

Kurs: Techniki przygotowania próbek w analizie żywności
metodami chromatografii gazowej i spektrometrii mas

Mikroekstrakcja do Fazy Stałej w Analizie Żywności

Martyna Wieczorek



Dofinansowane przez
Unię Europejską



Analiza związków zapachowych



Dofinansowane przez
Unię Europejską

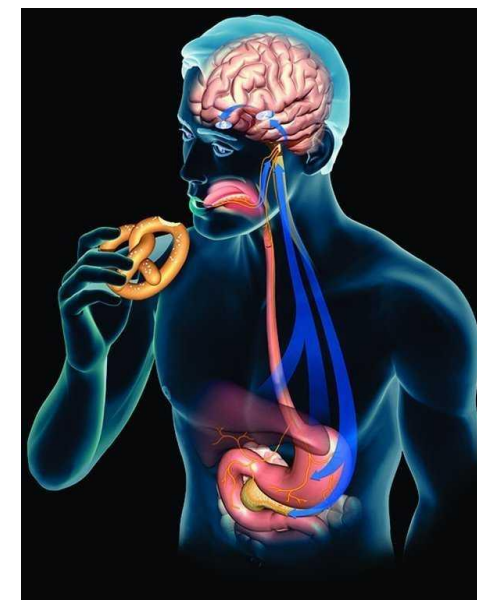
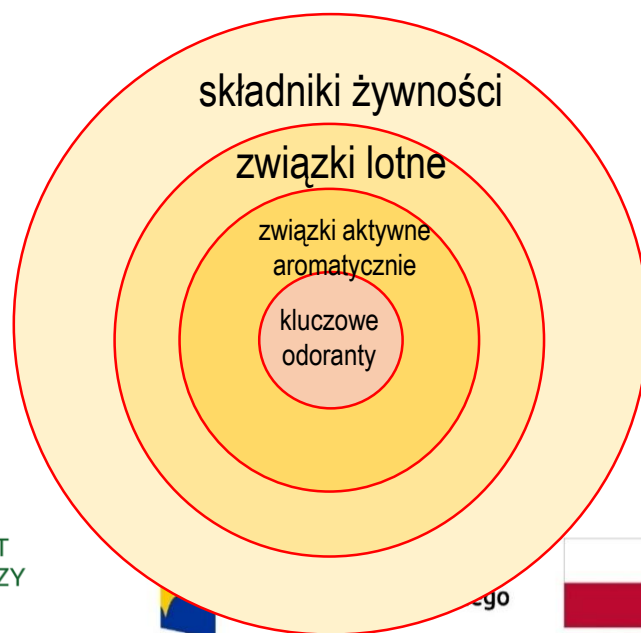




Dane literaturowe wskazują, że w produktach spożywczych jedynie od 3 do 40 związków lotnych odpowiada za aromat, mimo że w żywności zidentyfikowano około 10 000 takich związków.

Znaczenie smaku i zapachu

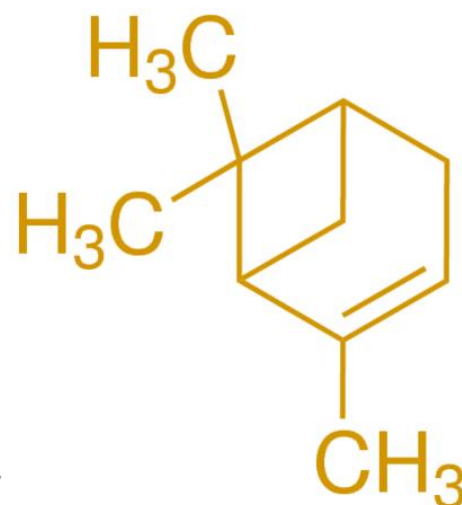
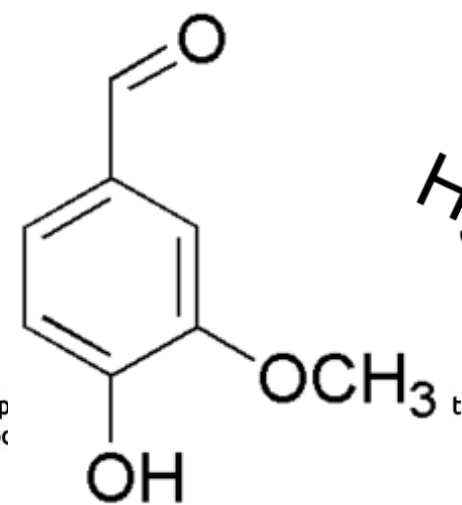
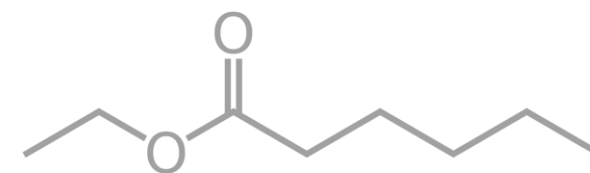
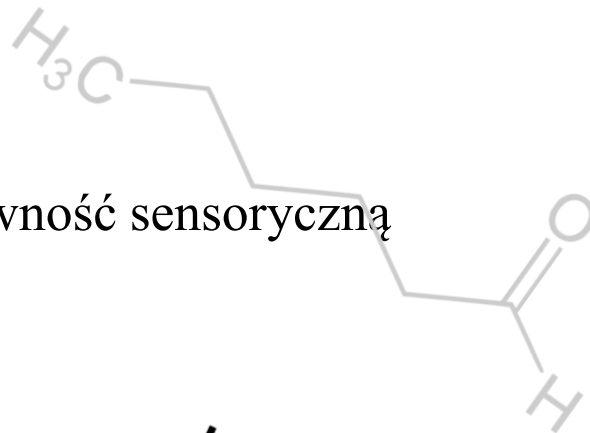
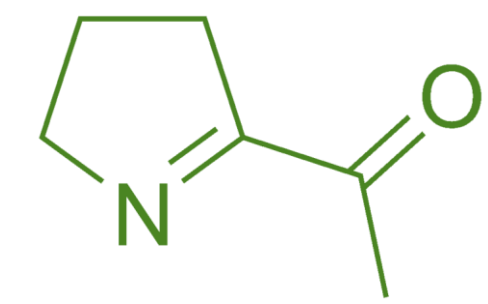
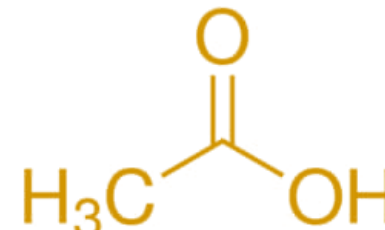
- Właściwości smakowo-zapachowe to najważniejszy czynnik wpływający na wybory konsumenckie
- Aromat odpowiada za wrażenie sensoryczne w 70%



Wyzwania analizy związków aromatycznie aktywnych

Dlaczego analiza związków zapachowych jest problematyczna

- **zróżnicowana natura chemiczna**
- często występują w bardzo niskich stężeniach
- tylko niewielka część związków lotnych posiada aktywność sensoryczną
- wpływ matrycy na jakość analiz



Wyzwania analizy związków aromatycznie aktywnych

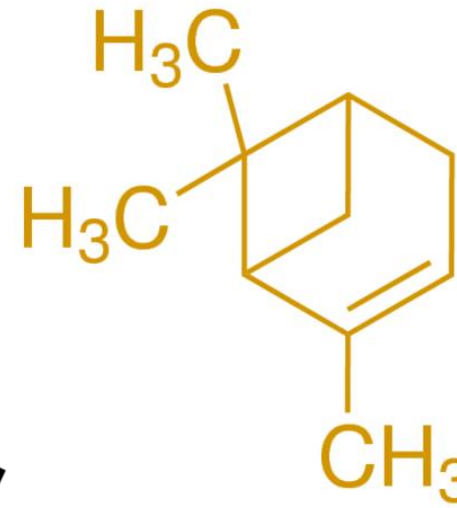
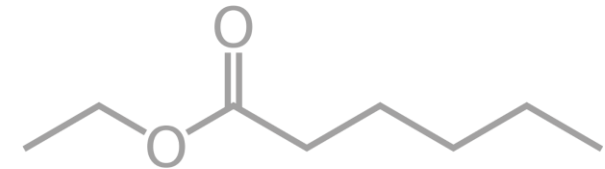
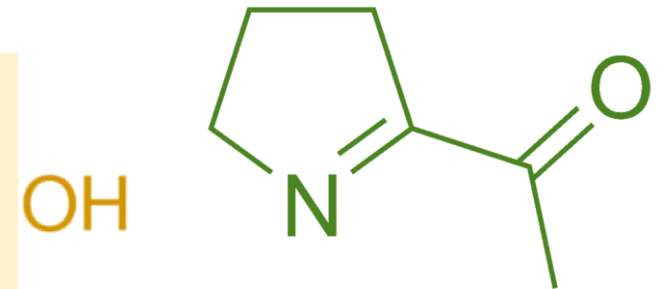
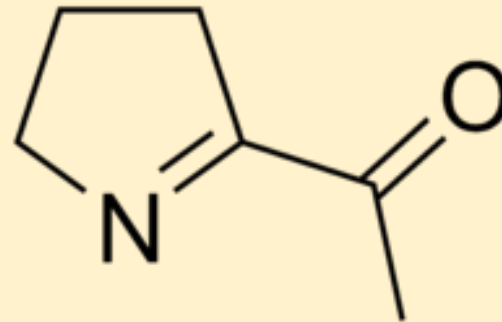
Dlaczego analiza związków

- zróżnicowana natura
- często występują w b
- tylko niewielka część
- wpływ matrycy na jal

2-acetylopirolina

logP= - 0.4

próg wyczuwalności -> 0.05 µg/L



Wyzwania analizy związków aromatycznie aktywnych

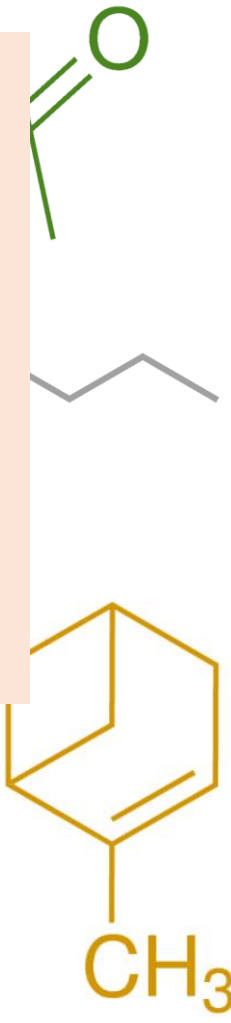
Dlaczego analiza związków

- zróżnicowana natura
- często występują w b
- tylko niewielka część
- wpływ matrycy na jal

Different volatility

siarkowodór – temperatura wrzenia -> -60 °C

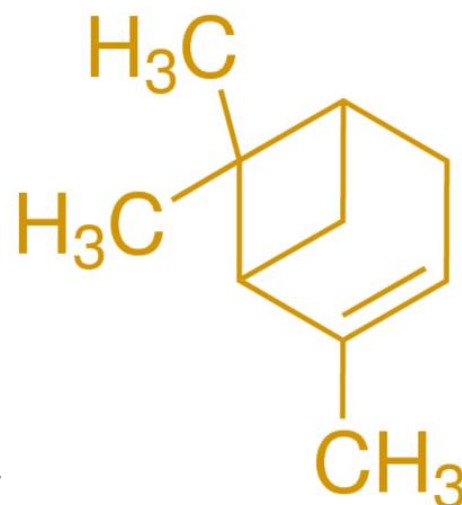
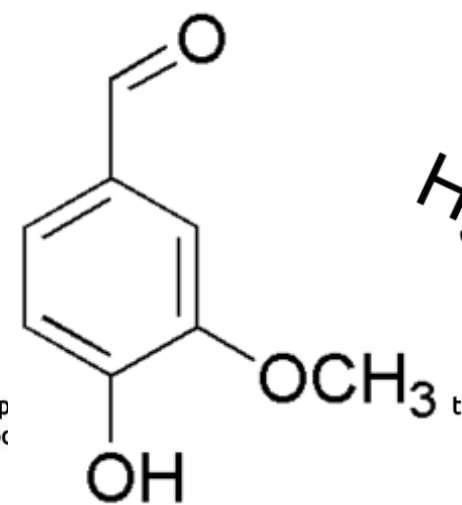
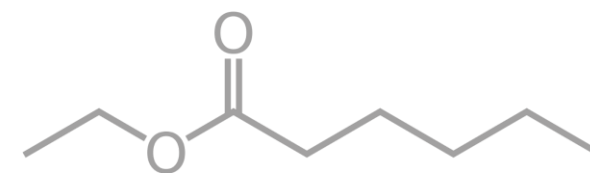
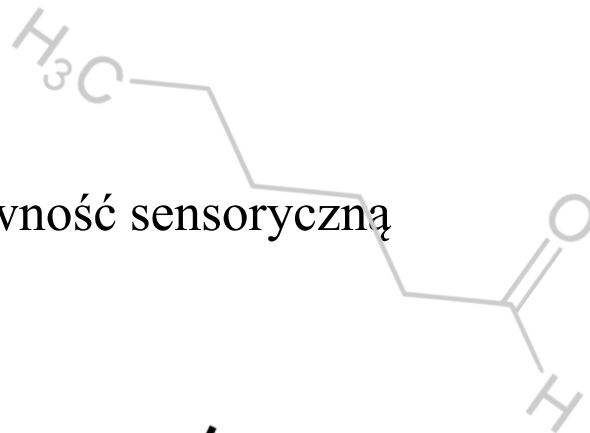
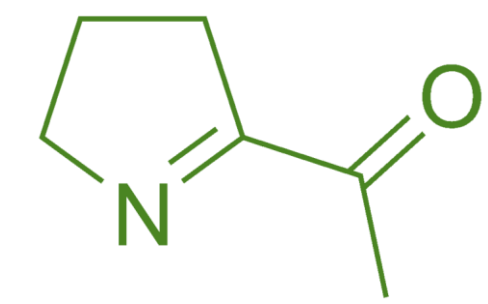
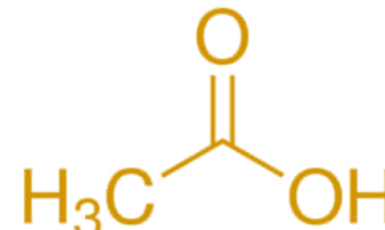
wanilina – temperatura wrzenia -> 284 °C



Wyzwania analizy związków aromatycznie aktywnych

Dlaczego analiza związków zapachowych jest problematyczna

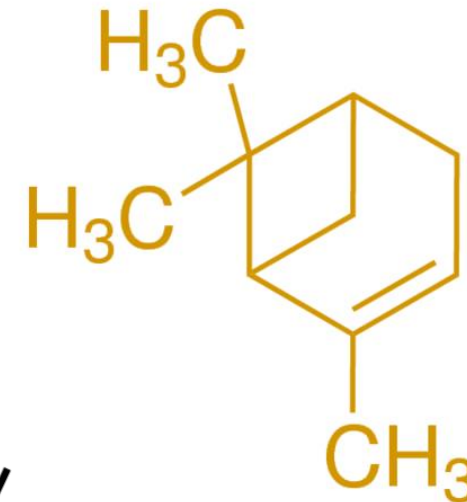
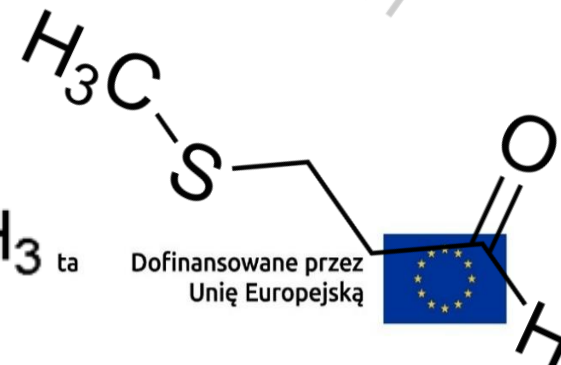
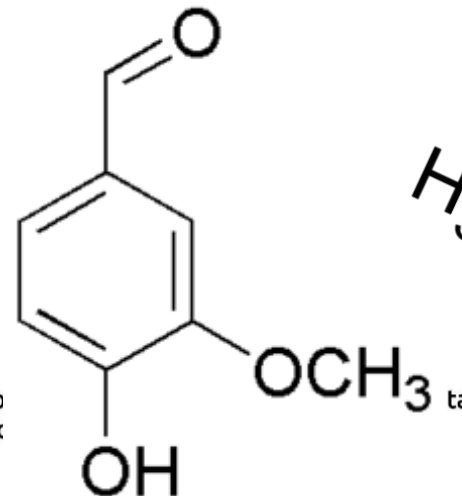
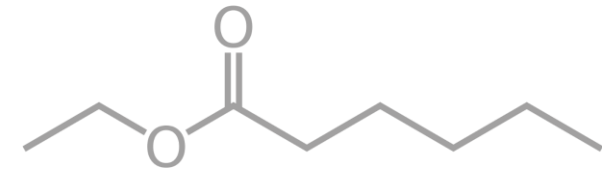
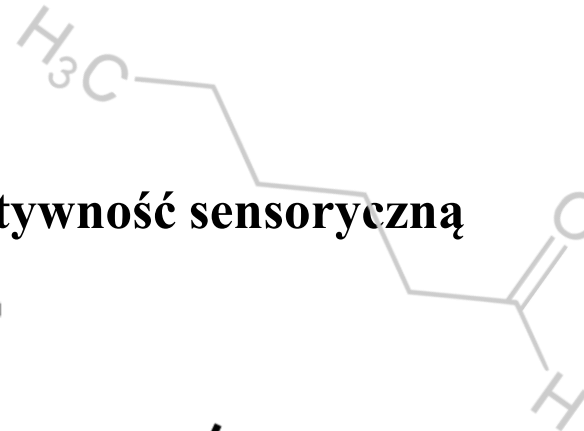
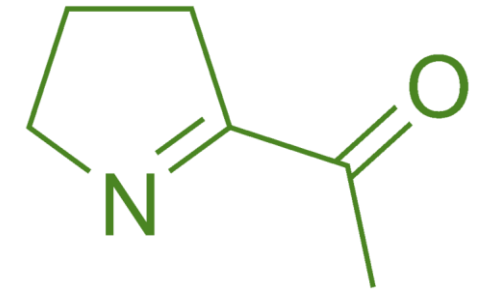
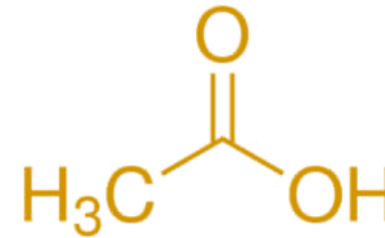
- zróżnicowana natura chemiczna
- **często występują w bardzo niskich stężeniach**
- tylko niewielka część związków lotnych posiada aktywność sensoryczną
- wpływ matrycy na jakość analiz



Wyzwania analizy związków aromatycznie aktywnych

Dlaczego analiza związków zapachowych jest problematyczna

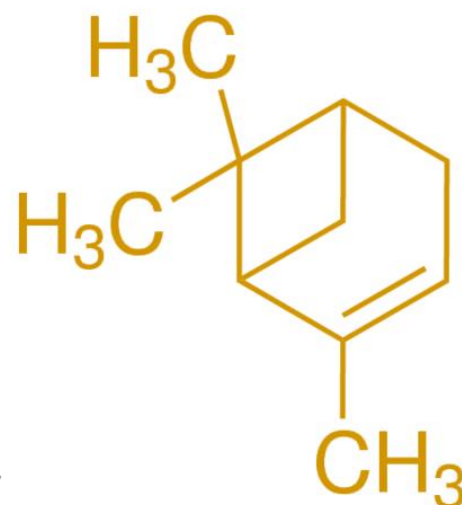
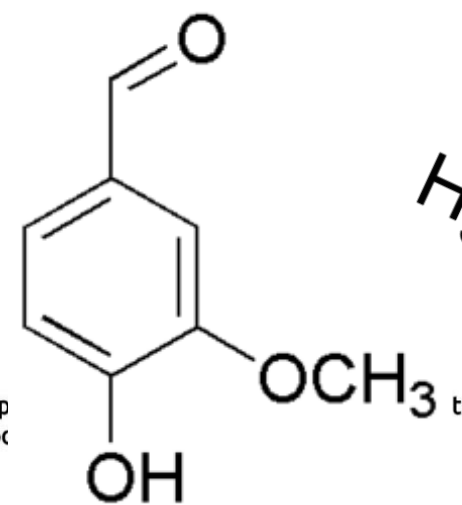
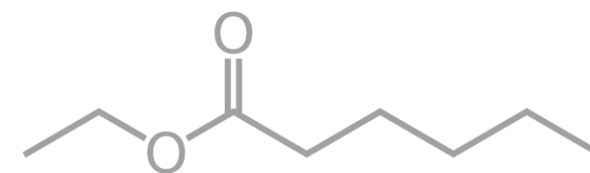
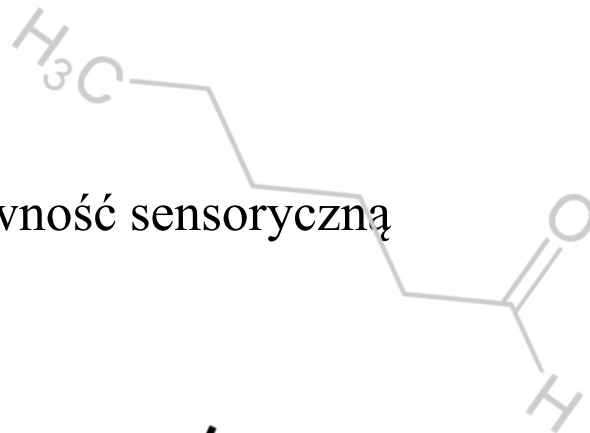
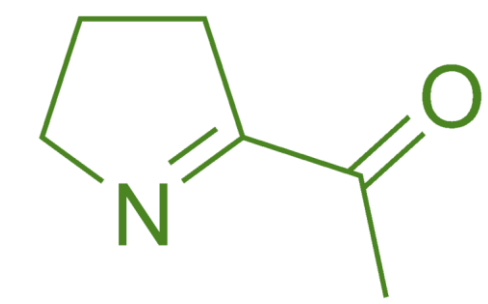
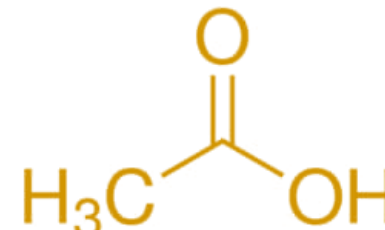
- zróżnicowana natura chemiczna
- często występują w bardzo niskich stężeniach
- **tylko niewielka część związków lotnych posiada aktywność sensoryczną**
- wpływ matrycy na jakość analiz



Wyzwania analizy związków aromatycznie aktywnych

Dlaczego analiza związków zapachowych jest problematyczna

- zróżnicowana natura chemiczna
- często występują w bardzo niskich stężeniach
- tylko niewielka część związków lotnych posiada aktywność sensoryczną
- **wpływ matrycy na jakość analiz**

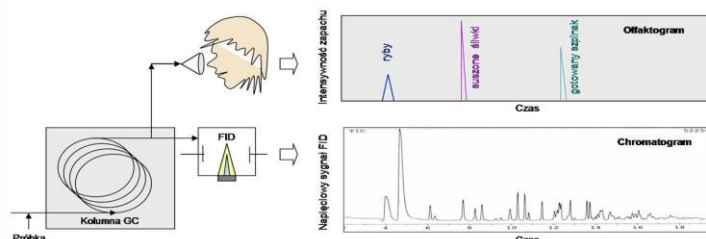


Ogólny przebieg pracy analizy kluczowych substancji zapachowych

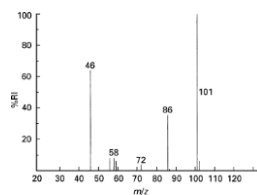
1. Ekstrakcja analitów



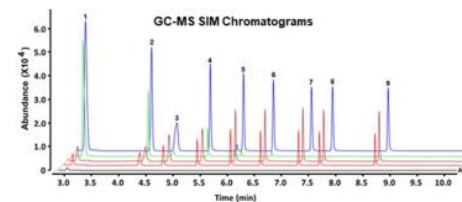
2. Screening: GC-O,AEDA



3. Określenie struktury związków: odor, RIs, MS



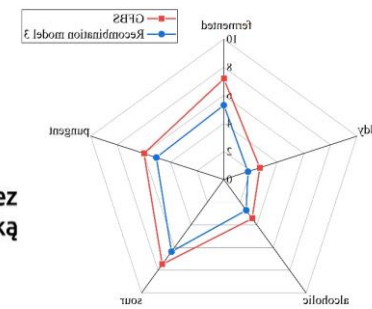
4. Oznaczenie: SIDA



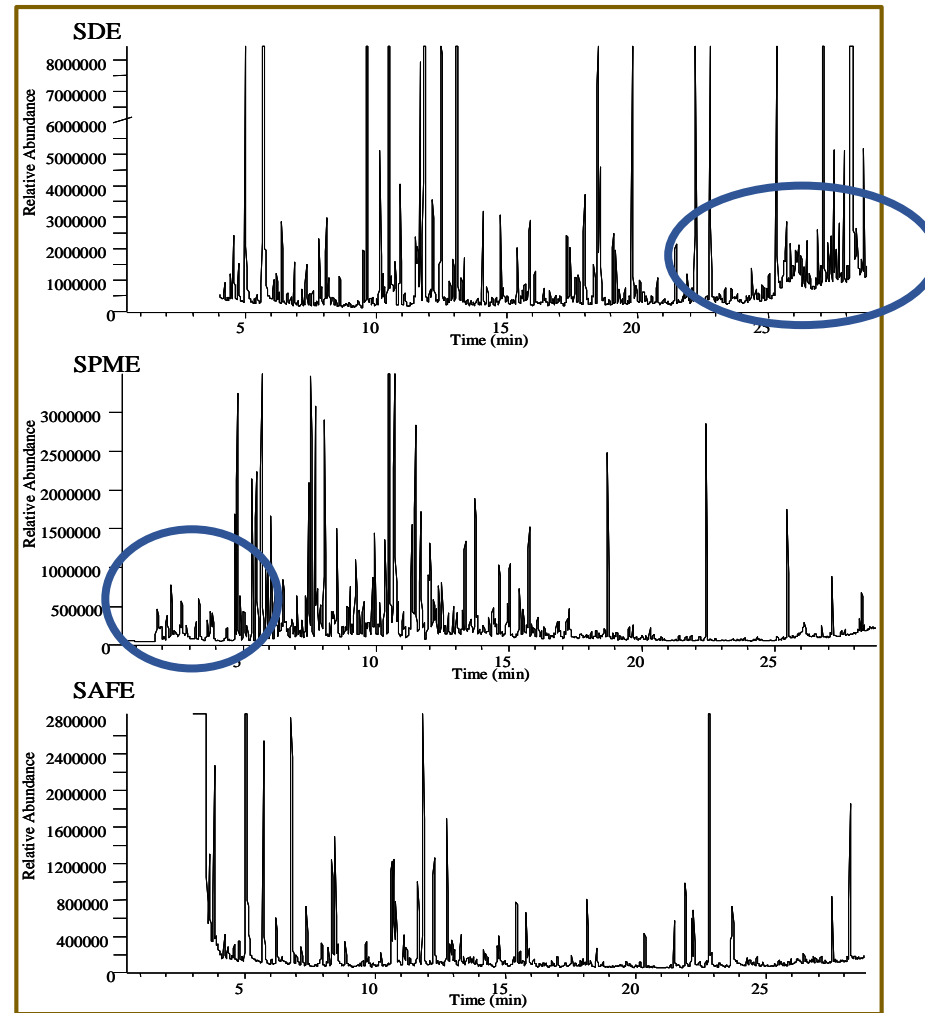
5. OAV, obliczenie



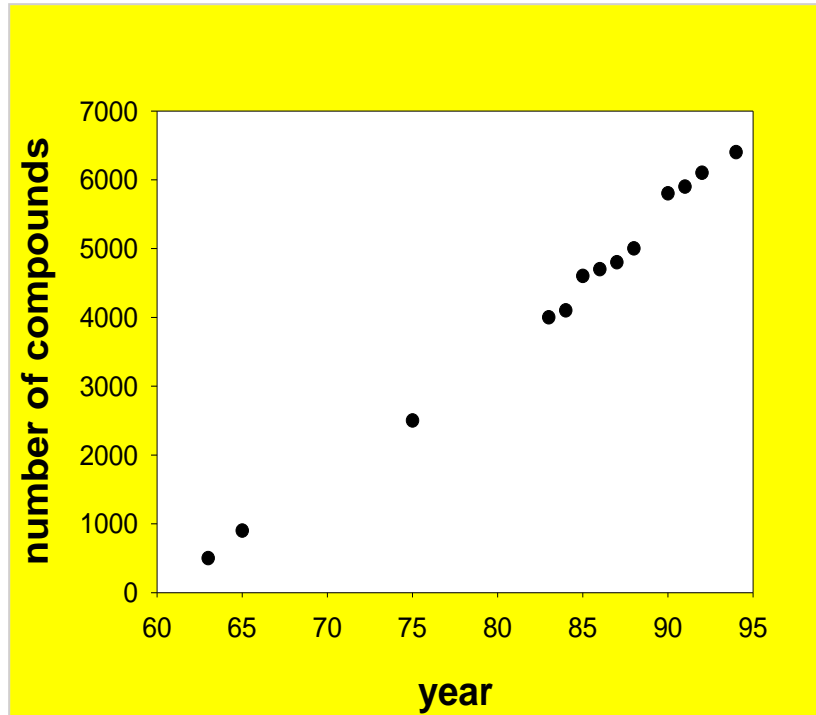
7. Rekombinacja



Analiza związków aktywnych aromatycznie

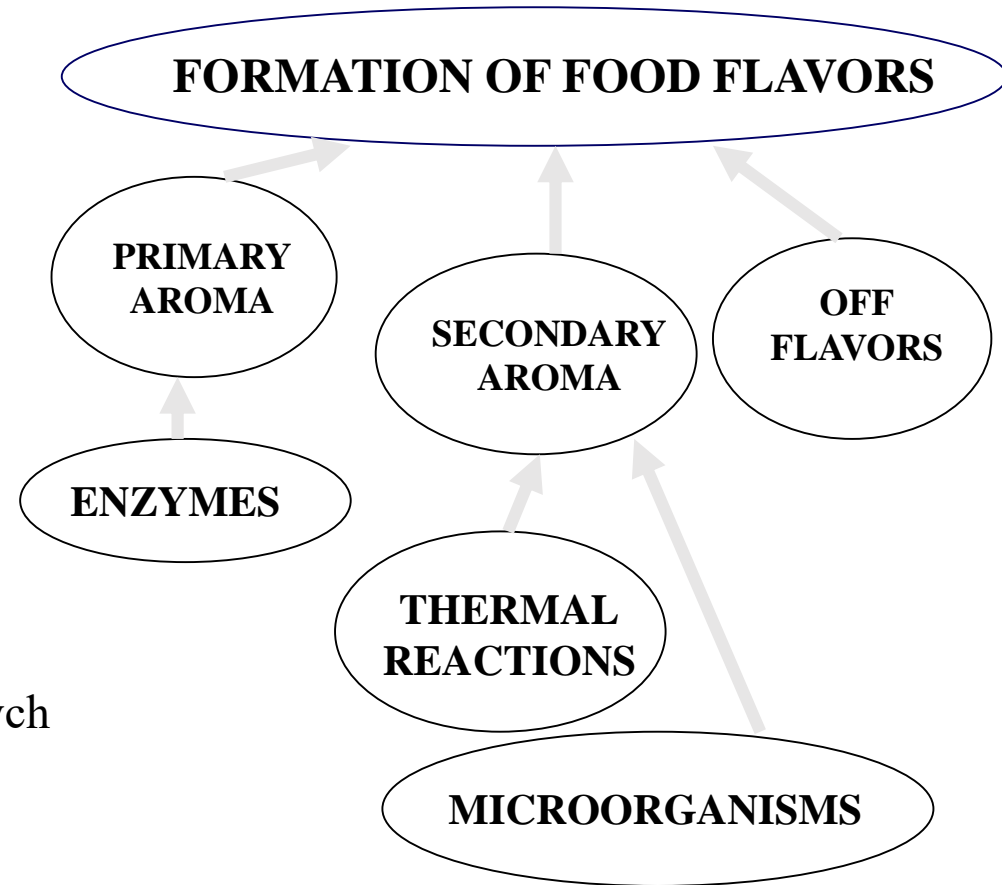


Specyfika badań aromatów żywności



Liczba związków aromatycznych zidentyfikowanych w żywności (1963-1995) TNO

~5% związków lotnych wpływa na zapach (<1000 związków)



Formaty SPME wykorzystywane w analizie żywności

SPME fiber



SPME arrow



overcoated
SPME fiber



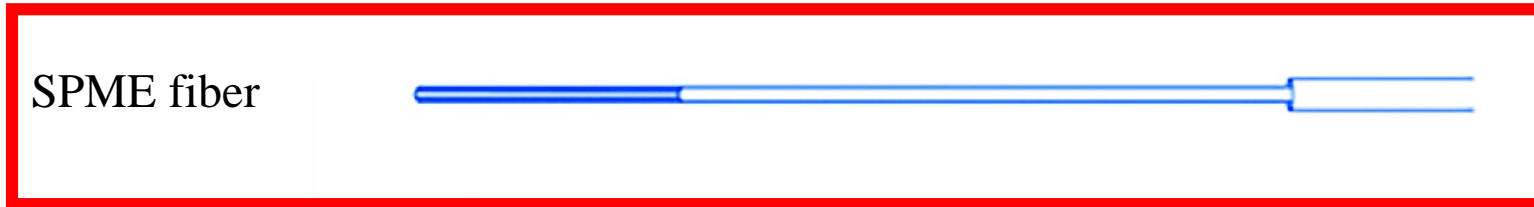
Stirr bar



TF-SPME



Formaty SPME wykorzystywane w analizie żywności



najpopularniejsza
forma



Włókna SPME

- **Pierwsza komercyjnie wprowadzona forma SPME**
- Metoda jest w pełni zautomatyzowana
- Metoda wybierana w większości artykułów naukowych
- Łatwa regulacja systemu GC (wymiana linera)



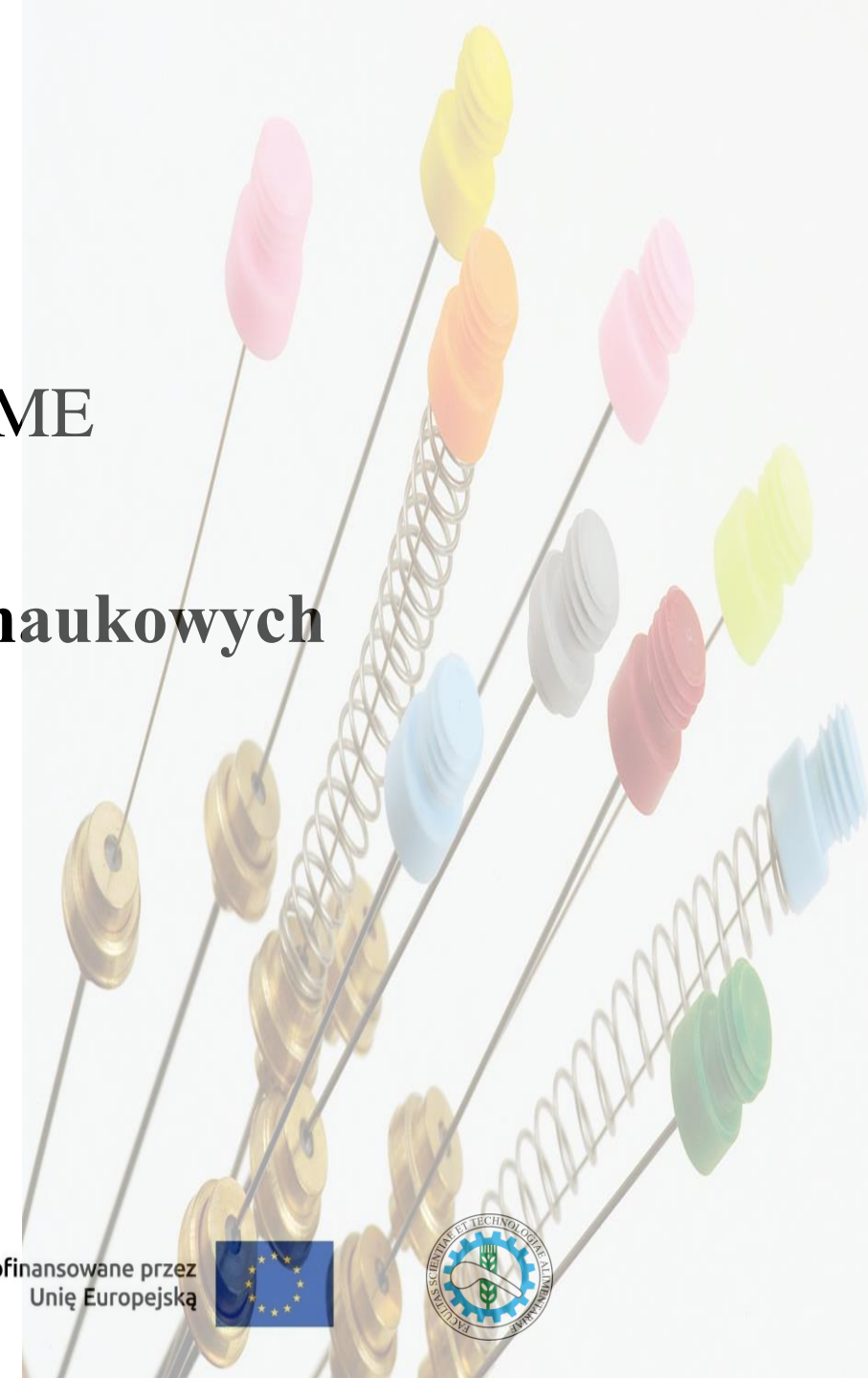
Włókna SPME

- Pierwsza komercyjnie wprowadzona forma SPME
- **Metoda jest w pełni zautomatyzowana**
- Metoda wybierana w większości artykułów naukowych
- Łatwa regulacja systemu GC (wymiana linera)



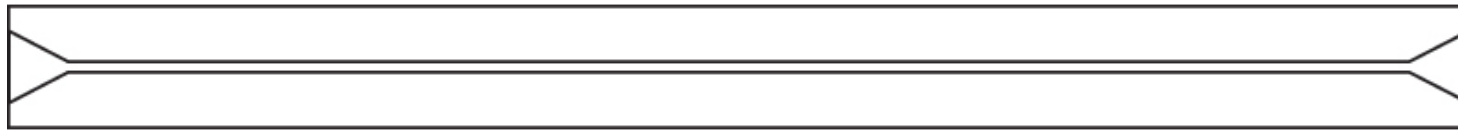
Włókna SPME

- Pierwsza komercyjnie wprowadzona forma SPME
- Metoda jest w pełni zautomatyzowana
- **Metoda wybierana w większości artykułów naukowych**
- Łatwa regulacja systemu GC (wymiana linera)

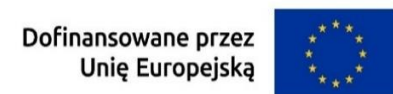


Włókna SPME

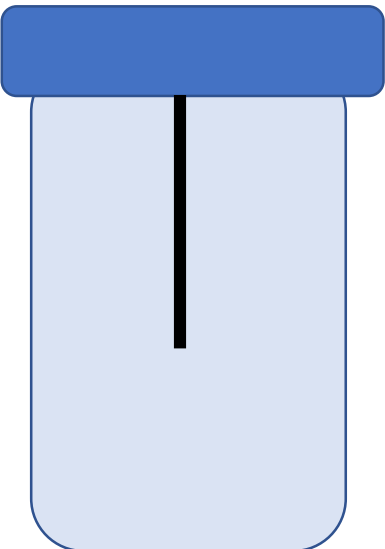
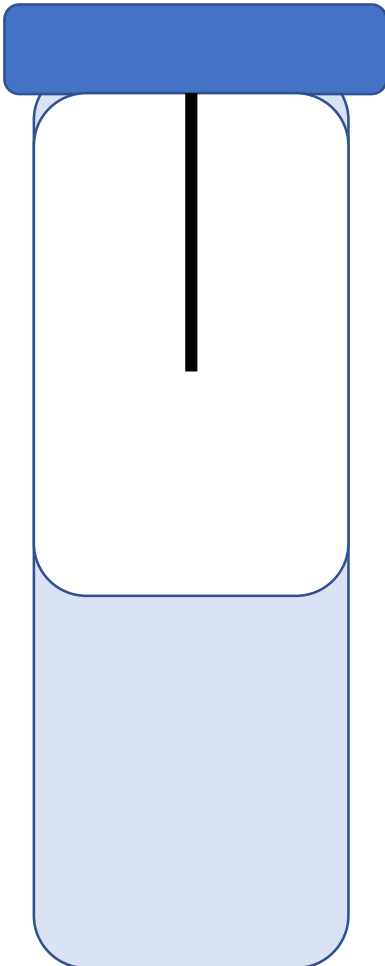
- Pierwsza komercyjnie wprowadzona forma SPME
- Metoda jest w pełni zautomatyzowana
- Metoda wybierana w większości artykułów naukowych
- **Łatwa regulacja systemu GC (wymiana linera)**



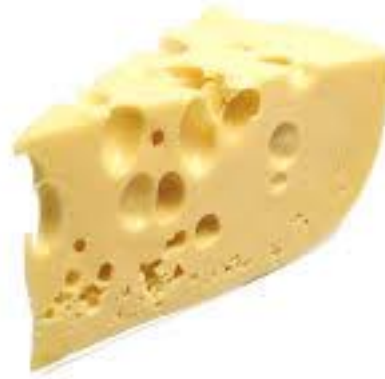
Celowana analiza substancji zapachowych w produktach spożywczych z wykorzystaniem SPME



Analiza fazy nadpowierzchniowej vs analiza bezpośrednia

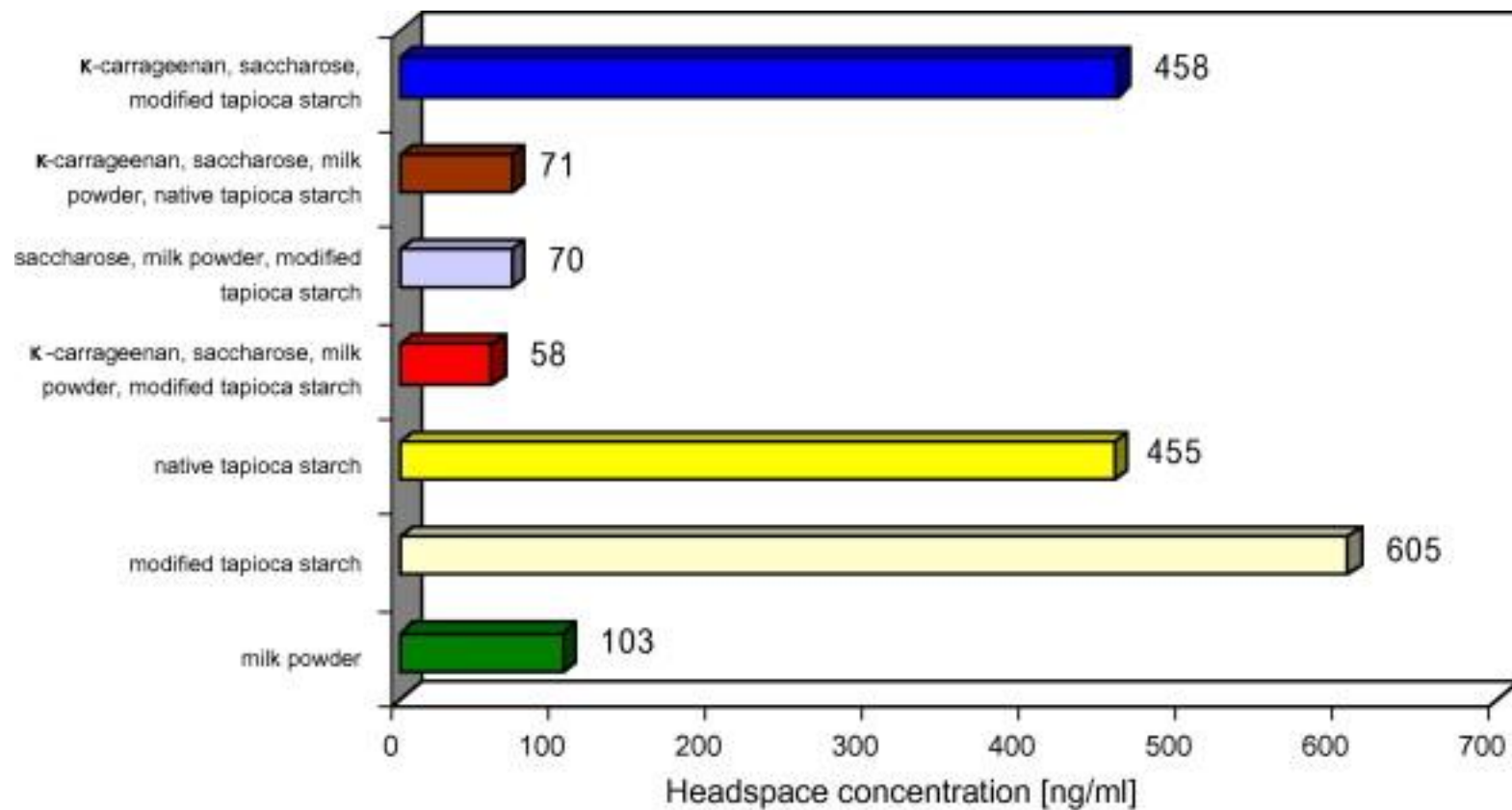


Wpływ matrycy



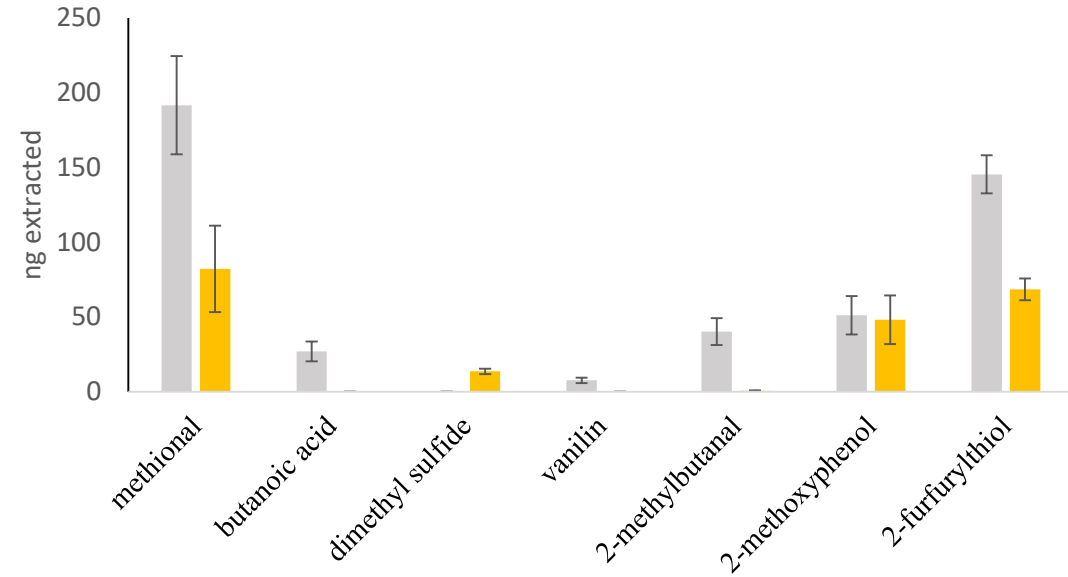
Removal or reduction of lipids can lead to an imbalanced flavour, often with a much higher intensity than the original full-fat food



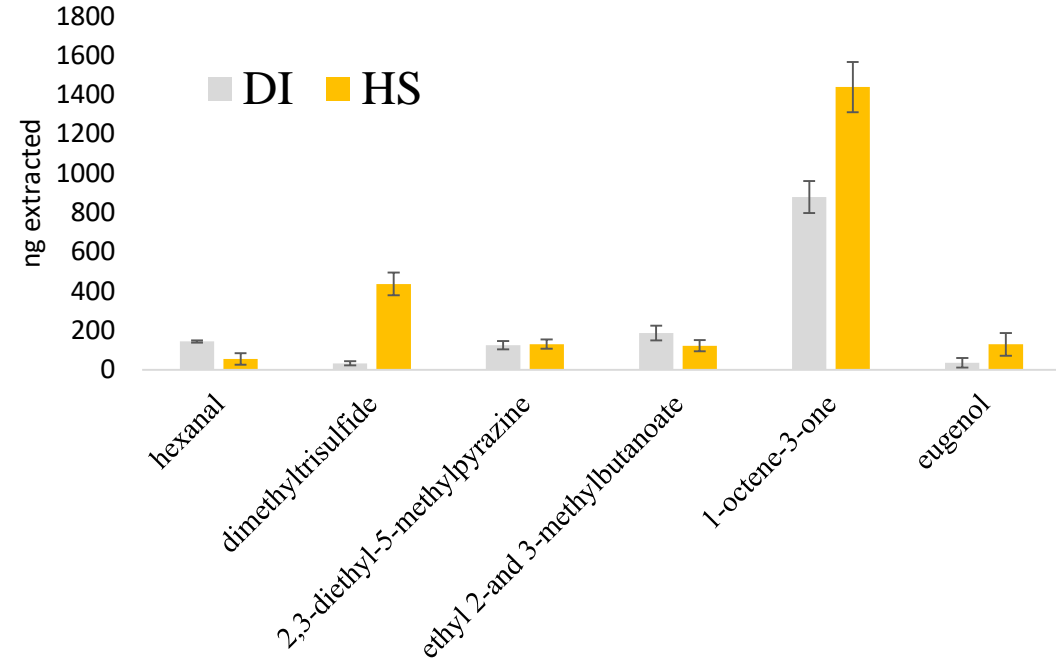


<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.12.015>

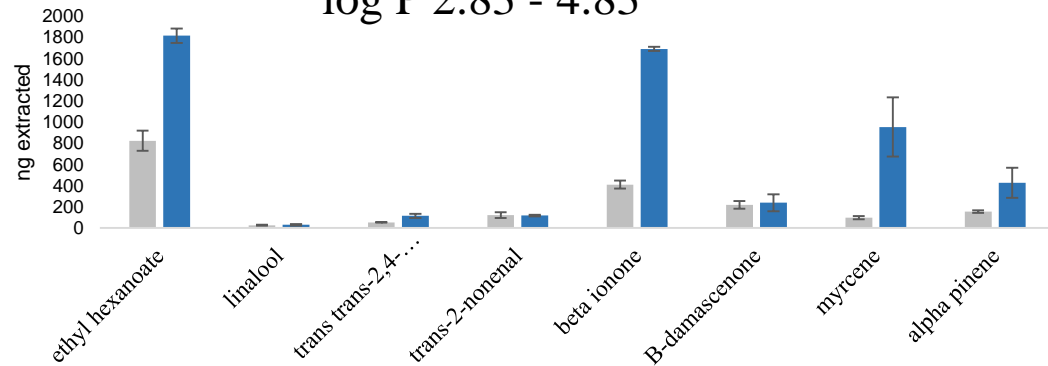
log P -0.16 - 1.4



log P 1.78 - 2.27

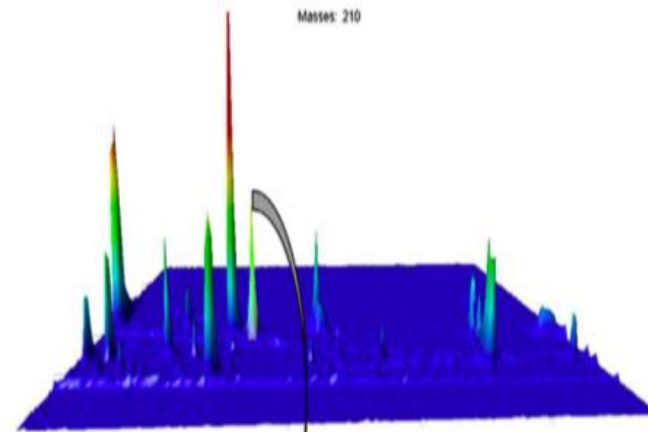
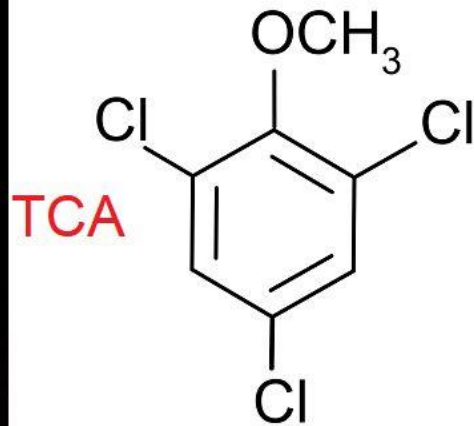


log P 2.83 - 4.83

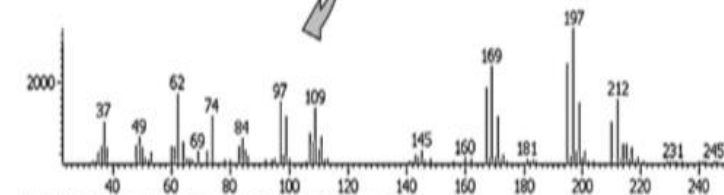


Ilość ekstrahowanych związków za pomocą analizy bezpośredniej oraz z fazy nadpowierzchniowej z 10 mL wody

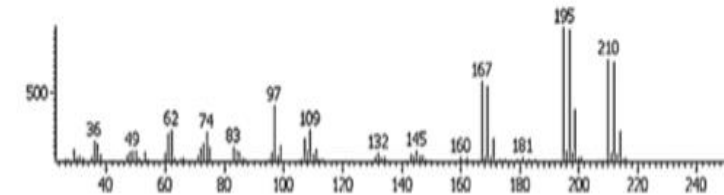
Trichloroanizol w winie



Peak True - sample "10 moore:1", peak 431, at 20.375, 1.114 min, sec



Library Hit - similarity 828, "Benzene, 1,3,5-trichloro-2-methoxy"



Próg wyczuwalności sensorycznej w wodzie
7.4 ng/L

Trichloroanizol w winie

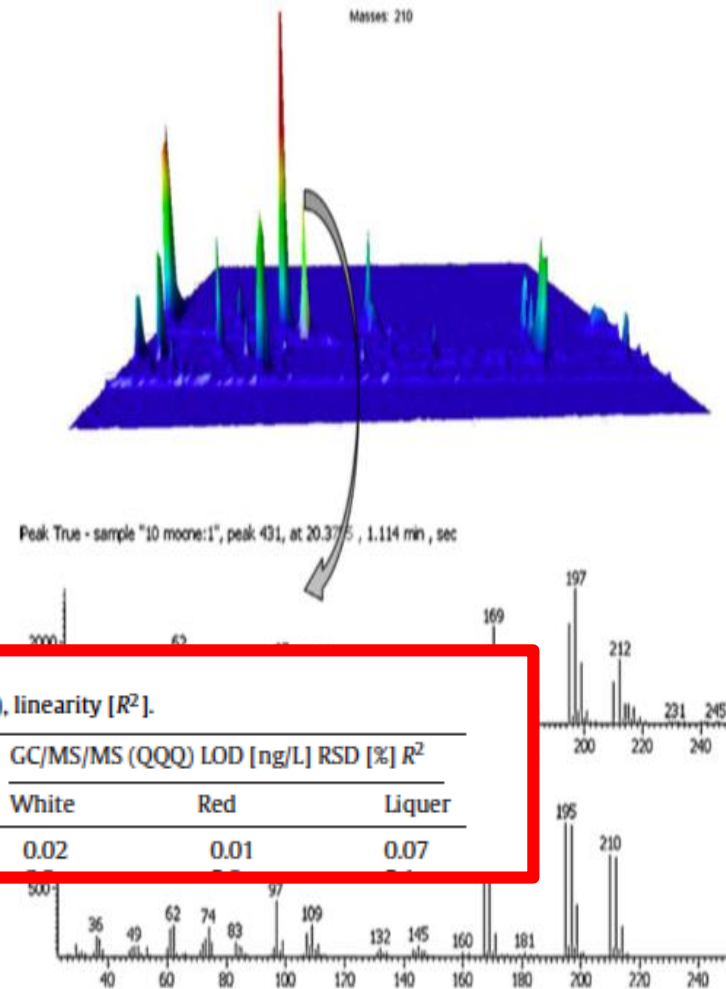
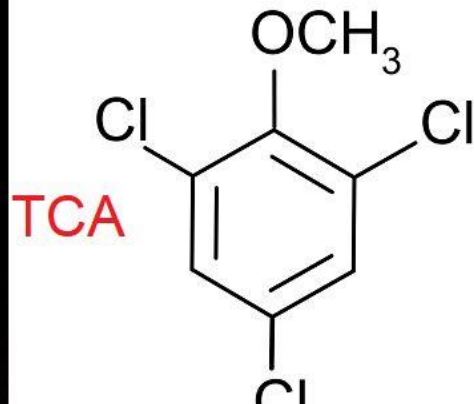


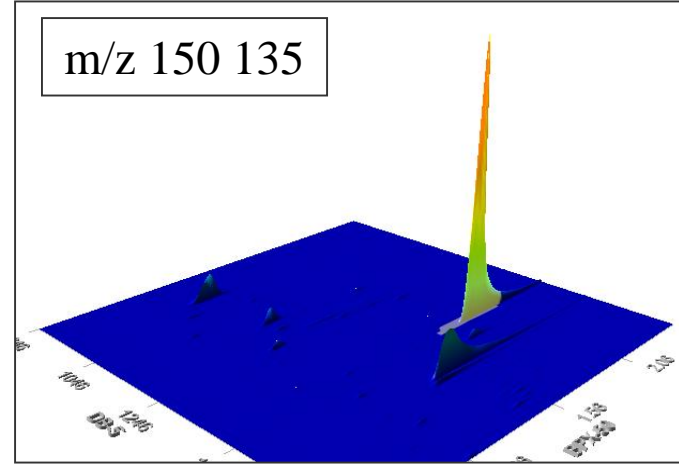
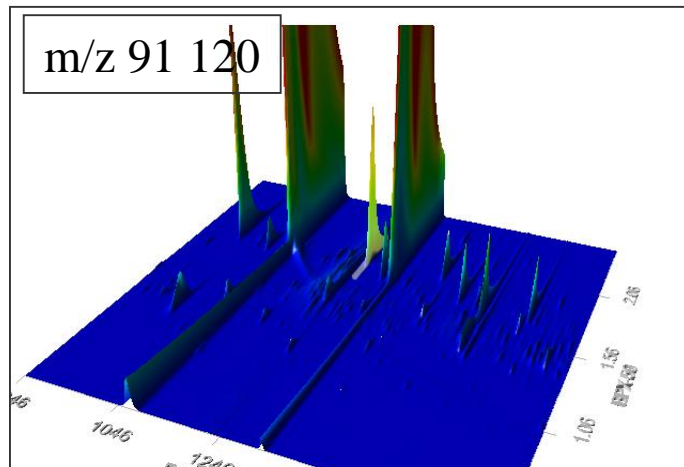
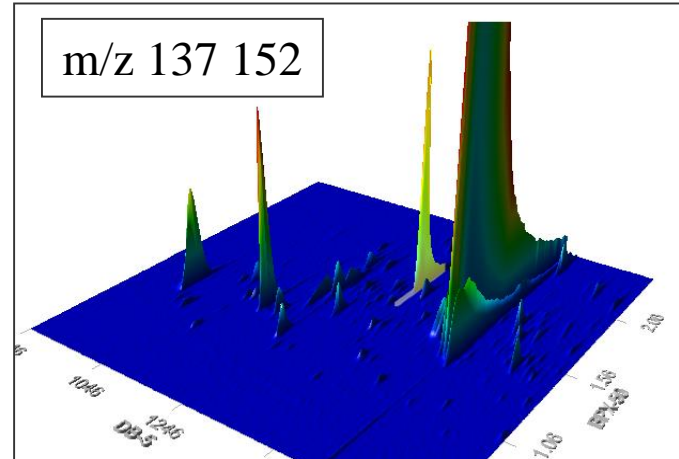
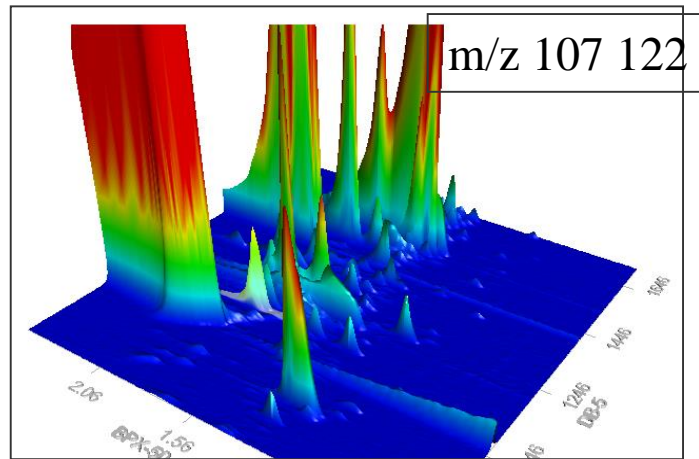
Table 2

Basic characteristics of methods described in the manuscript: limits of detection (LOD [ng/L]); repeatability at 10 ng/L (RSD [%]), linearity [R^2].

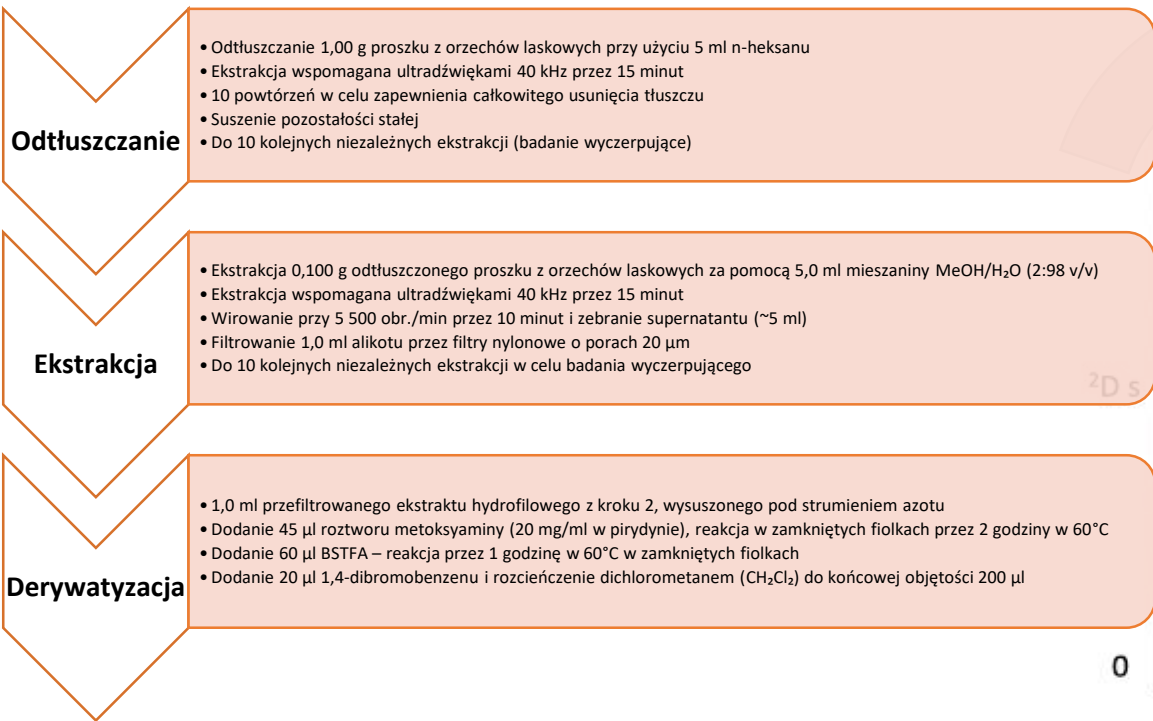
Compound	GC/MS (SIM) LOD [ng/L] RSD [%] R^2			GC × GC–ToFMS LOD [ng/L] RSD [%] R^2			GC/MS/MS (QQQ) LOD [ng/L] RSD [%] R^2		
	White	Red	Liquer	White	Red	Liquer	White	Red	Liquer
2,4,6-TCA	1.5	1.7	3.8	0.18	0.20	0.46	0.02	0.01	0.07

Próg wyczuwalności sensorycznej w wodzie
7.4 ng/L

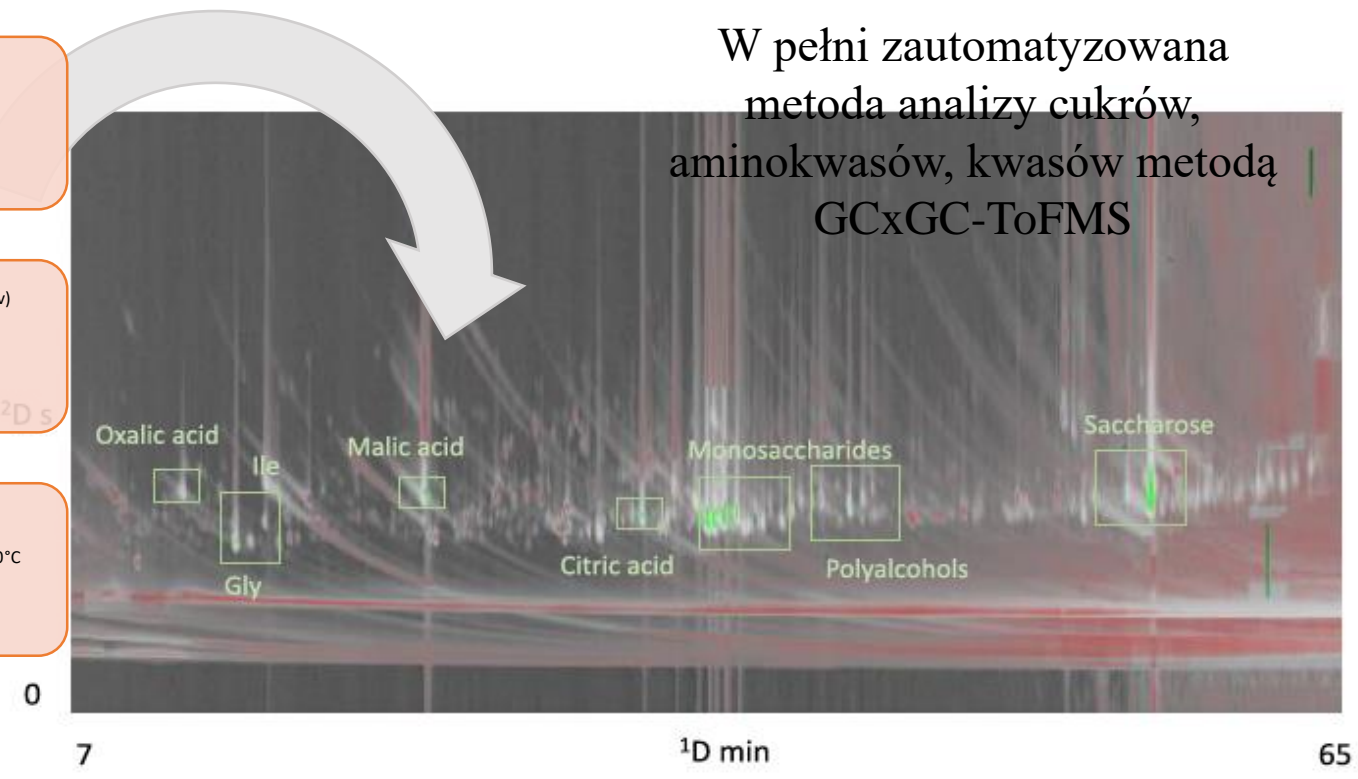
Związki fenolowe w piwie typu Pilsner analizowane z wykorzystaniem SPME-GC_xGC-TOFMS



Derywatyzacja na włóknie – narzędzie pozwalające na w pełni rozwinięte podejście sensomiczne!



W pełni zautomatyzowana metoda analizy cukrów, aminokwasów, kwasów metodą GCxGC-ToFMS



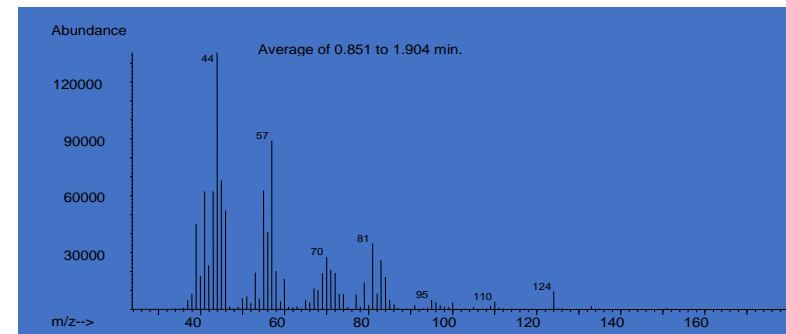
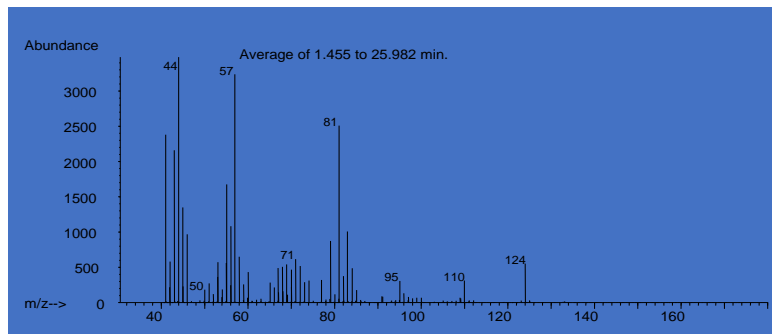
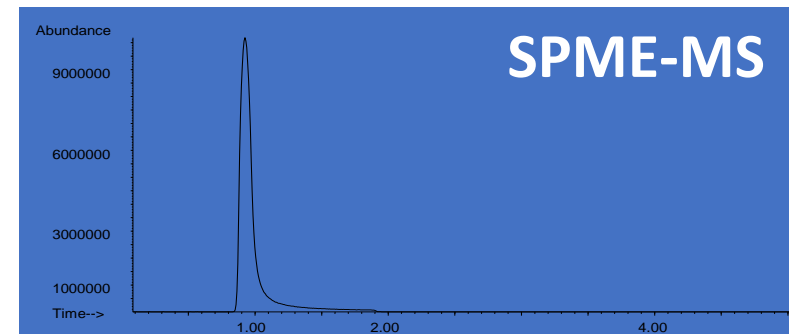
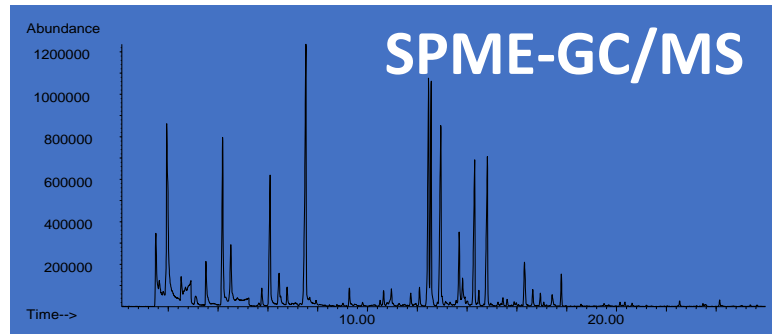
SPME w analizie niecelowanej



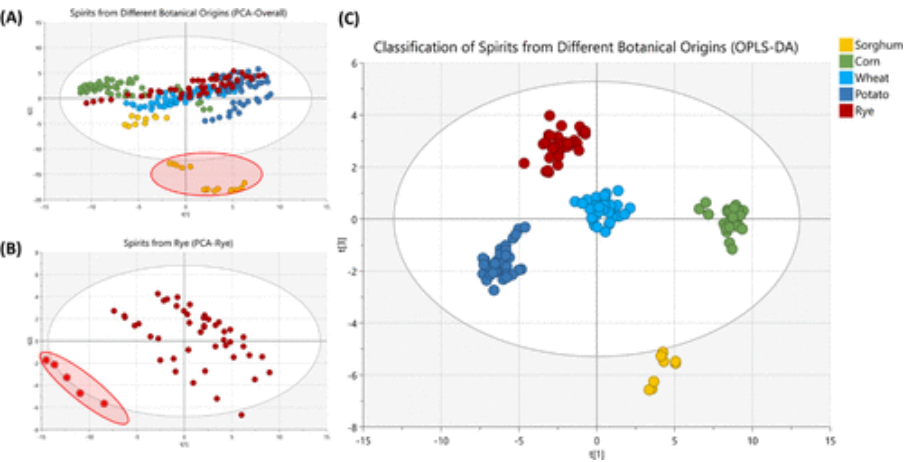
Dofinansowane przez
Unię Europejską



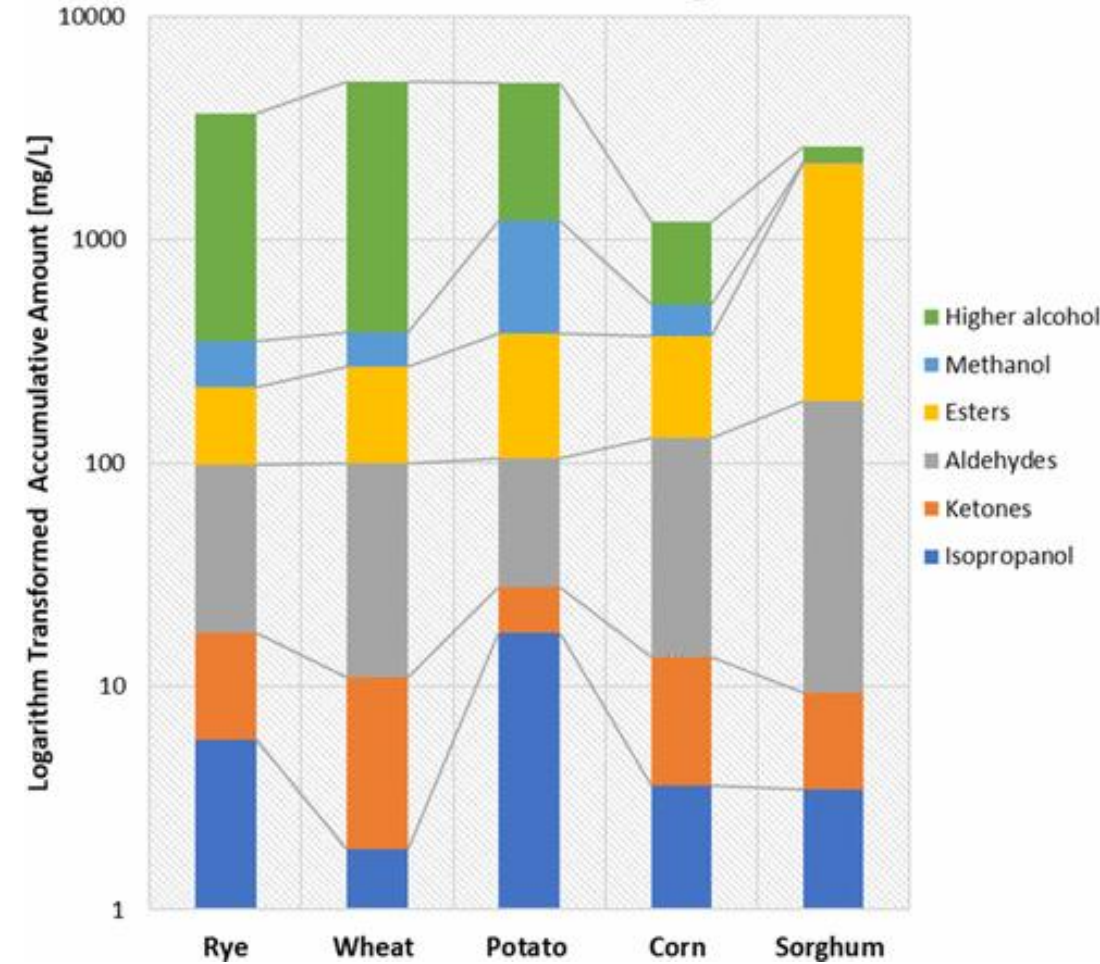
Szybkie analizy: SPME-MS – analiza oksydacji kwasów tłuszczowych



HS-SPME-MS – narzędzie do analizy autentyczności produktów spożywczych

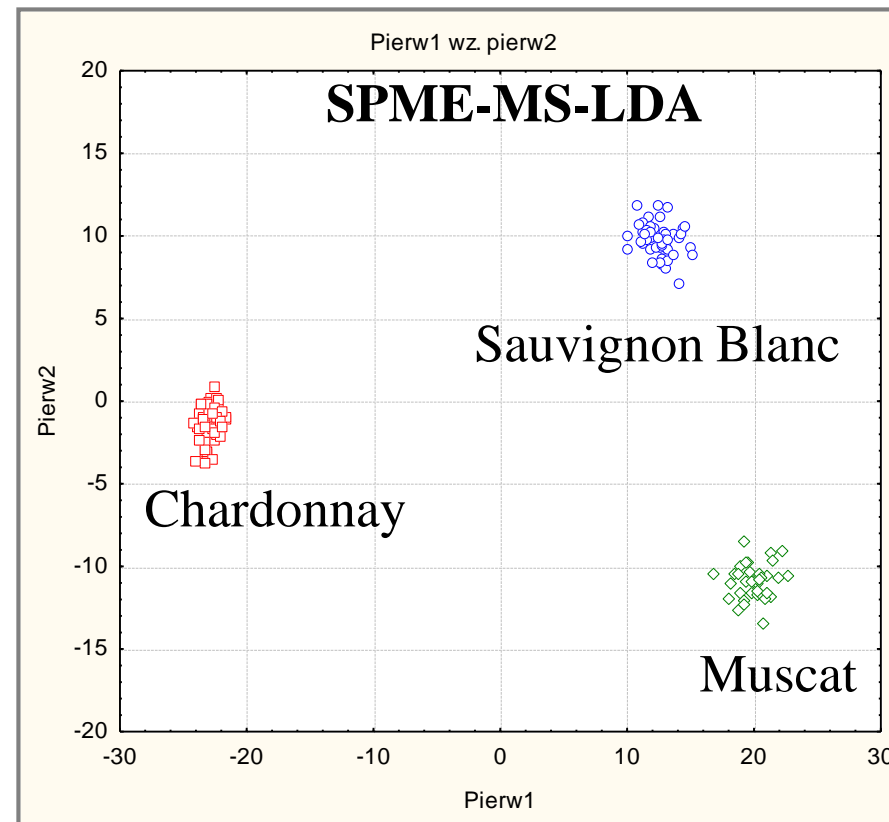
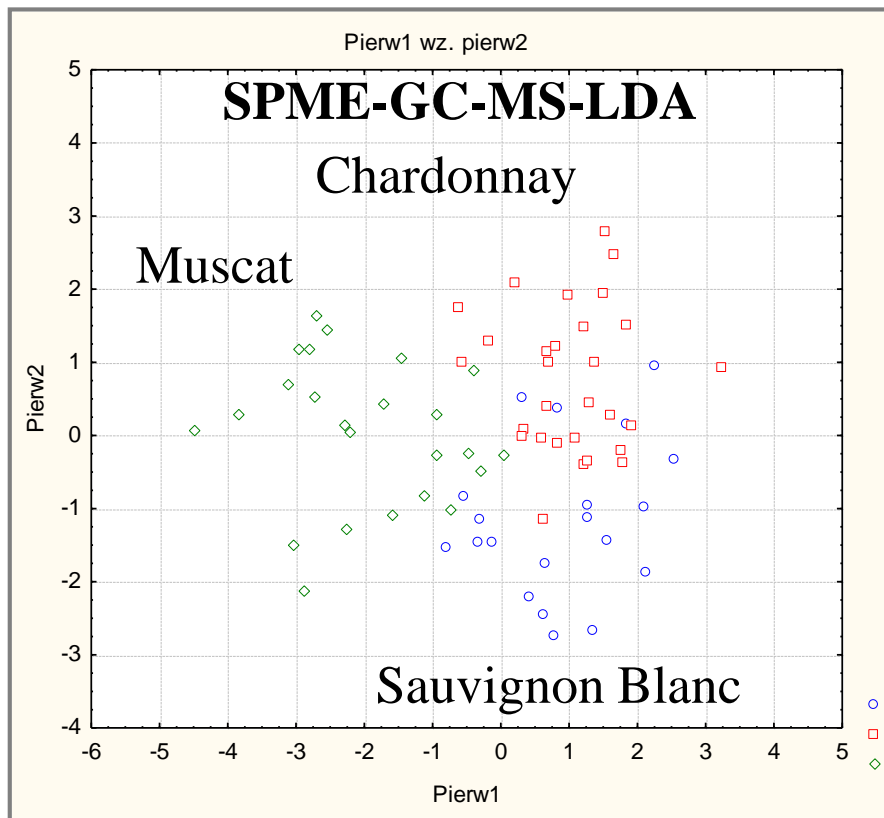


Compounds Groups Comparison in Spirits from Different Botanical Origins



He & Jeleń, 2023

Profilowanie związków lotnych z wykorzystaniem SPME-GC-MS and SPME-MS w klasyfikacji win



Nowe formy SPME



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



Analiza związków zapachowych



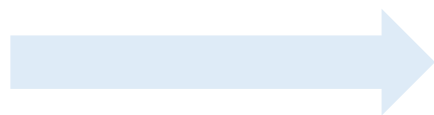
Dofinansowane przez
Unię Europejską



TF-SPME



vs.



Poprawa pojemności urządzenia,
pozwalająca na zwiększenie
czułości

Zwiększona powierzchnia
ekstrakcyjna

TF-SPME

- ▶ 2012 – urządzenia oparte o watę szklaną (*Kermani, Paliwszyn, 2012*)
- ▶ 2014 – brak nośnika w strukturze TF-SPME (*Jiang, Pawliszyn, 2014*)

TF-SPME

- ▶ 2012 – urządzenia oparte o watę szklaną (*Kermani, Paliwszyn, 2012*)
- ▶ 2014 – brak nośnika w strukturze TF-SPME (*Jiang, Pawliszyn, 2014*)

Sorbent rozprowadzony na materiale typu carbon mesh



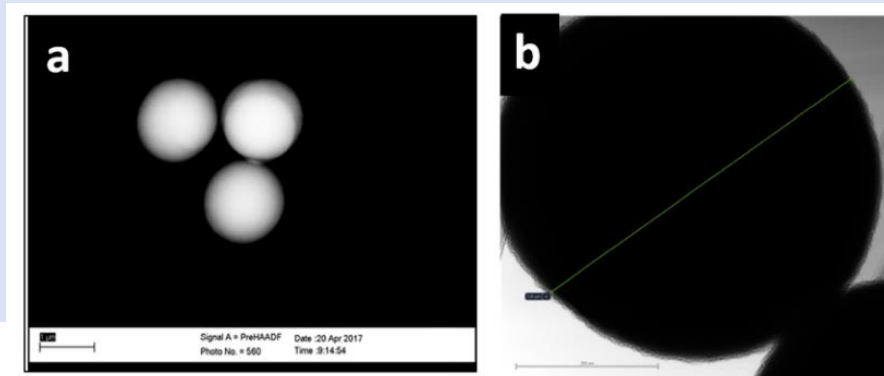
TF-SPME

- ▶ 2012 – urządzenia oparte o watę szklaną (*Kermani, Paliwszyn, 2012*)
- ▶ 2014 – brak nośnika w strukturze TF-SPME (*Jiang, Pawliszyn, 2014*)

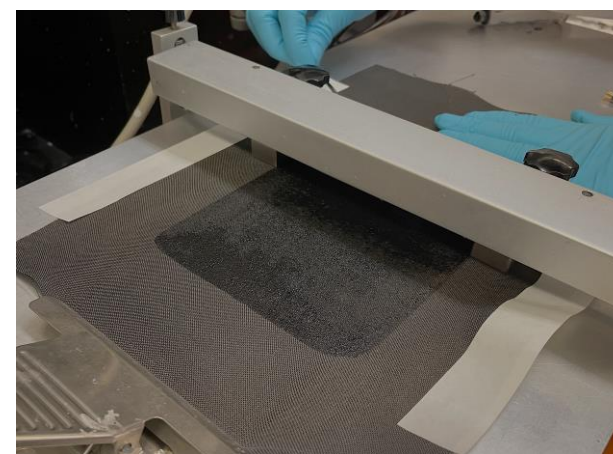
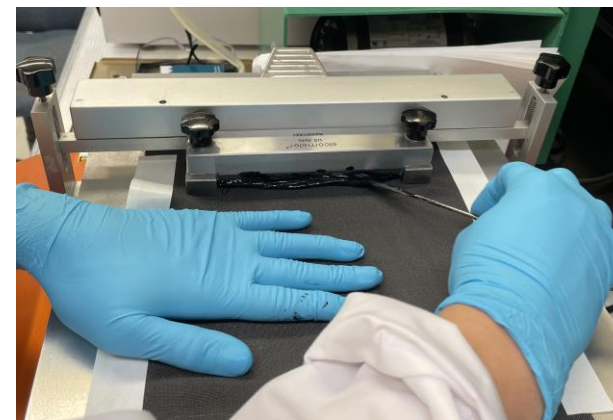
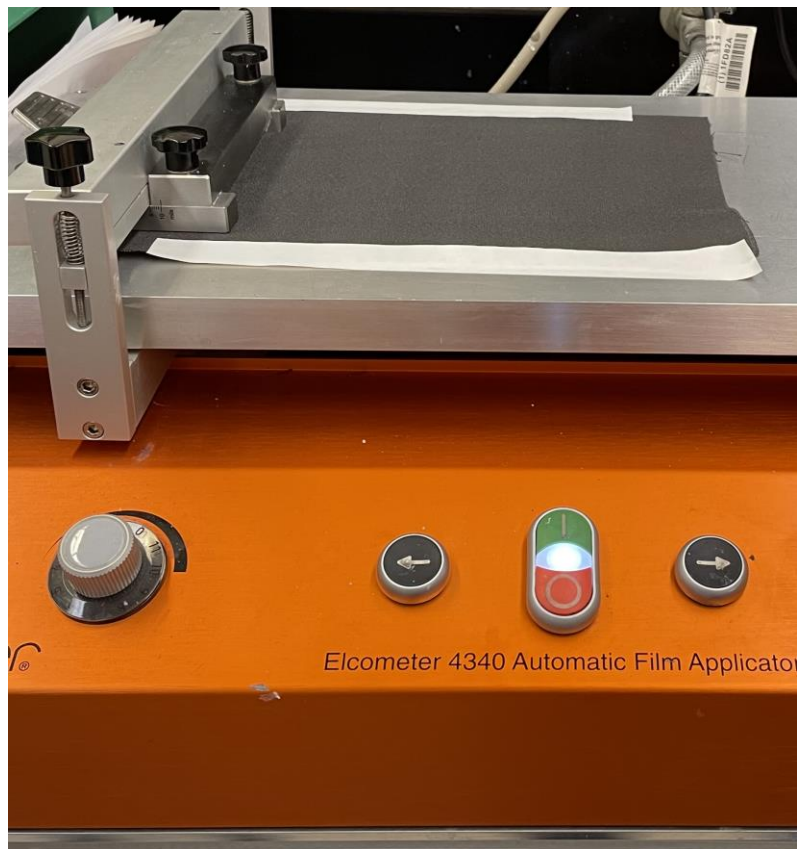
Sorbent rozprowadzony na materiale typu carbon mesh



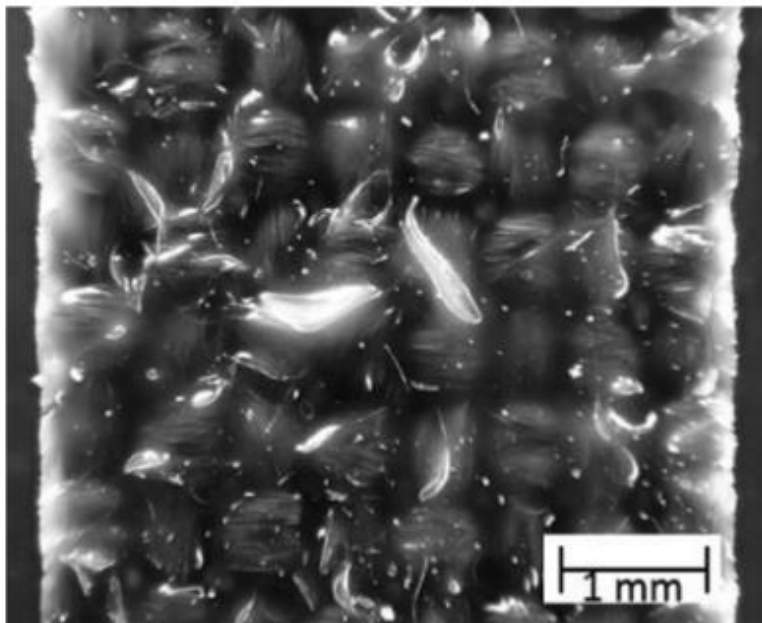
Rozwój TF-SPME z wykorzystaniem cząsteczek HLB



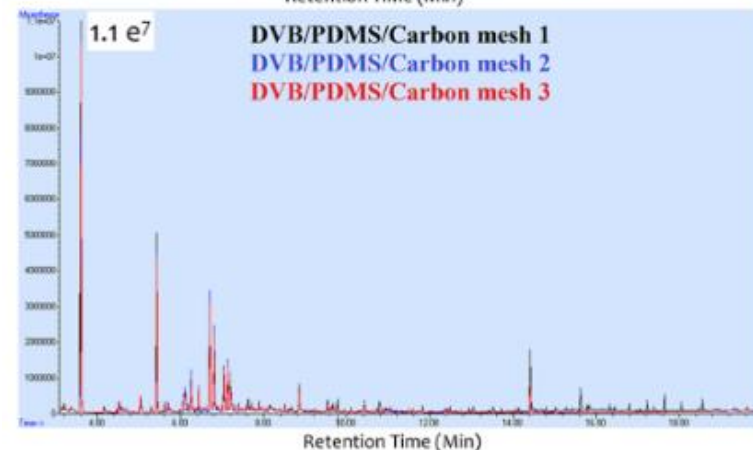
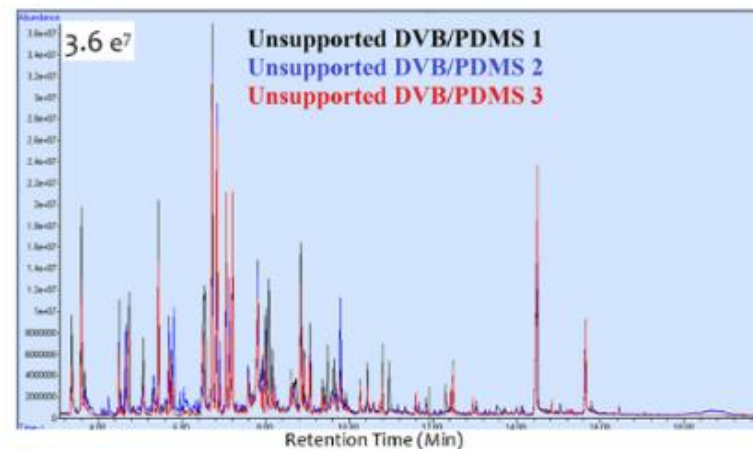
How to



Korzyści wynikające z zastosowania membran z siatki węglowej



Wspornik z siatki węglowej pokryty powłoką DVB/PDMS
Grandy et al. 2016

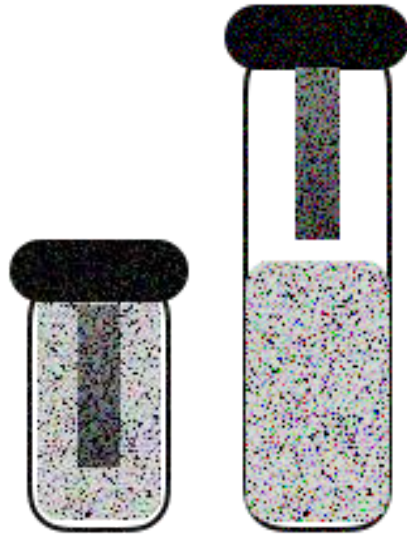
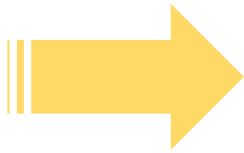


Porównanie wypływu z membrany i związanego z tym tła siloksanowego

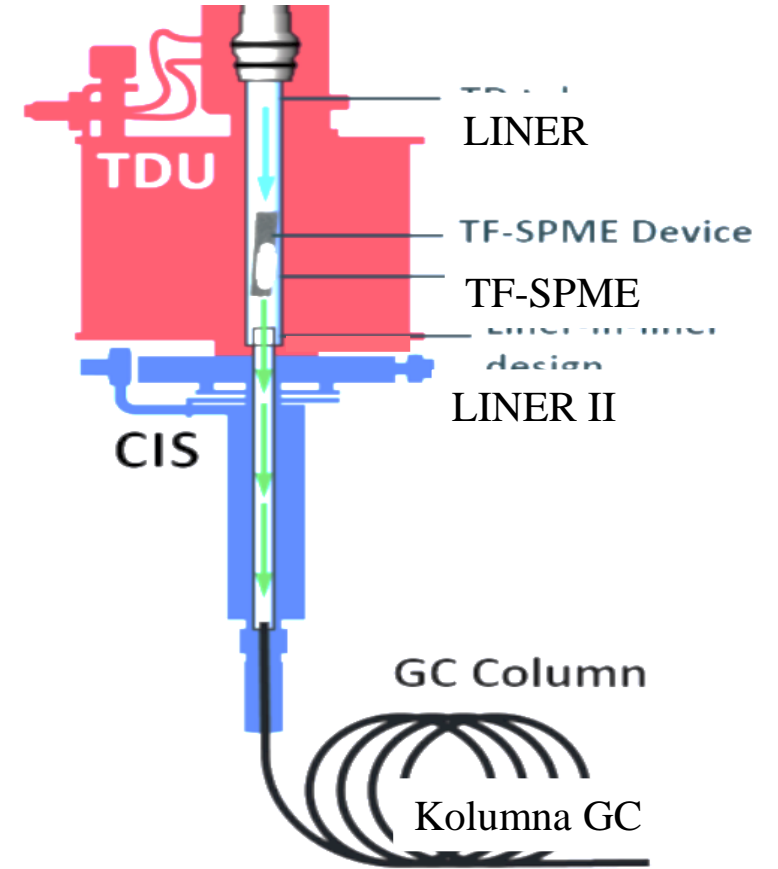
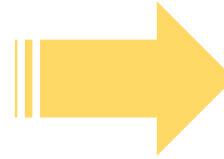
TF-SPME – nowy format urządzeń SPME

Sorbenty TF-SPME

- PDMS
- DVB/PDMS
- HLB/PDMS
- CAR/PDMS



direct or headspace analysis



Analiza GC-MS

Urządzenia TF-SPME vs. włókna SPME



- Arkusz z siatki węglowej impregnowany fazą sorpcyjną, który może być stosowany w trybie nadpowierzchniowym (headspace) lub zanurzeniowym
- Geometria urządzenia pobierania próbek ekstrakcyjnej o wysokiej wartości
- Może być stosowane nadpowierzchniowo



- Ograniczona pojemność – niewielka ilość materiału sorpcyjnego dostępnego na włóknie.
- Może być stosowane w trybie nadpowierzchniowym (headspace) lub zanurzeniowym.

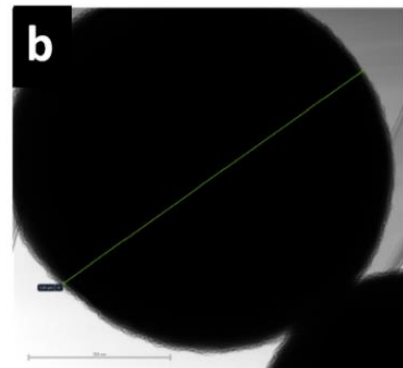
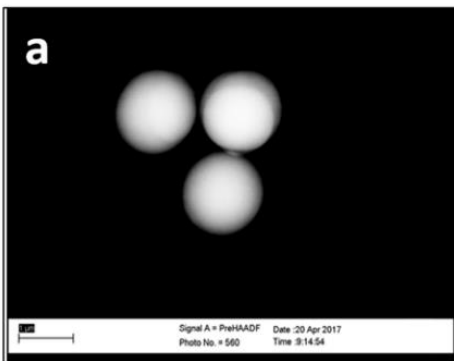
Urządzenie ekstrakcyjne	Powierzchnia (mm ²)	objętość (μL)
100 μm włókno spme	9.4	0.6
TF-SPME (20 mm x 4.65 mm, 90 μm grubość fazy)	190	9

Komercyjnie dostępne urządzenia TF-SPME



4 typy komercyjnie dostępnych urządzeń TF-SPME:

- HLB/PDMS
- DVB/PDMS
- CAR/PDMS
- PDMS



Wydajna, przyjazna dla środowiska technologia produkcji

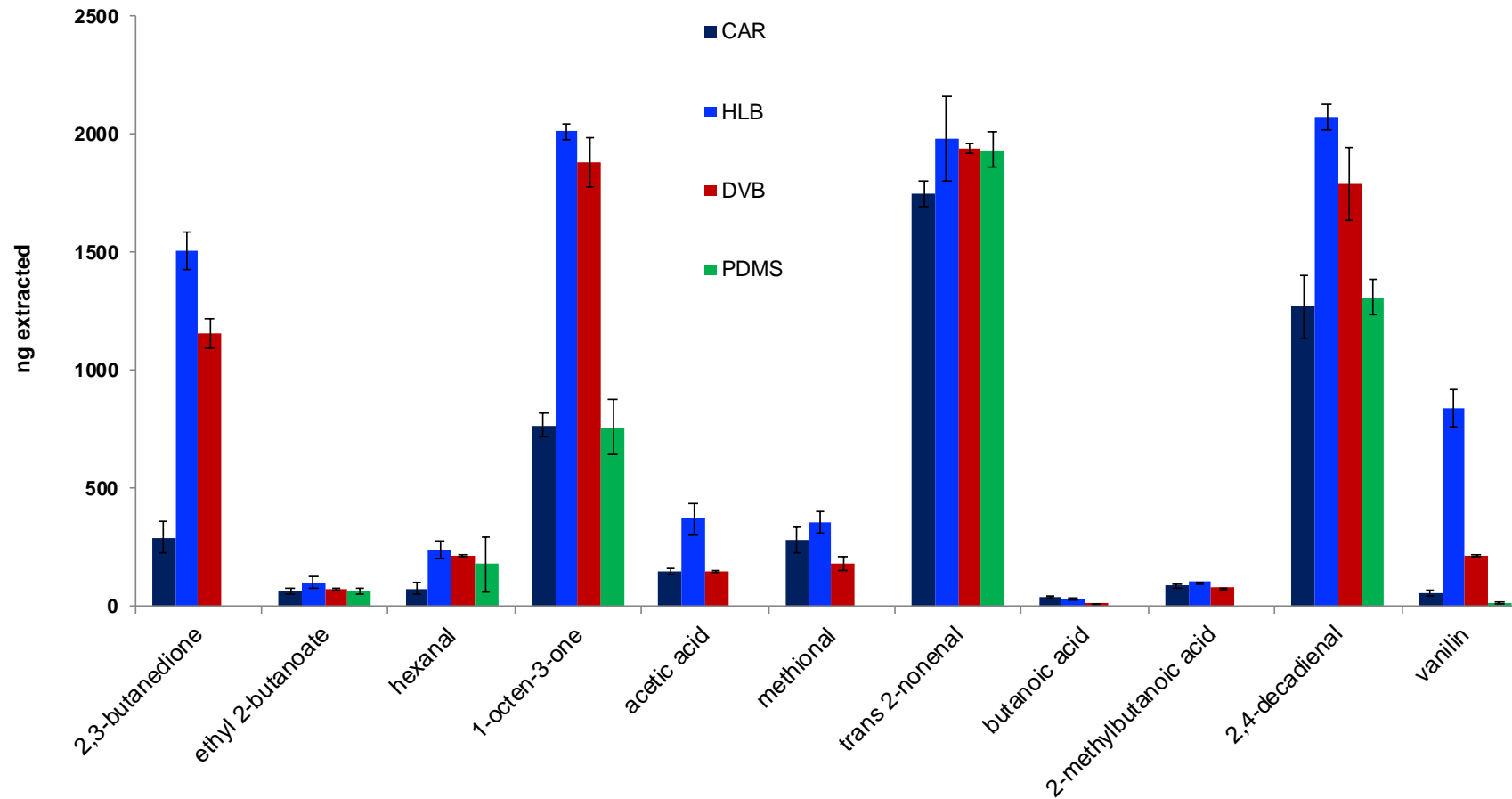
Porównanie TF-SPME, mieszadeł magnetycznych (stir bar) i włókien SPME

Związek	LogP	RI WAX
2,3-butanedion	-1.3	955
kwas octowy	-0.2	1480
metional	0.3	1492
sotolon	0.4	2196
kwas butanowy	0.8	1630
kwas 2-metylobutanowy	1.2	1682
wanilina	1.2	2566
kwas 2-metylobutanowy	1.2	1682
heksanal	1.8	1097
2-metylomaślan etylu	2.2	1045
1-okten-3-one	2.4	1300
trans 2-nonenal	3.1	1543
2,4-dekadienal	3.2	1826

Związki analizowane w badaniach porównawczych
GC-MS, tryb SIM
200 ppb



Porównanie różnych typów urządzeń TF-SPME



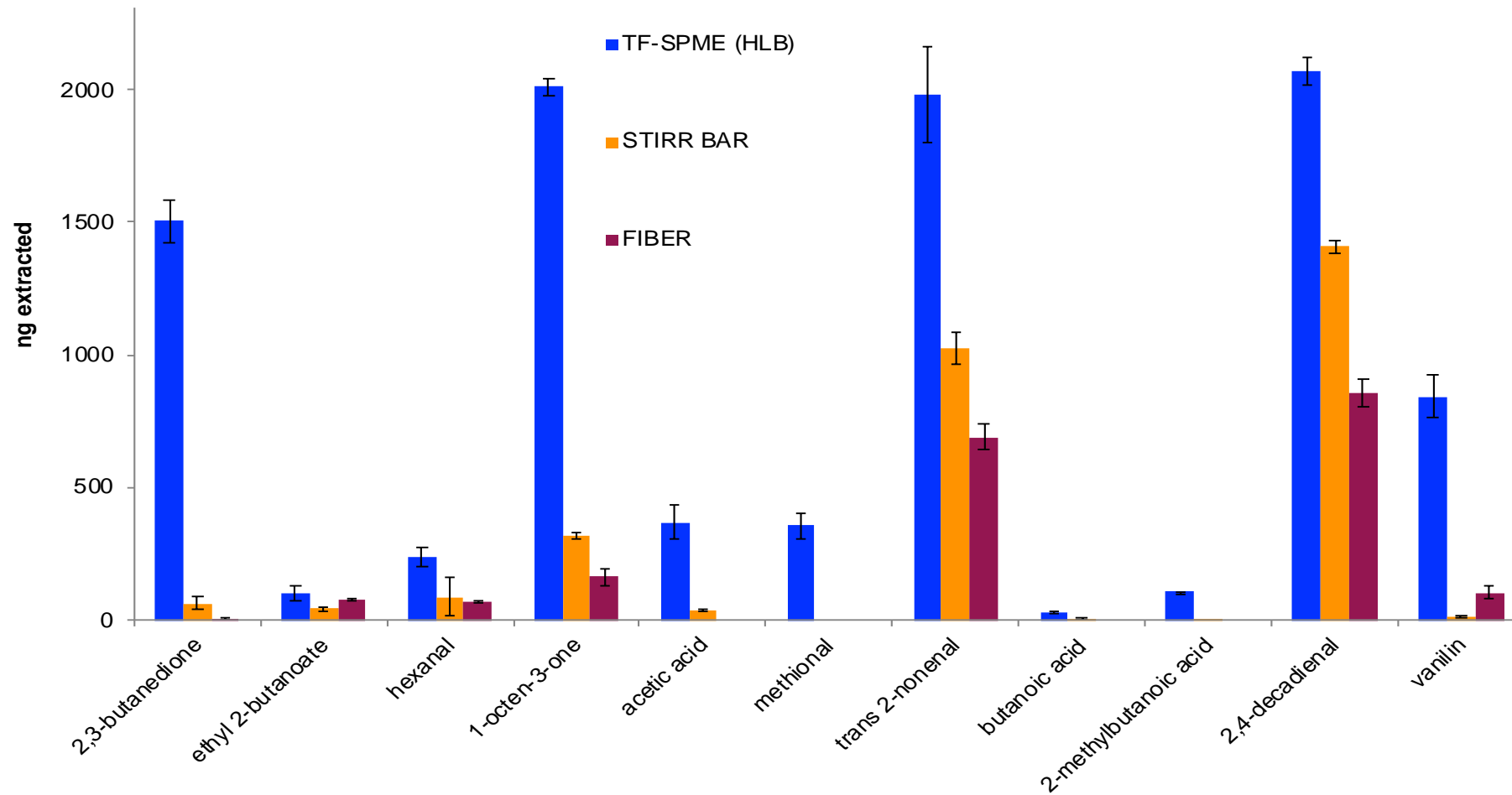
Analiza związków zapachowych



Dofinansowane przez
Unię Europejską

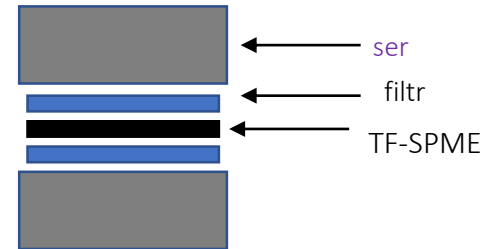
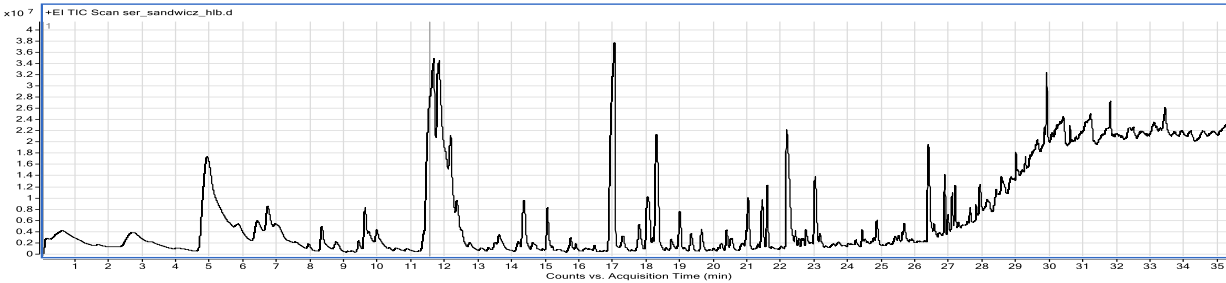


Porównania HLB/PDMS TF-SPME, tradycyjnych włókien SPME oraz SBSE

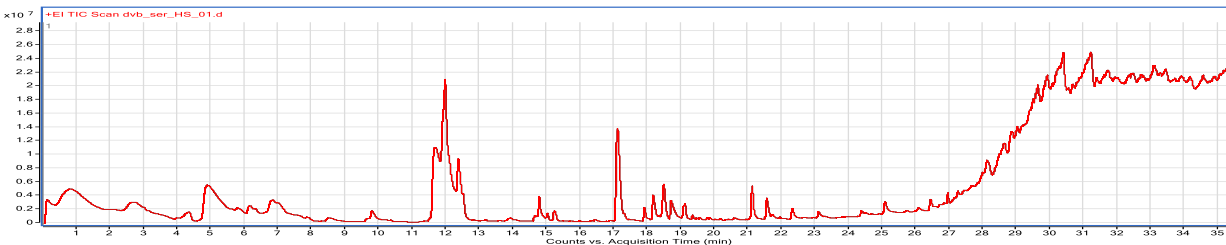


TF-SPME vs. włókna – analiza sera

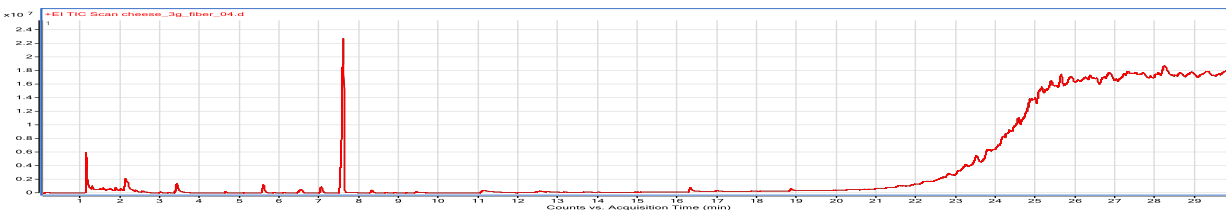
ekstrakcja w 20°C



2 cm x 1 cm x 4 cm
Filtr nylonowy
HLB/PDMS urządzenia
TF-SPME



HLB/PDMS urządzenia YF-SPME
3.0 g sera



ekstrakcja za pomocą włókien

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ!

Materiał powstał w ramach projektu „Najlepsi z natury! Podnoszenie kompetencji osób dorosłych przez UPP”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus, w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021-2027, na podstawie umowy nr FERS.01.05-IP.08-0469/23



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską

