

Desarrollo de un método rápido para confirmar la contaminación por aceites minerales mediante SPE-GC-MS

Janira Jaén, Celia Domeño, Chiara Gajotti, Cristina Nerín

Departamento de Química Analítica, Grupo Universitario de Investigación Analítica (GUIA)
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.
Tel. +34-976762707, e-mail: janira_jan@yahoo.com

Resumen

En este trabajo presentamos un método sencillo y rápido para confirmar la contaminación por aceites minerales (MOH) de distintos tipos de muestras mediante extracción por SPE y determinación por Cromatografía de Gases con Detector de masas.

1. Introducción

El análisis químico de los aceites minerales es muy complejo debido a que son estructuras heterogéneas con cientos de isómeros que pueden ser alcanos lineales, alcanos ramificados y múltiples anillos aromáticos que a su vez pueden estar alquilados e incluir azufre. Para facilitar el trabajo se agrupan en MOSH y MOAH. Los MOSH son hidrocarburos de cadena abierta a menudo ramificados e hidrocarburos saturados cíclicos. Los MOAH son moléculas aromáticas mono o policíclicas y ramificadas que pueden contener azufre.

Los aceites minerales están presentes en numerosos materiales destinados a estar en contacto con alimentos; ya que se utilizan como aditivos en diferentes tipos de envases, en plásticos, adhesivos, papel, tintas de impresión y pueden proceder además de contaminación cruzada en las distintas etapas de procesado de estos envases [1].

Se han realizado varios estudios sobre la composición de aceites minerales. Machado por ejemplo, identificó hasta 314 compuestos en aceites pesados y la mayoría son tiofenos, benzotiofenos dibenzotiofenos, naftotiofenos, benzonaftotiofenos y dinaftotiofenos [2].

Los métodos convencionales para determinar aceites minerales, suelen separar las fracciones MOSH y MOAH por medio de cromatografía líquida en línea con cromatografía de gases y detección por ionización de llama (LC-GC-FID) o en su defecto, las fracciones MOSH y MOAH se separan mediante el uso de una columna de sílice impregnada con AgNO_3

(0,33%) y posterior cuantificación por GC-FID [3]. Sin embargo, tanto los MOSH como los MOAH requieren un análisis meticuloso para evitar la sobrestimación de los mismos.

El objetivo de esta investigación es el desarrollo de un método alternativo y complementario a los usados actualmente, que confirme la contaminación por MOAH. Para ello se han seleccionado como marcadores una serie de compuestos, que representan las distintas familias que conforman los MOAH.

2. Parte Experimental

2.1. Reactivos

Los estándares empleados eran de grado HPLC, suministrados por Sigma Aldrich (Madrid, España) y fueron los siguientes: 1,2,3-trimetilbenceno, 1,3-dietilbenceno, 4-tert-butiltolueno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, ciclohexil-benceno, bifenilo, 1,3,5-tri-tert-butyl-benceno, acenafteno, fluoreno, 2,6-diisopropilnaftaleno, fenantreno, antraceno, 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno, pireno, benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno, benz[a]antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo[a]pireno y perileno.

Los disolventes empleados: n-hexano, tolueno, isopropanol, cloruro de metileno (DCM), acetona y acetonitrilo (ACN) eran de grado HPLC y fueron adquiridos a Scharlab S.L. (Barcelona, España).

La sílica 60 Å (malla 70-230), el nitrato de plata sobre sílica (10% en peso, malla 230) y los tubos de extracción en fase sólida (SPE) supelclean EZ-POP NP se obtuvieron de Sigma-Aldrich (Madrid, España).

2.2. Tratamiento de muestra

Se trabajó con cinco muestras diferentes de aceite mineral, a las que se les aplicó dos tratamientos distintos. En el primer caso se utilizó una columna

que contenía 3.0 g de sílica con nitrato de plata al 0.34% para separar MOSH y MOAH seguido de una purificación de MOAH con 3.0 g de sílica desactivada al 3%. En el segundo caso, se emplearon cartuchos SPE (supelclean EZ-POP NP) activados con acetona y secados al vacío, entre -10 a -15 mmHg. La muestra se colocó directamente sobre el adsorbente del cartucho y los analitos se eluyeron con 13 mL de ACN seguidos de 2 mL de isopropanol.

2.3. Condiciones GC

El análisis se realizó en un Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N con columna DB-5MS (30m x 0.25mm de diámetro x 0.25 µm de espesor interno) equipado con un muestreador automático Combi PAL (CTC Analytics, Zwingen, Suiza) y un detector de espectrometría de masas cuadrupolar (5975D, Agilent). La fuente de ionización electrónica era de 70 eV. El volumen de inyección fue de 1 µL, en modo splitless. El gas portador fue helio, a un flujo 1mL/min. La adquisición fue en modo SIM.

3. Resultados y discusión

El primer tratamiento de muestra permitió la identificación y cuantificación de los compuestos seleccionados como marcadores en la fracción MOAH de los aceites minerales.

Con el fin de simplificar el tratamiento de muestra se emplearon cartuchos SPE supelclean EZ-POP NP; sin embargo, la recuperación de los analitos utilizando ACN como único solvente de elución, resultó ser deficiente

Para mejorar el rendimiento de la extracción, se realizaron varias pruebas con disolventes de mayor polaridad como el DCM, que permitía una mejor recuperación de los marcadores, pero también arrastraba parte de la grasa de la matriz.

Después de realizar varias pruebas con distintos solventes, se encontró que las mejores condiciones consistían en eluir los analitos con 13 mL de ACN seguido de 2 mL de isopropanol.

La eficiencia de la SPE se verificó por medio de varios experimentos de recuperación, obteniéndose resultados por encima del 80% para la mayoría de los analitos.

Conclusiones

La identificación y cuantificación de los analitos se puede efectuar por ambos métodos (ver tabla 1); no obstante, el primer método consume mayor cantidad de solventes, requiere más tiempo y cuidados para evitar la contaminación cruzada de las muestras, además de un proceso de limpieza, posterior a la separación de las fracciones. Por otro lado, el segundo método es rápido, consume poco tiempo, requiere menor cantidad de disolventes y permite la extracción de los analitos en un solo paso.

REFERENCIAS

- [1] EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA). Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food. EFSA Journal. 2012, 10(6):2704
- [2] MACHADO, M.E., WEBER, E., PANIZZI L., BASTOS, E., BENVENUTTI, E.V. and ALCARAZ Cl. Palladium (II) chemically bonded to silica surface applied to the separation and identification of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in heavy oil. J Sep Sci. 2013 May;36(9-10):1636-43.
- [3] WEBER S, SCHRAG K, MILDAU G, KUBALLA T, WALCH SG, LACHENMEIER DW. Analytical Methods for the Determination of Mineral Oil Saturated Hydrocarbons (MOSH) and Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons (MOAH)-A Short Review. Anal Chem Insights. 2018;13:1177390118777757. Published 2018

Tabla 1. Concentración en mg/Kg de los compuestos seleccionados como marcadores en una muestra de aceite mineral utilizando distintos métodos en el tratamiento de muestra.

Compuestos	Método 1		Método 2		Compuestos	Método 1		Método 2	
	OIL 01 mg/Kg	LOQ mg/Kg	OIL 01 mg/Kg	LOQ mg/Kg		OIL 01 mg/Kg	LOQ mg/Kg	OIL 01 mg/Kg	LOQ mg/Kg
1,2,3-trimetilbenceno	1,21	0,05	0,75	6,0X10-3	Fenantreno	<LOQ	3,75	3,61	4,1X10-1
1,3-dietilbenceno	2,56	0,05	2,2	6,6X10-3	Antraceno	<LOQ	4,72	<LOQ	7,2X10-1
4-tert-butiltolueno	<LOQ	0,04	<LOQ	5,6X10-3	4-metilidibenzotiofeno	1,2	0,18	1,09	8,6X10-2
2-metilnaftaleno	1,01	0,15	0,87	1,7X10-2	4,6-dimetilidibenzotiofeno	1,35	0,14	1,42	9,0X10-2
1-metilnaftaleno	0,77	0,1	0,54	1,3X10-2	Pireno	3,8	0,06	5,33	7,5X10-2
ciclohexilbenceno	0,17	0,08	0,15	9,9X10-3	Benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	0,92	0,52	0,7	1,9X10-1
Bifenilo	2,02	0,95	2,2	9,5X10-2	Benz(a)antraceno	<LOQ	3,35	6,69	9,9X10-1
1,3,5-tri-terbutilbenceno	<LOQ	0,02	<LOQ	3,7X10-3	Criseno	<LOQ	2,9	2,59	6,7X10-1
Acenafteno	0,26	0,13	0,13	9,5X10-2	benzo(b)fluoranteno	3,91	3,24	9,11	3,5X10-1
Fluoreno	0,8	0,06	0,61	1,4X10-1	Benzo(a)pireno	8,55	3,01	10,68	6,8X10-1
2,6-diisopropilnaftaleno	0,33	0,07	0,18	7,1X10-2	Perileno	<LOQ	2,95	1,53	6,2X10-1