



**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*

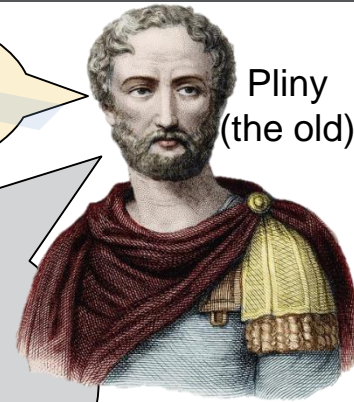
The world leader in serving science

# 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!*

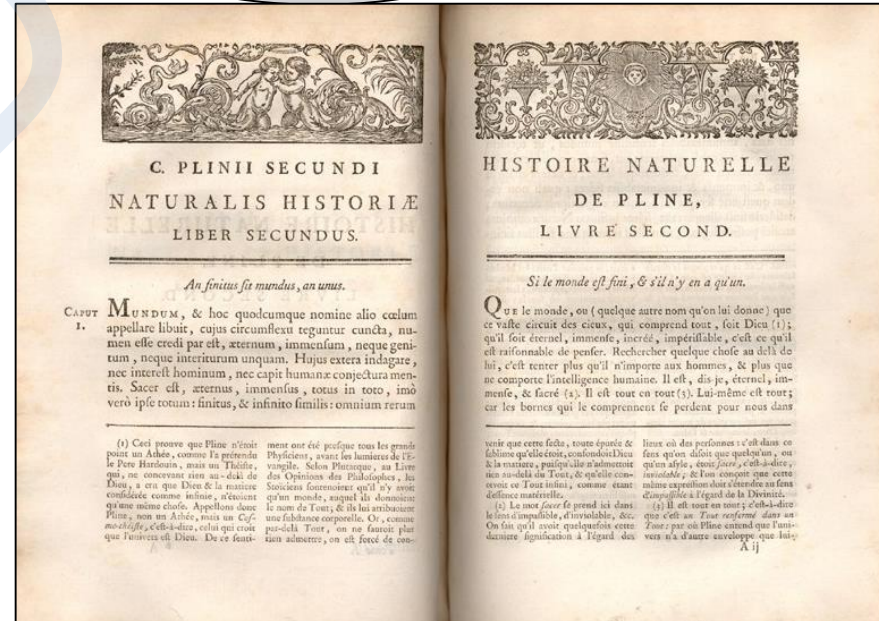
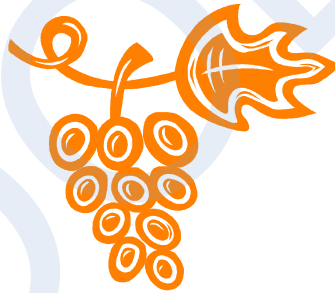


Pliny (the old)

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<sub>(source; DGCCRF)</sub>:

- Consommation nationale 40 000 t/an
- Production nationale 16 000 t.
- La France 5<sup>eme</sup> 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 \$**

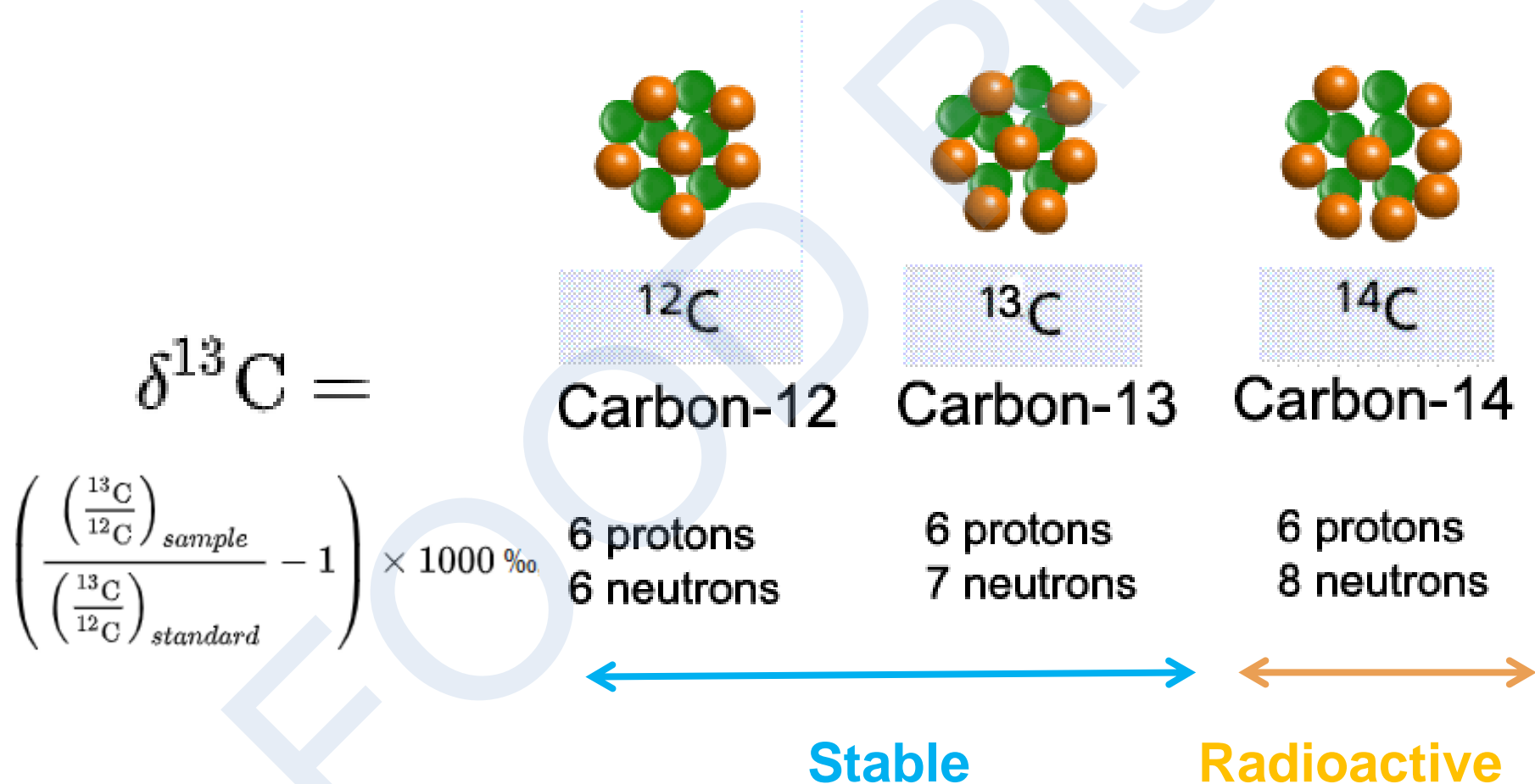
# Pourquoi les rapports isotopiques?



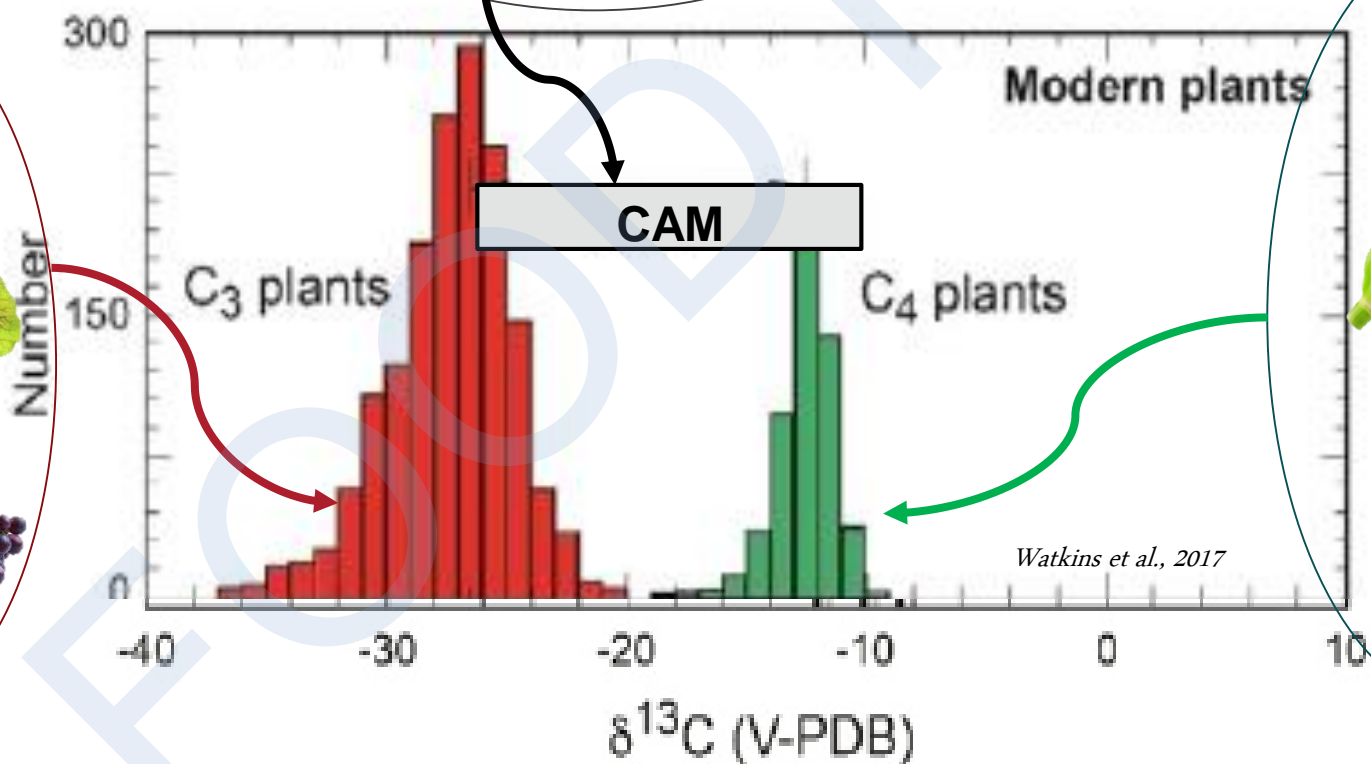
- Différence entre produits synthétiques et naturels
- Origines botaniques et/ou géographiques
- Procédés technologiques utilisés pour la production des produits alimentaires.



## Exemple: Isotopes du Carbone



# Isotopes Stables du Carbone : indices sur l'origine



# 5 rapports d'isotopes stables = 5 'Fingerprints'

## <sup>13</sup>Carbon

**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

## <sup>34</sup>Sulfur

**Interprets:** Local soil conditions, proximity to shoreline

**Identifies:** Product origin

**Foods Affected:** Fruits, vegetables, animal meat and honey

## <sup>18</sup>Oxygen

**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

## <sup>2</sup>Hydrogen

**Interprets:** Local-regional rainfall geographical area

**Identifies:** Dilution of beverages, product origin

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

## <sup>15</sup>Nitrogen

**Interprets:** Soil processes, plant fertilizer processes

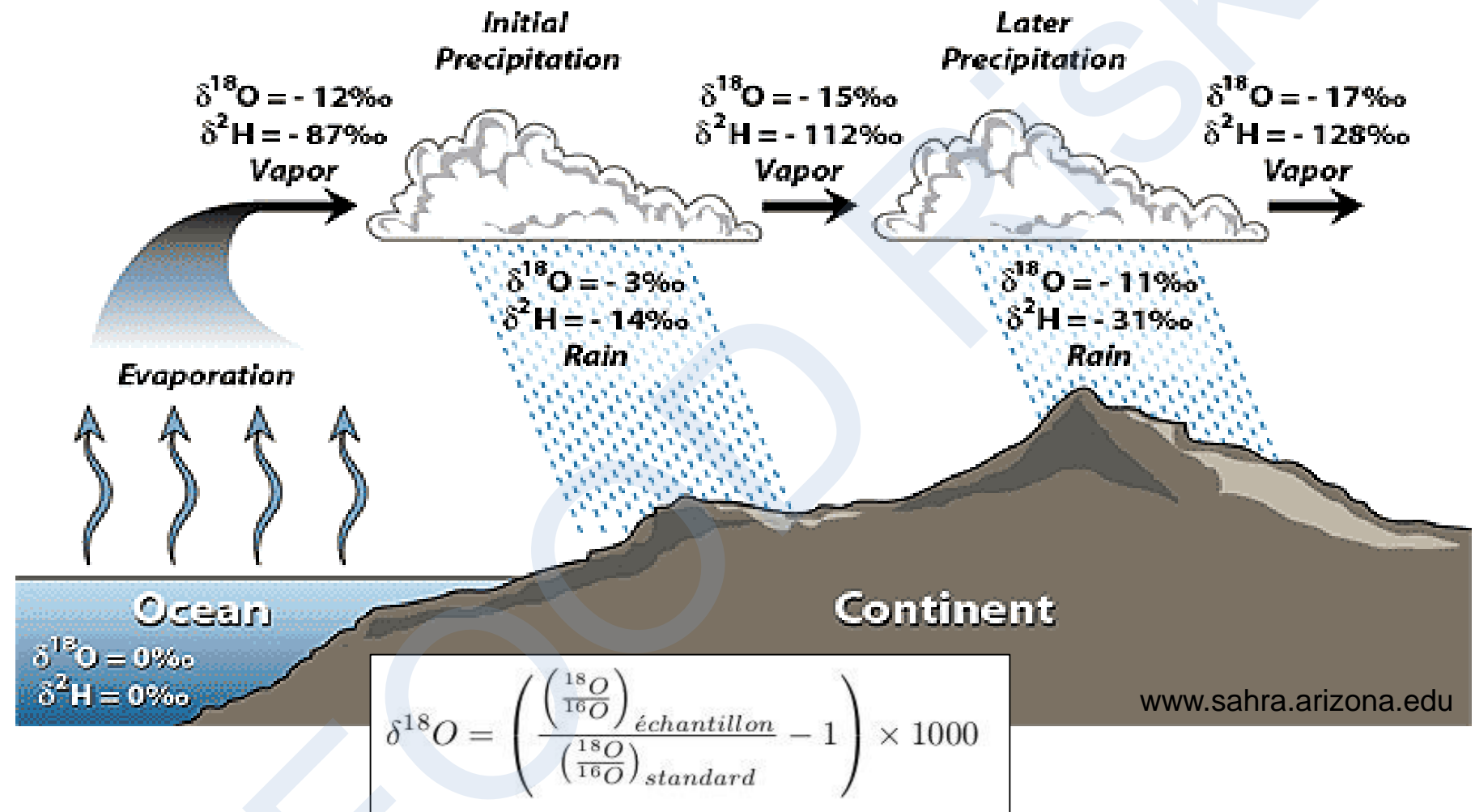
**Identifies:** Mislabeling (organic vs. non-organic)

**Foods Affected:** Fruits, vegetables and animal meat



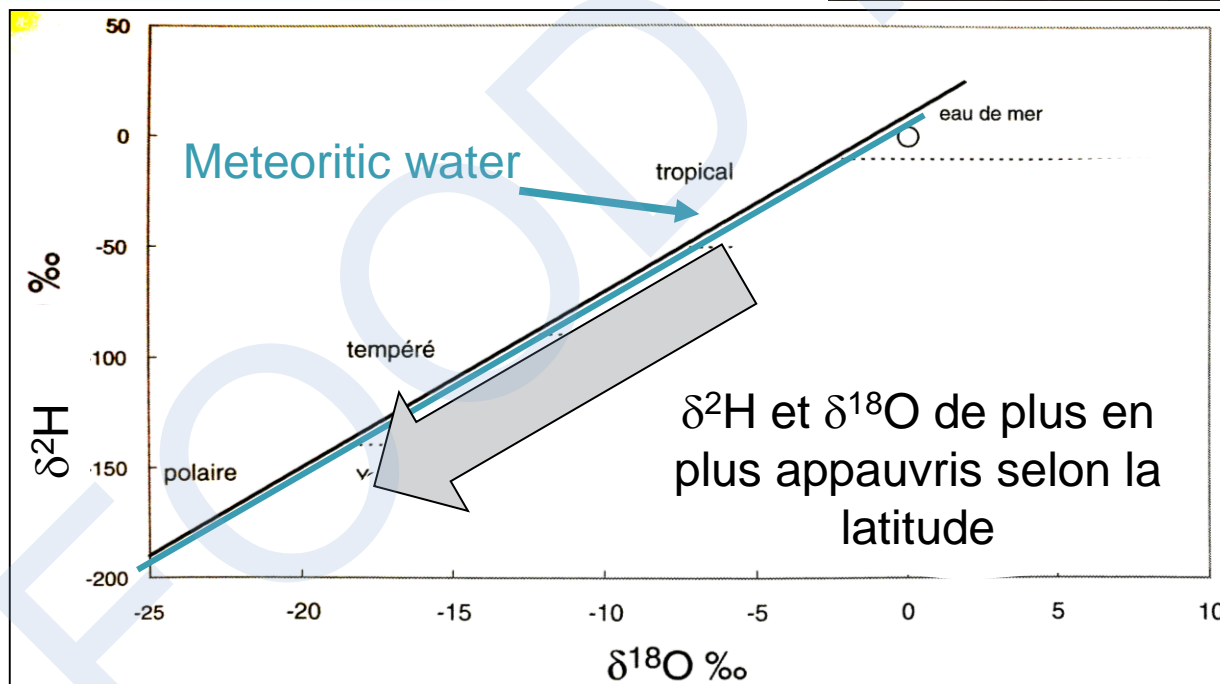
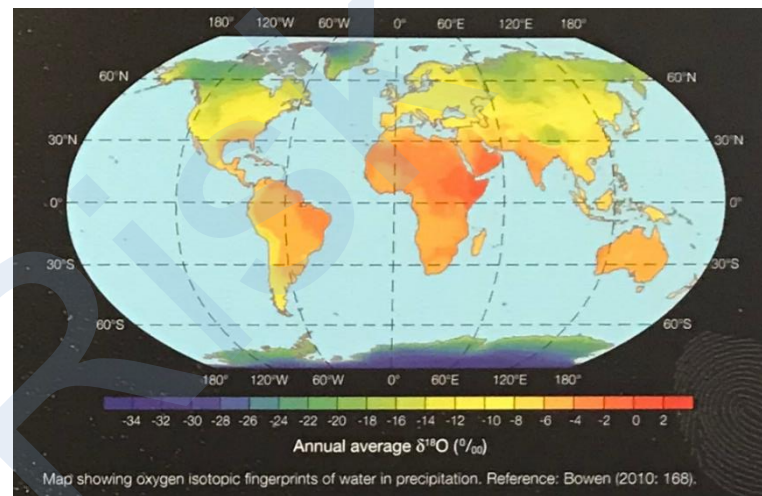
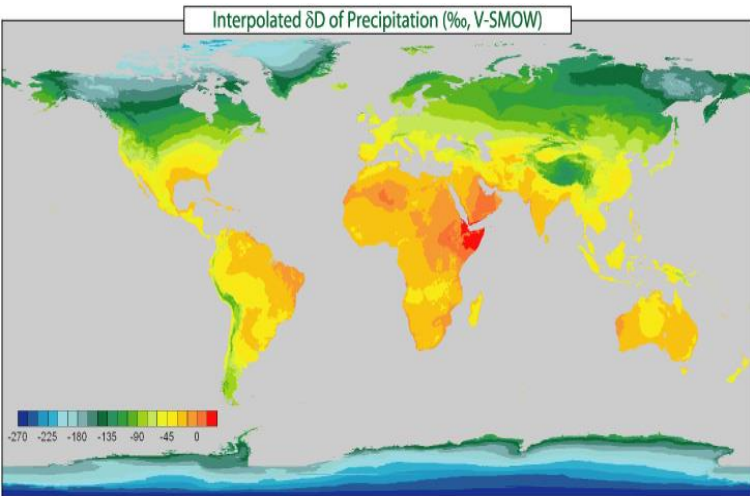


# Variation des isotopes de l'Hydrogène/Oxygène dans le cycle de l'eau

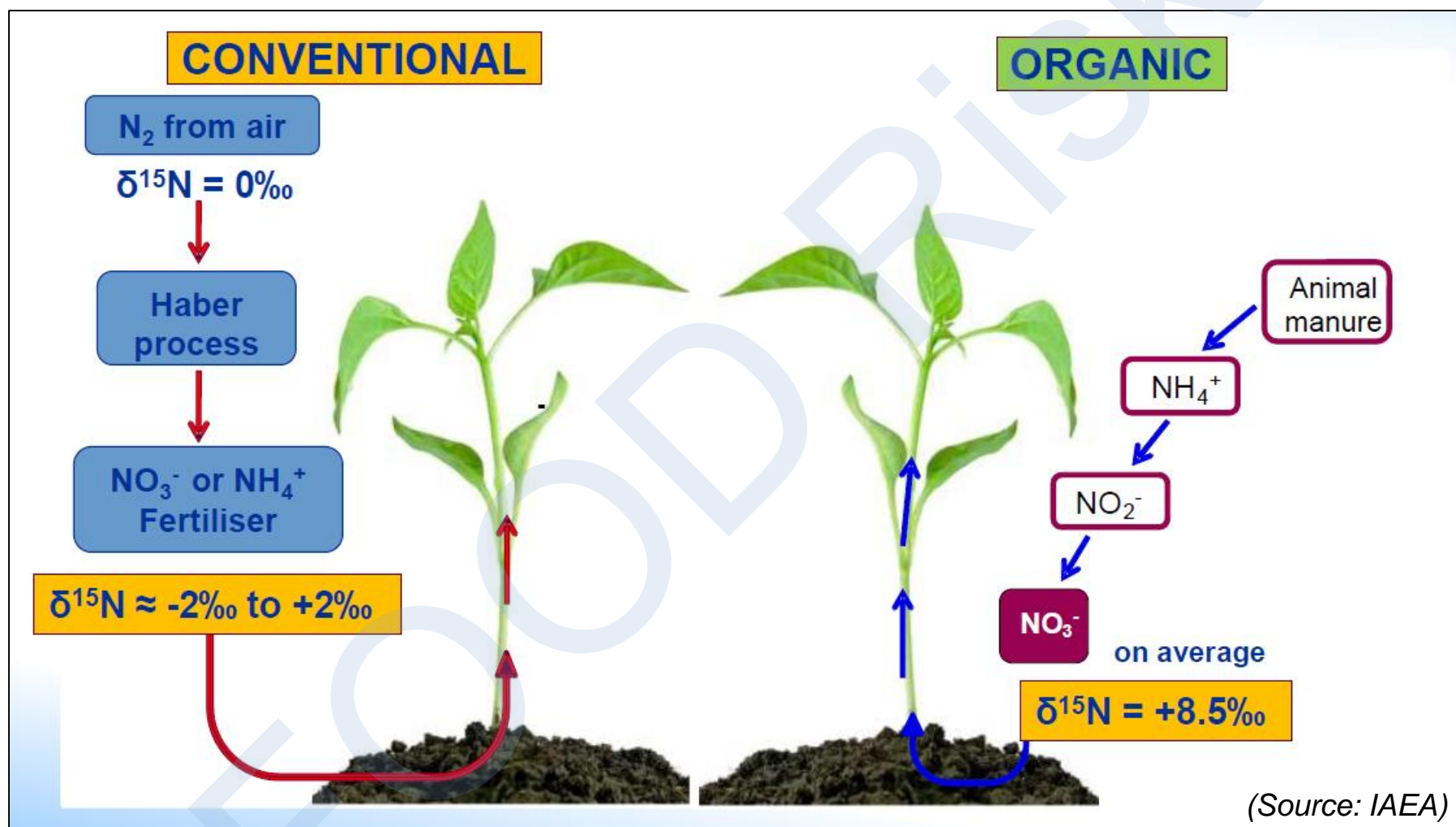


Fractionnement schématique du cycle de l'eau atmosphérique

# Isotopes de l'eau (H<sub>2</sub>O): indices de localisation



# Isotopes de l'azote



- rapports isotopiques stables CNSOH

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

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



**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

**GB - IRMS**



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

**Thermo Scientific™ DELTA V™ IRMS**



**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

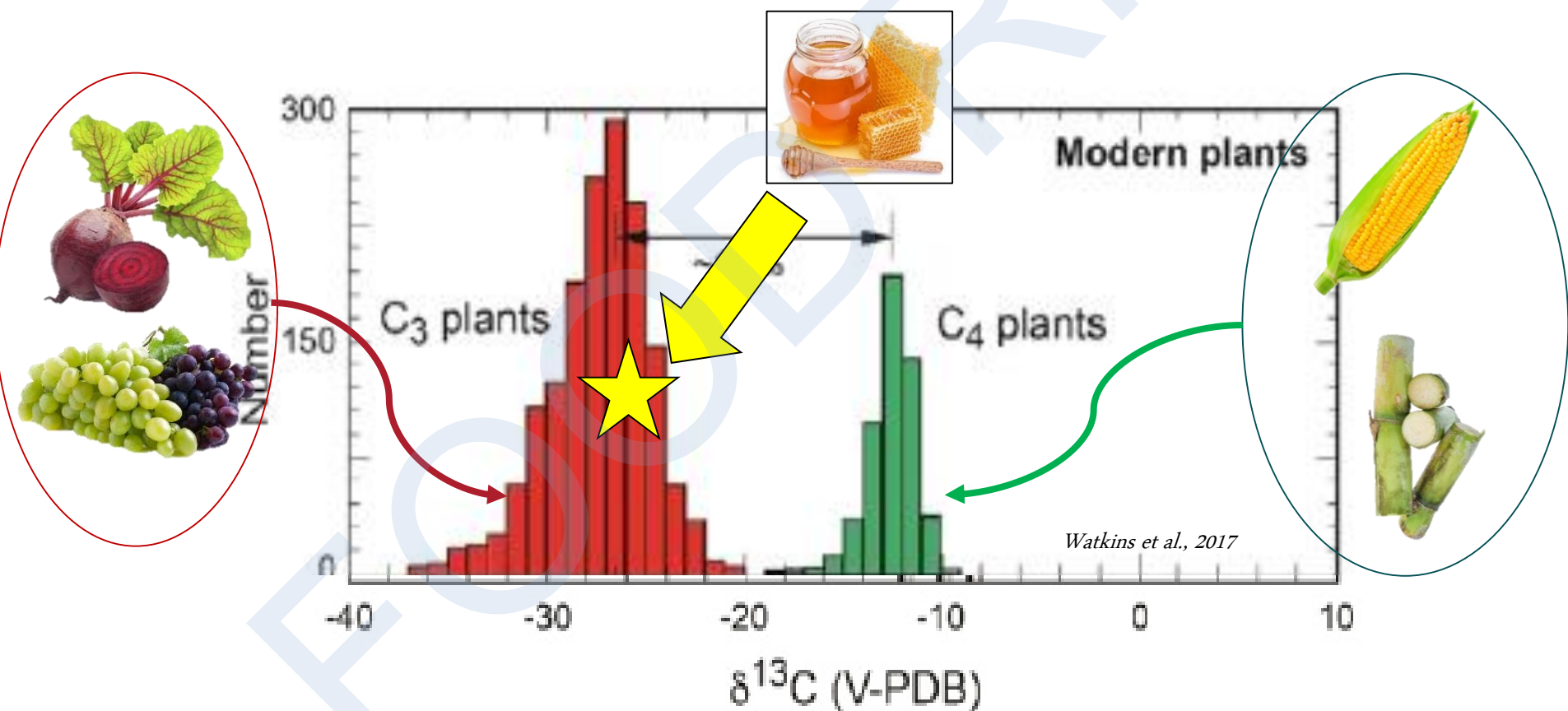
## 2016, la pire année pour la production de miel en France

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.*

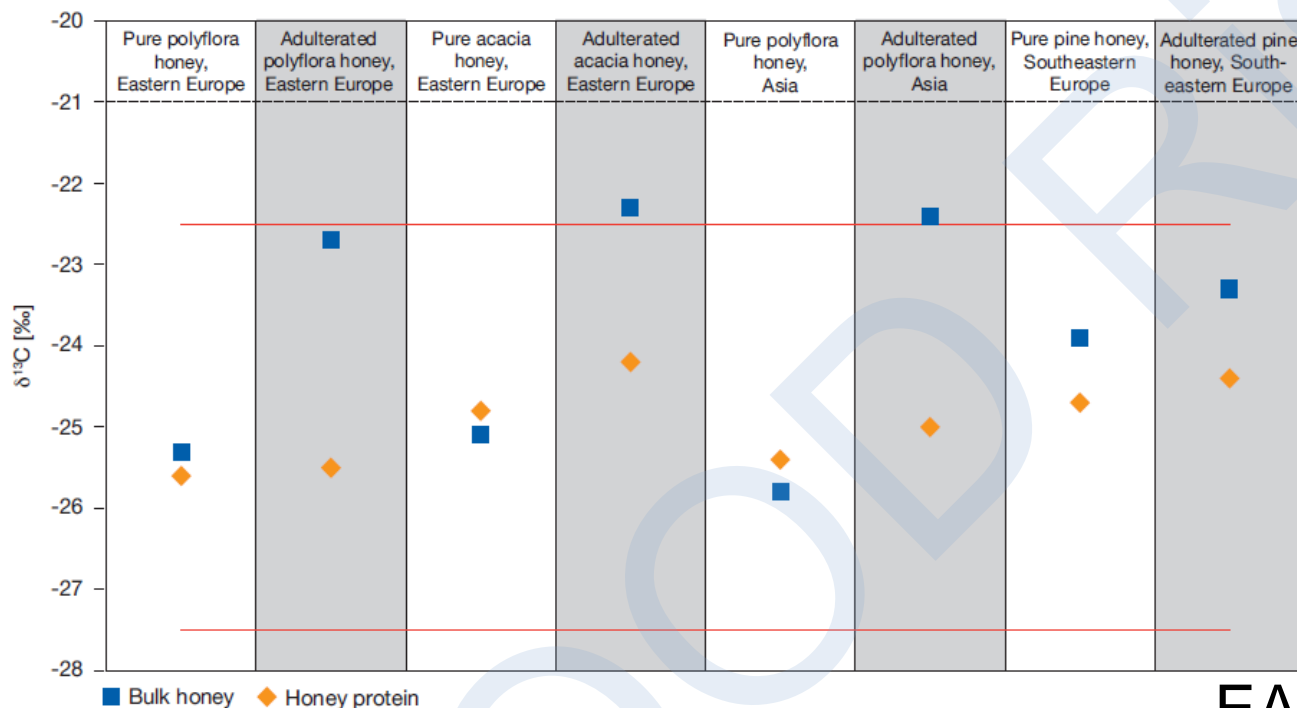
*Improved detection of honey adulteration by measuring differences between  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  stable carbon isotope ratios of protein and sugar compounds with a combination of elemental analyzer - isotope ratio mass spectrometry and liquid chromatography - isotope ratio mass spectrometry ( $\delta^{13}\text{C}$ -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:  $\pm 1,0\%$ .



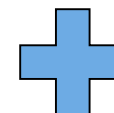
Adultération du miel par ajout de sucre exogène



La signature isotopique totale est modifiée

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

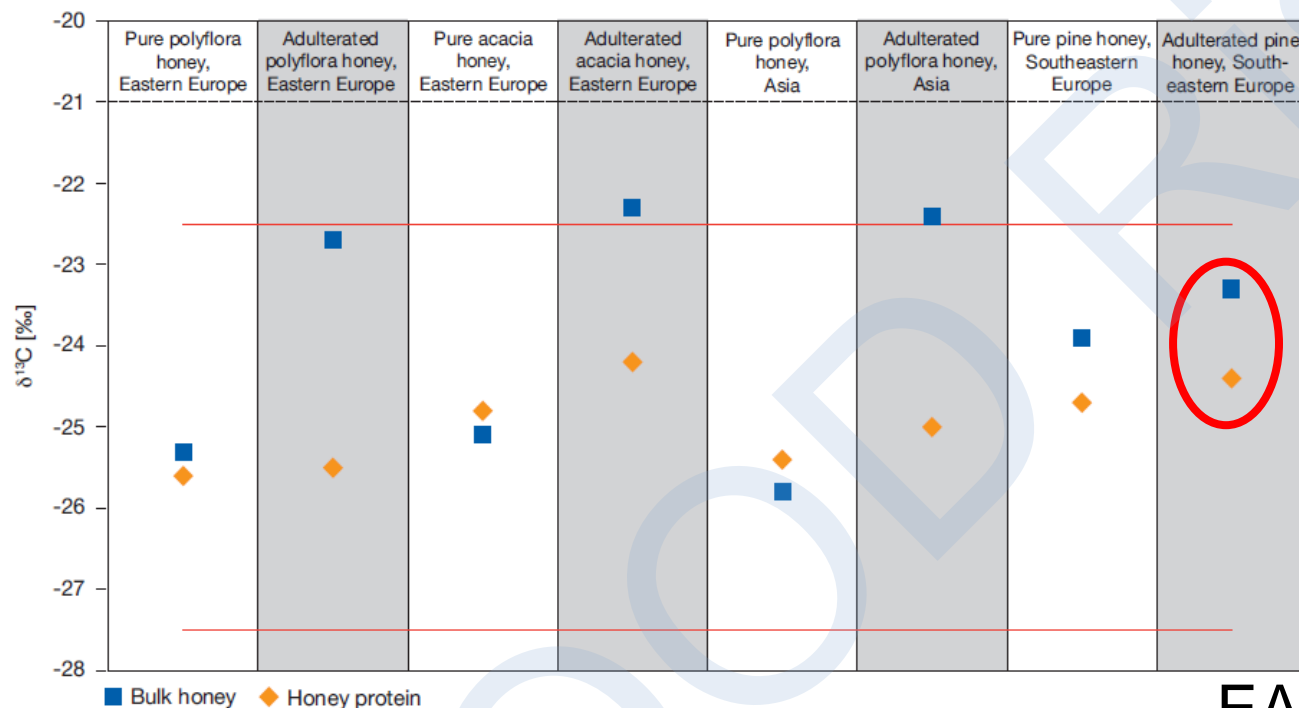
EA Isolink + IRMS



# 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:  $\pm 1,0\%$ .



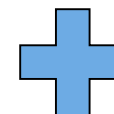
Adultération du miel par ajout de sucre exogène



La signature isotopique totale est modifiée

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

EA Isolink + IRMS

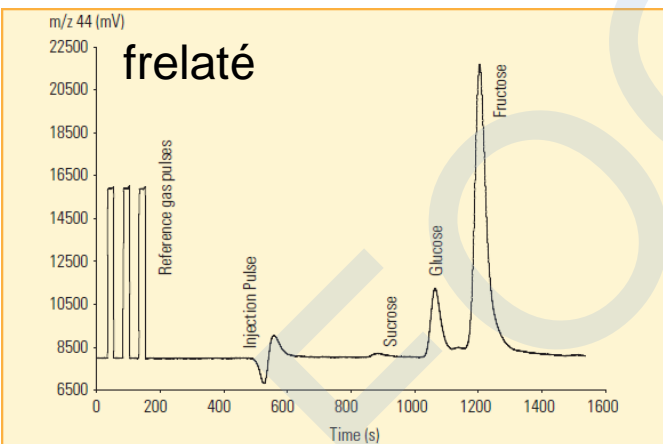
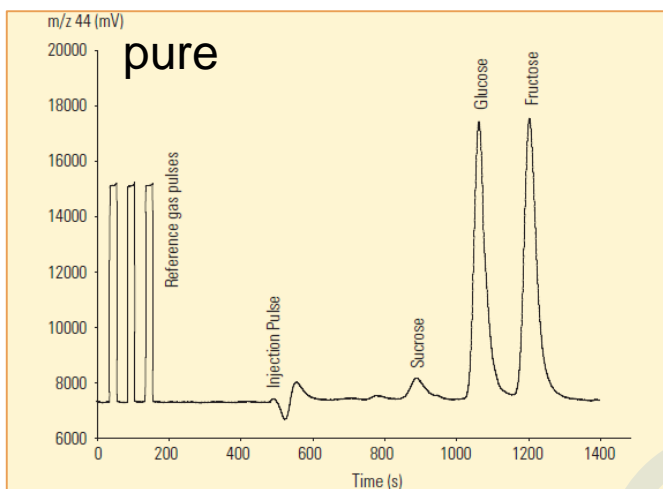


# Mon miel a-t-il été mélangé? À quel type de sucre?



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:  $\pm 1,0\%$ ;

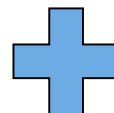


Honey	Glucose $\delta^{13}\text{C}\%$	Fructose $\delta^{13}\text{C}\%$	Area Fru/Glu	
A	-27.9	-27.8	1.13	pure
B	-25.1	<b>-26.4</b>	2.17	<b>adulterated</b>
C	-26.5	-26.5	1.35	pure
D	-26.1	-26.0	<b>4.53</b>	<b>adulterated</b>
E	-11.2	<b>-13.9</b>	0.65	<b>adulterated</b>

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

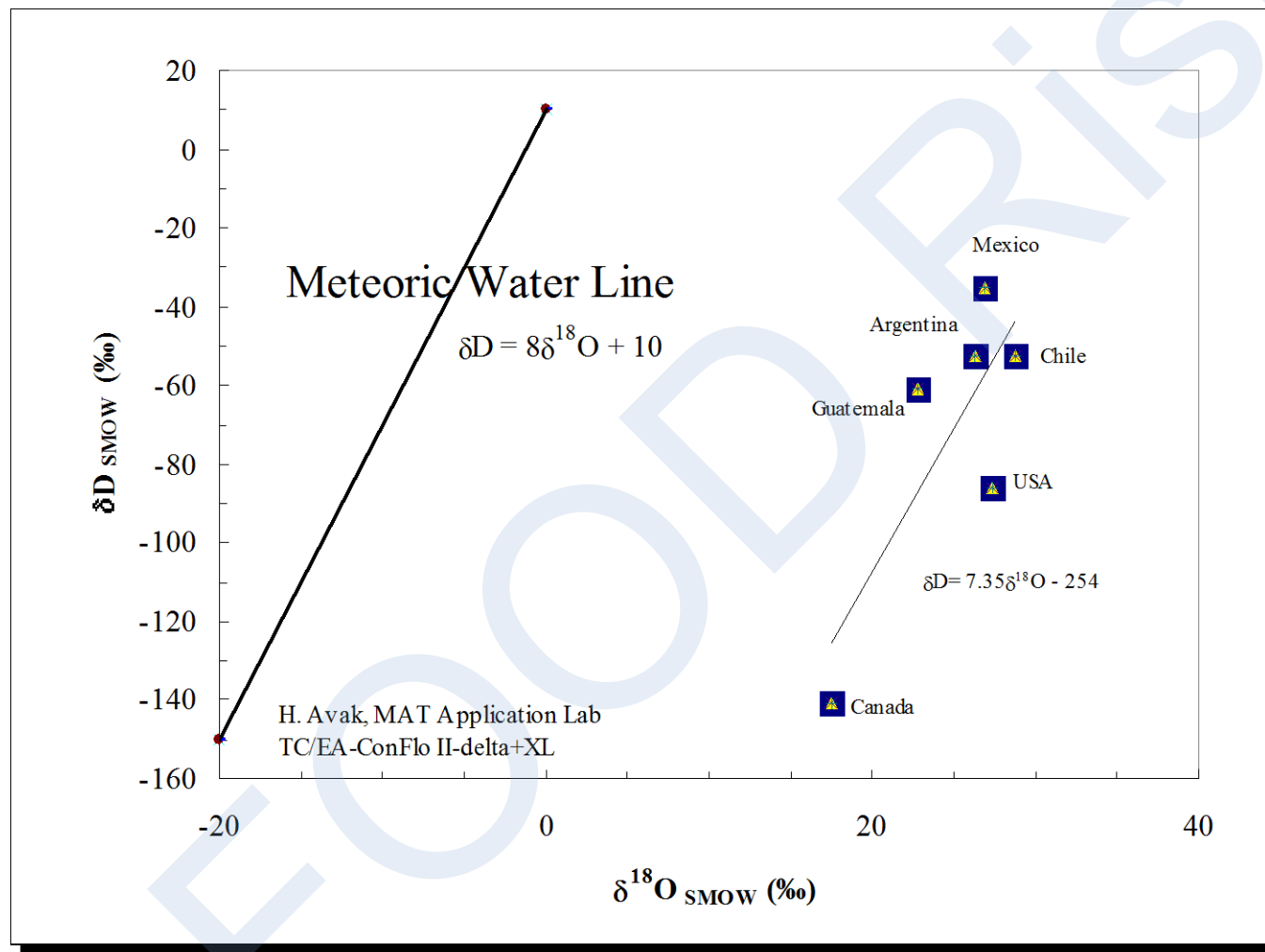
LC Isolink

IRMS

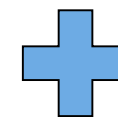


# EA-IRMS: isotopes qui définissent l'origine du miel

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



TC-EA



IRMS



ThermoFisher  
SCIENTIFIC

## • Fraudes majeurs

- Faux étiquetages
- Mouillage
- Chaptalisation
- ...

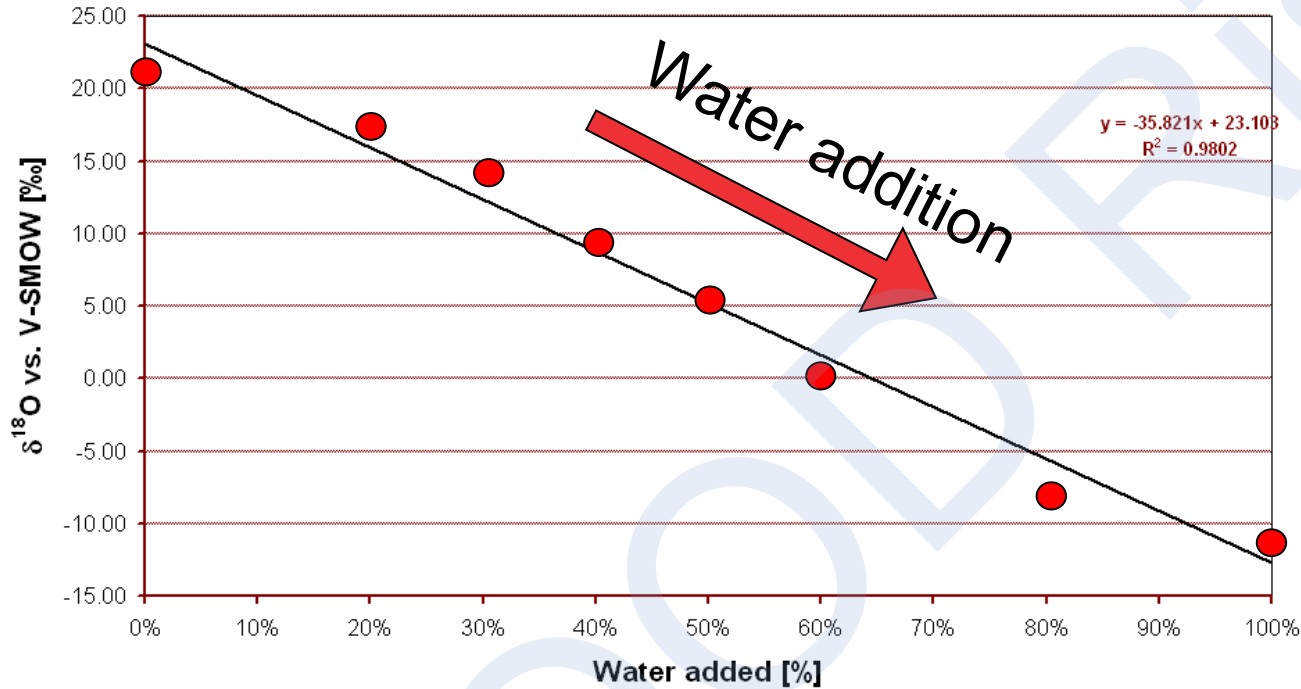
- *Augmenter les quantités visibles*
- *Réduire les coûts de fabrication*
- *Risque pour la santé du client*
- ...



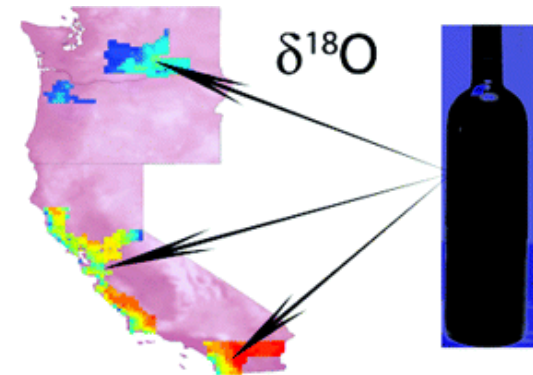
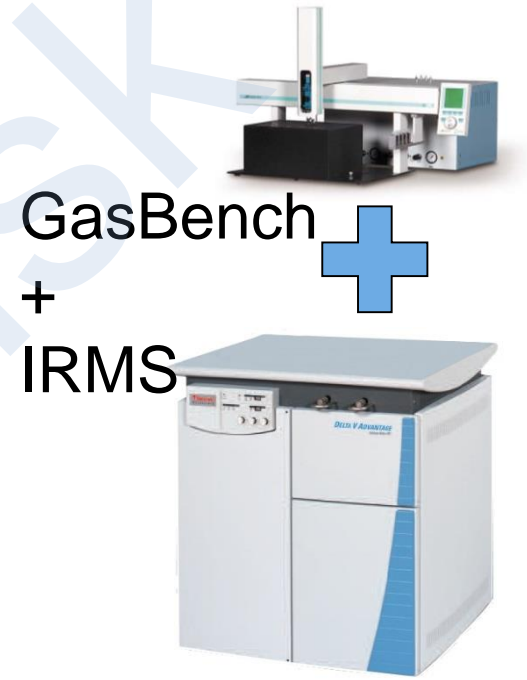
## • Définir un terroir

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

Water addition to "Crnokorski 2006 " Sauvignon



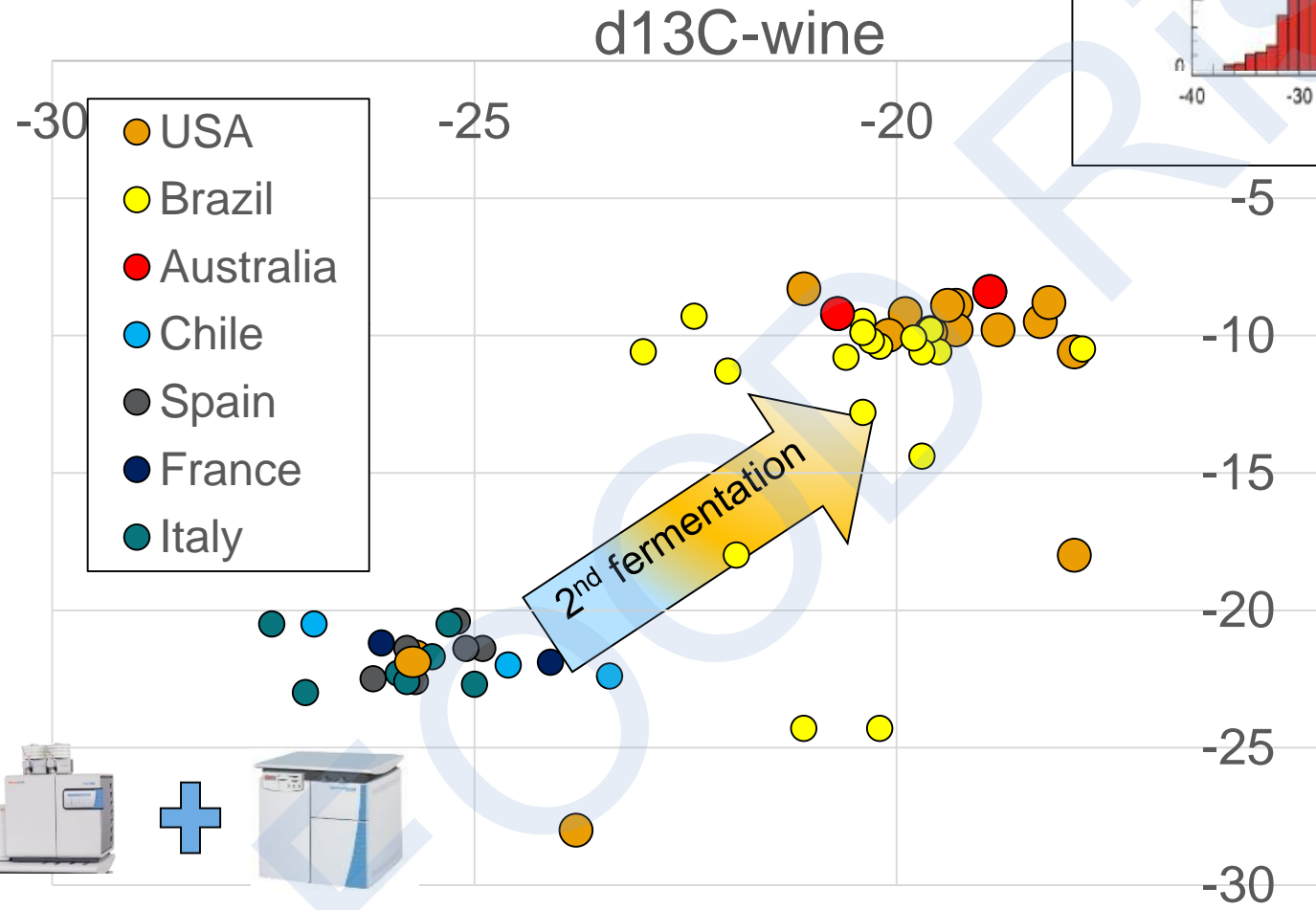
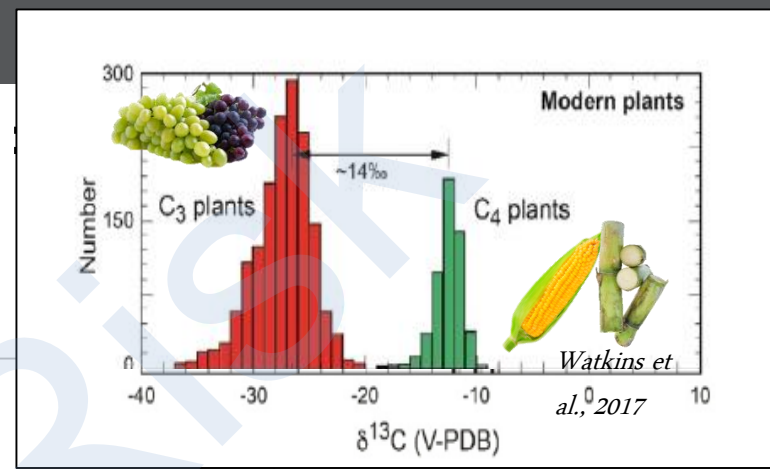
Data: Jens Radke, TFS Bremen - Onsite Training at SP Laboratorija, Becej, Serbia



West, Ehleringer, and Cerling, et al. 2007

# Détection des ajouts de sucre C4

- $\delta^{13}\text{C}$  des bulles de  $\text{CO}_2$  des vins pétillants
- => Détection des ajouts de sucre C4



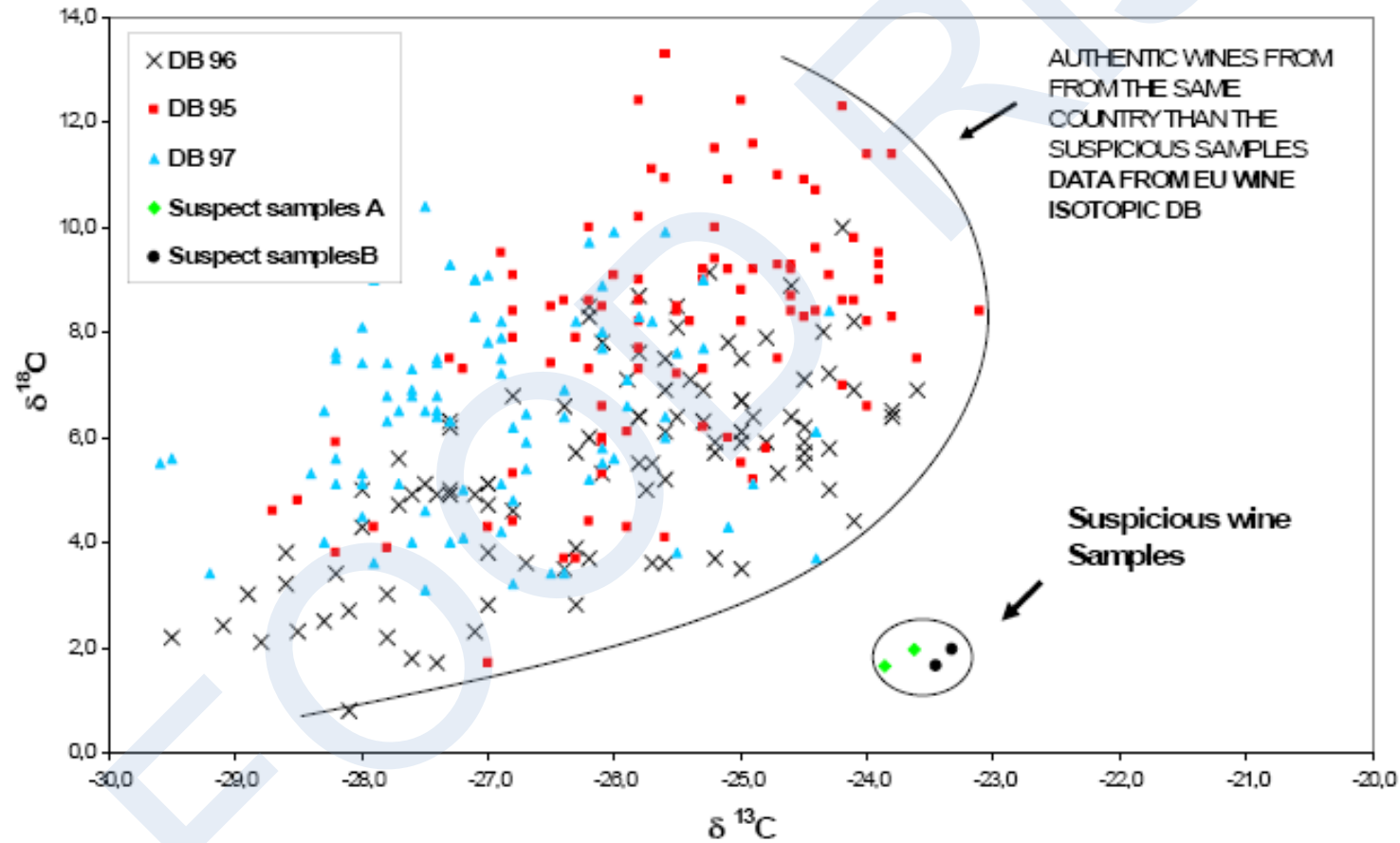
Dual Inlet + IRMS



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

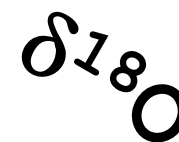
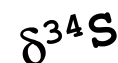
# Exemple: utilisation de la base de données européenne sur le vin pour la détection de la falsification du vin

- 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

