

Dimentsio biko gas-kromatografia dimentsio bakarreko gas-kromatografiaren beharrak asetzen

Jone Omar

Kimika Analitikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

Asier Vallejo

Kimika Analitikoa Saila, Farmazia Fakultatea (UPV/EHU)

Maitane Olivares, Nestor Etxebarria

Kimika Analitikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea (UPV/EHU)

Laburpena: Gas-kromatografia teknika oso hedatua dago analisi kimikoan, osagai kimikoak bereiztu, identifikatu, detektatu eta kuantifikatu nahi direnean. Analisi teknika honen ibilbidea ezaguna eta garatua bada ere, konplexutasun handiko laginen analisia egiteko, funtsezkoa bilakatzen ari da bereizmen handiko teknikak garatzea. Egungo berrikuntzetako bat dimentsio biko kromatografiaren garapena da, modu horretan, dimentsio bakarreko kromatografiarekin bereizi ezinak diren konposatuak azter daitezkeelarik. Lan honetan, beraz, aztergai hartuko dira dimentsio biko gas-kromatografiaren ezaugarriak, abantailak eta geologia, ingurumena edo elikadura bezalako zientzia arlo batzuetako erabilerak.

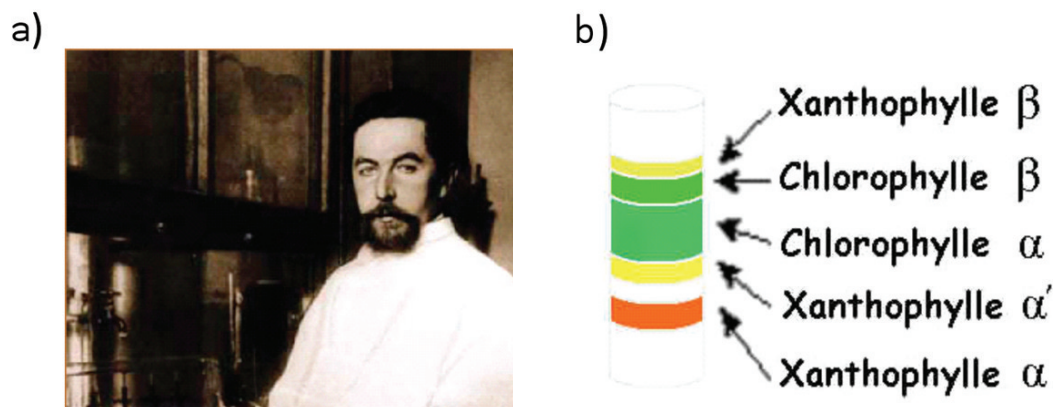
Hitz-gakoak: dimentsio biko gas-kromatografia, isomeroen banaketa, konposatu hegazkorren analisia, biomarkatzaile organikoen identifikazioa.

Abstract: Gas chromatography is a widely used technique in research in order to identify, determine and quantify volatile and semi-volatile compounds. However, the limitations of this technique make impossible the identification and quantification of many of them. Nowadays, and in order to overcome these limitations, multidimensional gas chromatography has been developed as a very useful technique with many application fields. In this work, the usefulness of multidimensional gas chromatography in different research areas such as archaeology, environment and aroma has been described.

1. KROMATOGRAFIAREN SORRERA

Ikerketa eraginkor bat izateko teknika egokia eskura izatea funtsezkoa gerta daiteke askotan, baina «lagina osotasunean behatzeko bere osagaien banaketa beharrezkoa zela» adierazi zuen M.S Tswet botanikari errusiarrak 1900. urtean lehenengoz. Izatez, ikerlari honi zor zaio, gaur egun, konposatu kimikoak banatzeko eta purifikatzeko dagoen prozedurarik erabilienerarikoa: **kromatografia** (kolorea idatzi adierazten duen bi hitz grekoren el-karketatik eratorria, *chroma*: kolorea eta *graphos*: idatzi) [1].

Jamesek-ek eta Martinek-ek, 1952. urtean argitaratu zuten gas-kromatografian (GC) oinarritutako lehen lana [2], baina lehenengo saiaketak Tswetek-ek egin zituen 1906. urtean landareen pigmentuak banatu nahian. Tswetek-ek kaltzio karbonatoz osatutako zutabe adsorbatzailea erabili zuen petrolio erauzkin batetik inulina eta klorofila banatzeko. Pigmentu desberdinak zutabearen zehar banatu zituen osagai bakoitzak adsorbatzailearekiko zuen afinitatearen arabera; horrelaxe lortu zuen lehen kromatograma, hau da, zutabearen zeharreko kolore ezberdinetako eraztunak. Honen arabera, 120 adsorbatzaile ezberdin erabili zituen karotenoide eta xantofilak landaretan banatzea lortu arte (ikus 1b irudia) [1].



1. irudia. a) Mijaíl Tswet (1872 Astin, Italia); b) Xantofilen eta karotenoideen bereizketa zutabe kromatografia erabiliz.

Gertakizun hau izan zen likido-kromatografiaren sorrera, baina 1941. urtera arte ez zen lehenengoz GC kontzeptua aipatu [3]. Izatez, ikerlari hauek funtsezko aminoazidoak eta dikarboxilikoak banatu nahi zituzten, eta horretarako banaketa-kromatografia garatu zuten, eta ordura arte ezagutzen zenaren iraultza bultzatu zuten. Teknika honen arrakasta ez zen berehalakoa izan, Martinek berak asmatutako *paper-kromatografiak* itzalpean utzi

baitzuen. Silika gela euskarri aktibatuegia zen konposatu hauek banatzeko eta Martinek iragaz-papera uretan bustita erabili zuen, 1944an teknika berri modura plazaratu zutelarik.

Hau guztia dela-eta, GC-aren garapen eta hedapena motela izan zen. Martinek eta Syngkek, 1950. urtean, fase mugikor moduan gas bat erabil-tzen zuen teknikaren lan bat argitaratu arte. Petrolioaren birfindegiak azaltzen hasi ziren eta garai hartan zeuden analisi-kontrol sakonen eskaki-zun nabarmenek, agerian utzi zuten GC-aren baliagarritasuna zientzia eta in-dustriaren hainbat eremutan. Hortik aurrera, GC-aren aurrerapenak hainbat urrats eman zituen, modu errazenetik (paketatutako zutabeak, tenperatura kontrol isoterma eta eroankortasun termikoaren bidezko detekzio-sistemak) modu konplexuagoetara (zutabe kapilarrak, tenperatura kontrol ezisoter-moa eta ionizazio-detektagailuak). Van Deemter eta Golay zientzialarien ekarpenek agerian utzi zuten zein eragin duten difusioak, gasaren abiadu-rak, partikula-tamainak eta hodiaren diametroak eta hurrengo bi hamarka-detan tekninarik garatu eta erabilienetarikoa bilakatu zen metodoa [4].

Egun, kromatogramek ez dute kolorearekin inolako parekotasunik baina, aldaketa eta berrikuntza guztiak kontuan izanda ere, azken 50 urtee-tan kromatogramek ematen duten informazioa eta helburua ez dira aldatu: osagai kimikoak banatu, detektatu, denboraren arabera gailurrak irudikatu eta kuantifikatu.

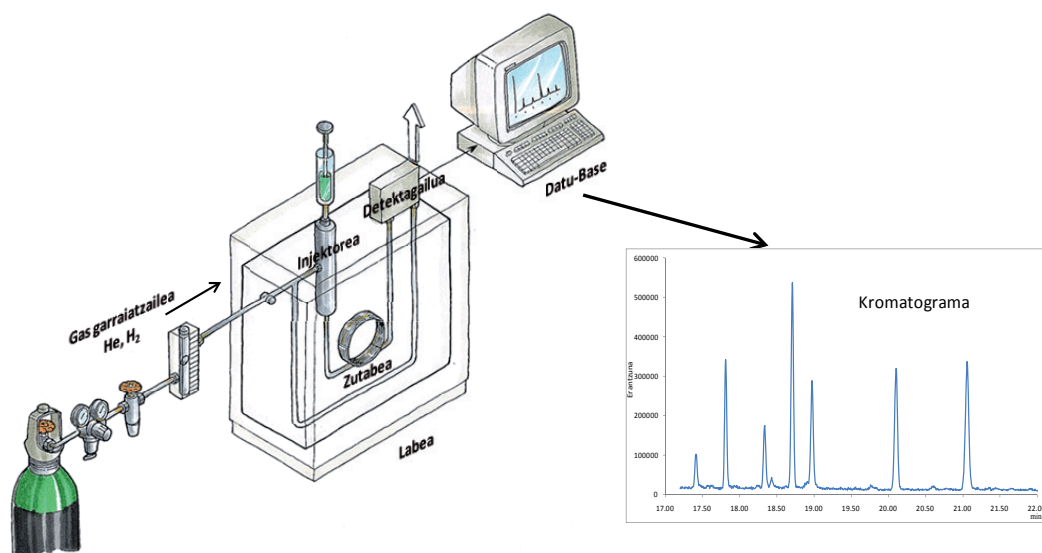
2. KROMATOGRAFIA

2.1. Gas-Kromatografia

GC-n, gas egoeran dagoen fase mugikorrek fase geldikorra duen zutabe kapilarretik zehar narrasten du lagina, eta analito ezberdinak banatzen ditu. GC-aren bitartez, 350-400°C-etik behera lurrunkorrak diren osagai egonko-rak finka daitezke.

GC-aren tresna-sistemari dagokionez, 2. irudian gas-kromatografoaren eskema orokorra ikus daiteke. Modu labur batean, gas edo likido egoeran dagoen lagina xiringa baten laguntzaz bero dagoen injekzio sisteman sar-tzen da, hots, bero dagoen injektore batean. Lurrunketa prozesuaren ondo-ren, garraioa egiten duten gasak (orokorrean He, H₂ edo N₂) lagina labean dagoen zutabe kapilarrera bideratzen du. Bertan, laginaren osagaiek fase geldikorrarekiko duten afinitatearen ondorioz, eta elkar ekintzen eta anali-toen irakite-tenperaturaren ondorioz, analitoak banatuta heldzen dira detek-zio sistemara, hau da, zutabearen muturrean kokatuta dagoen detektagailura. Konposatuen banaketa kromatogramen bitartez antzeman daiteke. Kroma-tograma hauetan, eluzio-denboraren arabera, banatutako osagai bakoitza-

rentzat detektagailuak neurtzen duen seinalearen informazioa jaso daiteke. Honenbestez, kromatografiako gailur bakoitzak, osagaiak kromatografiako zutabe zeharkatzeko behar izan duen denbora adierazteaz gain, osagai horren kuantifikazioa egiten bermatzen du [5].



2. irudia. Gas-kromatografo baten eskema eta lortzen den kromatograma.

Urteetan zehar, gas-kromatografoaren zutabea, injektorea eta detektagailua izan dira gehien garatu diren atalak. Zutabeei dagokionez, gaur egun, lodiera ezberdinetako fase geldikor ezpolar, eta polarrak edo polaritate ertaineko fase geldikorak aurkitzeaz gain, luzera eta barne diametro ezberdinak dituzten zutabeak arinki garatzen dira, eragina baitute nahaste konplexu bateko osagaien banaketa egokian. Injektore eta detektagailuen garapena, sentikortasun handia eta detekzio-muga baxuak lortzera bideratuta dago. Izatez, oro har erabiltzen diren injektoreak, banaketa/banaketa gabeko injektorea (*split/splitless*) erabiltzen da laginaren 0.5-2 μL aztertzeko. Injekzio-portuan, lurrunte urratsean, tenperatura kontrola dezakeen injektorearekin (*PTV, Programmable Temperature Vaporizer*), laginaren bolumen handiagoak aztertu daitezke (1mL-arte alegia) eta honenbestez, sentikortasuna ppm mailatik ppt mailetara jaitsiz [6].

Esan bezala, detektagailuek ere, analisiaren sentikortasunean eragina dute, eta beraz, zalantzarik gabe GC-n gehien garatu den atala da hori. Hori dela-eta, orokorrean, erabiltzen diren detektagailuen artean, topa daitezke eroankortasun termikoan oinarritutako detektagailua (*TCD, Thermal Conductivity Detector*), elektro-harrapaketa detektagailua (*ECD, Electron*

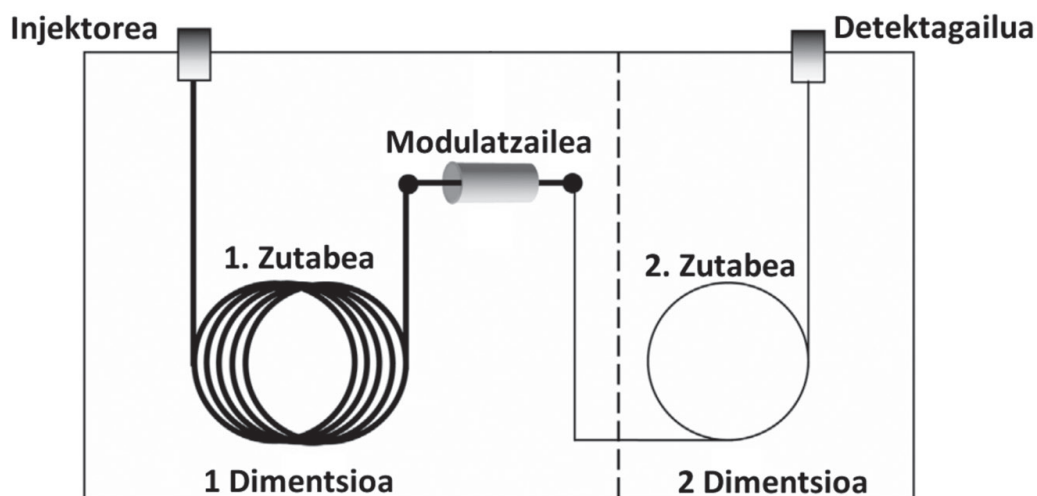
Capture Detector) edo garraren bidezko ionizazio-detektagailua (*FID*, *Flame Ionization Detector*), baina, detektagailu hauek ez dute identifikatzen zutabetik ateratzen den osagaia, osagaia zutabetik irten dela baizik ez dute adierazten. Masa-espektrometroen (*MS*, *Mass Spectrometer*) garapenak detektagailuen aldaketa bultzatu du, izan ere, MS batek gainontzeko detektagailuen moduan informazio kuantitatiboa eskaintzeaz gain, informazio kualitatiboa ere eskaintzen du. Beraz, gas-kromatografoa eta MS lotzerakoan (*GC-MS*, *Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry*), selektibitate hautakortasun eta sentikortasun handia duen analisi teknika izatea bermatzen da [7].

2.2. Dimentsio biko gas-kromatografia

Esan bezala, analisirako kromatografia teknikarik erabilienetarikoa da, ahalmena duelako lagin batean egon daitezkeen osagaiak elkarrengandik bereizteko eta informazio kuantitatiboa lortzeko. Dimentsio bakarreko kromatografia lagin anitz eta analisi arazo askotan baliagarria bada ere, oraindik hobetu egin behar da aplikazio askotarako duen bereizmena gaitasuna.

Bereizmena hobetzeko, irtenbide bat izan daiteke banaketa-sistema edo mekanismo bat baino gehiago jartzea, parekatutako kromatografia adibidez. GCxGC-MS analisi teknika edo *Comprehensive two-dimensional GC* deritzon dimentsio biko gas-kromatografia, egun etorkizun handikoa izan daiteke dimentsio bakarreko gas-kromatografiaren bitartez banatu ezin diren osagaiak bereizteko.

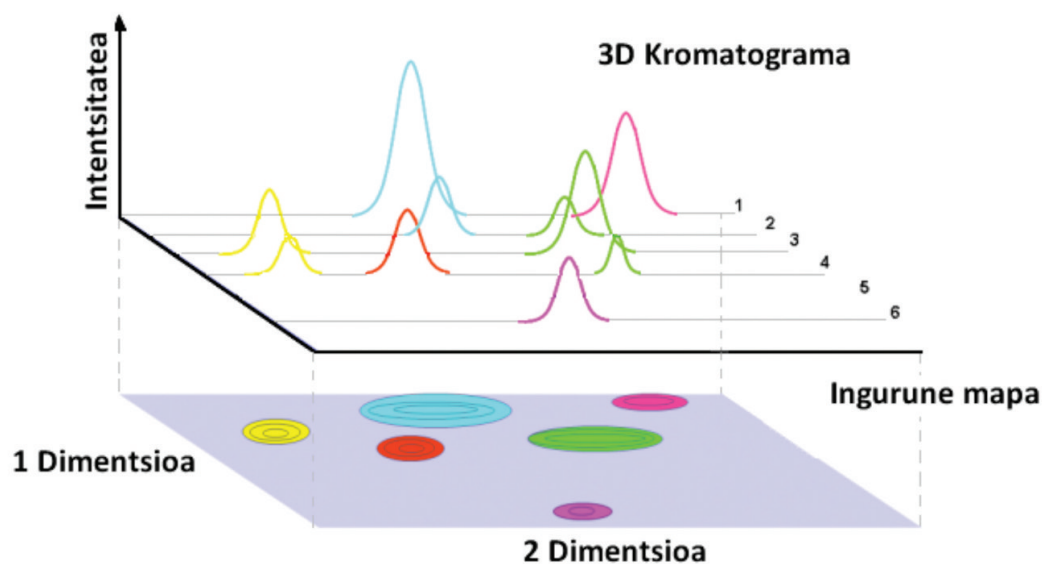
1991. urtean Phillips-ek eta Liuk-k garatu zuten GCxGC teknika, nahaste organiko konplexuak bereiztea bermatzen du, propietate ezberdinak dituzten zutabe kapilarrak jarraian konektatuta dituen teknika baita [8]. Beraz, bigarren zutabea eta bi zutabeak jarraian lotzen dituen interfase edo modulatzailearen izaera da GC dimentsio bakarrekoa eta GCxGC teknikaren arteko ezberdintasunik nabarmenena beraz, bigarren zutabea eta bi zutabeak jarraian lotzen dituen interfase edo modulatzailearen natura da. Modulatzailea, GCxGC-ak duen atalik garrantzitsuenetarikoa da, lehenengo zutabetik eluitzen duen materiala pilatu (fokatze urratsa), eta bigarren zutabera guztiz transferitu (injekzio urratsa) behar baitu (ikus 3. irudia). Bereizmen handi hori berriz, bi zutabeen izaera ezberdinak bermatzen duen banaketa ortogonalaren ondorioz lortzen da, hots, lehenengo zutabeen banatzen ez diren osagaiak, biak bereizteko gai den bigarren zutabeen banatzen dira. Adibide gisa, lehenengo zutabeen osagaiak irakite-tenperaturaren arabereiz daitezke eta bigarren zutabeen berriz, polaritatearen arabera. Orokorrean, 2. irudian ikusten den bezala, lehenengo zutabea bigarrena baino askoz luzeagoa da. Izatez, bigarren zutabearen dimentsioak banaketa oso



3. irudia. GCxGC kromatografoaren eskema.

azkar gertatzeko beste izan behar du, lehenengo zutabeko gailur bakoitzeko kromatograma osoa lortu behar baita bigarren zutabean [8-14].

GCxGC-MS kromatogramak hiru dimentsioko kromatograma edo ingurune-mapa gisa adieraz daitezke (ikus 4. irudia); bertan, lehen eta bigarren zutabean gertatzen den bereizketaren informazioa emateaz gain, gailurraren bolumena kontzentrazioarekiko proportzionala da.



4. irudia. GCxGC kromatogramen adierazpena, hiru dimentsioan eta ingurune mapa.

Nahiz eta GCxGC teknikak nahaste konplexuak bereizteko ahalmen handia izan, bere erabilera eta neurketa-baldintzen optimizazioa ez da GC arrunta bezain erraza, askotan beharrezkoa bilakatzen baita aldagai anitzeko analisia, eredu kimimetrokoak eta diseinuen esperimenduak erabiltzea [15].

3. APLIKAZIOAK

Nahaste konplexuen osagaien banaketan eta kuantifikazioan gero eta erabilera gehiago ditu dimentsio biko gas-kromatografiak. Bestek beste petrolioaren produktuen analisisan, polimeroen karakterizazioan, industria farmakologikoan, aroma eta gantz azido esterren analisisan, elikagaien arloan, metabolomikan edota ingurumen arloan [16,17].

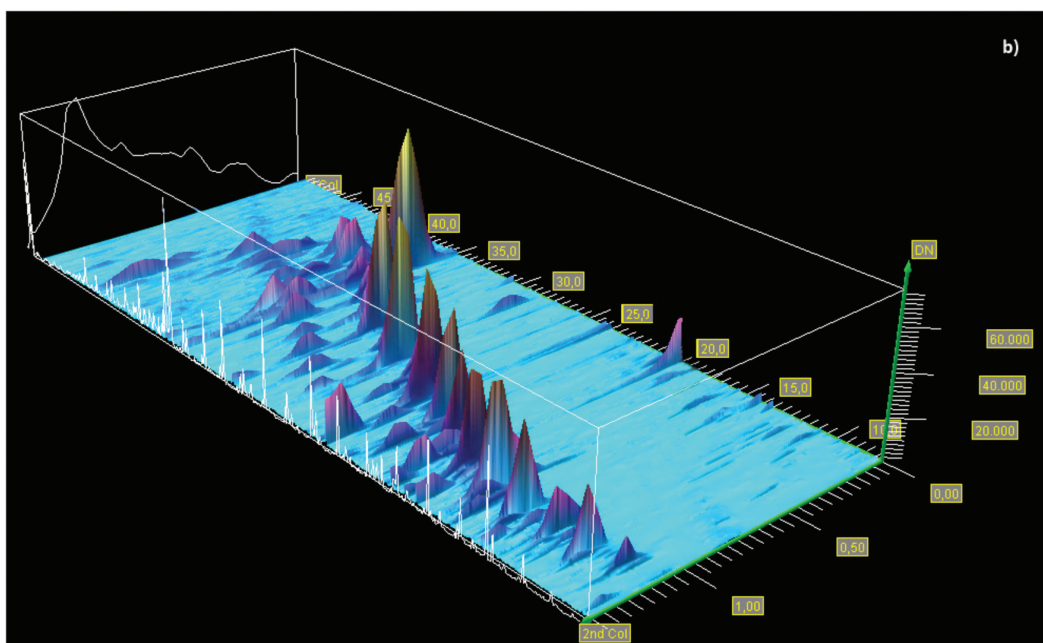
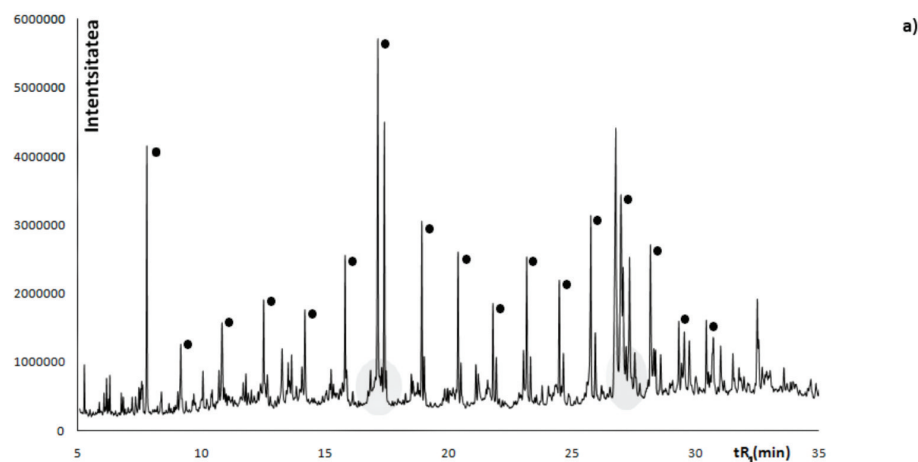
3.1. Biomarkatzaile organikoen identifikazioa

Ikerketa lan askotan, arrazoitu den bezala, biomarkatzaile organikoen analisia funtsezkoa izan daiteke, interpretazio geokimikoak bideragarriak egiteko orduan. Izan ere, analisi geokimikoen ildo nagusienetarikoa bat izan ohi da lagin geologiko parekoen ezberdintasun xumeak finkatzea, hots, biomarkatzaile espezifikoen detekzioa [18]. Karbonodun sukarriek, adibidez, milioika urtean ere degradatzen ez diren biomarkatzaile organikoak dituzte osagai gisa, eta jakina da biomarkatzaile hauen ezaugarri eta agererrak material geologiko horren jatorriaren eta eratu zeneko paleoingurune baldintzen informazioa mantentzen duela [19].

Osagai organikoak edota biomarkatzaileak aztertzerako orduan, GC da orokorrean erabiltzen den teknirik nabarmenena. Halaber, dimentsio bakarreko GC-k bermatzen duen banaketa, askotan, ez da nahikoa hidrokarburuen nahaste konplexuak bereizteko eta dimentsio biko gas-kromatografia erabiltzea aukera ona bilakatzen da.

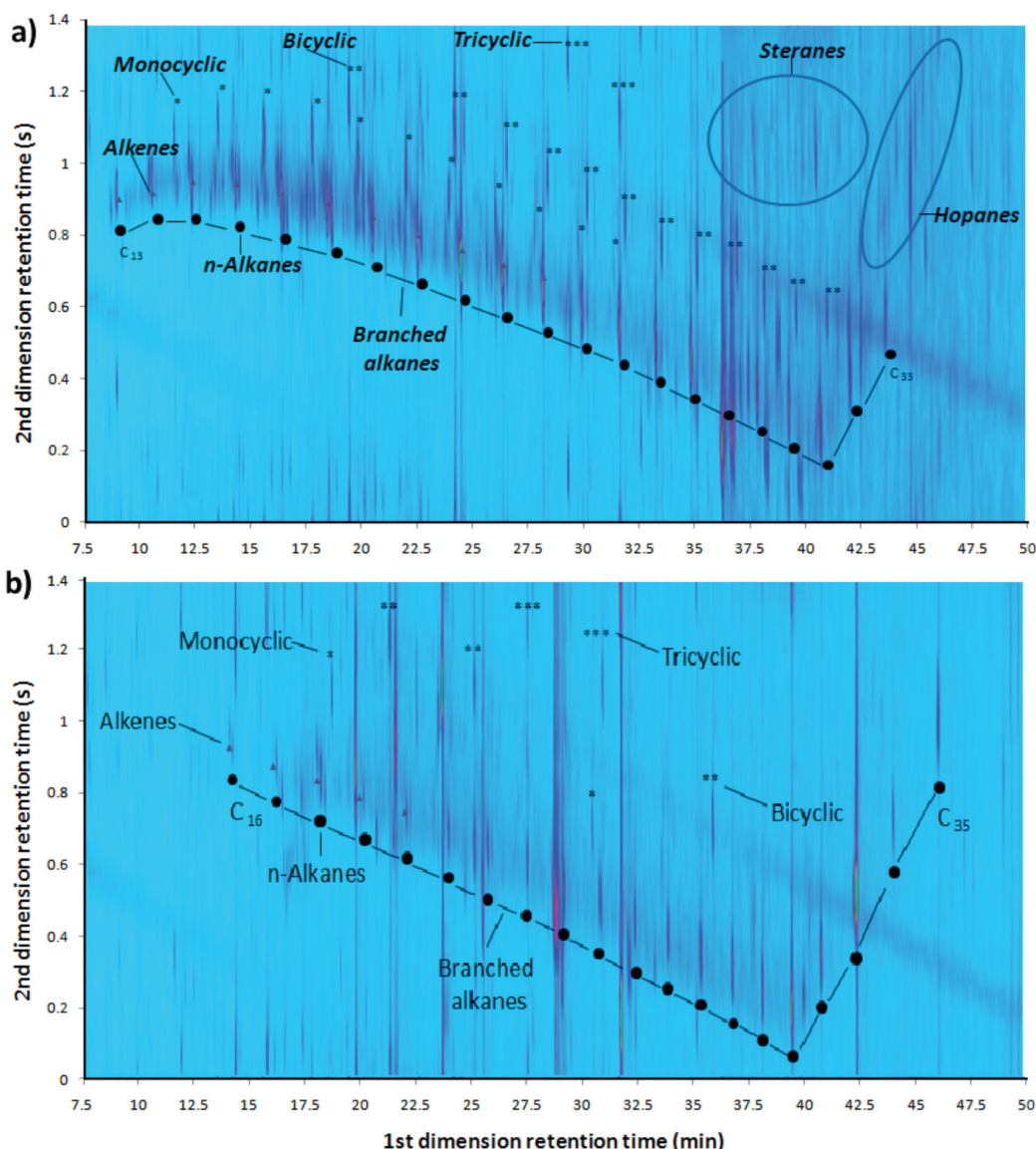
Adibide gisa, sukari mota ezberdinak aztertu ziren (Cuchon-n, Trebiñoko konterrian Miozeno garaian sortu ziren *laminar* eta *brechoid* sukarrak) optimizatutako GCxGC-MS metodoarekin, laginetan zeuden biomarkatzaileak identifikatu eta eratu ziren unean zeuden baldintza paleoklimatikoak finkatu nahian [20]. Laminar sukariaren GC-MS bitartez lorturiko kromatogramak (ikus 5a. irudia), hidrokarbu linealez gain, ondo bereizi gabeko hidrokarburuen nahaste konplexuak ikus daitezke (ikus 5b. irudia).

Biomarkatzaile organiko guztien banaketaren ondorioz, lagin ezberdinen GCxGC analisisiek konposizio organikoaren konparaketa eta ondorioak erraz lortzea bermatzen dute. Honela, sukari laminarrean n-C₁₅-n-C₂₂ karbono bitarteko konposatu zikliko eta monometilatuak identifika daitezke.



5. irudia. a) GC-MS bidez neurtutako sukari laminarraren frakzio organikoaren kromatograma. Puntuekin markatutako gailurrak alkanoei (hidrokarburo linealei) dagozkie. Gune grisekin markatutako gailurrak dimentsio bakarrarekin bereizi gabeko hidrokarburoen nahaste konplexuetako batzuei dagozkie. b) GCxGC-MS bidez neurtutako sukari laminarraren frakzio organikoaren kromatograma hiru dimentsioan.

Aldiz, *brechoid* sukarietan karbono atomo kopuru handiagoa duten homologoak bereizi daitezke, 6. irudian agertzen diren GCxGC kromatogramek adierazten duten gisa. Biomarkatzaile ezberdin hauen identifikazioak, sukariak sortu zireneko paleo-inguru baldintzen berri lortzeko balio dute, hau da, lehenengo kasuan ingurune lakutarra eta bigarren kasuan kontinente ingurune esaterako.



6. irudia. a) Laminar sukarriaren GCxGC kromatogramen adierazpena bi dimentsioan, eta b) Brechoid sukarriaren GCxGC kromatogramaren adierazpena bi dimentsioan.

3.2. Eragin endokrinoa daukaten alkilfenol isomeroen analisisa

Sistema endokrinoak ugalketa eta hazkuntza kontrolatzen dituen hormonon isurketa kontrolatzen du. Hormona hauen lana, kontrolpean egon behar da, edozein aldaketak, ondorio larriak eragin baititzakete ugalketan zein hazkuntza sisteman.

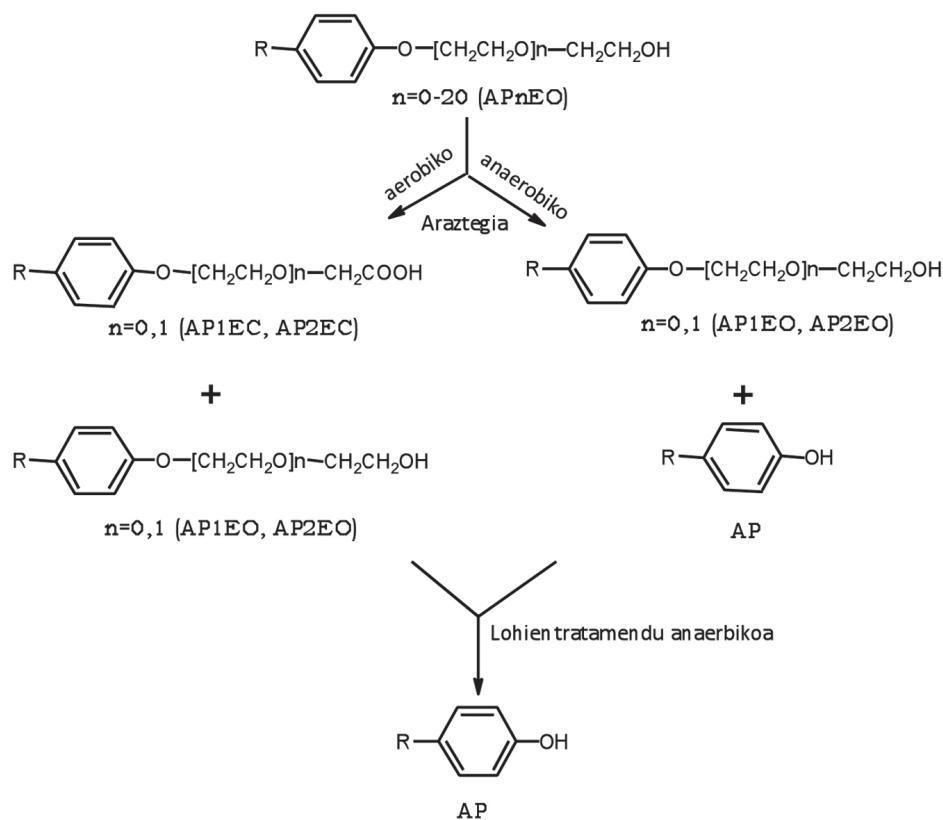
Azken hamarkadetan, espezie batzuen feminizazioa eta hazkunde arazoak (mutazioak, kumeen heriotza ...) antzeman dira ingurumenean. Honen

arduradunen artean disruptore endokrino bezala ezagutzen diren konposatuak topa daitezke. Konposatu hauek hormonak imitatzeko gai dira eta beraz, hormonena azkartu, moteldu edota inhibi dezakete, eta ondorioz sistema endokrinoaren kontrola galtzen da.

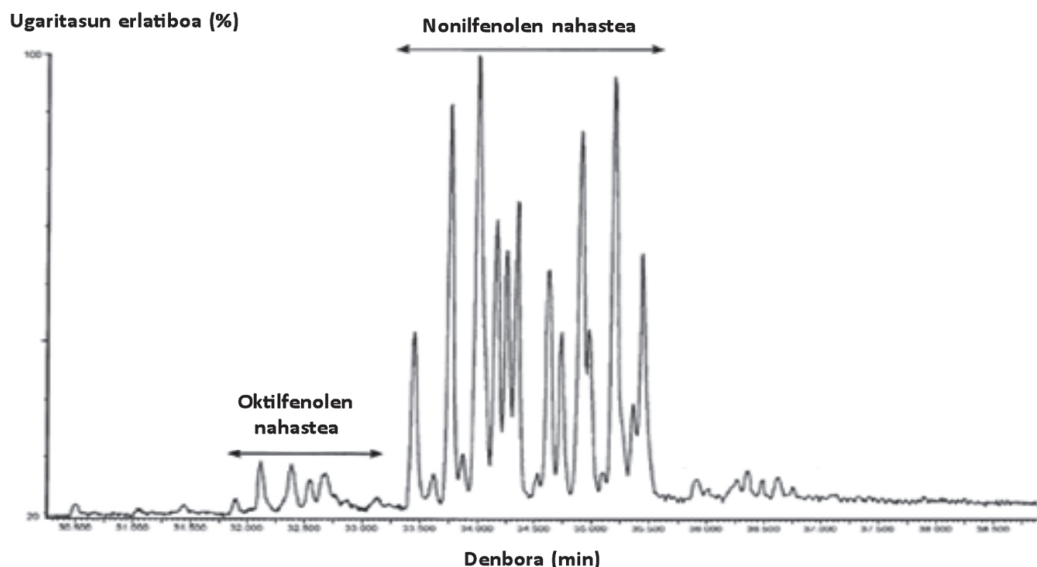
Ehunka konposatu, disruptore endokrinotzat har daitezke, bifenilo poliklorinatuak (PCB), diklorodifeniltrikloroetanoak (DDT), hormona endogenoak zein exogenoak edota alkilfenolak adibidez. Kasu honetan, alkilfenoletan jarriko dugu arreta. Alkifenolak (AP), alkilfenoletoxilatuen (APEO) degradazio-produktuak dira. APEO-k oso erabiliak izan dira detergenteetan, surfaktante modura, edota industria, merkataritzako eta etxeko produktuetan. Konposatu hauek isurbideetatik araztegiara heltzen dira eta bertan degradazio anaerobiko zein aerobiko baten ondorioz AP-k sortzen dira (ikusi 7. irudia) [21].

AP-ek APEO-k baino efektu toxikoagoak dituzte [22] eta sistema endokrinoan arazoak ere sortzeko gai dira. Bizidunetan malformazioak eragiten dituzte, gehien bat arrain eta anfibioetan, eta espezien feminizazioaren eragile zuzenak direla uste da [23-25].

AP ezberdinak topa daitezke naturan, oktilfenolak (OP) eta nonilfenolak (NP) batik bat, eta beti nahaste isomerikoan. Nahaste isomeriko hauetan



7. irudia. Alkilfenoletoxilatuen degradazioa eta Alkilfenolen sorrera araztegiatan.



8. irudia. Oktifenol eta nonilfenol nahasketen banaketa gas-kromatograma batean.

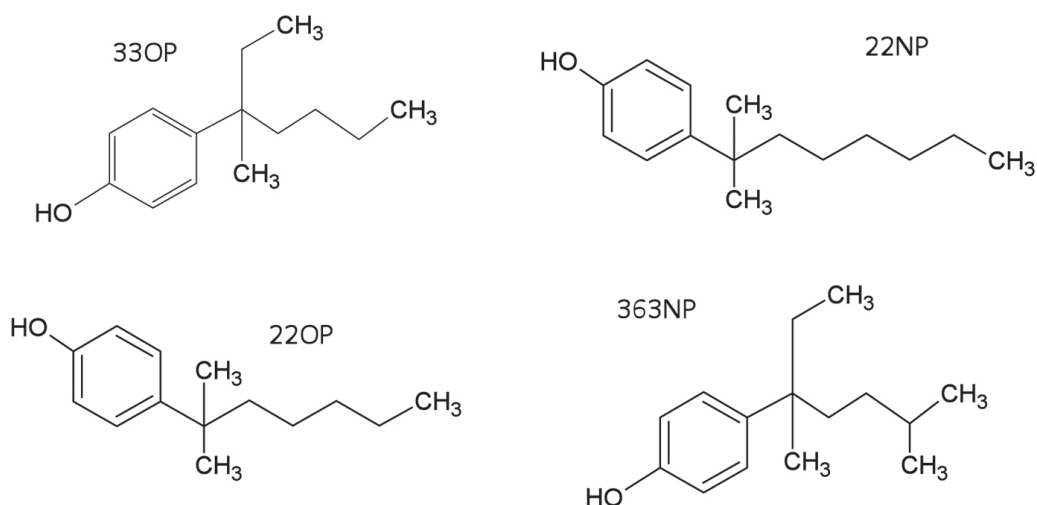
dauden isomeroen kopurua oso handia da, ~ 90 , eta GC bidez (ikusi 8. irudia) banatzeko gai ez direnez, orain arte nahaste osoaren kontzentrazioa eman izan da eta isomero guztien eragin endokrinoa aztertu da.

Hala ere, nahaste horietan dagoen isomero bakoitzak desberdin eragiten dio sistema endokrinoari, eta beraz, oso garrantzitsua da isomero bakoitza bereiztea eta sistema endokrinoari nola eragiten duen ezagutzea. Egun, nahiz eta GC bidez isomero guztiak ezin banatu, GCxGC isomeroak banatzeko gai izan daiteke. Ondorioz, GCxGC bidezko banaketa metodo berri bat garatu behar da OP-k eta NP-k banatu eta beraien kontzentrazioa determinatzeko, eta gerora, arrainetan, isomero bakoitzak daukan eragin endokrinoa jarraitu ahal izateko.

Kasu honetan, bi OP (22OP eta 33OP) eta bi NP (363NP eta 33NP) isomero ezberdinen banaketa (ikusi 9. irudia) eta kuantifikazioa egin da nonilfenolen merkaturatutako nahasketa ezberdinetan. Helburu hau lortzeko dimentsio biko gas-kromatografia masa espektrometro eta garraren bidez ionizazio-detektagailua (GCxGC-qMS-FID) erabili da.

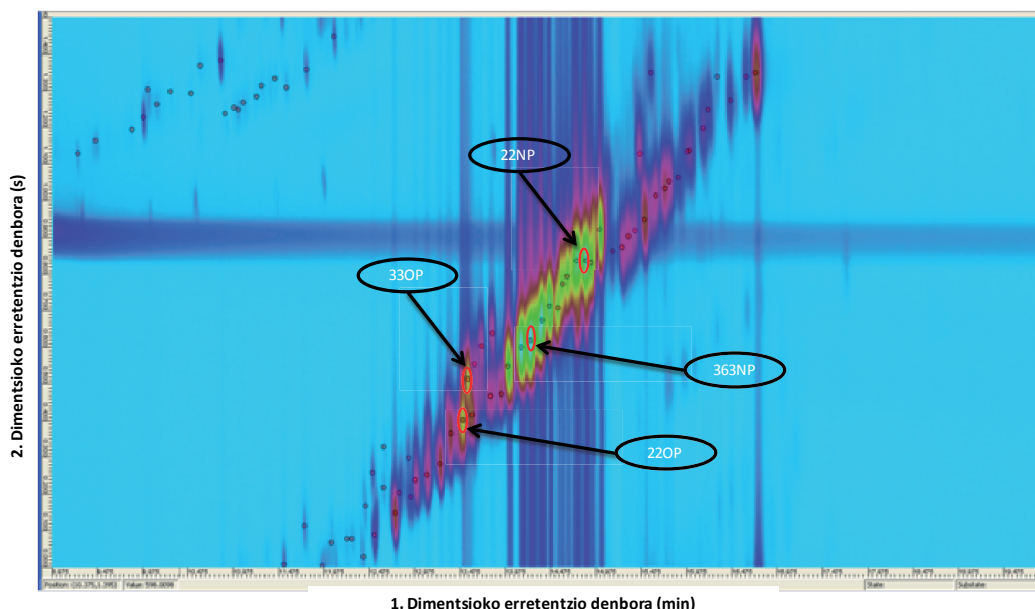
Metodoaren optimizazioari ekin baino lehen, isomeroen sintesia egin behar da, isomero hauek ez baitaude salgai. Horretarako Ruß eta laguntzailuek 2005. urtean [26] garatutako sintesia erabili da.

Bi dimentsioko banaketa optimizatzeko tresna kimimetrikoak erabili dira, diseinu esperimentalak hain zuzen ere. Diseinu hauei esker, metodoan eragina daukaten aldagaien balio egokienak hauta daitezke, aldagai bakoitzaren bakarkako eragina eta aldagaien arteko elkarrekintzen eragina kontutan edukita.



9. irudia. 22OP, 33OP, 22NP eta 363NP alkilfenol egitura kimikoa.

Baliabide hauen bidez, banaketarako egokienak diren baldintzak finka daitezke. Kasu honetan, lehendabizi, faktore osoko diseinu bat (FFD, *Full Factorial Design*) aplikatu zaie, eta ondoren, aldagai adierazgarrienekin, osagai zentralerako diseinu bat garatu da (CCD, *Central Composite Design*). Optimizazio honen ondorioz isomero ezberdinen banaketa egin ahal izan da (ikusi 10. irudia) eta beraien kuantifikazioa salgai dauden isomeroen



10. irudia. Banaketaren optimizazioaren ostean lortutako isomeroen 2D kromatograma.

nahasketa ezberdinetan egin da, lortutako emaitzak beste egile batzuek lortutakoekin bat datozelarik.

Beraz, era honetara, metodo berri bat garatu da, eragin endokrino ezberdina daukaten alkilfenolen isomeroak bereiz eta kuantifikatzeko. Gainera, isomero bakoitzaren eragina azter daiteke, gizakietan zein animalietan; izan ere, isomero guztien baturaren eragina aztertu da orain arte.

3.3. Landare eta olio esentzialen analisisa

Usaimena gizakiaren zentzumenik garatuenetarikoa da, hainbat usain bereizteko gai baikara. Atal honek, usaina ematen duten molekula hauek identifikatzea, bereiztea eta kuantifikatzea du helburu.

Landare aromatikoek edota zitrikoek usain bereziak dituzte; bere propietate bereziengatik antzina medikuntzan erabiltzeaz gain lurrinak egiteko ere erabiltzen ziren eta sukaldaritzan ere erabiliak dira oso. Usaina ematen duten molekula hauek gehien bat bere osagaien artean duten karbonotik eta hidrogenotik hartzen dute kutsu ezpolarra. Baina, oxigenoa, nitrogenoa, sulfrea ... ere ager daitezke; hauek molekulari polartasun handiagoa ematen diote eta ondorioz, ezaugarri ezberdinak hartzen dituzte. Molekula hegazkor hauek monoterpenoak dira gehien bat, hau da, isoprenoaren eratorriak dira eta 10 karbono atomoz osatutako egitura daukate [27].

Molekula hegazkor hauek landaretatik erauzi dira disolbatzaile ezpolar baten bidez. Ultrasoinu Fokatuko erauzketaren kasuan ziklohexanoa erabili da eta Jariakin Superkritikoen bidezko erauzketan, CO₂. Azken kasu honetan CO₂-a lurrundu egiten da eta ez dago disolbatzaile hondarririk erauzkintan; kimika merke eta berdea izango genuke kasu honetan [28].

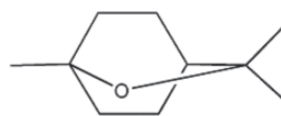
Molekula hauekin lanean hasi orduko sistemaren lan-baldintzak optimizatu behar dira (1.ngo eta 2. zutabeetako fluxuak, modulazio denbora eta modulatzailaren injekzio denbora); behin hori eginda erromeroa, oreganoa, kamamila, kalendula eta zenbait zitrikoren azalak (mandarina, laranja, pomeloa, limoia) erauzi eta aztertu ziren era berean.

Hainbat konposatu identifikatzeaz gain, konposatuen familiak identifika daitezkeela ikusi zen. 11. irudian oxigenodun konposatuak (camphor eta eucalyptol) ikus daitezke goialdean; oxigeno atomo honek polartasun apur bat ematen die baina behealdean ordea, konposatu ezpolarrak (limonene eta myrcene) daude.

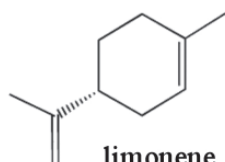
Antzeko natura duten konposatuak kromatogramaren zonalde berean agertzen dira familiak osatuz; ondorioz, aurrean daiteke konposatu guztiak identifikatzeko estandarrak izan ez arren nondik norako egitura duten. 12. irudian erromero erauzkin baten kromatograma ikus daiteke; honetan, kolore ezberdinetan konposatuen molekula-egitura adierazi da eta lauki zurien barnean konposatuen familiak.



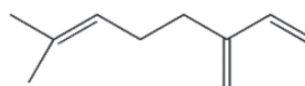
camphor



eucalyptol

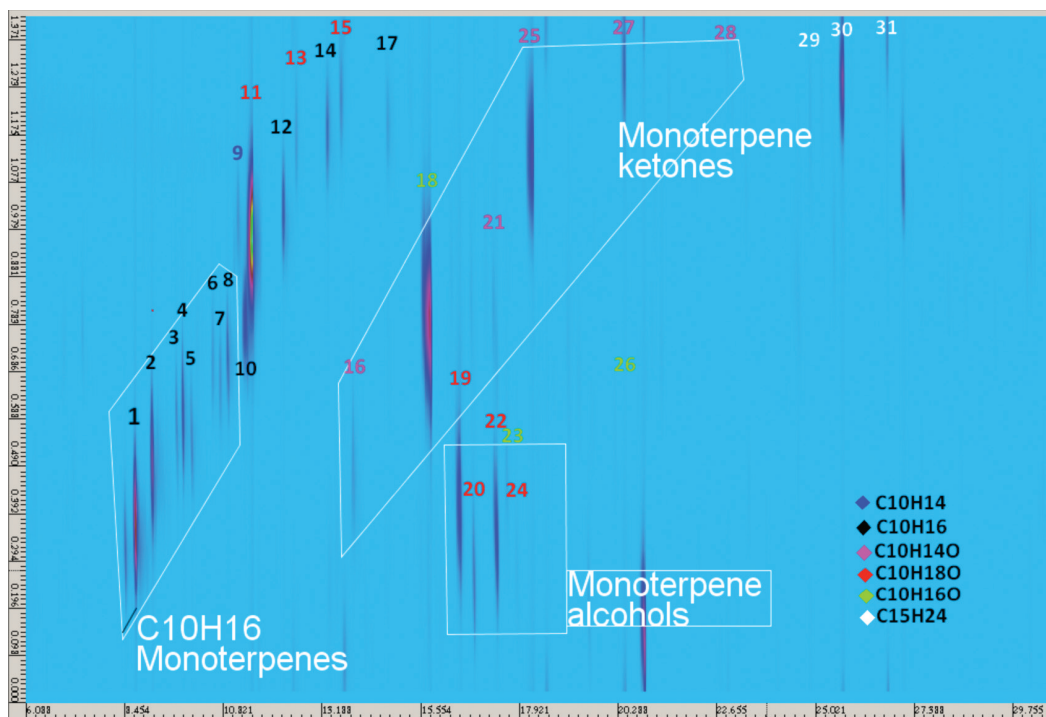


limonene



myrcene

11. irudia. Camphor, eucalyptol, limonene eta myrcene-ren molekula-egitura.



12. irudia. Erromero landarearen erazkina dimentsio biko gas-kromatografia-ren bidez aztertuta; bertan, konposatuen familiak ezberdintzen dira eta joera batekin kokatzen dira.

Bertan ikus daitekeen moduan, konposatuen familiek joera lineala mantentzen dute. Emaitzak beste modu batean ikusteko 3D-tara jo daiteke; kasu honetan, pikoaren gailurrek ondoan dagoen besteren bat estal diezagukete eta 3D-en posizio guztiekin jokatu behar da.

Lana errazte aldera, konposatu estandarrekin eredu bat sor dezakegu. Eredu honetan, analito bakoitza dagokion erretentzio denborarekin eta masa-espektroarekin lotzen da. Lagin errealak sartzerakoan eta kromatogramak eskuragarri dauzkagunean, aurretiaz sortutako eredia karga dezakegu eta horrela, jakingo dugu analitoak daudela.

4. ONDORIOAK

Zientzia arlo azaldu edo finkatu gabe gelditzen den informazioa gehiegizkoa izaten da askotan. Honi, gaur egun aztertu behar diren laginen matrizeen konplexutasuna lotzen badiogu, ezagutzen diren ohiko gas-kromatografia teknikek ez dute gaitasun osoa bermatzen. Ondorio gisa beraz, matrize konplexuen osagaien analisia ahalbidetzen duten teknika berrien garapena erabiltzaileei gogokoa gertatzeaz gain beharrezkoa ere bilakatzen da. Osagaien banaketari dagokionez, dimentsio biko gas-kromatografia masa espektrometria erabiltzerakoan, beharizan hauek betetzen dituela esan daiteke, selektiboa, sentikortasun handikoa eta bereizmen gaitasun handikoa besteak beste.

Lan honetan, dimentsio biko gas-kromatografiak hainbat arlo ezberdinetan dituen erabilera eta onurak aipatu dira. Teknika hau, hala ere, bere hasieretan baino ez dago eta oraindik asko gelditzen zaio ezarpen finko eta zabala izateko. Beraz, ziurtatua dago GC, zientzietako arlo ezberdinetan aplikazio eta hedapen zabala izango duela, GCxGC-MS teknika beraz, urratsez urrats garatuz doan heinean.

5. ERREFERENTZIAK

- [1] BEENS J. 2009. *Comprehensive two-dimensional gas chromatography*. Chromedia. Amsterdam. Holanda.
- [2] JAMES A.T. eta MARTIN A.J.P. 1952. «Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid». *Biochemistry Journal*, **50**, 679-690.
- [3] MARTIN A.J.P. eta SYNGE R.L.M. 1941. «A new form of chromatogram employing two liquid phases. I. A theory of chromatography. II. Application to the microdetermination of the higher monoamino acids in proteins». *Biochemistry Journal*, **35**, 1358-1368.
- [4] BARTLE K.D. eta MYERS P. 2002. «History of gas chromatography». *Trends in analytical chemistry*, **21**, 547-557.
- [5] JENNINGS W., MITTFELDELT E. eta STREMPLE P. 1997. *Analytical Gas Chromatography*. Academic Press, Londres-Ingalaterra.
- [6] HOH E. eta MASTOVSKA K. 2008. «Large volume injection techniques in capillary gas chromatography». *Journal of Chromatography A*, **1186**, 2-15.

- [7] KIMIKA ANALITIKOA SAILA. 2010. *Berreizketa kromatografikoaren bereizketa*. Euskal Herriko Unibertsitatea. Leioa. Espainia.
- [8] LIU Z.Y. eta PHILLIPS J.B. 1991. «Comprehensive 2-Dimensional gas-chromatography using an on-column thermal modulator interface». *Journal of Chromatographic Science*, **29**, 227-231.
- [9] ADAHCHOUR M., BEENS J., VREULS R.J.J., eta BRINKMAN U.A.T. 2006a. «Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) I. Introduction and instrumental set-up». *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **25**, 438-454.
- [10] ADAHCHOUR M., BEENS J., VREULS R.J.J. eta BRINKMAN U.A.T. 2006b. «Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) II. Modulation and detection». *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **25**, 540-553.
- [11] GORECKI T., HARYNUK J. eta PANIC O. 2004. «The evolution of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)». *Journal of Separation Science*, **27**, 359-379.
- [12] MARRIOTT P. eta SHELLIE R. 2002. «Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography». *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **21**, 573-583.
- [13] PHILLIPS J.B. eta BEENS J. 1999. «Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a hyphenated method with strong coupling between the two dimensions». *Journal of Chromatography A*, **856**, 331-347.
- [14] PIERCE K.M., HOGGARD, J.C. MOHLER, R.E. eta SYNOVEC R.E. 2008. «Recent advancements in comprehensive two-dimensional separations with chemometrics». *Journal of Chromatography A*, **1184**, 341-352.
- [15] SKOV T. eta BRO R. 2008. «Solving fundamental problems in chromatographic analysis». *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **390**, 281-285.
- [16] ADAHCHOUR M., BEENS J. eta BRINKMAN, U.A.T. 2008. «Recent developments in the application of comprehensive two-dimensional gas chromatography». *Journal of Chromatography A*, **1186**, 67-108.
- [17] CORTES H.J., WINNIFORD B., LUONG J. and PURSCH, M. 2009. «Comprehensive two dimensional gas chromatography review». *Journal of Separation Science*, **32**, 883-904.
- [18] BARTOLOMÉ L., DEUSTO M., ETXEBARRIA N., NAVARRO P., USOBIAGA A. eta ZULOAGA O. 2007. «Chemical fingerprinting of petroleum biomarkers in biota samples using retention-time locking chromatography and multivariate analysis». *Journal of Chromatography A*, **1157**, 369-375.
- [19] PETERS K.E. eta MOLDOWAN J.M. 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall. New Jersey.
- [20] OLIVARES M., IRAZOLA M., VALLEJO A., MURELAGA X., ZULOAGA O., eta ETXEBARRIA N. 2011. «Comprehensive two-dimensional gas chromatography to characterize hydrocarbon mixtures in lithic materials». *Journal of Chromatography A*, **1218**: 1656-1662

- [21] SHARMA V.K., ANQUANDAH G.A.K., YNGARD R.A., KIM H., FEKETE J., BOUZEK K., RAY A.K. ETA GOLOVKO D. 2009. «Nonylphenol, octylphenol and bisphenol A in the aquatic environment: A review on occurrence, fate and treatment». *Journal of Environmental Science. Health A. Toxicological Hazardous Substance Environmental Engineer*, **44**, 423-442
- [22] YING G.G., B. WILLIAMS B. ETA KOOKANA R. 2002. «Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates-a review». *Environment International*, **28**, 215-226.
- [23] LYE C.M., FRID C.L.J., GILL M.E. eta MCCORMICK D. 1997. «Abnormalities in the reproductive health of flounder *Platichthys flesus* exposed to effluent from a sewage treatment works». *Marine Pollution Bulletin*, **34**, 34-41.
- [24] HSIEH Y., MIAW C.L., HSIEH C.C., TSENG H.C., YANG Y.H. eta YEN C.H. 2009.«Effects of chronic 4-n-nonylphenol treatment on aortic vasoconstriction and vasorelaxation in rats». *Archives of Toxicology*, **83**, 941-946.
- [25] WHITE R., JOBLING S., HOARE S.A., SUMPTER J.P. eta PARKER M.G. 1994. «Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic». *Endocrinology*, **135**, 175-182.
- [26] RUB A.S., VINKEN R., SCHUPHAN I. eta SCHMIDT B. 2005. «Synthesis of branched para-nonylphenol isomers: Occurrence and quantification in two commercial mixtures». *Chemosphere*, **60**, 1624-1634.
- [27] MARRIOTT P., SHELLIE R., CORNWELL C. 2001.« Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils» *Journal of Chromatography A*, **936**, 1-22.
- [28] REVERCHON E. 1997. «Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products». *Journal of Supercritical Fluids*, **10**, 1-37.