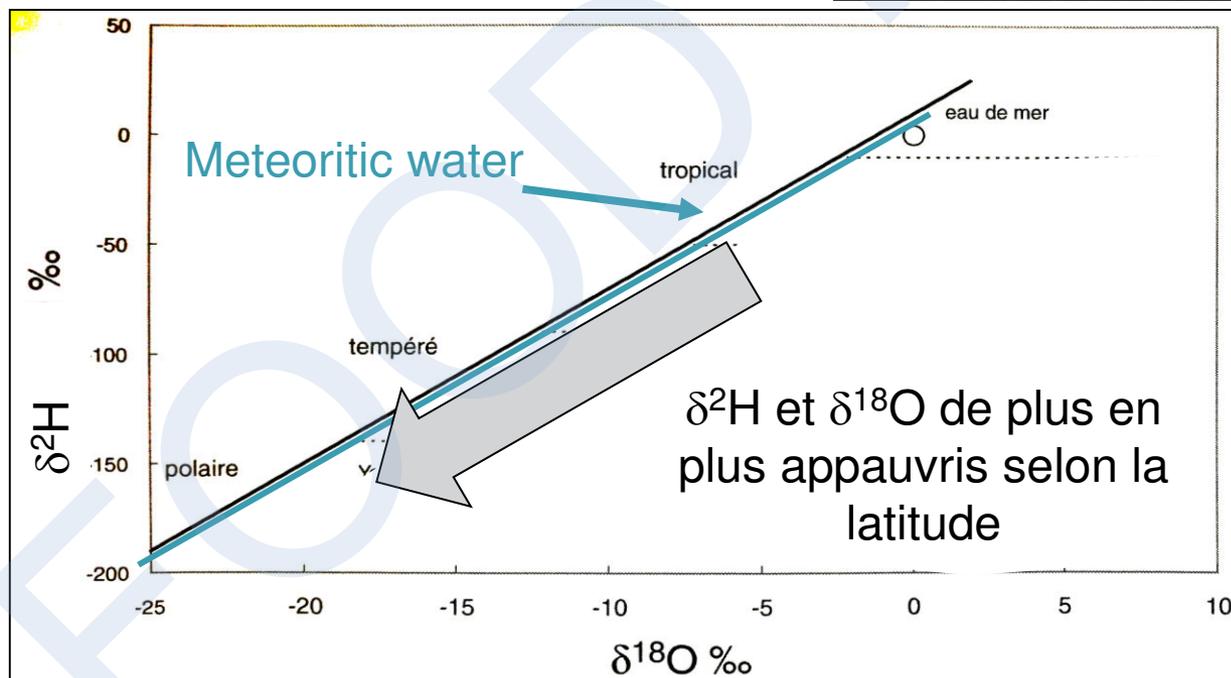
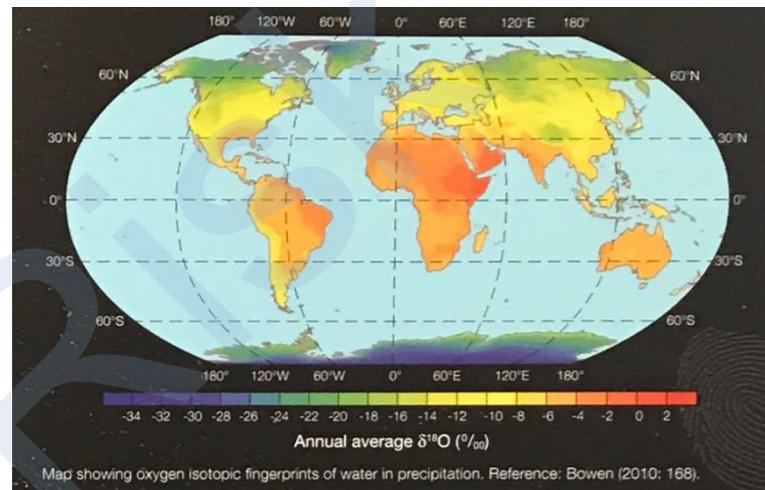
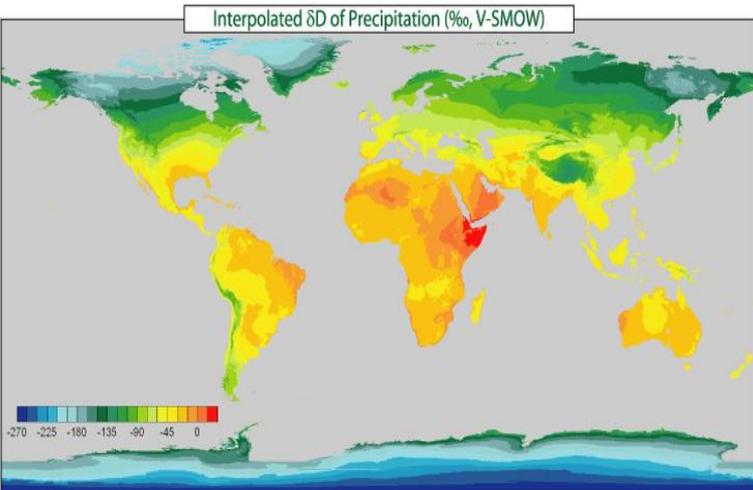


Variation des isotopes de l'Hydrogène/Oxygène dans le cycle de l'eau

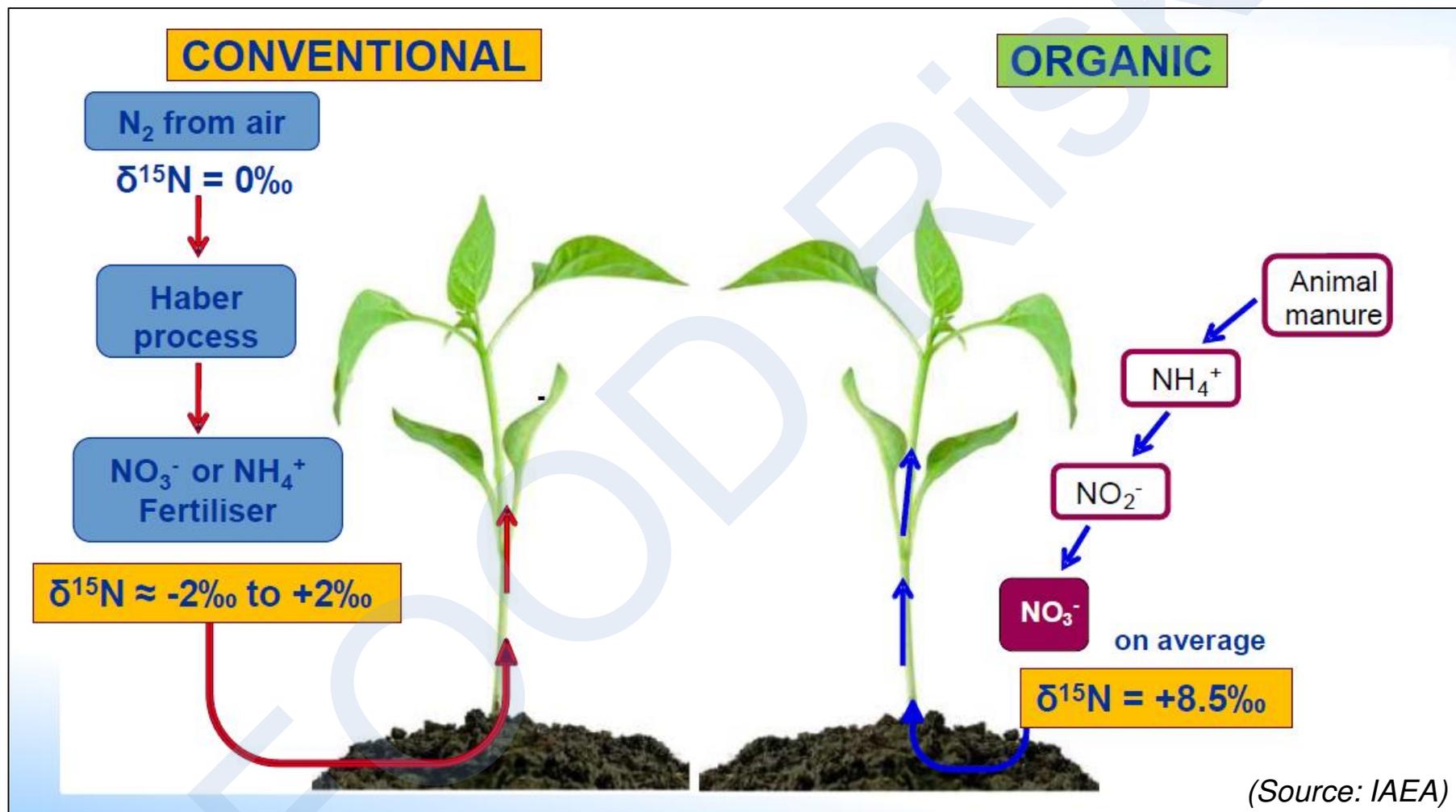


Fractionnement schématique du cycle de l'eau atmosphérique

Isotopes de l'eau (H₂O): indices de localisation



Isotopes de l'azote



- rapports isotopiques stables CNSOH

Elément **Isotope mineur** **Abondance naturelle [%]**

Hydrogène	^2H (D)	0.015 57
Carbone	^{13}C	1,111 40
Azote	^{15}N	0.366 30
Oxygène	^{18}O	0.200 04
Soufre	^{34}S	4.215 00



**Voici où se
trouve l'information**

Systèmes de préparation en ligne

GC - IRMS



- Authenticity control (C, H)
 - Aroma
 - Ethanol
 - Alcohol,
 - Amino acids



Thermo Scientific™ LC IsoLink™ II

- Authenticity control (C)
 - Juices
 - Sugars
 - Peptides



TC-EA (bulk)

- Origin/localisation (H & O)
 - Water ethanol

Thermo Scientific™ DELTA V™ IRMS



GB - IRMS



- Origins/localisation (H & O)
 - Water
 - Wine
 - Juices

Thermo Scientific™ EA IsoLink™ (bulk analyse)



- Authenticity control (C,N,H)
 - Aroma
 - Ethanol
- Origins (H & O)
 - Water, ethanol

EA
Isolink



LC
Isolink



TC-EA



IRMS



Le Monde [ACTUALITÉS](#) [ÉCONOMIE](#) [VIDÉOS](#) [OPINIONS](#) [CULTURE](#) [M LE MAG](#)

BIODIVERSITÉ

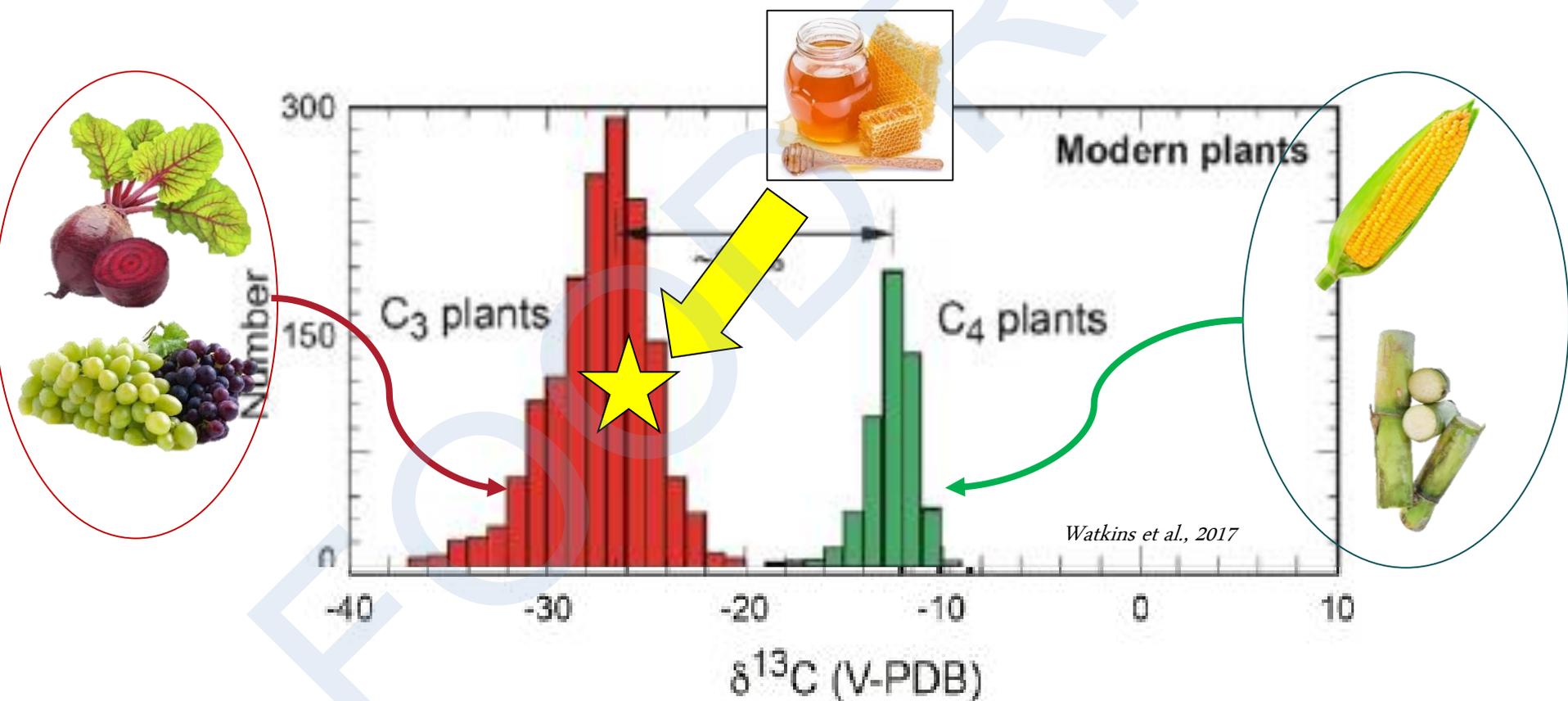
2016, la pire année pour la production de miel en France

La récolte a atteint 9 000 tonnes de miel, soit un recul de 33,5 % par rapport au volume produit en 2015. Les apiculteurs se mobilisent à travers les « Apidays ».

Carbon Stable Isotopes: Clue on the Origin

Dilution du Miel: Quels indices regarder?

Miel généralement dilué avec du sirop de sucre
=> plante C4



- **Critères isotopiques pour un miel authentique :**
- La différence entre chaque valeur individuelle $\delta^{13}\text{C}$ de miel ne doit pas être supérieure à $\pm 2,1 \text{ ‰}$
 - (sa fraction protéique, son fructose, son glucose et ses di et trisaccharides)
- La différence entre le $\delta^{13}\text{C}$ du fructose et du glucose: $\Delta \delta^{13}\text{C} \text{ fru -glu: } \pm 1,0 \text{ ‰}$
- La différence entre le $\delta^{13}\text{C}$ de la protéine du miel et du miel total: $\Delta \delta^{13}\text{C} \text{ C (\%)} \text{ protéine - miel: } \pm 1,0 \text{ ‰}$

La méthode officielle est basée d'après:

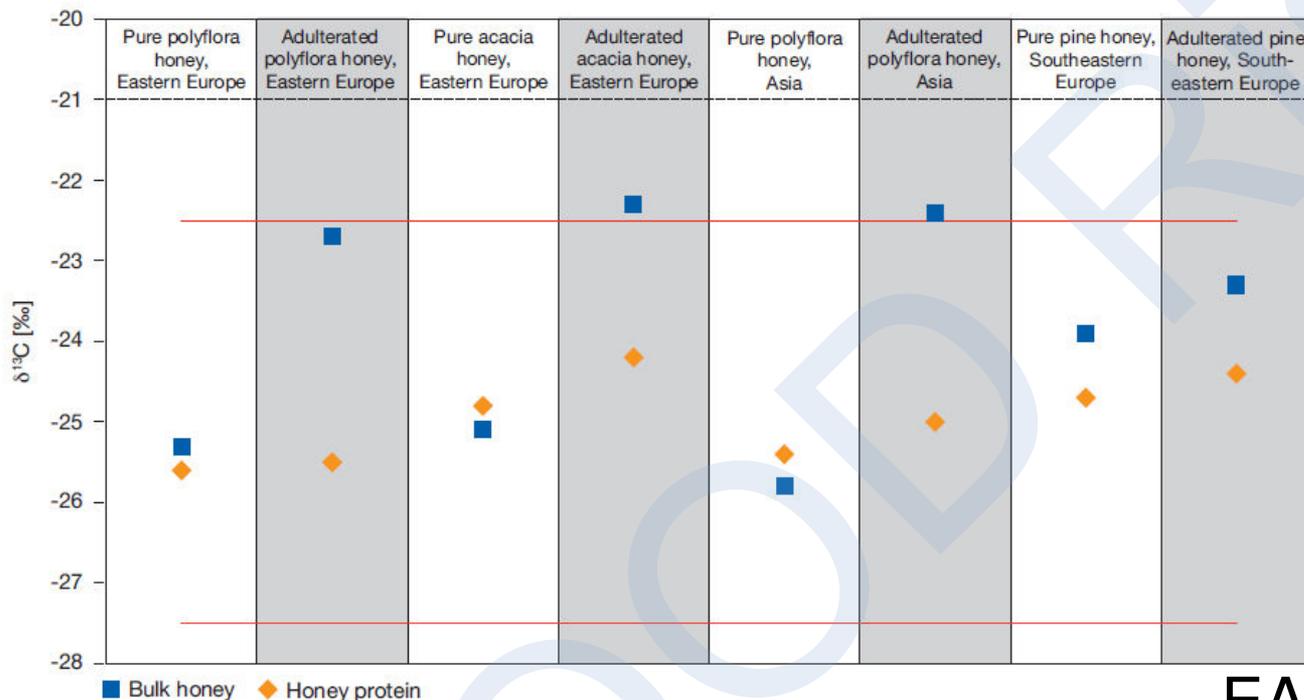
Lutz Elflein and Kurt-Peter Raezke, 2008.

*Improved detection of honey adulteration by measuring differences between $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer - isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography - isotope ratio mass spectrometry ($\delta^{13}\text{C}$ -EA/LC-IRMS),
*Apidologie 39 (2008) 574–587**

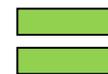
Mon miel a-t-il été mélangé à du sirop de sucre?

Exemple

La différence entre le $\delta^{13}\text{C}$ de la protéine du miel et du miel total: $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (%) protéine - miel: $\pm 1,0\%$.



Adultération du miel par ajout de sucre exogène



La signature isotopique totale est modifiée

Limite de détection (méthode officielle)
7% de sucre provenant des plantes C4

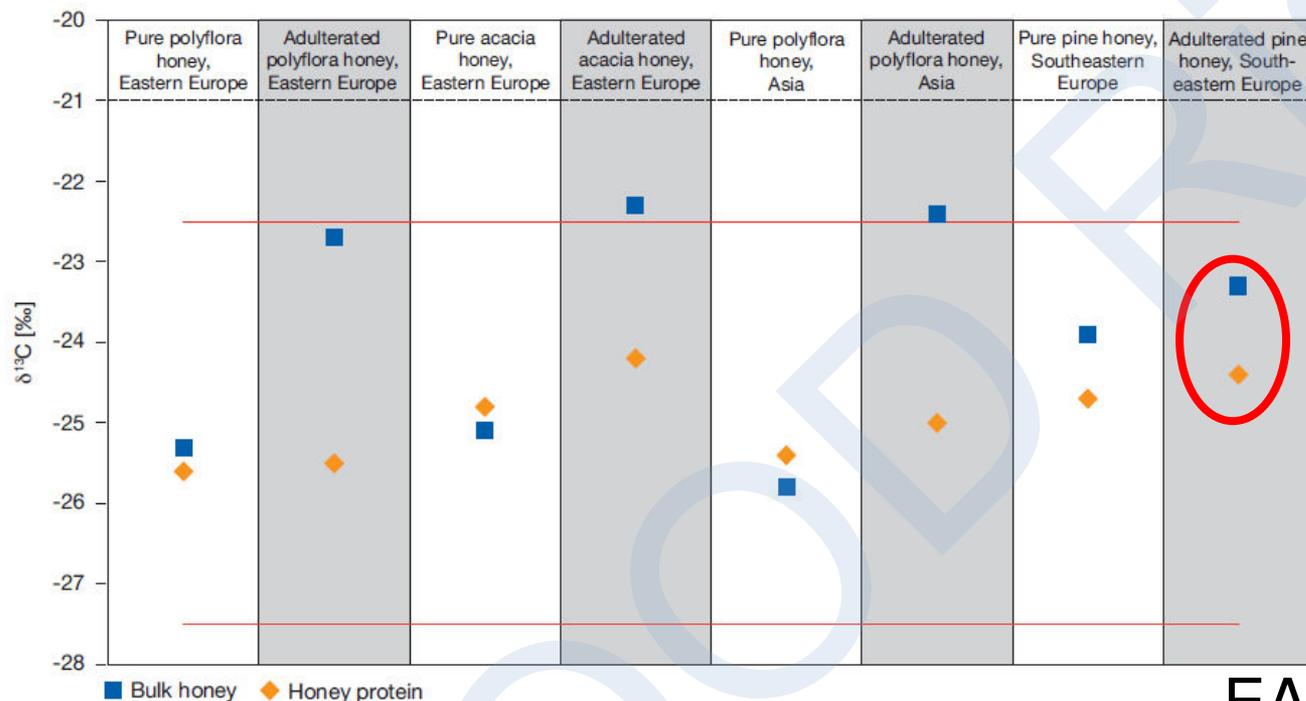
EA Isolink + IRMS



Mon miel a-t-il été mélangé à du sirop de sucre?

Exemple

La différence entre le $\delta^{13}\text{C}$ de la protéine du miel et du miel total: $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (%) protéine - miel: $\pm 1,0\%$.



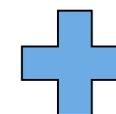
Adultération du miel par ajout de sucre exogène



La signature isotopique totale est modifiée

Limite de détection (méthode officielle)
7% de sucre provenant des plantes C4

EA Isolink + IRMS

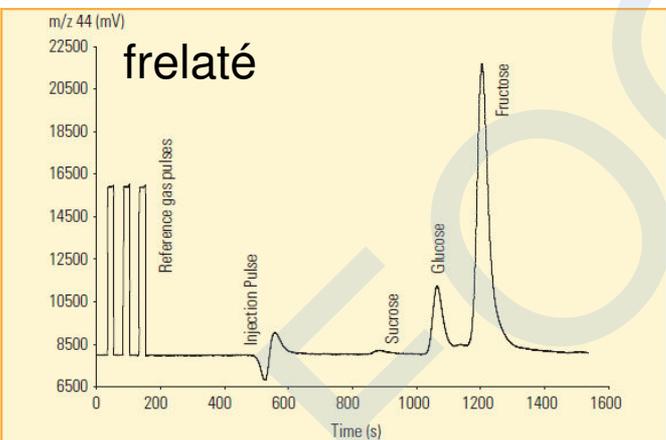
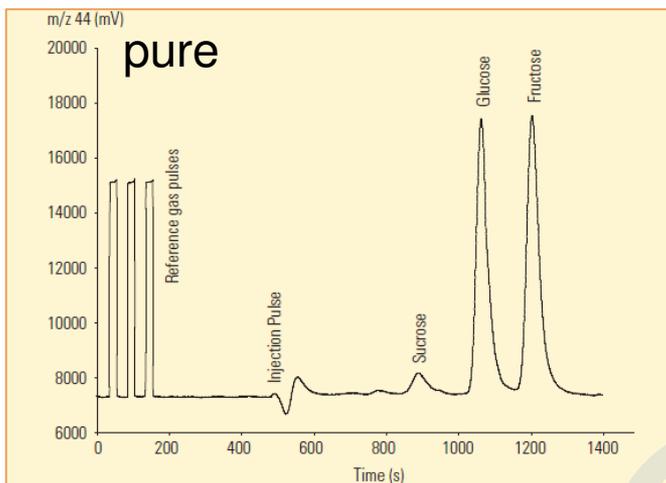


Mon miel a-t-il été mélangé? À quel type de sucre?



La valeur isotopique du carbone des additifs du fructose permet l'identification du miel frelaté

La différence entre le $\delta^{13}\text{C}$ du fructose et glucose: $\Delta\delta^{13}\text{C}$ fru -glu: $\pm 1,0\%$;

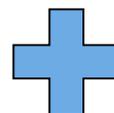


Honey	Glucose $\delta^{13}\text{C}\%$	Fructose $\delta^{13}\text{C}\%$	Area Fru/Glu	
A	-27.9	-27.8	1.13	pure
B	-25.1	-26.4	2.17	adulterated
C	-26.5	-26.5	1.35	pure
D	-26.1	-26.0	4.53	adulterated
E	-11.2	-13.9	0.65	adulterated

- Si pure $\delta^{13}\text{C}_{\text{Glucose}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{Fructose}}$
- Glu / Fru (aire du pic)

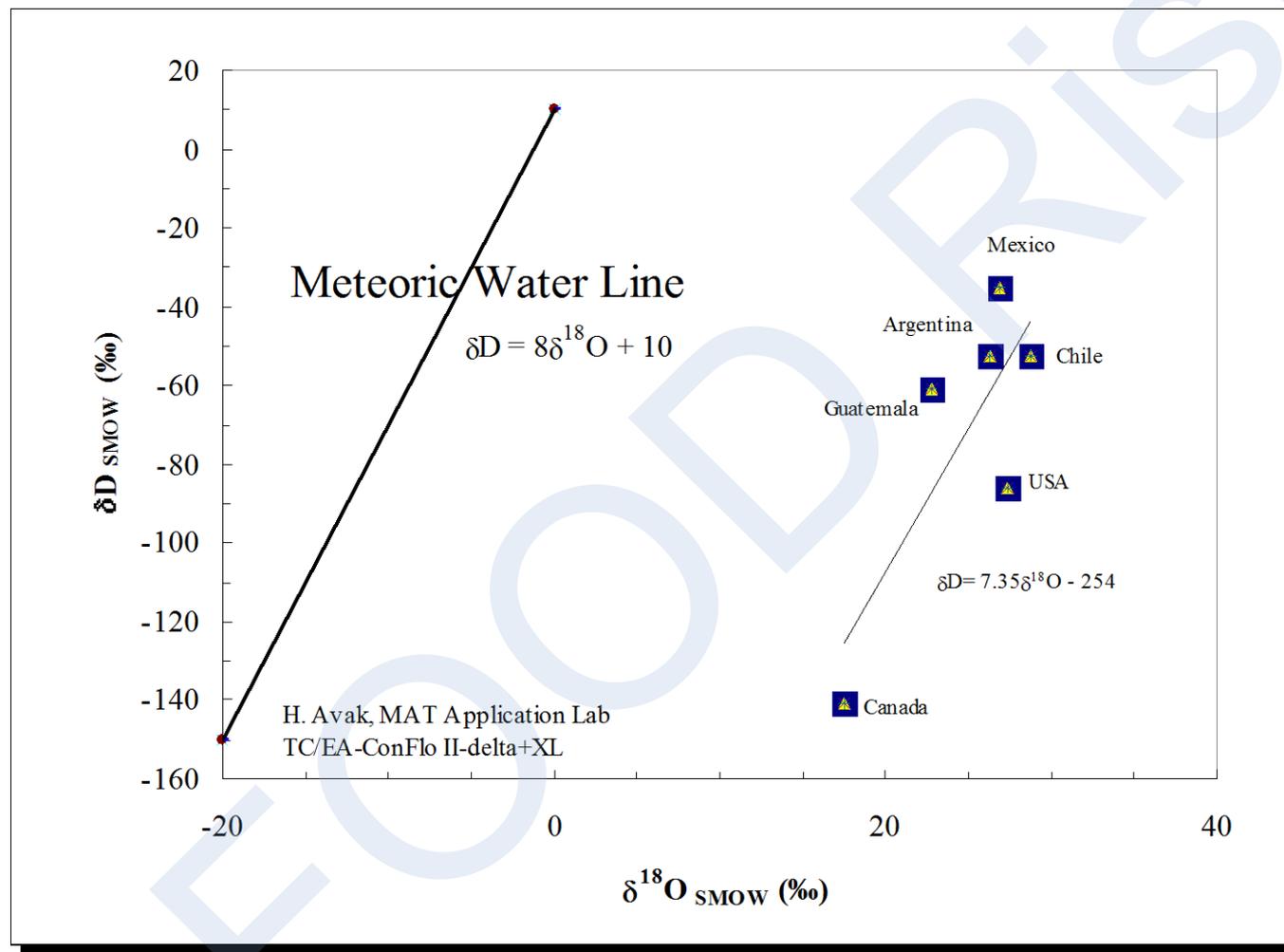
LC Isolink

IRMS

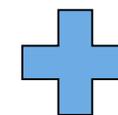


EA-IRMS: isotopes qui définissent l'origine du miel

Les rapports isotopiques $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ => origine géographique



TC-EA



IRMS



ThermoFisher
SCIENTIFIC

• Fraudes majeurs

- Faux étiquetages
- Mouillage
- Chaptalisation
- ...

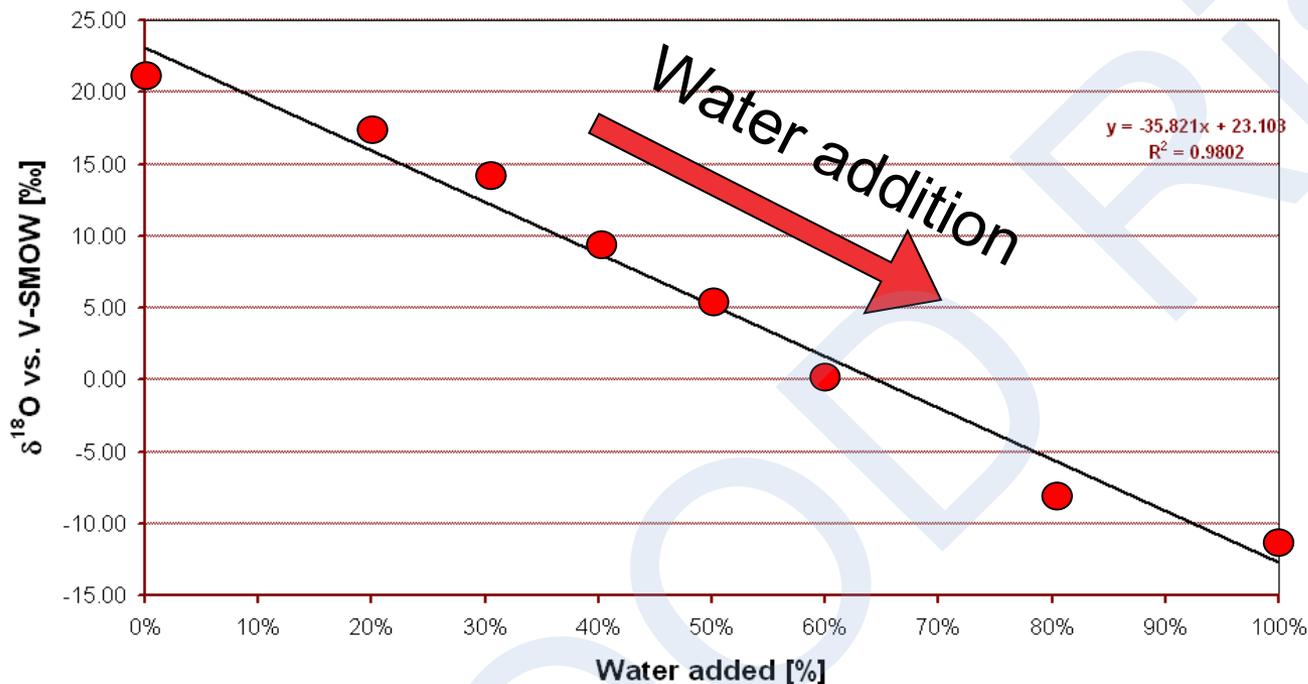
- *Augmenter les quantités visibles*
- *Réduire les coûts de fabrication*
- *Risque pour la santé du client*
- ...



• Définir un terroir

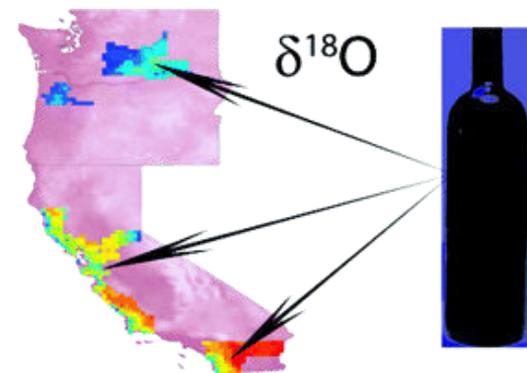
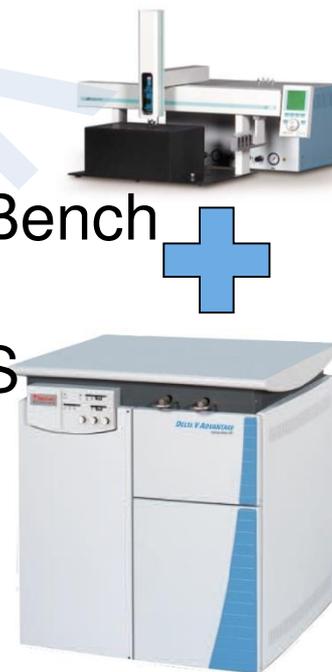
Addition d'eau dans le vin- Exemple "Crnokorski 2006"

Water addition to "Crnokorski 2006 " Sauvignon



Data: Jens Radke, TFS Bremen - Onsite Training at SP Laboratorija, Becej, Serbia

GasBench + IRMS

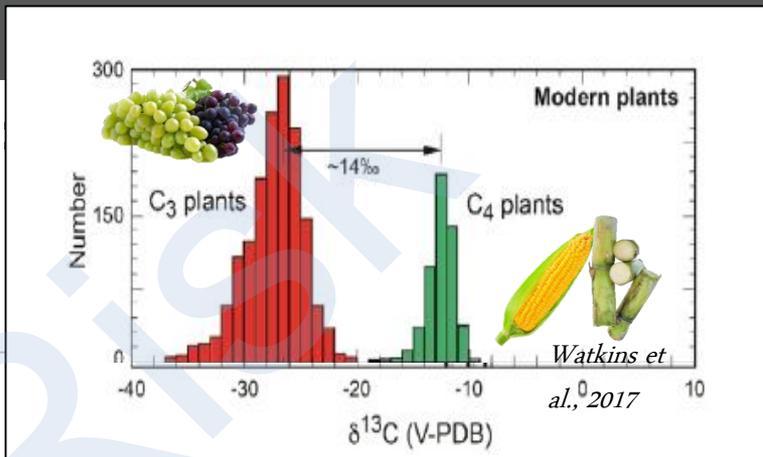
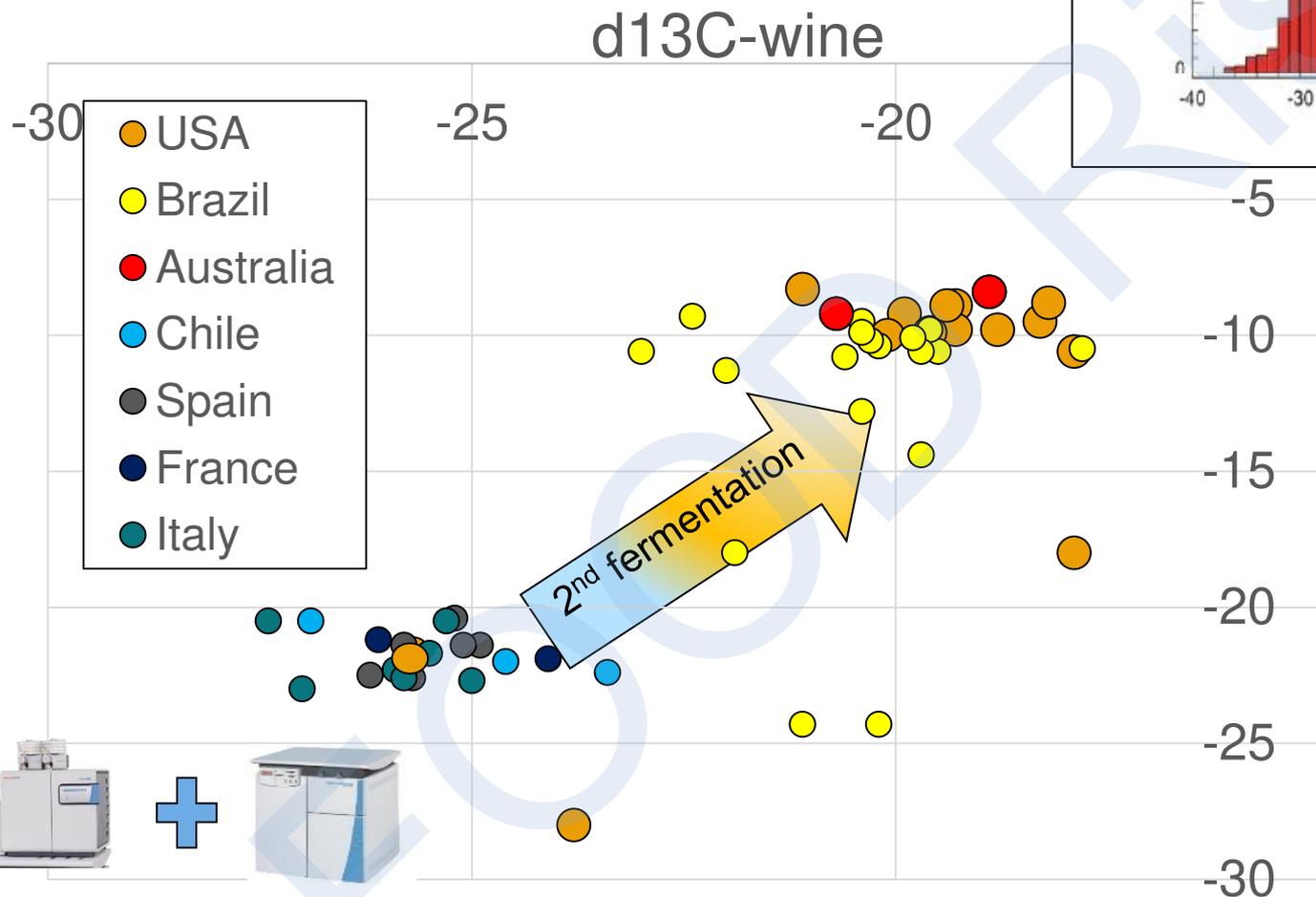


West, Ehleringer, and Cerling, et al. 2007

Détection des ajouts de sucre C4

• $\delta^{13}\text{C}$ des bulles de CO_2 des vins pétillants

=> Détection des ajouts de sucre C4



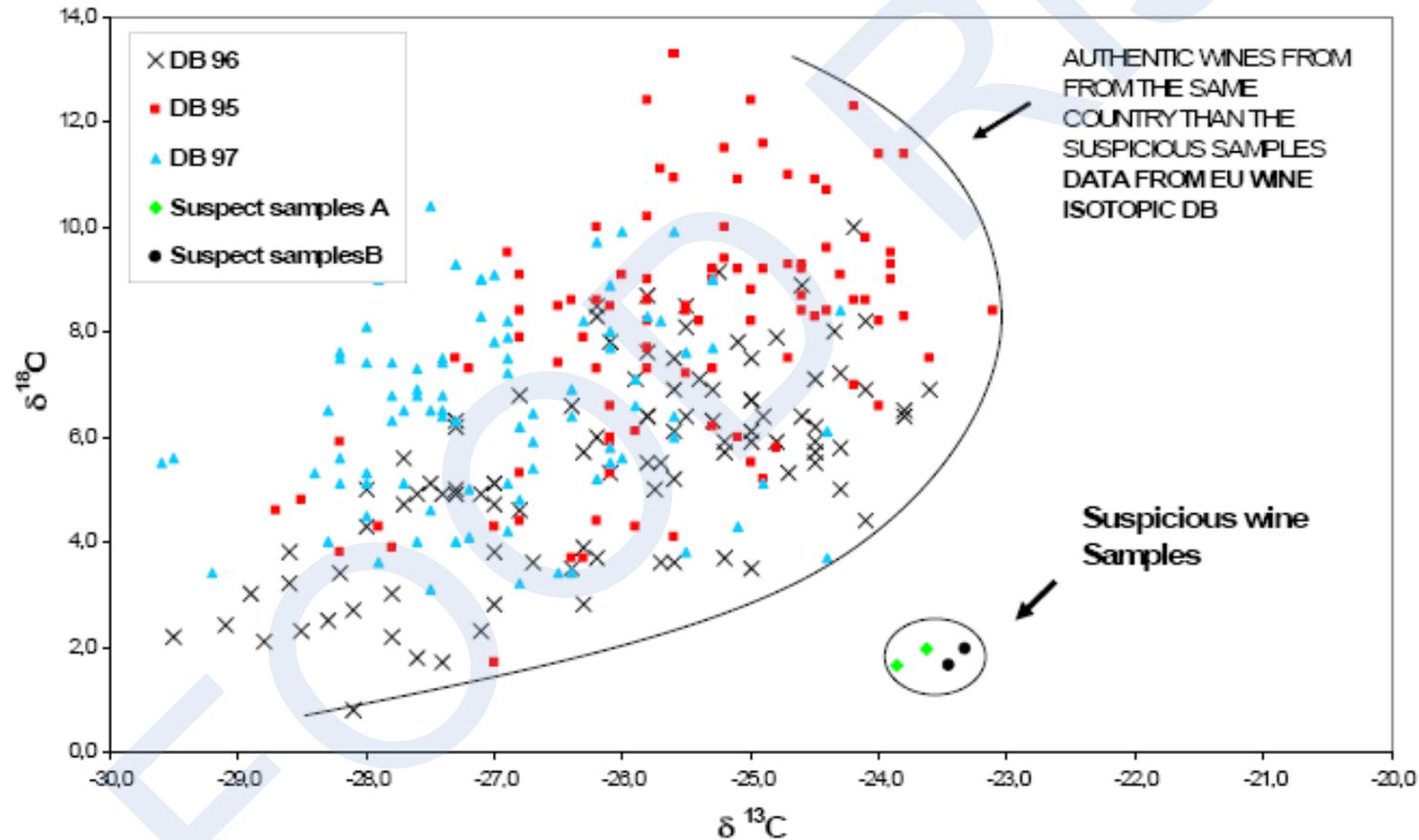
Dual Inlet + IRMS



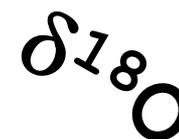
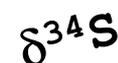
Data from L.A.Martinelli et al., *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 2625-2631

Exemple: utilisation de la base de données européenne sur le vin pour la détection de la falsification du vin

- C.Guillou (Commission of the European Union, Joint Research Centre, Ispra), WORKSHOP 28- October 2005- LJUBLJANA, BEVABS:



Conclusions



- Une information unique
- Différentes techniques de préparation et d'analyses automatiques d'échantillons sont disponibles
- Accès à l'histoire et à l'origine des composés
- Une approche multi-isotopique

