



Application Note AN-RS-036

Detección de trazas de tinte tóxico en azafrán

Proteger la seguridad del consumidor con MISA

El azafrán, una preciada especia compuesta por estigmas secos de la flor púrpura del *Crocus sativa*, es apreciado por sus numerosos beneficios para la salud y por su distintivo color, aroma y delicado sabor. Es la especia más cara del mundo por su peso, debido al proceso de recolección de filamentos individuales a mano, que requiere mucho tiempo y trabajo. La calidad del azafrán en el mercado comercial internacional está certificada según la norma ISO 3632-1. Sin embargo, los productores ilegales venden azafrán de baja calidad o falsificado a consumidores desprevenidos y obtienen importantes beneficios. El reto de autenticar el azafrán se debe a la variedad de estrategias utilizadas para imitar un producto puro,

incluido el uso de colorantes y de partes de flores de diferentes especies. Los métodos exitosos para la autenticación del azafrán suelen requerir complejas metodologías analíticas en combinación con métodos quimiométricos, lo que no responde a la creciente demanda de análisis rentables in situ y de prohibición del azafrán falsificado sobre el terreno. En esta Application Note se describe la detección SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) de un colorante tóxico (Sudán 1) utilizado para adulterar el azafrán y se demuestra la potencia del MISA (Metrohm Instant SERS Analyzer) para la autenticación sencilla y portátil de alimentos.

AUTENTICACIÓN DEL AZAFRÁN

La forma más común de adulteración del azafrán es la comercialización de estambres y estigmas tenidos y secos de otras especies de flores para imitar las propiedades visuales y sensoriales distintivas del azafrán. En esta aplicación, se extrae la crocina, un éster de carotenoide que es el principal responsable de la coloración distintiva del azafrán, y se compara con Sudán 1, un colorante azoico de color rojo anaranjado y un carcinógeno conocido. Sudán 1 está prohibido para su uso en alimentos en todo el

mundo, sin embargo, se utiliza con frecuencia para la coloración ilícita de especias costosas. De manera consistente con la falsificación de azafrán, las partes de la flor que no son de azafrán se tienen y se mezclan con azafrán auténtico para esta aplicación. Esta mezcla se extrae y se compara con los estándares de azafrán y Sudán 1 para demostrar la capacidad de SERS para diferenciar estos compuestos fuertemente coloreados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se compró azafrán Negin de alta calidad de Irán a un proveedor comercial. El material vegetal utilizado para simular la adulteración del azafrán con material biológico consistía en estigmas y estambres secos recolectados de flores compradas en una tienda local. Sudán 1 se obtuvo de un proveedor de productos químicos. Los espectros Raman se recogieron directamente del azafrán comprado, se colocaron en un vial de vidrio y se insertaron en el soporte del vial en MISA. Un espectro de referencia SERS para el azafrán requería la extracción de 100 mg de azafrán

puro con 1 ml de metanol, luego la adición de 100 μ L de cada extracto y 0,5 mol/L de NaCl a 800 μ L de nanopartículas de oro en un vial de vidrio. La muestra de SERS se mezcló, se insertó en el soporte del vial y se analizó con SERS OP en MISA. El análisis SERS de azafrán adulterado con Sudán 1 consistió en una mezcla 1:1 (p/p) de azafrán puro y partes de flores que se habían empapado en una solución de 1 mg/mL de Sudán 1 en metanol y secado. Los extractos para el análisis se prepararon como para el azafrán puro anterior.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El azafrán se puede detectar directamente con el análisis Raman, aunque la autenticación probablemente requiera una combinación de Raman y quimiometría. Esto se debe principalmente a que los materiales muy coloreados, como los compuestos de

crocina que dan su color al azafrán auténtico y los colorantes utilizados en los productos falsificados, pueden exhibir una fluorescencia que sobrepasa la señal Raman.

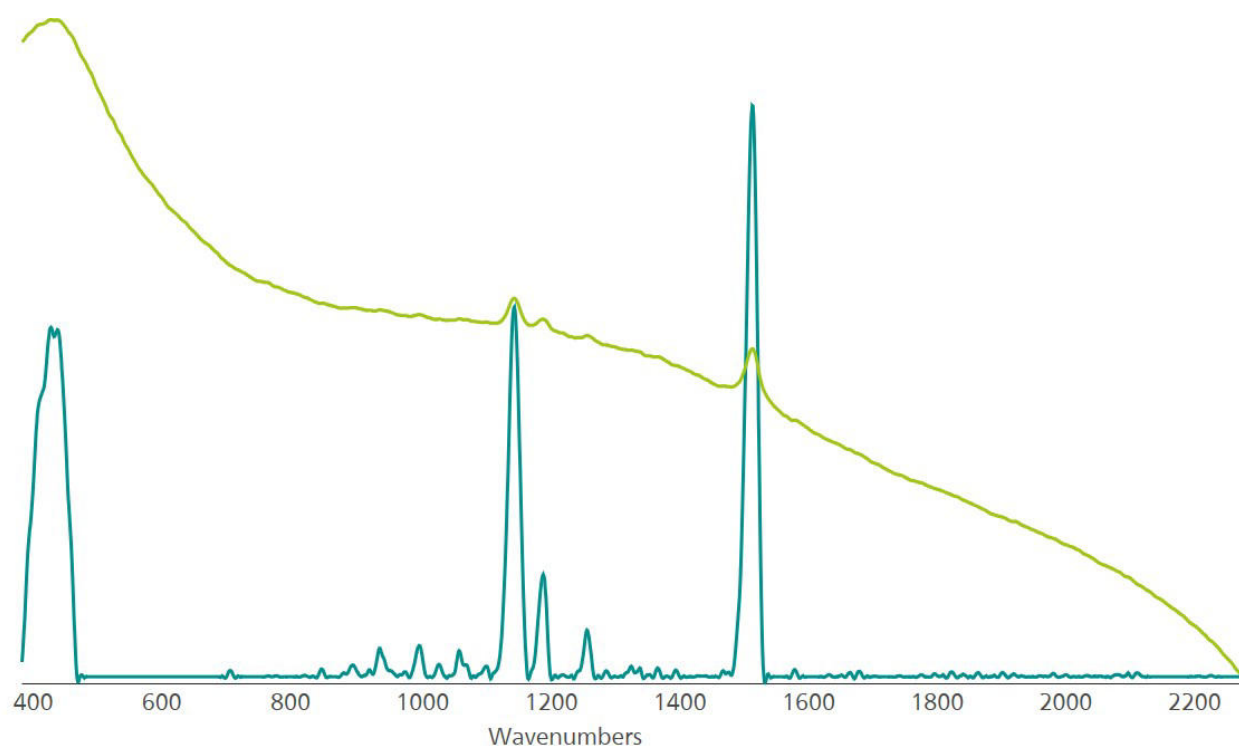


Figure 1. El espectro Raman distintivo del azafrán: inalterado (arriba) y con línea de base (abajo).

Esto se demuestra en **Figura 1**, donde el espectro Raman inalterado del azafrán (arriba) muestra la señal amplia y distintiva de la fluorescencia. El espectro de línea de base (abajo) contiene picos característicos de crocina, pero de baja intensidad. Este es un ejemplo clásico de una aplicación en la que SERS puede

evaluar con mayor sensibilidad un analito específico, porque la fluorescencia tiene menos influencia en el espectro SERS.

El espectro SERS para azafrán puro proporciona un estándar útil para evaluar la autenticidad del azafrán, como se muestra en el espectro inferior de **Figura 2**.

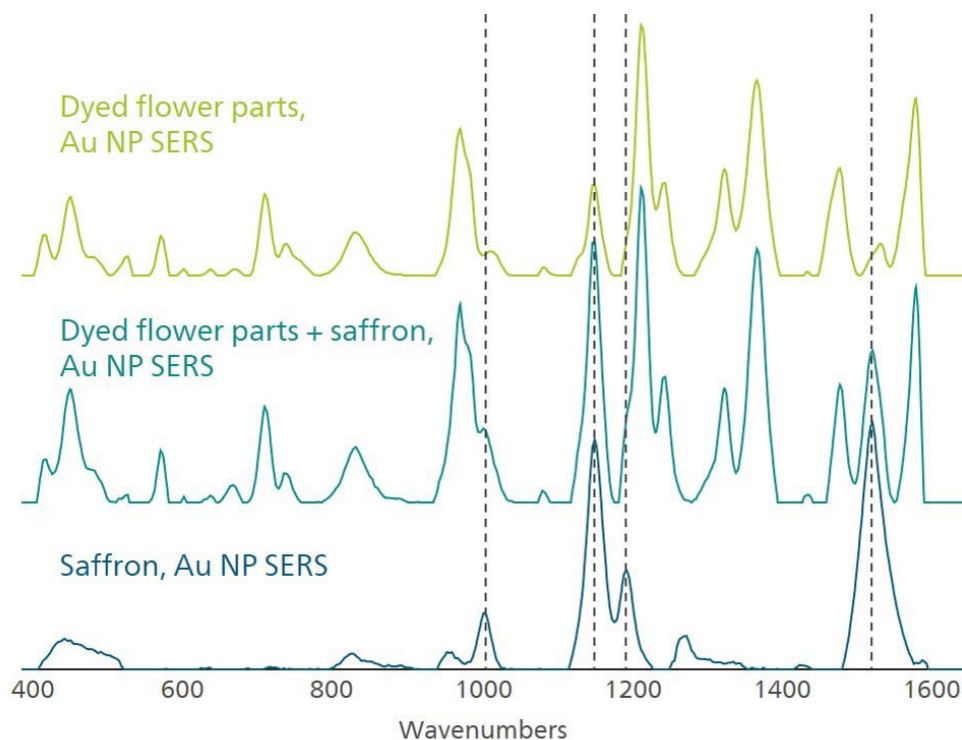


Figure 2. Confirmación visual en los espectros SERS de Sudán 1 (arriba), Saffron (abajo) y una mezcla experimental de ambos.

El perfil de pico adquirido concuerda con los espectros informados de crocina extraída del azafrán. Sudán 1 a una concentración de 0,01 mg/mL también tiene un espectro SERS distinto y complejo, como se ve en el espectro superior en **Figura 2**. Cuando estos espectros distintos se superponen con el espectro SERS de una mezcla de azafrán puro y falsificado, se pueden distinguir tanto el azafrán puro como el Sudán 1. Finalmente, los límites de detección son

importantes para cualquier aplicación de detección de trazas con SERS. Se usaron diluciones en serie de 1 mg/mL de solución madre de colorante Sudan 1 en metanol para demostrar la detección de Sudan 1 en concentraciones tan bajas como 500 ng/mL (**figura 3**). Con este nivel de sensibilidad, el uso de prácticamente cualquier cantidad de este tinte para la autenticación de azafrán se puede detectar con MISA.

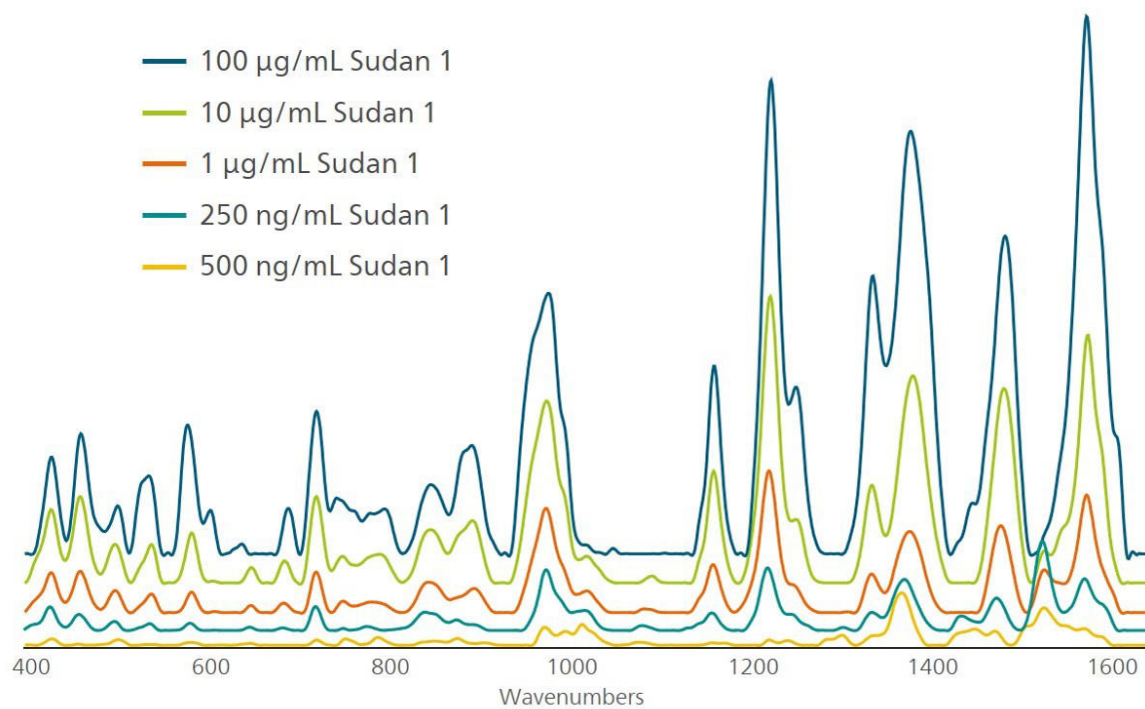


Figure 3. Perfil de concentración para Sudán 1, que demuestra las capacidades de detección de MISA hasta 500 ng/mL.



CONCLUSIÓN

En este documento, SERS autentica el azafrán y detecta Sudán 1 en una demostración del creciente potencial de la espectroscopia Raman portátil para la defensa de primera línea de la seguridad e integridad de los alimentos. Dada la fuerte respuesta SERS de las estructuras químicas comunes a los tintes y colorantes

alimentarios artificiales, es probable que esta aplicación se extienda a otros agentes colorantes utilizados para mejorar las especias y enmascarar productos inferiores. MISA de Metrohm Raman promete ser una herramienta versátil para proteger la seguridad alimentaria.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



MISA Basic

El Metrohm Instant SERS Analyzer (MISA) es un sistema de análisis portátil de alto rendimiento para la rápida detección/identificación de sustancias prohibidas, aditivos alimentarios y trazas de contaminantes en los alimentos. El MISA tiene un espectrógrafo de alta eficiencia que está equipado con la tecnología única de Metrohm, el Orbital Raster Scan (ORS). Requiere un espacio mínimo y tiene una batería de larga duración, perfecta para pruebas in situ o aplicaciones de laboratorio móvil. MISA ofrece varios accesorios láser de clase 1 para opciones flexibles de toma de muestras. El analizador se puede manejar a través de Bluetooth o conectividad USB.

El paquete MISA Basic permite a los usuarios personalizar MISA según sus necesidades. Es un paquete inicial que contiene los componentes básicos para llevar a cabo los análisis SERS con las soluciones de nanopartículas de Metrohm.

El paquete MISA Basic contiene el aparato MISA, un accesorio de vial MISA, un cable mini USB, una fuente de alimentación USB y el software MISA Cal para manejar el aparato.



MISA Advanced

El Metrohm Instant SERS Analyzer (MISA) es un sistema de análisis portátil de alto rendimiento para la rápida detección/identificación de sustancias prohibidas, aditivos alimentarios y trazas de contaminantes en los alimentos. El MISA tiene un espectrógrafo de alta eficiencia que está equipado con la tecnología única de Metrohm, el Orbital Raster Scan (ORS). Requiere un espacio mínimo y tiene una batería de larga duración, perfecta para pruebas in situ o aplicaciones de laboratorio móvil. MISA ofrece varios accesorios láser de clase 1 para opciones flexibles de toma de muestras. El analizador se puede manejar a través de Bluetooth o conectividad USB.

El paquete MISA Advanced es un paquete completo que permite al usuario realizar análisis SERS con las soluciones de nanopartículas y las tiras P-SERS de Metrohm.

El paquete MISA Advanced incluye un accesorio de vial MISA, un accesorio P-SERS, un patrón de calibración ASTM, un cable mini USB, una fuente de alimentación USB y el software MISA Cal para manejar el aparato MISA. También se incluye un resistente estuche protector para guardar de forma segura el aparato y los accesorios.



Accesorio para viales para Misa

Adecuado para viales de vidrio de 15 x 26 mm. El accesorio para viales para Misa puede utilizarse para realizar medidas con nanopartículas Metrohm SERS de oro o plata. Funciona con láser de clase 1.