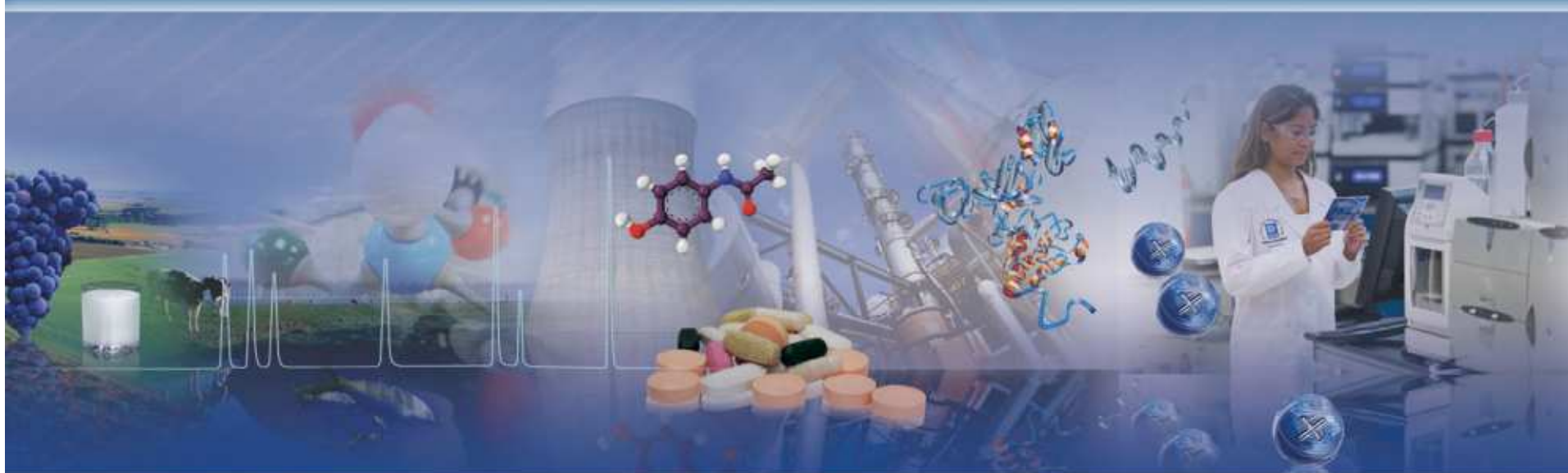


Extraction et analyse HPLC des matériaux de contact alimentaire



Journée du CECM, 26 juin 2009

Audrey Brault
Dionex France

Définitions

Article 3 du décret n°92-631 du 8 juillet 1992 relatif aux matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme ou des animaux

« Les matériaux et objets doivent être inertes à l'égard des denrées alimentaires. En particulier, ils ne doivent pas céder à ces denrées, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, des constituants dans une quantité susceptible de présenter un danger pour la santé humaine ou animale ou d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération de leurs caractères organoleptiques. »

Définitions

Résumé de l'Article 4 du décret n°92-631 du 8 juillet 1002 relatif aux matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme ou des animaux

« ... Des arrêtés des ministres soumettent à de dispositions spécifiques les différents groupes de matériaux et objets. Ces arrêtés comportent notamment :

- *Les listes des substances autorisées*
- *Les conditions d'emploi des ces substances*
- *Les limites spécifiques de migration de certains constituants dans les denrées*
- *Une limite globale de migration*
- *...*

Les différents groupes de matériaux

- Matières plastiques y compris les vernis et les revêtements
- Celluloses régénérées
- Élastomères et caoutchouc
- Papiers et cartons
- Céramiques
- Verre
- Métaux et alliages
- Bois, y compris le liège
- Produits textiles
- Cires de paraffine et cires microcristallines.
- Matériaux et objets actifs
- Colles
- Liège
- Résines échangeuses d'ions
- Encres d'imprimerie
- Silicone

Les différents groupes de matériaux

- Matières plastiques y compris les vernis et les revêtements
- Celluloses régénérées
- Élastomères et caoutchouc
- Papiers et cartons
- Céramiques
- Verre
- Métaux et alliages
- Bois, y compris le liège
- Produits textiles
- Cires de paraffine et cires microcristallines.
- Matériaux et objets actifs
- Colles
- Liège
- Résines échangeuses d'ions
- Encres d'imprimerie
- Silicone

Déroulement de la présentation

- Analyse des dérivés époxydiques dans les aliments en conserve
- Extraction et analyse des N-nitrosamines dans les sucettes et tétines
- Extraction et analyse des additifs dans les matières plastiques
- Analyse des métaux dans les céramiques et les verres

**ANALYSE DES DERIVES EPOXYDIQUES
DANS LES ALIMENTS ET BOISSONS
EN CONSERVES**

Analyse HPLC et UHPLC

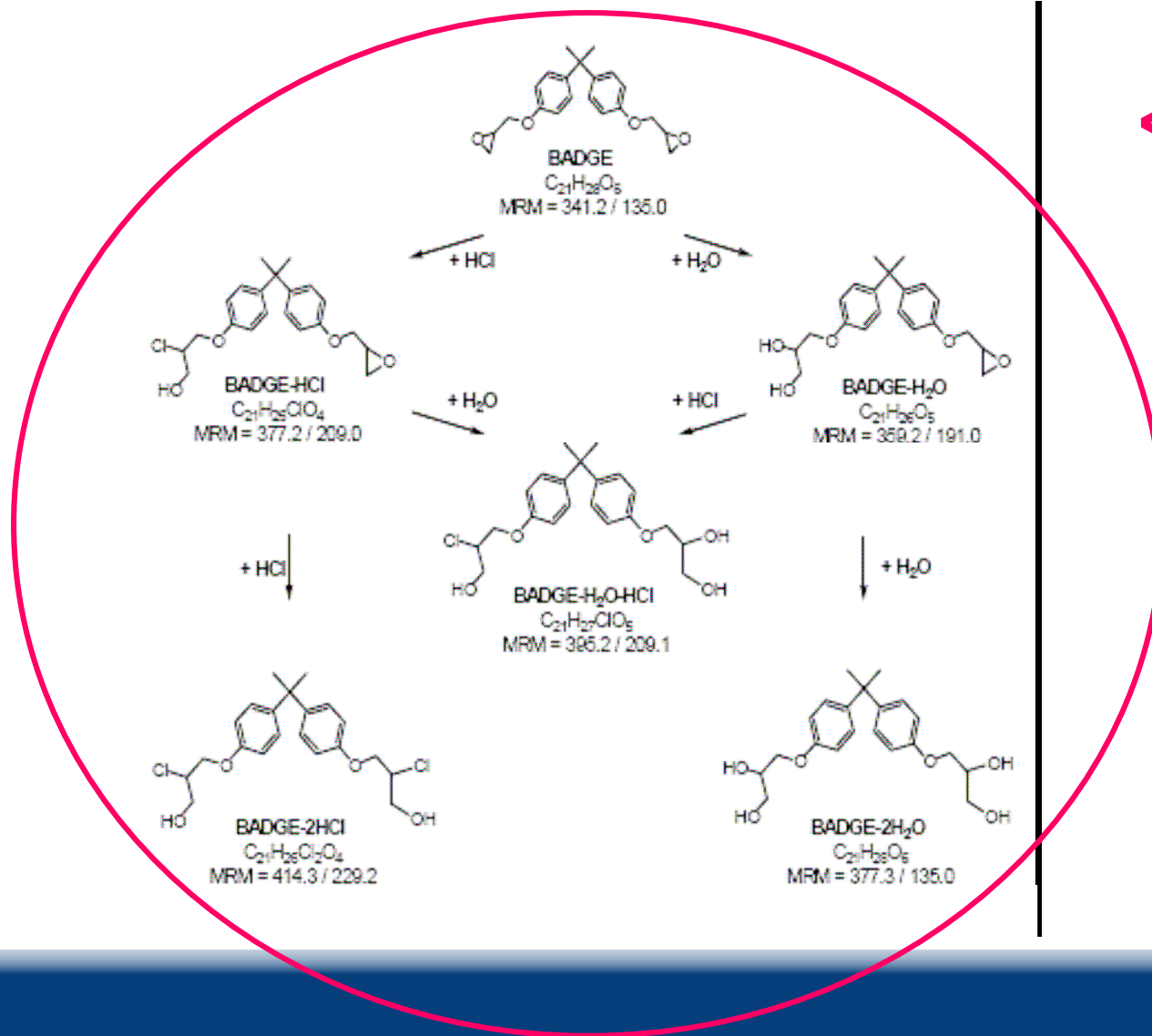
Analyse des dérivés époxydiques

Directive 2002/16/CE de la commission du 20 février 2002 concernant l'utilisation de certains dérivés époxydiques dans des matériaux et des objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires

- Ether bis (2,3-époxypropylénique) du 2,2-bis (4-hydroxyphényl)propane ou Bisphénol A diglycidyl ether ou **BADGE**
- Ethers bis (2,3-époxypropylénique) du bis(hydroxyphényl)méthane ou **BFDGE**
- Ethers de glycidyl Novolaque ou **NOGE**



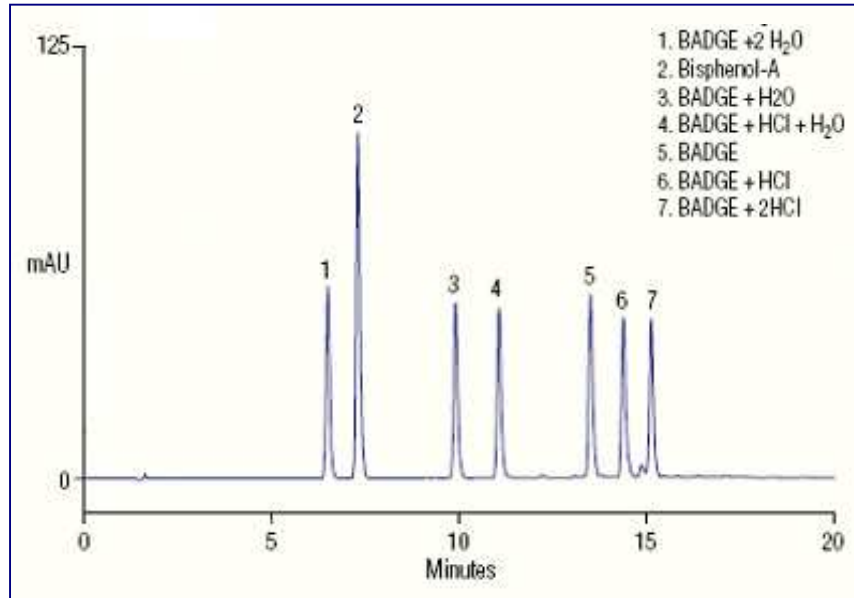
Analyse des dérivés époxydiques



< 1 mg/kg



Analyse HPLC des dérivés époxydiques



Temps d'analyse = 30 minutes

R_{1,2} = 4,55

ΔP = 157 bars



Colonne Acclaim 120 C18, 5µm
 4.6×150 mm

Eluant (A) eau
 (B) Methanol

Injection 30µl

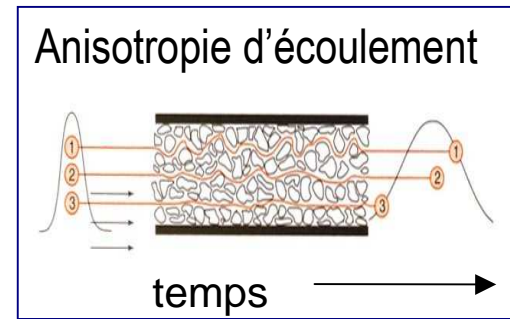
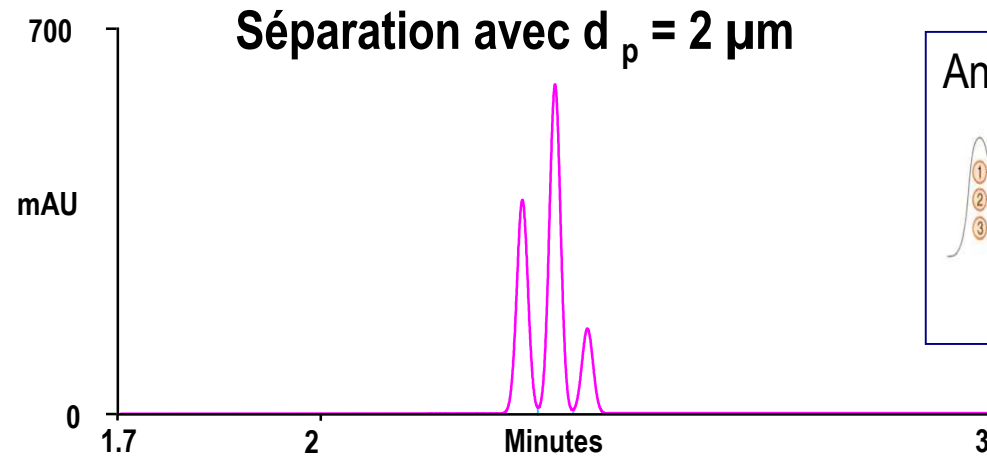
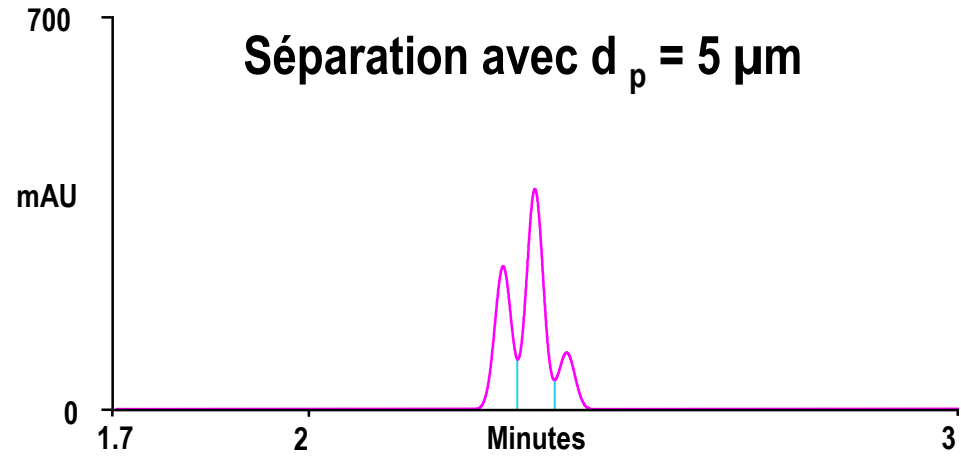
UV@277nm

Débit = 1,2 mL/min

Tps	-10	0	15	20
%A	50	50	20	20
%B	50	50	80	80

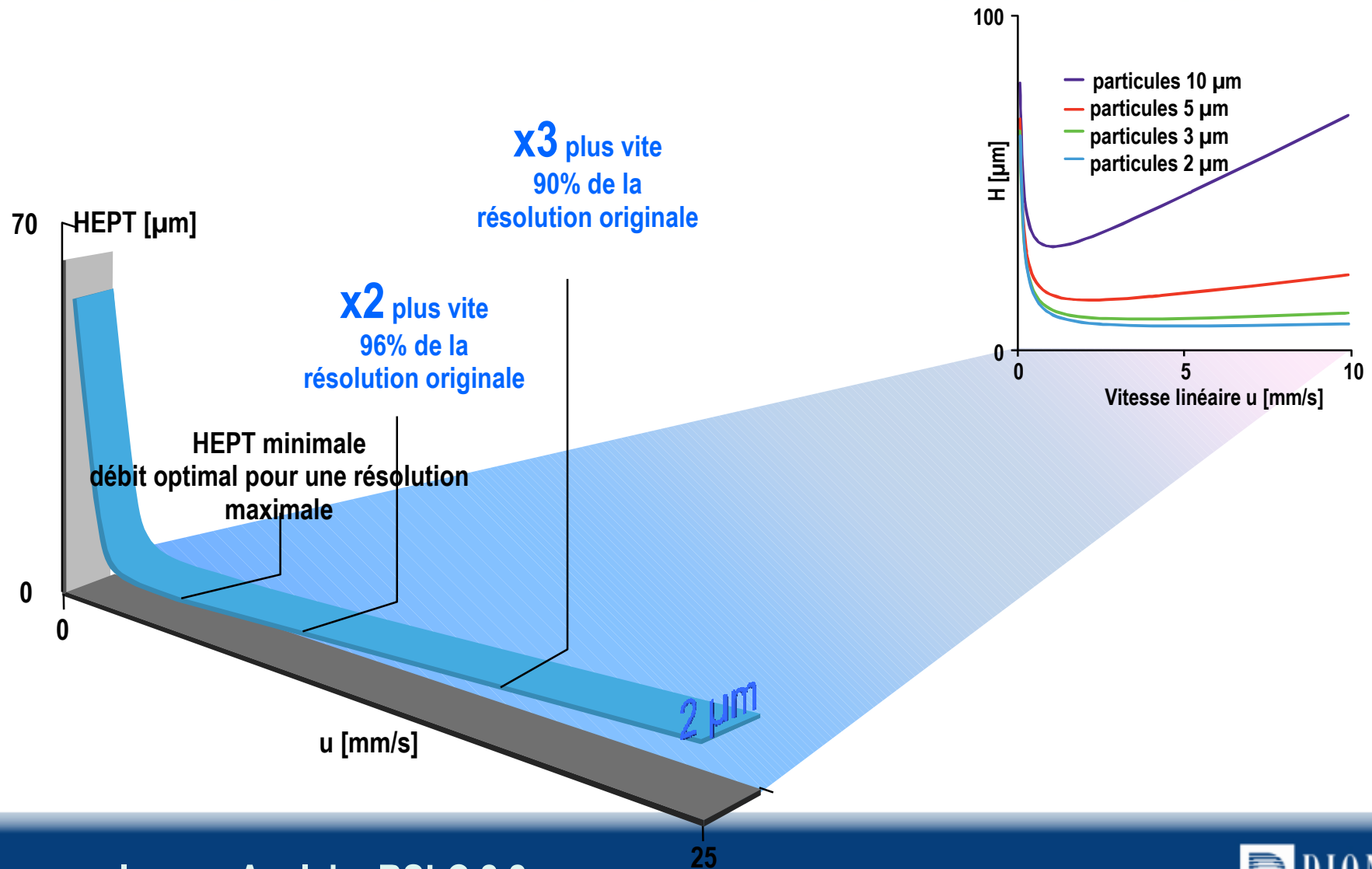
Transfert aisé de la méthode en RSLC !

Des petites particules pour la Haute Résolution



Des petites particules donnent une meilleure résolution

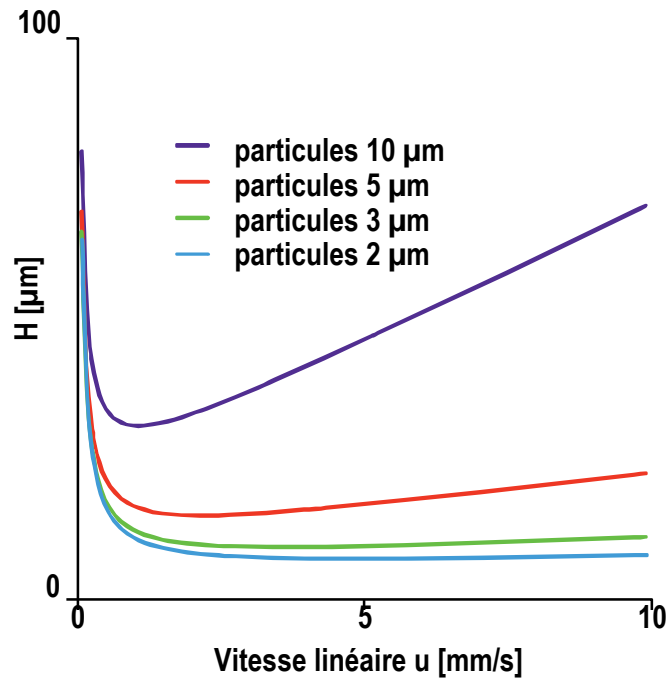
Jusqu'à quelle vitesse peut on aller?



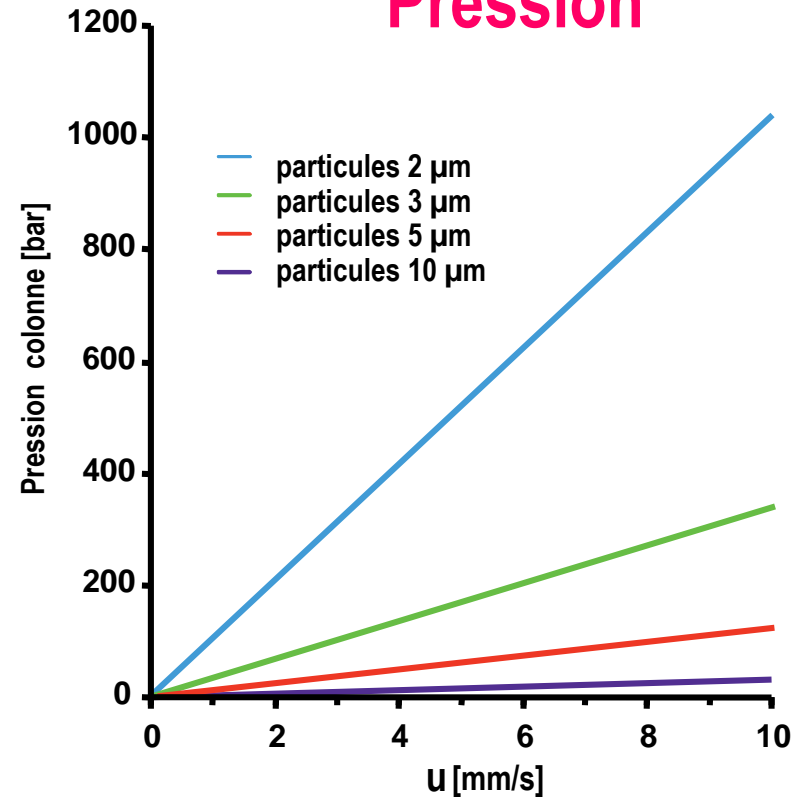
colonnes Acclaim RSLC 2.2 μm

Influence du Diamètre des Particules sur la Pression

Efficacité

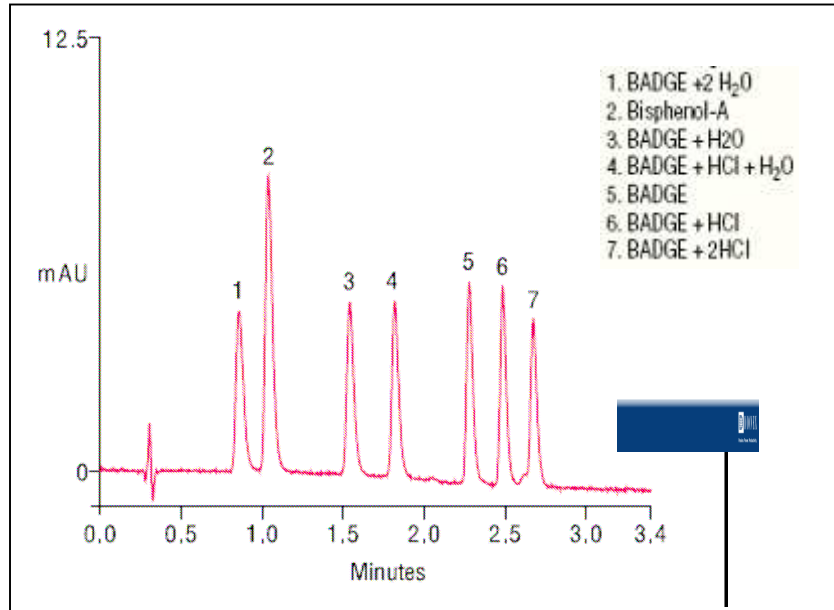


Pression



Pour séparer des composés aussi vite que possible,
il faut utiliser **un débit élevé** et accepter **une pression élevée**

Analyse RSLC des dérivés époxydiques



Temps d'analyse = 6 minutes

R_{1,2} = 2,69

ΔP = 294 bars



Colonne Acclaim RSLC C18, 2.2μm
 2.1×50 mm

Eluant (A) eau
 (B) Methanol

Injection 3.6μl

UV@277nm

Débit = 0.49 mL/min

Tps	-2.5	0	2.6	3.5
%A	50	50	20	20
%B	50	50	80	80

Une analyse rapide sans compromis !

ANALYSE DES N-NITROSAMINES DANS LES TETINES ET LES SUCETTES

Extraction SPE et Analyse HPLC

Analyse des N-Nitrosamines dans les sucettes et tétines

DIRECTIVE 93/11/CEE DE LA COMMISSION du 15 mars 1993 concernant la libération de N-nitrosamines et de substances N-nitrosables par les tétines et les sucettes en élastomère ou caoutchouc

« Les tétines et les sucettes ... ne doivent pas libérer de N-nitrosamines et substances nitrosables ... détectables au moyen d'une méthode permettant de mettre en évidence les quantités suivantes:

- 0,01 mg du total des N-nitrosamines libérées/kg (des parties de tétines et sucettes en élastomère ou en caoutchouc),*
- 0,1 mg du total des substances nitrosables/kg (des parties de tétines et sucettes en élastomère ou en caoutchouc).*



Analyse des N-Nitrosamines dans les sucettes et tétines

Test de migration

Solution de migration : 4,2 g/L de NaHCO₃
 0,5 g/L de NaCl
 0,2 g/L de K₂CO₃
 30 mg de nitrite de sodium égal à 9.

Conditions de migration : immersion des échantillon pdt 24h à 40°C.



Extraction des N-Nitrosamines

Extraction / préconcentration des N-Nitrosamines sur cartouches SPE

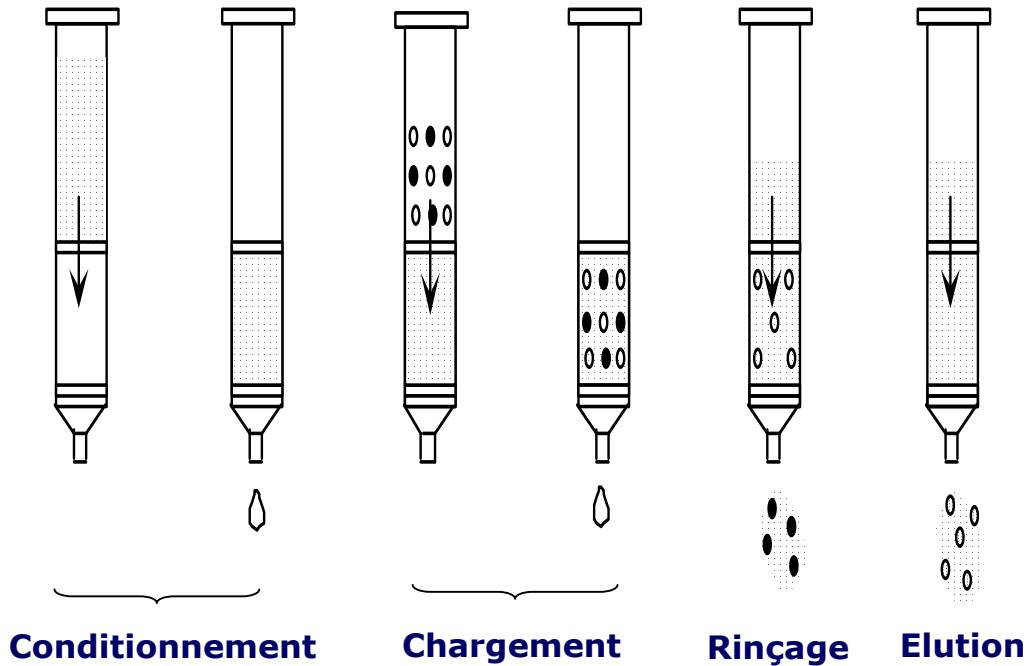
Protocole applicable à toutes les matrices liquides (eau, lait, bière...)

Entièrement automatisé avec l'AutoTrace SPE

Extraction SPE automatisée des N-Nitrosamines

Déroulement d'une extraction SPE

- Contaminants
- Composés d'intérêt



Dionex AutoTrace ®

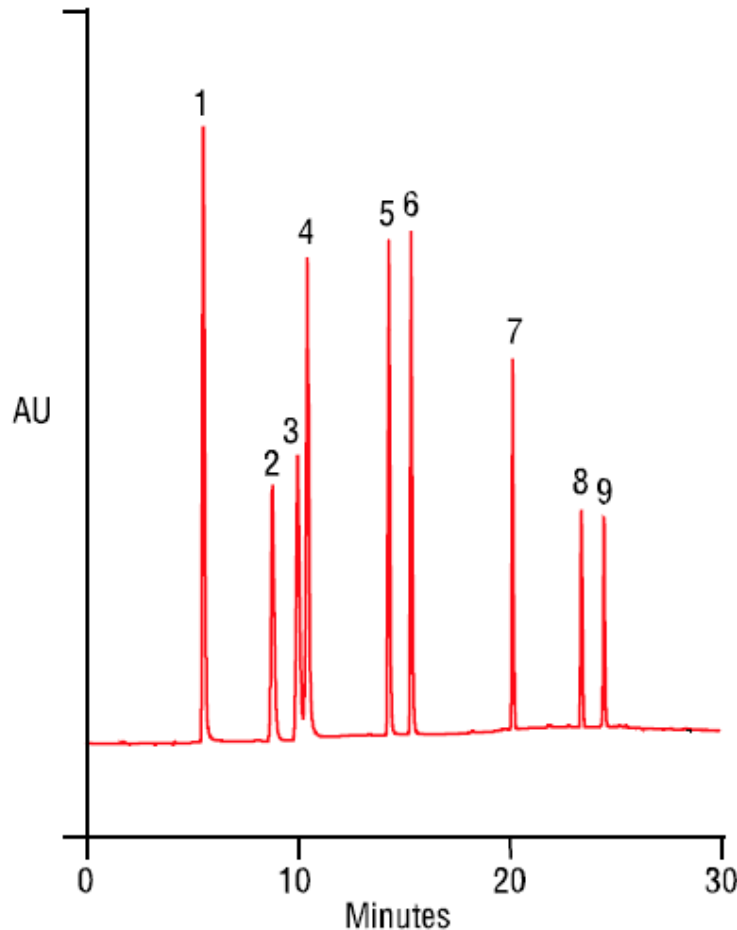


Extraction SPE automatisée des N-Nitrosamines



No.	Method: Estimated time 2h 22 min
1	Process six samples using the following method steps:
2	Condition the column with 5.0 mL of dichloromethane into aqueous waste.
3	Condition column with 5.0 mL of MTBE into solvent waste.
4	Condition column with 5.0 mL of DI water into aqueous waste.
5	Load 1000.0 mL of sample into column.
6	Clean each sample path with 10.0 mL into aqueous waste.
7	Wash syringe with 5.0 mL of dichloromethane.
8	Dry column with gas for 20.0 min.
9	Collect 5.0 mL fraction into sample tube using dichloromethane.
10	Wash syringe with 5.0 mL of CH ₃ OH.
11	Wash syringe with 5.0 mL of DI water.
12	End

Analyse des N-Nitrosamines dans les sucettes et tétines



Column: Acclaim PA, 5 μ m
Dimensions: 4.6 \times 250 mm
Mobile Phase: (A) D.I. H₂O
(B) Acetonitrile

Gradient:

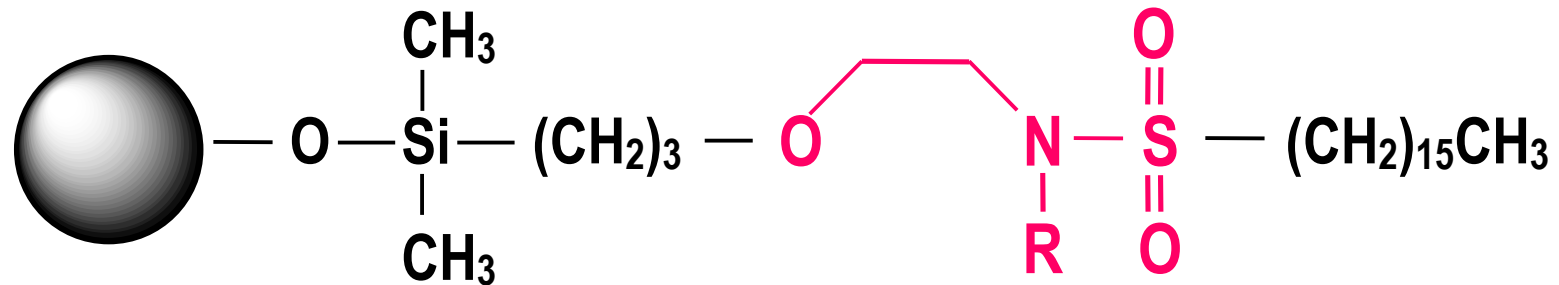
Time (min)	% B
0	1
5	1
25	90
30	90

Temperature: 30 °C
Flow Rate: 1 mL/min
Inj. Volume: 15 μ L
Detection: UV, 230 nm
Peaks: (20 μ g/mL)

1. *N*-Nitroso-dimethylamine
2. *N*-Nitroso-morpholine
3. *N*-Nitroso-methylethylamine
4. *N*-Nitroso-pyrrolidine
5. *N*-Nitroso-diethylamine
6. *N*-Nitroso-piperidine
7. *N*-Nitroso-dipropylamine
8. *N*-Nitroso-dibutylamine
9. *N*-Nitroso-diphenylamine

Analyse des N-Nitrosamines dans les sucettes et tétines

Acclaim Polar Advantage



Bonne forme des pics pour les composés basiques

Bonne compatibilité avec les phases fortement aqueuses

Sélectivité unique

EXTRACTION ET ANALYSE DES ADDITIFS DANS LES EMBALLAGES PLASTIQUES

Extraction ASE et Analyse HPLC

Extraction et Analyse des additifs dans les emballages plastiques

Directive 2002/72/CE de la commission du 6 août 2002 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires

- ✓ définitions des matières plastiques
- ✓ liste de monomères et de substances de départ
- ✓ liste non exhaustive des additifs
- ✓ liste des migrations spécifiques limites
- ✓ limite de migration totale = 60 mg/kg

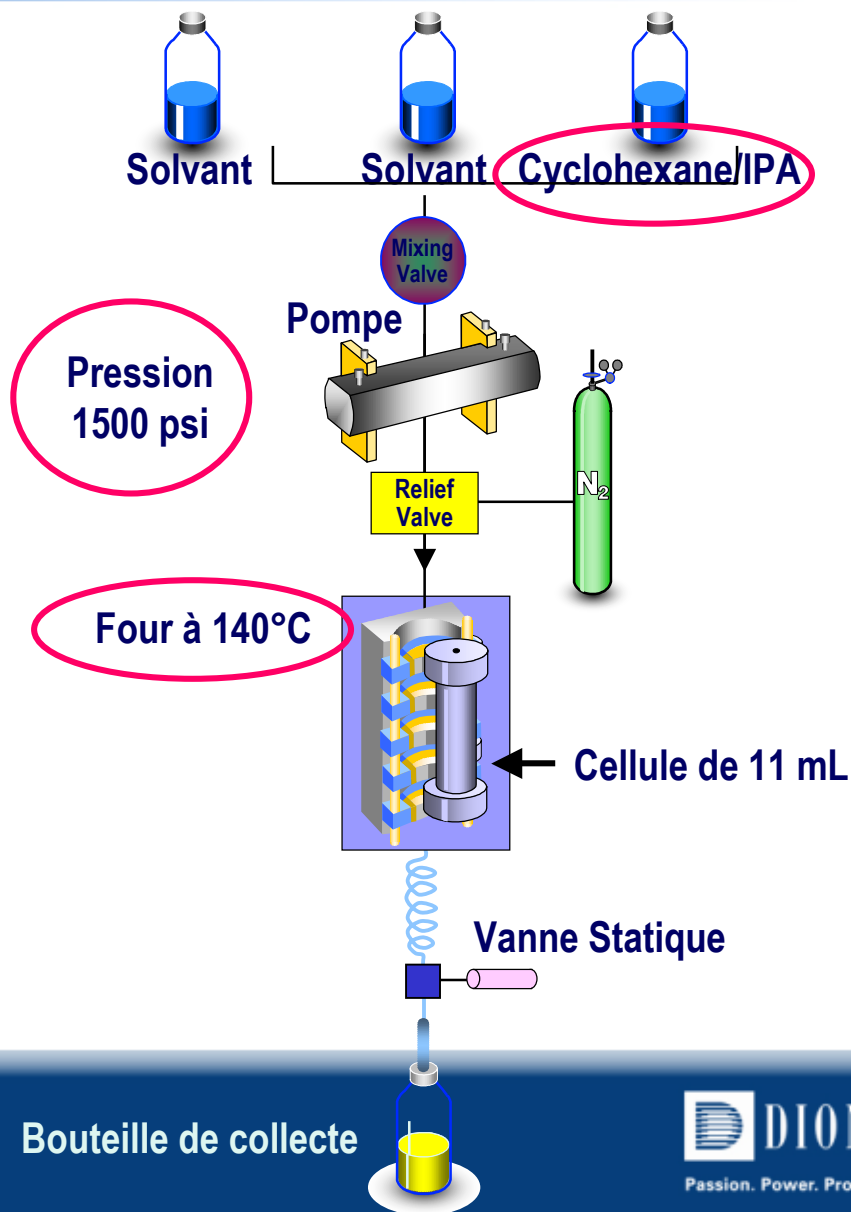
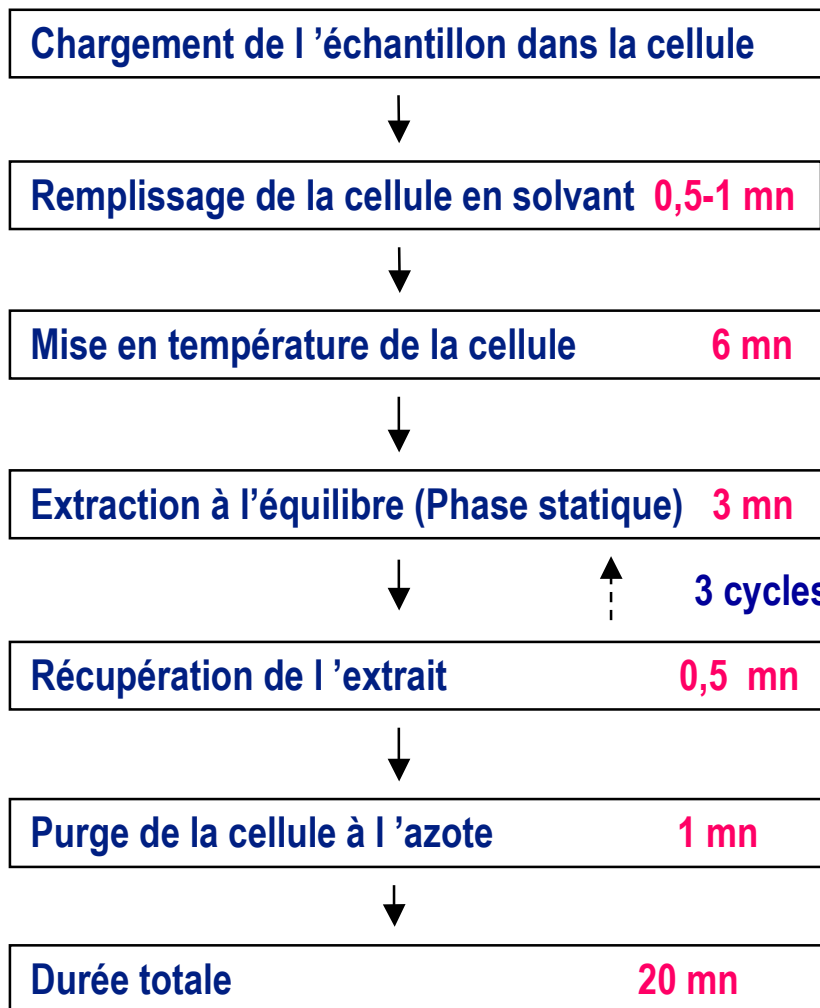
Extraction et Analyse des additifs dans les emballages plastiques

ASE

Accelerated Solvent Extraction



Extraction et Analyse des additifs dans les emballages plastiques



Volume extrait : 30 mL

Extraction et Analyse des additifs dans les emballages plastiques

Les paramètres influant sur le rendement et la rapidité de l'extraction

✓ La nature du solvant

- IPA pour solubiliser les additifs mais pas le polymère
- Cyclohexane pour faire gonfler le polymère

✓ La température

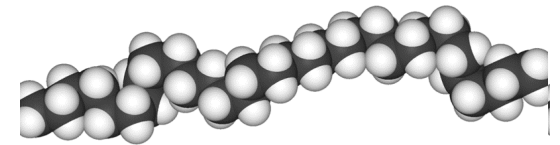
↑ T°C

↘ viscosité

↗ mouillabilité

↗ diffusion

↑ Cinétique de désorption et de la solubilisation



✓ Le nombre et la durée des cycles d'extraction

La pression assure le maintien du solvant chauffé à l'état liquide

Extraction et Analyse des additifs dans les emballages plastiques

Column: Nova-Pak C18, 3.9 x 150 mm
Mobile Phase: 10-min linear gradient from acetonitrile:H₂O (85:15) to 100% acetonitrile.

Flow Rate: 1.5 mL/min

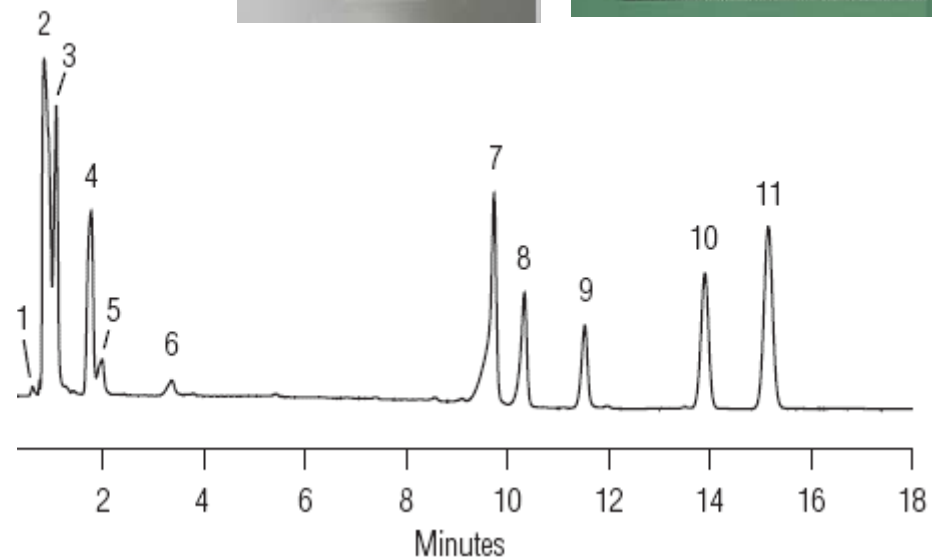
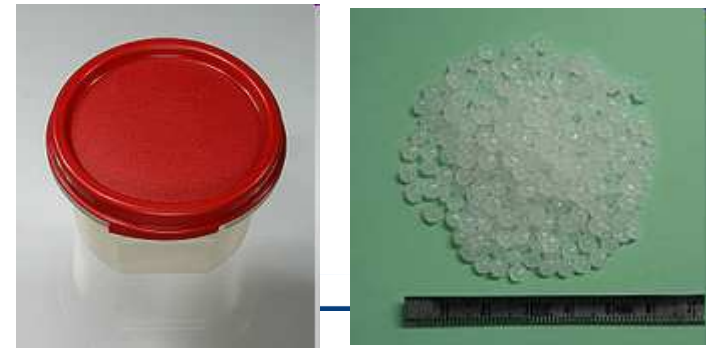
Temperature: 40 °C

Inj. Vol.: 10 µL

Detection: UV, 200 nm

Peaks:

1. Solvent peak
2. Solvent peak
3. Solvent peak
4. Butylated hydroxytoluene
5. Unidentified
6. Unidentified
7. Irganox 1010
8. Irganox 1330
9. Irgafos 168 oxidation product
10. Irganox 1076
11. Irgafos 168



**ANALYSE DU PLOMB ET DU CADMIUM
DANS LES OBJETS EN CERAMIQUE
DESTINES AU CONTACT ALIMENTAIRE**

Analyse IC

Analyse du Pb/Cd dans les objets en céramique

Directive du conseil du 15 octobre 1984 relative au rapprochement des législations des États membres en ce qui concerne les objets céramiques destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires

« La limite de détection du Pb et du Cd doit être égale ou inférieure à :

- *0,1 mg/l pour le P*
- *0,01 mg/l pour le Cd.*

La limite de quantification du Pb et du Cd doit être égale ou inférieure à:

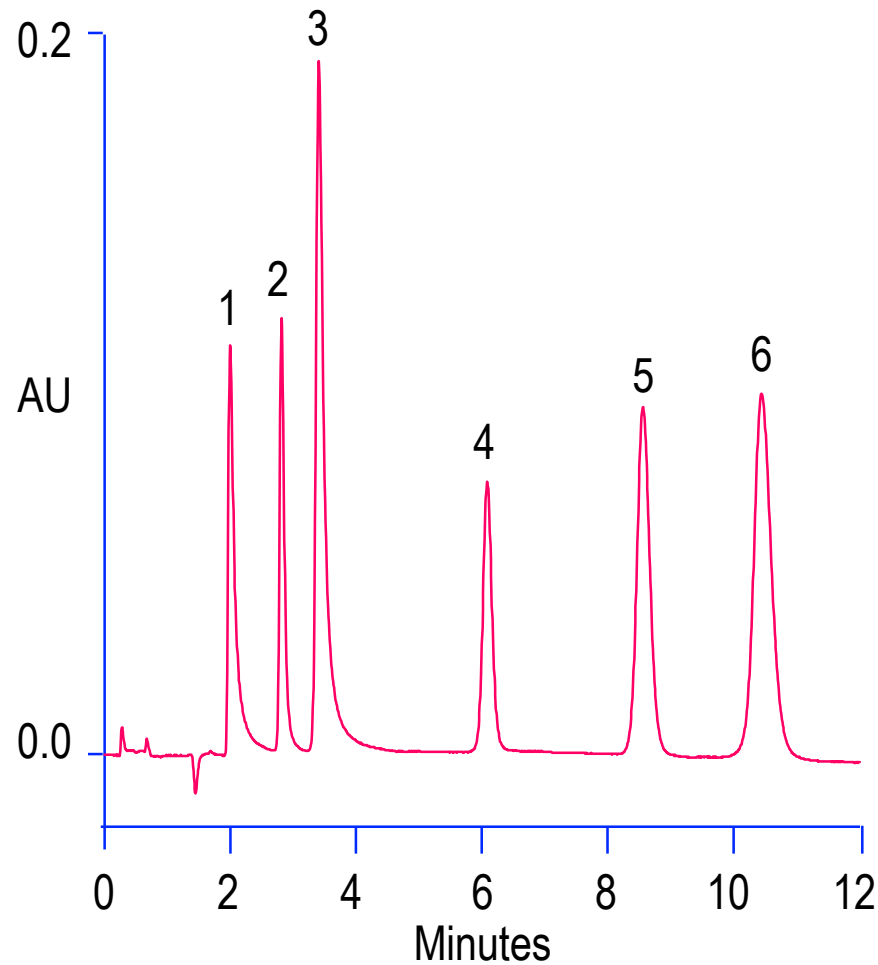
- *0,2 mg/l pour le plomb,*
- *0,02 mg/l pour le cadmium. »*

Analyse du Pb/Cd par Chromatographie Ionique

Séparation chromatographique avec détection dans le visible après réaction post colonne



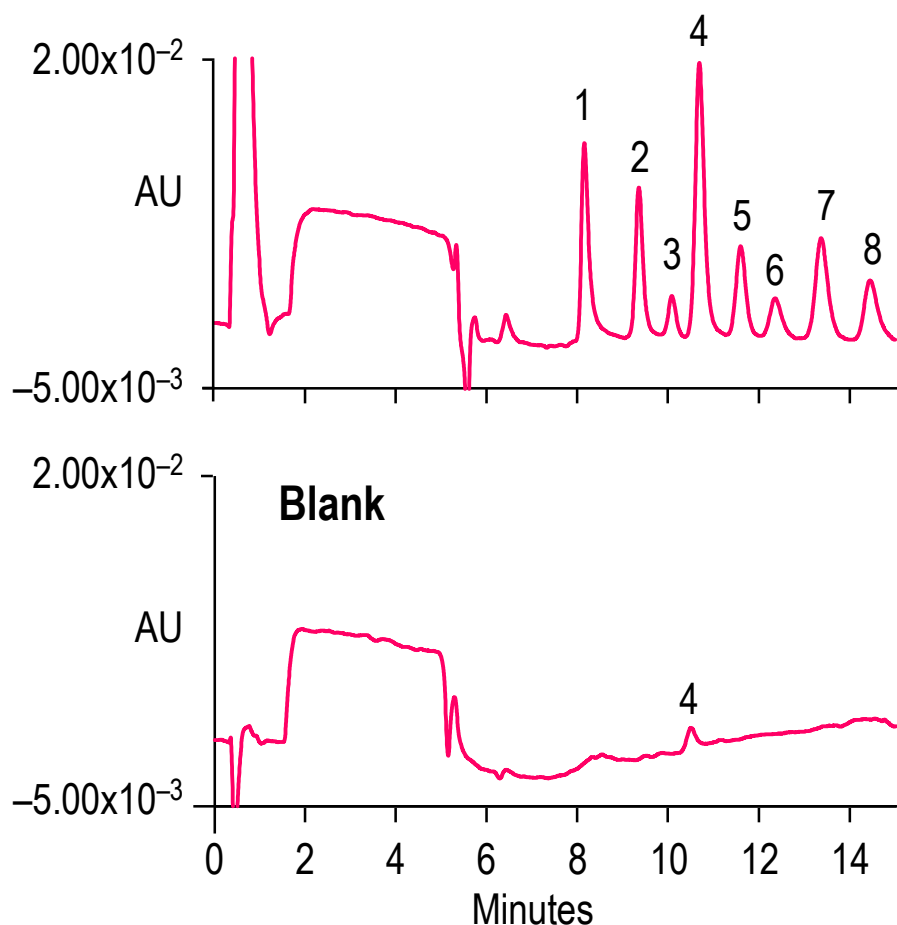
Séparation de métaux de transition (Pb/Cd)



Colonne: IonPac CG5A, CS5A
Eluant: MetPac™ acide oxalique
Débit: 1.2 mL/min
Volume Inj. : 50 µL
Détection: Absorbance, 530 nm après RPC

Pics:	1. Plomb	5.0 mg/L
	2. Cuivre	0.70
	3. Cadmium	3.3
	4. Cobalt	0.70
	5. Zinc	1.3
	6. Nickel	2.0

Injection large volume et colonnes de 2 mm pour plus de sensibilité



Colonnes: IonPac® CS5A, 2 mm
 Eluant: MetPac™ PDCA
 Débit Eluant: 0.3 mL/min
 RPC: PAR dilué dans MetPac
 Débit PCR : 0.15 mL/min
 Temp: 30 °C
 Volume Inj: 1000 µL
 Détection: 530 nm

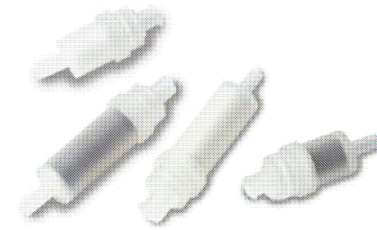
Pics:

1. Fer	2 µg/L (ppb)
2. Cuivre	1
3. Nickel	2
4. Zinc	>2
5. Cobalt	1
6. Cadmium	5
7. Manganese	3
8. Fer	2

L'analyse des métaux de transition à l'état de traces

Ce qui fait la qualité d'un résultat chromatographique, c'est :

- ✓ une préparation de l'échantillon spécifique et reproductible



- ✓ une méthode chromatographique résolutive et sensible



Merci de votre attention !

