

NEWS

*Solutions for Science
since 1875*



 **analytica**
APRIL 17-20 | 2012 | MUNICH
Visit us! Hall A1, Stand 401/502

Comunicare optimizată –
Noul analizor TOC-4200

Filozofia Kaizen pentru
un randament maxim –
Nexera într-un proces
continuu de perfecționare

Microsferele de sticlă de pe
carosabil sporesc siguranța
rutieră – Măsurarea particulelor
pentru microsferele de sticlă
folosite pentru marcajele rutiere

Aproape omniprezent –
Determinarea bisfenolului A
din ambalajele din plastic

APLICAȚIE

Caviarul și țigările – Analiza FTIR - AT R a alginatului din hârtia pentru țigarete »4

Descoperirea de noi substanțe antibiotice – Analiza LC-IT-TOF-MS a antibioticelor pe bază de neomicină alchilată »6

Filozofia Kaizen pentru un randament maxim – Nexera într-un proces continuu de perfecționare »8

Sesquiterpenele și terpenoidele – candidați redutabili în prevenirea infecțiilor virale și a cancerului? – Activitățile biologice ale sesquiterpenelor și terpenoidelor selectate și ale produselor naturale bogate în aceste substanțe volatile »10

Tehnologie avansată pentru temperaturi ridicate – Tuburile de grafit pentru atomizarea electrotermică »14

Material înlocuitor pentru ficat în aplicațiile de simulare din chirurgia laparoscopică »16

Materialele plastice din băuturile alcoolice – Disrupții endocrini din alimente »18

Microsferele de sticlă de pe carosabil sporesc siguranța rutieră – Măsurarea particulelor pentru microsferele de sticlă folosite pentru marcajele rutiere »20

Aproape omniprezent – Determinarea bisfenolului A din ambalajele din plastic »22

Determinarea uleiurilor minerale din uleiurile vegetale »26

PRODUSE

Comunicare optimizată – Noul analizor TOC-4200 »2

Ochii lui Argus – Noua clasă de spectrofotometre UV-VIS cu dublu fascicul »24

RECOMANDĂRI ȘI INFORMAȚII UTILE

Elementele ușoare sunt greu de măsurat – Recomandări pentru determinarea elementelor ușoare »13



Noua generație de aparatură de proces: TOC-4200

Comunicare



catalitică la o temperatură de 680°C. Deoarece această temperatură se află sub punctul de topire al clorurii de sodiu, se previne dezactivarea centrilor activi ai catalizatorului prin topirea acesteia.

Utilizarea platinei drept catalizator asigură transformarea completă a compușilor de carbon organic în CO₂. Detectorul NDIR de înaltă sensibilitate permite injectarea de volume mici de probă (tipic 20-50 μl). Volumele mici injectate reduc încărcarea catalizatorului cu săruri din probă. Se poate obține o reducere și mai mare cu ajutorul funcției integrate de diluție, care prelungește în mod considerabil durata de viață a catalizatorului și intervalele de întreținere corespunzătoare. Funcția integrată de diluție asigură un domeniu de măsurare de până la 20.000 mg/l și, în plus, permite realizarea de calibrări multipunct (max. cinci puncte de calibrare).

În mod standard, determinarea TOC se realizează prin metoda NPOC (cu îndepărtarea carbonului anorganic înainte de injectare). În funcție de aplicație, utilizatorii pot folosi metoda scăderii (TOC = TC - IC) sau metoda adunării (TOC = NPOC + POC).

Figura 1: TOC-4200

Întreținerea redusă și funcționarea independentă, precum și determinarea rapidă a valorilor TOC sunt caracteristicile cheie ale analizoarelor TOC de proces de la ora actuală. Noul sistem TOC-4200 integrează aceste cerințe. Acesta este utilizat pentru monitorizarea continuă a poluării prin analiza carbonului organic, având o gamă largă de aplicații.

Analizor cu o întreținere redusă

TOC-4200 este un analizor de precizie care utilizează combustia

Noul design și software simplifică operarea

Noul design permite separarea în compartimente diferite a componentelor electronice, a sistemului de măsurare și a traseelor lichidelor. Aparatul principal nu trebuie deschis pentru

CASETA EDITORIALĂ

Shimadzu NEWS, Revista pentru clienții a Shimadzu Europe GmbH, Duisburg

Publicată de:
Shimadzu Europa GmbH
Albert-Hahn-Str. 6-10 D-47269 Duisburg
Telefon: +49-203-76 87-0
Fax: +49-203-76 66 25
shimadzu@shimadzu.eu
www.shimadzu.eu

Echipe editorială:
Uta Steeger Telefon: +49-203-76 87-410
Ralf Weber, Tobias Ohme

Design și producție:
m/e brand communication GmbH GWA
Dusseldorf

©Copyright:
Shimadzu Europa GmbH, Duisburg, Germania
Aprilie 2012

Windows este o marcă înregistrată aparținând Microsoft Corporation.
©2012 Apple Inc. Toate drepturile rezervate.
Apple, sigla Apple, Mac, Mac OS și Macintosh sunt mărci înregistrate aparținând Apple Inc.

optimizată

Noul analizor TOC-4200

umplerea cu soluțiile standard și cu acid clorhidric. Operarea se realizează prin intermediul unui ecran tactil color. Navigarea facilă prin meniu simplifică crearea curbelor de calibrare și a metodelor de măsurare.

O funcție calendar permite programarea determinării automate a probelor de control sau a curbelor de calibrare. Măsurarea offline a probelor este posibilă fără să fie necesară oprirea aparatului. Măsurarea online se întrerupe doar în timpul măsurării offline a probei. După finalizarea măsurării offline, măsurarea online se reia în mod automat.

Noi posibilități de comunicare

Într-un parc industrial chimic, analizoarele de proces se pot afla la o distanță mare și de aceea este important ca operarea aparatelor să se realizeze dintr-o cameră de comandă. Un număr mare de alarme și semnale de stare facilitează detectarea depășirii valorilor limită sau necesitatea unei operațiuni de întreținere. Operarea la distanță permite utilizatorilor să inițieze măsurarea sau calibrarea și să selecteze un

anumit flux de măsurare. Până acum, era necesar un circuit separat pentru fiecare funcție de control sau de măsurare. Prin utilizarea comunicării seriale bidirecționale, toate aceste funcții pot fi acum integrate printr-un bus de comunicație cu două fire. În mod standard, aparatul utilizează protocolul Modbus. Opțional pot fi programate protocoale suplimentare. În plus, pot fi accesate date privind valorile de măsurare și starea aparatului printr-o interfață web.

Prepararea probei

Acuratețea măsurării depinde nu numai de sistemul de analiză, ci și de prepararea probei. TOC-4200 dispune de mai multe sisteme de preparare a probei care pot fi adaptate în mod optim în funcție de domeniul de utilizare.

Pentru opțiunea de măsurare în flux unic, proba trece printr-un filtru în camera probei. Un cuțit rotativ omogenizează proba înainte ca aceasta să fie transferată în aparat pentru analiză. Astfel, chiar și probele care conțin cantități mari de materie solidă pot fi măsurate fără dificultate. După

efectuarea analizei, camera probei și filtrul sunt curățate prin clătire cu apă. În funcție de aplicație, apa de clătire poate fi acidificată pentru a preveni formarea algelor.

Atunci când sunt mai multe fluxuri de probă pe un singur aparat, este utilizată unitatea de lucru cu fluxuri multiple de probă (Figura 3). La fel, proba este omogenizată înainte de analiză. Funcția de clătire previne contaminarea la trecerea la o altă secvență de măsurare. Programul de măsurare poate fi selectat individual pentru fiecare flux de măsurare în parte. De asemenea, utilizatorul poate determina în mod liber ordinea fluxurilor de măsurare.

Diversele opțiuni extind gama de aplicații

Opțiunea TN permite determinarea simultană a TOC și TN_b (azot total) într-un interval de câteva minute. Proba este injectată în tubul cu catalizator la o temperatură de 720°C. Compușii carbonului se transformă în CO_2 , iar compușii azotului în NO. După uscare, gazul purtător, conținând ambele componente, ajunge mai întâi la detectorul NDIR (unde este detectat dioxidul de carbon) și apoi la detectorul de chemoluminescență. Se folosește ozon pentru producerea unei reacții de chemoluminescență, care este apoi măsurată. Sunt integrate independent picurile ambelor componente și se calculează concentrația.

Pentru o analiză TOC continuă a probelor cu conținut mare de sare (> 10 g/l), Shimadzu a creat un kit pentru sare. Tubul de combustie are o formă specială și se folosesc două granule catalitice sferice diferite. Această combinație prelungeste în mod semnificativ intervalele de întreținere. Prin utilizarea acestui kit într-o aplicație cu apă de mare, durata de viață a catalizatorului și a tubului de combustie poate fi mărită de zece ori.

În aplicațiile de monitorizare a sistemelor de apă de răcire sau de condensare, valorile TOC sunt în general mult mai scăzute. În acest caz este util kitul de înaltă sensibilitate pentru măsurarea concentrațiilor TOC sub 1 mg/l.

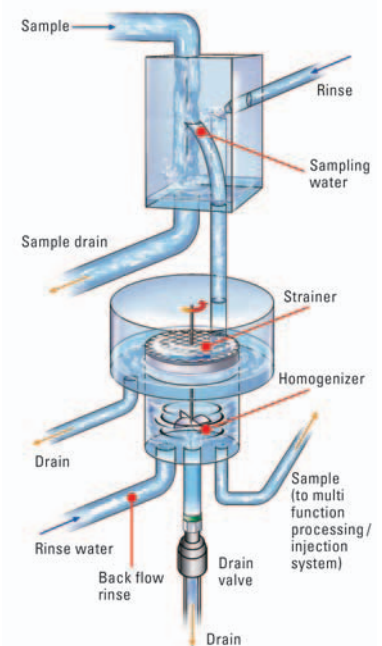


Figura 3: Unitate de măsurare cu omogenizare

Prototipul a trecut testul de fiabilitate operațională

Un prototip al aparatului TOC-4200 a fost testat într-un parc industrial chimic din Germania pe o perioadă de trei luni, în condiții reale de operare. Proba utilizată a fost apă reziduală cu o concentrație mare de sare. Datorită tubului de combustie special și a umpluturii catalitice din kitul pentru sare, aparatul TOC-4200 nu a necesitat nicio operațiune de întreținere. În plus, au fost clar demonstrate excelente funcționare și utilizarea facilă a acestuia.



Figura 2: Operare facilă prin intermediul ecranului tactil

Caviarul



Conform estimărilor (mandatul de standardizare M/425 al Comisiei Europene), țigările lăsate nesupravegheate provoacă aproximativ 14.000 de incendii în fiecare an în UE, soldate cu 7.000 de decese, 2.500 de răni și pagube materiale de aproximativ 50 de milioane de euro. Cum poate gastronomia moleculară să reducă numărul acestor accidente?

Sferificarea este una din multiplele aplicații ale gastronomiei moleculare care combină texturi și arome neconvenționale. Este vorba de un procedeu prin care sucul lichid este transformat în sfere umplute cu suc. Pentru a obține aceste sfere se dizolvă în suc o cantitate de alginat (o substanță obținută din alge). Apoi se toarnă picături de suc într-o

baie de apă conținând o soluție de calciu. Calciul din baie de apă intră imediat în reacție cu alginatul din suc și formează o peliculă în jurul picăturii de suc. Sferele cu suc create în acest mod au un aspect identic cu caviarul (Figura 1). Ce legătură are pseudocaviarul cu țigările?

Bobițele de pseudocaviar și legătura lor cu țigările

Țigările reprezintă o sursă de căldură și deci un pericol de incendiu. Acestea pot cauza aprinderea materialelor precum mobila sau textilele. Țigările care se sting singure pot reduce numărul de accidente cauzate de țigările lăsate nesupravegheate. Aceste țigări sunt produse prin inserarea în foia de țigară, în timpul procesului de fabricație, a două benzi speciale care reduc propagarea focului.

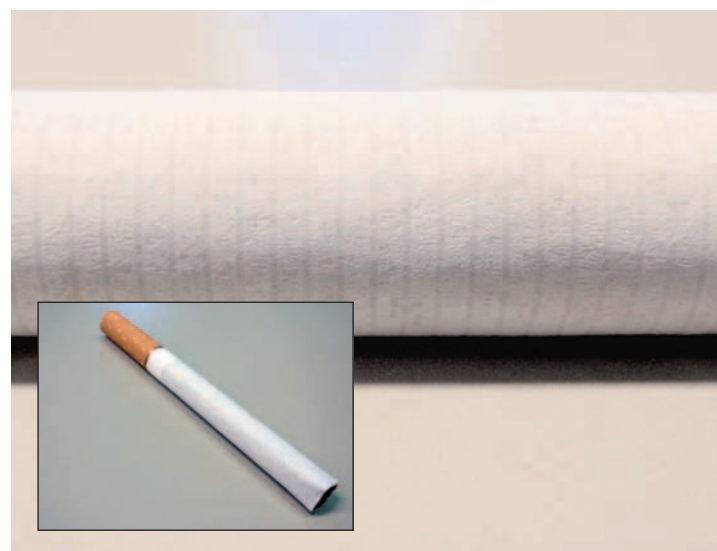


Figura 2: Imaginea unei țigări și imaginea mărită a unui tip de foia de țigară. În acest caz benzile care ajută la arderea continuă a țigării sunt vizibile.

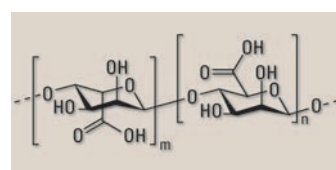


Figura 3: Structura moleculară a acidului alginic din care se obține alginatul de sodiu (sare)

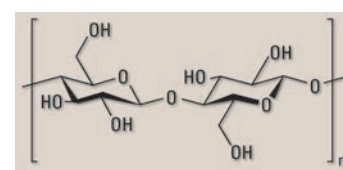


Figura 4: Structura moleculară a unei molecule obișnuite de celuloză

Figura 1: Sfere cu aspect de caviar, pe bază de alginat preparat cu fluoresceină, la o lungime de undă de excitație de 460 nm. Aparatul utilizat este un spectrofotometru cu fluorescență Shimadzu RF-5301PC. Produsul obținut este un pseudocaviar fluorescent introdus într-o celulă de cuarț de 1 cm.



Ne face plăcere să vă transmitem informații suplimentare. Vă rugăm introduceți numărul corespunzător de pe cardul de răspuns sau transmiteți-ne o solicitare prin aplicațiile Shimadzu News App sau News WebApp.
Info 401

și țigările

Analiza FTIR - ATR a alginatului din hârtia pentru țigarete

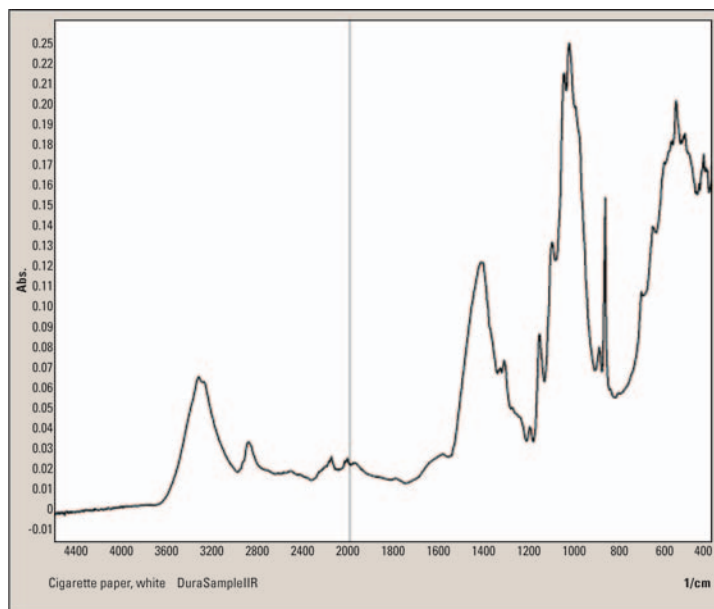


Figura 5: Spectrul infraroșu al unei hârtii albe pentru țigarete măsurată prin tehnica cu o singură reflexie

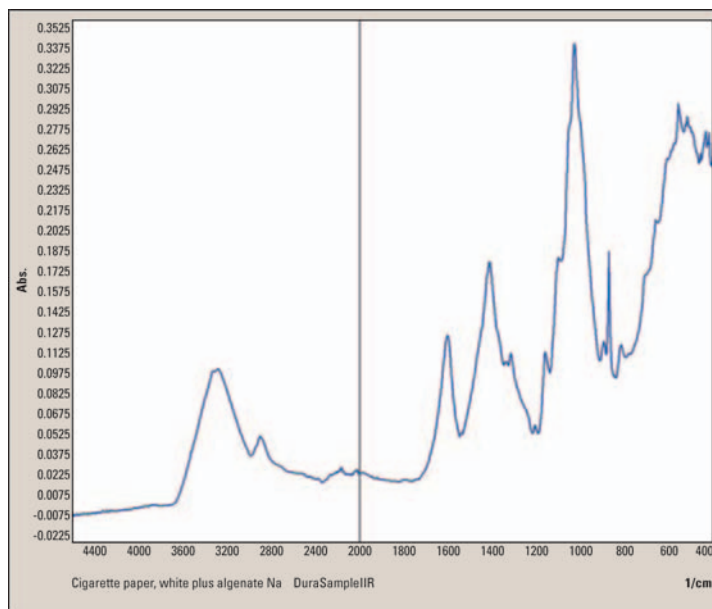


Figura 6: Spectrul infraroșu al unei hârtii pentru țigarete cu un strat subțire de alginat de sodiu; analiza suprafeței prin tehnica ATR cu o singură reflexie

Aceste benzi acționează ca niște limitatoare de viteză, reducând fluxul de oxigen care trece prin hârtie către tutunul care arde. Astfel, viteza de ardere a țigării se reduce în momentul în care focul ajunge la aceste benzi. Prin urmare, se mărește posibilitatea ca țigara să se stingă singură. Benzile sunt realizate dintr-un strat de alginat aplicat pe foița de țigară – același alginat folosit și pentru caviarul molecular.

O aplicație simplă în care se folosește un spectrofotometru FTIR în combinație cu o unitate cu o singură reflexie demonstrează diferențele dintre materiale. Spectrul fiecărui material în parte, precum și spectrul stratului final de hârtie sunt prezentate alături. Toate componentele esențiale cum ar fi celuloza din hârtie, carbonatul de sodiu și alginatul prezintă semnale largi în spectrul infraroșu. Toate au în comun caracteristicile polizaharidelor cu o structură cu 6 inele, în combinație cu grupările legate -C-O-C- și -OH.

Spectrul hârtiei indică semnale semnificative pentru carbonatul

de sodiu folosit ca agent de albire. Acestea sunt: un semnal ascuțit la 700, la 900 și un semnal larg la 1400 cm^{-1} . Acest lucru este normal, având în vedere substructura grupării carbonat care generează două grupe de legături -CO- și o grupă de legături -C=O și, de asemenea, distribuția electronilor în acest sistem de legături, ceea ce conduce la apariția unui semnal larg la 1400 cm^{-1} . În literatura de specialitate, vibrația de valență simetrică δ_{sy} (-COO-) este calculată ca 1400 - 1360 cm^{-1} .

Spectrul alginatului din hârtie indică un amestec de alginat cu hârtie. Este posibilă diferențierea celor două spectre. Deși ambele materiale au polizaharide la bază, acestea prezintă diferențe în structura moleculară, vizibile în spectrul infraroșu. Semnalul de la 1600 cm^{-1} se datorează legăturilor -OH la moleculele foarte mari. Atunci când este comparată structura polizaharidelor, în funcție de poziționarea inelelor, se generează semnale suplimentare, în comparație cu celuloza.

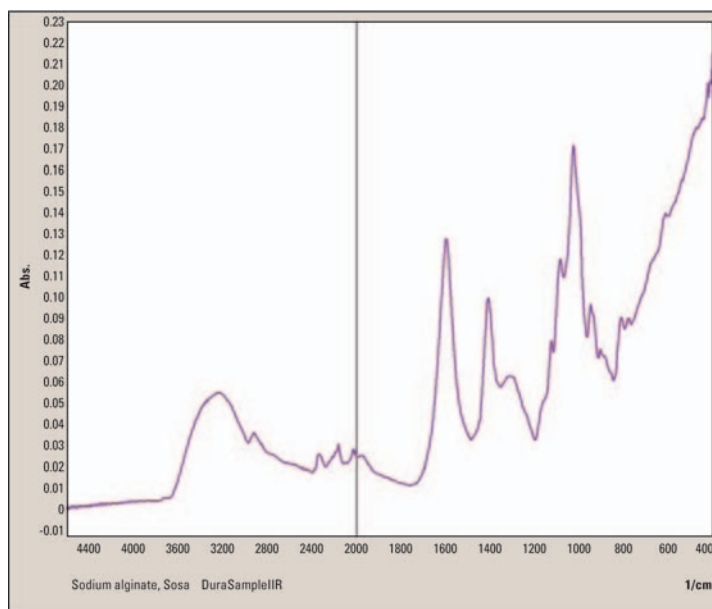
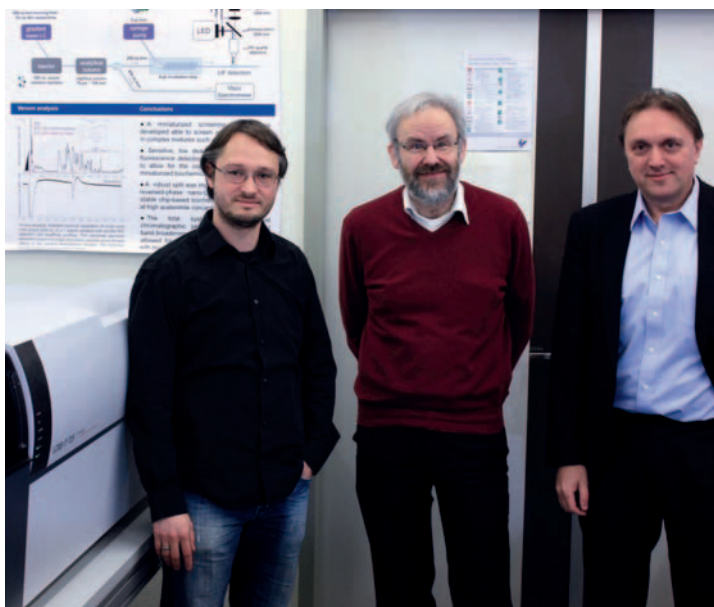


Figura 7: Spectrul infraroșu al pulberii de alginat de sodiu măsurată prin tehnica cu o singură reflexie

Descoperirea de

Analiza LC-IT-TOF-MS a antibioticelor pe bază



De la stânga la dreapta: Dr. Martin Giera, Prof. Dr. Wilfried M.A. Niessen, Prof. Dr. Hubertus Irth

Dr. Martin Giera și Prof. Dr. Wilfried M.A. Niessen, Universitatea VU din Amsterdam, Facultatea de Științe, Grupul de analiză biomoleculară, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam, Olanda

Determinarea structurii moleculelor mici este esențială pentru numeroase ramuri ale bioștiințelor. Deși spectroscopia nucleară de rezonanță magnetică (NMR) joacă, fără îndoială, cel mai important rol în determinarea structurilor substanțelor analizate, spectroscopia de masă (MS) a început să fie utilizată din ce în ce mai mult pentru determinarea structurii substanțelor. Succesul determinării structurii folosind spectroscopia de masă se datorează mai multor factori:

a) comparativ cu spectroscopia NMR, se folosesc doar cantități mici din probă

b) tehnica se poate utiliza online în combinație cu separările cromatografice (LC sau GC)
 c) în ultimul deceniu s-au acumulat tot mai multe cunoștințe referitoare la mecanismele de fragmentare ale anumitor clase de substanțe: zaharuri, peptide sau molecule de ADN/ARN. Efectuarea de experimente MS/MS sau MSⁿ folosind aparate MS de înaltă rezoluție a fost extrem de importantă pentru realizarea acestor progrese.

Următorul exemplu arată importanța utilizării capacităților LC-MSⁿ în combinație cu date spectrale de înaltă rezoluție, folosind un aparat Shimadzu LC-IT-TOF-MS.

Studiu de caz

Descoperirea de noi substanțe antibiotice reprezintă o mare provocare deoarece microorganismele devin tot mai rezistente la medicamentele existente. Prin urmare, trebuie dezvoltate și aplicate metode îmbunătățite de selectare și identificare a substanțelor bioactive din diverse surse. La Universitatea VU din Amsterdam sunt dezvoltate strategii de selecție online, care pot fi utilizate în combinație cu LC pentru evaluarea bioactivității. În cazul de față a fost cercetat efectul monoalchilării neomicinei la nivelul diferitelor

poziții ale atomilor de azot asupra comportamentului antibacterian al derivatului format [1]. Alchilarea reductivă a neomicinei - substanță care face parte din clasa antibioticelor aminoglicozidice - cu un echivalent n-octanal conduce la formarea a șase regioizomeri (Fig.1).

Regioizomerii au fost separați prin cromatografie de lichide (LC) cu fază inversă și au fost demonstrate diferențele care apar în comportamentul antibacterian al acestora [1]. Pentru a determina structura compușilor a fost utilizat un detector de masă IT-TOF în combinație cu cromatografia de lichide (LC). O schemă a acestui sistem este prezentată în figura 2.

Datele MS de înaltă rezoluție utilizate pentru formula moleculară

În prima etapă, toți regioizomerii au prezentat aceeași valoare m/z de 727,4448. Acest fapt a demonstrat că monoalchilarea a funcționat. Efectuarea analizei MS/MS a generat fragmente ionice identice, cu un raport m/z de 564,3628 pentru toți cei șase regioizomeri, neputându-se astfel diferenția speciile diferite. La efectuarea analizei MS³, s-au putut obține primele diferențe între cei șase regioizomeri. În această fază s-a putut stabili care dintre cele trei inele a fost alchilat. În timp ce alchilarea inelului 4 a produs

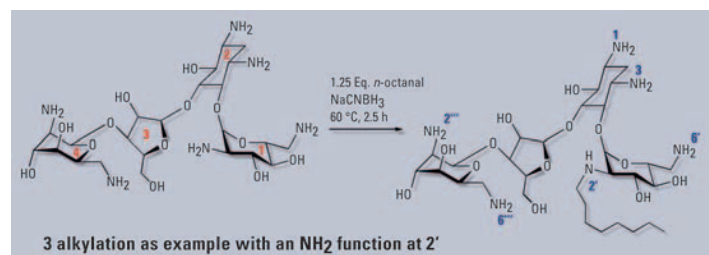


Figura 1: Alchilarea reductivă a neomicinei. Derivații alchilați au un singur lanț n-octil pe unul dintre cei șase atomi de azot, așa cum s-a ilustrat pentru N-2. Sunt specificate numerele inelului (în inel) și numerele atomilor de azot.

noi substanțe antibiotice

de neomicină alchilată

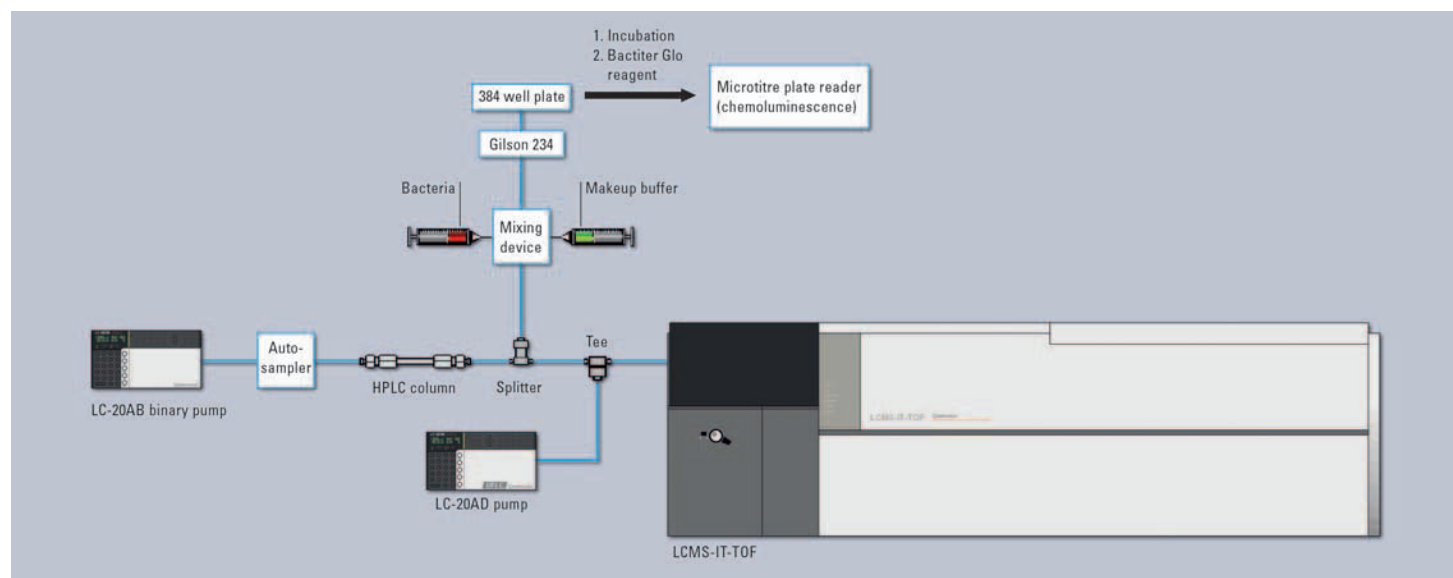


Figura 2: Schema aparatului LC-IT-TOF-MS utilizat în acest studiu

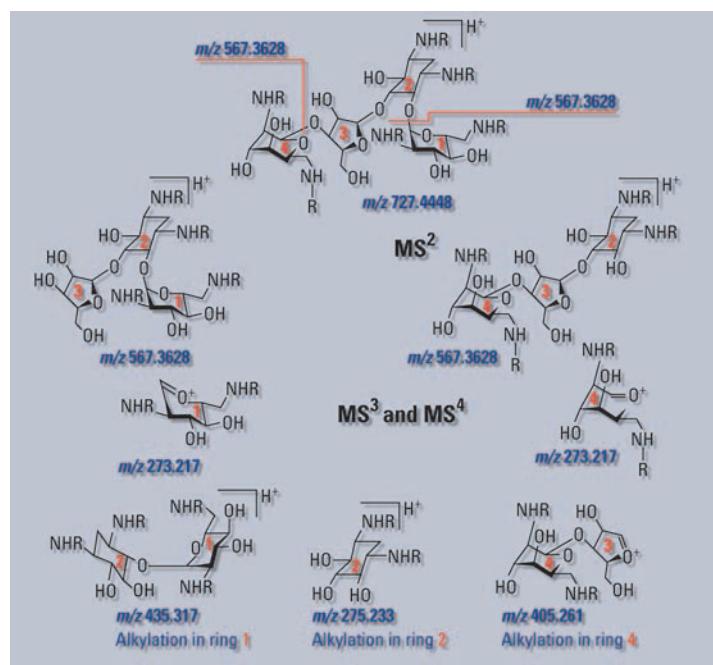


Figura 3: Schema fragmentării derivaților neomicinei mono-N-alkil în experimentele MSⁿ, fiind prezentată pierderea diferitelor inele și calcularea valorilor m/z ale fragmentelor rezultate. R = n-octil sau H.

două fragmente cu un raport m/z de 273,217 și de 405,261, alchilarea inelului 2 a produs un fragment cu un raport m/z de 275,233, iar alchilarea inelului 1 a

avut ca rezultat formarea a două fragmente cu un raport m/z de 273,217 și de 435,317.

Pe scurt: Datele MS de înaltă rezoluție au permis generarea de formule moleculare pentru substanțele formate. Fragmentarea MS/MS, așa cum s-ar putea realiza și cu ajutorul unui aparat Q-TOF, a avut ca rezultat pierderea uneia dintre aminozaharidele finale (nemodificate), neputându-se determina structurile moleculare. Experimentele MS³ efectuate pe fragmentele MS/MS identice au furnizat primele informații despre structură: acestea au permis determinarea inelului unde a avut loc alchilarea. O prezentare sumară a procesului de fragmentare finalizată cu experimentul MS³ este prezentată în figura 3.

O ultimă întrebare la care trebuia găsit un răspuns a fost: care atom de azot din inel a fost alchilat? Experimentele MS⁴ pe fragmentul ionic cu valoarea m/z de 275,233 (alchilare inel 2) au avut ca rezultat, așa cum era de așteptat, spectre identice, ca urmare a structurii simetrice a derivaților N-1 și N-3. Pentru ceilalți patru regioizomeri, experimentele

MS⁴ au relevat fragmente ionice distincte și au condus ulterior la stabilirea clară a atomului de azot alchilat din inel.

Concluzie

Experimentele MSⁿ de înaltă rezoluție efectuate cu un aparat LC-IT-TOF-MS pot conduce la determinarea integrală a structurii compușilor înrudiți. Determinarea inelului alchilat la derivații N-octil ai neomicinei a fost realizată prin cercetarea clivajelor ulterioare ale legăturilor glicozidice. Experimentele MS⁴ au fost necesare pentru a determina structura a patru din cei șase regioizomeri. Pentru determinarea celorlalți doi regioizomeri ar fi necesară utilizarea cromatografiei preparative LC și, ulterior, efectuarea analizei NMR.

[1] Giera et al. Rapid Commun Mass Spectrom, 2010, 24:1439

Filozofia Kaizen pentru

Nexera într-un proces continuu de perfecționare



Figura 1: Pompa Nexera având instalată o valvă de gradient cuaternar

Kaizen este filozofia japoneză despre viață și muncă al cărei concept fundamental este perfecționarea continuă. În domeniul afacerilor, filozofia Kaizen își găsește aplicabilitatea în domeniul proceselor de perfecționare continuă. Orice produs și proces poate fi perfecționat, acest lucru fiind valabil chiar și în cazul produselor și proceselor considerate optime.

Pentru sistemul Nexera de la Shimadzu, filozofia Kaizen se regăsește în implementarea unei serii de modificări și soluții noi, la 18 luni de la prima lansare a sistemului, cu scopul extinderii aplicabilității gamei Nexera.

Prin integrarea opțiunii de gradient cuaternar debitul a crescut până la valoarea maximă de 10.000 ml/min. Astfel s-a obținut o extindere a domeniilor de utilizare în ceea ce privește pompele pentru amestecul de solvenți și pentru aplicații de semipreparare.

Pentru asigurarea funcționării fiabile a pompelor, care constituie „coloana vertebrală” a sistemului, au fost efectuate modificări ale capului de pompă, sistemului de prindere al pistonului și valvelor. Deși majoritatea acestor

modificări nu sunt vizibile pentru utilizator, sensibilitatea redusă la bulele de aer și durata de viață mai lungă sunt aspecte care nu pot trece neobservate.

Elementul cel mai important este obținerea unui amestec optim

Reproductibilitatea și acuratețea gradientului sunt esențiale atunci când se utilizează gradienti rapizi și coloane scurte. Pentru aceasta este necesară selectarea celor mai potrivite componente pentru faza mobilă. În completarea microreactoarelor de mixare utilizate până acum, de 20 μ l și 180 μ l (versiunea TFA), a fost lansată versiunea de 40 μ l și 100 μ l, iar designul microreactorului de mixare de 180 μ l a fost optimizat pentru a reduce fluctuațiile liniei de bază cauzate de amestecare. Cu toate acestea, cu cât utilizatorul are la dispoziție mai multe opțiuni, cu atât îi va fi mai greu să decidă care volum de amestec reprezintă soluția optimă pentru o anumită aplicație.

Autosampler-ul este „inima” sistemului

„Inima” sistemului Nexera va fi întotdeauna autosampler-ul. S-a subliniat în mod repetat că injecțiile rapide, fără contaminare,

reprezintă caracteristica esențială a acestuia. În ceea ce privește modificările, în prim plan se află durabilitatea și operarea fără întreținere, fără a se renunța la caracteristicile existente și fără a fi afectată performanța.

Multe laboratoare folosesc deja posibilitatea de injectare a unor volume mari de probă. Instalarea unei bucle mari de măsurare (max. 2.000 μ l) în sistem permite injectarea de volume mari de probă. Cu toate acestea, trebuie să se țină cont de debit, de domeniul de presiune și de dimensiunea coloanei pentru a se evita avarierea sistemului și/sau a coloanei.

În funcție de aplicație, se poate lua în considerare posibilitatea de a utiliza bucle fixe de măsurare. Astfel se reduce volumul sistemului, având ca rezultat timpi mai mici de aplicare a gradientului și un timp de echilibrare mai scăzut între analize. Din punctul de vedere al simetriei picurilor, acest principiu de injecție prezintă multe avantaje. Cu toate acestea, rămâne deschis subiectul contaminării între injecții: utilizatorul este cel care trebuie să decidă prioritățile pentru aplicația și sistemul său, neexistând o soluție general valabilă.

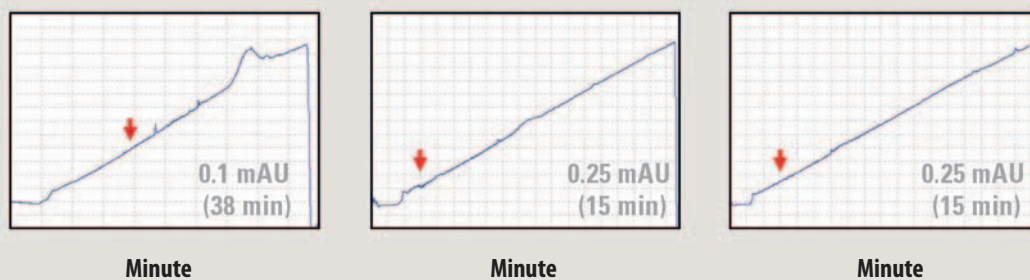


Figura 2 a-c: test de funcționare a noului microreactor de mixare de 180 μ l (gradient A: 0,1% TFA în apă, B: 0,1% TFA în acetonitril, C: 0-45% B)

Sesquiterpenele și terpenoidele prevenirea infecțiilor virale și a

Activitățile biologice a
aceste substanțe volat

| | BC | ST | STI | SE | CD | EC | PA | PAI | PF | SA | SAI |
|------------------|------|------|------|------|----|----|----|-----|----|----|-----|
| Ulei de cabreuva | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Ulei de cedru | 13,5 | 18,5 | 19 | 16,5 | – | 8 | – | – | – | 6 | 6 |
| Ulei de ienupăr | 12,5 | 16 | 16,5 | 14,5 | 7 | 8 | – | – | – | 9 | 9 |
| Ulei de smirnă | 13,5 | 22 | 24 | 21 | 6 | 10 | – | – | – | 9 | 10 |
| α-Bisabolol | 12,5 | 18 | 17,5 | 16,5 | 7 | 9 | – | – | – | 9 | 9 |
| Cedrol | 13 | 15 | 16 | 14 | – | 6 | – | – | – | 7 | 7 |
| (E,E)-Farnesol | 11 | 13 | 14 | 14 | 9 | 8 | – | – | – | – | – |
| (E)-Nerolidol | 11 | 23 | 21 | 22 | – | 10 | – | – | – | – | – |
| (Z)-Nerolidol | 11,5 | 24 | 21,5 | 22 | – | 11 | – | – | – | – | – |
| Sabinen | 12 | 18 | 18 | 16,5 | 6 | 8 | – | – | – | – | – |
| Tujopsen | 10,5 | 14 | 16,5 | 15 | – | 6 | – | – | – | 9 | 10 |

Tabelul 1: Activitatea antimicrobiană I – Zone de inhibiție [mm] în metoda difuziei în agar

Sabine Krist, Martina Hoferl,
Leopold Jirovetz
Departamentul de Farmacie
clinică și diagnostică,
Universitatea din Viena, Austria

Compușii organici volatili fac de mult obiectul cercetărilor științifice. În ultimii ani, activitățile biologice ale substanțelor volatile organice au suscit în mod special interesul cercetărilor. Articolul de față prezintă informații referitoare la activitatea antimicrobiană, precum și la proprietățile antivirale, anticancerigene și citotoxice ale sesquiterpenelor și terpenoidelor (SQT) selectate și ale produselor naturale bogate în aceste substanțe volatile.

Teste antimicrobiene

Pentru testele antimicrobiene s-a aplicat metoda difuziei în agar cu discuri și metoda diluției în agar. Testele au fost efectuate pe patru tulpini de bacterii gram-pozitive și pe șapte tulpini de bacterii gram-negative.

Inițial, a fost aplicată metoda difuziei în agar cu discuri, folosindu-se discuri de hârtie de 6 mm și cu 6 μl de probă. După incubarea bacteriilor la o temperatură 37°C timp de 24 ore, a fost măsurat diametrul zonei de inhibiție (IZ). După aceea, a fost aplicată metoda diluției în agar.

Microorganismele testate

Bacterii gram-pozitive

- Bacillus cereus (ATCC 11778) BC
- Staphylococcus aureus (ATCC 6538) ST
- Staphylococcus aureus (izolată din alimente alterate) STI
- Staphylococcus epidermidis (izolată clinic) SE

Bacterii gram-negative

- Citrobacter diversus (izolată clinic) CD
- Escherichia coli (ATCC 8739) EC
- Pseudomonas aeruginosa (ATCC 9627) PA
- Pseudomonas aeruginosa (izolată clinic) PAI

| | BC | ST | STI | SE | CD | EC | PA | PAI | PF | SA | SAI |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ulei de cabreuva | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Ulei de cedru | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 0,4 |
| Ulei de ienupăr | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 0,4 |
| Ulei de smirnă | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,2 |
| α-Bisabolol | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Cedrol | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 0,4 |
| (E,E)-Farnesol | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| (E)-Nerolidol | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,2 |
| (Z)-Nerolidol | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 0,2 |
| Sabinen | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 0,4 |
| Tujopsen | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 0,4 |

Tabelul 2: Activitatea antimicrobiană II – MIC [%] în metoda diluției seriale în agar

– candidați redutabili în cancerului?

ale sesquiterpenelor și terpenoidelor selectate și ale produselor naturale bogate în

- *Pseudomonas fluorescens* (izolată din alimente alterate) PF SA
- *Salmonella abony* (ATCC 6017) SA
- *Salmonella abony* (izolată clinic) SAI

Prin aplicarea metodei difuziei cu discuri, bacteriile gram-pozitive, precum și bacteria gram-negativă *Escherichia coli* au fost inhibitate de toate uleiurile esențiale și compușii individuali testați, cu excepția uleiului de cabreuva. Bacteriile gram-negative *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9627 și tulpina izolată clinic) și *Pseudomonas fluorescens* nu au putut fi inhibitate de niciuna din substanțele volatile testate. Metoda diluției în agar prin care s-a determinat concentrația minimă inhibitorie (MIC) a relevat că sunt necesare concentrații de 0,1 - 0,8% ale substanțelor volatile și ale uleiurilor esențiale testate pentru reducerea totală a bacteriilor. Concentrația minimă bactericidă (MBC) definită ca fiind concentrația cea mai mică a unui agent care nu prezintă semne de dezvoltare microbiană la analiză și care se poate obține și prin metoda diluției în agar s-a situat între 0,2 și 1% pentru SQT-urile și uleiurile esențiale testate. Rezultatele detaliate sunt prezentate în tabelele 1-3.

Teste antitumorale

Diverse substanțe volatile organice au fost testate pe celule HeLa (carcinom cervical uman) pentru a se verifica potențialul antitumoral și antiviral al acestora. Celulele Jurkat E6.1 (limfoblaști T prelevați de la un pacient cu leucemie acută limfoblastică) au fost incluse în analize pentru a investiga posibilitatea unei

| | BC | ST | STI | SE | CD | EC | PA | PAI | PF | SA | SAI |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ulei de cabreuva | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1 | 1 | 1 | 0,8 | 0,8 |
| Ulei de cedru | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Ulei de ienupăr | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Ulei de smirnă | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,4 | 0,4 |
| α-Bisabolol | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,4 |
| Cedrol | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| (E,E)-Farnesol | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | > 0,8 | > 0,8 | > 0,8 | > 0,8 | > 0,8 |
| (E)-Nerolidol | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| (Z)-Nerolidol | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Sabinen | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| Tujopsen | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |

Tabelul 3: Activitatea antimicrobiană III – MBC [%] în metoda diluției seriale în agar

activități specifice a probelor analizate, în funcție de tipul de celule. Toxicitatea celulară a compușilor volatili a fost testată folosind analiza CytoTox-96[®], conform protocolului standard al producătorului. Valorile ED₅₀ au fost calculate prin analiza regresivă a curbilor doză-efect generate de date.

Linii celulare testate:

- HeLa (carcinom cervical uman)
- Jurkat E6.1 (limfoblast T uman)
- Toxicitate celulară: analiza CytoTox-96[®]

Toate SQT-urile testate au afectat viabilitatea celulelor HeLa. S-a observat o reducere de 50% a monostraturilor celulare HeLa după aplicarea nerolidolului (natural și sintetic) și a (E,E)-farnesolului în concentrații (CC₅₀) sub 5 μm. Valoarea CC₅₀ a nerolidolului sintetic din celulele HeLa a fost de aproape zece ori mai mică decât doza eficientă necesară pentru a atinge un nivel de citotoxicitate de 50% a celulelor (ED₅₀). Similaritatea dintre activitatea antitumorală a nerolidolului și farnesolului poate

fi atribuită structurii chimice similare a acestora. În tabelele 4 și 5 sunt prezentate rezultatele detaliate.

Teste antivirale

Pentru infecțiile virale a fost folosită tulpina A2 a poliomasvirusului la șoareci (MpyV), într-un raport MOI=5 de unități formatoare de plaje per celulă. Titrarea virusului a fost estimată folosind microscopia prin imunofluorescență.

- Virusul testat
Virus polioma la șoareci (MPyV)
- Celulele infectate
Celule 3T6 (fibroblaști la șoareci Swiss albino)
- Analiza
Reducerea plajei
- Titrarea virusului
imunofluorescent față de antigenele virale timpurii sau târzii

S-a demonstrat activitatea antivirală a compușilor volatili testați, constatându-se simultan o reducere remarcabilă a viabilității celulelor tumorale. Concentrația eficientă (CC₅₀) a

nerolidolului natural împotriva poliomasvirusului la șoareci s-a dovedit a fi de zece ori mai mică comparativ cu doza citotoxică (ED₅₀), iar cea a nerolidolului sintetic de trei ori mai mică comparativ cu ED₅₀ (a se vedea tabelul 6).

Teste citotoxice

În prezent, există foarte puține informații cu privire la proprietățile citotoxice ale compușilor aromatici volatili. Toxicitatea in vitro a substanțelor volatile potențial utile a fost evaluată în raport cu reducerea viabilității celulelor HeLa. Ca referințe au fost folosite curcumina, un agent anticancerigen natural și Antimycin D, un medicament anticancer cunoscut. ▶

| | HeLa | | Jurkat | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | CC ₅₀ (μM) | ED ₅₀ (μM) | CC ₅₀ (μM) | ED ₅₀ (μM) |
| α-Bisabolol | < 5 | < 10 | < 20 | < 20 |
| β-Caryophyllene | < 15 | < 30 | – | – |
| Caryophyllene oxide | < 30 | < 50 | – | – |
| Cedrol | < 20 | < 20 | < 50 | – |
| (E,E)-Farnesol | < 5 | < 10 | – | – |
| Farnesol (isomer mix.) | < 10 | < 10 | – | – |
| Longifolene | < 30 | < 50 | – | – |
| Patchoulol | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 |
| Santalol | < 20 | < 30 | < 50 | – |
| Ylang fraction | < 30 | < 50 | – | – |

Tabelul 4: Activitatea antitumorală I – CC₅₀ – concentrația necesară pentru a reduce numărul de celule la 50%; ED₅₀ – doza eficientă necesară pentru a atinge un nivel de citotoxicitate de 50%

| | HeLa | | Jurkat | |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | CC ₅₀ (μM) | ED ₅₀ (μM) | CC ₅₀ (μM) | ED ₅₀ (μM) |
| Nerolidol (sintetic) | 1,5 ± 0,7 | < 10 | 4,2 ± 1,4 | < 10 |
| Nerolidol (natural) | 4,2 ± 1,4 | < 10 | – | – |
| (Z)-Nerolidol | < 5 | < 10 | – | – |
| (E)-Nerolidol | < 10 | < 10 | – | – |

Tabelul 5: Activitatea antitumorală II – CC₅₀ – concentrația necesară pentru a reduce numărul de celule la 50%; ED₅₀ – doza eficientă necesară pentru a atinge un nivel de citotoxicitate de 50%

Activitatea citotoxică a compușilor volatili într-un interval de 24 ore după tratament a fost evaluată utilizându-se kit-ul de detectare a citotoxicității. Influența substanțelor volatile analizate asupra viabilității celulelor HeLa a fost testată utilizându-se reactivul WST-1 după 24 ore de incubare.

- Linii celulare testate: HeLa (carcinom cervical uman)
- Toxicitatea celulară și liza celulară: Kit-ul de detectare a citotoxicității (LDH), Roche Diagnostics
- Proliferarea, dezvoltarea, viabilitatea și chemosensibilitatea celulară: Reactivul WST-1, Roche Diagnostics

Dintre compușii aromatici volatili testați, alcoolul sesquiterpentic (Z)-Nerolidol a demonstrat cea mai intensă activitate citotoxică, comparabilă cu referința curcumină, la o concentrație de 15 μm. Interacțiunea directă cu membrana celulară, conducând la modificarea permeabilității și la moartea celulei este

considerată un posibil mecanism al citotoxicității sesquiterpenelor. În special nerolidolul poate acționa ca un posibil agent în prevenția chimică a cancerului. Ceilalți compuși volatili analizați (α-bisabolol, cedrol, santalol și patchoulol) au atins un nivel de citotoxicitate de 50% pe linia celulară HeLa, în concentrații comparabile cu (Z)-nerolidolul. În tabelul 7 sunt prezentate rezultatele detaliate.

Analiza GC

Pentru analiza calitativă și cantitativă a produselor naturale bogate în sesquiterpene și terpenoide, care au făcut obiectul acestui studiu, s-au utilizat două aparate Shimadzu: un GC-17A cu detector de ionizare în flacără (FID) și un GCMS-QP5050.

Perspective

Sesquiterpenele și terpenoidele (SQT) cariofilen, α-bisabolol, cedrol, farnesol, longifolen, nerolidol, patchoulol, sabinen, santalol, tujopsen, precum și produsele naturale (uleiuri

| | Activitate antivirală | |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | CC ₅₀ (μM) | ED ₅₀ (μM) |
| α-Bisabolol | < 10 | < 10 |
| Cedrol | < 10 | < 5 |
| Patchoulol | < 10 | < 5 |
| Santalol | < 20 | < 20 |
| Nerolidol (sintetic) | 3,2 ± 1,5 | 11 ± 1,8 |
| Nerolidol (natural) | 1,2 ± 0,4 | 10,6 ± 3 |

Tabelul 6: Activitatea antitumorală III – CC₅₀ – concentrația necesară pentru a reduce celulele infectate la 50%; ED₅₀ – doza eficientă necesară pentru a atinge un nivel de citotoxicitate de 50%

esențiale, fracții de uleiuri și oleorășini) bogate în aceste substanțe volatile au activități biologice diferite. Mulți dintre acești compuși prezintă proprietăți antimicrobiene împotriva bacteriilor gram-pozitive și gram-negative selectate, așa cum s-a demonstrat prin utilizarea metodelor diluției în agar și difuziei în agar [1,2]. În plus, s-au demonstrat proprietăți antivirale, anticancerigene și citotoxice pronunțate împotriva celulelor 3T6 infectate cu poliomavirus la șoareci și împotriva liniilor celulare canceroase umane. Așadar, SQT-urile se califică drept candidați reductabili în prevenirea infecțiilor virale și a cancerului.

Bibliografie

- [1] E. Schmidt, S. Bail, S.M. Friedl, L. Jirovetz, G. Buchbauer, J. Wanner, Z. Denkova, A. Slavchev, A. Stoyanova și M. Geissler; Antimicrobial Activities of Single Aroma Compounds. *Natural Product Communications* 5, 1365 -1368 (2010).

- [2] J. Wanner, E. Schmidt, S. Bail, L. Jirovetz, G. Buchbauer, V. Gochev, T. Girova, T. Atanasova și A. Stoyanova; Chemical Composition and Antimicrobial Activity of Selected Essential Oils and Some of Their Main Components. *Natural Product Communications* 5, 1359 -1364 (2010).
- [3] B. Ryabchenko, E. Tulupova, E. Schmidt, K. Wlcek, G. Buchbauer și L. Jirovetz; Investigations of Anticancer and Antiviral Properties of Selected Aroma Samples. *Natural Product Communications* 3, 1085 - 1088 (2008).
- [4] B. Ryabchenko, E. Tulupova, E. Schmidt, W. Jaeger, G. Buchbauer și L. Jirovetz; Cytotoxic Properties of Selected Sesquiterpene Alcohols on Human Cervix Carcinoma Cell lines. *Journal of Essential Oil Bearing Plants* 14, 316 – 319 (2011).

Observații

În colaborare cu Dr. Margit Geissler, Shimadzu Europe GmbH

| | Activitate citotoxică | |
|-------------------|------------------------|------------------------|
| | CCT ₅₀ (μM) | CCP ₅₀ (μM) |
| α-Bisabolol | 39,0 ± 8,0 | 33,6 ± 6,4 |
| Cedrol | 48,3 ± 5,8 | 40,0 ± 8,1 |
| Patchoulol (80 %) | 48,3 ± 14,0 | 40,6 ± 11,7 |
| Santalol | 29,6 ± 2,6 | 28,8 ± 13,3 |
| (Z)-Nerolidol | 16,5 ± 6,7 | 20,4 ± 7,8 |
| Curcumină | 15,0 ± 5,0 | 18,3 ± 5,7 |
| Actinomicină D | 0,17 ± 0,05 | 0,056 ± 0,027 |

Tabelul 7: Activitatea citotoxică – CCT₅₀ – concentrația necesară pentru a atinge un nivel de citotoxicitate de 50%; CCP₅₀ – concentrația necesară pentru a reduce proliferarea celulelor cu 50%

Elementele ușoare sunt greu de măsurat

Recomandări pentru determinarea elementelor ușoare

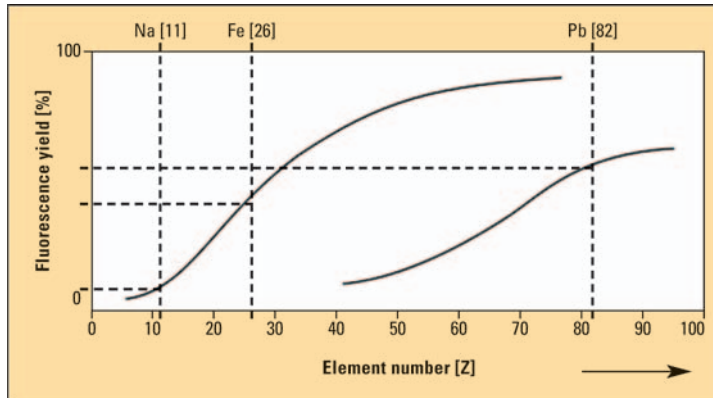


Figura 1: Emisia de fluorescență ca funcție a numărului atomic al unui element chimic. Elementele mai ușoare emit mai puțin, iar elementele mai grele emit mai mult.

Fluorescența de raze X este o metodă eficientă de determinare a concentrațiilor în domeniul ppm inferior, fără prepararea probelor. În plus, teoretic toate elementele din tabelul periodic pot fi măsurate simultan. Rezultatele sunt disponibile în mai puțin de două minute.

Domeniul de măsurare al spectrometrelor de fluorescență de raze X începe adesea de la sodiu (Na), uneori de la magneziu (Mg) și foarte rar de la carbon (C). Este interesant de observat că în majoritatea cazurilor cel mai greu element care poate fi măsurat este uraniul (U).

De ce este atât de dificil de măsurat litiul (Li) folosind un spectrometru de fluorescență de raze X? În general, măsurarea elementelor ușoare este mai dificilă deoarece trebuie satisfăcute mai multe condiții.

Fereastra de detecție

O primă condiție este reprezentată de fereastra de detecție, cel mai adesea din beriliu (Be), care transmite o radiație suficientă doar de la elementele cu masă atomică

egală sau mai mare decât sodiul (Na).

De exemplu, domeniul de măsurare al aparatului Shimadzu EDX-800 începe de la carbon (C) datorită folosirii unei ferestre speciale, suficient de sensibilă pentru a transmite o radiație suficientă de la elementele mai ușoare.

Aerul

Aerul reduce, de asemenea, cantitatea de radiație fluorescentă care intră în detector. În acest caz, este util să se evacueze aerul din compartimentul probei. Spectrometrele moderne, cum ar fi aparatele din seria EDX, oferă două opțiuni: fie este evacuat aerul din compartimentul probei, fie acesta este umplut cu heliu. Evacuarea este practică, simplă și poate fi realizată aproape fără costuri, dar este potrivită doar pentru probele solide. Probele lichide sunt măsurate într-o atmosferă de heliu. În practică, pentru probele la care trebuie determinat conținutul de aluminiu/silicon sau de elemente mai ușoare s-a dovedit utilă măsurarea în vid sau într-o atmosferă de heliu.

Emisia de fluorescență

O dificultate suplimentară în măsurarea elementelor mai ușoare este emisia de fluorescență a acestor elemente. Într-un spectrometru de fluorescență de raze X, proba este excitată cu raze X. Ca răspuns, proba emite radiație fluorescentă, precum și raze X. De vreme ce această radiație emisă este caracteristică elementului respectiv, denumirea și concentrația acestuia pot fi clar determinate. Emisia de fluorescență a elementelor mai ușoare este însă mult mai scăzută decât cea a elementelor mai grele. Sodiul va avea întotdeauna o emisie de fluorescență mai mică decât plumbul.

Recipientul probei

Dacă proba este introdusă într-un recipient, baza acestuia este de obicei realizată dintr-o peliculă polimerică subțire foarte transparentă la razele X. Cu toate acestea, trebuie manifestată

prudență. Există mai multe pelicule care diferă în funcție de rezistența lor la substanțele chimice, dar și în funcție de gradul de transparență. Pelicula Mylar este folosită adeseori ca peliculă standard datorită rezistenței mari la substanțele chimice. Atunci când se folosește pelicula Mylar la măsurarea soluțiilor apoase, sodiul nu poate fi determinat. Transparența peliculei Mylar la razele X este foarte bună, dar în cazul menționat mai sus, este recomandată folosirea peliculei Ultralene și nu a peliculei Mylar, deoarece transparența peliculei Ultralene este mult mai mare.

Atunci când se folosește un sistem cu raze X care oferă funcții complexe, ca de exemplu ferestrele speciale de detecție și opțiuni de umplere cu heliu sau de vidare a compartimentului probei, cum ar fi aparatele din seria Shimadzu EDX, recomandările de mai sus facilitează măsurarea elementelor ușoare.

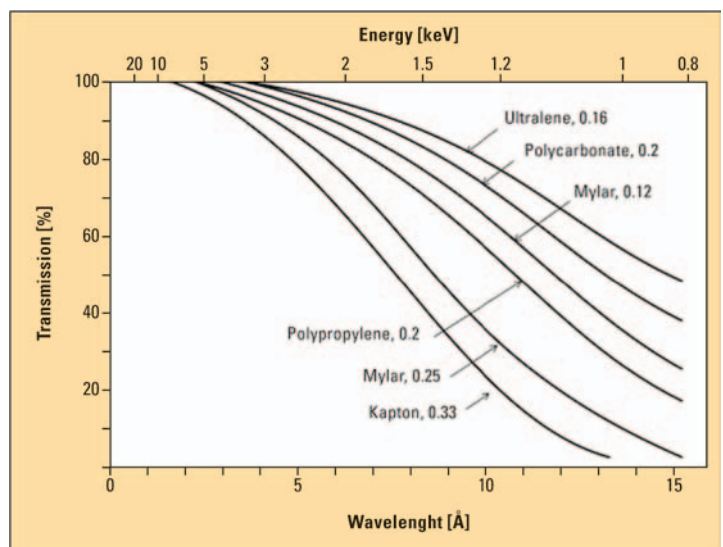


Figura 2: Capacitatea de transmisie a diverselor pelicule polimerice ca funcție a lungimii de undă a radiației incidente de raze X. Elementele mai ușoare au o lungime de undă mai mare și o energie mai mică. Acestea se află în partea dreaptă a graficului.

Tehnologie avansată pentru Tuburile de grafit pentru atomizarea electrotermică



Figura 1: Spectrometru de absorbție atomică AA-7000, cu atomizor GFA-7000 cu cuptor de grafit

În tehnologia cuptoarelor de grafit este important să se aleagă tubul de grafit în funcție de elementul țintă și de compoziția probei. În aplicațiile de atomizare electrotermică este utilizată o mare varietate de tuburi de grafit. Spectrometrul de absorbție atomică AA-7000 cuplat cu atomizorul GFA-7000 cu cuptor de grafit de înaltă sensibilitate, comandat digital, poate fi utilizat cu următoarele tipuri de tuburi: tub de grafit de înaltă densitate, tub de grafit cu acoperire pirolitică, tub de grafit cu platformă de tip „fork” și cu platformă de tip omega®.

Tubul de grafit de înaltă densitate, fabricat din grafit obișnuit, este utilizat pe scară largă. Deoarece structura cristalină hexagonală a grafitului este poroasă, soluția de probă injectată penetrează peretele tubului de grafit în timpul procesului de încălzire. Spre deosebire de tubul de înaltă densitate, tubul cu acoperire pirolitică are o suprafață metalică lucioasă, realizată prin formarea unui strat pirolitic în urma depunerii vaporilor chimici. De

vreme ce densitatea suprafeței este mai mare decât cea a unui tub de înaltă densitate, soluția penetrează mai puțin peretele tubului, iar formarea norului atomic în faza de atomizare este îmbunătățită. Tubul cu platformă este un tub de grafit în care este montată o placă cu o cavitate pentru probă. Tubul cu platformă Shimadzu are o platformă realizată 100% din carbon pirolitic. În Figura 2 sunt prezentate comparativ picurile obținute la folosirea unui tub cu acoperire pirolitică și a unui tub de înaltă densitate.

Tubul de înaltă densitate este adecvat pentru elementele cu temperaturi de atomizare joase

Tubul de înaltă densitate este utilizat pentru măsurarea diverselor elemente, în special a acelor cu temperaturi de atomizare joase, cum ar fi cadmiul (Cd), plumbul (Pb), sodiul (Na), potasiul (K), zincul (Zn) și magneziul (Mg). De asemenea, este util pentru reducerea sensibilității de măsurare a unui

element în cazul probelor cu concentrații mari.

De exemplu, în cazul aluminiului, fierului și cuprului, deși se poate măsura un nivel de 1 ppb folosind tubul cu acoperire pirolitică, sensibilitatea poate fi redusă de 100 de ori la un nivel de 100 ppb folosind tubul de înaltă densitate.

Figura 3 prezintă un exemplu de curbe de calibrare pentru măsurarea cuprului folosind tubul de înaltă densitate și tubul cu acoperire pirolitică. Punctele de măsurare sunt 20, 40 și 60 ppb pentru tubul de înaltă densitate și 2, 4 și 6 ppb pentru tubul cu acoperire pirolitică, deși valorile absorbbanței sunt similare.

Tubul cu acoperire pirolitică generează picuri mai ascuțite pentru elementele care formează carbid

În general, tubul de grafit cu acoperire pirolitică reprezintă cea mai eficientă soluție pentru elementele care formează cu ușurință carbid, în urma reacției cu grafitul, față de cazul în care tubul de grafit nu are o acoperire de suprafață. Nichelul (Ni), calciul (Ca), titanul (Ti), siliciul (Si), vanadiul (V) și molibdenul (Mo) sunt exemple tipice în acest sens. În tubul de înaltă densitate proba pătrunde cu ușurință în grafit, rezultând o suprafață de contact mai mare între elementul măsurat și carbon. În tubul cu acoperire pirolitică, suprafața de contact mai mică poate împiedica formarea carbidului, ceea ce asigură o sensibilitate de măsurare mai ridicată. La compararea profilurilor picurilor, tubului cu acoperire pirolitică îi corespunde un pic mai ascuțit, în timp ce tubului de înaltă densitate îi corespunde un pic mai larg. În Figura 2 sunt prezentate picurile cuprului la folosirea celor două tipuri de tuburi.

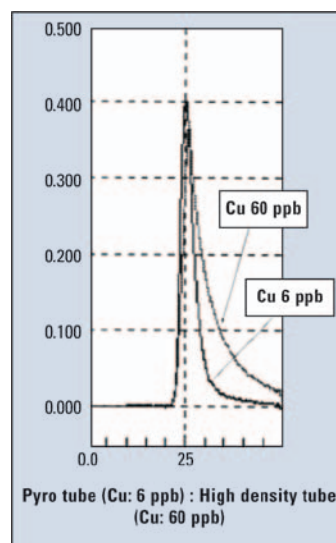


Figura 2: Compararea profilului picurilor generate de tubul cu acoperire pirolitică [6 ppb] și de tubul de înaltă densitate [60 ppb].

temperaturi ridicate

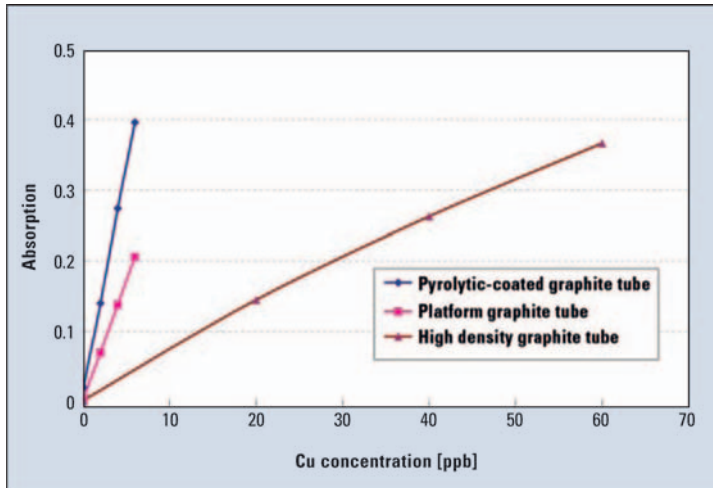


Figura 3: Compararea sensibilității diverselor tipuri de tuburi de grafit

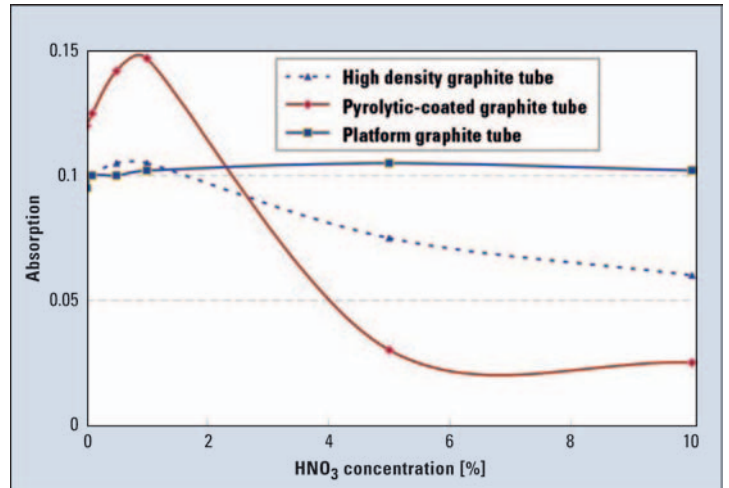


Figura 4: Comparație între tuburile de grafit în ceea ce privește efectul concentrației acidului azotic asupra sensibilității analizei Pb (Pb: 5 ppb, injecție 10 μl)

Concentrația acidului influențează sensibilitatea și reproductibilitatea

Variația concentrației acidului are un efect semnificativ asupra sensibilității și reproductibilității rezultatului analizei. În figura 4 se poate observa efectul concentrației acidului azotic asupra sensibilității de măsurare a plumbului. Atunci când se compară diferite tuburi de grafit, sensibilitatea variază în mod substanțial odată cu modificarea concentrației acidului. În cazul tubului cu acoperire pirolitică, rezultatul analizei este afectat cu ușurință de concentrația

acidului din probă. În comparație cu tuburile cu platformă sau de înaltă densitate, sensibilitatea tubului pirolitic variază mai mult în funcție de modificarea concentrației acidului.

În cazul tubului cu platformă (Figura 5), soluția este injectată pe platformă și nu intră în contact direct cu peretele tubului de grafit. După aceea este încălzită folosind programul de încălzire specific elementului.

În timpul atomizării electrotermice este încălzit mai întâi peretele tubului de grafit. Așadar, în

tuburile de grafit standard cum ar fi tubul de înaltă densitate sau tubul cu acoperire pirolitică, proba este încălzită și atomizată pe măsură ce peretele este încălzit. Spre deosebire de acestea, în tubul cu platformă proba este atomizată după ce temperatura întregului tub atinge temperatura de atomizare, astfel încât proba este atomizată

în condiții de distribuție optimă a temperaturii. La măsurarea cu tuburi cu platformă picul de atomizare devine mai larg, deși platforma este din grafit pirolitic (Figura 6).

Tubul cu platformă reprezintă o soluție eficientă pentru probele cu matrice complexe

La tubul cu platformă temperatura de calcinare și atomizare trebuie setată la o valoare mai mare cu 100°C - 200°C față de tuburile cu acoperire pirolitică obișnuite. Diferența dintre caracteristicile de încălzire ale unui tub cu platformă și ale unui tub standard reduce influența efectelor matricelor probelor complexe, astfel că semnalul de fundal se diferențiază în mod clar de semnalul elementului, în special în combinație cu modificatori de matrice cum ar fi paladiul, iridiul, rodiul etc. Utilizarea tubului cu platformă și a modificatorilor de matrice este, prin urmare, soluția cea mai eficientă pentru determinarea elementelor din probele cu matrice complexe, cum ar fi probele biologice, apa reziduală și apa de mare.



Figura 5: Tub cu platformă omega®

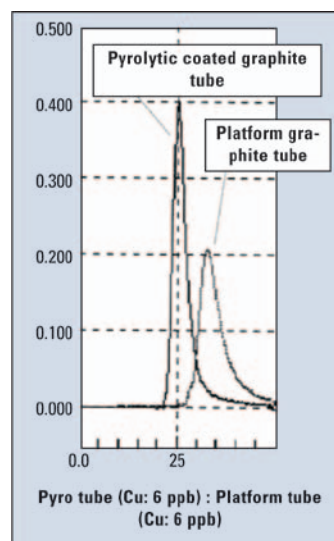


Figura 6: Compararea profilului picurilor generate de tubul de grafit cu acoperire pirolitică (6 ppb) și de tubul cu platformă (60 ppb)

Material înlocuitor pentru din chirurgia laparoscopică



Figura 1: Instrumente chirurgicale utilizate în chirurgia laparoscopică (chirurgie minim invazivă)

Sylvia Donner, Marc Kraft
TU Berlin, Germania
ZMMS, GRK prometei/FG
Medizintechnik

În medicină și în tehnica medicală, se folosesc țesuturi animale – în majoritatea cazurilor țesut porcine – pentru testarea produselor și instrumentelor care urmează să fie folosite la oameni. La fel ca toate materialele naturale, țesutul animal prezintă diferențe substanțiale de la o probă la alta, iar parametrii fizici (mecanici) variază foarte mult. Așadar reproductibilitatea condițiilor experimentale poate fi garantată doar într-o anumită măsură. Condițiile de depozitare, vechimea probei și particularitățile animalului reprezintă câțiva dintre cei mai importanți factori care influențează proprietățile țesuturilor animale.

În lumina celor de mai sus, pentru simularea unei intervenții chirurgicale laparoscopice – în cazul de față colecistectomia laparoscopică – era necesară identificarea unui țesut substituent pentru ficat. În cadrul acestei intervenții chirurgicale, se îndepărtează vezica biliară

poziționată sub ficat prin trei – patru incizii mici realizate în peretele abdominal. Spre deosebire de intervențiile clasice, peretele abdominal rămâne închis.

Un avantaj pentru pacienți, dar o provocare pentru chirurghi

Această intervenție este extrem de avantajoasă pentru pacienți – comparativ cu intervențiile chirurgicale deschise, durerea fiind redusă în mod semnificativ, iar estetica fiind îmbunătățită datorită cicatricei mai mici.

În schimb, libertatea de mișcare și vizibilitatea chirurgului sunt limitate foarte mult. Operația poate fi realizată doar cu instrumente speciale (Fig.1). Efectuarea operației în aceste condiții prezintă dificultăți de ordin fizic pentru chirurg, unele dintre acestea fiind legate chiar de instrumentele utilizate [2]. Din această cauză, la ora actuală instrucțiunile de proiectare a instrumentelor laparoscopice (de prindere) țin cont nu doar de siguranța pacientului, ci și de problemele de ergonomie specifice activității chirurgului. Totuși, din considerente etice, realizarea de

măsurări în timpul intervențiilor chirurgicale reale nu este posibilă sau este posibilă numai în mod extrem de limitat.

Ficatul este un obstacol

În timpul intervenției de extirpare a vezicii biliare, ficatul este un element important, mai ales ca urmare a proximității anatomice a celor două organe. În timpul operației sau simulării, ficatul trebuie deplasat într-o parte un interval relativ mare de timp pentru a avea acces la vezica biliară. Din această cauză, pentru simulare este necesară identificarea unui material înlocuitor uniform, care să prezinte aceleași proprietăți de prindere ca și un ficat natural. În

acest sens, au fost efectuate teste de tracțiune pe probe de ficat porcine cu scopul de a determina parametrii mecanici ai unui ficat de porc normal.

Până acum, parametrii fizici ai țesuturilor animale nu au făcut obiectul unor cercetări de amploare. Procedurile descrise de Yamada [5] într-o lucrare clasică nu mai sunt de actualitate. De exemplu, Yamada descrie efectuarea unor teste de tracțiune folosind greutate suspendate de un număr relativ mic de probe. Determinarea proprietăților de tracțiune s-a bazat pe teste de tracțiune efectuate în 1953 pe mai multe probe de ficat de iepure. Ca urmare a metodologiei folosite, rezultatele au fost exprimate în g/mm². În studiile

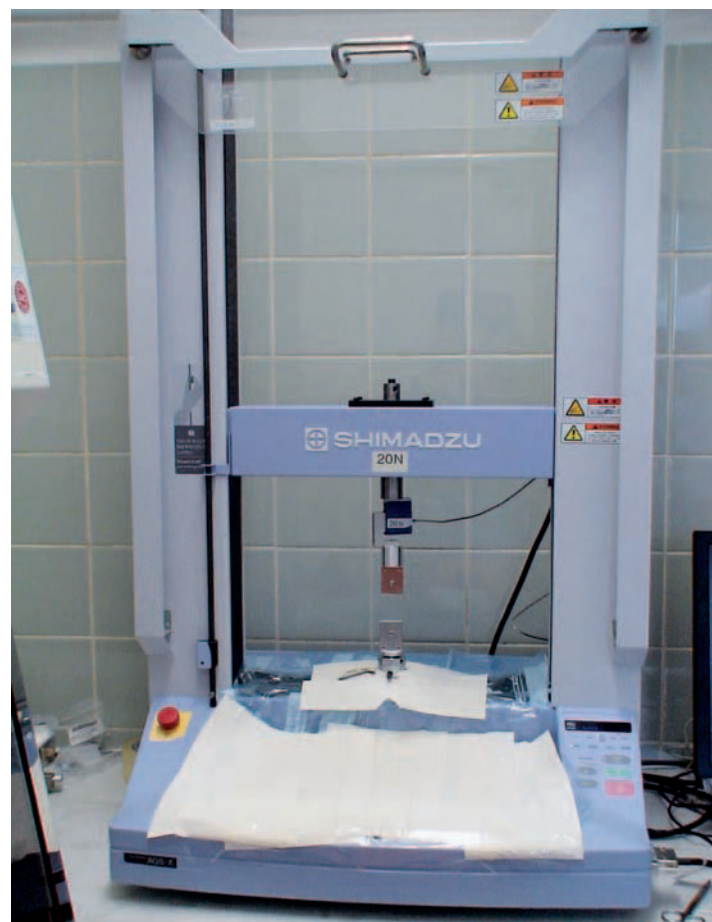


Figura 2: Aparatul universal de testare Shimadzu AGS-X conceput special pentru experimente și utilizat la testele de tracțiune

ficat în aplicațiile de simulare



Figura 3: Probă de ficat de porc fixată în cleme

mai recente, aceste teste clasice de tracțiune au fost abandonate în favoarea altor metode. Mazza, de exemplu, a efectuat în anul 2008 teste de compresiune pe ficatul unor subiecți vii pentru a determina parametrii fizici [3].

Identificarea unui material înlocuitor pentru ficat

Pentru a determina parametrii materialului este necesară efectuarea de experimente. Ca urmare a lipsei unor specificații pentru efectuarea testelor, a fost necesară crearea unor proceduri proprii. Acestea au fost realizate pe baza standardelor existente, cum ar fi DIN EN ISO 527 privind determinarea proprietăților de tracțiune ale materialelor plastice [1]. Testele de tracțiune au fost efectuate la temperatura ambientală (aproximativ 20°C), folosind un aparat universal de testare Shimadzu AGS-X de 20 N (Figura 2).

Fixarea în cleme a unui număr total de 52 de probe standardizate de ficat porcine cu porțiuni de țesut exterior s-a dovedit dificilă. Din cauza consistenței specifice țesutului animal clemele de

fixare existente nu au putut fi folosite. Ulterior au fost folosite dispozitive de prindere cu resort care au distrus probele din cauză că tensiunea locală exercitată a fost prea mare. Din acest motiv au fost proiectate cleme de fixare proprii (Figura 3). Probele au fost întinse cu aparatul universal de testare AGS-X la o rată de 1 newton pe minut până la rupere. Pentru analiza datelor brute au fost folosiți algoritmi MATLAB® proprii (The MathWorks).

După cum era de așteptat, curbele de tracțiune-deformare obținute au evidențiat o dispersie foarte mare a rezultatelor. Prin urmare, pentru realizarea unei evaluări, a fost necesară mai întâi definirea rezultatelor irelevante în care tensiunea maximă se situa în afara intervalului dintre sfertul inferior și sfertul superior al probelor.

Pe baza seturilor de date rămase s-au stabilit valorile medii și a fost aproximată cea mai bună curbă, respectiv, o curbă polinomială de ordinul 9. Curba avea un domeniu linear și prin urmare s-a putut determina coeficientul de elasticitate ca fiind de $6,28 \cdot 10^{-2} \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ (62,8 kPa) la

o întindere de 54% (Figura 4). Cu ajutorul acestor valori s-a putut identifica un material înlocuitor – spumă poliuretanică – cu proprietăți similare de tracțiune mecanică.

În prezent materialul înlocuitor identificat astfel este folosit în simulări chirurgicale (Figura 5), precum și la cercetările continue efectuate în domeniul instrumentelor laparoscopice. Materialul înlocuitor este folosit și în cadrul studiilor complementare de determinare a unei sarcini specifice în industria instrumentelor medicale. În acest fel devine posibilă efectuarea de cercetări pentru realizarea unor cleme care să permită fixarea țesuturilor pentru perioade mai îndelungate de timp, fără ca acestea să fie supuse unei deformări excesive. Scopul urmărit este de a crea un instrument laparoscopic care să răspundă cerințelor de ergonomie specifice activității chirurgicale și să fie în același timp ușor de manevrat. În plus, o durată mai mare de fixare nu trebuie să afecteze țesuturile pacientului.

Spre deosebire de utilizarea materialului animal, toate studiile

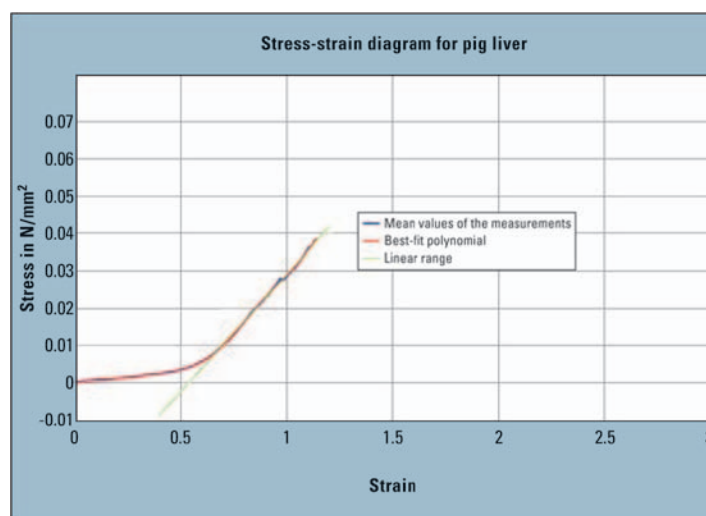


Figura 4: Diagrama tracțiune-deformare pentru ficatul porcine: reprezentarea valorilor medii măsurate, fără valorile situate în afara intervalului (albastru), cea mai bună curbă polinomială (roșu), precum și domeniul linear (verde)



Figura 5: Simularea extirpării laparoscopice a vezicii biliare folosind materiale artificiale

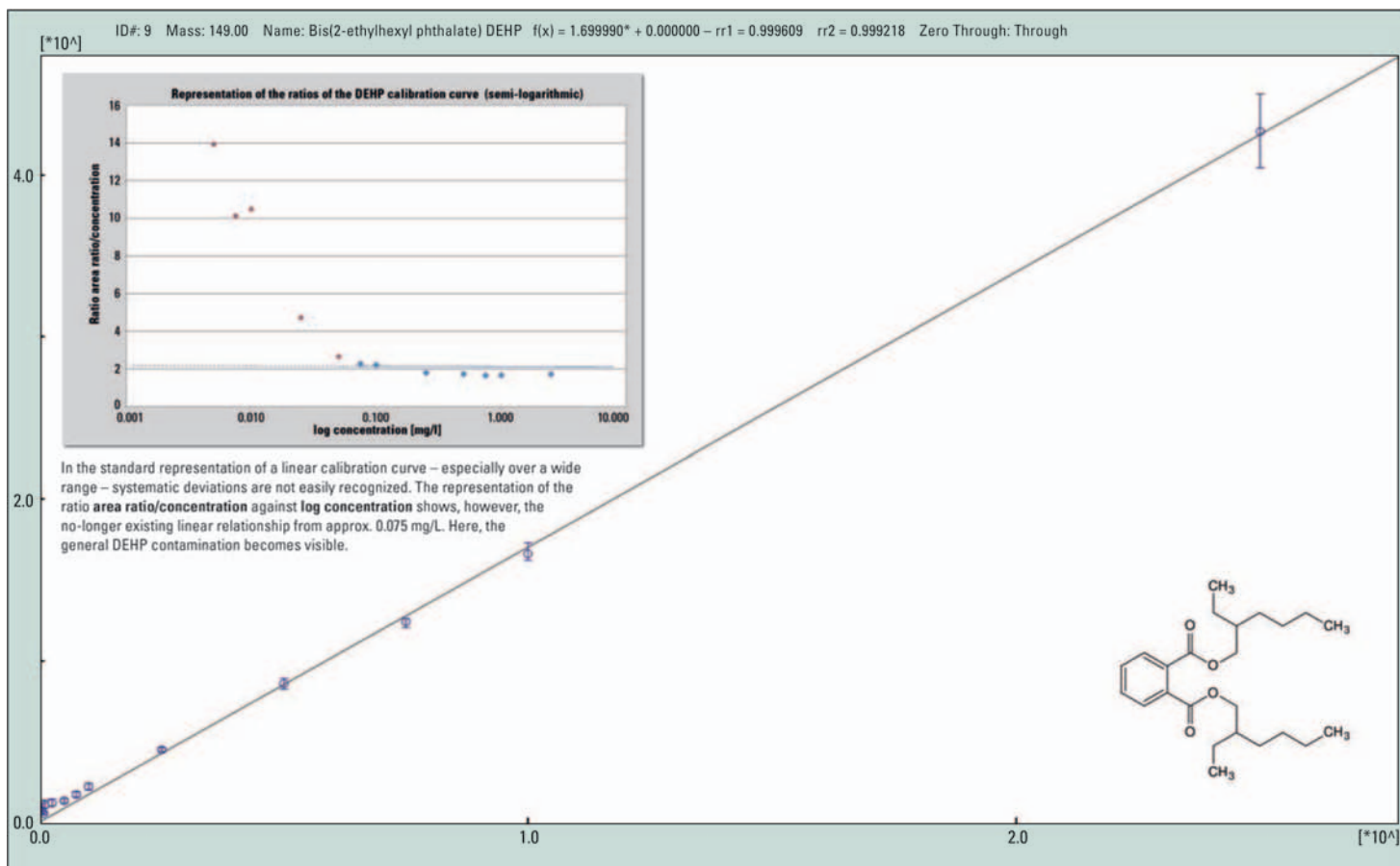
referitoare la folosirea de materiale sintetice sunt reproductibile. În plus, rezultatele pot fi comparate între ele. Materialele înlocuitoare realiste reprezintă așadar o bază importantă pentru cercetare.

Bibliografie

- [1] DIN EN ISO 527-1: 2010 Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften/Plastics – Determination of tensile properties
- [2] Donner, S.; Kraft, M. (2010): Potentiale zur verbesserten Gestaltung von minimalinvasiven Chirurgieinstrumenten – Auswertung einer Befragung unter laparoskopisch operierenden Chirurgen. In: Grundlagen – Methoden – Technologien/5. VDI Fachtagung Usecare 2010. Baden-Baden, 13. und 14. Oktober 2010. Dusseldorf: VDI-Verlag, S. 179-188
- [3] Mazza, E.; Grau, P.; Hollenstein, M.; Bajka, M. (2008): Constitutive Modeling of Human Liver Based on in Vivo. MICCAI 2008, Part II, LNCS 5242, 2008: 726-733
- [4] Ohara, T (1953): On the comparison of strengths of the various organ-tissues. J. Kyoto Pref. Med. Univ., 53: 577-597
- [5] Yamada, H (1970). Strength of Biological Materials. The Williams & Wilkins Company, Baltimore, 1970

Materialele plastice din băuturile alcoolice

Disruptorii endocrini din alimente



Materialele plastice cum ar polietilena, polipropilena și policlorura de vinil sunt polimeri cu lanț molecular lung. Pe lângă compoziția chimică a polimerului, proprietățile acestuia depind de adaosul de aditivi. Cei mai utilizați aditivi sunt plastifianții cum ar fi ftalații, bisfenolul A și nonilfenolul.

Această grupă de plastifianți conține substanțe cu proprietăți asemănătoare hormonilor. Acești disruptori endocrini sunt considerați a fi foarte periculoși din cauza abilității lor de a migra și a potențialului toxic. Așadar, este important ca nivelul de contaminare la grupurile de risc cum ar fi sugarii, copiii, adolescenții și femeile însărcinate

să fie menținut cât mai scăzut (principiul ALARA*). În tabelul 2 sunt prezentate dozele tolerabile pentru ftalatul cel mai răspândit, DEHP (dietilhexil ftalat).

Plastifianții sunt omniprezenți

Esterii acidului ftalic (ftalații), folosiți mai ales ca plastifianți, se întâlnesc în vopsele, lacuri, adezivi, mase plastice, garnituri, cosmetice, jucării, produse medicale și ambalaje – pentru a da doar câteva exemple. Ca urmare a utilizării pe scară largă a ftalaților în toate tipurile de materiale plastice, mulți din acești compuși sunt practic omniprezenți. Au fost descoperiți în mod repetat în praful din locuințe [1, 2].

Pentru a detecta o contaminare accentuată cu ftalați, concentrația de ftalați este determinată prin folosirea de aparate de analiză. În multe domenii de aplicare au fost întocmite proceduri de testare adecvate, devenite obligatorii în baza legii (ex. EPA 506 (5), DIN EN ISO 18856:2005: calitatea apei).

De exemplu, PVC-ul (folii, pardoseli) conține adeseori plastifianți în procent de 20% până la 30%. Aceștia pot fi considerați drept componente principale. Analizele FTIR-ATR și GC/MS sunt ușor de efectuat. Omniprezența plastifianților (precum DEHP) afectează rezultatul în mod relevant doar pentru analiza urmelor, pe domeniul concentrațiilor

foarte mici, unde contaminarea este foarte mică, cu o valoare procentuală din două cifre, deci neglijabilă, în majoritatea cazurilor.

Ftalații pot fi detectați chiar și în sticlele de plastic pentru băuturi

Alte materiale plastice, cum ar fi PET-urile (tereftalat de polietilenă) nu ar trebui să conțină niciun fel de ftalați. Totuși, ca urmare a procesului de reciclare impropriu, a tratării termice sau imprimării, contaminarea cu ftalați nu poate fi exclusă. Aceștia sunt prezenți în cantități foarte mici, de ordinul urmelor, putând fi eliberați în băuturi cum ar fi apa minerală sau sucurile. În urma consumului, aceste substanțe pot pătrunde

| Nr. crt. | Analiza | Rezultatul | Unitatea de măsură | Metoda |
|----------|------------------------------|--------------|--------------------|--------|
| 1 | Dimetil ftalat (DMP) | 0,65 | µg/L | GC-MS |
| 2 | Dietil ftalat (DEP) | 1,07 | µg/L | GC-MS |
| 4 | Nonilfenol (NP) | 0,97 | µg/L | GC-MS |
| 5 | Di-n-butil ftalat (DBP) | 1,55 | µg/L | GC-MS |
| 6 | Bisfenol A | nedeterminat | µg/L | GC-MS |
| 7 | Bis(2-etilhexil) adipat DEHA | 1,28 | µg/L | GC-MS |
| 8 | Benzil butil ftalat BBP | 0,25 | µg/L | GC-MS |
| 9 | Bis(2-etilhexil) ftalat DEPH | 1,87 | µg/L | GC-MS |
| 10 | Di-n-octil ftalat DNOP | 0,46 | µg/L | GC-MS |

Tabel 1: Conținutul de ftalați, bisfenol A și nonilfenol dintr-o băutură răcoritoare cu aromă de cola în sticlă de polietilenă (LD-PE) (extras din raportul de analiză)

în organism. În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele unui studiu efectuat pe o băutură răcoritoare cu aromă de cola existentă pe piață. Au fost detectate urme de mai mulți ftalați. După prepararea probei, determinarea analitică a fost efectuată folosindu-se metoda GC/MS. Cantitatea mică de probă analizată necesită o mare acuratețe a aparatului. Prin utilizarea aparatului Shimadzu GC-2010 Plus cuplat cu QP-2010 Ultra MSD această cerință poate fi foarte ușor îndeplinită.

În Figura 1 curba de calibrare evidențiază omniprezența ftalatului DEHP. Domeniul linear al metodei de detecție este limitat de contaminarea cu urme de compuși în domeniul inferior de concentrație, în ciuda utilizării de substanțe chimice de laborator de înaltă puritate. Trebuie luate măsuri de precauție speciale în timpul preparării probei, precum și la selectarea materialelor și substanțelor chimice de laborator pentru a preveni cât de mult posibil măsurările eronate.

În reprezentarea obișnuită a unei curbe de calibrare liniare – în special pe un domeniu larg – deviațiile sistematice sunt greu de identificat. Dimpotrivă, așa cum se poate observa în Figura 1, reprezentarea raportului mărimea ariei/concentrație în funcție de logaritmul concentrației indică faptul că relația lineară nu mai există începând cu aprox. 0,075 mg/l. Din acest punct, contaminarea generală cu DEHP devine vizibilă. Deviațiile unilaterale față de orizontală, detectabile în domeniul inferior de concentrație sunt cauzate de „conținutul blancului”.

Condițiile cromatografice:

Shimadzu GC QP-2010 Plus cu MSD QP-2010 Ultra, coloană Macherey & Nagel Optima delta-3 - 0,10 µm 10 m x 0,1 mm ID, raport de splitare 1:25, purjare 3 ml/min, viteză lineară 30 cm/s, program de temperatură 130°C – 0,2 min, 40°C/min până la 270°C, 60°C/min până la 320°C - 3,0 min

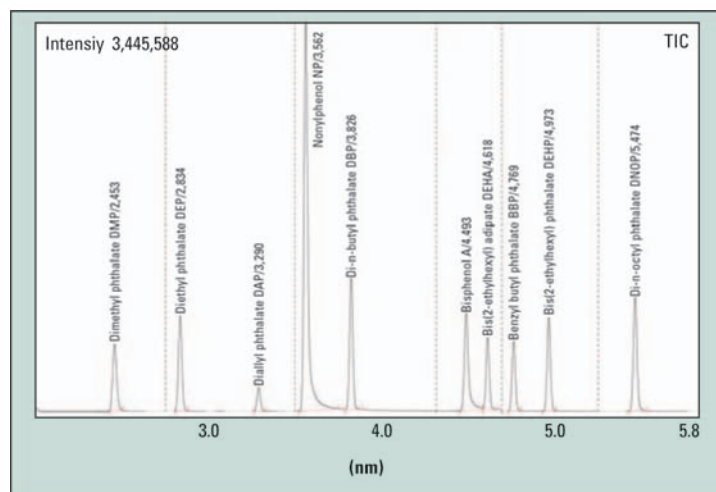


Figura 2: Exemplu de cromatogramă SIM a unui amestec de ftalați, aprox. 2,5 ng/µl; Condiții: raportul de splitare 1:25, septum Supelco Thermogreen LB2, coloană Macherey & Nagel Optima delta 3; densitate peliculă 10 m x 0,1 mm ID x 0,1 µm

| Instituția | TDI | Valoarea (µg/kg KG/d) | Anul |
|-------------|------|---|------|
| NL-RIVM | TDIa | 4 | 2002 |
| US-EPA | RfDc | 20 | 1991 |
| WHO | TDIa | 25 | 2003 |
| EU-CSTEE | TDIa | 37 | 1998 |
| ECB/EU | TDIa | 20 (Copii 0-3 luni și femei de vârstă fertilă) | 2004 |
| | | 25 (Copii > 3 - 12 luni) | |
| | | 48 (Restul populației) | |
| D-UBA | TRDd | 50 | 2003 |
| BfR și EFSA | TDIa | 50 | 2005 |
| | | a: Doza zilnică tolerabilă b: Nivelul maxim admis de risc c: Doza de referință (la expunerea cronică) d: Doza tolerabilă resorbită e: Nivelul minim de risc (pe durata expunerii cronice) | |

Tabelul 2: Nivelurile de consum tolerabile ale DEHP(6)

Metodele de prevenire a contaminării cu ftalați

În principiu, pentru determinarea urmelor de ftalați este nevoie de instrumente și materiale fără ftalați – de obicei sticlă și aluminiu [3]. Aceste materiale pot fi curățate cu ușurință folosind decontaminarea termică [4].

Standardul DIN EN ISO 18856:2005 descrie metodele adecvate. Solvenții trebuie să fie testați înainte de utilizare pentru a se verifica faptul că nu conțin ftalați. Septum-urile și liner-ele trebuie să îndeplinească, de asemenea, aceste cerințe. Măsurile suplimentare cum ar fi silanizarea (hexametildisilazan) ajută, de asemenea, la reducerea incertitudinii măsurărilor. Prin folosirea metodei GC rapide, pot fi efectuate mai multe determinări, în condiții de reducere a timpilor de analiză (a se vedea Fig. 3).

Disruptorii endocriini

Disruptorii endocriini ocupă receptori specifici, înlocuiesc hormonii și afectează echilibrul hormonal al corpului uman. Acest lucru poate afecta procesele de creștere, dezvoltare și reproducere. Câteva exemple de afecțiuni sunt tulburările de dezvoltare, defectele congenitale, pubertatea prematură la fete, tulburările de reproducere, precum și scăderea concentrației de spermatozoizi.

Microsferele de sticlă de pe carosabil

Măsurarea particulelor pentru microsferele de sticlă folosite pentru marcajele rutiere

A avea vizibilitate și a fi vizibil” înseamnă mai multă siguranță pentru toți participanții la traficul rutier. Pe timp de noapte, materialele reflectorizante sporesc vizibilitatea obiectelor neiluminate și a participanților la trafic. În general, se produc trei tipuri de reflexii: reflexia difuză, reflexia în oglindă și retroreflexia.

În reflexia difuză, retrodispersia fascicului luminos se produce perpendicular pe material, independent de direcția de incidență a radiației luminoase. Exemple pentru reflexia difuză sunt laptele, vopseaua sau hârtia. La reflexia în oglindă, lumina reflectată își păstrează paralelismul. Unghiul de incidență este egal cu unghiul de reflexie.

În cazul retroreflexiei, o mare parte a luminii emise de sursă este reflectată înapoi către punctul de origine. De exemplu, lumina unui far de mașină se reflectă în direcția ochilor șoferului. Principiul retroreflexiei se aplică cu succes la indicatoarele și marcajele rutiere.

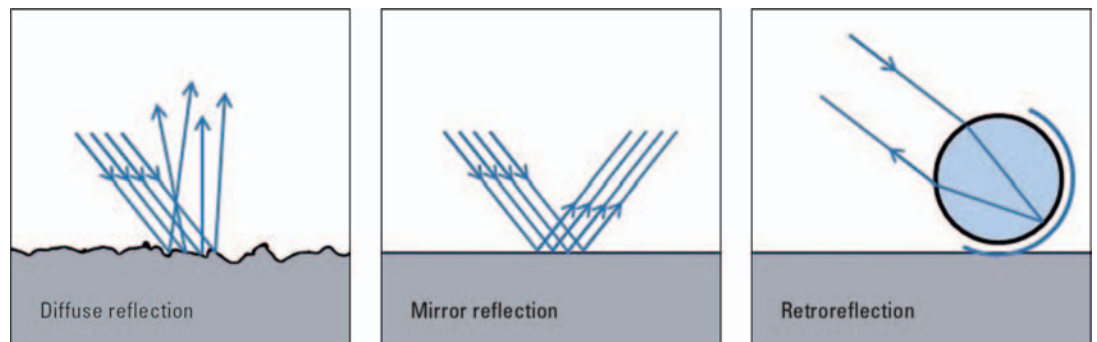


Figura 1: Reflexia difuză, reflexia în oglindă și retroreflexia

Microsferele de sticlă din materiale retroreflectorizante

O posibilitate de fabricare a materialelor retroreflectorizante este de a încorpora microsfere de sticlă în componența materialului. În plus, spatele microsferelor poate fi acoperit cu un strat reflectorizant. În momentul în care fasciculus luminos atinge microsfera, fasciculus incident se reflectă înapoi pe aceeași direcție, datorită dublei refracții a microsferelor.

Adeseori gradul de vizibilitate a marcajelor rutiere variază în

condițiile în care carosabilul este umed și este întuneric. Acest lucru se întâmplă deoarece se folosesc două tipuri diferite de marcaje.

Metodele de marcare rutieră mai vechi foloseau microsferele de

sticlă și materiale antiderapante care erau dispersate pe vopseaua aplicată în strat subțire, încă umedă, pentru a obține vizibilitatea dorită și pe timp de noapte.

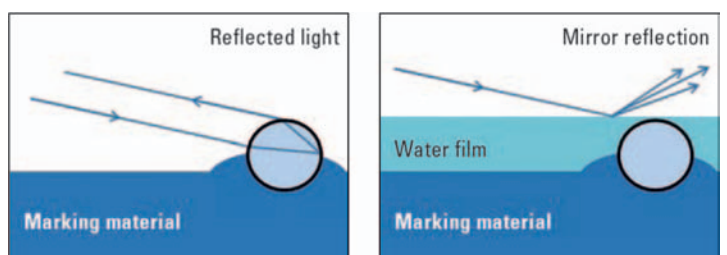


Figura 2: Randamentul diferitelor tipuri de marcaje pe carosabil uscat sau umed

sporesc siguranța rutieră

Cu toate acestea, există unele probleme legate de aceste tipuri de marcaje rutiere în condițiile în care carosabilul este umed, atunci când o peliculă fină de apă acoperă suprafața șoselei și marcajele. Pelicula de apă reduce retroreflexia, ceea ce conduce la scăderea considerabilă a vizibilității marcajelor pe timp de noapte, în condiții de umezeală.

O nouă metodă de marcarea, cu adevărat extraordinară

Pentru evitarea situației de mai sus a fost concepută o nouă metodă de marcarea care asigură o vizibilitate bună și pe timp de noapte și în condiții de umezeală. Ca urmare, această metodă a înlocuit în

mare măsură toate metodele convenționale.

Practic toate marcajele de tip vechi au fost înlocuite pe autostrăzile din Germania. Marcajele noi au fost aplicate pe aproximativ 70% din șoselele Germaniei. Acestea depășesc pelicula de apă de pe șosea cu câțiva milimetri, asigurând astfel producerea retroreflexiei în microsferele de sticlă.

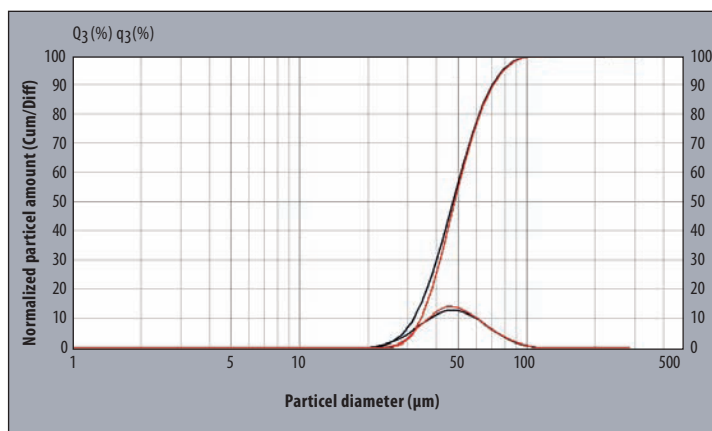
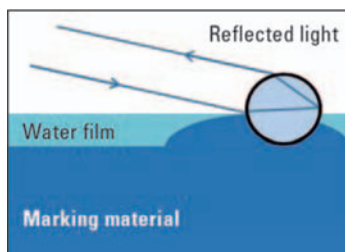
Măsurarea de particule pentru microsferele de sticlă

Microsferele au în general un diametru de aprox. 50 μm. Pentru a verifica distribuția de mărime a microsferelor, s-a realizat o măsurare a particulelor cu un aparat Shimadzu SALD-7101.

Microsferele de sticlă au fost în suspensie în apă, folosind câteva picături de substanță tensioactivă. Pentru a împiedica scufundarea microsferelor pe fundul celei de măsurare (BC-71), acestea au fost menținute în mișcare prin amestecarea cu un sistem de agitare.

Așa cum se poate observa din spectru și după cum era de așteptat, s-a măsurat o distribuție de mărime a microsferelor de aproximativ 50 μm. Prin folosirea sistemului SALD-7101 incluzând celula de măsurare BC-71 a fost posibilă măsurarea cu exactitate

a distribuției de mărime a microsferelor de sticlă.



| # | Culoare | D median [μm] | D modal [μm] | D mediu [μm] | Deviație standard | Indice de refracție |
|---|---------|---------------|--------------|--------------|-------------------|---------------------|
| 1 | negru | 47,146 | 44,668 | 47,245 | 0,134 | 1,80 - 0,00i |
| 2 | roșu | 47,957 | 44,668 | 48,718 | 0,123 | 2,00 - 0,00i |

Figura 3: Distribuția de mărime a microsferelor de sticlă



Aproape omniprezent

Determinarea bisfenolului A din ambalajele din plastic

Troisi Jacopo, Di Fiore Raffaele
Laboratorio Chimico
Merceologico, Az. Spec. CCIAA
Napoli, Italia
Palumbo Giancarlo
Università Federico II,
Dottorando di Ricerca in
„Scienza dell’Alimentazione
e della Nutrizione”, XXV ciclo,
coordinatore: Prof. Franco
Contaldo, Îndrumător: Prof.
Maria Valletrisco

Bisfenolul A (BPA) este utilizat în principal în producția de mase plastice; producții săi secundari sunt disponibili pe piață de peste 50 de ani. BPA este, de asemenea, folosit în sinteza poliesterilor, polisulfonaților, ca antioxidant pentru anumiți plastifianți și ca inhibitor al polymerizării PVC-ului.

BPA este însă, în primul rând, monomerul cheie în producția

rășinilor epoxidice și a majorității policarbonaților. Deoarece policarbonații sunt transparent și teoretic incasabili, aceștia sunt folosiți pentru numeroase produse pentru copii, ca și pentru producția de sticle, articole sportive, articole medicale,

echipamente dentare și optice, lentile pentru ochelari, articole de menaj și căști de protecție, practic în orice domeniu în care sunt necesare materiale durabile sau rezistente. În plus, rășinile epoxidice care conțin BPA sunt utilizate la interiorul conservelor

de oțel pentru alimente și băuturi. BPA este și un precursor al materialelor ignifuge și a fost utilizat în trecut ca fungicid.

Suspiciunile privind riscurile utilizării BPA asupra sănătății au apărut încă din 1930. În 2008 temerile legate de utilizarea materialelor plastice conținând BPA s-au amplificat considerabil, ca urmare a studiilor privind siguranța BPA efectuate la solicitarea mai multor guverne. Unii distribuitori au retras de pe piață produsele conținând BPA. BPA pare să fie cauza a numeroase deficiențe legate de dezvoltarea sexuală a feteșilor de ambele sexe, ca și de scăderea fertilității în rândul populației adulte.

B PA și activitatea hormonală

Producția globală de BPA a fost estimată în 2010 la două milioane

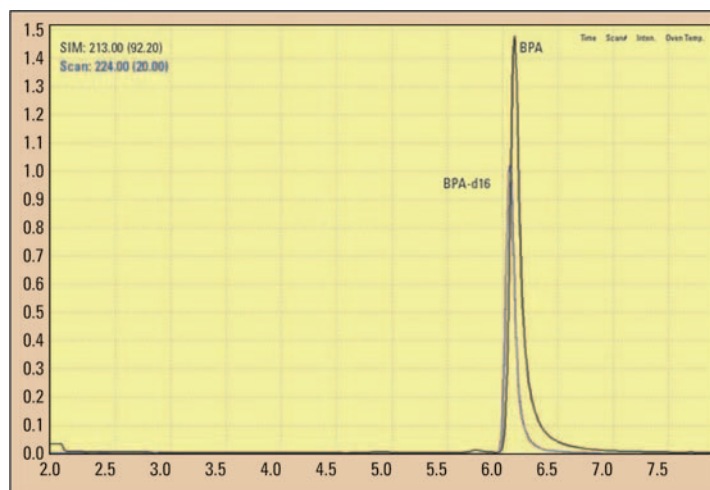


Figura 1: Gaz-cromatograma (TIC) a unui standard conținând BPA și BPA-d16

de tone. BPA modifică activitatea sistemului endocrin prin activarea receptorilor hormonal. În cazul expunerii la doze mari, sănătatea poate fi afectată. Studiile experimentale au pus în lumină faptul că BPA imită atât de mult activitatea estrogenului (esențial pentru dezvoltarea creierului) încât chiar și dozele extrem de mici pot inhiba complet activitatea estrogenului și efectele sale asupra dezvoltării neuronale. Deși ambalajele polimerice pe bază de BPA sunt considerate stabile în condiții normale, acestea pot totuși elibera cantități mici de BPA, care rămân totuși semnificative din punct de vedere toxicologic. Ca urmare, există riscul ca băuturile sau alimentele să fie contaminate cu această substanță.

BPA a fost, de asemenea, asociat cu apariția de numeroase alte manifestări clinice ale organelor reproductive, ale prostatei și ale sânilor. Conform studiilor efectuate, există dovezi clare ale

efectelor endocrine, doza maximă zilnică admisă fiind de 0,05 mg/kg corp [1].

Riscurile pe termen lung nu pot fi ignorate

În septembrie 2008, Institutul național de științe ale sănătății mediului din Statele Unite a emis un set de instrucțiuni pentru evaluarea riscurilor asupra sănătății umane, având la bază interacțiunea complexă dintre alimente, bunurile de consum și condițiile de trai [2]. Documentul compara efectele BPA relevate de studiile experimentale și datele asociate privind „reacțiile în funcție de doza de expunere” cu informațiile existente privind nivelurile de risc asociate expunerii umane la acest compus, aceste informații provenind inclusiv din studiile epidemiologice limitate și din monitorizările biologice efectuate până la acea dată.

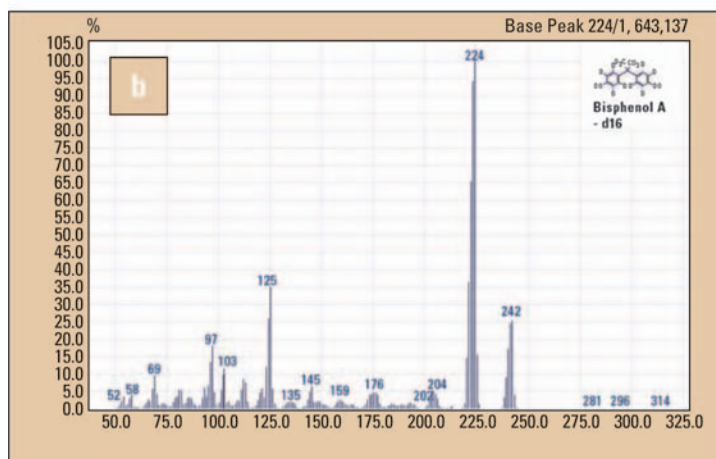
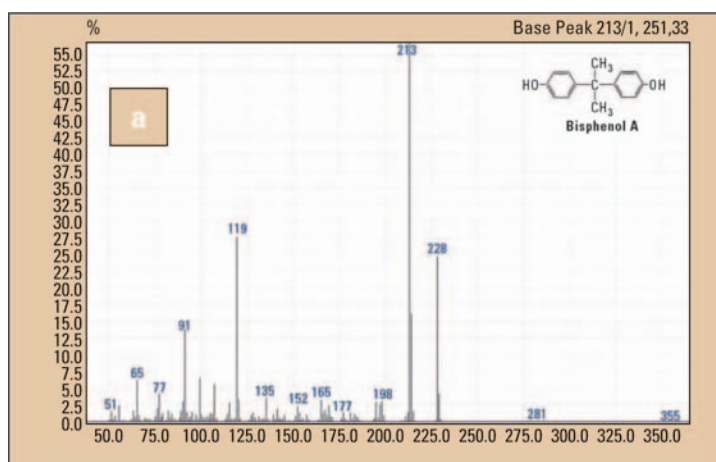


Figura 2: Spectrul de masă al BPA (a) și BPA-d16 (b)

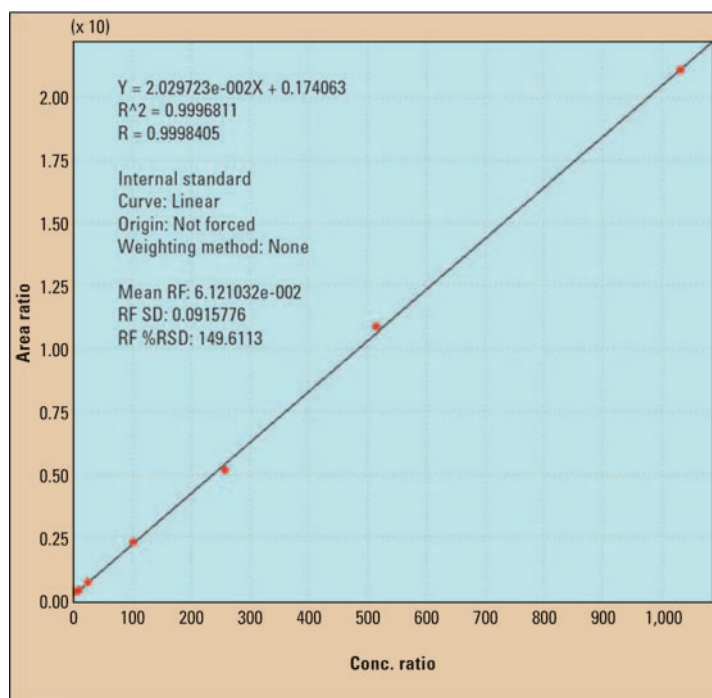


Figura 3: Curba de calibrare GCMS pentru BPA

Conform rezultatelor acestei evaluări, au fost eliminate riscurile legate de sănătatea reproducției și de sarcină la persoanele adulte. Cu toate acestea, temerile legate de riscurile pe termen lung în ceea ce privește dezvoltarea endocrină, neurologică și reproductivă ca urmare a expunerii in utero și/sau în copilărie continuă să existe.

Începând cu 28 ianuarie 2011, Europa a interzis biberonele conținând BPA, prin Directiva 2011/8/UE. Începând cu 1 martie 2011 a fost interzisă producția de biberone conținând BPA, iar de la 1 iunie 2011 interdicția a devenit valabilă și pentru comerțul și importul de biberone.

Grupul de cercetare a policarbonatului/BPA-ului

Consiliul american pentru chimie, Plastics Europe și Asociația industriei chimice din Japonia s-au reunit la nivelul unui grup de cercetare a policarbonatului/BPA-ului (www.bisphenol-A.org). Acest grup a definit, de asemenea, criteriile de determinare a BPA pentru diverse aplicații (mediu, materiale biologice și materiale plastice) [3]. În conformitate cu aceste criterii, cromatografia de gaze combinată cu spectrometria

de masă (GC-MS) reprezintă cea mai bună alegere pentru determinarea BPA, confirmarea prezenței BPA bazându-se pe raportul semnalelor la 228 m/z și 213 m/z. Cu toate acestea, o mare parte a lucrărilor științifice publicate până acum fac referire la utilizarea metodelor HPLC-MS-MS pentru determinarea BPA. Acest lucru se poate datora necesității de a detecta cantități extrem de mici, situație în care sistemele GC-MS ar fi dificil de utilizat.

Materialele și metodele

În cele ce urmează sunt prezentate două metode de determinare a BPA: o metodă GC-MS care utilizează un sistem GC-MS-QP2010 și o metodă LC-MS care utilizează sistemul Quad LCMS-2010. În ambele cazuri limita de detecție este de aproximativ 0,1 μg/l. ▶

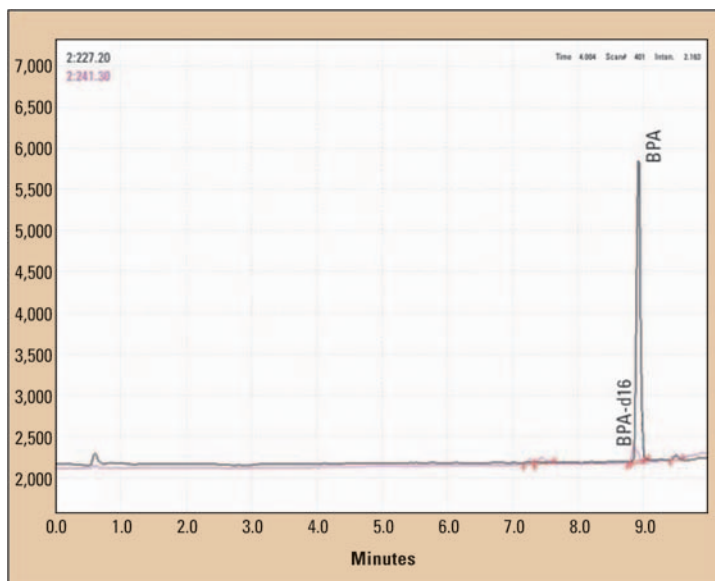


Figura 4: Cromatograma LCMS a unui standard conținând BPA și BPA-d16

Determinarea BPA utilizând metoda GC-MS

Metoda GC-MS folosește o coloană Supelco® SLB®-5ms cu o lungime de 15 m și cu un diametru intern de 0,1 mm, cu o grosime a peliculei de 0,1 μm. Programul pentru cuptorul GC cuprinde o etapă inițială de 1,5 minute la 160°C și două rate de încălzire: prima de 20°C/min până la 260°C, urmată de a doua de 40°C/min până la 320°C. Temperatura de injecție este de 260°C, iar viteza liniară a gazului purtător (heliu) este de 50 cm/sec. Pentru această setare este necesară o presiune de peste 700 kPa și un debit pe coloană de 0,86 ml/min. Durata unui ciclu complet este 8 minute;

timpul de retenție este de 5,9 minute. Pentru atingerea acestor durate scurte de analiză sunt necesare viteze mari de achiziție a datelor. Se folosesc două canale de achiziție de date, unul în modul SIM și unul în modul SCAN, între m/z = 50 și m/z = 500. În modul SCAN așa numitul „event time” a fost setat la 0,1 secunde (la o viteză de scanare de 5000 amu/s, jumătate din viteza maximă care poate fi atinsă dacă se utilizează sistemul QP-2010). În modul SIM au fost măsurate ionii m/z = 213 și m/z = 228 pentru BPA și m/z = 224 pentru standard.

Pentru calibrare s-au folosit opt soluții standard cu o concentrație de 0,1 μg/l până la 1000 μg/l.

PRODUSE

Ochii lui Argus

Noua clasă de spectrofotometre UV-VIS cu dublu fascicul

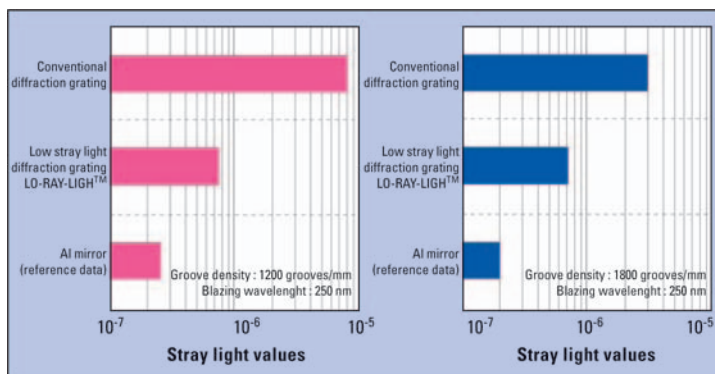


Figura 1: Reprezentarea luminii parazite și comparație între o rețea de difracție convențională, o rețea de difracție LO-RAY-LIGH și o referință de aluminiu

Poziția de lider a Shimadzu pe piața mondială a spectrofotometrelor UV-VIS cu dublu fascicul înseamnă pentru departamentele de cercetare și dezvoltare mize din ce în ce mai mari pentru satisfacerea exigențelor clienților de la nivel mondial și pentru impunerea de standarde în domeniul proiectării de aparate de analiză. Shimadzu proiectează nu numai sisteme complete de analiză, ci și componente optice pentru

spectrofotometre. Articolul de față prezintă o aplicație brevetată în domeniul tehnologiei rețelelor de difracție.

Noua metodă de expunere holografică

Shimadzu a optimizat calitatea muchilor pentru obținerea unui unghi de reflexie mai bun pentru pattern-ul „dintî de ferăstrău”, prin folosirea unei noi metode de

expunere holografică. Principiul LO-RAY-LIGH® este o tehnologie brevetată care asigură o calitate remarcabilă a rețelei de difracție. Până acum regula general acceptată era următoarea: cu cât rețeaua de difracție are mai multe linii, cu atât este mai clară imaginea spectrală. Tehnologia LO-RAY-LIGH® modifică radical acest principiu. Noua rețea de difracție asigură o precizie mai mare a imaginii și, implicit, o claritate superioară a rezoluției spectrale, cu caracteristici mai bune decât în cazul unei rețele de difracție convenționale.

Scopul dezvoltării acestor rețele de difracție a fost obținerea unei reduceri semnificative a luminii parazite.

O imagine mai clară

Figura 1 prezintă valorile luminii parazite într-o rețea de difracție convențională și într-o rețea de difracție LO-RAY-LIGH. Pe scara logaritmică se poate observa că rețeaua de difracție LO-RAY-LIGH permite o reducere foarte mare a luminii parazite.

Pentru clasificarea unei rețele de difracție, intensitatea luminii de ordinul întâi este reprezentată grafic față de Δ (nm). Figura 2

demonstrează în mod clar că rețeaua de difracție LO-RAY-LIGH produce lumină de ordinul întâi cu o mai mare claritate și mai puțină lumină parazită pe întreg domeniul de măsurare. În grafic a fost comparată o rețea de difracție cu o densitate de linii de 1.200 de linii/mm cu o referință având o lungime de undă de 250 nm.

Noile componente optice sporesc calitatea

Calitatea componentelor optice se poate observa în timpul măsurărilor. Spectrofotometrul Shimadzu UV-2700 este dotat cu un monocromator dublu care include două dintre aceste rețele de difracție noi. Efectul este semnificativ. Un exemplu în acest sens este măsurarea linearității unei serii de diluții de KMnO4, fiind evidentă diferența față de versiunea anterioară, Shimadzu UV-2550, din aceeași clasă. În timp ce modelul UV-2550 prezintă un zgomot puternic la șase unități de absorbantă, noul spectrofotometru UV-2700 UV-VIS prezintă caracteristici lineare excepționale până la opt unități de absorbantă.

În ceea ce privește numărul liniilor rețelei de difracție, modelul UV-2550 are 1.600 linii/mm, iar noul

Această metodă s-a dovedit extrem de exactă. Măsurarea a fost efectuată folosind un standard intern deuterat (BPA-d16).

Determinarea BPA folosind metoda HPLC-MS

Pentru metoda HPLC-MS se folosește o coloană Shim-Pack XR-ODS de 50 mm x 2 mm. Separarea cromatografică se realizează utilizând un gradient apă/metanol. Programul gradientului include o etapă inițială de un minut în care se folosește 20% metanol, apoi o creștere până la 50% într-un interval de 5 minute, o rampă până la 100% în următoarele cinci minute, urmată de o revenire la

condițiile inițiale (20% metanol) timp de două minute, iar în final o echilibrare de 15 minute. Debitul este de 0,2 ml/minut.

Și în acest caz, achizițiile de date se realizează în modul SCAN (măsurarea ionilor negativi), la un raport $m/z = 180$ și $m/z = 480$, ca și în modul SIM (ioni negativi) la un raport $m/z = 227,20$ și $m/z = 242,30$. Sursa de ioni a fost ajustată la -3,5 kV, iar linia de desolvare la 250°C. Debitul gazului nebulizator a fost de 1,5 l/min.

Concluzii

Possibilitatea unei măsurări de înaltă sensibilitate a BPA indiferent dacă se folosește metoda GCMS

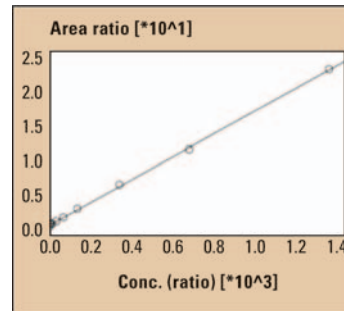


Figura 5: Curba de calibrare LCMS pentru BPA

sau LCMS este o cerință esențială pentru analiza probelor având diverse origini. Încă de la primele analize efectuate s-a putut observa că BPA este prezent în majoritatea obiectelor de uz comun, chiar dacă în concentrații mici.

Nu numai o determinare eficientă a BPA-ului prezent în diverse surse va permite o evaluare a nivelului real de risc pentru oameni și a efectului produs de acesta, ca disruptor endocrin.

Bibliografie

- [1] EFSA panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with foods – Efsa Journal Jan 2007 doi: 10.2903/jefsa.2007.428
- [2] NTP-CERHR monograph on the potential human reproductive and developmental effect of Bisphenol A – NIH Publication No.08-5994 Set 2008
- [3] www.bisphenol-a.org/pdf/criteria_102002.pdf

PRODUSE

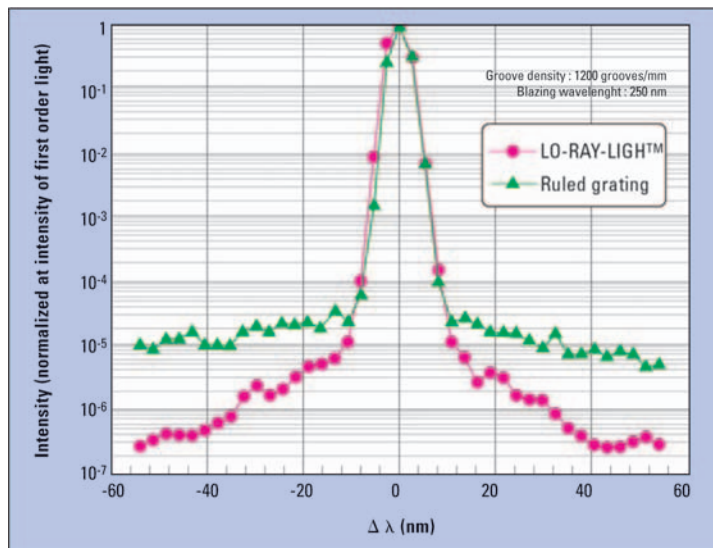


Figura 2: Reprezentarea intensității luminii de ordinul întâi ca funcție de distanța până la originea lungimii de undă în nm

model UV-2700 are 1.300 linii/mm. Numărul redus de linii al rețelei de difracție asigură caracteristici de măsurare mai bune ale noii rețele de difracție față de rețeaua convențională cu un număr mai mare de linii.

Deoarece la proiectarea aparatului s-a avut în vedere acest obiectiv, modelul UV-2700 este recomandat pentru aplicațiile cu absorbție mare, linearitate mare și lumină parazită scăzută:

- pelicule polarizante
- transmisia peliculelor funcționale
- determinarea grosimii peliculelor subțiri
- determinarea proteinelor și acidului nucleic
- analiza mediului – cuantificarea compușilor anorganici din apă
- analiza alimentelor – cuantificarea vitaminelor, aditivilor alimentari și a mineralelor

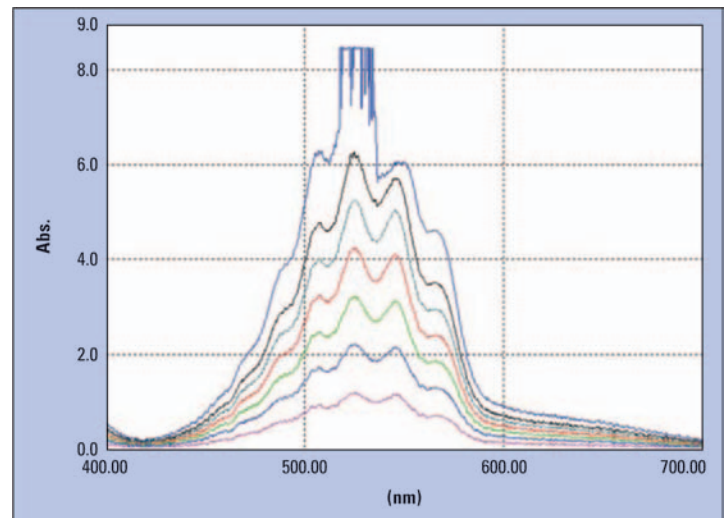


Figura 4: Spectrul UV-VIS al unei serii de diluții de permanganat de potasiu, de la 6 la 1 unități de absorbantă, măsurat folosind aparatul UV-2550 cu rețele de difracție convenționale

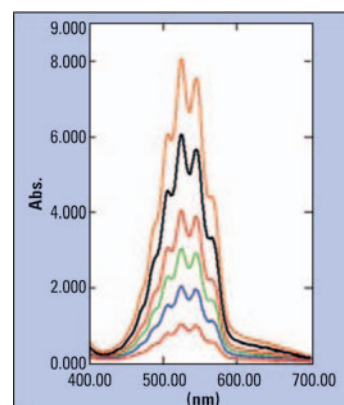


Figura 3: Măsurarea unei serii de diluții de KMnO₄, de la 8 la 1 unități de absorbantă folosind spectrofotometrul UV-2700 dotat cu un monocromator dublu și cu o rețea de difracție LO-RAY-LIGHT

Ne face plăcere să vă transmitem informații suplimentare. Vă rugăm introduceți numărul corespunzător de pe cardul de răspuns sau transmiteți-ne o solicitare prin aplicațiile Shimadzu News App sau News WebApp. Info 402



Determinarea uleiurilor

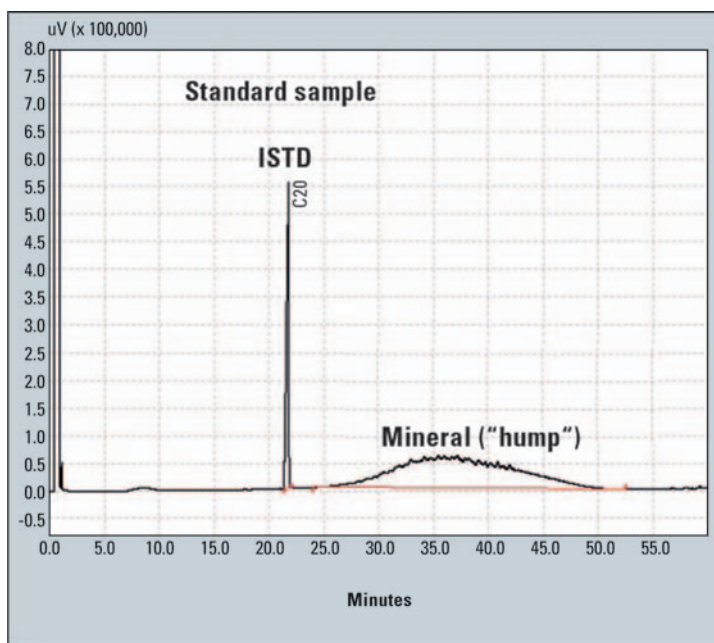


Figura 1: Cromatograma unei probe standard

Manos Barmounis, Dimitris Georgantas
 Departamentul de aplicații al
N.Asteriadis S.A., 31 Dervenion
Str. & Poseidonos Str., 144 51
Metamorfossi – Atena, Grecia,
 e-mail: mb@asteriadis.gr

Vassiliki Panagiotopoulou,
Vassilis Tzamtzis
 Laboratorul de analize chimice
 generale de stat,
16 An. Tsocha Str., 11521 Atena

La ora actuală se produce destul de des contaminarea alimentelor cu parafine sau cu uleiuri minerale. Deși sursele reale de contaminare sunt greu de identificat, este cunoscut faptul că multe din cazurile de contaminare se produc ca urmare a multitudinii de aplicații care utilizează aceste derivate ale petrolului. Aditivii din materialele de ambalaj, lubrifiantii, aditivii folosiți în industria cosmetică și pesticidul pot elibera parafine și uleiuri. Literatura de specialitate face referire la

contaminarea alimentelor cu uleiuri minerale, cele mai des întâlnite cazuri fiind uleiurile comestibile, produsele de patiserie, alimentele ambalate și ambalajele din carton reciclat.

Prezența uleiurilor minerale în alimente poate fi dăunătoare, producând efecte toxicologice. Doza zilnică admisă stabilită de Comisia mixtă de experți pentru aditivii alimentari (JECFA) [Comisia pentru alimentație și agricultură/Organizația mondială a sănătății] este de 0-20 mg/kg corp pentru uleiurile minerale cu vâscozitate mare, 0-10 mg/kg corp pentru clasa I de uleiuri minerale, cu densitate medie și mică și 0-0,01 mg/kg corp pentru clasele a II-a și a III-a de uleiuri minerale, cu densitate medie și mică [1].

În primăvara anului 2008 în Ucraina s-au descoperit aproape 100.000 de tone de ulei de floarea-soarelui contaminat, conținând ulei mineral în concentrații de peste 1.000 mg/kg. Ca urmare,

Comisia Europeană împreună cu Directoratul General pentru sănătate și protecția consumatorului a solicitat autorităților naționale din domeniul alimentației retragerea de pe piață a uleiului contaminat provenind din Ucraina. În iunie 2008 a fost stabilită o limită de 50 mg/kg pentru parafinele minerale din uleiul rafinat și nerafinat din Ucraina.

Acest caz de contaminare a uleiului de floarea-soarelui aduce în prim plan importanța existenței unei metode de determinare a uleiurilor minerale din uleiurile vegetale, care să permită o măsurare exactă, de înaltă sensibilitate și care să fie ușor de pus în practică.

Principiul de măsurare

Hidrocarburile saturate din probă sunt separate pe coloane cromatografice de silicagel și sunt măsurate prin gazcromatografie capilară, folosind metoda standardului intern.

minerale din uleiurile vegetale

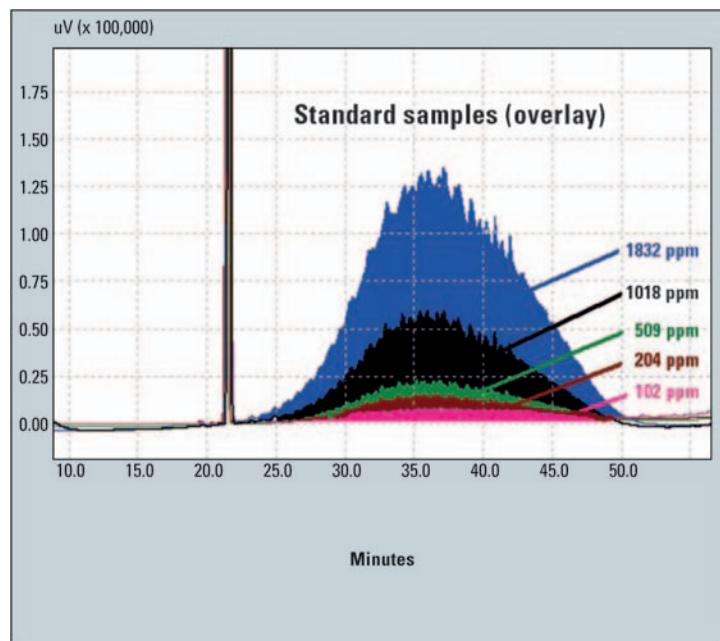


Figura 2: Cromatograme comparative de probe standard

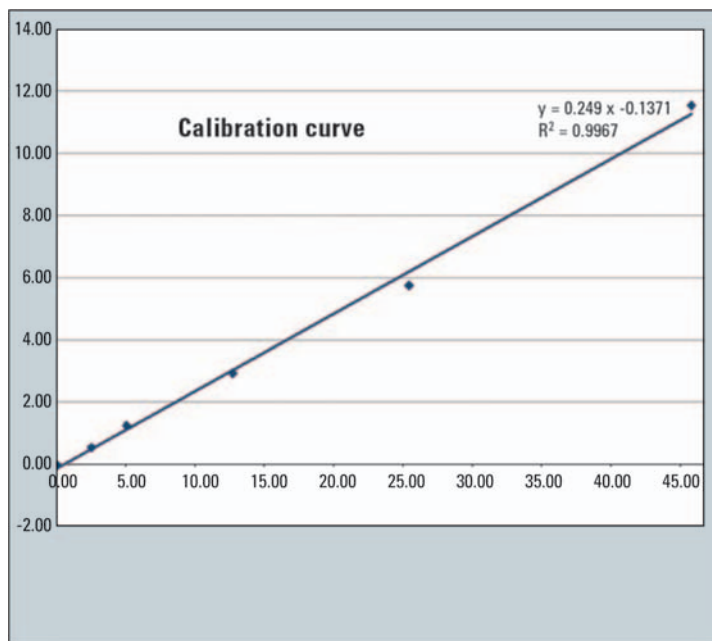


Figura 3: Curba de calibrare în mg/kg

Necesar de laborator

- Pahare Erlenmeyer de 25 ml
- Eprubete cu dop de sticlă
- Coloană de sticlă pentru lichidcromatografie, cu diametru intern de 15-20 mm, lungime 30-40 cm, cu frită și robinet
- Microseringă pentru injecție în coloană, 10 μl, cu ac întărit
- Rotaevaporator

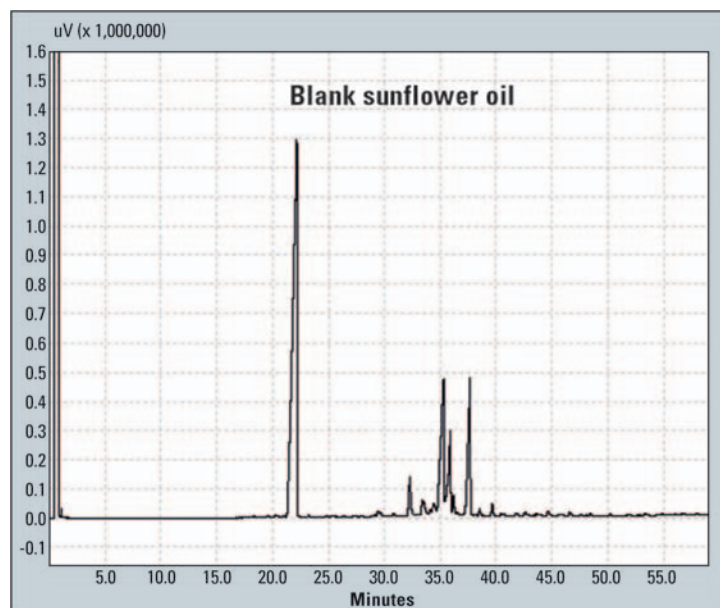


Figura 4: Cromatograma unui blank de ulei de floarea-soarelui

- Balanță analitică de precizie cu patru zecimale
- Sticlărie obișnuită de laborator (pipete automate pentru diverse volume)

Aparatura analitică

- Gaz cromatograf Shimadzu GC-2010 Plus, injector OCI/PTV-2010 și detector FID-2010
- Coloană capilară (MEGA1, 10 m, ID 0,25 mm, grosimea peliculei 0,1 μm)
- Precoloană ID 0,53, 5 m, dezactivată (coloană de gardă MEGA, ID 0,53)

Programul de temperatură

- PTV: 65°C (5 min.), 30°C/min până la 180°C, 6°C/min până la 350°C și menținere temperatură 40 min.
- Cuptor de coloană: 65°C (5 min.), 5°C/min până la 350°C și menținere temperatură 10 min.
- Temperatură FID: 360°C
- Debit total: 5,5 ml/min
- Gaz purtător: heliu

Reactivi

- Silicagel: silicagel 60, Merck, extrapur, pentru cromatografie cu coloană (cod 107754). Activat la 300°C timp de 24 de ore și răcit la temperatura ambientală într-un desicator
- n-hexan pentru cromatografie (se recomandă Unisolv de la Merck)
- Standard intern: n-eicosan 20 μg/ml, prin diluare de la standardul de 2000 μg/ml în izooctan (Cat. Neochema nr. 14700-0230)
- Ulei de parafină, Merck, cod produs 1.07160 (pentru curba de calibrare)
- Se dizolvă 0,2 g de ulei de parafină în 100 ml de hexan, obținându-se un standard de 2.000 mg/l

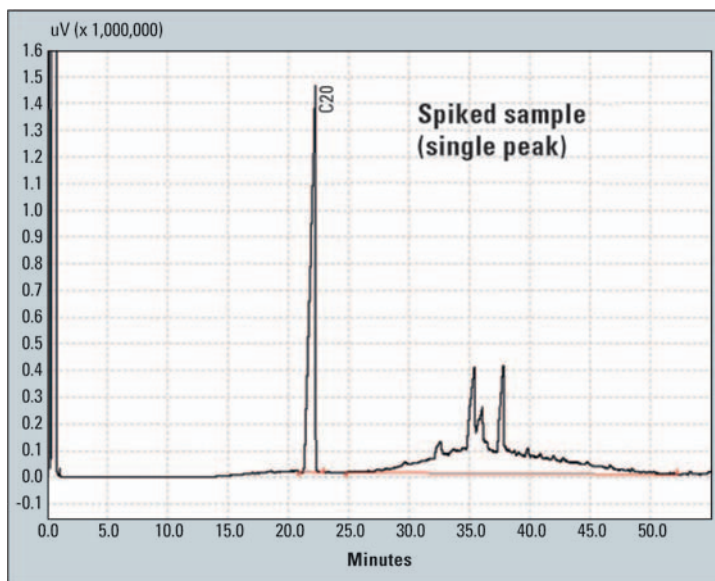


Figura 5: Cromatograma unei probe integrate ca un singur pic

Procedura – Pretratarea probei

Se realizează o suspensie de 15 g de silicagel preparat conform indicațiilor de mai sus în n-hexan în exces și se agită temeinic cu o baghetă de sticlă, apoi se introduce în coloană. Se lasă să se decanteze, uniformizându-se silicagelul prin introducerea de cantități mici de n-hexan pentru a obține o bandă cromatografică mai omogenă. Se cântărește 1 g de probă într-o fiolă de 4 ml cu filet, se adaugă 1 ml din soluția de standard intern și se amestecă temeinic [2].

Soluția de probă se transferă în coloana cromatografică folosind două secțiuni de n-hexan de 1 ml. După introducerea probei în silicagel, uleiurile minerale sunt eluate folosind 50 ml de n-hexan. Debitul de eluent va fi setat la 10 picături/15 sec. Frația rezultată va fi preluată într-un pahar Erlenmeyer de 100 ml și evaporată într-un evaporator rotativ până când volumul solventului ajunge la aproximativ 1 ml. Restul de solvent este îndepărtat cu flux de azot până se usucă. Uleiurile minerale separate se transferă într-o fiolă de autosampler de 2 ml, folosind 500 µl de heptan.

În final, se injectează 1-4 µl de soluție în gazcromatograf. După cum se poate observa în Figura 1, uleiurile minerale formează un pic larg nerezolvat, de forma

unei „cocoșe” [3, 4, 5, 6] în loc să formeze picuri ascuțite. „Cocoșa” și picul ISTD sunt integrate pentru a se crea curba de calibrare (Figura 3). În cazul unei probe necunoscute, „cocoșa” și picurile sunt integrate ca un singur pic (picurile identificate și neidentificate) folosind bara de integrare manuală a programului GCsolution (Figura 5).

Toate picurile identificate și picul ISTD (de deasupra „cocoșei”) sunt apoi integrate folosind driftul adecvat din programul GCsolution (Figura 6). Cu ajutorul calculatorului, se determină aria „cocoșei” (picurile neidentificate) prin scăderea ariei picurilor identificate din aria picurilor identificate și neidentificate.

Concentrația minerală este calculată prin aplicarea următoarei formule:

$$c = \frac{m_{IS}}{m} \sum \frac{A_{paraf}}{A_{IS}} \sum b \cdot 1,000$$

unde:

- c = concentrația minerală (mg/kg)
- m = greutatea probei (g)
- m_{IS} = greutatea standardului intern (mg)
- A_{paraf} = aria uleiului mineral

| mg/Kg | RSD % | Incertitudine % (k = 2) | Recuperare |
|-------|-------|-------------------------|------------|
| 50 | 4 | 8 | 99 % |
| 150 | 3 | 6 | 99 % |

Tabelul 1: Datele de validare a metodei

- A_{IS} = aria standardului intern
- A = panta curbei de calibrare
- B = intersecția liniei cu axa y

Datele de validare

S-au utilizat două probe determinate de concentrație 50 și 150 mg/kg. S-au efectuat șase repetări pentru fiecare probă, rezultatele acestora fiind cele prezentate în Tabelul 1. Limita de detecție (LOD) determinată a fost 10 mg/kg, iar limita de cantitate (LOQ) a fost 20 mg/kg.

Concluzii

Uleiurile minerale au putut fi determinate folosind metoda de mai sus, cu ajutorul unui gaz cromatograf Shimadzu GC-2010 Plus. Metoda a prezentat un nivel bun de repetabilitate și linearitate.

Bibliografie

- [1] JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) (1995) Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives www.inchem.org/documents/jecfa/jecval/jec_1655.htm

- [2] Official Method for stigmatadienes and waxes, Regulation EEC 2568/91
- [3] L. Karasek, T. Wenzl, F.Ulberth, EUR 23811 EN – Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements, Proficiency test on the determination of mineral oil in sunflower oil
- [4] M. Biedermann, K. Grob, Eur. J. Lipid Sci. Technol. 111 (2009) 313-319, How “white” was the mineral oil in the contaminated Ukrainian sunflower oils?
- [5] D. Fiorini, A. Paciaroni, F. Gigli, R. Ballini, Food Control 21 (2010) 1155-1160, A versatile splitless injection GC-FID method for the determination of mineral oil paraffins in vegetable oils and dried fruit
- [6] K. Grob, M.Vass, M. Biedermann, H-P Neukom, Food Additives and Contaminants 18 (2001) 1-10, Contamination of animal feed and food from animal origin with mineral oil hydrocarbons.

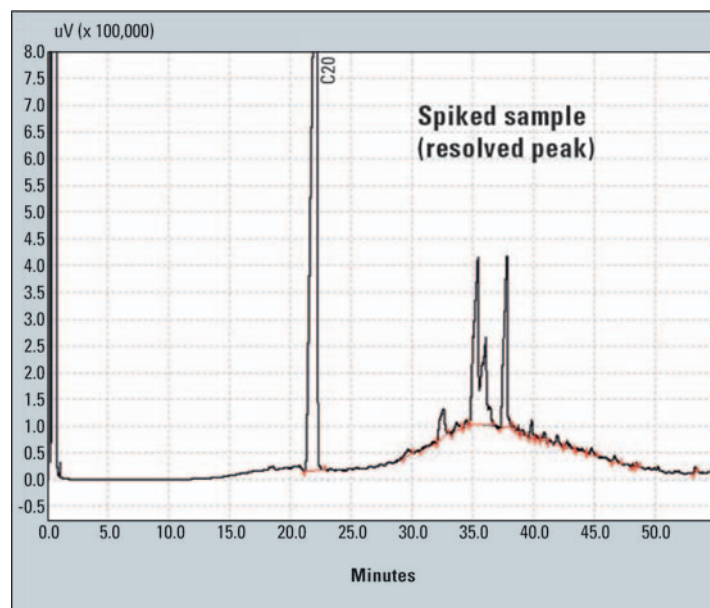


Figura 6: Integrarea picurilor probei determinate