

ANALYSE DES HUILES MINÉRALES DANS LES ALIMENTS ET LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES



Quantification en ligne par LC-GC des fractions aliphatiques et aromatiques (MOSH/MOAH)

Introduction

En ce qui concerne l'évaluation des emballages, l'accent est mis sur les FCMO (Food-Contact Materials and Objects), avec une attention particulière sur la caractérisation des hydrocarbures qui peuvent apparaître dans les emballages alimentaires et, par conséquent, dans les aliments contenus.

En raison de leur toxicité potentielle, les huiles minérales doivent faire l'objet d'une surveillance attentive, en particulier dans le cas des FCMO à base de matériaux recyclés.

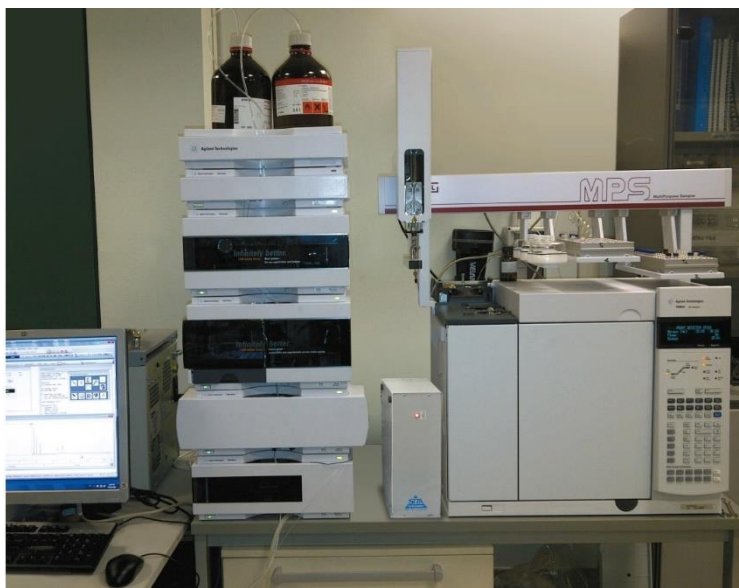
La nature et la quantité totale d'huiles minérales (MO) sont deux informations essentielles, d'où la nécessité de réaliser la spéciation des fractions d'hydrocarbures saturés (MOSH) et d'hydrocarbures aromatiques (MOAH).

Bien qu'il n'existe actuellement aucune réglementation ad hoc, plusieurs autorités s'efforcent d'harmoniser les méthodes d'analyse afin d'obtenir des données analytiques homogènes.

Parmi les études les plus pertinentes, les travaux conduits au Zurich Kantonaales Labor (CH) se distinguent aujourd'hui pour leur approche analytique rigoureuse et pour l'attention portée à l'automatisation de la méthode.

A partir de ces travaux, SRA Instruments a développé un système en ligne complet qui répond aux exigences de fiabilité et d'automatisation.

Afin de répondre aux besoins des laboratoires en termes de productivité, d'automatisation et de fiabilité des résultats, SRA Instruments a développé un analyseur en ligne capable de gérer dans une séquence unique la séparation LC et l'injection GC des phases hydrocarbures.



L'analyseur se compose de :

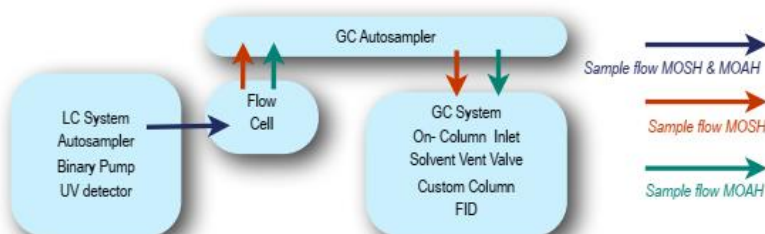
- Système de préparation LC équipé d'une pompe binaire, d'un détecteur UV et d'un passeur automatique (Agilent Technologies)
- Cellule d'écoulement pour éluat LC (Gerstel)
- Échantillonneur polyvalent (MPSxt) pour le prélèvement, le stockage, l'injection et la gestion des fractions provenant des LC/Cellule (Gerstel)
- GC-FID équipé d'une entrée LV-COC (Agilent Technologies)

ANALYSE DES HUILES MINERALES DANS LES ALIMENTS ET LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES

L'échantillon est injecté dans la LC, où a lieu la séparation MOSH/MOAH.

L'effluent de la LC s'écoule dans la cellule d'écoulement, où le MPS prélève les fractions.

L'échantillonnage peut être étendu à la quantité totale (isocinétique) ou peut être limité à une portion représentative (dilution fractionnée).



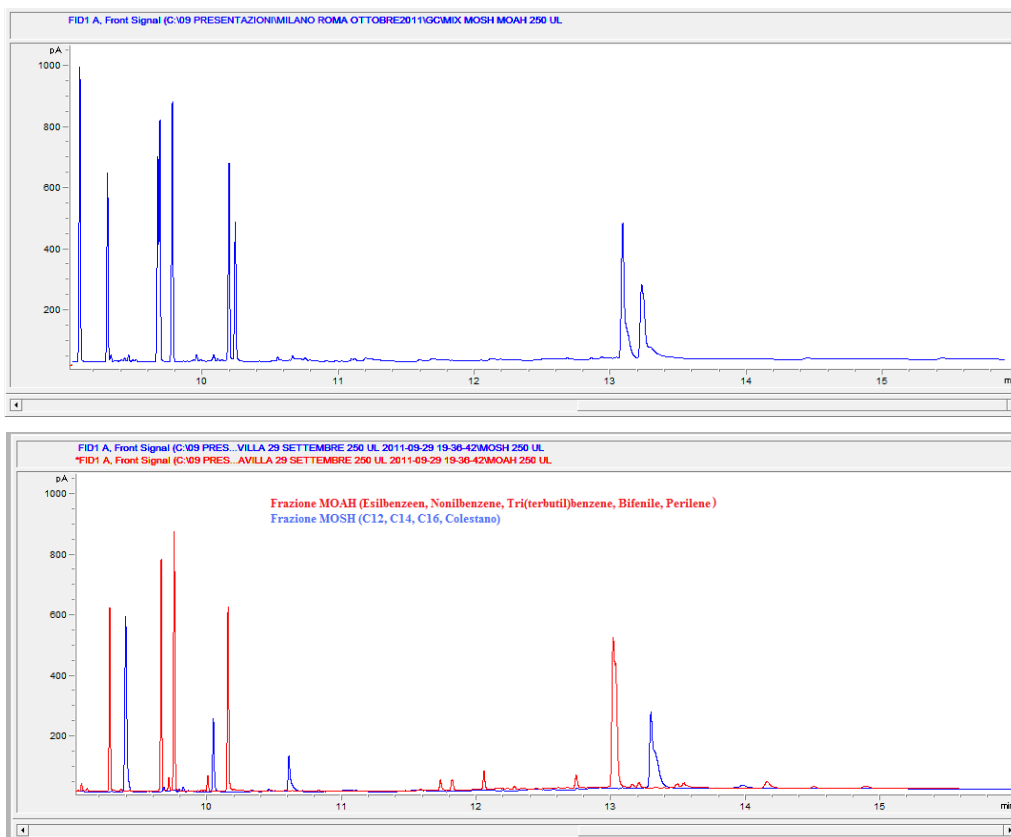
Expériences

Afin d'évaluer l'efficacité du système, selon l'ouvrage de référence (Grob et al.), un mélange d'hydrocarbures aliphatiques et aromatiques a été étudié :

MOSH : dodécane, tétradécane, hexadécane, cholestane

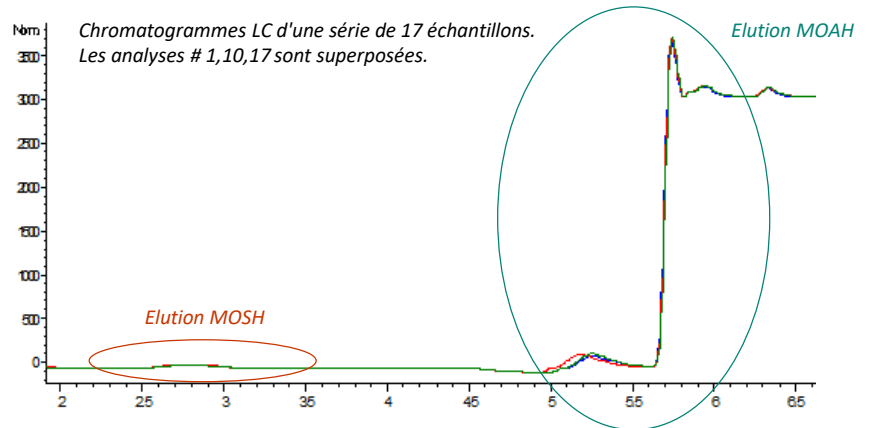
MOAH : 1,3,5 tri-tert-butylbenzène, hexylbenzène, phénylnonane, biphenyle, pérylène

Une solution d'hexane contenant les neuf analytes a été injectée en HPLC ; après séparation, les deux fractions collectées ont ensuite été injectées automatiquement en GC-FID. Les résultats obtenus sont exposés ci-dessous. Ces résultats confirment une séparation satisfaisante des MOSH et des MOAH.



ANALYSE DES HUILES MINÉRALES DANS LES ALIMENTS ET LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES

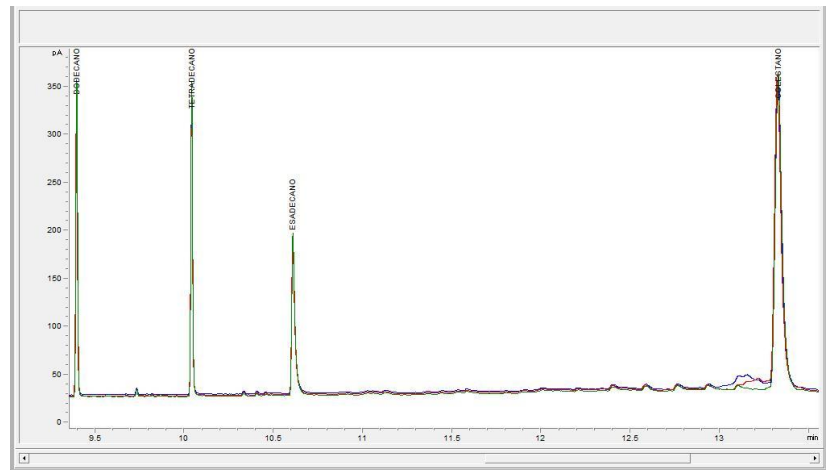
Ci-contre, la superposition des chromatogrammes démontre la répétabilité satisfaisante en LC.



Ensuite, la répétabilité de l'ensemble du système a été étudiée. En effet, la répétabilité de la LC est une condition obligatoire mais non suffisante pour assurer la fiabilité de l'ensemble du processus.

Le même comportement doit être observé en ce qui concerne la séparation GC.

Cet aspect est également satisfait, comme le montrent les deux images ci-contre.

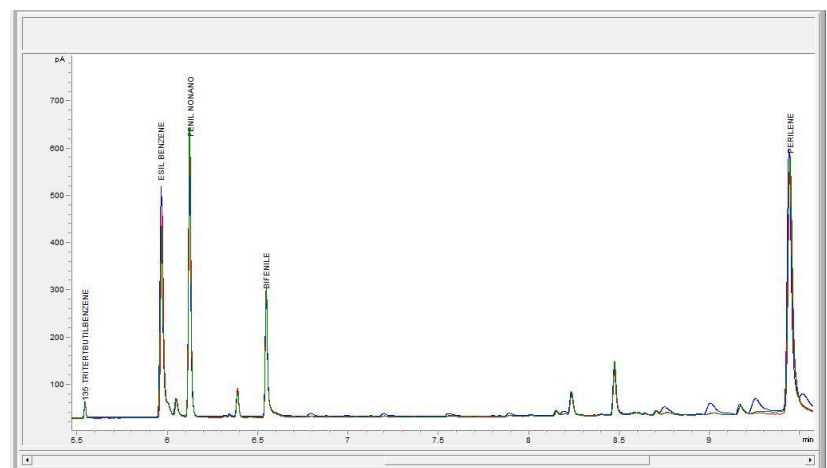


MOSH

Chromatogrammes (LC)GC d'une série de 20 échantillons. Les analyses # 1,11,20 sont superposées.

Une excellente répétabilité du processus est ainsi garantie, sur tous les aspects :

- Séparation LC
- Échantillonnage de cellules d'écoulement
- Injection GC 100 µl en mode LV-COC (voir ci-dessous)
- Acquisition GC-FID



MOAH

Chromatogrammes (LC)GC d'une série de 20 échantillons. Les analyses # 1,11,20 sont superposées.

ANALYSE DES HUILES MINÉRALES DANS LES ALIMENTS ET LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES

Sensibilité

L'approche actuelle consiste à envisager des limites de quantification acceptables de l'ordre de centaines de ppb.

Cette limite est difficilement atteignable par extraction puis injection de volumes standards (quelques µl), même si une étape de concentration de l'extrait final lui-même est réalisée.

Une approche différente a donc été adoptée : le système a été configuré pour permettre d'injecter jusqu'à 250 µl par injection COC (Cool on Column), tout en maintenant une faible discrimination.

Dans ces conditions, il est possible d'atteindre la sensibilité requise pour chaque analyte, comme le montrent les courbes d'étalonnage présentées ci-contre.

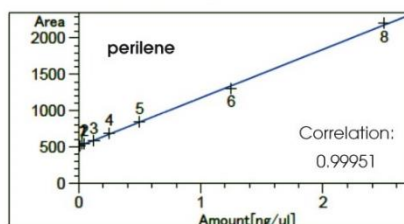
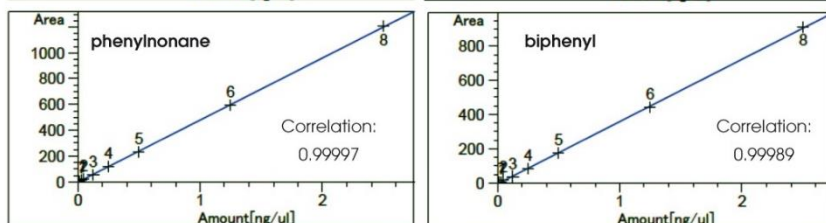
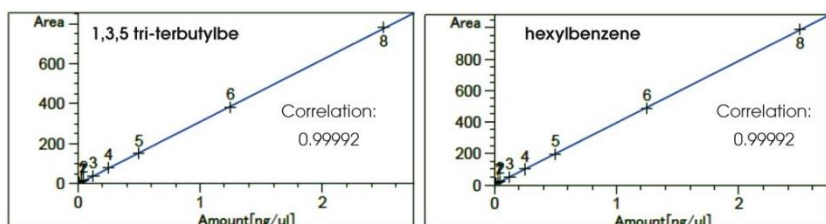
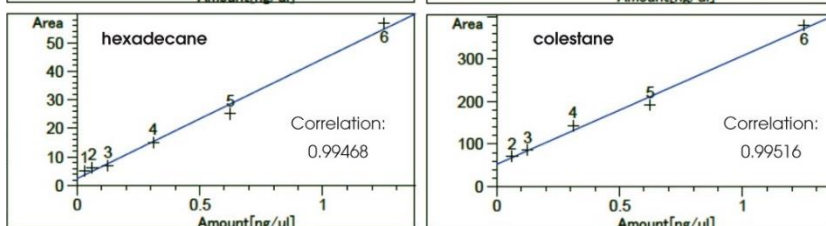
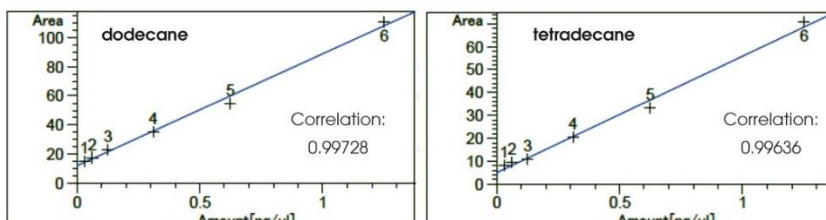


Courbes d'étalonnage

Les courbes suivantes ont été obtenues en introduisant plusieurs ppb (MOSH : 50 à 1250 µg/kg ; MOAH : 50 à 2500 µg/kg) dans un échantillon de 10 g (pâtes de blé dur).

Les échantillons ont ensuite été extraits avec du n-hexane (10 ml) : bain à ultrasons pendant 24 heures.

Une aliquote, sans autre manipulation, a été injectée dans le système LC-GC.

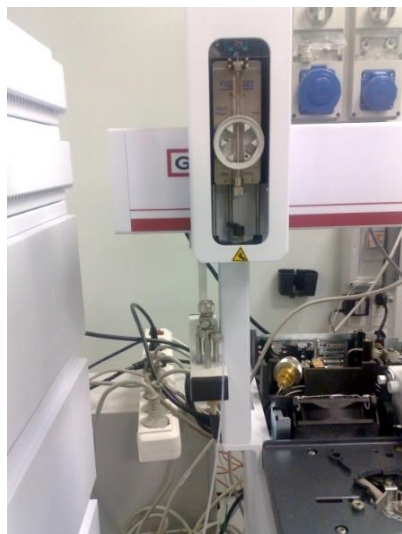


¹Bibliographie

¹Cfr : "Aromatic Hydrocarbons of Mineral Oil Origin in Foods: Method for Determining the Total Concentration and First Results", Maurus Bledermann, Katell Fiselier et Koni Grob, JAFCA 2009, 57, 8711-8721

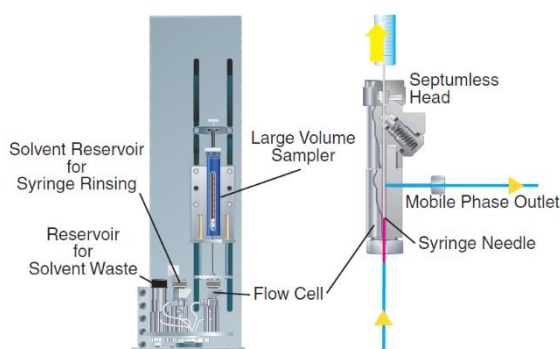
ANALYSE DES HUILES MINÉRALES DANS LES ALIMENTS ET LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES

La LC-GC est basé sur deux dispositifs dédiés : Cellule d'écoulement (Gerstel) et Système de couplage (SRA Instruments)



Cellule d'écoulement (FC)

L'éluat LC s'écoule en continu dans la FC ; l'échantillonneur automatique collecte chaque fraction et l'injecte dans le GC. Les fractions peuvent également être stockées dans des flacons en vue d'une manipulation ultérieure, toujours effectuée par un échantillonneur automatique, proposant dilution, ajout de standard interne, injection retardée, etc.

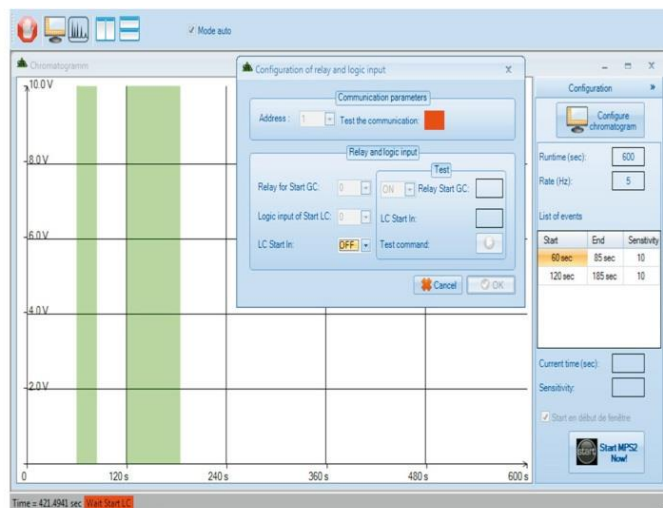


Système de couplage LC-GC SRA

Entièrement développé par SRA Instruments, ce dispositif se compose d'un module d'interfaçage et d'un logiciel dédié.

Tout signal d'E/S provenant de la LC, de la GC et du passeur automatique d'échantillons est géré par ce dispositif, qui convertit chaque signal en instructions opérationnelles.

Au moyen d'un algorithme évolué de déclenchement du signal UV, le logiciel dédié permet de détecter en temps réel la sortie MOSH/MOAH, évitant ainsi les erreurs d'échantillonnage dues aux interférences matricielles.



Conclusion

Un analyseur MOSH/MOAH en ligne complet a été développé et testé par SRA Instruments, mais pas seulement.

La cellule d'écoulement et le système de couplage sont extrêmement polyvalents. D'autre part, l'ensemble du système est basé sur une configuration modulaire. Ceci permet de planifier différentes utilisations de l'analyseur, même si cela implique seulement l'utilisation de la GC et/ou LC et/ou FC/MPS.