Analyse des MCPD et glycidol dans les produits alimentaires

avec la station de travail CHRONECT MCPD et le module ISO 18363-3

Note d’application 149

Introduction

Cette note d'application décrit l'analyse entièrement automatisée des 2-MCPD, 3-MCPD et glycidol dans les huiles et graisses selon la méthode officielle AOCS Cd29a-13. Les esters d'acides gras 2-monochloropropane-1,3-diol (2-MCPD), 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) et le glycidol sont des substances cancérigènes potentielles. Elles sont présentes dans les huiles et graisses alimentaires et font parti des analyses de routine des laboratoires de contrôle qualité. Les esters des 2-MCPD, 3-MCPD et glycidol sont formés à des températures élevées en présence de chlore, par exemple durant l'étape de désodorisation du procédé de fabrication. Ces composés peuvent également apparaître lors de la croissance d'un fruit (par exemple dans la palme) si les plantes poussent dans un sol pollué au chlore. Plusieurs fabricants vérifient déjà les teneurs en 2-MCPD, 3-MCPD et glycidol avant et après le raffinage. Plusieurs méthodes officielles existent pour analyser ces trois contaminants, dont la méthode AOCS Cd29a-13 qui a été publiée par Ermacora et Hrncirik de la société Unilever en 2013, d'où son nom « méthode Unilever ».

Dans cette méthode, les esters glycidiques sont convertis dans un premier temps en 3-monobromopropane-1,2-diol (3-MBPD-E) en présence de bromure (figure 1). Puis les contaminants liés aux esters sont séparés des acides gras en condition acide et à température élevée (40°C). Les acides gras libres sont extraits dans une étape ultérieure et les analytes libérés sont dérivatisés avec l'acide phénylboronique. Les dérivés sont extraits et injectés sur le système GC MS. Les traces des ions correspondantes pour les 3 composés sont représentées sur un chromatogramme, comme montré en figure 2. De plus pour chaque analyte, un standard interne (dérivé deutéré) est injecté et produit un signal supplémentaire.

Figure 1 : étapes de préparation de l'échantillon selon la méthode AOCS Cd29a-13 en utilisant la station de travail CHRONECT MCPD.

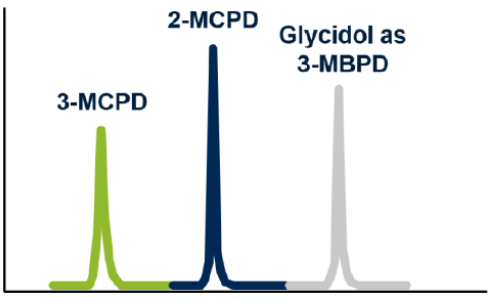

Figure 2 : chromatogramme schématique des ions des 3-MCPD, 2-MCPD et glycidol.

Configuration de l'appareil

L'ensemble des éléments permettant l'automatisation de la préparation d'échantillon sont inclus avec la station de travail CHRONECT MCPD - module ISO 18363-3. Dans la préparation d'échantillon de la méthode AOCS Cd29a-1, une étape importante est l'évaporation pour le changement de solvant et avant l'injection sur le GC MS. La station de travail CHRONECT MCPD - module ISO 18363-3 inclut une unité d'évaporation (figure 3) afin de réaliser ces étapes automatiquement.

Figure 3 : module d'évaporation CHRONECT sur un robot PAL3 de longueur 120 cm, avec la configuration pour la méthode AOCS Cd29a-13.

En plus de ce module, l'appareil comprend un mélangeur vortex, un agitateur, une station de lavage et des stockages pour les échantillons et les solvants. D'autres supports permettent l'utilisation de plusieurs seringues pendant la préparation d'échantillon. Avec l'intégration du module de dilution, jusqu'à 6 solvants peuvent être sélectionnés. La station de travail peut être configurée en différentes tailles selon le nombre d'échantillon à traiter.

Paramètres de mesure et résultats expérimentaux

La sensibilité et la robustesse du système sont des critères importants pour l'automatisation de la préparation d'échantillon. Dans un premier temps, des courbes de calibration pour les 2-MCPD, 3-MCPD et glycidol ont été établies sur une gamme allant de 25 à 2500 µg/kg, comme montré en figure 4. La linéarité des courbes pour les 3 composés est établie avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.99, avec au moins 9 points de calibration.

Une valeur de blanc très faible est requise afin d'atteindre une limite de quantification de 25 µg/kg. La figure 5 montre que toutes les valeurs de blancs mesurés sur 5 jours consécutifs sont en dessous de 11 µg/kg. Pour les 2-MCPD et glycidol, les valeurs sont inférieures à 5 µg/kg. Afin d'évaluer la robustesse de la préparation d'échantillon, des mesures du même échantillon sur plusieurs jours consécutifs sont réalisées. La figure 6 montre l'analyse d'un échantillon d'huile d'olive dopé à 500 µg/kg de chaque composé sur six jours consécutifs. L'écart type relatif pour chaque composé sur cette période est inférieur à 2.9%, avec des rendements compris entre 95 et 101%.

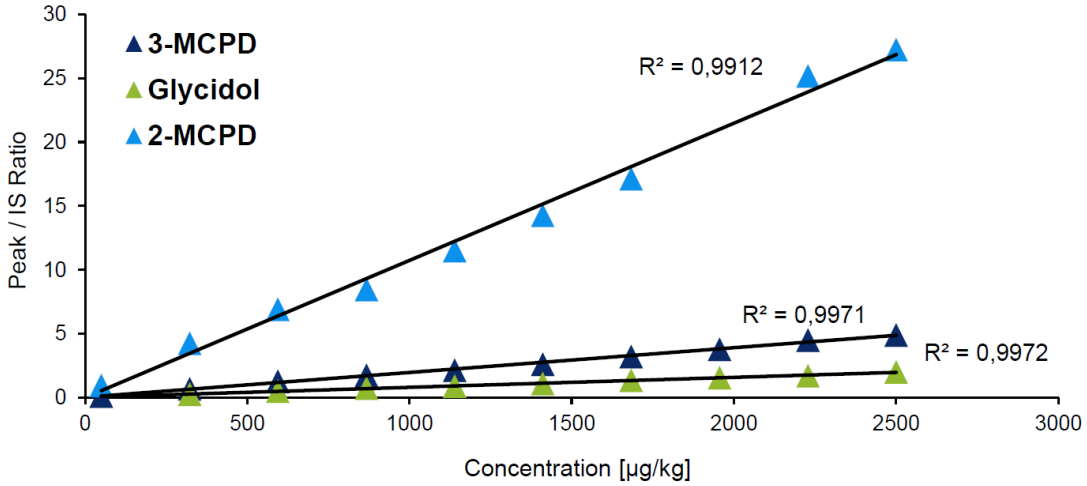

Figure 4 : courbes de calibration pour les trois composés sur une gamme de concentration de 25 à 2500 µg/kg.

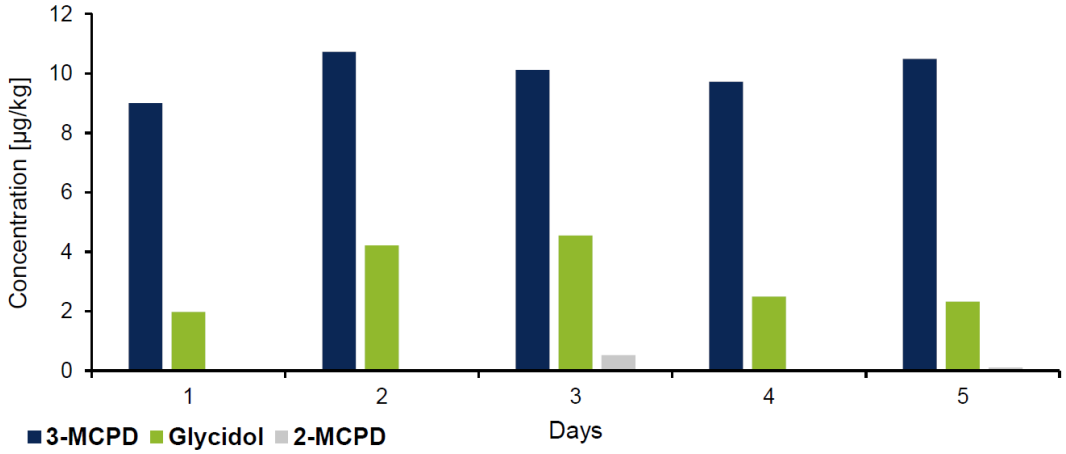

Figure 5 : valeurs des blancs (n=5) mesurées pour un échantillon d'huile d'olive sur 5 jours consécutifs.

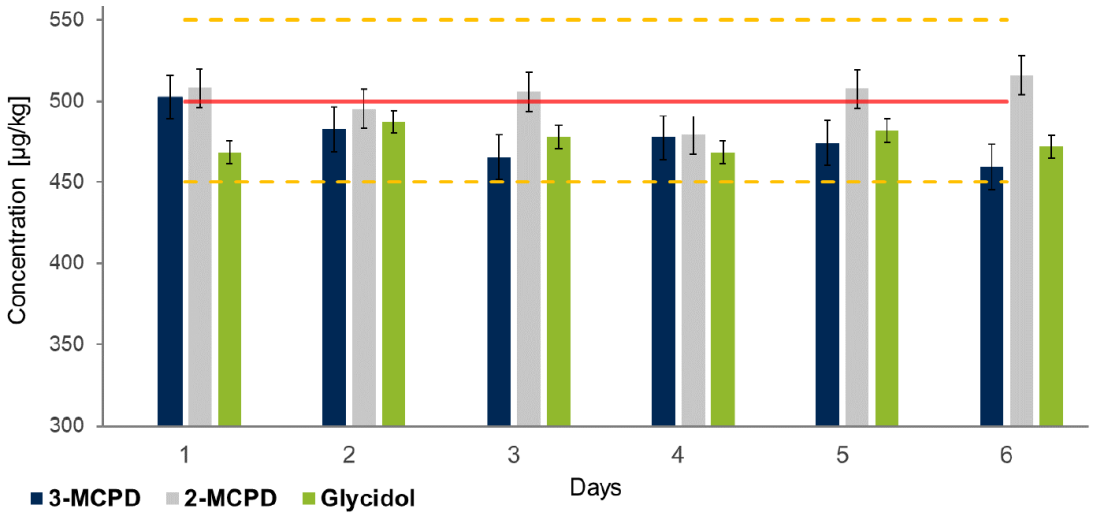

Figure 6 : rendement et reproductibilité pour six jours consécutifs d'un échantillon d'huile d'olive dopé à 500 µg/kg de chaque composé.

Les résultats de la préparation automatisée sont comparés avec les résultats de deux tests inter laboratoire. Pour cette comparaison, deux références FAPAS (T2649 et T2658) ont été sélectionnées. Comme on peut le voir en figure 7, l'écart type relatif inférieur à 5% montre

que les résultats coïncident avec ceux du test inter laboratoire. Les résultats sont dans un intervalle z de 2 autour des valeurs FAPAS relevées lors du test.

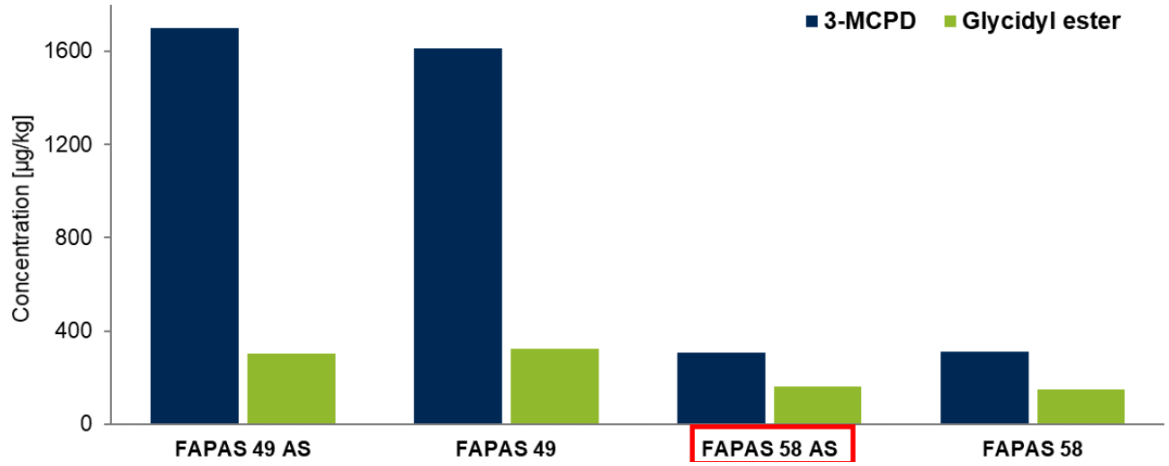

Figure 7 : comparaison des résultats obtenus avec la station de travail CHRONECT MCPD - module 18363-3 (en rouge) avec ceux du test inter laboratoire.

Evaluation des résultats

La linéarité de la calibration établie pour la gamme de concentration de 25 à 2500 µg/kg combinée au rendement et reproductibilité pour les 2-MCPD, 3-MCPD et glycidol montrent qu'il est tout à fait possible de transitionner vers une préparation d'échantillon automatisé. La seule étape manuelle restante dans la préparation est la pesée des échantillons de graisse et huile. Toutes les étapes qui suivent sont automatisées, y compris l'injection sur le système GC MS. Plusieurs échantillons peuvent être préparés simultanément. Les valeurs obtenues avec la préparation automatique correspondent à celles obtenues avec le procédé manuel, la qualité de la préparation d'échantillon donc est garantie.

Pendant les 16 heures de l'étape de transestérification le passeur est inactif, d'autres tâches peuvent donc être réalisées comme la dilution des standards ou d'autres étapes de la préparation d'échantillon.

La station de travail CHRONECT MCPD - module ISO 18363-3 représente un atout certain pour le laboratoire et les analyses de routine. La méthode présentée ici possède l'avantage qu'un échantillon peut être analysé pour les 2-MCPD, 3-MCPD et glycidol en une seule fois. Grâce à la flexibilité de la plateforme CHRONECT Robotic, il est également possible de réaliser la préparation d'échantillon selon la méthode « DGF Fast & Clean ». La station de travail peut être équipée pour suivre les autres méthodes officielles AOCS Cd29b-13, AOCS Cdc-13 et AOCS Cs29d-20 avec seulement une petite modification mineure.