

## Développements récents en analyse isotopique dans les composés dits naturels

H.Casabianca • P.Jame

CNRS SCA, Solaize

1-Analyse multi isotopes dans les huiles de bouleau et de wintergreen.

Les huiles essentielles de bouleau du Canada et wintergreen (*Gaultheria procumbens*) sont utilisées comme produits naturels en aromathérapie pour les traitements anti-inflammatoires dans des crèmes cosmétiques. Majoritairement et naturellement constitués de salicylate de méthyle (99% en chromatographie gazeuse), l'addition de la molécule de même nature (synthèse) est une pratique courante et difficilement détectable par les outils classiques de contrôle des huiles essentielles. Grâce à l'analyse isotopique et la corrélation  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  et  $2\text{H}/1\text{H}$ , nous avons pu montrer que nous pouvions différencier ces origines.

Les appareils utilisés comprenaient un analyseur élémentaire CN (SCA instrumentation CNRS France) couplé à un spectromètre de masse Delta S thermo pour les mesures  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  et le couplage GC pyrolyse Isoprime de chez Elementar pour les mesures des rapports de D/H.

Ainsi les rapports isotopiques des huiles essentielles ont pour valeur delta  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  : -33 et delta  $2\text{H}/1\text{H}$  : de -120 à -140 comparés à celles obtenues sur des méthyls salicylates de synthèse delta  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  : -27 et delta  $2\text{H}/1\text{H}$  : -40 à -70 la discrimination est possible, permettant ainsi de s'assurer de l'authenticité de ces produits.

2-Authentification de purs jus de grenades.

L'augmentation de la commercialisation des purs jus de grenade s'est faite en raison de leurs propriétés thérapeutiques reconnues pour l'organisme, on parle même d'actions bénéfiques lors de l'application de traitements dans les cancers du pancréas. Cet accroissement s'accompagne de l'apparition de produits suspects : risque d'adultération par dilution et ajout de colorants naturels d'autres origines.

L'analyse isotopique de l'oxygène  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  de l'eau des jus par la méthode d'équilibre  $\text{CO}_2$  - $\text{H}_2\text{O}$  permet de reconnaître l'adultération par dilution. Les valeurs isotopiques de grenade pressées d'origines diverses (Turquie, Tunisie...) ont donné des résultats proches de delta de zéro (-2 à +2), comparées aux valeurs largement négatives (-6 à -10) d'échantillons dilués. Nous avons corrélés ces déterminations avec les mesures en

chromatographie liquide des profils d'anthocyane. Dans les échantillons non conformes au niveau isotopique, nous avons détecté des pics chromatographiques d'autres anthocyanes absents dans les purs jus de grenade, mais que l'on trouve dans certains fruits rouges tels que le sureau.

3-Différenciation de l'origine du Squalène et du Squalane par spectrométrie de masse des rapports isotopiques.

Le squalane, largement utilisé dans les formulations cosmétiques est produit industriellement par hydrogénation de la molécule naturelle, le squalène, issu soit de l'huile de foie de requin (contenant 30% de squalène) soit de la fraction insaponifiable d'huile d'olive (< 1% de squalène). Ces différences de teneurs induisent au squalène (ex-olive) des coûts de production plus élevés. Certaines sociétés cosmétiques ne souhaitent pas utiliser de matières premières d'origine animale (chartes écologiques, sauvegarde des requins, recommandation européenne)

L'origine des échantillons a été déterminée par la spectrométrie de masse des rapports isotopiques du  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

L'équipement utilisé comprenait un analyseur élémentaire CN (SCA instrumentation CNRS France) couplé à un spectromètre de masse Delta S thermo.

L'étude a donné les valeurs suivantes en fonction des origines sur le squalène :

Pour le requin des valeurs isotopiques  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de -19.9 à -20.9 et pour l'olive des valeurs isotopiques  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  : -27.8 à -28.4. Des mélanges allant de 5 à 95% des 2 origines ont été préparés et mesurés. La méthode isotopique permet de reconnaître 5% d'ajout de requin dans l'olive. L'incertitude sur la mesure est de l'ordre de 0.30 delta.