



Speciazione MOSH MOAH con piattaforma GC×GC-MSD

Introduzione

L'analisi MOSH/MOAH prevede la determinazione dei residui di olio minerale negli estratti di alimenti, mangimi, prodotti per la cura del corpo e imballaggi [1]. L'approccio analitico si basa su un sistema HPLC-GC/FID on-line che prevede preparazione e introduzione automatizzata del campione [2]. Recentemente l'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA) ha pubblicato un aggiornamento della valutazione del rischio da oli minerali negli alimenti, ridimensionando la preoccupazione verso l'esposizione alimentare ai MOSH e focalizzando l'attenzione verso i MOAH, in particolare con 3 o più anelli aromatici con basso grado di alchilazione [3].

La capacità di determinare i componenti con questo livello di dettaglio non è supportata dal metodo tradizionale.

La gascromatografia bidimensionale comprehensive interfacciata alla spettrometria di massa (GC×GC-MS) permette di avanzare l'analisi verso la speciazione di composti e classi chimiche presenti nelle frazioni MOSH/MOAH. Di conseguenza si configura come uno strumento fondamentale a completamento dell'analisi LC-GC-FID per una caratterizzazione avanzata utile a confermare i risultati e garantire una quantificazione accurata, come indicato nelle linee guida del Joint Research Centre (JRC) del 2019 e successivamente del 2023 [4,5].

Nel dettaglio, la speciazione 2D può essere applicata all'analisi degli oli minerali negli alimenti allo scopo di:

- identificare la fonte di contaminazione dell'olio minerale
- quantificare i composti interferenti
- classificare i MOAH in base al numero di anelli aromatici e a grado di alchilazione.

In questo studio di fattibilità riportiamo i risultati preliminari ottenuti impiegando una piattaforma GC×GC-MS con spettrometro di massa a scansione (singolo quadrupolo) che consente un approccio accessibile ma funzionale all'analisi qualitativa delle frazioni MOSH/MOAH.



Sistema GC×GC con modulatore termico Zoex controllato da un'unità SRA Optimode V2 e spettrometro di massa 5977C con sorgente Extractor (Agilent Technologies).



Modulatore termico a loop Zoex con unità di refrigerazione a circuito chiuso ZX2 (ZOEX Corporation).

Il controller SRA Optimode V2 è in grado di gestire in modo accurato e preciso i due eventi di raffreddamento e riscaldamento del capillare di modulazione, cuore del sistema dual-stage del modulatore termico. Ciò rende possibile gestire il metodo in modo più flessibile e dettagliato, ottimizzando le prestazioni e allo stesso tempo riducendo il consumo di risorse.



Dettagli sperimentali

I dati qui presentati sono stati acquisiti con un sistema GC×GC equipaggiato con un modulatore termico a loop senza liquidi criogenici (Zoex Corporation) controllato da un'unità Optimode (SRA Instruments) e uno spettrometro di massa 5977C con sorgente Extractor (Agilent Technologies).

I cromatogrammi 2D sono stati visualizzati e processati utilizzando il software GC Image (versione v2021).

I campioni in esame sono tre estratti di cartoncino per imballaggio alimentare risultati positivi a contaminazioni di MOSH e MOAH.

Risultati e discussione

In Figura 1 viene riportato il tracciato 2D per l'estratto MOSH del primo campione sotto esame. Come atteso, l'approccio 2D permette di separare in modo più efficace gli idrocarburi presenti; ciò in combinazione con le informazioni spettrali fornite dal singolo quadrupolo, permette di identificare le diverse classi chimiche con maggior dettaglio. A titolo esemplificativo, viene riportato il cromatogramma ottenuto per lo ione m/z 191 che identifica gli opani, considerati la conferma della contaminazione da olio minerale; questa classe chimica, essendo tipicamente presente in tracce, risulta molto difficile da separare e rilevare con la più tradizionale metodologia LC-GC-FID.

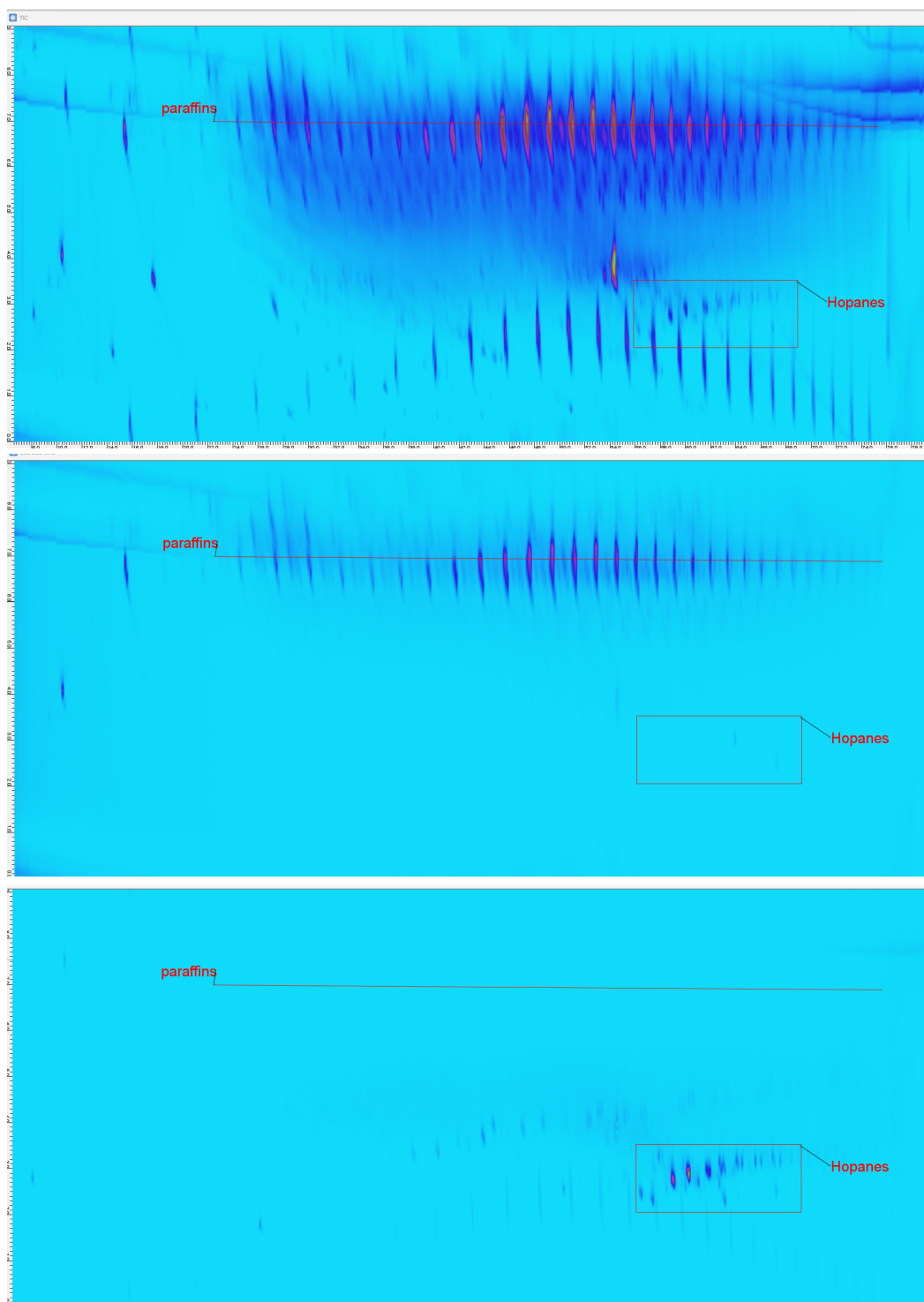


Figura 1 – Cromatogramma GC×GC-MSD per l'estratto MOSH del campione A. Segnale TIC e ioni estratti per localizzare alcani lineari (m/z 57) e opani, (m/z 191) rispettivamente.

I cromatogrammi riportati nelle figure 2 e 3 illustrano dei casi di contaminazione caratterizzata da una grande presenza di eteroatomi non classificabili come MOSH o MOAH.

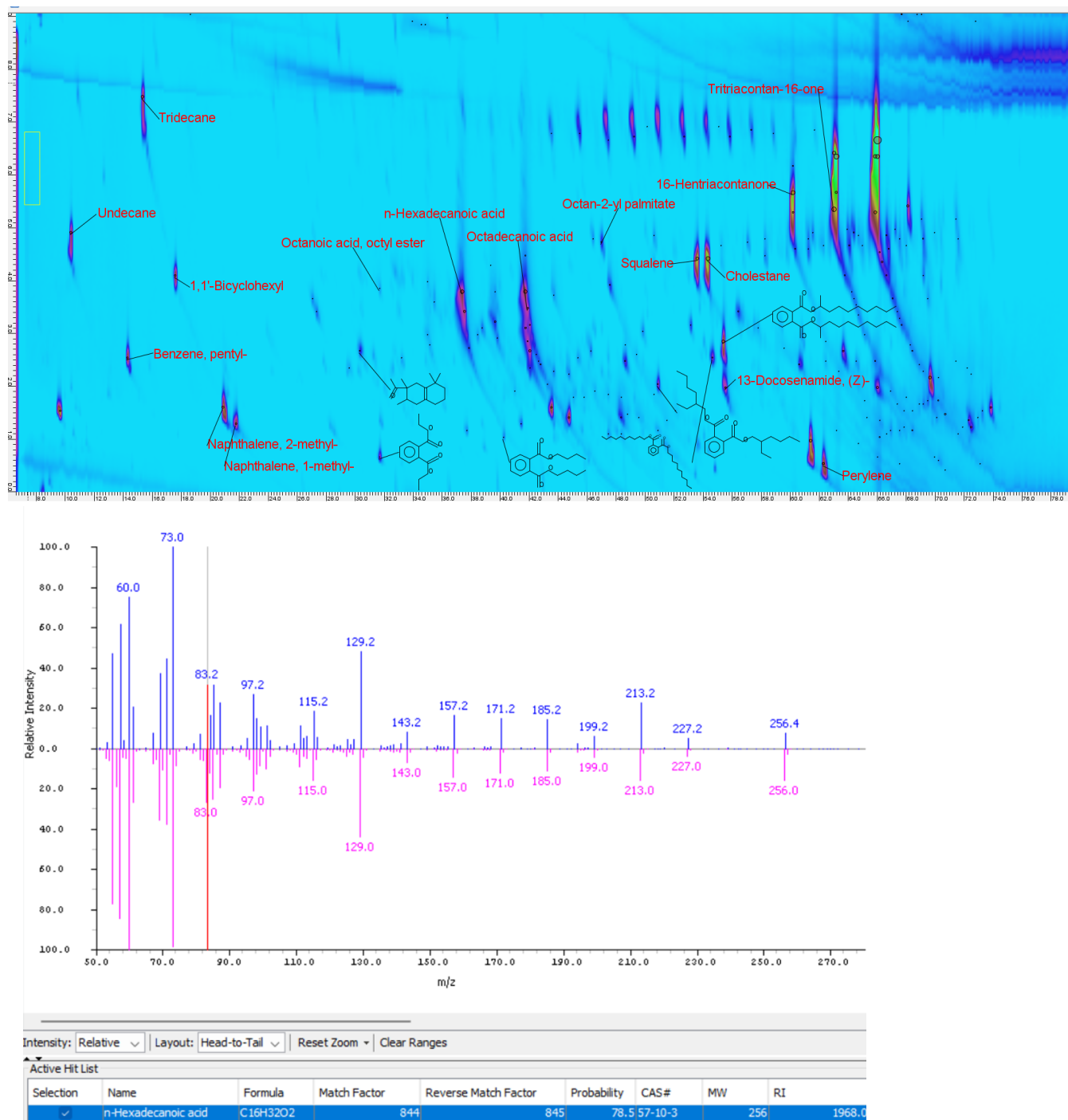


Figura 2 – Cromatogrammi GCxGC-MSD per il campione B ed esempio di spettro con relativa identificazione

I picchi più intensi potrebbero venir agevolmente identificati come interferenti e rimossi anche con la metodologia classica che prevede la rimozione dei riding peaks. Ciò diventerebbe più difficoltoso, se non impossibile, per i picchi minoritari che rischierebbero di essere accorpati in una gobba ed erroneamente quantificati. Nel caso questi fossero presenti in grande quantità, l'impatto sull'accuratezza potrebbe non essere trascurabile.

La velocità di acquisizione in scansione del sistema, seppur limitata, permette di ottenere una soddisfacente capacità di identificazione grazie alla separazione 2D, riducendo le co-eluzioni e portando a spettri più puliti. Un esempio di spettro ottenuto e relativa identificazione tramite libreria commerciale è riportato in Fig. 4; come si può osservare, il riscontro è soddisfacente.

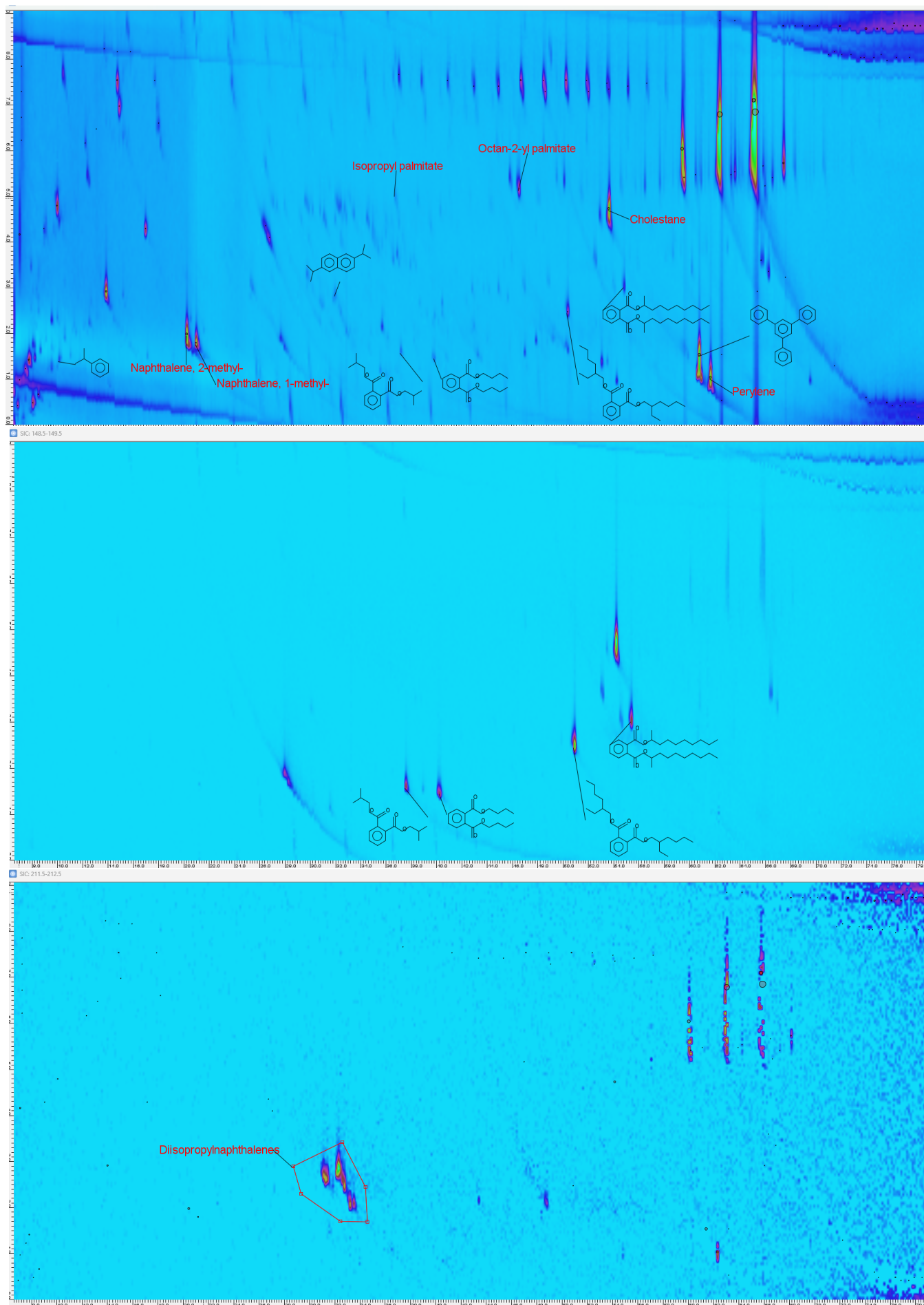


Figura 3 – Cromatogrammi GCxGC-MSD per il campione C per segnale TIC e ioni estratti per localizzare ftalati (m/z 149) e di-isopropil-naftaleni (m/z 212) rispettivamente.

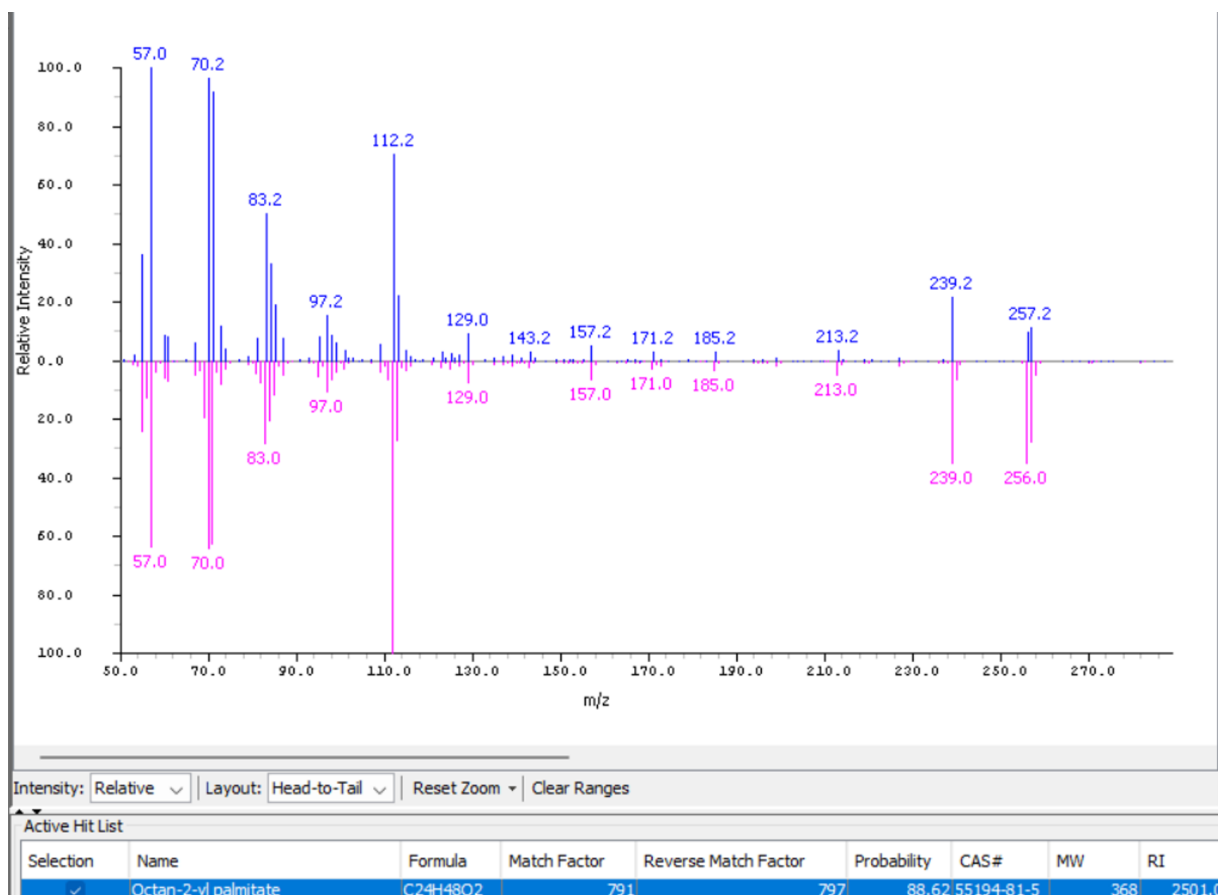


Figura 4 – Esempio di spettro e risultato con ricerca in libreria commerciale.

Conclusioni

- I risultati ottenuti supportano l'utilizzo della piattaforma GC×GC con rivelazione basata su spettrometro di massa a scansione per caratterizzare le frazioni MOSH/MOAH positive alla contaminazione.
- È stato possibile determinare composti MOAH con differente numero di anelli e grado di alchilazione, grazie alla separazione 2D che fornisce indicazioni sulle proprietà chimico-fisiche e riduce l'incidenza di co-eluzioni.
- È stato possibile identificare composti interferenti, a supporto della capacità di individuare possibili sorgenti di contaminazione e ridurre i rischi di sovrastima nella quantificazione.

Riferimenti

- [1] Raccomandazione (UE) 2017/84 della Commissione, del 16 gennaio 2017, sul monitoraggio degli idrocarburi di oli minerali nei prodotti alimentari e nei materiali e negli oggetti destinati a venire a contatto con prodotti alimentari.
- [2] UNI EN 16995:2017 Prodotti alimentari - Oli vegetali e prodotti alimentari a base di oli vegetali - Determinazione di idrocarburi saturi (MOSH) e idrocarburi aromatici (MOAH), derivanti da olio minerale, mediante analisi HPLC-GC-FID in line.
- [3] Update of the risk assessment of mineral oil hydrocarbons in food.
- [4] Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials- 1st Edition 2019.
- [5] Guidance on sampling, analysis and data reporting for the monitoring of mineral oil hydrocarbons in food and food contact materials- 2nd Edition 2023.