

Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9; año 2010. Editor Dr. Nour Kayali



4º Premio

“Club de Usuarios SPME”

Todos los trabajos de investigación presentados, al cuarto premio del Club de Usuarios SPME, han sido publicados en revistas científicas de gran calidad.

Los autores han empleado la microextracción en fase sólida, utilizando diversas fases de fibras, para la determinación de compuestos orgánicos volátiles y no volátiles realizando la derivatización de estos últimos. Las muestras, en general, provienen de diferentes campos, así: medio ambiente, alimentación, cosmética, aguas, material de embasado y pigmento. La selección del trabajo premiado ha sido realizada mediante un tribunal formado por cuatro miembros, tres del Club de Usuarios SPME y uno de Sigma-Aldrich. El artículo premiado lleva por título **“Solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry determination of fragrance allergens in baby bathwater”**, presentado por Juan Pablo Lamas – Departamento de Química del Instituto de Investigación y Análisis Alimentario- (Universidad de Santiago de Compostela).

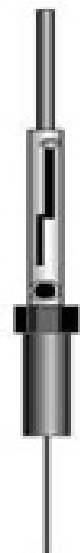
Por último, dar mi más cordial enhorabuena al ganador, agradecer el la colaboración de todos los participantes y animar a todos los usuarios, de esta magnífica técnica, a participar en el siguiente premio.

Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química

Consejo Práctico

El uso de un cabezal triple permite la realización de tres extracciones, simultáneamente, utilizando tres fibras de la misma naturaleza (análisis confirmativos), o tres fibras de diferente naturaleza (análisis tipo "screening").



Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química

Carta a los Usuarios de SPME.

Estimados Usuarios de SPME,

Acabamos el año del 20 aniversario de la invención de la técnica de SPME por Prof. Janusz Pawliszyn con dos grandes acontecimientos que se han celebrado en Aveiro (Portugal) y Zaragoza (España). La presencia del profesor Janusz Pawliszyn con dos magistrales conferencias en sendos seminarios a los que han asistido una gran cantidad de usuarios y de interesados en la técnica de SPME.

Todo esto ha sido posible gracias al volumen que esta adquiriendo nuestro club de usuarios de SPME qué cuenta en la actualidad con 130 miembros y creciendo más y más.

www.sigma-aldrich.com/club_usuarios_spme

La más importante conclusión que se ha sacado en ambos seminarios es la irrupción con fuerza de la cuantificación mediante esta técnica. Muchos de los trabajos que hoy se realizan se hacen con la finalidad de cuantificar los analitos en la muestra por espacio de cabeza o bien inmersión directa. SPME abandona la etiqueta de técnica cualitativa o para screening y es una consagrada técnica cuantitativa.

Un cordial saludo

Sigma-Aldrich Química
Pedro Gutiérrez
Sales Development. Analytical
Sigma-Aldrich Química

Fotos

Juan Pablo Lamas Castro recogiendo el premio entregado por Sigma-Aldrich a través de su representante en Portugal, de manos del Profesor J. Pawliszyn



Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química



Determinación de fragancias alergénicas en aguas de baño de bebés mediante microextracción en fase sólida

J. Pablo Lamas, Lucia Sanchez-Prado, Carmen Garcia-Jares, y Maria Llompart*
Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Soluciones Analíticas (LIDSA),
Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología, Facultad de Química,
Universidad de Santiago de Compostela, E-15782, Santiago de Compostela, Spain

1. Introducción

Los productos de cuidado personal (PCPs) juegan un papel indispensable en nuestras rutinas diarias. Son formulaciones complejas que incluyen una gran diversidad de sustancias químicas. Los productos de higiene, especialmente los productos de baño, se caracterizan por contener una mezcla de diversas sustancias químicas entre las que se encuentran colorantes artificiales, fragancias, ftalatos, y conservantes, entre otras.

Un grupo de estas sustancias químicas peligrosas incluidas como ingredientes de los PCPs son las fragancias alergénicas. El Comité Científico en Productos Cosméticos y Productos No Alimentarios (SCCNFP) ha identificado 26 de estos ingredientes como probables causantes de alergias de contacto [2], y la Directiva Cosmética europea requiere la indicación de la presencia de estos alérgenos potenciales en productos cosméticos cuando superan un límite de 0.01 % para productos de aclarado y 0.001 % para productos que permanecen en la piel.

Para algunos expertos, el uso cada vez mayor de productos innecesarios en nombre de la higiene podría estar ocasionando a los niños, y especialmente a los bebés, más daño que beneficios.

Los productos de higiene infantil más usados son aquellos para el baño como champús, geles, y jabones. Estos productos contienen detergentes que pueden romper la barrera natural de la piel, lo que facilita la penetración de otros irritantes y alérgenos. En los países desarrollados, el baño diario de los bebés es una práctica común, siendo frecuente que los niños permanezcan jugando en el baño 15 min o más tiempo, y que la exposición a estas fragancias y a los demás ingredientes químicos de los productos usados en el baño no es sólo debido a absorción dérmica, sino además a inhalación y, frecuentemente, a ingestión intencionada o no del agua. Por ello, la presencia y niveles de estos agentes químicos en las aguas de baño de los niños constituye un motivo de preocupación (Figura 1).

Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química

Artículo miembro del club SPME

En este estudio se ha desarrollado un método para la identificación y cuantificación de 15 alérgenos frecuentes en aguas de baño de bebés. Se trata del primer estudio que determina estos compuestos en aguas. Por otra parte, el procedimiento analítico propuesto basado en SPME y GC-MS constituye también la primera aplicación de la SPME a la determinación de fragancias alérgicas.

2. Optimización del procedimiento de SPME

En el transcurso de la optimización del método, las experiencias se llevaron a cabo con 10 mL muestra de agua con adición de las fragancias alérgicas objeto de estudio. Las muestras se sometieron al proceso de SPME en distintas condiciones experimentales.

Los analitos incluidos en este estudio comprenden alcoholes, aldehídos, ésteres, éteres y una lactona, compuestos con propiedades físico-químicas muy diferentes. Por tanto, la optimización de las condiciones de extracción es esencial en el desarrollo de un método adecuado para la extracción simultánea de todos los analitos. Es importante estudiar, no sólo el efecto individual de los factores que afectan el proceso de SPME, sino también los posibles efectos de interacción entre factores principales. Para ello la optimización se realizó mediante una estrategia de diseño experimental.

Inicialmente se probaron cinco fibras (PDMS, PDMS/DVB, DVB/CAR/PDMS, CAR/PDMS, PA). Las fibras más apropiadas fueron PDMS/DVB y DVB/CAR/PDMS, aunque ésta última no fue adecuada para la extracción de limoneno y cumarina, por lo que se seleccionó PDMS/DVB para la determinación simultánea de todos los analitos.

Para la optimización del proceso se utilizó un diseño experimental 3*23-1. Los factores incluidos fueron: temperatura de extracción (A), 50 °C, 75 °C y 100 °C; modo de muestreo (B), SPME y HS-SPME; efecto salino (NaCl) (C), 0 %, 20 %, y temperatura de desorción (D), 220 °C y 260 °C.

Los gráficos Pareto para algunos compuestos representativos se muestran en la Figura 2. La temperatura de desorción (D) no fue estadísticamente significativa para ninguno de los compuestos objetivo; por el contrario, los otros tres factores principales fueron, en general, bastante importantes, aunque sus efectos varían según el compuesto. Las interacciones AB fueron también significativas en muchos casos. La Figura 3A muestra a modo ilustrativo la gráfica de efectos principales para un compuesto representativo de las condiciones de extracción más favorables. La Figura 3B muestra el gráfico de interacción para el benzoato de bencilo donde se puede apreciar claramente los efectos de interacción AB y BC.

Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química



Tras la evaluación de los efectos principales y los efectos de interacción, podemos concluir que las condiciones generales más favorables para la extracción simultánea de los compuestos es HS-SPME a 100 °C, con adición de cloruro sódico.

3. Evaluación de la calidad del método propuesto

El estudio de linealidad se realizó entre 0.1 y 50 ng mL⁻¹, con 6 niveles, obteniendo coeficientes de correlación (R) de 0.993 a 1.000. La precisión del procedimiento experimental, evaluada a tres niveles de concentración (1, 5 y 20 ng mL⁻¹) fue satisfactoria en todos los casos, con valores de desviación estándar relativa (RSD) en general inferiores al 10 %. Los límites de detección, LODs, y límites de cuantificación, LOQs, se encontraron en el sub-ng mL⁻¹, y por tanto, la sensibilidad del método propuesto puede ser considerada muy elevada. Se realizaron estudios de recuperación y de efecto matriz sobre muestras reales obteniendo valores por encima del 80 %. La ausencia de efecto matriz permitió la cuantificación por calibración externa utilizando disoluciones de estándares en agua ultrapura.

4. Aplicación a muestras reales de aguas de baño de bebé

El método se aplicó finalmente para determinar los niveles de los compuestos estudiados en las distintas muestras de agua de baño de bebés (BBW1-BBW9). Todas las fragancias alergénicas estudiadas se detectaron en muestra real. Hay que destacar las elevadas concentraciones encontradas para algunos compuestos en varias muestras, llegando incluso a valores mayores de 100 ng mL⁻¹ (Tabla 1). En la Figura 4 se muestran los cromatogramas de ión seleccionado obtenidos en el análisis de una de las muestras de agua tomada al final del baño de un bebé. Teniendo en cuenta que no es infrecuente que los niños pasen 15 minutos o incluso más tiempo jugando cada día en el baño, y que la exposición a estos y otros ingredientes no es sólo absorción por vía dérmica, sino también por inhalación, y frecuentemente por ingestión, la presencia y los niveles de estas sustancias químicas encontradas en las aguas de baño tendría que ser motivo de especial preocupación.

Referencias

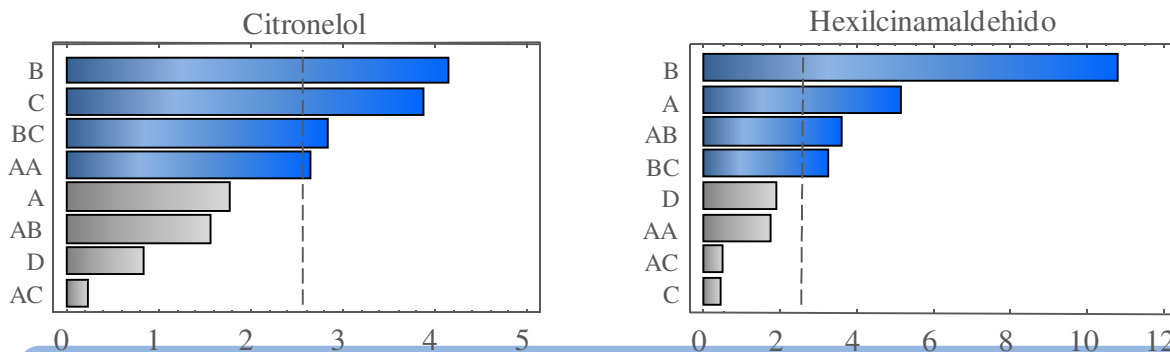
- [1] J. Pablo Lamas, Lucia Sánchez-Prado, Carmen Garcia-Jares y María Llompart. "Solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry determination of fragrance allergens in baby bathwater". *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394 (5): 1399-1411, julio de 2009
- [2] SCCNFP/0017/98 Final FRAGRANCE ALLERGY IN CONSUMERS (December 1999).
- [3] Servicio de Información y Noticias Científicas (SINC), Julio 2009
<http://www.plataformasinc.es/>

Artículo miembro del club SPME

Figura 1. A través del baño, los bebés se ven sometidos a diario al contacto con diversas sustancias químicas reconocidas como alérgenos potenciales



Figura 2. Gráficos Pareto

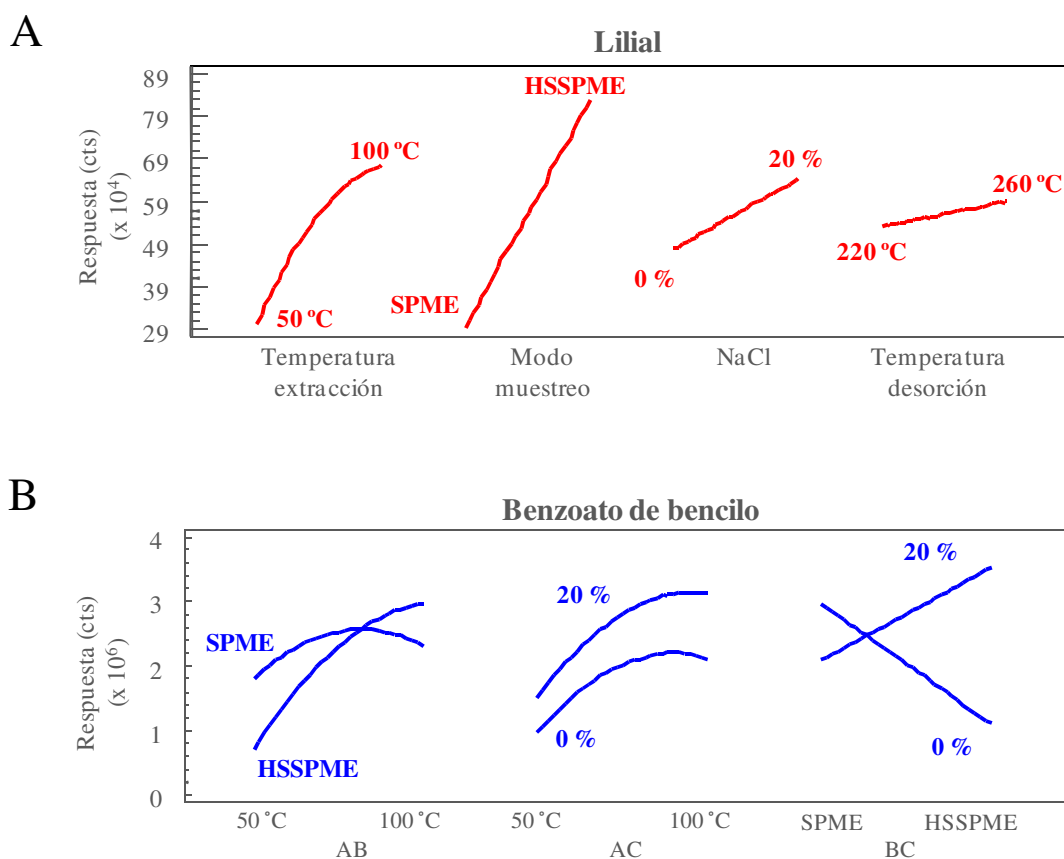


Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química

Artículo miembro del club SPME

Figura 3. Gráficos de: A) efectos principales y B) interacciones

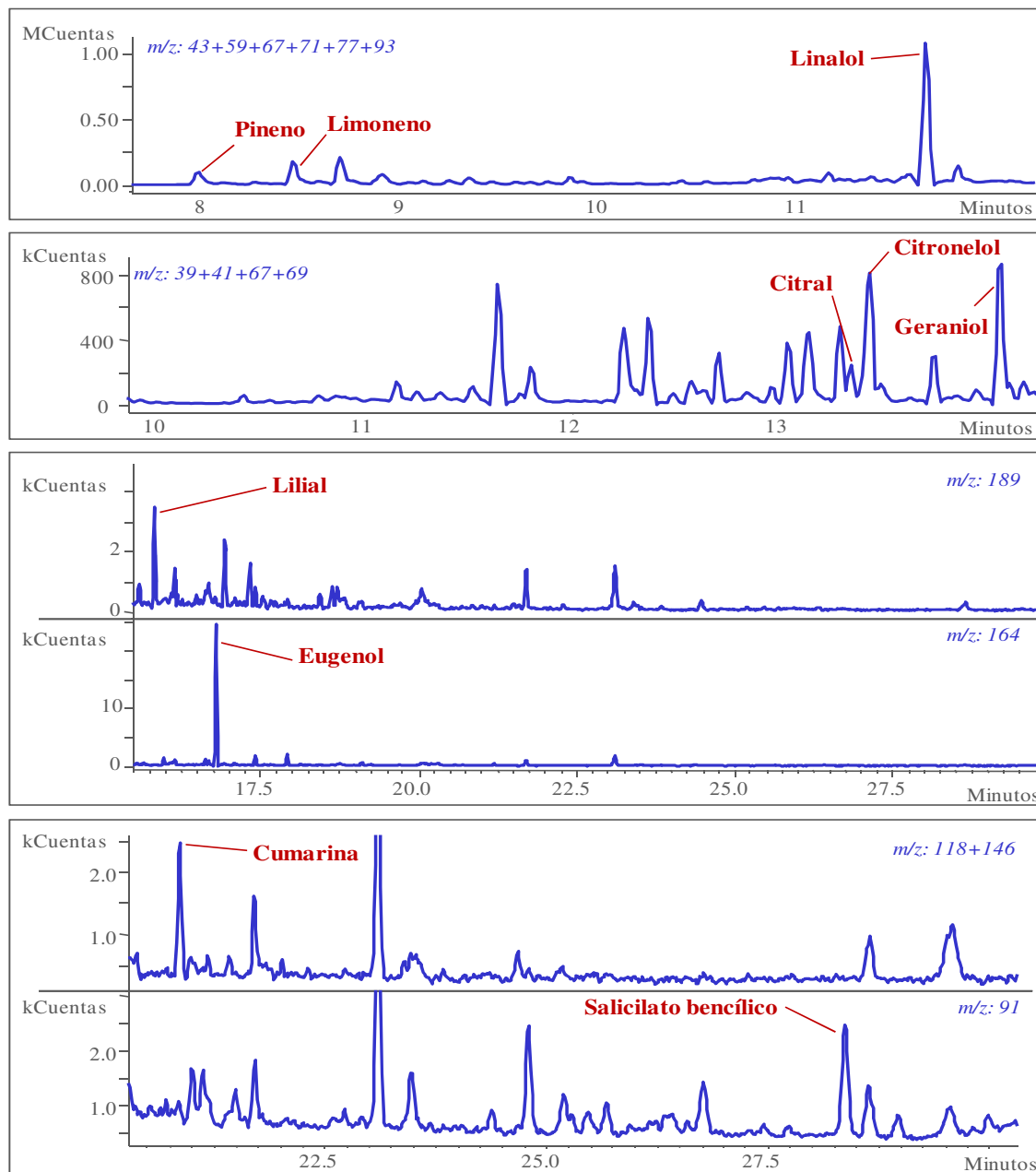


Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química



Figura 4. Análisis mediante el método propuesto de HSSPME-GC-MS de una muestra tomada de un agua de baño de bebé



Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química

Artículo miembro del club SPME

Tabla 1. Concentración de las fragancias alergénicas determinadas en las muestras de agua de baño de bebés (ng mL⁻¹)

Compuesto	BBW1	BBW2	BBW3	BBW4	BBW5	BBW6	BBW7	BBW8	BBW9
Pineno	39.0		8.6		354		5.5		
Limoneno	5.4		56.3	0.4	568	0.3	1.7		3.0
Linalol	11.9		47.3	2.1	108	0.6	26.2	2.3	19.3
Citral	1.1			11.7		2.3	38.2	6.8	1.8
Citronelol	4.3		34.0	1.7	14.8	3.3	5.7	6.5	13.8
Geraniol	9.6		25.3	2.6	40.5		11.3		10.8
Hydroxycitronelal							103		88.5
Lilial	0.4	0.7		0.5	0.8	0.6	3.0	0.7	
Eugenol	2.6	0.1	31.9		40.7				
Farnesol		2.9	27.4		62.5	2.2	17.7	1.6	2.7
Isoeugenol									
Hexilcinamaldehído		0.2	0.21		0.2	0.01	3.1		
Cumarina	2.9	10.0	157	2.7					
Benzoato de bencilo		2.3	12.1	0.03	0.3	0.03		0.03	
Salicilato de bencilo	0.4	3.5	4.1	3.3	1.6	0.4			0.06

Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química

Próximos congresos, cursos y seminarios



ExTech 2011



NUS
National University
of Singapore

13th International Symposium on Advances in Extraction Technologies 2011

September 27-29, 2011 Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur, Malaysia

Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química

PUBLICACIONES SPME

Solid Phase Microextraction. Theory and practice

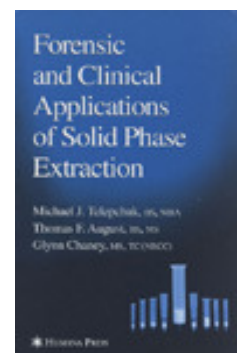
Janusz Pawliszyn

Cat# 26591-U

Applications of solid phase microextraction.

Edited by Janusz Pawliszyn

Cat# Z705918-1EA

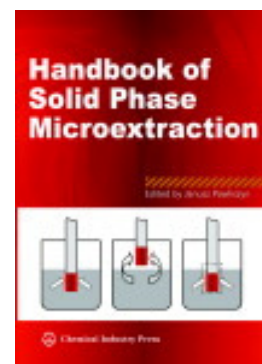


!NUEVO LIBRO SOBRE SPME!

Handbook of Solid Phase Microextraction

El último libro publicado por J. Pawliszyn

Cat# Z569046 -1EA



Boletín Usuarios SPME

e-boletín nº 9, año 2010. Editor Dr. Nour Kayali. Patrocinador Sigma-Aldrich Química