



INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA

ARTÍCULOS DE INTERÉS

En los últimos años ha aumentado la preocupación por los contaminantes orgánicos persistentes (COPs) y sus efectos adversos sobre la salud humana (derivados principalmente de la exposición alimentaria) y sobre el medio ambiente, atrayendo la atención de científicos y organismos reguladores. Algunos COPs que están regulados actualmente por la legislación europea son bifenilos policlorados (PCBs), policlorodibenzo dioxinas y furanos (PCDD/Fs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), polibromodifenil éteres (PBDEs) y pesticidas organoclorados. Sin embargo, determinados contaminantes orgánicos emergentes tales como nuevos retardantes de llama bromados (bis(2,4,6-tribromofenoxi) etano (BTBPE), decabromodifenil etano (DBDPE), etc.) aún no están regulados pero, debido a su uso reciente, ya han sido detectados en aves, mamíferos y matrices medioambientales y por ello deben ser vigilados.

La determinación simultánea de todos estos contaminantes es un verdadero desafío. Los procedimientos analíticos de preparación de muestra habitualmente utilizados (extracción por Soxhlet, extracción asistida por microondas o ultrasonidos, cromatografía de permeación en gel (GPC),...) requieren de mucho tiempo, grandes cantidades de disolventes y múltiples pasos de evaporación. Actualmente, algunos laboratorios están adoptando metodologías más sencillas, rápidas y que mejoran el rendimiento de preparación de muestras, como la extracción con líquidos presurizados (PLE) o el método QuEChERS.

Respecto a la identificación y cuantificación de los analitos, la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem (GC-MS/MS) con analizador de triple cuadrupolo (QqQ) se está erigiendo como una potente técnica por su alta selectividad y sensibilidad frente a la convencional GC-MS y por su facilidad de manejo y menor coste frente a MS de alta resolución (HRMS).

A continuación se presentan tres trabajos donde se proponen diferentes técnicas analíticas de preparación de muestra y determinación por GC-QqQ(MS/MS) para llevar a cabo este tipo de análisis.

“Determination of selected organic contaminants in soil by pressurized liquid extraction (PLE) and gas chromatography tandem mass spectrometry with in situ derivatization”

Beatriz Albero, Consuelo Sánchez-Brunete, Esther Miguel, Rosa A. Pérez, José L. Tadeo
Journal of Chromatography A, 2012, 1248, 9-17.

Los autores de este trabajo presentan un método para el análisis simultáneo de 40 contaminantes orgánicos (PAHs, PCBs, PBDEs, filtros UV, parabenos, bisfenoles y triclosan) en suelo.

El método desarrollado se basa en la extracción de las muestras de suelo mediante PLE, sin necesidad de una etapa adicional de purificación, seguida de la derivatización *in situ* y determinación instrumental por GC-MS/MS.

La extracción por PLE es una técnica que proporciona excelentes rendimientos y la posibilidad de integrar extracción y purificación en un solo paso. Tras evaluar los diferentes parámetros que afectan al procedimiento de PLE, éste se realizó por dispersión de la muestra con un material inerte, Spe-ed™ PSE, seguida de dos ciclos de extracción (10 min/ciclo) con mezcla acetato de etilo:metanol (90:10, v:v) a 80 °C y 120 bar, logrando un procedimiento de extracción rápido y eficiente.

El proceso utilizado de derivatización por sililación, utilizando bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) con 1% de trimetilclorosilano (TMCS) como agente derivatizante, mejora la volatilidad y el comportamiento cromatográfico de compuestos polares como parabenos y bisfenoles, y es necesario cuando se pretende separar y analizar este tipo de compuestos por GC. La derivatización se llevó a cabo de forma automática en el inyector del cromatógrafo de gases mediante inyecciones tipo sándwich del reactivo de sililación y la muestra (1:1). Los autores compararon este proceso frente a la derivatización manual, y escogieron la derivatización *in situ* por presentar ventajas como una mayor respuesta cromatográfica, menor uso de reactivos, evitar etapas preparativas y reducir el tiempo empleado, lo que disminuye los costes de análisis. Sin embargo, un inconveniente de la derivatización *in situ* es la proporción ligeramente mayor de



reactivo inyectado que con el tiempo podría influir en el rendimiento de la columna cromatográfica. A pesar de que el BSTFA es un agente agresivo para la fase estacionaria, el tiempo de vida de la columna es aceptable dada la pequeña cantidad que se inyecta en la columna.

El método validado se utilizó para analizar los contaminantes mencionados en muestras de suelo recogidas en campos agrícolas de diferentes regiones de España (Madrid, Guadalajara, Badajoz y Castellón) y confirmó la presencia de algunos de los contaminantes estudiados, siendo los PAHs los compuestos principalmente detectados a niveles más altos.

“High throughput sample preparation in combination with gas chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS): A smart procedure for (ultra)trace analysis of brominated flame retardants in fish”

*Kamila Kalachova, Tomas Cajka, Chris Sandy, Jana Hajslova, Jana Pulkrabova
Talanta, 2013, 105, 109-116.*

Este trabajo presenta un método de GC-MS/MS con analizador de triple cuadrupolo (QqQ) en modo de ionización de electrones (EI) como una herramienta eficaz para el análisis de trazas de retardantes de llama bromados (BFRs) incluyendo PBDEs, pentabromotolueno (PBT), pentabromoetilbenceno (PBEB), BTBPE, DBDPE, etc. en alimentos y matrices ambientales.

Los autores comparan éste con otros métodos desarrollados paralelamente de GC-MS donde el QqQ trabaja como un cuadrupolo sencillo en modos EI e ionización química negativa (NCI). Cuando se quieren determinar compuestos bromados por GC-MS, el modo NCI es la opción preferida pues proporciona mayor sensibilidad y límites de cuantificación más bajos que EI, sin embargo, este modo de detección (que emplea el ion m/z 79 como ion de cuantificación) no es suficientemente selectivo.

Mediante la utilización de GC-EI-QqQ(MS/MS) se consigue mejor selectividad y sensibilidad en la determinación instrumental debido al uso de transiciones de masas altamente selectivas. Además, se observa una disminución significativa del ruido químico en los cromatogramas por lo que se obtienen límites de cuan-

tificación comparables a los obtenidos por GC-NCI-MS, haciendo posible la determinación fiable de BFRs incluso a niveles de ultra trazas.

Por otro lado, este estudio se sirve de un método de preparación de muestra simplificado, basado en una extracción QuEChERS con acetato de etilo y purificación en columna de sílice de pequeñas dimensiones, que permite preparar 6 muestras en una hora y utiliza cantidades reducidas de disolvente y otros productos químicos, logrando un alto rendimiento en el procedimiento de extracción de los analitos.

“Multi-class, multi-residue analysis of pesticides, polychlorinated biphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons, polybrominated diphenyl ethers and novel flame retardants in fish using fast, low-pressure gas chromatography–tandem mass spectrometry”

*Yelena Sapozhnikova, Steven J. Lehotay
Analytica Chimica Acta, 2013, 758, 80-92.*

En este estudio, los autores presentan un procedimiento analítico sencillo y rápido para el análisis simultáneo de una amplia gama de retardantes de llama (FRs) organoclorados, organobromados y organofosforados junto con otros tipos de COPs y pesticidas (13 nuevos FRs, 18 pesticidas, 14 PCBs, 16 PAHs y 7 PBDEs), mediante cromatografía de gases rápida y a baja presión acoplada a espectrometría de masas en tándem con analizador de triple cuadrupolo (LP-GC-QqQ(MS/MS)).

El método se basa en extracción QuEChERS con acetonitrilo, que permite la extracción rápida, eficiente y simultánea de analitos no polares y relativamente polares en una única etapa de extracción y disminuye considerablemente la cantidad de sustancias coextraídas (grasa y lípidos) en comparación con el uso de disolventes no polares como hexano o acetato de etilo. A este proceso le sigue una etapa de purificación mediante extracción en fase sólida dispersiva (d-SPE), con un adsorbente a base de circonio, previa a la determinación instrumental por LP-GC-QqQ(MS/MS).

Este método rápido y sencillo permite preparar diez muestras en una hora, con un coste de preparación por muestra mucho menor que el de los métodos convencionales, utilizando pequeñas cantidades de disolvente para la extracción, lo que lleva a una reducción de residuos de disolvente y un mínimo impacto ambiental.

La LP-GC con una columna de 15 m proporcionó una óptima separación cromatográfica de los analitos en 9 min, en comparación con la GC convencional con columna de 30 m que requiere aproximadamente de 30 min. Además, la alta temperatura del inyector (420 °C) y del horno cromatográfico (320 °C) hace posible una rápida y eficiente transferencia de los analitos a la columna del cromatógrafo, así como su rápida elución. Únicamente se observaron dos coeluciones, los isómeros del benzofluoranteno y los PCBs 123 y 118, que se cuantificaron como suma de los isómeros o de los PCBs, respectivamente.

El método fue validado mediante el análisis de dos materiales estándar de referencia (SRMs 1974B, tejido de mejillón, y 1947, tejido de pescado del Lago Michigan) observándose buena correlación entre los resultados obtenidos y los valores certificados para ambos materiales. Posteriormente, para demostrar su aplicabilidad en muestras reales, se analizaron 21 muestras de pescado de diferentes países.

Como conclusión, son cada vez más necesarios métodos analíticos multiresiduo que sean rápidos, sencillos, económicos, sensibles y que permitan el análisis simultáneo de COPs y contaminantes orgánicos emergentes, incluso a nivel de ultra trazas. Es imprescindible prestar especial atención a la elección del procedimiento de preparación de muestra, tendiendo hacia estrategias sencillas, rápidas y que permitan extraer eficazmente los analitos de interés, así como al empleo de sistemas de MS con alta velocidad de barrido, sensibles, selectivos y de fácil manejo, que permitan monitorizar un gran número de compuestos a bajas concentraciones en una sola inyección cromatográfica. Todo ello con el objetivo de llevar a cabo un control eficiente de la contaminación, dados los riesgos potenciales de estas sustancias sobre el medio ambiente y la salud humana, y así contribuir a futuras regulaciones.

Ángel García-Bermejo Pérez

Instituto de Química Orgánica General, IQOG-CSIC

NOTA DE LA REDACCIÓN

*Desde el Comité Editorial
os animamos a que nos enviéis
toda aquella información
que consideréis de interés
(premios, jubilaciones, etc.)
para su difusión entre
los lectores del boletín.*

