

Les fraudes alimentaires : un défi pour la chimie analytique

Maryvonne Martin* professeur, Gérard Martin* professeur

Summary : *Frauds in food products : a challenge for analytical chemistry*

Frauds are as old as commercial practices. Examples are given which show that they may introduce a risk for human health and, in any case, are detrimental to the consumer and are a source of unfair trading. Analytical methods have undergone important developments in the course of the two last decades and, presently, they are capable of detecting nearly any type of adulteration. In particular, a challenge could be taken up : that of the discrimination of molecules with the same chemical formula and differing only in their origin. In this respect, isotopic methods, and specially the NMR study of site specific natural isotope fractionation (SNIF-NMR) have largely contributed to promote the requirement for authenticity of food products in terms of natural or synthetic character, botanical origin of the precursor, age, and even mechanistic and technical aspects of the elaboration.

Mots clés : *Fraudes, aliments, méthodes analytiques, isotopes, authenticité.*

Key-words : *Frauds, food, analytical methods, isotopes, authenticity.*

Les fraudes alimentaires : une pratique bien établie

Les fraudes sont apparues et ont été détectées dès l'apparition des premières civilisations. En Égypte par exemple, Ramsès II s'attaquait déjà à l'adulteration des cosmétiques et, en Grèce, Démosthène s'insurgeait contre les marchands de poissons indéliçats. Dans l'Empire Romain, les excellents vins du Latium étaient parfois coupés par de médiocres piquettes. Au temps des fermiers généraux, la France devait réprimer les fraudes sur le sel et la farine. Plus tard, c'est afin d'éliminer des pratiques œnologiques peu recommandables que Chaptal institutionnalisa l'enrichissement des vins par sucrage des moûts. Au XIX^e siècle, le *Liverpool Mercury* relevait des pratiques très imaginatives telles que : riz

écrasé mélangé au sucre ; bœuf, porc et volaille teintés en rose au moyen de colorants ; feuilles de thé usagées séchées et recolorées au cuivre ; herbes diverses mélangées au tabac ; cacao mélangé à de la terre brune pulvérisée et enrobé de graisse de mouton.... Selon Engels (*The condition of the working class in England*, 1844), la nécessité d'un contrôle administratif des aliments et des boissons résultait d'une constatation simple : le capitalisme industriel se développant, il devenait clair que seule la crainte de la loi pouvait retenir certains de vendre des marchandises adultérées ou même toxiques. Dans les pays industrialisés, des organismes de contrôle disposant de moyens analytiques modernes exercent désormais une surveillance étroite de l'ensemble de la chaîne alimentaire. Citons à cet égard : la DGCCRF (concurrence, consommation et répression des fraudes), la DGD (douanes) et les services vétérinaires en France ; la FDA (Food and Drug Administration) et la FTC (Federal Trade Commission) aux États-Unis ; les services du MAFF

(Ministry of Agriculture Food and Fisheries) au Royaume Uni... Des organismes impliquant une participation internationale se préoccupent aussi de l'harmonisation des méthodes de contrôle : Comité Européen de Normalisation, Office International de la Vigne et du Vin, Association of Official Analytical Chemists, etc. Par ailleurs, des procédures d'auto-contrôle sont organisées par des associations d'industriels telles que SGF (Schulgemeinschaft der Fruchtsaft Industrie) et IFJU (International Fruit Juice Union) dans le domaine des jus de fruits et SNIA (Syndicat National des Industries Aromatiques) dans celui des arômes. Cependant, en dépit des surveillances, les directions concernées de l'Union européenne (XV et XXI) sont conduites à établir périodiquement des listes de fraudes et de contrefaçons qui coûtent plusieurs centaines de millions d'euros à l'Union. Des « affaires » lourdement sanctionnées défraient régulièrement la chronique. Ainsi, aux États-Unis, les dirigeants de deux compagnies ont été emprisonnés et

Conférence

* CEAIS, Eurofins Scientific, BP 42301,
44323 Nantes Cedex. Tél. : 02.51.83.21.00.
Fax : 02.51.83.21.10.
E-mail : GerardMartin@Eurofins.com

condamnés à verser 100 000 \$ pour avoir vendu, entre 1990 et 1994, dans 11 États et en particulier dans de nombreuses écoles, du jus « d'orange » fabriqué à partir de sucre de betterave, d'acide citrique, d'acides aminés, de pulpe d'orange et d'un conservateur non autorisé. Toujours dans le domaine des jus de fruits, la DGCCRF constatait qu'en 1995, 53 % des échantillons prélevés dans les hôtels et restaurants étaient sucrés et dilués avec de l'eau. Dans le même ordre d'idées, la commercialisation de faux Champagne a donné lieu à 15 mois de prison avec sursis et à la confiscation de 92 000 bouteilles. Par ailleurs, 310 hL de faux Bordeaux de la récolte 1992 ont été détruits. En fait, la falsification n'épargne aucune catégorie de produits alimentaires. En 1995, un contrôle de 379 échantillons de confitures a montré que 36 % d'entre eux n'étaient pas conformes. A la même époque, un grand nombre de miels importés contenaient plus de 20 % de saccharose. De faux arômes de vanille, de fraise, d'amandes amères... sont régulièrement détectés et des coupages de l'huile d'olive par de l'huile de noisette ont été observés. Ces quelques exemples illustrent la diversité et la complexité des problèmes analytiques posés au chimiste.

Au-delà de la sécurité : l'authenticité

L'alimentation humaine est soumise prioritairement à une exigence d'innocuité, ce qui impose la mise en œuvre et l'optimisation de procédures de détection et d'identification d'éventuels contaminants. Si la présence d'espèces toxiques n'entrant pas naturellement dans la composition du produit résulte le plus souvent d'une contamination accidentelle produite, soit en amont lors de l'élaboration des matières premières, soit au cours du traitement industriel ou artisanal, soit lors de l'étape de stockage et conservation, elle peut aussi être associée à des opérations frauduleuses destinées à accroître le profit. A cet égard, plusieurs scandales lourds de conséquences ont été largement médiatisés : présence de méthanol dans des vins italiens, de gly-

col dans des vins autrichiens, ou d'aniline dans des huiles d'olive espagnoles... Cependant, l'absence de risque pour la santé humaine ne suffit évidemment pas à caractériser la qualité d'un aliment. Le consommateur souhaite, tout au moins dans les pays industrialisés, que lui soit garantie la conformité du produit acheté à son étiquetage. Ainsi, s'il a consenti un prix d'achat relativement élevé pour se procurer un « pur jus » d'orange provenant de Floride, il est légitime qu'il puisse bénéficier d'une garantie d'authenticité en termes : de nature et d'unicité du précurseur végétal, d'utilisation exclusive de la pulpe du fruit et de région de culture de la plante.

En pratique, la falsification d'un aliment ou d'une boisson peut prendre des formes très diverses. En dehors de la contamination par des agents extérieurs, interviennent : des non-conformités à la composition réglementaire ou traditionnelle du produit, des usurpations de notoriété, des falsifications d'origine (géographique, variétale...) ou de millésime, des contrefaçons de procédés de fabrication...

Les défis analytiques à relever

Confrontés à ces différentes problématiques et à leurs évolutions, les analystes sont conduits à adapter en permanence leurs outils et leurs cibles et à développer de nouvelles stratégies capables de déjouer des fraudes de plus en plus sophistiquées.

Le contrôle de sécurité des aliments, qui implique généralement la recherche de molécules ou d'éléments exogènes, parfois présents à l'état de traces, fait appel aux méthodes traditionnelles de détection, d'identification et de quantification : chromatographies, spectroscopies atomiques ou moléculaires, spectrométrie de masse... Les améliorations régulièrement apportées à ces techniques au cours des dernières années ont permis de repousser considérablement les limites de détection. Cette évolution s'accompagne de la définition de normes de plus en plus exigeantes pour ce qui concerne les tolérances sur les seuils de contamination par des composés moléculaires (pesticides, fongicides...) ou par des éléments traces (plomb, aluminium...).

Le contrôle de l'authenticité d'un produit pose a priori un problème plus délicat que celui de la détection de contaminants exogènes. En effet, ce contrôle requiert souvent la possibilité de distinguer des molécules de même structure chimique ne différant que par leur origine botanique, géographique ou temporelle. Une telle exigence a longtemps constitué un défi pour le chimiste analytique.

Les critères d'authenticité

Dans le cas de produits complexes (arômes, jus de fruit...), constitués d'un mélange de nombreuses molécules, les déterminations compositionnelles usuelles apportent souvent des informations utiles. Elles reposent sur la confrontation de la composition générale ou partielle du produit suspect à des compositions de référence déterminées sur des homologues authentiques et rassemblées dans des banques de données. Cependant, ces méthodes restent impuissantes à identifier l'origine d'un produit pur et elles manquent fréquemment de robustesse en raison de la grande dispersion des compositions naturelles et de leur relative facilité de simulation. Dans le même ordre d'idées, des méthodes fondées sur un traitement chimométrique (de spectres infrarouge, de spectres de masse ou de spectres de RMN protonique notamment), ont été récemment développées. En fait, ces méthodes, qui n'exigent pas nécessairement l'interprétation du spectre, exploitent aussi les empreintes compositionnelles. D'autres démarches utilisent des mesures de radioactivité ^{14}C pour distinguer, en particulier, des origines naturelle et synthétique. Ainsi, en raison de l'incorporation de ^{14}C atmosphérique au cours de la biosynthèse, un alcool de fruit contemporain est doté d'une radioactivité significative alors qu'un alcool de synthèse, préparé à partir de matières premières fossiles, en est dépourvu. Par ailleurs, en présence d'un constituant chiral, la reconnaissance du caractère naturel ou synthétique peut être étayée par la mesure de l'enrichissement énantiomérique. En effet, celui-ci est modifié par substitution ou ajout d'un équivalent de synthèse racémique.

Des progrès décisifs dans le domaine de l'authentification ont été apportés par le développement des méthodes isotopiques qui exploitent les comportements des teneurs naturelles en isotopes stables. Les abondances isotopiques peuvent être déterminées par spectrométrie de masse de rapports isotopiques (IRMS pour isotope ratio mass spectrometry). En raison de la combustion préalable de l'échantillon exigée par la méthode, seule la teneur isotopique globale de la molécule est accessible. Les rapports isotopiques globaux du carbone, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ par exemple, se sont révélés des critères non ambigus de caractérisation du métabolisme C3 ou C4 des précurseurs végétaux. Ils permettent, en particulier, de détecter aisément l'ajout de sucres de canne ou de maïs (végétaux C4) à des jus de fruits, issus en majorité de végétaux C3. Toutefois, ces paramètres échouent à déterminer l'enrichissement d'un produit C3 (jus d'orange, vin....) par un sucre exogène lui-même C3, tel que le sucre de betterave. En 1981, nous avons mis directement en évidence, en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN), l'existence de très fortes déviations de la distribution du deutérium par rapport à une répartition statistique. La méthode SNIF-NMR (pour site specific natural isotope fractionation studied by nuclear magnetic resonance) permet d'accéder aux abondances isotopiques spécifiques des différents sites d'une molécule. Le profil isotopique ainsi déterminé constitue une signature particulièrement fiable, et difficile à contrefaire, de la généalogie du produit. Associés le cas échéant aux rapports isotopiques globaux, les paramètres SNIF-NMR ont largement contribué à asseoir la notion d'authentification en termes d'origine naturelle ou synthétique, d'origine botanique, de région de croissance de la plante, voire d'année de production.

Par ailleurs, grâce aux progrès récents de la biologie moléculaire, des méthodologies de caractérisation non ambiguë, fondées sur la reconnaissance de l'ADN (avec amplification PCR), sont venues compléter les tests enzymatiques (ELISA). Les critères de reconnaissance fournis par ces méthodes ouvrent de nouvelles pers-

pectives en ce qui concerne, par exemple, l'identification de l'origine animale du, ou des, composants d'un produit carné (porc, poulet, dinde...) ou la détection d'organismes génétiquement modifiés (maïs, soja...).

En conclusion : les procédures de contrôle

En pratique, les progrès considérables, à la fois conceptuels et technologiques, réalisés au fil des vingt dernières années, mettent désormais à disposition de l'analyticien un arsenal méthodologique qui lui permet de faire face à la quasi-totalité des types de fraudes. Dans ce contexte, et compte tenu, d'une part des exigences croissantes portant sur la garantie de qualité des aliments et, d'autre part, de la sophistication accrue des fraudes, les procédures de contrôle se sont fortement alourdies au cours des dernières années. En pratique, certaines fraudes ne sont détectables avec une fiabilité suffisante qu'en recourant à des analyses multi-paramétriques dont certaines nécessitent l'utilisation d'équipements spectrométriques onéreux et font appel à des traitements chimométriques appropriés. Les laboratoires officiels de contrôle sont en mesure de réaliser les différents types d'analyses que nous avons évoqués et des laboratoires commerciaux, tel Eurofins Scientific qui exploite la méthode SNIF-NMR, offrent aux producteurs, transformateurs ou distributeurs des possibilités de caractérisation, soit a posteriori, soit a priori, de leurs matières premières et produits.

Remarquons que les problèmes rencontrés sont partiellement conditionnés par les habitudes alimentaires et les règlements en vigueur dans les différents pays concernés. Ainsi, aux États-Unis, le contrôle des additifs nutritionnels (« alicaments » ou « nutraceutiques ») a une grande importance alors que les États membres de l'Union européenne s'inquiètent de la présence d'organismes génétiquement modifiés (OGM) dans leurs aliments ou dans ceux de leur bétail.

Un point commun à toutes ces analyses, souvent réalisées dans un

contexte réglementaire, est leur exigence en termes de fidélité et de normalisation. Des efforts importants sont donc consentis par la communauté scientifique afin d'organiser des études interlaboratoires susceptibles de préciser les caractéristiques de répétabilité et de reproductibilité des différentes méthodes.

L'accroissement spectaculaire et continu des performances analytiques obtenu au cours des dernières décennies a largement contribué à décourager de nombreuses tentatives de fraudes, en particulier parmi les plus grossières. La conformité, et donc la qualité, de nombreux produits alimentaires en ont certainement été améliorées. Cependant, l'invention de nouvelles méthodes de caractérisation suscite rapidement la recherche de stratégies destinées à les contourner et l'apparition de fraudes de plus en plus élaborées ! Dans ce domaine, l'imagination du chercheur ne manque pas d'être stimulée !

Références

Pour plus de détails, on pourra consulter par exemple les revues suivantes qui se rapportent à des aspects plus ou moins spécifiques de la caractérisation analytique des aliments :

- Fry J., Martin G.G., Lees M., Ashurst P.R., *Production and packaging of non-carbonated fruit juices and fruit beverages*, Blackie A. and P., London, **1995**, p. 1-52.
- Hammond D.A., Ashurst P.R., Dennis M.J., *Food authentication*, Blackie A. and P., London, **1996**, p. 15-59.
- Martin G.G., Symonds P., Lees L., Martin M.L., *Fermented beverage production*, A.G.H. Lea, J.R. Piggott, Blackie A. and P., London, **1995**, p. 386-412.
- Martin M.L., Martin G.G., *NMR Basic Principles and Progress*, H.F. Linkens J.F. Johnson, Springer-Verlag, Berlin, **1990**, 23, p. 1-61.
- Robards K., Antolovich M., *Analyst*, **1995**, 120, p. 1-28.
- Simpkins W., Harrison M., *Trends Food Sci. Technol.*, **1995**, 6, p. 321-328.
- Widmer W.W., Cancelon P.F., Nagy S., *Trends Food Sci. Technol.*, **1992**, 3, p. 278-286.