



MINISTÈRE
DE L'ÉCONOMIE,
DES FINANCES
ET DE LA SOUVERAINETÉ
INDUSTRIELLE ET NUMÉRIQUE

*Liberté
Égalité
Fraternité*

Service commun
des laboratoires
DGCCRF – DGDDI

Apport de la spectrométrie de masse aux contrôles de conformité

Le Service Commun des Laboratoires

- Un réseau de laboratoires officiels d'Etat
- 2 donneurs d'ordre principaux : DGDDI & DGCCRF

11 sites / # 370 agents




Liberté • Égalité • Fraternité
REPUBLIQUE FRANÇAISE

60 000 rapports

460 000 résultats





Le contrôle de conformité

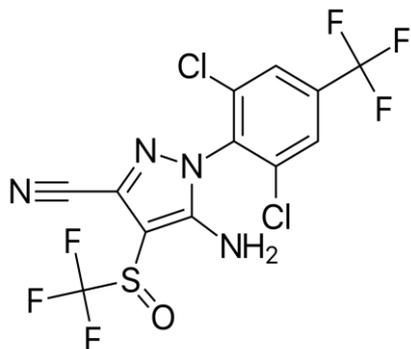
- **Les enjeux du contrôle officiel**
 - **Un libre jeu de la concurrence**
 - **Une pression sur les prix**
 - **Une exigence de qualité**
 - **Une attente de sécurité**
 - **De nouveaux modes de distribution**
 - **Des productions de masse**
 - **De nouveaux produits**
 - **Une chimie de l'alimentaire**
 - **Une certaine défiance vis-à-vis des autorités**

- **2 volets d'intervention**
 - **Sécurité et protection des consommateurs**
 - **Loyauté économique**



L'apport du SCL

- **Les enjeux pour le laboratoire**
 - une réponse en constante évolution
 - des crises à grande échelle
 - toujours plus de recherches à faire sur un même produit
 - des fraudes multiformes : simples et complexes
 - une exigence de rapidité
 - une exigence de fiabilité avec une culture de la contre expertise
 - une attente d'interprétations et conclusions juridiquement consolidées



14,3 Milliards d'œufs produits en France (111 UE)
50 millions de poules
220 œufs/français



L'apport du SCL

- **Quelles réponses analytiques ?**
 - **Adapter la stratégie à la question posée**
 - **Vérification de la conformité à des réglementations**
 - **Mise en évidence d'anomalies et de fraudes**
 - **Utiliser, combiner et adapter toutes les techniques disponibles.**
 - **Sécuriser le résultat**
- **Quelle place pour la spectrométrie de masse ?**
 - **Une technique parmi d'autres**
 - **Des atouts inégalés**



Le contrôle de la sécurité des produits

- **Domaine non alimentaire**
 - **Dangerosité**
 - Jouets, EPI, produits industriels, Biens de consommation
 - **Substances indésirables**
 - cosmétiques, bijoux, textiles, cuirs, jouets
- **Domaine alimentaire**
 - **Hygiène des aliments**
 - **Contaminants**
 - MOSH/MOAH, PFAS, HAP, ETM, mycotoxines, pesticides, etc.
 - **Composés néoformés**
 - **Additifs, conservateurs**



La recherche d'anomalies et de fraudes

- **Des fraudes à divers stades**
 - **Information et allégations**
 - Sur le produit
 - Sur la communication sur le produit
 - **Nature et espèces des produits**
 - Substitutions (ex. espèces de poissons)
 - Adultération (ex. lasagnes, vin bleu)
 - Soustraction (ex. épuisement des épices)
 - **Origine**
 - Francisation, prohibition d'origine
 - **Procédés**
 - Naturalité, Bio, « sans », économie verte, biosourcés
 - **Propriétés**
 - Effets revendiqués , caractéristiques techniques (ex. blanc d'œufs)



Le contrôle de conformité ... sans la SM !

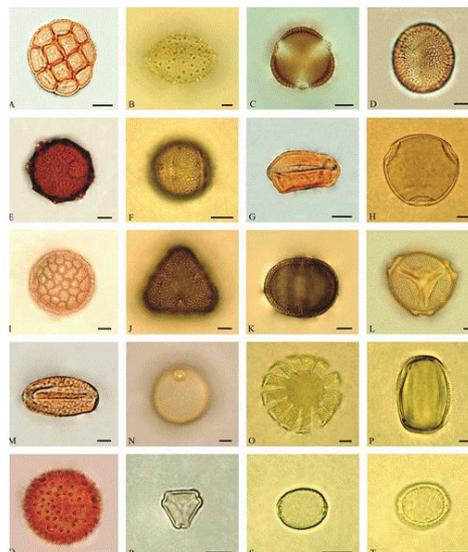
- **Quelles autres techniques ?**
 - **RAMAN portable**
 - Levée de doute au laboratoire
 - **Les essais physiques**
 - Produits non alimentaires
 - **La fluorescence X ; diffraction X**
 - Identification et dosage des métaux
 - **La RMN**
 - Profilage, authentification, quantification, caractérisation structurale
 - **L'infra-rouge**
 - Identification des textiles, caractérisation des stupéfiants
 - **Les couplages chromatographiques à détecteurs non SM**
 - Profils, dosages avec détecteurs spécifiques
 - **Les techniques moléculaires d'identification**
 - Caractérisation d'espèces, virologie
 - **La microscopie**
 - Microbiologie, épices, bois
- ... mais aussi la dégustation et l'analyse de dossiers



Le contrôle de conformité ... sans la SM !

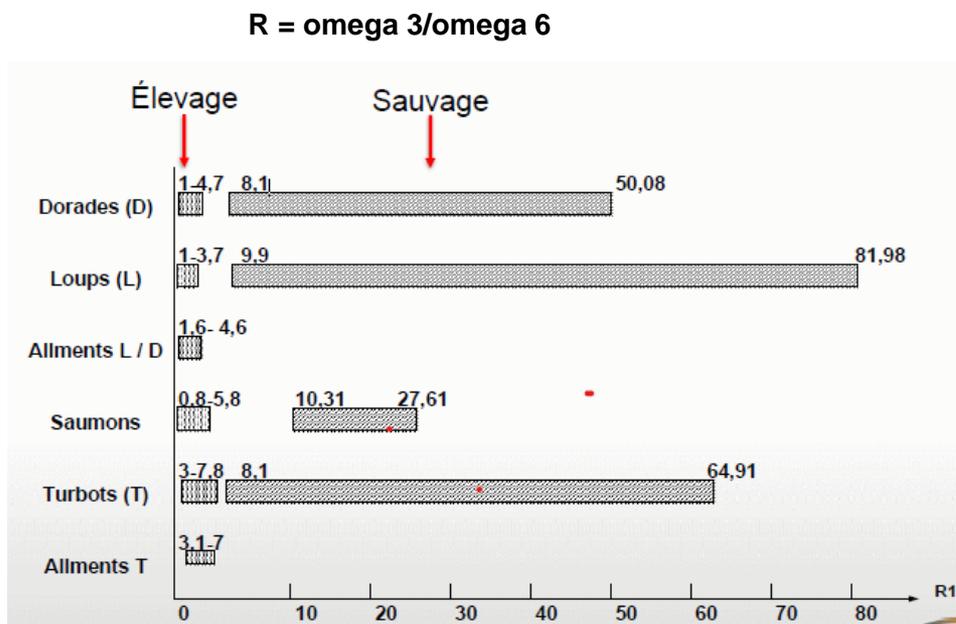
- Francisation des miels

Analyse pollinique



Le contrôle de conformité ... sans la SM !

- Mentions valorisantes : ex. Poissons d'élevage et sauvage



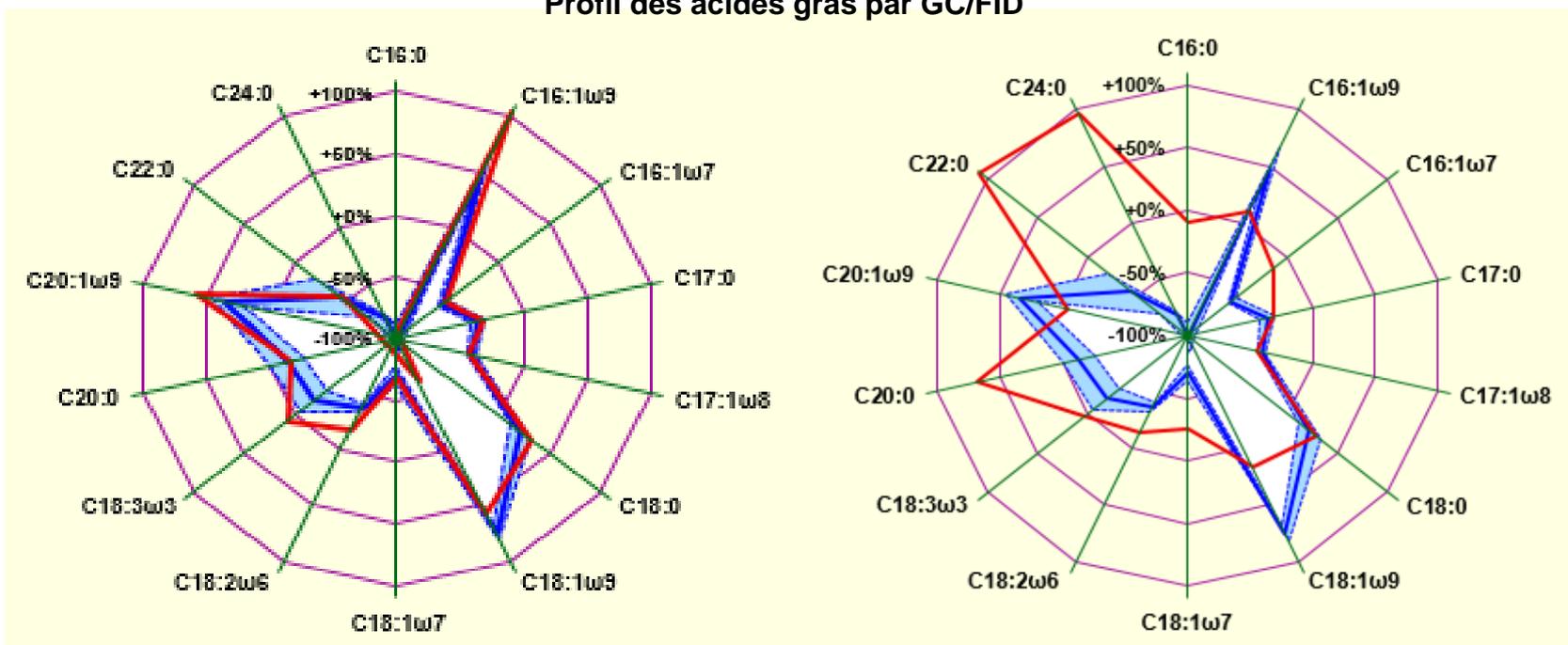
Profil des acides gras par GC/FID

Le contrôle de conformité ... sans la SM !

- Authentification des huiles d'olives



Profil des acides gras par GC/FID

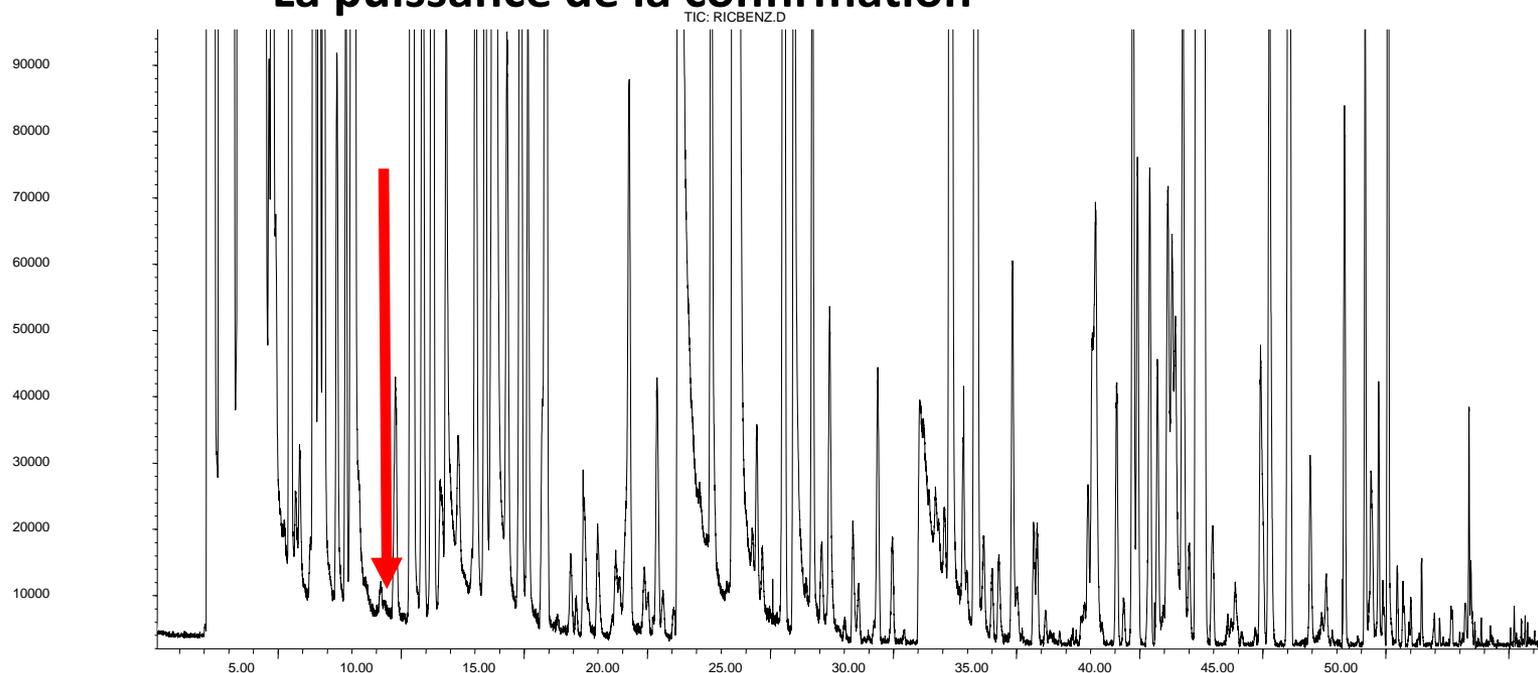


Référence : huiles de Nyon
Echantillon inconnu

La SM pour le contrôle de conformité

- **Sécurité**
 - Recherche, identification et quantification de traces
 - La puissance de la confirmation

Abundance

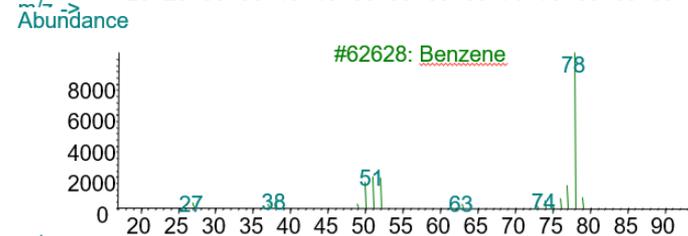
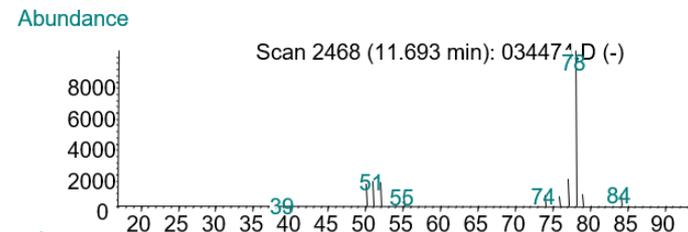
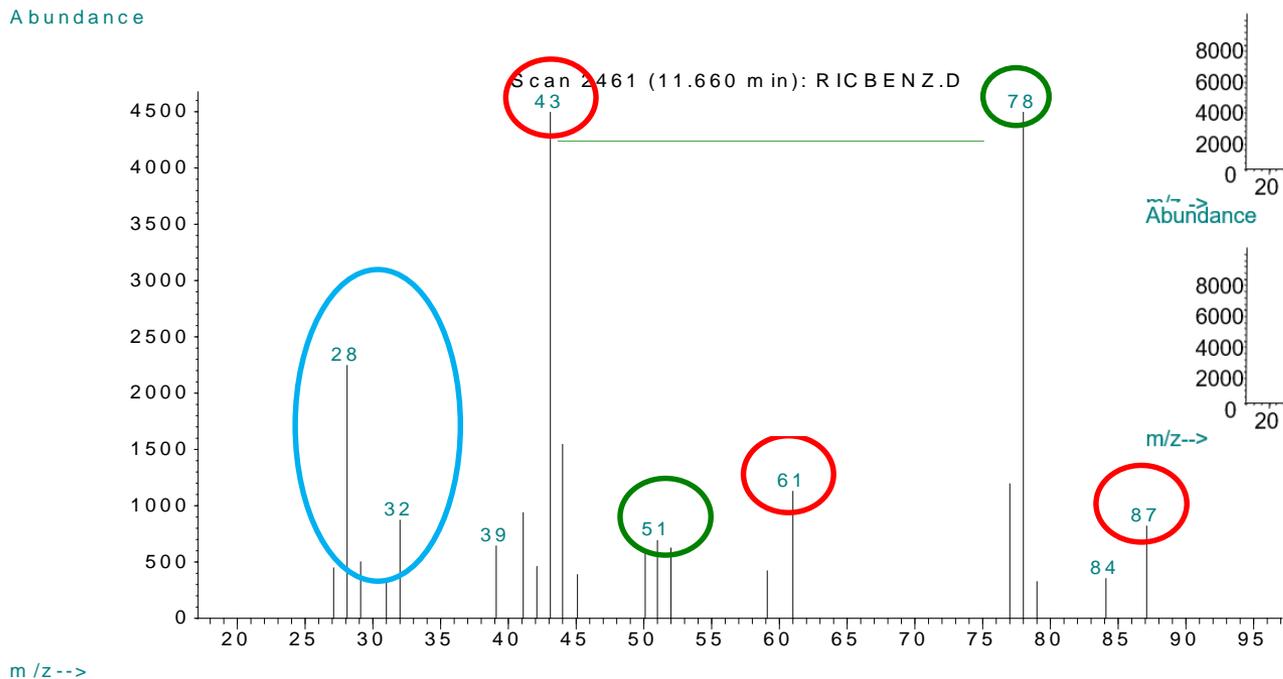
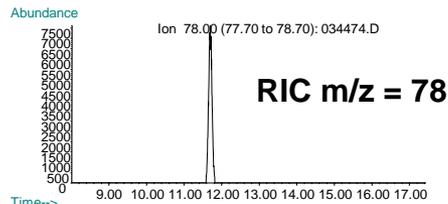
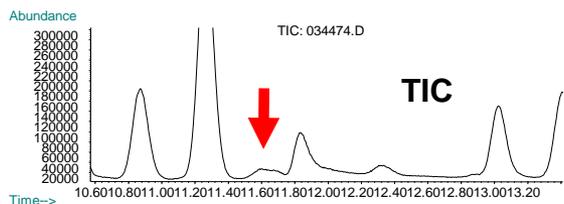


Time-->

Trace de benzène (interdit) dans une oléorésine

La SM pour le contrôle de conformité

- **Sécurité**
 - Recherche, identification et quantification de traces
 - La puissance de la confirmation





La SM pour le contrôle de conformité

- **Sécurité**
 - Recherche, identification et quantification de traces
 - La nécessité de limites toujours plus basses
 - Limiter le risque de faux positifs
 - Single Ion Monitoring
 - La MS/MS
 - L'ionisation douce
 - La HRMS
 - La très haute résolution MS/mobilité ionique

Le contrôle de conformité

- Applications à la recherche d'anomalies
 - Information et allégations
 - Le « Sans » pesticides



(1) A garantit un taux de résidus inférieur à 0,000001% dans la limite de quantification des molécules ciblées.
 Dans la limite de quantification ($\leq 0,01 \text{ ppm}$) pour une liste prédéfinie de molécules analysées



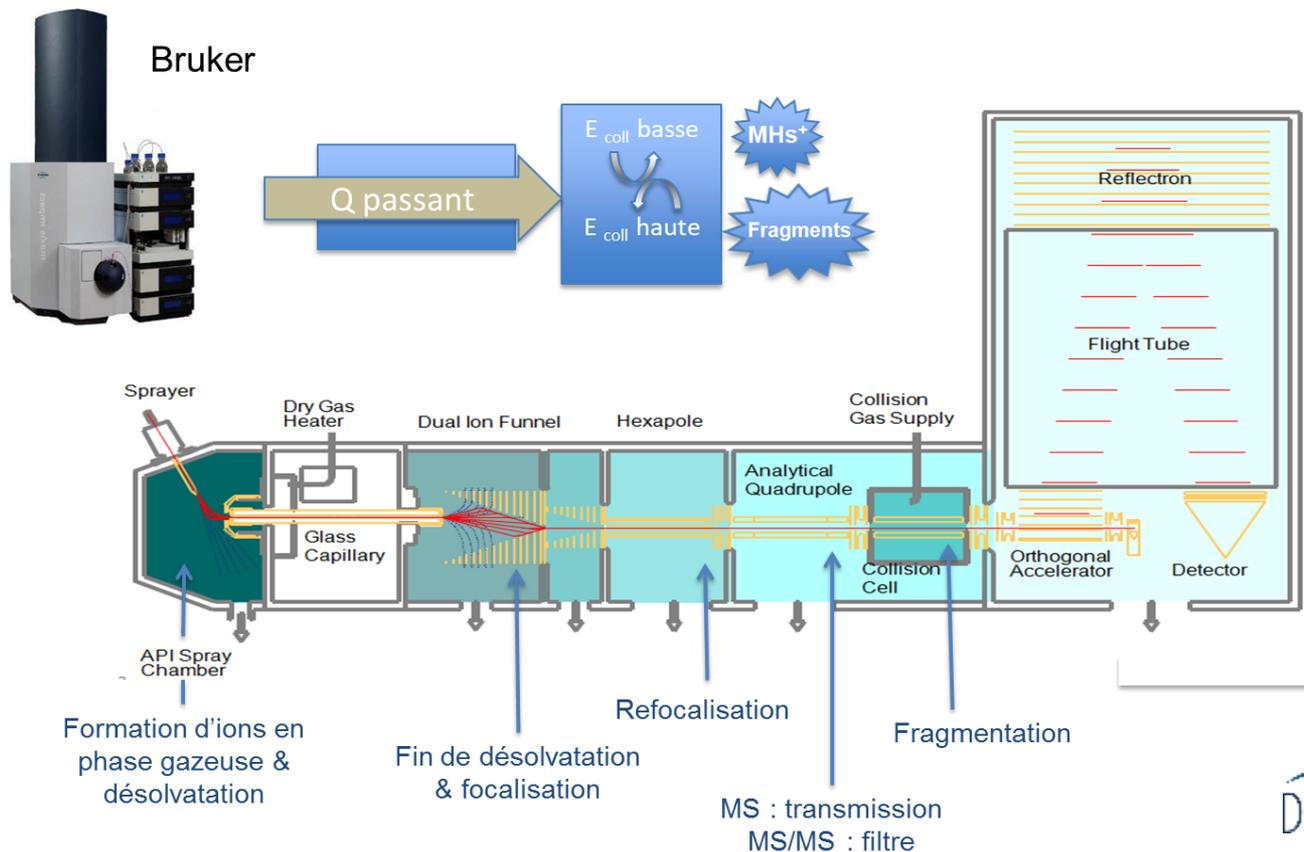
ACT FOR FOOD

SUPPRIMER L'UTILISATION DES PESTICIDES CHIMIQUES DANS NOS PRODUITS

Réduire, voire supprimer l'utilisation de pesticides chimiques, c'est respecter l'environnement et la santé de tous.

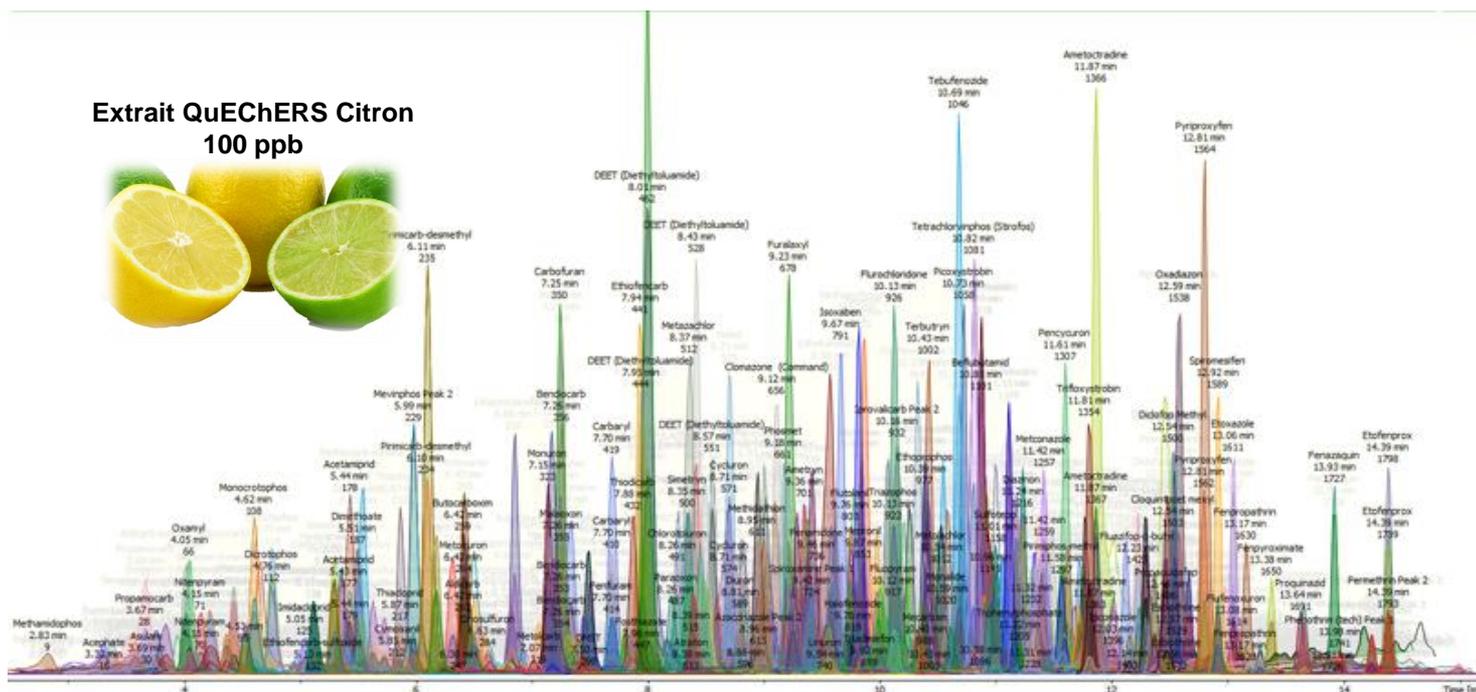
Le contrôle de conformité avec la SM

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Information et allégations
 - Le « Sans » pesticides



Le contrôle de conformité avec la SM

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Information et allégations
 - Le « Sans » pesticides

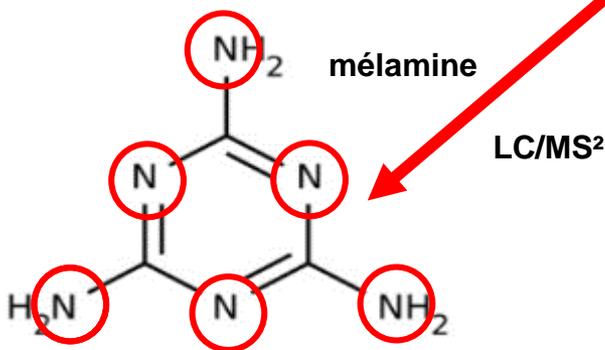


Le contrôle de conformité avec la SM

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Nature et espèces des produits
 - Adultération



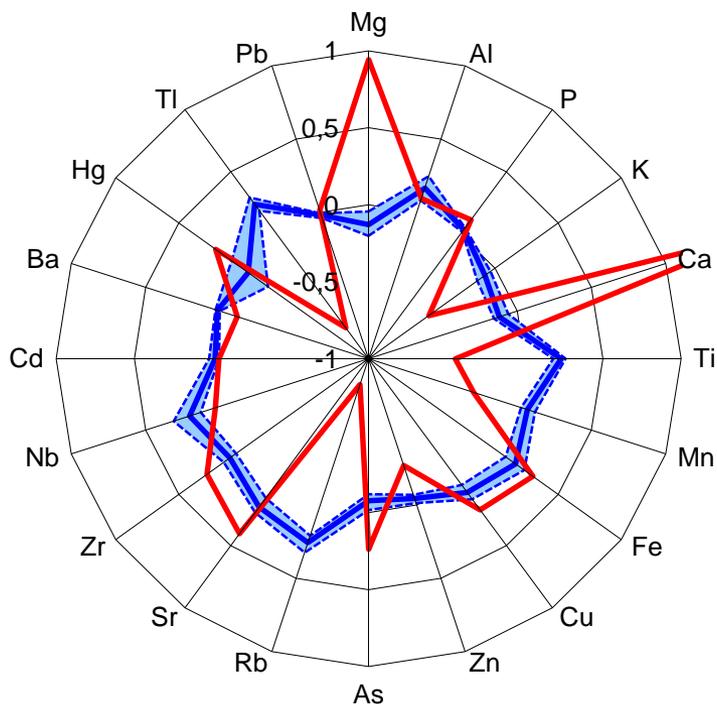
Quantité de protéines = quantité d'azote x 6,4



Le contrôle de conformité avec la SM

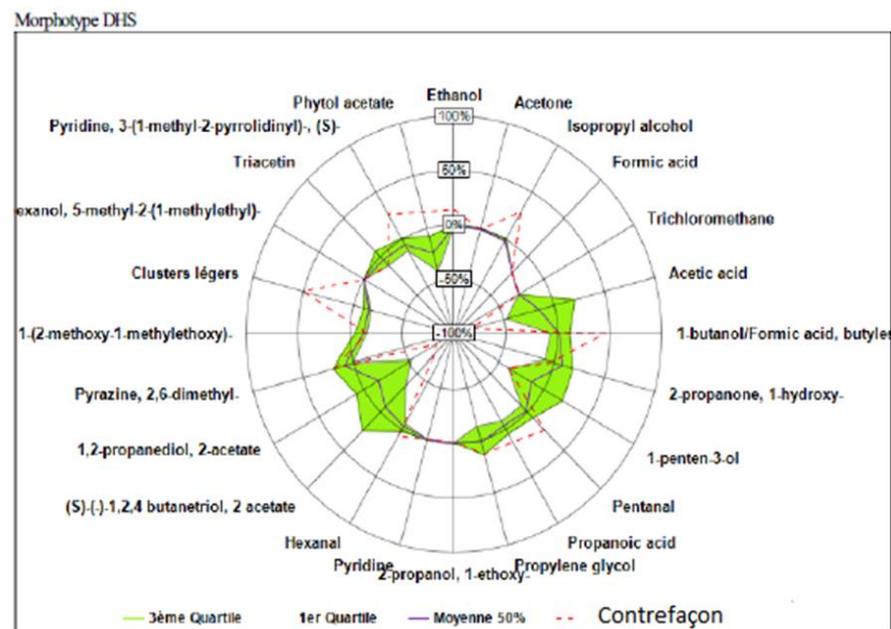
- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Contrefaçons

Profil des ETM par ICP/MS



Référence : cigarettes authentiques
 Echantillon inconnu

Profil des volatils par DHS GC/MS



Le contrôle de conformité avec la SM

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Procédés
 - Naturalité : techniques par isotope stables

Application of ^{13}C Quantitative NMR Spectroscopy to Isotopic Analyses for Vanillin Authentication Source †

by  Concetta Pironti ¹  Maria Ricciardi ¹  Oriana Motta ^{1,*}  Federica Camin ^{2,3,4}  Luana Bonterppo ²  and  Antonio Proto ⁵ 

¹ Department of Medicine and Surgery, University of Salerno, via S. Allende, 84081 Baronissi, SA, Italy

² Fondazione Edmund Mach, Research and Innovation Center, Food Quality and Nutrition Department, 38010 San Michele all'Adige, TN, Italy

³ Centre Agriculture Food Environment C3A, University of Trento, 38010 San Michele all'Adige, TN, Italy

⁴ International Atomic Energy Agency, IAEA, International Centre, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria

⁵ Department of Chemistry and Biology, University of Salerno, via Giovanni Paolo II 132, 84084 Fisciano, SA, Italy

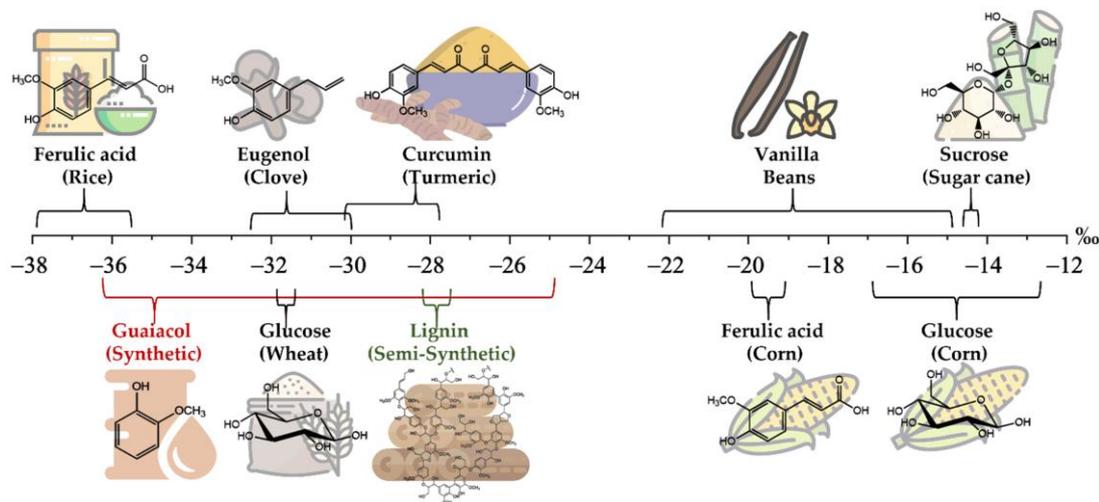
* Author to whom correspondence should be addressed.

† This article is dedicated to Professor Riccardo Zanasi, who encouraged the research of new methodologies for the determination of carbon stable isotope ratio at the University of Salerno, on the occasion of his 70th birthday.

Foods **2021**, *10*(11), 2635; <https://doi.org/10.3390/foods10112635>

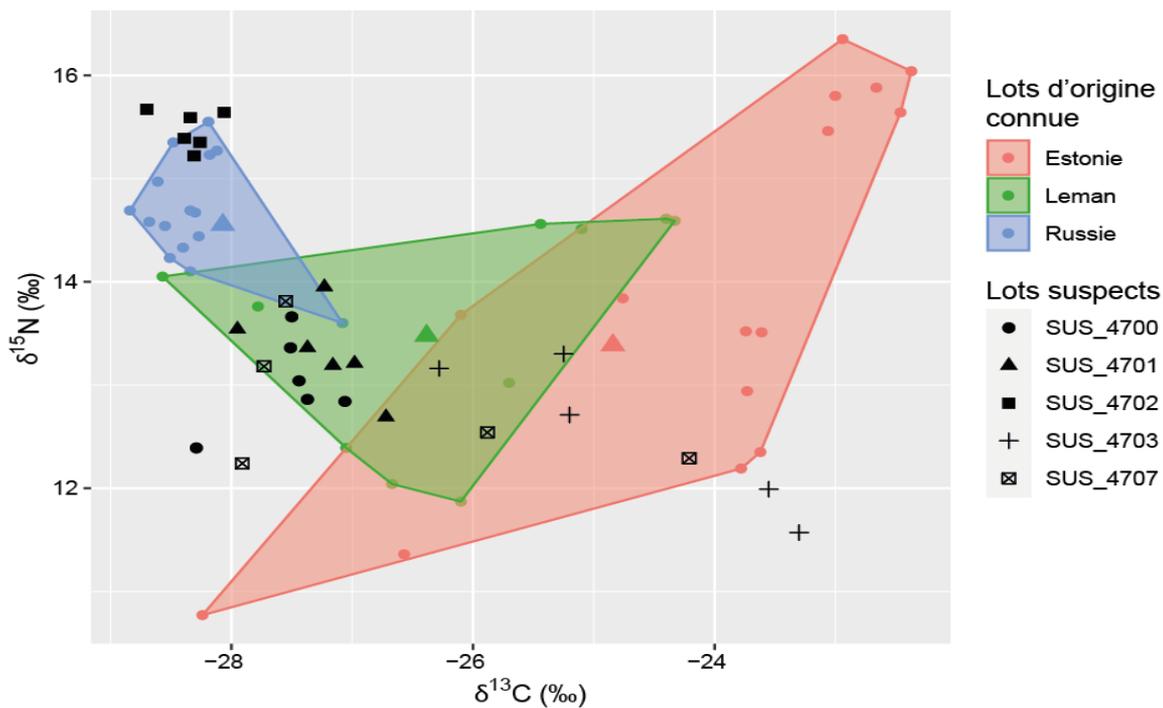
Received: 12 October 2021 / Revised: 27 October 2021 / Accepted: 28 October 2021 /

Published: 30 October 2021



Le contrôle de conformité avec la SM

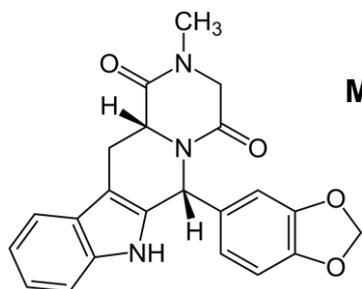
- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Procédés
 - Origine : techniques par isotope stables



Le contrôle de conformité avec la SM

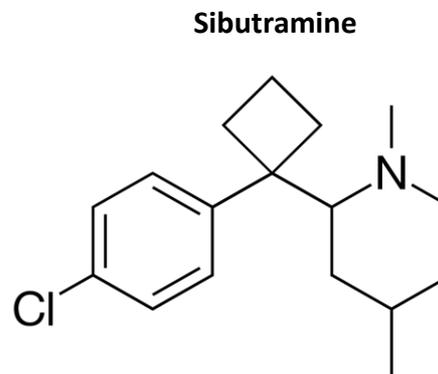
- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Propriétés
 - Compléments alimentaires
 - Sildenafil like, Sibutramine

La sibutramine (traitement de l'obésité) est le principe actif de la spécialité pharmaceutique Sibutral, qui a fait l'objet d'une suspension de l'autorisation d'AMM le 22/01/10



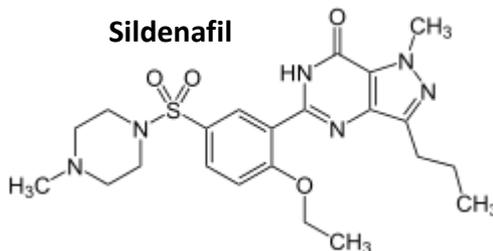
Miels aphrodisiaques

Tadalafil



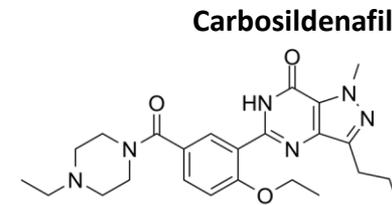
Sibutramine

Produits à vertus amincissantes



Sildenafil

Compléments alimentaires à base de plantes



Carbosildenafil

Carbodénafil	Détecté
Homosildénafil	Détecté
Thiodiméthylsildénafil	Détecté

Le contrôle de conformité avec la SM

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Substances indésirables réglementées / Prohibitions
 - Puffs

Les dispositifs de type « puff » sont des produits de vapotage jetables, ce qui les différencie des produits de vapotage couramment commercialisés qui sont rechargeables. Ils contiennent le plus souvent de la nicotine. Les pouvoirs publics ont été alertés sur la diffusion auprès d'un public jeune, y compris adolescents, de produits « puff » aux emballages colorés et aux arômes fruités ou sucrés, rendus particulièrement attrayants pour cette population. La consommation par un public mineur se développe aussi sous l'effet des pratiques de promotion et de vente via les réseaux sociaux.

Analyses

Date de début d'analyse	27/04/2022
-----	.
Nicotine • CPG-SM • ANA.PRT.582	:
Nicotine	30.1 ± 6.0 mg/ml
Nicotine	2.6 % (m/m)
Identification • CPG-SM • ANA.PRT.582	:
Propylène-glycol (propanediol-1,2)	Détecté
Glycérol	Détecté



Non conformités :

**Dépassement du taux maximal de nicotine (20 mg/ml) A. du 19 mai 2016
 + 4 anomalies d'étiquetage**

Source : MILDECA

Le contrôle de conformité avec la SM

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Substances indésirables réglementées / Prohibitions
 - Analyses des jouets : phtalates



Partie de l'échantillon analysée	1-textile enduit rouge uni
Présence de PVC (test au fil de cuivre)	Présence de PVC
-----	:
Phtalate de diisobutyle (DIBP) (CAS 84-69-5)	< 0.05 (LMR/2) % (m/m)
Phtalate de dibutyle (DBP) (CAS 84-74-2)	< 0.05 (LMR/2) % (m/m)
Phtalate de benzylbutyle (BBP) (CAS 85-68-7)	< 0.05 (LMR/2) % (m/m)
Phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP) (CAS 117-81-7)	6.9 ± 3.4 % (m/m)
Somme (DEHP+DBP+BBP+DIBP)	6.9 ± 3.4 % (m/m)
Phtalate de di-n-octyle (DNOP) (CAS 117-84-0)	< 0.05 (LMR/2) % (m/m)
Phtalate de di-isononyl (DINP) (CAS 28553-12-0)	< 0.05 (LMR/2) % (m/m)
Phtalate de diisodécyle (DIDP) (CAS 26761-40-0)	< 0.05 (LMR/2) % (m/m)
Somme (DIDP+DINP+DNOP)	< 0.05 (LMR/2) % (m/m)
-----	:
Di-isobutyrate de 2,2,4-triméthylpentane-1,3-diol (TXIB) (CAS 6846-50-0)	< 0.1 % (m/m)
Phtalate de diéthyle (DEP) (CAS 84-66-2)	< 0.1 % (m/m)
Phtalate de dipropyle (DPRP) (CAS 131-16-8)	< 0.1 % (m/m)
Phtalate de diisopentyle (DIPP) (CAS 605-50-5)	< 0.1 % (m/m)
Citrate de Tributyle (TBC) (CAS 77-94-1)	< 0.1 % (m/m)
Phtalate de di-n-hexyle (DHP) (CAS 84-75-3)	< 0.1 % (m/m)
Adipate de di-(2-éthylhexyle) (DEHA) (CAS 103-23-1)	< 0.1 % (m/m)
Phtalate de dicyclohexyle (DCHP) (CAS 84-61-7)	< 0.1 % (m/m)
Isophthalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHIP) (CAS 137-89-3)	< 0.1 % (m/m)
Téréphtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHTP) (CAS 6422-86-2)	< 0.1 % (m/m)
Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH) (CAS 166412-78-8)	< 0.1 % (m/m)

GC/MS SIM-SCAN

- étalonnage interne
- ions quantifier/qualifier
- U = 50%

Intensité relative de l'ion	Fourchette d'acceptabilité
>50%	+/- 10%
>20% - 50%	+/- 15%
>10% - 20%	+/- 20 %
≤10%	+/- 50%

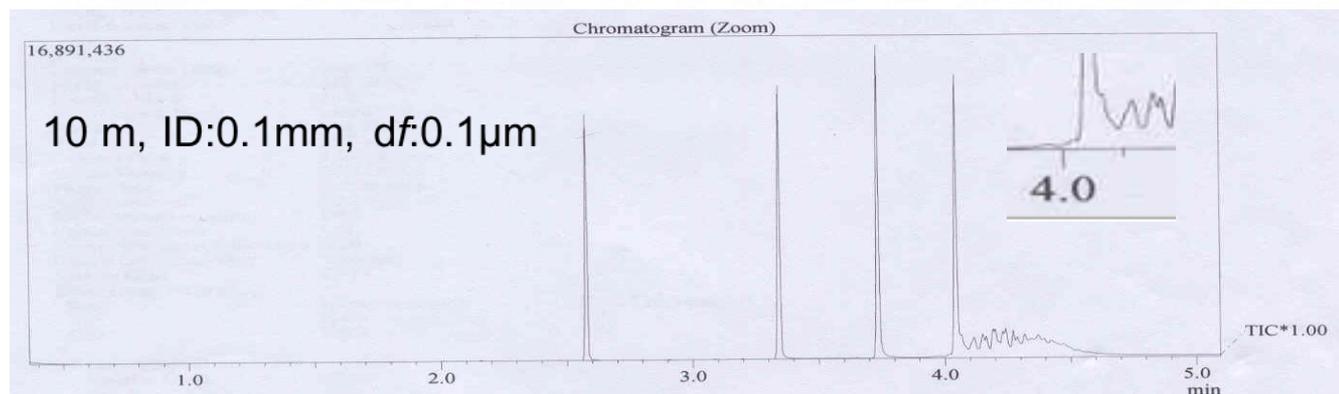
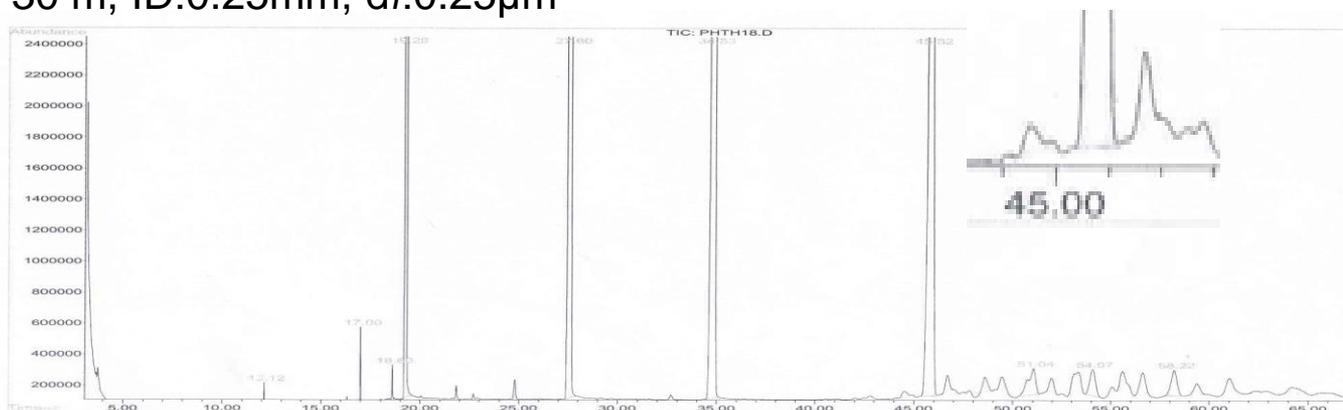
Non conformités :

- Dépassement du taux maximal de DEHP (0,1% R. REACH, Ann. XVII, entrée 51)
- Risque de strangulation
- Petits éléments ingérables
- 2 anomalies d'étiquetage

Le contrôle de conformité avec la SM

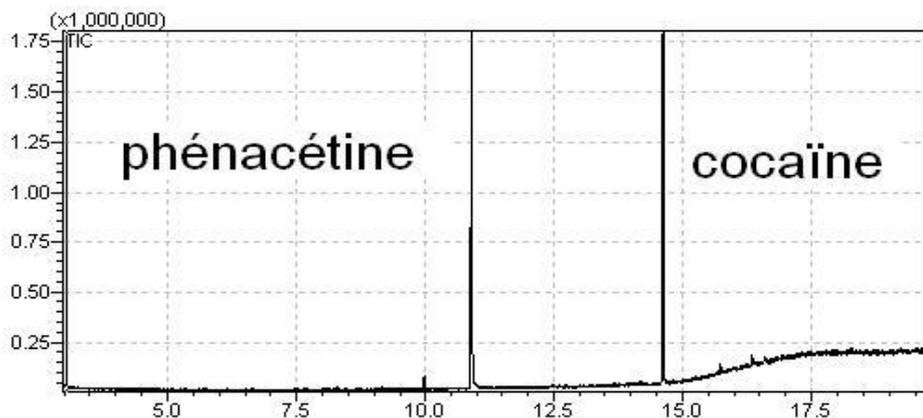
- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Substances indésirables réglementées / Prohibitions
 - Analyses des phtalates – Fast GCMS

30 m, ID:0.25mm, df:0.25µm

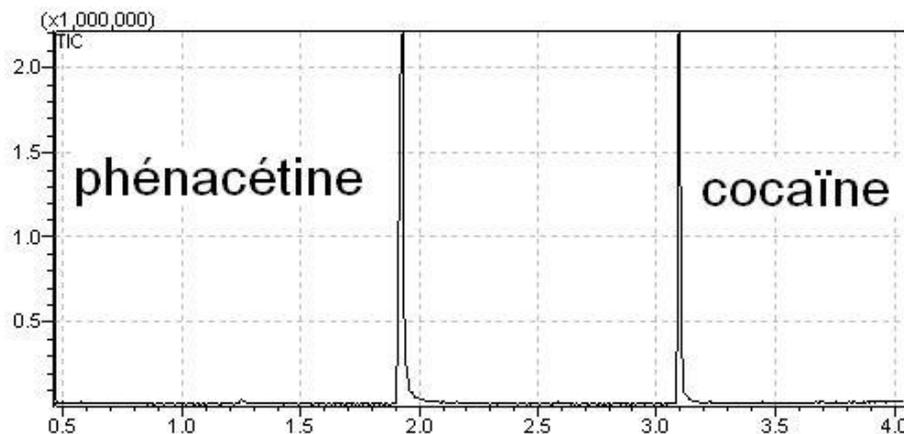


Le contrôle de conformité avec la SM

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Prohibitions
 - Analyses des stupéfiants – Fast GCMS



30 m, ID:0.25mm, df:0.25µm
U=37 cm/s
100 à 280C @ 15C/mn



10 m, ID:0.1mm, df:0.1µm
U=75 cm/s
100 à 280C @ 45C/mn

Le contrôle de conformité avec la SM

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Prohibitions
 - Recherche de stupéfiants

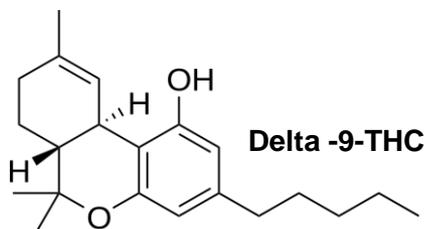
Fast GC/MS SCAN



Fast GC/MS SCAN



LC/MS/MS



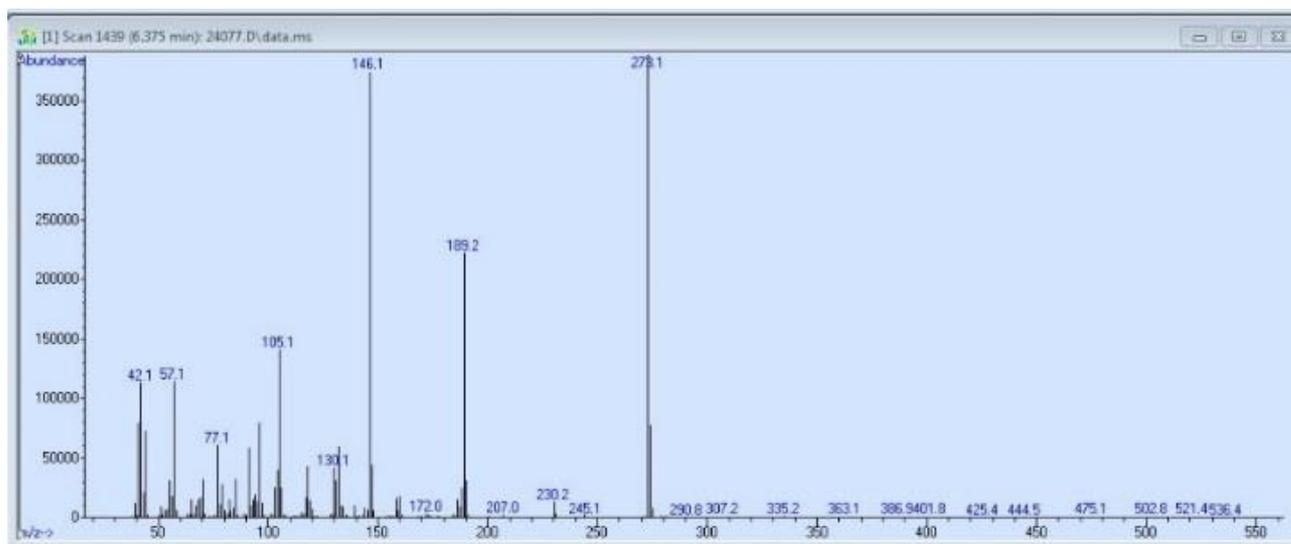
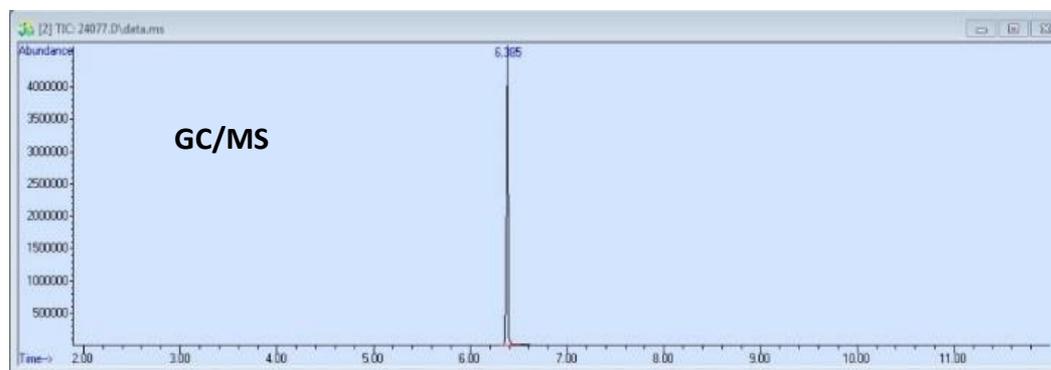
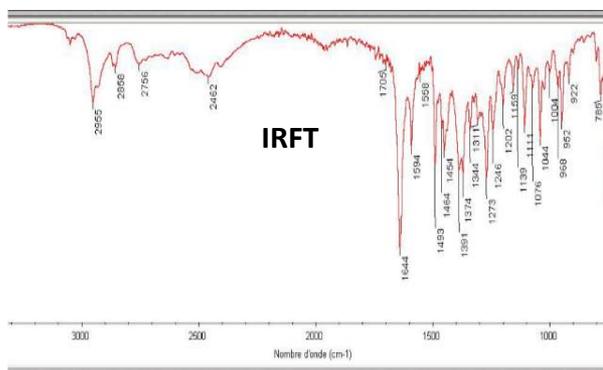
Fast GC/MS SCAN





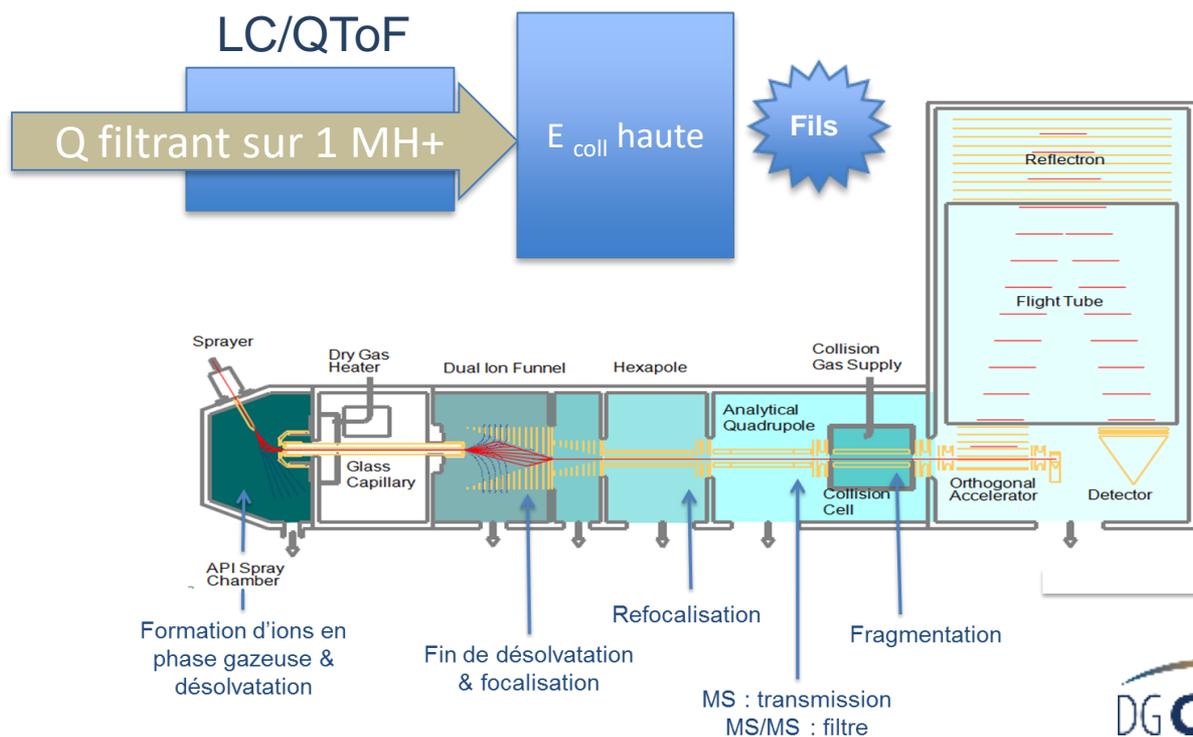
La SM pour le contrôle de conformité

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Produits prohibés – NPS - High legal : élucidation structurale



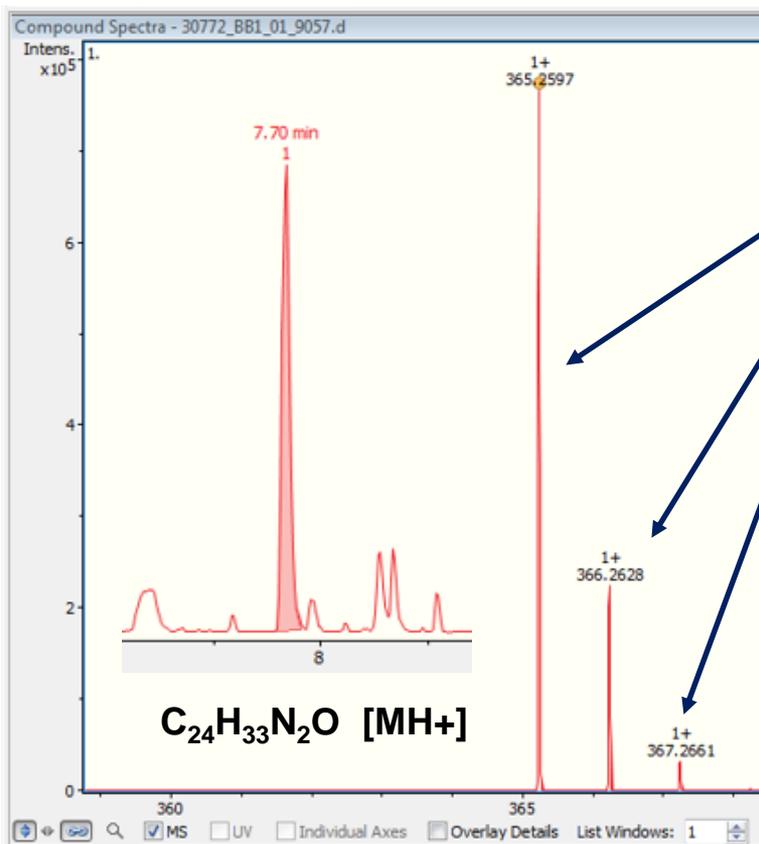
La SM pour le contrôle de conformité

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Produits prohibés – NPS - High legal



La SM pour le contrôle de conformité

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Produits prohibés NPS - High legal



Injection 1 Full Scan

profil isotopique

=> Critère

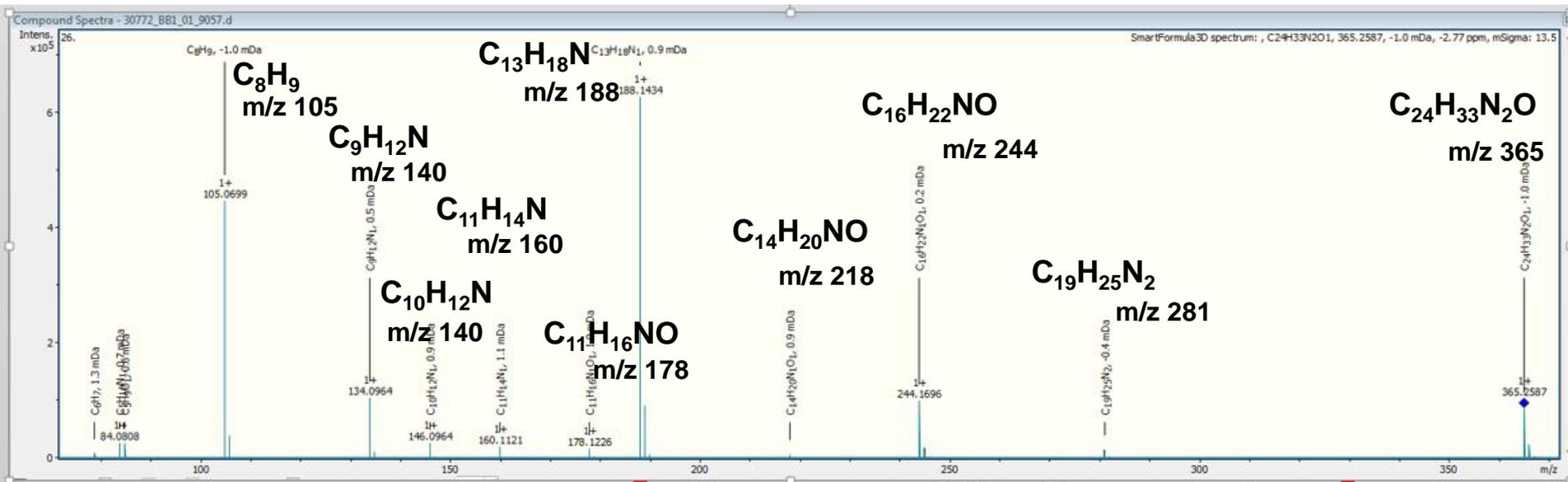
Meas. m/z	#	Ion Formula	m/z	err [mDa]	err [ppm]	mSigma
365.2597	1	C ₂₄ H ₃₃ N ₂ O	365.2587	-1.0	-2.8	13.5
365.2597	2	C ₂₂ H ₃₈ O ₂ P	365.2604	0.6	1.8	29.9
365.2597	3	C ₂₁ H ₃₄ FN ₂ O ₂	365.2599	0.1	0.4	32.2
365.2597	4	C ₂₀ H ₃₇ F ₃ P	365.2579	-1.8	-4.9	43.7
365.2597	5	C ₂₀ H ₃₉ ClFO ₂	365.2617	2.0	5.4	143.9
365.2597	6	C ₂₃ H ₃₈ ClO	365.2606	0.8	2.2	144.8

=> 6 propositions de formules brutes pour la MM

La SM pour le contrôle de conformité

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Produits prohibés – NPS – High legal

Injection 2 - Mode MS² - E_{coll} 35 eV

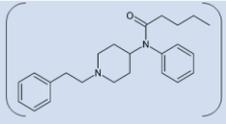
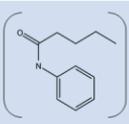
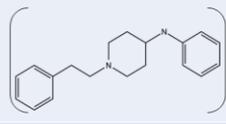
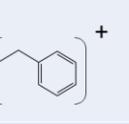
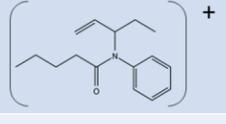
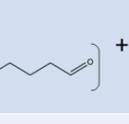
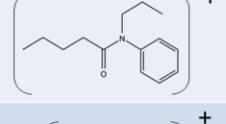
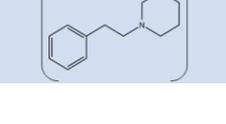
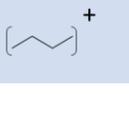


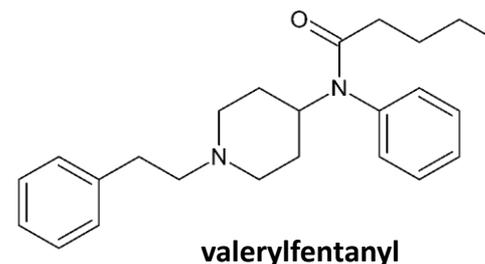
La SM pour le contrôle de conformité

- Applications à la recherche d'anomalies & fraudes
 - Produits prohibés – NPS – High legal



In silico fragmentation for computer assisted identification of metabolite mass spectra

Masse	Fragment proposé	Masse	Fragment proposé
364,2515 [C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₁] ⁺ (Original compound)		+ 178,1226 [C ₁₁ H ₁₄ N ₁ O ₁ + 2H] ⁺	
281,2012 [C ₁₉ H ₂₃ N ₂ + 2H] ⁺		+ 105,0699 [C ₈ H ₉] ⁺	
244,1200 [C ₁₆ H ₂₂ N ₁ O ₁] ⁺		+ 85,0648 [C ₅ H ₉ O] ⁺	
218,1539 [C ₁₄ H ₁₉ N ₁ O ₁ + H] ⁺		+ 79,0542 [C ₆ H ₅ + 2H] ⁺	
188,1434 [C ₁₃ H ₁₈ N ₁] ⁺		+ 57,0699 [C ₄ H ₉] ⁺	



rapentadol et ses sels (29)

Tétrahydrocannabinols, leurs esters, éthers, sels ainsi que les sels des dérivés précités
Tetrahydrofuranylefentanyll ou THF-F (46)

Tilétamine et ses sels, à l'exception de leurs préparations injectables (17)

TMA-2 ou 2,4,5-triméthoxyamphétamine (18)

Valerylfentanyll (46)

(46) Arrêté du 05/09/2017 modifiant l'arrêté du 22/02/1990
fixant la liste des substances classées comme stupéfiant

J.O. du 08/09/2017



Conclusion

- La technique d'analyse dépend de la problématique
- La SM est un outil comme les autres
- Tous les modes de SM (couplages & détecteurs) sont sollicités
- Il faut différencier l'avis d'expert du contrôle officiel

Merci pour votre attention