

RAPORT DE CERCETARE - DEZVOLTARE

Denumirea proiectului: Perfecționarea metodelor și tehnicilor de identificare și determinare la nanoscală a structurilor steroidiene contaminante în produse alimentare de origine animală

Etapa I

Perioada raportata: Iunie 2008 – Noi. 2008

Obiectivele fazei:

- Instruire partener roman la Budapesta, Universitatea ELTE, in determinari cromatografice de inalta rezolutie
- Documentare partener maghiar si roman privind metode si tehnici aplicate in analiza si amprentarea vinurilor, determinarea calitatii materiei prime (struguri) de diferite soiuri, si identificare pesticide si PCB in struguri, la SC JIDVEI SRL
- Elaborarea de metode moderne, de ultima ora, ce utilizeaza tehnici analitice performante, cum sunt: cromatografia de lichide de inalta performanta cuplata cu spectrometria de masa LC-MS/MS, cromatografia de gaze cuplata cu spectrometria de masa (GC-MS, GC-MS/MS (cu trapa ionica)) in scopul determinarii contaminantilor cu structuri steroidiene din diferite matrice complexe, la nivel de nanoscala;
- Utilizarea tehnicilor de extractie in faza solida SPE, cu ajutorul a diferitelor cartuse: DSC-18, 500 mg si ENVI ChromP, 200 mg (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), Oasis, HLB 200 mg, Oasis Max 60 mg, Oasis, MCX 60 mg, Waters (Milford, MA, USA), Strata-X 200 mg (Phenomenex, Torance, CA, USA);
- Utilizarea tehnicilor de microextractie in faza solida SPME automatizata, cu ajutorul autosamplerului CombiPal CTC, conectat la GC-MS;
- Utilizarea tehnicilor de extractie SBSE (stir bar sorbtive extraction) automatizata, (Twister-Gerstel) cu ajutorul autosamplerului CombiPal CTC, conectat la GC-MS;

- Realizare metode de derivatizare în două etape - esterificare și acilare - oximare și sililare.

Activitățile desfășurate:

A.1.1 Deplasare La Universitatea de Științe Eötvös Loránd, Budapesta

În perioada 17-27.11.2008 echipa română, formată din chim. Mirela Miclean și fiz. Dorina Simedru, a efectuat o vizită la Institutul de Chimie al Universității de Științe Eötvös Loránd, Budapesta. Cu această ocazie au fost stabilite categoriile de substanțe chimice contaminante:

- acizi colici – contaminanți cu structuri steroidiene – în matrice apoase;
- compuși medicamentoși: ibuprofen, naproxen, ketoprofen și diclofenac;
- compuși steroidieni: estronă, β -estradiol, colesterol
- pesticide organoclorurate;
- bifenilipoliclorurați (PCB).

De asemenea, membrii echipei române au participat la experimentarea unora din metodele pentru determinarea acizilor colici steroidieni (acid colic, acid litocolic, acid chenodeoxicolic, acid ursodeoxicolic, acid 3-hidroxi,7-ketocolanic, acid dehidrocolic), a unor reziduuri hidrosolubile (inclusiv pesticide, estronă, β -estradiol, colesterol), a unor reziduuri de medicamente (ibuprofen, naproxen, ketoprofen și diclofenac) în matrice lichide. Metodele investigate sunt foarte recente, implicând derivatizarea în două etape: oximare și sililare, detecție prin gaz cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă cu trapă ionică (GC-MS/MS), permițând analize reziduale multicomponent, într-o singură injectare a probei.

Metoda experimentată de extracție a probelor a fost extracția în fază solidă (SPE), o metodă relativ recentă, cu multiple avantaje: permite simultan separarea și concentrarea analiților, nu utilizează solvenți pentru extracție (doar volume reduse pentru eluare), permite separarea foarte specifică a analiților din matrice variate și complexe. S-au utilizat diferite cartușe SPE, cu scopul de a alege sorbentul potrivit pentru obținerea unor recuperări ale analiților cât mai bune.

Cu ocazia cursului efectuat la Ekol Group, cu sediul la Universitatea de Științe Eötvös Loránd, Budapesta, echipa română a beneficiat de un training la următoarele

aparate: lichid cromatograf de înaltă performanță (HPLC, tip 1200 Agilent Technologies), lichid cromatograf cuplat cu spectrometru de masă, triplu cuadropol (LC-MS/MS Triple Quad, tip 6410 Agilent Technologies cu HPLC, 1200 Series, Agilent Technologies), gaz cromatograf cu spectrometru de masă (GC-MS, tip 7890, Agilent Technologies) utilizat cu CombiPal CTC pentru analize headspace, SBSE (stir bar sorbtive extraction) (Twister, Gerstel), SPME (microextracții în fază solidă).

A.1.2 Primire vizită de la Universitatea de Științe Eötvös Loránd, Budapesta

În perioada 10-16.11.2008, ICIA Cluj-Napoca a primit vizita următorilor membri ai echipei partenere ungare, de la Universitatea de Științe Eötvös Loránd, Budapesta: profesor Gyula Zárny și dr. Viktor Gábor Mihucz.

Cu această ocazie, cele două echipe partenere au studiat, investigat și stabilit metode de determinare cantitativă și calitativă a reziduurilor unor contaminanți în diferite probe alimentare:

- pesticide organoclorurate (POC);
- bifenilipoliclorurați (PCB).

Metodele propuse prezintă analize multireziduale și constau din mai multe etape: omogenizare probă, diluție cu diferiți solvenți, extracții lichid-lichid cu diferiți solvenți sau amestecuri de solvenți, precum și extracții în fază solidă cu diferite cartușe specifice. Detecția analiților se poate efectua prin gaz cromatografie cu detecție cu captură de electroni sau spectrometrie de masă. Au fost propuse coloane capilare specifice, programe de temperatură pentru obținerea unor selectivități și sensibilități ridicate.

Membri din cele două echipe partenere au efectuat o vizită la S.C. Jidvei S.R.L. unde au studiat procesul de producție a unor sortimente de vin, modul de aplicare a pesticidelor asupra viței de vie și au recoltat probe de struguri de diferite soiuri în vederea efectuării analizei de determinare a POC și PCB.

Analiza efectuată permite detecția multicomponent, atât a compușilor POC, cât și PCB, într-o singură injectare a probei.

A.1.3 Activități prevăzute în programul de cercetare al tânărului cercetător angajat

Începând cu luna decembrie 2008 a fost angajată la ICIA Cluj-Napoca, ca tânăr cercetător în Proiectul de cooperare bilaterală româno-ungară, chim. Lăcrimioara Șenilă, doctorand la Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică a Universității Babeș-Bolyai Cluj-Napoca.

Activități prevăzute:

- experimentarea tehnicilor de preparare a probelor
 - extracții lichid-lichid
 - extracții în fază solidă
 - microextracții în fază solidă