

# Les analyses isotopiques au laboratoire des Douanes

Catherine Lamoureux

## Summary

### Isotopic analyses in a French Customs laboratory

The stable isotope content of a given product changes with the metabolic pathway and the environmental conditions prevalent during biosynthesis. These differences can be measured by isotopic techniques: NMR for deuterium, IRMS for  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$ . French Customs laboratories have developed isotopic analyses to check for the chaptalisation of French wine production. These techniques are also useful for other purposes linked to the identification of the botanical origin: distinction between beet and cane sugars, checking of the labelling of alcoholic beverage (brandy, rum, whisky, bourbon, sake...), checking for adulteration in honey, maple syrup, fruit juices. To be efficient, isotopic analyses need to be compared with « authentic » products, and a limitation to these techniques is the adequate constitution of representative databases.

## Mots-clés

**Analyse des vins, analyses isotopiques, chaptalisation, origine botanique.**

## Key-words

**Wine analysis, isotopic analyses, chaptalisation, botanical origin.**

Les résultats des analyses isotopiques RMN et SMRI décrites dans l'article page 5 sont relatifs et leur interprétation nécessite la comparaison avec des données de référence représentatives. L'absence ou le nombre trop restreint de ces références limite souvent les possibilités d'exploitation des résultats pour la recherche de fraude.

Depuis plus de dix ans, le laboratoire des Douanes dispose des différentes techniques isotopiques (cf. encadré). Les applications décrites dans ce chapitre représentent quelques exemples de l'utilisation des isotopes stables à des fins de contrôle.

## Détermination d'une origine botanique

Le tableau I rassemble, à titre indicatif, les teneurs isotopiques de quelques produits.

La distinction entre les deux principales familles de plantes C3 et C4 (voir article p. 5) est réalisée par mesure directe du  $\delta^{13}\text{C}$  du composé. C'est le cas, par exemple, pour distinguer le sucre de canne du sucre de betterave ou pour savoir si un mélange de polyols a été obtenu à partir de maïs ou bien d'autres céréales ; en effet, ces produits ne sont pas soumis

aux mêmes régimes d'aides à l'exportation par l'Union européenne.

En revanche, pour essayer de distinguer les différentes plantes C3, la détermination du paramètre (D/H)I de l'éthanol devient indispensable, ce qui rallonge un peu l'analyse. Ainsi, il est possible de vérifier qu'un whisky est bien réalisé à partir de céréales, un bourbon à partir de maïs, un rhum à partir de canne, un brandy à partir de raisin, un saké à partir de riz, et qu'une vodka pure pommes de terre mérite cette dénomination. De même, on peut vérifier après fermentation qu'une pâte sucrée déclarée sucre d'érable ou sucre de coco n'est pas en fait à base de sucre de betterave.

## Analyses isotopiques des vins

La réglementation [1] autorise, pour certaines régions et dans certaines limites, la chaptalisation des vins (addition de sucre au moût de raisin pendant la fermentation qui le transforme en vin). En revanche, elle interdit l'édulcoration (addition de sucre après fermentation) et le mouillage (dilution avec de l'eau). Les mesures des  $\delta^{13}\text{C}$  et (D/H)I-(D/H)II sur l'éthanol quantitativement isolé par distillation, ainsi que celles du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau du vin sont donc systématiquement réalisées.

L'interprétation se fait par confrontation de ces résultats à ceux d'une sélection de données « authentiques » choisie dans la banque de données européenne des vins [2] en fonction du millésime et de l'origine géographique du vin contrôlé. La valeur  $\delta^{18}\text{O}$  du vin permet alors de confirmer l'origine géographique déclarée ou de quantifier un éventuel mouillage. Les valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et (D/H)I de l'éthanol caractérisent les sucres précurseurs, moût de raisin et éventuellement sucre exogène pour chaptaliser. Les calculs des taux de mouillage et de chaptalisation s'effectuent à partir des équations des bilans matière, respectivement pour  $^{18}\text{O}$  et conjointement pour  $^2\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ .

Par exemple, le laboratoire a reçu un vin du Sud-Ouest de la France déclaré de l'année 1998, mais soupçonné d'être de l'année précédente et d'avoir été chaptalisé au-delà de la

Tableau I - Teneurs isotopiques moyennes de différents produits.

	RMN	SMRI	
	(D/H)I (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB) (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) (‰)
maïs - canne à sucre	110 / 112	-10 / -12	-
betterave	91 / 93	-26 / -28	-
raisin (France)	99 / 103	-25 / -28	-2 / +6
orange	103 / 105	-24 / -27	-
pomme fruit	97 / 101	-24 / -28	-
pomme de terre	93 / 100	-25 / -28	-
céréales (sauf le maïs)	96 / 100	-25 / -28	-
eau (France)	-	-	-12 / -4

Tableau II - Teneurs isotopiques d'un échantillon de vin et valeurs de références.

- Pour l'échantillon, la valeur indiquée est la valeur mesurée (à l'incertitude de mesure près, 0,3 ppm pour (D/H)I et 0,3 ‰ pour  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$ ).  
- Pour les références, la valeur indiquée est la moyenne des valeurs observées sur les vins « authentiques » retenus, avec entre parenthèses l'écart type de dispersion.

	Échantillon	Références 1997	Références 1998
(D/H)I (ppm)	102,4	101,4 (0,9)	100,3 (0,8)
$\delta^{13}\text{C}$ (PDB) (‰)	-26,4	-27,8 (0,5)	-27,8 (1,0)
$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW) (‰)	+1,0	+2,0 (0,5)	-1,9 (0,2)

limite autorisée. Les valeurs isotopiques mesurées pour cet échantillon figurent dans le *tableau II*, ainsi que pour les millésimes 1997 et 1998, les teneurs moyennes (et écarts type de dispersion) calculées sur les vins de référence semblables à l'échantillon. Les résultats pour ces deux millésimes sont identiques pour  $^{13}\text{C}$ , sensiblement différents pour  $^2\text{H}$  et très nettement distincts pour  $^{18}\text{O}$ , ce dernier écart reflétant des conditions climatiques totalement différentes ces deux années. Pour l'année 1997, le  $\delta^{18}\text{O}$  du vin contrôlé se situant dans la fourchette des valeurs observées pour les vins authentiques de la région, et tous les  $\delta^{18}\text{O}$  des vins de référence de 1998 étant inférieurs de près de 2 ‰ à celui de l'échantillon, il est permis de conclure que ce vin est du millésime 1997 et non pas de 1998 comme déclaré. Quant à la chaptalisation, une valeur  $\delta^{13}\text{C}$  pour l'échantillon supérieure à la moyenne des références 1997, implique la présence d'alcool de canne. La quantification, effectuée à partir des  $\delta^{13}\text{C}$  et (D/H)I des références 1997 et de l'échantillon, indique qu'environ 8 % de l'alcool n'est pas d'origine vinique mais provient de l'addition de sucre de canne, ce qui correspond, pour un vin de teneur en alcool 12,5 % vol., à une chaptalisation d'environ 1 % vol. pour une limite maximale autorisée dans la région en 1997 de 2 % vol. L'analyse isotopique peut dans certains cas résoudre des

problèmes liés à la vérification du millésime ou de l'origine géographique. Cependant, ces deux renseignements deviennent indispensables pour une quantification fine de la chaptalisation. En leur absence, l'estimation reste possible mais beaucoup moins précise, la dispersion des valeurs de références étant plus importante.

## Détermination de l'adultération de miel et sirop d'érable

Pour les miels et sirops d'érable, une fraude très répandue consiste à diluer le produit avec un sirop de glucose produit le plus souvent par hydrolyse du maïs.

Le mélange avec ce sucre C4 peut sembler simple à détecter, mais la diversité des origines botaniques possibles des miels (plantes sur lesquelles les abeilles ont butiné) rend la quantification directe peu précise. Afin d'affiner l'interprétation, la mesure du  $\delta^{13}\text{C}$  des protéines présentes dans le miel est réalisée en parallèle à celle du  $\delta^{13}\text{C}$  du miel tel quel ; ces protéines, issues des mêmes plantes que les sucres, doivent avoir des teneurs isotopiques très proches et se comportent en étalon interne naturel [3].

Dans le cas des miels monofloraux, il est possible de vérifier l'origine botanique en comparant les teneurs isotopiques obtenues après fermentation des sucres à des données de référence de miels « authentiques ».

La recherche d'adultération des sirops d'érable avec un sucre C3 ou bien un mélange de sucres C3 et C4 nécessite l'analyse de l'éthanol résultant de la fermentation des sucres.

## Distinction entre différents procédés d'obtention de fruits séchés

Le problème concerne les fruits séchés telle la papaye. Ces fruits sont déshydratés par une méthode osmotique qui consiste à plonger des petits dés de fruit dans des sirops de plus en plus concentrés. Les importateurs déclaraient ces marchandises comme fruits simplement séchés et non comme fruits élaborés pour lesquels les taxes à payer sont

### L'origine des laboratoires des Douanes et de l'introduction de l'analyse isotopique

Au sein du ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, la Direction Générale des Douanes et Droits Indirects exerce par le contrôle des marchandises en mouvement des missions fiscales, économiques et de sécurité. Au cœur de ce dispositif, les laboratoires, créés en 1875, apportent depuis plus d'un siècle leur concours au contrôle des marchandises en fournissant des résultats scientifiques d'investigation.

Les laboratoires reçoivent une moyenne de 60 000 échantillons par an pour lesquels 350 000 déterminations physico-chimiques sont réalisées. La grande variété des prélèvements reçus – produits agroalimentaires (matières premières et élaborées) et chimiques organiques et minéraux (fiouls, engrais, médicaments...), mais aussi techniques (chaussures, électronique...), sans oublier les substances prohibées tels les stupéfiants –, nécessite de disposer d'une large gamme de techniques analytiques aujourd'hui disponibles (chromatographies liquides et gazeuses ; spectrométries ultraviolet, infrarouge, de masse, de RMN, d'absorption et d'émission atomiques, de diffraction et de fluorescence de rayons X...).

Parmi les contrôles effectués, aucune méthode analytique fiable n'existait pour la recherche de chaptalisation (addition de sucre) des vins, un concours fut organisé, en 1979, par la DGI (Direction Générale des Impôts), en charge à l'époque des contrôles vitivinicoles. Le prix est décerné en 1981 au professeur Martin de

l'université de Nantes pour la méthode RMN-FINS [5] qui permet de mesurer spécifiquement l'enrichissement isotopique des différents sites d'une molécule.

En 1987, cette méthode est adoptée par l'OIV (Office International de la Vigne et du Vin). Enfin en 1990, elle est officialisée au niveau européen par intégration au recueil des méthodes d'analyses communautaires concernant le secteur vitivinicole [6].

Depuis, les techniques se sont largement développées pour l'analyse des vins. En 1997, la mesure du  $^{18}\text{O}$  de l'eau par SMRI a été officialisée au niveau communautaire [7], et dernièrement en 2003, celle du  $^{13}\text{C}$  [8].

Parallèlement, afin d'assurer l'interprétation des résultats obtenus avec les vins, la constitution d'une banque de données européenne de vins « authentiques » a été réglementée [2]. Ainsi, depuis 1991, la France doit fournir chaque année des données concernant au moins 400 vins « authentiques » représentant l'ensemble de la production nationale.

Dans le cadre des contrôles vitivinicoles, le laboratoire des Douanes de Paris s'est progressivement équipé de différentes techniques isotopiques, RMN- $^2\text{H}$  en 1990, puis SMRI de  $^{13}\text{C}$  et de  $^{18}\text{O}$  de l'eau, respectivement en 1994 et 1997.

Le couplage chromatographie gazeuse/SMRI a été installé en 1997. Il sert notamment à étudier les possibilités de « traçage » des drogues de synthèse [4].

plus élevées. La mesure des  $\delta^{13}\text{C}$  des sucres et des pulpes a permis de montrer que les sucres contenus dans les papayes séchées résultaient de plantes C4, alors que le métabolisme de cette plante est C3 comme le confirme la valeur  $\delta^{13}\text{C}$  des pulpes. Un tel traitement remplaçant les sucres du fruit ne peut donc être considéré comme un simple séchage.

### Analyse isotopique des jus de fruit

La recherche d'authenticité des jus de fruit fait largement appel aux analyses isotopiques pour caractériser le produit (pur jus, nectar, à base de concentré), mettre en évidence divers ajouts (sucres, pulpes acides, autres jus de fruit meilleur marché). Cependant, ces différents produits étant fiscalement semblables, le laboratoire n'est que très peu amené à les contrôler.

Afin de maintenir un haut niveau de technicité dans le secteur des analyses isotopiques, le laboratoire des Douanes suit l'application de ces analyses à de nouveaux produits comme la détermination du  $\delta^{13}\text{C}$  du gaz carbonique des vins mousseux pour vérifier la méthode d'obtention (prise de mousse par refermentation de sucres ou bien simple gazéification) ou la recherche d'authenticité des vinaigres et vanillines par RMN- $^2\text{H}$ . Il participe également aux analyses collaboratives de mise au point de nouvelles techniques : mesure du  $\delta^{18}\text{O}$  de la matière organique après pyrolyse, nouvelles applications de la technique de GC-C-SMRI aux extraits de vanille, au glycérol des vins, sans oublier les possibilités de traçage des drogues de synthèse [4].

L'intérêt de l'analyse isotopique pour un laboratoire de contrôle est incontestable, elle permet de mettre en évidence des pratiques frauduleuses indétectables avec les méthodes classiques. Elle reste cependant coûteuse en investissement, mais surtout en frais en fonctionnement. En effet, la

préparation de l'échantillon reste souvent longue même si une automatisation est envisageable. Mais l'interprétation des résultats nécessitant de disposer de nombreuses références authentiques, c'est surtout la constitution de banques de données qui mobilise de nombreux moyens (pour les vins, cela représente près de trois mois de travail chaque année). Ainsi, c'est souvent la non-disponibilité de références suffisantes qui limite l'utilisation de ces techniques isotopiques dans les laboratoires officiels de contrôle.

### Références

- [1] Règlement CE n° 1493/99, *Journal Officiel de la Communauté européenne*, L179/1, 14/07/1999.
- [2] Règlement CE n° 2729/00, *Journal Officiel de la Communauté européenne*, L316/16, 15/12/2000.
- [3] *Méthode officielle AOAC 991.41*, 1995, ch. 44, p. 29.
- [4] Palhol F., Contribution des analyses isotopiques à la lutte contre les trafics de drogue, *L'Act. Chim.*, 2003, 8-9, p. 27.
- [5] Martin G., *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 1982, 85, p. 249.
- [6] Règlement CE n° 2676/90, *Journal Officiel de la Communauté européenne*, L272/33, 03/10/1990.
- [7] Règlement CE n° 822/97, *Journal Officiel de la Communauté européenne*, L117/10, 07/05/1997.
- [8] Règlement CE n° 440/03, *Journal Officiel de la Communauté européenne*, L66/15, 11/03/2003.



#### Catherine Lamoureux

est ingénieure chargée des méthodes isotopiques au laboratoire des Douanes de Paris\*.

\* Laboratoire des Douanes de Paris, 1 rue Gabriel Vicaire, 75141 Paris Cedex 03.

Tél. : 01 44 54 21 32. Fax : 01 42 77 46 92.

E-mail : catherine.lamoureux@douane.finances.gouv.fr

### Complétez votre collection de L'Actualité Chimique

Les numéros de 2000, 2001 et 2002 sont accessibles, dans la limite des stocks disponibles, au prix exceptionnel de :

- **11 euros** (frais de port compris) pour les **numéros spéciaux**  
Vous trouverez le bon de commande pour ces numéros sur le site [www.sfc.fr](http://www.sfc.fr), rubrique L'Actualité Chimique ou dans le numéro de juin 2003.
- **9 euros** (frais de port compris) pour les **autres numéros**

Les sommaires des numéros « à rubriques » de 2001 et 2002 et de tous les numéros spéciaux sont accessibles via le site Internet. Les autres sommaires sont consultables dans la base de données.

Commande : Nadine Colliot, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris  
Tél. : 01 40 46 71 66. Fax : 01 40 46 71 61. E-mail : [adhesion@sfc.fr](mailto:adhesion@sfc.fr)

*Offre valable jusqu'au 31 décembre 2003*