



Application Note AN-RS-036

Rilevamento di tracce di coloranti tossici nello zafferano

Tutelare la sicurezza dei consumatori con MISA

Lo zafferano, una spezia preziosa contenente gli stimmi essiccati del fiore viola *Crocus sativus*, è apprezzato per i suoi tanti benefici sulla salute e per il suo colore caratteristico, l'aroma e il gusto delicato. Si tratta della spezia più cara al mondo per peso, poiché la raccolta dei singoli filamenti a mano rappresenta un processo molto laborioso e che richiede molto tempo. Sul mercato internazionale, la qualità dello zafferano è certificata ai sensi della norma ISO 3632-1. Tuttavia, alcuni produttori non rispettosi delle norme vendono zafferano di scarsa qualità o contraffatto a consumatori ignari, con notevoli profitti. La difficoltà nell'individuare lo zafferano autentico è data dalle tante strategie utilizzate per imitare un prodotto puro,

AUTENTICAZIONE DELLO ZAFFERANO

La forma più comune di adulterazione dello zafferano è la commercializzazione di stami e stimmi tinti ed essiccati di altre specie di fiori per imitare le proprietà visive e sensoriali distintive dello zafferano. In questa applicazione, la crocina, un estere carotenoide che è il principale responsabile della colorazione distinta dello zafferano, viene estratta e confrontata con il Sudan 1, un colorante azoico rosso-arancione e un noto cancerogeno. Sudan 1 è vietato per l'uso negli

MATERIALI E METODI

Lo zafferano Negin di alta qualità proveniente dall'Iran è stato acquistato da un fornitore commerciale. Il materiale vegetale utilizzato per simulare l'adulterazione dello zafferano con materiale biologico consisteva in stimmi e stami essiccati raccolti da fiori acquistati presso un droghiere locale. Sudan 1 è stato acquistato da un fornitore di prodotti chimici. Gli spettri Raman sono stati raccolti direttamente dallo zafferano acquistato, collocati in una fiala di vetro e inseriti nel supporto della fiala su MISA. Uno spettro di riferimento SERS per lo zafferano richiedeva

tra cui coloranti e l'inclusione di parti di fiori di specie diverse. I metodi di successo per l'identificazione dello zafferano autentico solitamente richiedono analisi molto complesse unite a metodi chemiometrici, il che non risponde alla domanda crescente di analisi economiche e sul posto e di interdizione dello zafferano contraffatto sul campo. Il rilevamento SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) di un colorante tossico (Sudan 1) utilizzato per l'adulterazione dello zafferano mostra la potenza di MISA (Metrohm Instant SERS Analyzer) per l'identificazione dell'autenticità degli alimenti semplice e portatile in questa Application Note.

alimenti in tutto il mondo, ma è spesso utilizzato per la colorazione illecita di spezie costose. In modo coerente con la contraffazione dello zafferano, le parti di fiori non di zafferano vengono tinte e mescolate con zafferano autentico per questa applicazione. Questa miscela viene estratta e confrontata con gli standard sia dello zafferano che del Sudan 1 per dimostrare la capacità del SERS di differenziare questi composti fortemente colorati.

l'estrazione di 100 mg di zafferano puro con 1 mL di metanolo, quindi l'aggiunta di 100 µL ciascuno di estratto e 0,5 mol/L di NaCl a 800 µL di nanoparticelle di Au in una fiala di vetro. Il campione SERS è stato miscelato, inserito nel supporto per fiale e analizzato con il SERS OP su MISA. L'analisi SERS dello zafferano adulterato con Sudan 1 consisteva in una miscela 1:1 (p/p) di zafferano puro e parti di fiori che era stata immersa in una soluzione 1 mg/mL di Sudan 1 in metanolo ed essiccata. Gli estratti per l'analisi sono stati preparati come per lo zafferano puro sopra.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Lo zafferano può essere rilevato direttamente con l'analisi Raman, sebbene l'autenticazione richiederebbe probabilmente una combinazione di Raman e chemiometria. Ciò è principalmente dovuto al fatto che i materiali altamente colorati, come i

composti della crocina che prestano il loro colore allo zafferano autentico e i coloranti utilizzati nei prodotti contraffatti, possono mostrare una fluorescenza che travolge il segnale Raman.

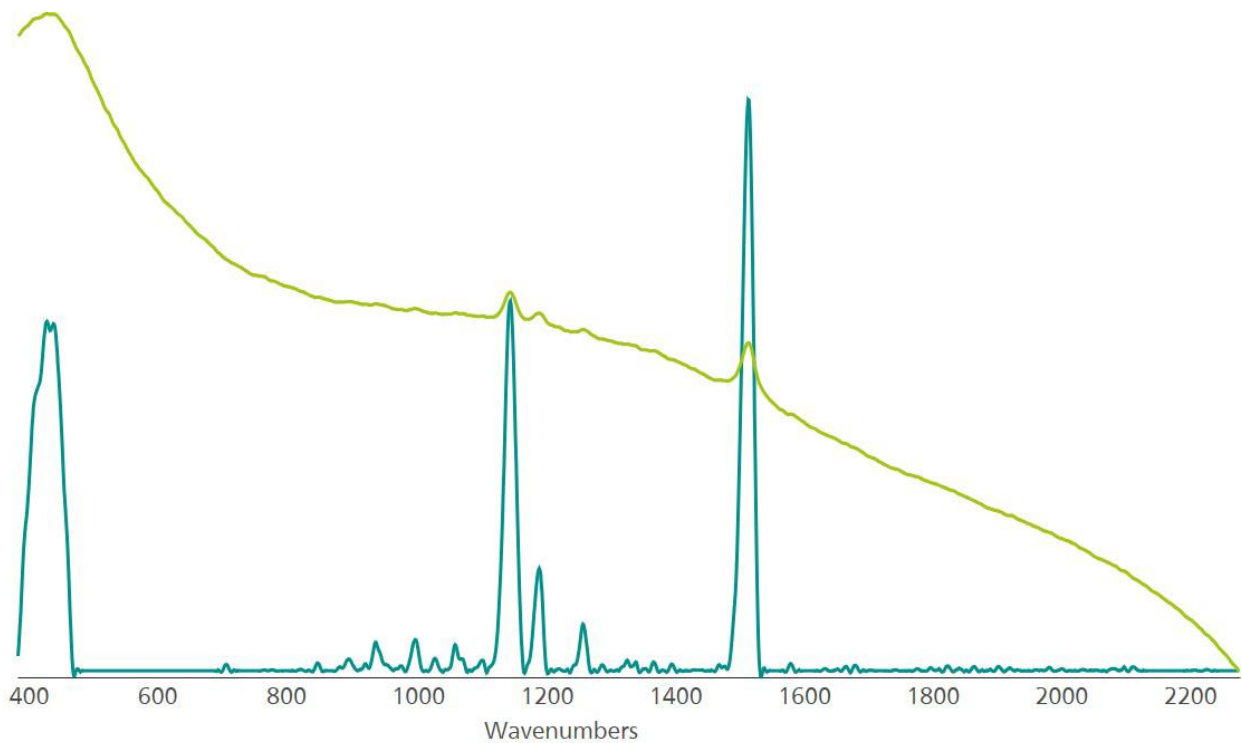


Figure 1. Spettro Raman distintivo di Saffron: inalterato (in alto) e con linea di base (in basso).

Questo è dimostrato in **Figura 1**, dove lo spettro Raman inalterato dello zafferano (in alto) mostra il segnale ampio e distintivo della fluorescenza. Lo spettro di base (in basso) contiene picchi caratteristici della crocina, ma di bassa intensità. Questo è un classico esempio di applicazione in cui SERS può valutare in modo più sensibile un analita specifico,

perché la fluorescenza ha un'influenza minore sullo spettro SERS.

Lo spettro SERS per lo zafferano puro fornisce uno standard utile per valutare l'autenticità dello zafferano, come mostrato nello spettro inferiore in **figura 2**.

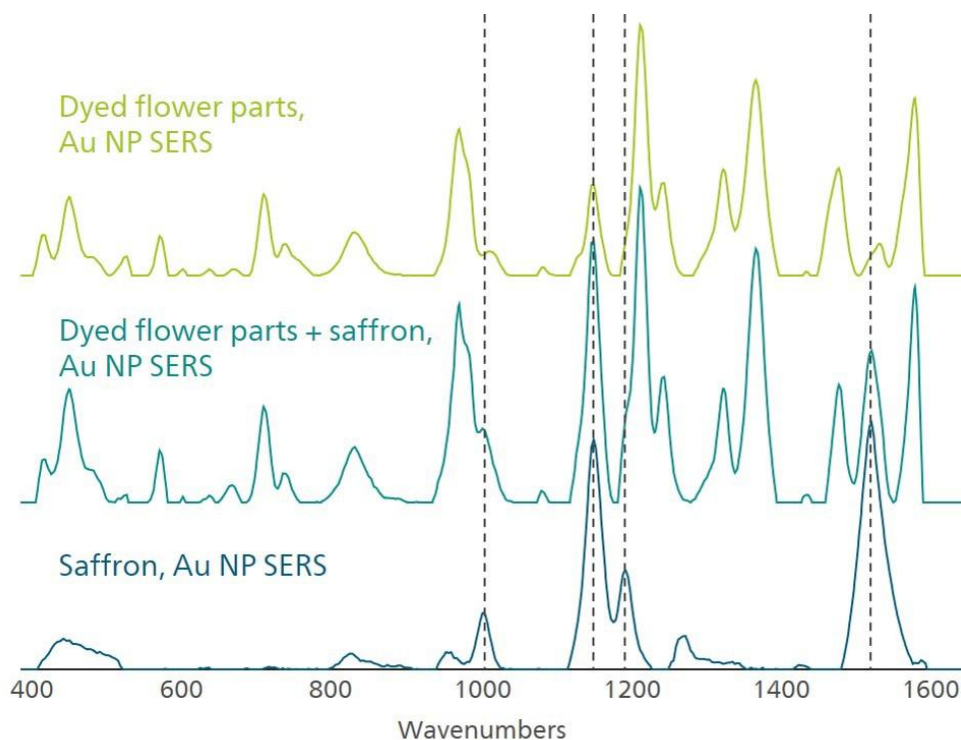


Figure 2. Conferma visiva negli spettri SERS del Sudan 1 (in alto), Zafferano (in basso) e una miscela sperimentale di entrambi.

Il profilo del picco acquisito concorda con gli spettri riportati della crocina estratta dallo zafferano. Il Sudan 1 a una concentrazione di 0,01 mg/mL ha anche uno spettro SERS distinto e complesso, come si vede nello spettro superiore in **figura 2**. Quando questi spettri distinti sono sovrapposti allo spettro SERS di una miscela di zafferano puro e contraffatto, è possibile distinguere sia lo zafferano puro che il Sudan 1. Infine, i limiti di rilevamento sono importanti per qualsiasi

applicazione di rilevamento di tracce con SERS. Sono state utilizzate diluizioni seriali di 1 mg/mL di soluzione madre di colorante Sudan 1 in metanolo per dimostrare il rilevamento di Sudan 1 a concentrazioni fino a 500 ng/mL (**Figura 3**). Con questo livello di sensibilità, l'uso di praticamente qualsiasi quantità di questo colorante per l'autenticazione dello zafferano può essere rilevato con MISA.

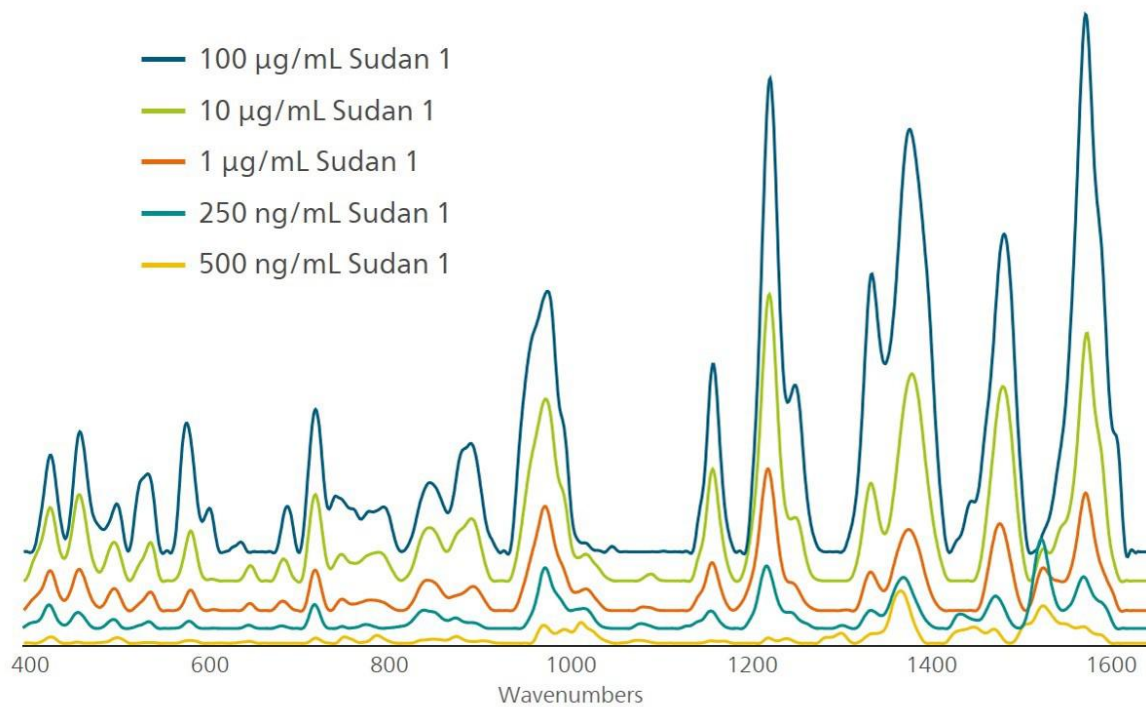


Figure 3. Profilo di concentrazione per il Sudan 1, che dimostra le capacità di rilevamento di MISA fino a 500 ng/mL.



CONCLUSIONE

Qui, lo zafferano viene autenticato e il Sudan 1 viene rilevato dal SERS a dimostrazione del potenziale crescente della spettroscopia Raman portatile per la difesa in prima linea della sicurezza e dell'integrità alimentare. Data la forte risposta SERS delle strutture chimiche comuni ai coloranti e ai coloranti alimentari

artificiali, è probabile che questa applicazione si estenda ad altri coloranti usati per migliorare le spezie e mascherare il prodotto inferiore. MISA di Metrohm Raman è molto promettente come strumento versatile per proteggere la sicurezza alimentare.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



MISA Basic

Metrohm Instant SERS Analyzer (MISA) è un sistema di analisi portatile ad alte prestazioni che consente di rilevare/identificare rapidamente sostanze illegali, additivi alimentari e impurità negli alimenti a livello di tracce. MISA dispone di uno spettrografo ad alta efficienza dotato della tecnologia unica Orbital-Raster-Scan (ORS) di Metrohm. Si caratterizza per un ingombro minimo e la lunga durata della batteria, caratteristiche che lo rendono perfetto per eseguire prove sul posto o per applicazioni di laboratorio mobili. MISA prevede diversi accessori laser di classe 1 per garantire la flessibilità nel campionamento. L'analizzatore funziona tramite BlueTooth o collegamento USB.

Il pacchetto MISA Basic consente agli utenti di adattare lo strumento MISA alle proprie esigenze. Si tratta di un pacchetto iniziale che contiene i componenti base per l'esecuzione delle analisi SERS con le soluzioni di nanoparticelle di Metrohm.

Il pacchetto MISA Basic contiene lo strumento MISA, un accessorio per fiale MISA, un minicavo USB, un alimentatore USB e il software MISA Cal per il funzionamento dello strumento.



MISA Advanced

Metrohm Instant SERS Analyzer (MISA) è un sistema di analisi portatile ad alte prestazioni che consente di rilevare/identificare rapidamente sostanze illegali, additivi alimentari e impurità negli alimenti a livello di tracce. MISA dispone di uno spettrografo ad alta efficienza dotato della tecnologia unica Orbital-Raster-Scan (ORS) di Metrohm. Si caratterizza per un ingombro minimo e la lunga durata della batteria, caratteristiche che lo rendono perfetto per eseguire prove sul posto o per applicazioni di laboratorio mobili. MISA prevede diversi accessori laser di classe 1 per garantire la flessibilità nel campionamento. L'analizzatore funziona tramite BlueTooth o collegamento USB.

MISA Advanced è un pacchetto completo che consente all'utente di eseguire analisi SERS con le soluzioni di nanoparticelle di Metrohm e le strisce P-SERS.

Il pacchetto MISA Advanced contiene un accessorio per fiale MISA, un accessorio P-SERS, uno standard di calibrazione ASTM, un minicavo USB, un alimentatore USB e il software MISA Cal per il funzionamento dello strumento MISA. Viene fornito con in dotazione una robusta valigetta per lo stoccaggio sicuro dello strumento e dei relativi accessori.



Accessorio per vial Misa

Adatto a vial in vetro di dimensioni 15 x 26 mm. Il porta vial Misa può essere usato per le misure delle nanoparticelle SERS di Metrohm d'oro e d'argento. Funzionamento con laser classe 1.