

CROMATOGRAFÍA Y TÉCNICAS AFINES

SECYTA

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
CROMATOGRAFÍA
Y TÉCNICAS AFINES

28
BOLETÍN DE LA SECYTA
VOLUMEN 28 NÚM. 2 (2007)
WWW.SECYTA.ORG

IC HPLC Extracción Autopurificación



Reagent Free,
la Cromatografía Iónica
sin reactivos.

HPLC Ultimate 3000,
Soluciones Inteligentes.
Cromatografía Ultra-rápida:
de escala micro a
semipreparativa.

Extracción Acelerada
de solventes ASE.

Sistemas APS
de Autopurificación



www.vertex.es

CROMATOGRAFÍA Y TÉCNICAS AFINES

Madrid, diciembre de 2007 Vol. 28, núm. 2

ISSN 1132-1369

Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines (<http://www.secyta.org>)

INDICE

38 EDITORIAL

ARTÍCULOS

- 39 Metodologías analíticas para la determinación de residuos de pesticidas en aceite de oliva y aceituna *por Juan Fco. García Reyes, Antonio Molina Díaz, Carmen Ferrer, M^a José Gómez Ramos y Amadeo R. Fernández-Alba*
- 60 Desarrollo de un nuevo método analítico basado en el uso de la cromatografía líquida acoplada a fluorescencia inducida por láser (LC-LIF) para la determinación de quinina en refrescos. Análisis de muestras comerciales *por Xesús Feas, Beatriz Isabel Vázquez, Carlos Manuel Franco, Cristina Asunción Fente y Alberto Cepeda*

NOTICIAS DE LA SECyTA

- 73 VII Reunión Científica de la SECyTA
- 76 Premios “José Antonio García Domínguez”
- 78 7^a Asamblea General de la SECyTA
- 84 Nuevos socios

86 JUBILACIONES

Prof. Dra. María del Carmen Polo
Prof. Dra. María Dolores Cabezudo

INFORMACIONES

- 88 Congresos celebrados

INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA

- 90 Artículos de interés
- 92 Reseña de libros

DE NUESTRAS EMPRESAS COLABORADORAS

- 94 Nota técnica
- 97 Novedades técnicas

101 IMPRESOS DE SOLICITUD DE AYUDAS PARA CONGRESOS

Redacción: Lourdes Ramos (l.ramos@iqog.csic.es), María Luz Sanz (mlsanz@iqog.csic.es)
Instituto de Química Orgánica General (CSIC). Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid. Tel.91-562 29 00
Elena Ibáñez (elena@ifi.csic.es), Fco. Javier Moreno (j.moreno@ifi.csic.es)
Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC). Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid. Tel.91 562 29 00

Publicidad: José Luis Andréu
Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC). Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid. Tel. 91 562 29 00, ext 355

Comité Editorial: A. Cifuentes, E. Ibáñez, I. Martínez Castro

Depósito legal: M-1902-1975

Diseño, preimpresión e impresión: Helios, S.L. • Duque de Sevilla 16 • 28002 Madrid • Tel. 91 768 49 50

Diseño de portada: Pau de Riba

Los autores son responsables del contenido de sus artículos.

GRACIAS Y ADELANTE

El 18 de octubre de 2007, dentro de nuestra reunión científica de Granada, se eligieron por sufragio directo la mitad de los cargos de la Junta Directiva, que, como ya sabéis renovamos en dos mitades cada dos años. Dentro de este proceso tuve el honor de ser elegido presidente. También fueron elegidos Xavier Santos y Elena Ibáñez para los cargos de secretario y vicepresidenta. Los vocales nuevos que entran en la junta son Mercedes Torre, Lourdes Ramos, Josep Maria Sangenís, Francesc Ventura y Rosa Maria Marcè. La primera palabra que me viene a la boca después del proceso es GRACIAS a los socios por la confianza depositada en mí y en los demás elegidos. Nos sentimos muy honrados y conmovidos.

También tenemos que dar las GRACIAS a los miembros salientes de la Junta. Especialmente a su secretaria, Mercedes Torre y a su presidente Jose Carlos Díez-Masa. Durante este tiempo la SECyTA ha dado un paso adelante muy importante en cuanto a su consolidación y profesionalización.

Otro GRACIAS enorme se lo debemos a Ana María García Campaña y su equipo que han conseguido una VII Reunión Científica de la SECyTA magnífica. Granada 2007 deja un recuerdo memorable en la historia de las reuniones de la SECyTA (antes del GCTA, la XXXVI esta serie) por su alto nivel científico, la buena organización de los actos sociales y el intercambio eficiente entre socios y casas comerciales.

Una vez culminada esta etapa tenemos retos nuevos que reclaman la atención de todos.

El año que viene se realizarán las Jornadas de Análisis Instrumental en Barcelona, dentro del marco de Expoquimia. Ello ha ido ocurriendo regularmente cada tres años, cuando se realiza esta feria de química, y nuestra reunión científica anual se ha realizado dentro de ella.

Sin embargo, esta vez tenemos un reto nuevo. Por primera vez la SECyTA se va a encargar de organizar las Jornadas de Análisis Instrumental. Tenemos por tanto una oportunidad única de generar unas jornadas que prestigien y den a conocer la buena química analítica (y cromatografía) que se hace en España. Es importante que todos los socios participen en estas jornadas. También es importante que los socios interesados en colaborar en diversas tareas organizativas, o con opiniones, ideas y sugerencias de cómo llevar a cabo la reunión, se pongan en contacto con los miembros de la junta. En esta etapa preliminar podremos encontrar una estructura que integre a todas las personas que quieran ayudar a su organización.

Por otro lado, la Junta decidió plantear una candidatura seria para llevar la reunión del International Symposium on Chromatography del 2010 a alguna ciudad española. Ello supondrá un esfuerzo notable de todos que permitirá aumentar enormemente la visibilidad internacional de la SECyTA y de todos sus miembros. De momento, el trabajo pendiente consiste en generar una oferta atractiva para presentarla en octubre de 2008. Nuevamente encarezco a todos los socios que tengan ideas u opiniones sobre las ventajas y oportunidades de llevar esta reunión a alguna ciudad concreta que nos las hagan llegar. Todavía está todo por decidir y todas las iniciativas serán atendidas y evaluadas.

Otro desafío que tenemos que abordar es el de las nuevas tecnologías de comunicación. Vivimos en un mundo mediático que plantea retos nuevos y tenemos que hacer un esfuerzo para abordarlos. El contacto con los jóvenes constituye un aspecto muy importante. Debemos dar a conocer la SECyTA a aquellos estudiantes que se están formando en la universidad, y que pronto serán químicos profesionales. Fundamentalmente aquellos interesados en métodos de análisis. En este sentido, la SECyTA puede ayudar a canalizar sus inquietudes y necesidades en el mundo de la cromatografía y complementar y/o potenciar su formación.

También hay que hacer un esfuerzo divulgativo en la sociedad en general y entre los jóvenes de educación secundaria en particular. Tenemos que extender el conocimiento básico acerca de las ventajas y oportunidades que ofrecen las técnicas de separación. La Química Analítica y Bioanalítica, y desde luego los métodos cromatográficos, se están revelando como un elemento clave para la resolución de muchos problemas. Desde la SECyTA tenemos que contribuir a que las nuevas generaciones de estudiantes se den cuenta de ello, lo que además ayudará a mejorar el prestigio de la Química. Nuevamente, requerimos la ayuda de todos para esta tarea.

Como veis, este cuatrienio nuevo de la SECyTA, que irá más allá del final de la primera década del siglo XXI, plantea muchos desafíos y oportunidades. Con la ayuda de todos las aprovecharemos.

Joan O. Grimalt
Presidente de la SECyTA

ARTICULOS

Metodologías analíticas para la determinación de residuos de pesticidas en aceite de oliva y aceituna

Juan Francisco García Reyes, Antonio Molina Díaz

Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Jaén, 23071 Jaén (Jaén)

Carmen Ferrer, M. José Gómez Ramos, Amadeo R. Fernández-Alba*

Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidad de Almería, 04120 La Cañada de San Urbano (Almería)

* Autor para correspondencia: Tel.: (+34) 950-015034; Fax: (+34) 953-014102. E-mail: amadeo@ual.es

Debido a las prácticas agrícolas actuales que conllevan el uso de productos fitosanitarios, el aceite de oliva puede contener residuos de los mismos. Por ello, es necesario el desarrollo de métodos "multirresiduo" que permitan analizar de forma rápida y eficaz la seguridad tanto de la materia prima (aceituna) como del producto final (aceite de oliva), en lo que respecta a niveles de residuos de pesticidas. En este trabajo se discute de forma integral el estado de las diferentes metodologías analíticas empleadas para el análisis multirresiduo de pesticidas en aceite de oliva y en aceituna, tanto en la etapa de tratamiento de muestra y extracción de pesticidas como en la separación y determinación de los mismos que actualmente se está llevando a cabo mediante técnicas cromatográficas acopladas a espectrometría de masas. Por otra parte se evaluará el uso de la cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC-MS) como alternativa a la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS), especialmente para el caso de pesticidas polares, en los que los sistemas LC-MS ofrecen importantes ventajas frente a los equipos de GC-MS.

Palabra clave: aceite de oliva: aceitunas: cromatografía de líquidos: cromatografía de gases: espectrometría de masas: pesticidas

1. INTRODUCCIÓN.

El aceite de oliva es un alimento básico de la dieta mediterránea (Wahrburg *et al.* 2002) que posee un elevado valor nutricional (por su composición en ácidos grasos y polifenoles) y culinario (por sus propiedades organolépticas). Numerosos estudios han señalado los beneficios asociados al consumo de aceite de oliva virgen y la prevención de enfermedades cardiovasculares. En este sentido, la "US Food and Drug Administration" (US FDA) concedió recientemente (FDA, 2004) al aceite de oliva la calificación de "beneficioso para la salud" al considerar que las grasas mono-insaturadas que contiene no son perjudiciales y su consumo reduce el riesgo de enfermedades coro-

narias. Esto ha hecho que su consumo se haya extendido a un gran número de países, aumentando así la importancia económica del sector (Luchetti *et al.* 2002).

España es el primer productor mundial de aceite de oliva, y esta producción se concentra en Andalucía. Aproximadamente, una tercera parte de toda la superficie cultivada de Andalucía está dedicada al cultivo del olivo, siendo por tanto el sector oleícola, básico a nivel económico-social en estas regiones.

La presencia de residuos de pesticidas en aceite de oliva virgen es motivo de atención y preocupación en este sector por la sensibilización desarrollada en los últimos años por los consumidores tras la aparición de estudios relacionados con los posibles efectos nocivos sobre la salud por la presencia de residuos de pesticidas en alimentos. Los pesticidas se incorporan a la aceituna debido a los tratamientos con productos fitosanitarios, aunque los niveles de concentración de los mismos pueden incrementarse como consecuencia de prácticas agrícolas inadecuadas (tratamientos demasados tardíos de plagas) o bien por contacto directo de las aceitunas con restos de herbicidas presentes en el suelo. Esto es común cuando se emplean prácticas de recolección que implican la recogida de la aceituna del suelo mediante sopladoras, tras hacerlas caer del árbol por vareo ó con sistemas mecánicos de vibración. En un estudio reciente, se indica que la contaminación ambiental también puede ser causante de la presencia de residuos de pesticidas (endosulfán) en partidas de aceite de oliva, ya que se detectan residuos de endosulfán, aunque en las fincas de origen no se aplicó el producto (Lafont *et al.* 2005). Se trata de un fenómeno de contaminación ambiental difusa, en el que el foco de contaminación es el tratamiento de los cultivos de algodón de la zona y el endosulfán empleado en los mismos se dispersa hasta los olivares por transporte medioambiental. Es evidente que por las causas anteriormente comentadas, el aceite de oliva puede contener determinadas cantidades de residuos de pesticidas.

Debido a la importancia del aceite de oliva en la economía española y su alto consumo en la dieta, existe un gran interés por preservar la calidad de este producto tanto por parte de las autoridades regionales como las nacionales. En este sentido, la ausencia de residuos de pesticidas es uno de los criterios más importantes de calidad de este producto por lo que se hace necesario su control. El Codex Alimentarius, la UE y la FAO han establecido normativas y niveles máximos de residuos (LMRs) tanto en aceite de oliva como en aceituna (Hiskia *et al.* 1998, Lentza-Rizos, 1995). En algunas normativas, a partir de los LMRs fijados para el producto vegetal sin procesar (aceituna) se han establecido valores de LMRs para el aceite de oliva mediante el empleo de factores de transferencia para cada pesticida, en el proceso de elaboración de aceite de oliva (por ejemplo, 1 kg de aceite /4-5 kg de aceituna) (Lentza-Rizos, 1995). Estos factores vendrán determinados por las propiedades físicas y químicas de los pesticidas, principalmente por la tendencia a acumularse en el aceite de oliva.

El previsible establecimiento y armonización de los niveles máximos de pesticidas en alimentos elaborados como el aceite de oliva, a niveles tan exigentes como los establecidos para alimentos para lactantes y niños de corta edad ($10 \mu\text{g Kg}^{-1}$) (Reglamento CE, 2005; Reglamento CE, 2006) hará necesario un mayor control de los mismos tanto en aceituna como en aceite de oliva virgen, lo que conlleva la necesidad de desarrollar nuevas metodologías y técnicas analíticas que permitan el análisis de pesticidas de forma más rápida, sensible, sencilla y eficaz que las habitualmente aplicadas.

El desarrollo de procedimientos analíticos capaces de extraer pesticidas de aceite de oliva o aceitunas es hasta ahora relativamente escaso. Debido a los elevados contenidos en grasa de esta matriz, los protocolos a implementar suelen ser más laboriosos y con mayor número de etapas que para otras muestras vegetales. La principal dificultad que presenta esta matriz es que una limpieza no exhaustiva del extracto final conlleva la presencia de pequeñas cantidades de grasa que puedan dañar los equipos. Hasta ahora, la técnica más usada para la extracción de pesticidas en aceite de oliva es la cromatografía de filtración sobre geles (GPC) generalmente después de una extracción líquido-líquido previa, usando cromatografía de gases para su análisis posterior. Esta metodología es la más extendida en los laboratorios de análisis de plaguicidas en aceite de oliva en la actualidad. No obstante, es necesario desarrollar otros métodos de extracción alternativos que cubran un gran número de compuestos, incluidos los de utilización más reciente, conseguir que sean más rápidos y sencillos, que conlleven un bajo coste

y un mínimo volumen de reactivos orgánicos empleados.

En cuanto a la etapa de determinación, la técnica más comúnmente empleada en los últimos años para el análisis de residuos de pesticidas en aceite de oliva ha sido la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). La MS ha desplazado a otros sistemas de detección empleados anteriormente (NPD, ECD, etc) que no proporcionan confirmación según las exigencias impuestas por las normativas (Commission Decision 2002/657/CE, 2002; SANCO, 2006). El uso de GC-MS es especialmente apropiado para el análisis de compuestos volátiles y poco polares. La especificidad del detector de masas permite que se puedan detectar residuos de pesticidas en aceite de oliva y aceituna consiguiendo unos resultados más que aceptables en cuanto a límites de detección y nivel de confirmación.

Sin embargo, el número de pesticidas que se usan en la actualidad es cada vez mayor y los nuevos pesticidas que se están empleando son cada vez más polares. Esta polaridad y la presencia de una serie de grupos químicos polares hacen que su análisis por GC-MS no sea realmente satisfactorio. Éste es el caso de un gran número de herbicidas. En estos casos, se requiere el análisis por cromatografía de líquidos-espectrometría de masas (LC-MS) (García-Reyes *et al.* 2007a, Cunha *et al.* 2007a).

En este artículo se evalúa de forma integral el estado de las diferentes metodologías analíticas empleadas para el análisis de pesticidas en aceite de oliva y en aceituna, tanto en la etapa de tratamiento de muestra y extracción de pesticidas como en la determinación de los mismos que actualmente se está llevando a cabo mediante técnicas cromatográficas acopladas a espectrometría de masas (Figura 1). Por otra parte se evaluará el uso de la técnica LC-MS como alternativa a GC-MS, especialmente para el caso de pesticidas polares, para los que los sistemas LC-MS ofrecen importantes ventajas frente a GC-MS.

2. TRATAMIENTO DE MUESTRA: EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN ("CLEAN-UP")

El desarrollo de procedimientos analíticos capaces de extraer pesticidas de muestras de alto contenido graso como aceite de oliva o aceituna es escaso. Además, hay que considerar que el desarrollo de protocolos de extracción es muy complejo, dada la gran variedad de familias de pesticidas, con propiedades físicas tan diferentes, que podemos encontrar. Considerando el proceso analítico en aceites de forma global (muestreo, tratamiento de muestra, análisis y resultados) es evidente la singularidad del tratamiento de muestra aplicado, dadas las características

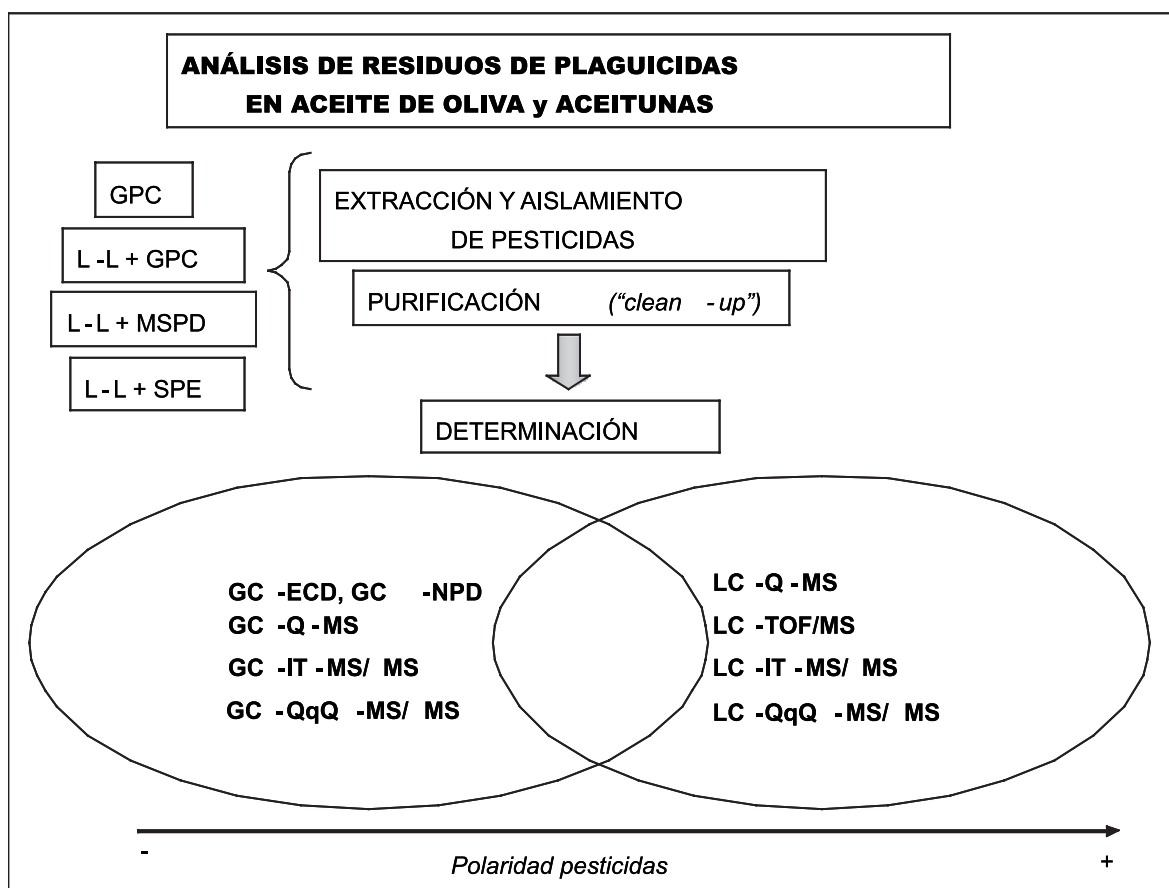


Figura 1. Esquema general de análisis de residuos de pesticidas en aceite de oliva y aceituna. Etapa 1: Tratamiento de muestra, incluyendo la extracción y aislamiento de los pesticidas junto con la etapa de purificación ("clean-up") del extracto obtenido. Etapa 2: Determinación de los pesticidas, incluyendo la identificación (y confirmación) de los pesticidas y su cuantificación.

de altos contenidos en grasa de esta matriz (López-Mesas y Crespí, 2000). El problema principal de esta matriz es que una limpieza no exhaustiva del extracto final conlleva la presencia de pequeñas cantidades de grasa que pueden dañar los equipos (columnas, detector, etc).

2.1. Aceite de oliva

En el caso del aceite de oliva, se han descrito un gran número de métodos de extracción. La mayoría de estos métodos están basados en la aplicación de dos metodologías analíticas: la GPC y las técnicas de extracción en fase sólida (SPE), ambas con o sin una etapa preliminar de partición líquido-líquido.

En la Tabla 1, se incluyen algunos de los métodos descritos en la literatura para la extracción de pesticidas de aceite de oliva.

Cromatografía de filtración sobre geles (GPC). Hasta ahora, la técnica más usada para la extracción de pesticidas en aceite de oliva es la GPC tras una extracción líquido-líquido preliminar con un disolvente orgánico, usando cromatografía de gases con diversos detectores (ECD, NPD y MS), para su análisis posterior. También se puede llevar a cabo la extracción directa de los pesticidas mediante la inyección de una disolución de aceite de oliva preparada en un disolvente adecuado, por ejemplo empleando éter de petróleo con 40-50 mg de aceite/mL, aunque la extracción

Tabla 1. Resumen y características básicas de los principales métodos de extracción de pesticidas de aceite de oliva y aceituna.

Analitos	Extracción y purificación	Técnica de análisis	Recuperación (%)	Referencia
Métodos de extracción de pesticidas de aceite				
Organofosforados (13)	Microextracción en fase sólida con espacio de cabeza (fibras PDMS)	GC-FID	80-106	Tsoutsis <i>et al.</i> 2006
Multiresiduo (26 Pesticidas + Hidrocarburos aromáticos policíclicos)	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo saturado con n-hexano seguido de purificación mediante GPC	GC-MS/MS (ionización química (CI) e impacto electrónico (EI))	84-110	Ballesteros <i>et al.</i> 2006
Multiresiduo (26 Pesticidas)	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo saturado con n-hexano seguido de purificación mediante GPC	GC-MS/MS (ionización química (CI) e impacto electrónico (EI))	84-110	García-Sánchez <i>et al.</i> 2006
Multiresiduo (32 pesticidas: organoclorados, organofosforados, triazinas, etc)	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo saturado con n-hexano seguido de purificación mediante GPC	GC-ECD GC-NPD GC-MS/MS	82-124	Guardia-Rubio <i>et al.</i> 2006 a
Dimetoato, metidation, clorpirifos y fenitroton	Extracción y purificación on-line mediante el uso del acoplamiento de LC de fase reversa con GC (RPLC-GC) a través de interfase TOTAD	RPLC-GC-FID	No disponible	Sánchez <i>et al.</i> 2006
11 Insecticidas piretroides	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo:n-hexano (1:1) seguida de purificación mediante cartucho de SPE con C-18 (500mg) y alúmina (2g)	GC-MS/MS	91-104	Esteve-Turrillas <i>et al.</i> 2005
Triazinas y organofosforados	Extracción y purificación on-line mediante el uso del acoplamiento de LC de fase reversa con GC (RPLC-GC) a través de interfase TOTAD	GC-MS/MSRPLC-GC-NPD	No disponible	Esteve-Turrillas <i>et al.</i> 2005

Organoclorados, organofosforados (y PCBs)	Disolución de aceite con n-hexano, extracción en minicolumna con tierra de diatomeas (Extrelut-QE); purificación con cartuchos de C18 y alúmina	GC-NPD GC-ECD GC-MS/MS	66-105	Yagüe <i>et al.</i> 2005
35 pesticidas (30 insecticidas y 5 herbicidas)	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo saturado en éter de petróleo; extracción mediante etapa de extracción en fase sólida con cartucho Envi-Carb	GC-ECD	71-107	Amvrazi <i>et al.</i> 2006
Herbicidas simazina, atrazina, diuron y terbutilazina	Extracción preliminar líquido-líquido con acetonitrilo saturado en éter de petróleo; extracción mediante etapa MSPD con aminopropil y purificación con un cartucho de Florisil	LC-Electrospray TOF/MS	81-111	García-Reyes <i>et al.</i> 2006a
Multiresiduo de triazinas, organofosforados, organoclorados y piretroides	Extracción preliminar líquido-líquido con acetonitrilo saturado en éter de petróleo; extracción mediante etapa MSPD con aminopropil y purificación con un cartucho de Florisil	GC-Q-MS (modo SIM) LC-Electrospray-MS/MS	73-130	Ferrer <i>et al.</i> 2005a
Multiresiduo de 100 pesticidas	Método QuEChERS: extracción líquido-líquido empleando acetonitrilo y una etapa de mediante extracción en fase sólida empleando mezclas de sorbentes (PSA, C18 y carbón grafitizado)	GC-Q-MS (modo SIM) LC-Electrospray-MS/MS	-	Hernando <i>et al.</i> 2007a
19 pesticidas organoclorados	Disolución de 1.25 g de aceite en 10 ml de acetato de etilo:ciclohexano (1:1). Extracción y purificación directa mediante GPC.	GC-QqQ-MS/MS	63-111	Patel <i>et al.</i> 2005
Dicuat y paracuat	2 g de aceite se disuelven en 2 ml de n-hexano y se extraen con 2 ml de H ₂ O 5mM de heptafluorobutírico (HFBA)	LC-Electrospray-(+)-QqQ-MS/MS; formación de pares iónicos con HFBA	93-99	Aramendia <i>et al.</i> 2006

Multiresiduo de 50 pesticidas (organoclorados, organofosforados, triazinas, piretroides, etc)	Disolución de 0.5 g de aceite en 5 ml de THF Extracción y purificación directa mediante SEC.	GC-Q-MS (SIM) LC-Electrospray-Q-MS (SIM)	3-99	Barrek <i>et al.</i> 2003
Multiresiduo de organoclorados, organofosforados y PCBs	Extracción líquido-líquido con acetónitrilo:diclorometano (95:5); purificación mediante cartuchos de SPE con C18 y Florisil	GC-ECD GC-NPD	88-105	Raoux <i>et al.</i> 1997
Multiresiduo de 30 insecticidas (organofosforados, organoclorados, piretroides...) y 5 herbicidas (triazinas)	Extracción líquido-líquido con acetónitrilo (aceite disuelto en n-hexano); purificación mediante cartucho SPE Envicarb y etapa adicional con cartucho Diol-SPE fase normal	GC-ECD GC-NPD	70-106	Amvrazi y Albanis. 2005
Clorpirifos, fenitrothion, metidation, paration, lindano, carbarilo, atrazina, terbutrina	Extracción y purificación on-line mediante el uso del acoplamiento de LC de fase reversa con GC (RPLC-GC) a través de interfase TOTAD	RPLC-GC-NPD	No disponible	Sánchez <i>et al.</i> 2003
17 pesticidas organofosforados	Extracción y purificación on-line mediante el uso del acoplamiento GPC-GC. Disolución de 1g de aceite en mezcla acetato de etilo:ciclohexano e inyección de 30µL en el sistema GPC-GC	GPC-GC-NPD	83-103	Vreuls <i>et al.</i> 1996
13 insecticidas organofosforados	Disolver 2g de aceite en 2 mL de n-hexano y partición líquido-líquido con acetónitrilo (10 mL)	GC-NPD	74-118	Cabras <i>et al.</i> 1997
15 pesticidas organoclorados	Extracción en fase sólida con 2 cartuchos en línea (Extrelut-3 y C18) y purificación con columna de Florisil	GC-ECD	53-107	Di Muccio <i>et al.</i> 1997

Carbarilo, simazina, atrazina, lindano, diazinon, fenitrothion, terbutrina, paration	Extracción y purificación on-line mediante el uso del acoplamiento de LC de fase reversa con GC (RPLC-GC) a través de interfase TOTAD	RPLC-GC-FID	19-92	Sánchez <i>et al.</i> 2004
Multiresiduo de 17 pesticidas (3 triazinas y 14 insecticidas organofosforados)	Extracción del aceite directamente con acetonitrilo seguida de etapa de precipitación de la grasa a -20 °C; purificación en columna Sep-Pak alumina-N	GC-NPD	77-104	Lentza-Rizos <i>et al.</i> 2001a
Endosulfan y 5 insecticidas piretroides	Extracción (2 opciones): (a) extracción líquido-líquido con acetonitrilo (aceite en n-hexano); (b) Mezclar directamente aceite con acetonitrilo y precipitar la grasa a -20 °C; purificación en columna Sep-Pak alumina-N	GC-ECD	72-91	Lentza-Rizos <i>et al.</i> 2001b
18 insecticidas organofosforados	Extracción en fase sólida con 2 cartuchos en línea (Extrelut-3 y C18)	GC-NPD	82-110	Rastrelli <i>et al.</i> 2002
Dimetoato, paration-metil, fenitrothion, metidation, paration-etil	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo y centrifugación. Sin etapa de purificación	GC-FID	78-97	Dugo <i>et al.</i> 2005
18 insecticidas organoclorados	Extracción en fase sólida con Extrelut-3 (tierra de diatomeas macroporosa (Kieselghur); purificación con columna de Florisil (y etapa de purificación adicional en columna Extrelut-1, para evitar interferentes)	GC-ECD	72-104	Di Muccio <i>et al.</i> 1991
15 pesticidas organoclorados	Extracción (× 2) del aceite disuelto en n-hexano con acetonitrilo saturado con n-hexano	GC-NPD GC-FID	73-166	Hiskia <i>et al.</i> 1998

7 insecticidas piretroides	Extracción en fase sólida con cartuchos SPE de carbón grafitizado (GCB)	GC-ECD	94-105	Ramesh y Balasubram. 1998
Simazina, atrazina, propazina, terbutilazina, duron, oxifluorfen, norflurazona, diflufenican	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo; purificación con GPC o con columna de Florisil	GC-MS/MS LC-MS/MS	-	Aramendia. <i>et al.</i> 2005a
Amitrol, dimetoato y diuron	Extracción líquido-líquido del aceite disuelto en n-hexano con una mezcla 80:20 (v/v) de acetonitrilo y H ₂ O (HCOOH 1%). Inyección directa de la fase acuosa en el sistema LC-MS	LC-Electrospray-(+)- QqQ-MS/MS	70-95	Aramendia <i>et al.</i> 2005b
Multi-residuo de piretroides	Extracción y purificación mediante SPE con 2 cartuchos en línea: Extrelut-3 y cartucho con mezcla de Extrelut 1 + C18	GC-ECD	80-111	Di Muccio <i>et al.</i> 1999
Multi-residuo de pesticidas organoclorados y organofosforados	Extracción con fluidos supercríticos. Purificación empleando un cartucho de Florisil	GC-ECD GC-NPD	0-118	Hopper 1999
Multi-residuo de organofosforados	Extracción y purificación on-line mediante el uso del acoplamiento GPC-GC. Disolución de 0.25 g de aceite en ciclohexano e inyección de 20 µL en el sistema GPC-GC	GPC-GC-FID	No disponible	Jongenotter <i>et al.</i> 1999
Dimetoato y fention	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo saturado con n-hexano (aceite disuelto en n-hexano saturado con acetonitrilo); purificación mediante cartucho SPE (C18)	GC-Q-MS (SIM) GC-NPD	78-84	Tsatsakis <i>et al.</i> 2003

Métodos de extracción de pesticidas en aceituna					
Endosulfan sulfato, diuron y terbutilazina	Extracción preliminar ($\times 2$) con éter de petróleo usando Ultraturax. Extracción líquido-líquido con acetonitrilo saturado con n-hexano seguido de purificación mediante GPC	GC-MS/MS	82-130	Guardia-Rubio <i>et al.</i> 2006b	
Multiresiduo de 32 pesticidas	Extracción preliminar ($\times 2$) con éter de petróleo usando Ultraturax. Extracción líquido-líquido con acetonitrilo saturado con n-hexano seguido de purificación mediante GPC	GC-ECD GC-TSD GC-MS/MS	82-134	Guardia-Rubio <i>et al.</i> 2007	
Multiresiduo de triazinas, organofosforados, organoclorados y piretroides	Extracción mediante etapa MSPD con amino-propil y purificación con un cartucho de Florisil	GC-Q-MS (modo SIM) LC-Electrospray-MS/MS	81-111	Ferrer <i>et al.</i> 2005a	
Multiresiduo de 16 pesticidas	Método QuEChERS: extracción líquido-líquido empleando acetonitrilo y una etapa de mediante extracción en fase sólida empleando mezclas de sorbentes (PSA, C18 y carbón grafitizado)	GC-Q-MS (modo SIM) LC-Electrospray-MS/MS	70-109 (GC-MS) 88-130 (LC-MS)	Cunha <i>et al.</i> 2007a	
Fention y metabolitos	Extracción mediante etapa MSPD / Extracción líquido-líquido (LL)	GC-NPD	85-112 (MSPD); 68-108 (LL)	Cunha <i>et al.</i> 2007b	
Fosmet y metabolitos (fosmet-oxon, ftalimida, ácido ftálico y N-hidroximetilftalimida)	Extracción mediante etapa MSPD usando C18 como sorbente y acetonitrilo como eluyente	GC-Q-MS (modo SIM)	71-110	Cunha <i>et al.</i> 2007c	
Multiresiduo de 19 herbicidas e insecticidas	Extracción líquido-líquido con acetonitrilo usando un Ultraturax. Purificación por precipitación de grasa a baja temperatura	GC-ECD GC-NPD	71-99	Avramides y Gkatsos 2007	

líquido-líquido preliminar alarga la vida útil de las columnas y proporciona unos extractos más limpios a la hora de la determinación mediante técnicas cromatográficas. La muestra de aceite de oliva se disuelve en n-hexano saturado de acetonitrilo y se extrae con acetonitrilo saturado en n-hexano, recogiendo el acetonitrilo. Éste extracto se reconstituye con el mismo disolvente de la fase móvil y se inyecta en el sistema de GPC. Se recoge la fracción seleccionada y finalmente se redissuelve en el disolvente adecuado para llevar a cabo la determinación (Guardia-Rubio *et al.* 2006 a). Los sistemas GPC (constituídos por bomba, inyector, detector –opcional– y colector de fracciones) emplean columnas rellenas de un polímero poroso en forma de microesferas, que constituyen un lecho cromatográfico que permite separar los compuestos en base a su peso molecular, permitiendo separar moléculas pequeñas (peso molecular entre 200 y 400) de otras de tamaño mayor (peso molecular, 600-1500). Este principio permite la separación de la fracción de pesticidas del resto de matriz oleosa. El orden de elución es de mayor a menor peso molecular. El tiempo seleccionado para obtener la fracción de interés que contenga los pesticidas se optimiza a priori. Se emplean una serie de patrones de distinto peso molecular que sirven de marcadores y permiten un “calibrado” de la columna GPC. Después bajo esas condiciones establecidas, se evalúan las recuperaciones de los pesticidas objetivo.

La ventaja principal es la rapidez y el grado de automatización, al menos comparado con otras técnicas de extracción manuales. Los resultados son reproducibles y se consiguen recuperaciones aceptables para un gran número de compuestos. En cambio, el principal inconveniente asociado a esta metodología es la dificultad de encontrar unas condiciones óptimas que permitan la separación eficaz de la fracción de pesticidas (de bajo peso molecular) del resto de la matriz oleosa, constituida básicamente por triglicéridos (que contienen tres ácidos grasos de entre 14 y 22 átomos de carbono). Esta separación es muy difícil de conseguir de forma satisfactoria porque estas dos fracciones están parcialmente superpuestas. Normalmente, se llega a una solución de compromiso entre limpieza del extracto (evitando la presencia de grasa en la fracción de pesticidas) y unos porcentajes de recuperación adecuados para el mayor número posible de pesticidas (Guardia-Rubio *et al.* 2006 a). Esto normalmente no se puede llevar a cabo eficazmente sin ensuciar el extracto, lo que conlleva a una pérdida de parte de los pesticidas. Además, esta técnica también presenta el inconveniente del consumo de volúmenes grandes de disolventes tóxicos. Por tanto, hay una necesidad de desarrollar nuevas metodologías que proporcionen mejores resultados en cuanto a rapidez, limpieza del extracto, recuperaciones y coste por análisis.

Técnicas de extracción en fase sólida (SPE). Como alternativa a la etapa de extracción y/o purificación con GPC, se han propuesto diversas metodologías que emplean una o varias etapas de extracción y/o purificación o “clean-up” basadas en SPE o empleo de sorbentes mediante cromatografía en columna. Éstas técnicas se emplean generalmente tras una etapa preliminar de extracción por partición líquido-líquido, aunque se pueden desarrollar metodologías que omitan esta etapa previa. Tras la extracción con disolventes orgánicos, los pesticidas pueden ser separados de la mezcla grasa-pesticidas, empleando sorbentes y eluyentes de polaridad adecuada. Los sorbentes más empleados son florisil, aminopropil, SepPak (alúmina), gel de sílice, carbón grafitizado, C₁₈, Kieselghur, etc. (ver Tabla 1). La muestra se hace pasar a través de la columna donde los pesticidas y/o la materia grasa son retenidos. En función de la naturaleza y polaridad del polímero, la fuerza con la que se retienen es diferente, lo que hace que sean eluidos a diferentes tiempos obteniéndose fracciones de pesticidas separados de las grasas.

La mayoría de estos métodos (Tabla 1) están basados en una etapa preliminar de partición líquido-líquido seguida de una o varias etapas de extracción y/o purificación, empleando diferentes sorbentes y diversas metodologías como SPE (Amvrazi y Albanis. 2005), microextracción en fase sólida (SPME) (Tsoutsis *et al.* 2006) o dispersión de matriz en fase sólida (MSPD) (Ferrer *et al.* 2005 a). Los resultados suelen ser satisfactorios en cuanto a recuperaciones y limpieza del extracto y permiten un ahorro en instrumental y la disminución del volumen de disolventes orgánicos empleados. En cambio, el principal inconveniente de estos métodos es su laboriosidad y la falta de automatización de los diferentes tratamientos implicados.

Recientemente, se está comenzando a aplicar la metodología MSPD para la determinación de residuos de pesticidas tanto en aceite de oliva como en aceituna (Ferrer *et al.* 2005 a). El procedimiento básico de esta metodología para aceite de oliva consta de una extracción líquido-líquido preliminar con acetonitrilo saturado con éter de petróleo. Una alícuota de 7 mL del extracto obtenido se preconcentra hasta 2 mL y se somete a la etapa MSPD usando como sorbente aminopropil y empleando un mortero para homogeneizar la mezcla muestra-sorbente. La mezcla que se obtiene se introduce en una columna con Florisil para llevar a cabo una etapa de purificación al mismo tiempo que los analitos son eluidos del sorbente.

La metodología MSPD se caracteriza por su gran sencillez, ausencia de instrumentación costosa y por la

reducción del uso de disolventes orgánicos comparada con la extracción con sistemas GPC. Además, los resultados de MSPD en cuanto a recuperación de pesticidas para muestras tanto de aceite de oliva como de aceituna son excelentes, con porcentajes promedio (para matrices de aceite de oliva y aceituna fortificadas a dos niveles de concentración distintos, 10 y 100 ng g⁻¹) cercanos al 100% (Ferrer *et al.* 2005 a). En la Figura 2, se puede observar la comparación de cromatogramas obtenidos por GC-MS en modo “full-scan” de los extractos obtenidos mediante GPC usando dos tiempos distintos de recolección de la fracción de los pesticidas y mediante MSPD. Se puede apreciar que los extractos obtenidos mediante MSPD son claramente más limpios, lo que permite que haya un menor número de posibles interferencias debido a la matriz. Además la limpieza de los extractos alarga la vida útil de elementos como las columnas cromatográficas, inyectoros o detectores.

Otras Técnicas. Además de los métodos basados en técnicas de extracción en fase sólida y cromatografía de filtración sobre geles, se han descrito otras técnicas de extracción (mucho menos extendidas) como el empleo de fluidos supercríticos (France *et al.* 2001) o el desarrollo de acoplamientos para la extracción, purificación y análisis de pesticidas en aceite de oliva basados en cromatografía de líquidos acoplada a cromatografía de gases (LC-GC) (Sánchez *et al.*, 2003, 2004, 2005) o bien GPC-GC (Jongenotter *et al.* 1999). Asimismo, también se han descrito métodos basados simplemente en una etapa de extracción por partición líquido-líquido con un disolvente orgánico (Dugo *et al.* 2005, Hiskia *et al.* 1998), aunque es evidente que la cantidad de grasa que presenta el extracto final puede dañar los sistemas cromatográficos y que se debe incorporar una etapa de purificación adicional. No obstante para métodos de un solo compuesto o un grupo reducido de compuestos con unas características muy concretas, se puede emplear esta estrategia (Aramendia *et al.* 2006).

2.2. Aceituna

En el caso del análisis de pesticidas en aceituna, el número de metodologías desarrolladas es menos numeroso que en aceite de oliva. Lo primero que hay que considerar es la etapa de preparación de la muestra (troceado, trituración, mezclado). La muestra de aceitunas trituradas a analizar debe ser completamente homogénea y representativa. De acuerdo con el Real Decreto 280/94, las aceitunas se deben analizar con hueso, empleando para su molturación un molino de martillos. Los distintos métodos de extracción de pesticidas en aceituna descritos hasta ahora, están incluidas en la Tabla 1. Están basados

en las mismas metodologías empleadas para aceite de oliva (GPC, SPE, etc.). Son las siguientes:

Extracción líquido-líquido seguida de purificación con GPC o SPE. En este caso, se emplea sulfato sódico anhidro para eliminar el agua de la aceituna y éter de petróleo usando un “Ultra-turrax” para extraer los pesticidas (Guardia-Rubio *et al.* 2006 b, Guardia-Rubio *et al.* 2007). A continuación, se incluye una etapa de purificación mediante el empleo de un sistema GPC (procedimiento similar al del aceite de oliva) o bien mediante el uso de cartucho de SPE con distintos sorbentes (por ejemplo, Sep-Pak).

Extracción directa mediante MSPD. El procedimiento MSPD para aceituna es el mismo que el que se ha descrito anteriormente para aceite de oliva, salvo que en el caso de las aceitunas se elimina la etapa preliminar de extracción líquido-líquido que se requería en aceite. (Ferrer *et al.* 2005 a, Cunha *et al.* 2007 bc). En este caso, 1 g de aceitunas trituradas se mezclan en un mortero de vidrio con 2 g de aminopropil. Esta mezcla se homogeneiza hasta obtener un polvo fino, que se introduce en una columna de Florisil donde se lleva a cabo la purificación del extracto junto con la elución de los analitos. Los resultados tanto de limpieza de extractos como de niveles de recuperación son satisfactorios para un gran número de compuestos pertenecientes a distintas clases de pesticidas.

2.3. Últimos desarrollos y tendencias

Recientemente se ha descrito el uso del método “QuEChERS” (acrónimo de “*Quick, easy, cheap, rugged and safe*”) (Anastassiades *et al.* 2003, 2006) tanto para aceituna como para aceite de oliva y otros aceites vegetales. Se basa en una extracción líquido-líquido con acetonitrilo seguida de una etapa de purificación y eliminación de la grasa “coextraída” mediante SPE empleando mezclas de sorbentes (por ejemplo, PSA, C18 y carbón grafitizado) (Anastassiades *et al.* 2006; Cunha *et al.* 2007a). Los resultados preliminares son satisfactorios excepto para compuestos muy apolares, como los pesticidas organoclorados, para los que los valores de recuperación son menores del 70 %. La ventaja principal de este método de extracción –aceptado universalmente como el método de elección para análisis multi-residuo de pesticidas en todo tipo de frutas y vegetales– es la gran rapidez y el bajo coste por análisis (Anastassiades *et al.* 2006). La aplicación y aceptación de este método en matrices de alto contenido graso como aguacate, aceituna y aceite de oliva está por confirmar, aunque los resultados obtenidos hasta el momento son muy prometedores.

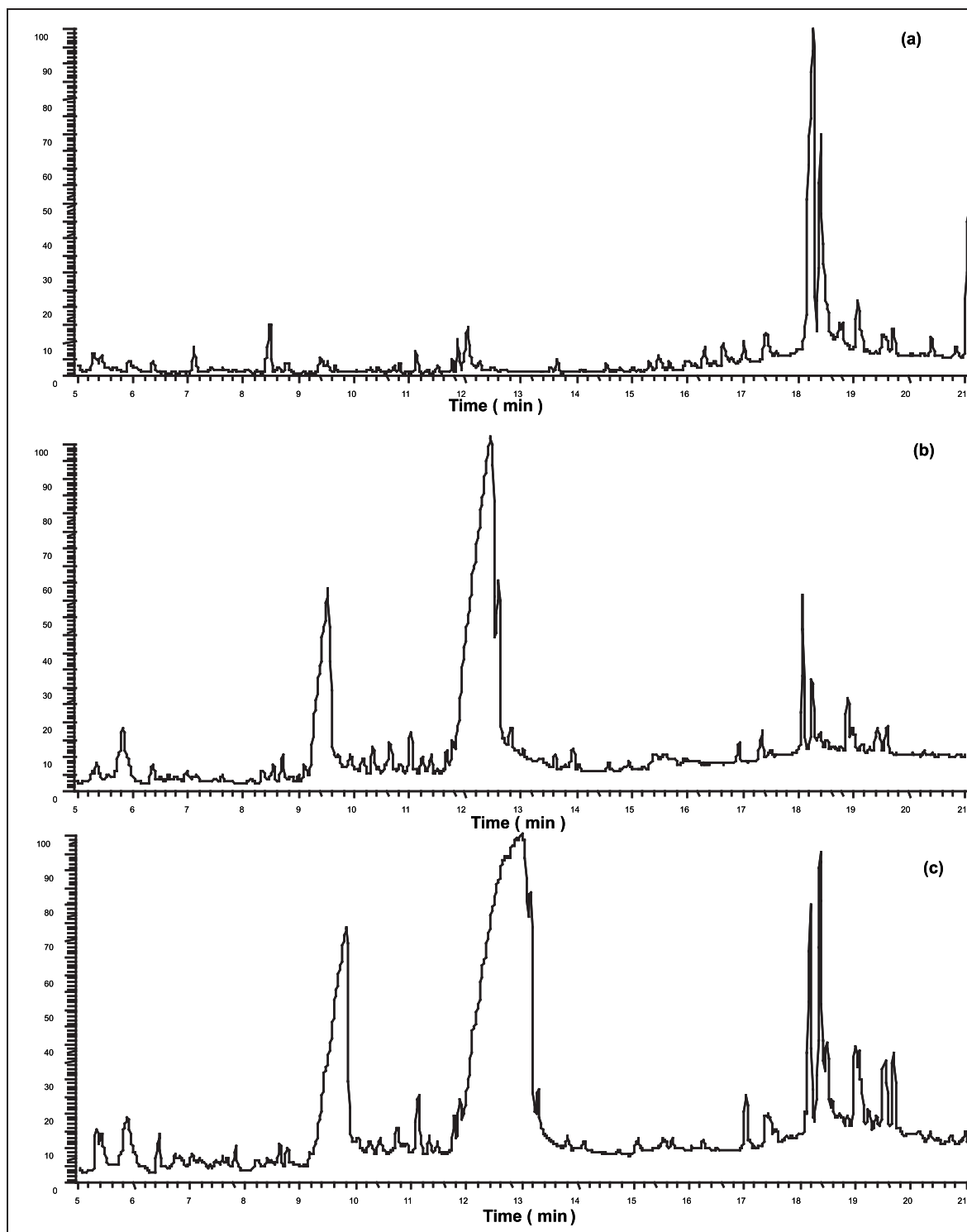


Figura 2. Comparación de cromatogramas obtenidos para una muestra de aceite de oliva empleando dispersión de matriz en fase sólida (a) y mediante GPC eligiendo dos tiempos de recolección de fracciones distintos: GPC 16 minutos (b) y GPC 14 minutos (c) (García-Reyes et al. 2007^a). Reproducida con permiso de Elsevier.

También se ha presentado un método multi-residuo para 18 pesticidas basado en una etapa de extracción líquido-líquido de las aceitunas con acetonitrilo, seguida de purificación mediante precipitación de la grasa coextraída a baja temperatura (-20°C) y una etapa final adicional de purificación (opcional en función de la selectividad del detector usado) empleando una columna “Sep-Pak” de alúmina (Avramides, 2006).

En general, la tendencia de las nuevas metodologías de extracción de pesticidas tanto en aceite de oliva como en aceituna es desarrollar métodos de extracción y purificación rápidos y sencillos, de bajo coste y que impliquen un consumo mínimo de reactivos orgánicos, así como evitar el uso de instrumentos –de adquisición y mantenimiento costosos– para este tipo de etapas preliminares, empleando en su lugar, reactivos y materiales económicos que sean completamente desechables, como ocurre por ejemplo en el método QuEChERS.

3. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN MEDIANTE CROMATOGRAFÍA-ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Para conseguir unos resultados satisfactorios en el análisis de residuos de pesticidas se requiere el empleo de técnicas híbridas basadas en el acoplamiento GC-MS. Estas técnicas permiten la confirmación inequívoca de la presencia de estas sustancias ya que si se emplean otros detectores menos selectivos, las interferencias presentes debido a la complejidad de la matriz pueden enmascarar los compuestos de interés, haciendo insegura la identificación del analito y abriendo la posibilidad de “falsos positivos” así como errores de sobreestimación debido a la presencia de compuestos que interfieran en la medida del analito. El desarrollo de nuevos métodos analíticos para la identificación y determinación de pesticidas en este tipo de muestras constituye una prioridad.

La técnica más empleada en los últimos años para el análisis de residuos de pesticidas en aceite de oliva ha sido la GC-MS. La espectrometría de masas ha desplazado a otros sistemas de detección empleados anteriormente (NPD, ECD, etc) (Lentza-Rizos, 1995; Raoux *et al.* 1997). De hecho, de acuerdo con la Guía SANCO sobre metodologías de análisis de residuos de pesticidas, estos detectores proporcionan un grado de identificación y confirmación deficiente (SANCO, 2006). Se precisa de técnicas basadas en MS para conseguir un nivel de confirmación satisfactorio. Del mismo modo, la UE ha marcado una serie de requisitos y criterios de identificación de sustancias peligrosas en alimentos que es aceptado como criterio general también para el análisis de pesticidas en ali-

mentos. Estos criterios están basados en los puntos de identificación (Commission Decision 2002/657/EC, 2002), que se obtienen en función de la técnica de espectrometría de masas empleada (alta resolución, MS/MS, MS en modo SIM, etc.)

3.1. Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC-MS).

El uso de GC-MS es especialmente apropiado para el análisis de compuestos volátiles y poco polares. La especificidad del detector de masas permite que se puedan detectar residuos de pesticidas en muestras como aceite de oliva y aceituna a niveles de concentración muy bajos. Dentro de la técnica GC-MS, hay que distinguir el modo de trabajo. Normalmente, la técnica de GC-MS más extendida para el análisis de pesticidas es el uso de un cuadrupolo sencillo en modo “selected ion monitoring” (SIM). Este modo de trabajo permite conseguir unos resultados más que aceptables en cuanto a límites de detección que permiten un control eficaz de los niveles de pesticidas (Ferrer *et al.* 2005a).

No obstante, los resultados en cuanto a selectividad, sensibilidad y seguridad de identificación mejoran sustancialmente cuando se emplea un analizador que permite que se trabaje en modo MS/MS (GC-MS/MS, usando como analizador una trampa de iones o un triple cuadrupolo) (García-Sánchez *et al.* 2006; Guardia-Rubio *et al.* 2006; Patel *et al.* 2005). Los resultados que se obtienen, como se puede ver en la Tabla 2, son excelentes, consiguiendo unos límites de detección muy bajos, especialmente para el aceite de oliva (por debajo de 10 ng g^{-1}) (Ferrer *et al.* 2004). Esta mejora respecto a un sistema GC-MS (SIM) se debe a la mejora de la relación señal/ruido, que permite que se detecten residuos de compuestos en matrices complejas a unos niveles de concentración muy bajos. Como ejemplo, la Figura 3 muestra los cromatogramas obtenidos en un análisis de residuos de pesticidas en aceite de oliva (nivel de fortificación: 10 ng g^{-1}) mediante GC-MS/MS con analizador de trampa de iones (Ferrer *et al.* 2004).

3.2. Cromatografía de Líquidos-Espectrometría de Masas (LC-MS).

Sin embargo, el problema de la detección de residuos de pesticidas no termina aquí. Siguiendo las recomendaciones de las guías de manejo de suelo en producción integrada, el número de pesticidas que se suelen usar es cada vez mayor, y los nuevos pesticidas que se están usando son cada vez más polares. Esto se debe a que estos pesticidas son más respetuosos con el medio ambiente ya

Tabla 2. Parámetros analíticos obtenidos mediante análisis por GC-MS/MS para matrices de aceite de oliva y aceituna (Ferrer *et al.* 2004).

	Intervalo de concentración (mg Kg ⁻¹)	Linealidad (r)		Límite Detección (µg Kg ⁻¹)		C.V.(%) (n=6)	
		Aceite	Aceituna	Aceite	Aceituna	Aceite	Aceituna
Simazina	0,01-0,5	0,991	0,994	8	12	5,2	7,1
Terbutiazinal	0,01-0,5	0,995	0,992	3	5	5,2	5,6
Endosulfan I	0,01-0,5	0,996	0,999	3	5	6,8	4,8
Endosulfan II	0,01-0,5	0,997	0,999	8	15	7,7	5,6
End. Sulfato	0,01-0,5	0,994	0,996	3	4	7,3	7,1
Cipermetrina	0,01-0,5	0,988	0,990	5	7	6,2	6,4
Deltametrina	0,01-0,5	0,990	0,991	6	10	4,0	5,5

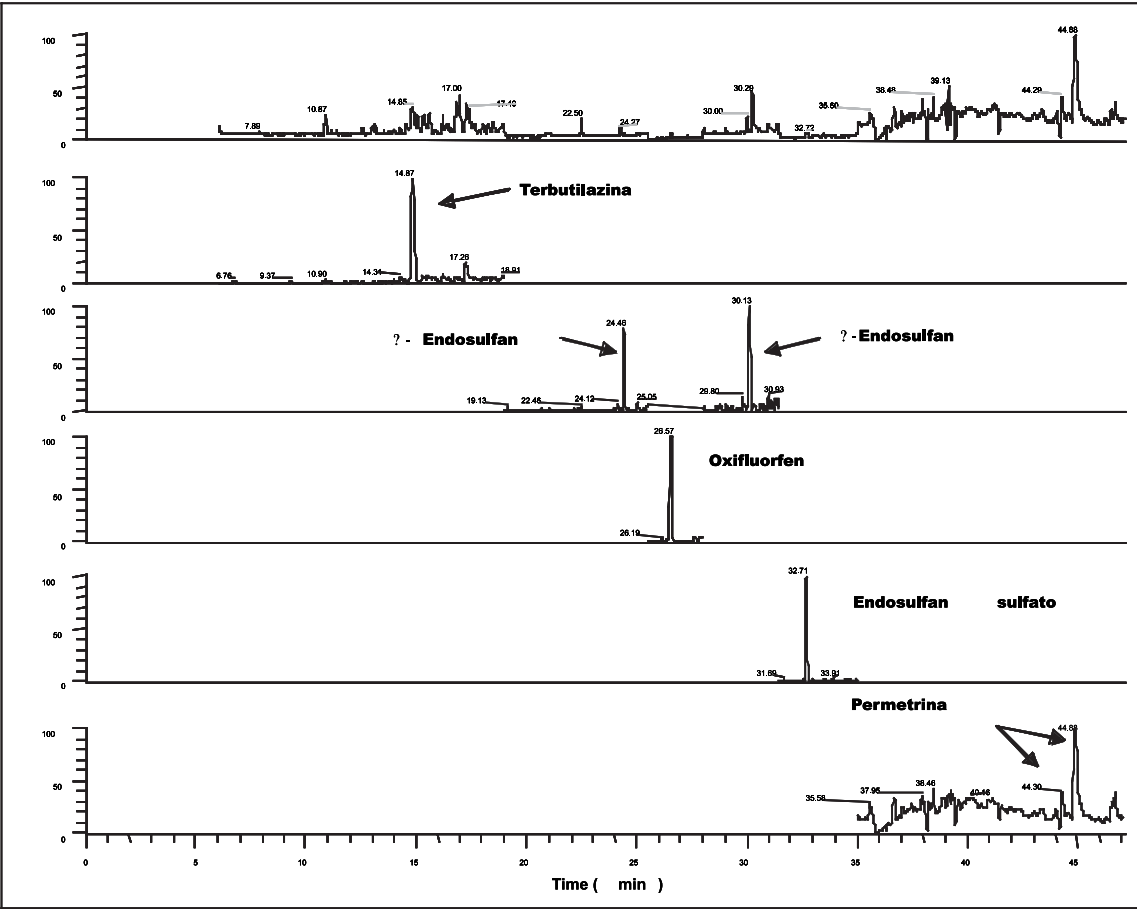


Figura 3. Análisis mediante GC-MS/MS de una muestra de aceite de oliva fortificada con una mezcla de plaguicidas a un nivel de concentración de 10 ng g⁻¹ (García-Reyes *et al.* 2007^a). Reproducida con permiso de Elsevier.

Tabla 3. Comparación de la eficacia de las técnicas GC-MS y LC-MS para el análisis de los herbicidas aconsejados en el reglamento de producción integrada del olivar.

Compuesto	GC-MS	LC-MS
Diuron	+	ESI(+)+++
Norflurazona	+++	Sin datos
Clortoluron	+	ESI(+)+++
Diflufenican	+++	Sin datos
Flazasulfuron	No GC	ESI(+)+++
Oxifluorfen	+++	ESI(-)++
Terbutilazina	++	ESI(+)+++
Terbutrina	++	ESI(+)+++
Gifosato/Sulfosato	No GC	ESI(-)++
Dicuat	No GC	ESI(+)+++
Paracuat	No GC	ESI(+)+++
Aminotriazol	No GC	ESI(+)+++
MCPA	No GC	ESI(-)+++
Quizalofop-P-Etil	+++	ESI(+)+++

Fuente: Base de datos del organismo CVUA Stuttgart (Alemania), M. Anastassiades: <http://pesticides-online.com>

LC-MS: LC-ESI-MS en modo positivo (+) o negativo (-)

GC-MS: con ionización por impacto electrónico

Resultado análisis (sensibilidad/robustez): +++ (idóneo); ++ (aceptable); + (deficiente)

que se eliminan y degradan con mayor facilidad. Esta tendencia en la síntesis de compuestos que se caracterizan por la presencia de grupos polares en sus estructuras químicas impide su análisis por técnicas de cromatografía de gases (este es el caso de un gran número de herbicidas). En estos casos, se requiere el análisis por LC-MS.

Sirva como ejemplo la Tabla 3, en la que se compara el rendimiento de la GC-MS y de la LC-MS para los principales herbicidas permitidos y recomendados en el olivar (BOJA, 2002). Como se puede apreciar, existen una serie de compuestos (cada vez un número mayor) que no se pueden analizar mediante GC-MS de forma satisfactoria (por ejemplo, amitrol, diuron, dicuat, paracuat). Esto evidencia que la técnica de LC-MS está desplazando claramente a la GC-MS. Por tanto, el uso de esta técnica se hará imprescindible en el sector del olivar para llevar a cabo análisis tanto de alimentos (residuos de pesticidas en aceite de oliva y aceituna) como en muestras medioambientales (suelos de olivar, aguas de ríos o embalses, etc.)

En un estudio reciente (Alder *et al.* 2006) (Tabla 4), se puede observar que para una muestra de 500 pesticidas, seleccionados como los más importantes en Alemania, la técnica LC-MS es “más universal” que la GC-MS. 453 de los 500 pesticidas podían ser analizados correctamente mediante LC-MS mientras que sólo 365 se podían hacer por GC-MS. Esto se debe a la tendencia ya mencionada a emplear pesticidas y sustancias activas más polares y fácilmente degradables en lugar de compuestos apolares (como los pesticidas organoclorados) que son persistentes en el medioambiente. Sólo para los pesticidas organoclorados la GC-MS presenta ventajas evidentes sobre LC-MS. Sin embargo, el empleo de estos pesticidas es cada vez más limitado debido a las distintas normativas que prohíben su uso.

Hasta ahora, para el análisis de pesticidas en aceite de oliva y aceituna mediante LC-MS se han propuesto varios métodos empleando instrumentos de espectrometría de masas (MS) y en tandem (MS/MS). El primer método LC-MS de pesticidas en aceite de oliva descrito empleaba

Tabla 4. Estudio sobre la potencialidad de las técnicas GC-MS y LC-MS para el desarrollo de métodos multi-residuo de pesticidas en alimentos (Alder *et al.* 2006)

Clase de pesticidas	Nº de pesticidas estudiados	No detectados por GC-MS	No detectados por LC-MS
Organofosforados	81	0	1 (Fenclorfos)
Carbamatos	43	17	1 (Clorpropam)
Organoclorados	40	0	33 (Todos excepto ^a)
Sulfonilureas	26	26	0
Triazol	24	1	0
Triazinas	23	6	0
Urea	22	16	0
Piretroides	19	0	2 ^b
Ariloxifenoxipropionato	12	4	0
Ácido arilalcanoico	10	9	0
Otros	200	56	12 ^c
Total	500	135	47

a. Organoclorados detectados mediante LC-MS: iprodiona, procimidona, endosulfan sulfato, binapacril, flurocloridona, clortiamid y clorobenzilato.

b. Piretroides no detectados mediante LC-MS: teflutrina, transflutrina.

c. Otros pesticidas no detectados mediante LC-MS: benfluralin, bifenilo, captafol, captan, clorbensid, clortalonil, clorfenapir, clortan-dimetil, etridiazol, nitrotal-isopropil, quintozeno, tecnozeno.

un analizador de cuadrupolo sencillo, operando en modo SIM, para mejorar los límites de detección (Barrek *et al.* 2003). Posteriormente, se han desarrollado métodos LC-MS/MS, usando trampa de iones como analizador, consiguiendo una excelente selectividad así como unos límites de detección muy bajos, especialmente en el caso de triazinas (límites de detección, LOD, inferiores a 0.5 ppb en aceite de oliva) (Ferrer *et al.* 2005 a). Ésta metodología está basada en la monitorización selectiva de iones y de sus fragmentos característicos (transiciones) ("multiple reaction monitoring", MRM), correspondientes a cada uno de los compuestos que se pretendan analizar. También se ha descrito un método LC-MS/MS para la determinación de diquat y paraquat en aceite de oliva mediante cromatografía de líquidos formando pares iónicos con ácido heptafluorobutírico, consiguiendo unos límites de detección por debajo de 3 µg Kg⁻¹. (Aramendia *et al.* 2006). En este caso se empleó un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo en modo SRM.

Recientemente, se ha desarrollado un método analítico para la determinación de 100 pesticidas en muestras de aceite de oliva (Hernando *et al.* 2007). La metodología propuesta está basada en el acoplamiento LC-MS/MS empleando un analizador de híbrido cuadrupolo-trampa de iones lineal (QqLIT) QTRAPTM, usando una fuente de ionización "electrospray" funcionando en modo positivo y dos transiciones MS/MS (modo MRM) por compuesto. La rapidez y velocidad de adquisición de datos del analizador de masas permite la monitorización simultánea de varios centenares de transiciones MS/MS (y por tanto de pesticidas analizados). Previamente, la muestra de aceite de oliva se procesaba según el método QuEChERS (Cunha *et al.* 2007 a). El método desarrollado ofrece unos LODs excelentes y fue aplicado satisfactoriamente al análisis de diversas muestras de aceite de oliva (Hernando *et al.* 2007).

Por otra parte, la espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo (ToF MS) ofrece una serie de ven-

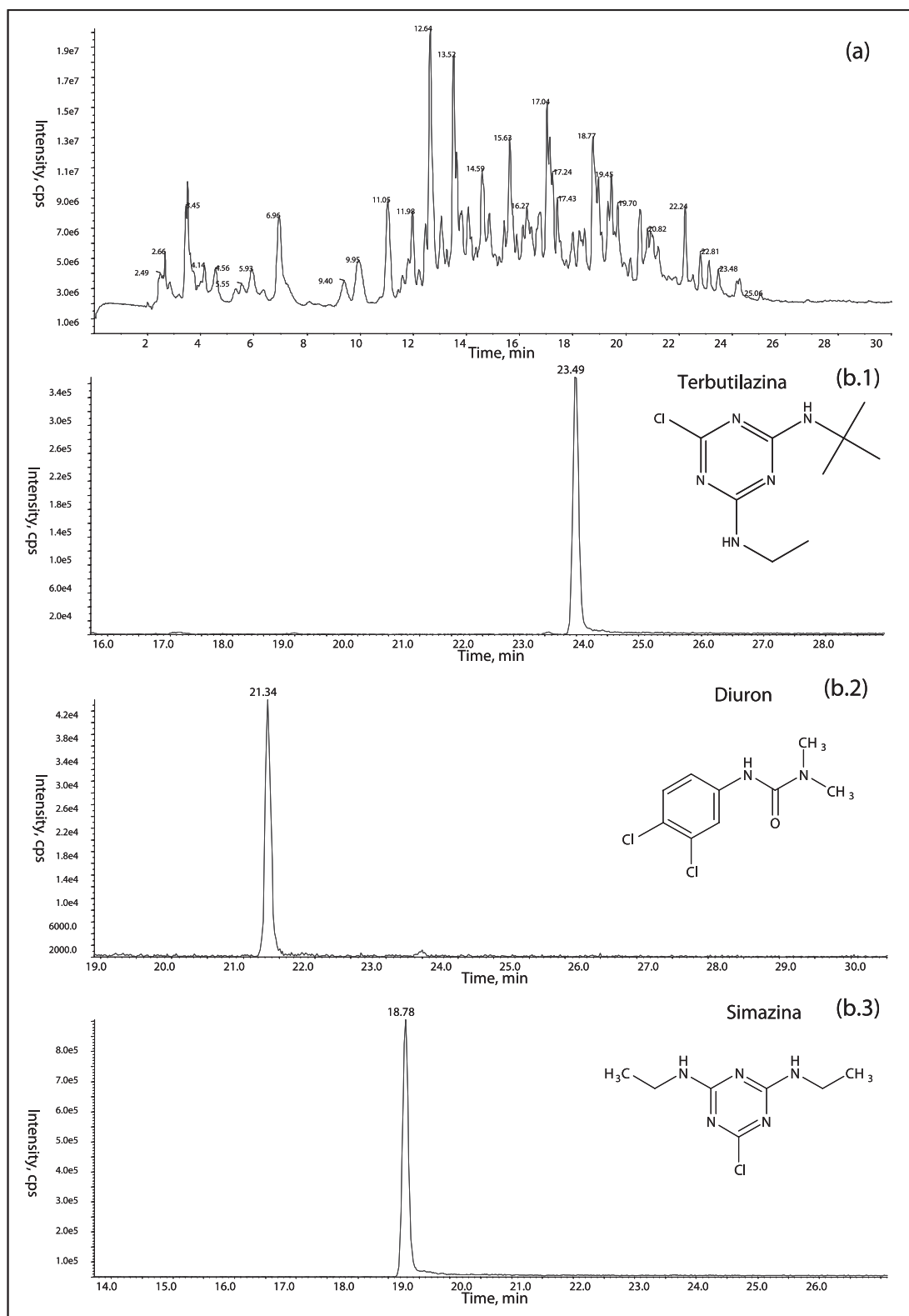


Figura 4. Análisis mediante LC-ToF/MS de una muestra de aceituna fortificada con 50 ng g^{-1} de simazina, diuron y terbutilazina; (a) cromatograma total de iones (TIC); (b.1) cromatograma extraído de la terbutilazina (b.1), diuron (b.2) y simazina (b.3) empleando una ventana de masa exacta del $[M+H]^+ \pm 20 \text{ mDa}$ en cada caso.

tajas muy interesantes para el análisis de trazas de pesticidas. Estos analizadores proporcionan una elevada resolución espectral (de masas) y la medida de masas exactas de iones, lo que permite la obtención de composiciones elementales que sirven como criterio para la identificación y/o confirmación de las especies de interés (Ferrer *et al.* 2005b). Además, este analizador proporciona una sensibilidad muy elevada en todo el rango de masas. La LC-ToF MS ha sido recientemente empleada para el análisis de un grupo de herbicidas (diuron, atrazina, simazina y terbutilazina) en aceite de oliva y aceitunas (García-Reyes *et al.* 2006a), proporcionando excelentes resultados y permitiendo el control de un gran número de pesticidas en un solo análisis (Figura 4). Además, también ofrece la posibilidad de identificar compuestos “desconocidos” (“unknowns”) y “non-target analysis”) para los que no se dispone de patrones. Este suele ser el caso de los productos de degradación de los pesticidas. La combinación de la masa exacta y la composición elemental proporcionada por el LC-ToF MS, unida a la información estructural obtenida a partir de los estudios de fragmentación mediante el uso de equipos de espectrometría de masas en tándem (por ejemplo, una trampa de iones), puede permitir la identificación de nuevos compuestos desconocidos, principalmente posible productos de degradación, algo que no se ha descrito en muestras de suelos de olivar, aguas de lavado de almazaras, ni en alpechines, pese a que estos metabolitos pueden presentar una toxicidad parecida a la de los compuestos de los que proceden (García-Reyes *et al.* 2007b). Este es un campo de estudio que se puede abordar mediante LC y la combinación de información proporcionada por los analizadores de tiempo de vuelo y trampa de iones (García-Reyes *et al.* 2005).

Por último, a medio plazo, también se prevé un avance en el desarrollo de interfases híbridas a presión atmosférica (tipo ESCI), que combinan las cualidades de las interfases usadas actualmente (ESI y APCI) y que permitan extender aun más el abanico de posibles compuestos a analizar mediante LC-MS, incluyendo la posibilidad de realizar análisis simultáneos de residuos de herbicidas y de hidrocarburos aromáticos policíclicos por LC-MS.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a la Junta de Andalucía a la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía (Proyecto FQM-01463 y ayudas a grupos del Plan Andaluz de Investigación, PAI, FQM-323 y AGR-159) y al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto BQU-2006-15066) por la ayuda económica recibida para la realización de este estudio.

ABREVIATURAS

GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometry; Cromatografía de Gases-Espectrometría de masas; **LC-MS:** Liquid Chromatography-Mass Spectrometry; Cromatografía de Líquidos-Espectrometría de masas; **MS/MS:** tandem mass spectrometry; Espectrometría de masas en tándem; **ECD:** Electron Capture Detector; Detector de captura de electrones; **NPD:** Nitrogen-Phosphorus Detector; Detector de Nitrógeno-fósforo (a veces termoiónico); **FID:** Flame ionization detector; detector de ionización de llama; **SPE:** Solid Phase Extraction; Extracción en fase sólida; **MSPD:** Matrix Solid-Phase Dispersion; Dispersión de matriz en fase sólida; **GPC:** Gel permeation Chromatography; Cromatografía de permeación (o filtración) sobre geles (también se conoce como cromatografía de exclusión por tamaños, SEC, Size-Exclusion Chromatography); **TOTAD:** Interfase “through oven transfer adsorption desorption”; **ESI:** Electrospray Ionization; Ionización por electropulverización (“electrospray”); **APCI:** Atmospheric Pressure Chemical Ionization; Ionización química a presión atmosférica; **ESCI:** Electrospray Chemical Ionization; Interfase híbrida multimodo (ESI+APCI) a presión atmosférica; **GC-qMS:** Cromatografía de gases-espectrometría de masas con analizador de cuadrupolo sencillo; **GC-IT-MS/MS:** Cromatografía de gases-espectrometría de masas en tándem con analizador de trampa de iones; **GC-QqQ-MS/MS:** Cromatografía de gases-espectrometría de masas en tándem con analizador de triple cuadrupolo; **LC-ToF MS:** Cromatografía de líquidos/ espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo (time-of-flight, ToF MS); **LC-qMS:** Cromatografía de líquidos-espectrometría de masas con analizador de cuadrupolo sencillo; **LC-IT-MS/MS:** Cromatografía de líquidos-espectrometría de masas en tándem con analizador de trampa de iones; **LC-QqQ-MS/MS:** Cromatografía de líquidos-espectrometría de masas en tándem con analizador de triple cuadrupolo; **LL:** Extracción líquido-líquido.

BIBLIOGRAFÍA

- Alder, L.; Greulich K.; Kempe, G.; Vieth, V. (2006). Residue Analysis of 500 high priority pesticides: better by GC or LC-MS/MS?. *Mass Spectrom. Rev.* 25, 838-865.
- Amvrazi, E.G.; Albanis, T.A. (2005) Determination of various pesticide residues in greek virgin olive oil by a multiresidue method using different clean up procedures and gas chromatography. *Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology*, Greece, September.

- Amvrazi, E.G.; Albanis, T.A. (2006). Multiresidue method for determination of 35 pesticides in Virgin Olive Oil by using liquid-liquid extraction techniques coupled with solid-phase extraction clean-up and GC with nitrogen, phosphorus detection and electron capture detection. *J. Agric. Food Chem.* 54, 9642-9651.
- Anastassiades, M.; Lehotay, S.J.; Stajnbaher, D.; Schenck, F.J. (2003). Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid Phase Extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.* 86,412-431.
- Anastassiades, M.; Tassdelen, B.; Scherbaum, E. (2006). New Developments in QuEChERS methodology", comunicación oral presentada en la European Pesticide Residue Workshop (EPRW 2006), Creta (Grecia), Mayo.
- Aramendía, M.A.; De Juan, M.; Lafont, F.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Moreno, J.M.; Porras, J.M.; Sobrino, O.M.; Urbano, F.J.; Vilches, R. (2005). Determinación de amitrol, dimetoato y diuron en aceite de oliva mediante HPLC-EM/EM, presentado en el Symposium Científico-Técnico EXPOLIVA 2005 (Foro de la tecnología oleícola y la calidad, TEC-8).
- Aramendía, M.A.; Lafont, F.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Moreno, J.M.; Porras, J.M.; Urbano, F.J. (2005). Determinación de herbicidas en aceite de oliva mediante GC-MS y/o HPLC-MS, presentado en el Symposium Científico-Técnico EXPOLIVA 2005 (TEC-10).
- Aramendia, M.A.; Borau, V.; Lafont, F.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Porras, J.M.; Urbano, F.J. (2006). Determination of diquat and paraquat in olive oil by ion-pair liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry (MRM). *Food Chem.* 97,181-188.
- Avramides, E.J.; Gkatsos, S. (2007). A multiresidue method for the determination of insecticides and triazine herbicides in fresh and processed olives. *J. Agric. Food Chem.* 55, 561-565.
- Ballesteros, E.; García Sánchez, A.; Ramos Martos, N. (2006). Simultaneous multideterminaton of residues of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in olive and olive-pomace oils by gas chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1111, 89-96.
- Barrek, S.; Paisse, O.; Grenier-Loustalot, M.-F. (2003). Determination of residual pesticides in olive oil by GC-MS and HPLC-MS after extraction by size exclusion chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* 376, 355-359.
- BOJA. (2002). Orden de 18 de julio de 2002 por la que se aprueba el Reglamento Específico de Producción Integrada de Olivar (BOJA nº 88, 27/07/2002; BOJA nº 136, 21/11/2002)
- Cabras, P.; Angioni, A.; Melis, M.; Minelli, E.V.; Pirisi, F.M. (1997). Simplified multiresidue method for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil. *J. Chromatogr. A* 761, 327-331.
- Commission Decision of 12 August 2002, implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (2002/657/EC)
- Cunha, S.C.; Lehotay, S.J.; Mastovska, K.; Fernandes, J.O.; Oliveira, M.B.P.P. (2007a). Evaluation of the QuEChERS sample preparation approach for the analysis of pesticide residues in olives. *J. Sep. Sci.* 30, 620-632.
- Cunha, S.C.; Fernandes, J.O.; Oliveira, M.B.P.P. (2007b). Comparison of matrix solid-phase dispersion and liquid-liquid extraction for the chromatographic determination of fenthion and its metabolites in olives and olive oil. *Food Additiv. Contam.* 24, 156-164.
- Cunha, S.C.; Fernandes, J.O.; Oliveira, M.B.P.P. (2007c). Determination of phosmet and its metabolites in olives by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography/ mass spectrometry. *Talanta*, en pruebas de imprenta.
- Di Muccio, A.; Ausili, A.; Dommarco, R.; Barbini, D.A.; Santilio, A.; Vergori, F.; De Merulis, G.; Sernicola, L. (1991). Solid-matrix partition for separation of organochlorine pesticide residues from fatty materials. *J. Chromatogr. A* 552, 241-247.
- Di Muccio, A.; Generali, T.; Barbini, D.A.; Pelosi, P.; Ausili, A.; Vergori, F.; Girolometti, S. (1997). Single-step separation of organochlorine pesticide residues from fatty materials by combined use of solid-matrix partition and C18 cartridges. *J. Chromatogr. A* 765, 61-68.
- Di Muccio, A.; Pelosi, P.; Barbini, D.A.; Generali, T.; Girolimetti, S.; Stefanelli, P.; Leonelli, A.; Amándola, G.; Vergori, L.; Fresquet, E.V. (1999). Determination of pyrethroid pesticide residues in fatty materials by solid-matrix dispersion partition, followed by mini-column size-exclusion chromatography. *J. Chromatogr. A* 833, 19-34.
- Dugo, G.; Di Bella, G.; La Torre, L.; Saitta, M. (2005). Rapid GC-FPD determination of organophosphorus pesticide residues in Sicilian and Apulian olive oil. *Food Control* 16, 435-438.
- Esteve-Turrillas, F.A.; Pastor, A.; De la Guardia, M. (2005). Determination of pyrethroid insecticide residues in vegetable oils by using combined solid-phases extraction and tandem mass spectrometry detection. *Anal. Chim. Acta* 553, 50-57.
- www.fda.gov/bbs/topics/news/2004/NEW01129.html; "FDA allows qualified Health Claim to Decrease Risk of Coronary Herat Disease (CHD)".

- Ferrer, C.; Gómez-Ramos, M.J.; Medina, P.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R. (2004). Simple sample preparation strategies for the analysis of pesticide residues in olive oil, presentado en el "European Pesticide Residue Workshop" (EPRW 2004), celebrado en Estocolmo, Suecia, Junio 2004.
- Ferrer, C.; Gómez, M.J.; García-Reyes, J.F.; Ferrer, I.; Thurman, E.M.; Fernández-Alba, A.R. (2005). Determination of pesticides residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1069, 183-194.
- Ferrer, I.; García-Reyes, J.F.; Fernández-Alba, A.R. (2005). Identification and quantitation of pesticides in vegetables by Liquid Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Trends Anal. Chem.* 24, 671-682.
- France, J.E.; King, J.W.; Zinder, J.M. (1991). Supercritical fluid-based clean-up technique for the separation of organochlorine pesticides from fats. *J. Agric. Food Chem.* 39, 1871-1874.
- García-Reyes, J.F.; Ferrer, I.; Thurman, E.M.; Molina-Díaz, A.; Fernández-Alba, A.R. (2005). Searching for non-target chlorinated pesticides in Food by Liquid Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19, 2870-2878.
- García-Reyes, J.F.; Ferrer, C.; Thurman, E.M.; Fernández-Alba, A.R.; Ferrer, I. (2006). Analysis of herbicides in olive oil by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* 54, 6493-6500.
- García-Reyes, J.F.; Ferrer, C.; Gomez-Ramos, M.J.; Molina-Díaz, A.; Fernández-Alba, A.R. (2007a). Determination of pesticide residues in olive oil and olives. *Trends Anal. Chem.* 26, 239-251.
- García-Reyes, J.F.; Molina-Díaz, A.; Fernández-Alba, A.R. (2007b). Identification of Pesticide Transformation Products in Food by Liquid Chromatography/Time-of-Flight Mass Spectrometry via "Fragmentation-Degradation" Relationships. *Anal. Chem.* 79, 307-321.
- García-Sánchez, A.; Ramos Martos, N.; Ballesteros, E. (2006). Multiresidue analysis of pesticides in olive oil by gel permeation chromatography followed by gas chromatography-tandem mass spectrometric determination. *Anal. Chim. Acta* 558, 53-61.
- Guardia-Rubio, M.; Fernández de Córdova, M.L.; Ayora-Cañada, M.J.; Ruiz-Medina, A. (2006). Simplified pesticide multiresidue analysis in virgin olive oil by gas chromatography with thermoionic specific, electron-capture and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 1108, 231-239.
- Guardia-Rubio, M.; Ruiz-Medina, A.; Molina-Díaz, A.; Ayora-Cañada, M.J. (2006b). Influence of harvesting method and washing on the presence of pesticide residues in olives and olive oil. *J. Agric. Food Chem.* 54, 8538-8544.
- Guardia-Rubio, M.; Marchal-López, R.M.; Ayora-Cañada, M.J.; Ruiz-Medina, A. (2007). Determination of pesticides in olives by gas chromatography using different detection systems. *J. Chromatogr. A* 1145, 195-203.
- Hernando, M.D.; Ferrer, C.; Ulaszewska, M.; García-Reyes, J.F.; Molina-Díaz, A.; Fernández-Alba, A.R. (2007). Application of high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry with a quadrupole/linear ion trap instrument to the analysis of pesticide residues in olive oil. *Anal. Bioanal. Chem.*, en pruebas de imprenta.
- Hiskia, A.E.; Atmajidou, M.E.; Tsipi, D.F. (1998). Determination of Organophosphorus Pesticide Residues in Greek Virgin Olive Oil by Capillary Gas Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 46, 570-574.
- Hopper, M.L. (1999). Automated one-step supercritical fluid extraction and clean-up system for the analysis of pesticide residues in fatty matrices. *J. Chromatogr. A* 840, 93-105.
- Jongenotter, G.A.; Kerkhoff, M.A.T.; van der Knaap, H.C.M.; Vandeginste, B.G.M. (1999). Automated On-line GPC-GC-FPD Involving Co-Solvent Trapping and the On-Column Interface for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Olive Oils. *J. High Resol. Chromatogr.* 22, 17-23.
- Lafont, F.; García, M.V.; Gutierrez, F.J. (2005). Residuos de endosulfan en aceite de oliva, estudio presentado en el EXPOLIVA 2005 (Comunicación TEC-14).
- Lentza-Rizos, Ch.; Avramides, E.J. (1995). Pesticide Residues in Olive Oil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 141, 111-134.
- Lentza-Rizos, Ch. (1996). Insecticides authorized for use on olive trees and the relationships between their registration and residues in olive oil. *Grasas Aceites* 47, 392-396.
- Lentza-Rizos, Ch.; Avramides, E.J.; Cherasco, F. (2001). Low-temperature clean-up method for the determination of organophosphorus insecticides in olive oil. *J. Chromatogr. A* 912, 135-142.
- Lentza-Rizos, Ch.; Avramides, E.J.; Visi, E. (2001). Determination of residues of endosulfan and five pyrethroid insecticides in virgin olive oil using gas chromatography with electron capture detection. *J. Chromatogr. A* 921, 297-304.
- López-Mesas, M.; Crespi, M. (2000). Revisión de los métodos de extracción y purificación de pesticidas de muestras con alto contenido en grasa. *Grasas Aceites* 51, 183-189.

- Luchetti, F. (2002). Importancia and future of olive oil in the world market – an introduction to olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 559-563.
- Patel, K.; Fussell, R.J.; Hetmanski, M.; Goodall, D.M.; Keely, B.J. (2005). Evaluation of gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry for the determination of organochlorine pesticides in fats and oils. *J. Chromatogr. A* 1068, 289-296.
- Ramesh, A.; Balasubramanian, M. (1998). Rapid preconcentration method for the determination of pyrethroid insecticides in vegetable oils and butter fat and simultaneous determination by gas chromatography-electron capture detection and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst* 123, 1799-1802.
- Raoux, R.; Coustille, J.L.; Rambaud, S. (1997). Multi-cartridge extraction and cleanup method for the determination of organochlorine and organophosphorus pesticides and polychlorinated biphenyls in fats and oils. *Oleagineux, corps Gras, Lipides* 4, 71-80.
- Rastrelli, L.; Totaro, K.; De Simone, F. (2002). Determination of organophosphorus pesticide residues in Cilento (Campania, Italy) virgin olive oil by capillary gas chromatography. *Food Chem.* 79, 303-305.
- Reglamento (CE) N° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de febrero de 2005 relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal y que modifica la Directiva 91/414/CEE del Consejo.
- Reglamento (CE) N° 178/2006 de la Comisión de 1 de febrero de 2006 por el que se modifica el Reglamento (CE) n° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo con vistas a establecer el anexo I que incluye la lista de alimentos y piensos a los que se aplican contenidos máximos de residuos de plaguicidas.
- Sánchez, R.; Vázquez, A.; Riquelme, D.; Villén, J. (2003). Direct Analysis of Pesticide Residues in Olive Oil by On-line Reversed Phase Liquid Chromatography-Gas chromatography Using an Automated Through Oven Transfer Adsorption Desorption (TOTAD) Interface. *J. Agric. Food Chem.* 51, 6098-6102.
- Sánchez, R.; Vázquez, A.; Andini, J.C.; Villén, J. (2004). Automated multiresidue analysis of pesticides in olive oil by on-line reversed-phase liquid chromatography-gas chromatography using the through oven transfer adsorption-desorption interface. *J. Chromatogr. A* 1029, 167-172.
- Sánchez, R.; Cortes, J.M.; Villén, J.; Vázquez, A. (2005). Determination of organophosphorus and triazine pesticides in olive oil by on-line coupling reversed-phase liquid chromatography/gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection and an automated through-oven transfer adsorption-desorption interface. *J. AOAC Int.* 88, 1255-1260.
- Sánchez, R.; Vázquez, A.; Villén-Altamirano, J.; Villén, J. (2006). Analysis of pesticide residues by on-line reversed-phase liquid chromatography-gas chromatography in the oil from olives grown in an experimental plot. *J. Sci. Food Agric.* 86, 129-134.
- SANCO. Quality Control Procedures for pesticide residues analysis. Document N° SANCO/10232/2006, 24 March 2006.
- Tsatsakis, A.M.; Tsakiris, I.N.; Tzatzarakis, M.N.; Agourakis, Z.B.; Tutudaki, M.; Alegakis, A.K. (2003). Three-year study of fenthion and dimethoate pesticides in olive oil from organic and conventional cultivation. *Food Addit. Contam.* 20, 553-559.
- Tsoutsis, C.; Konstantinou I.; Hela, D.; Albanis, T. (2006). Screening method for organophosphorus insecticides and their metabolites in olive oil samples based on headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography. *Anal. Chim. Acta.* 573-574, 216-222.
- Vreuls, J.J.; Swen, R.J.J.; Goudriaan, V.P.; Kerkhoff, M.A.T.; Jongenotter, G.A.; Brinkman, U.A.Th. (1996). Automated on-line gel permeation chromatography-gas chromatography for the determination organophosphorus pesticides in olive oil. *J. Chromatogr. A* 750, 275-286.
- Wahrburg, U.; Kratz, M.; Cullen, P. (2002). Mediterranean diet, olive oil and health. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 698-705.
- Yagüe, C.; Bayarri, S.; Conchillo, P.; Lázaro, R.; Pérez-Arquillé, C.; Herrera, A.; Ariño, A. (2005). Determination of pesticides and PCBs in virgin olive oil by multicolumn Solid-Phase Extraction Cleanup followed by GC-NPD/ECD and confirmation by Ion-Trap GC-MS. *J. Agric. Food Chem.* 53, 5105-5109.

Desarrollo de un nuevo método analítico basado en el uso de la cromatografía líquida acoplada a fluorescencia inducida por láser para la determinación de quinina en refrescos. Análisis de muestras comerciales.

Xesús Feás*, Beatriz Isabel Vázquez, Carlos Manuel Franco, Cristina Asunción Fente, Alberto Cepeda
Laboratorio de Higiene, Inspección e Control de Alimentos (LHICA). Departamento de Química Analítica, Nutrición e Bromatología. Facultad de Veterinaria. Campus de Lugo. Universidade de Santiago de Compostela. E-27002 Lugo, Galiza
*Autor para correspondencia: Tel.: 982 25 45 92; email: xesusfeas@gmail.com

RESUMEN

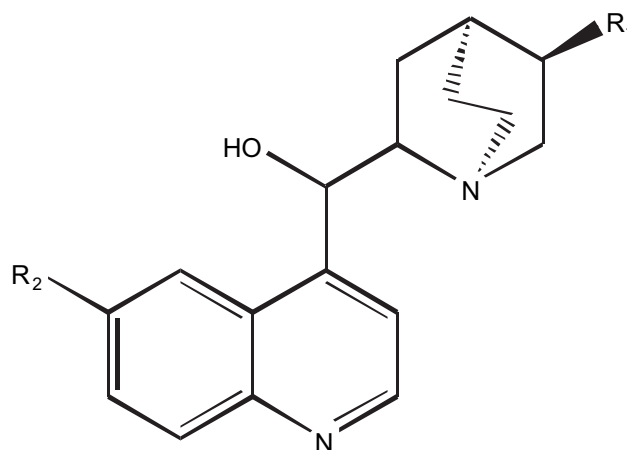
La quinina es un alcaloide presente de forma natural en la corteza de algunos árboles del género Rubiaceae, empleándose tradicionalmente para el tratamiento de la malaria, convulsiones y diversas infecciones. Actualmente su consumo más extenso y habitual se debe al uso en la producción de bebidas, principalmente aguas tónicas, ya que posee un carácter amargo y efecto refrescante. Sin embargo, el consumo de quinina en dosis excesivas puede causar un cuadro de intoxicación denominado cinchonismo. También destacar que en términos toxicológicos debe ser evitada por mujeres embarazadas, personas con fallo hepático y niños, describiéndose incluso episodios de alergias y shocks anafilácticos derivados de un único consumo de esta sustancia.

Presentamos un método de detección de quinina en refrescos basado en el uso de la cromatografía líquida acoplada a la fluorescencia inducida por láser (LC-LIF), así como un estudio de su concentración en distintos tipos de bebidas (tonic water, indian tonic water, bitter lemon y grape tonic) procedentes de 12 países, mayoritariamente de la UE.

Palabras clave: quinina; refrescos; fluorescencia inducida por láser (*Laser-induced fluorescence, LIF*); cromatografía líquida (*Liquid Chromatography, LC*).

1. INTRODUCCIÓN

Una de las familias de alcaloides más estudiada debido a sus interesantes propiedades farmacológicas es la de los compuestos quinolínicos. De la corteza de las especies *Cinchona* y *Remijia*, árboles del género *Rubiaceae*, puede ser aislados un gran número de estos alcaloides (**Figura 1**), destacando en importancia la cinchonina, cinchonidina, quinidina y quinina, representando este último un 70-90% del total (Hunter 1988).



(+)-isómero	(-)-isómero	R1	R2
cinchonina	cinchonidina	-CH=CH2	-H
quinidina	quinina	-CH=CH2	-OCH3
dihidrocinchonina	dihidrocinchonidina	-CH2CH3	-H
dihidroquinidina	dihidroquinina	-CH2CH3	-OCH3

Figura 1. Estructura química de los principales alcaloides quinolínicos.

La quinina es utilizada como un agente antipalúdico, en el tratamiento de trastornos musculares y en diversas infecciones. Debido a sus propiedades antipiréticas, anti-sépticas y analgésicas. También es un componente de diversas formulaciones farmacéuticas, además de utilizarse por las industrias cosméticas y ya de forma ilegal para adulterar cocaína y heroína. El empleo más importante y extenso es como un ingrediente de bebidas tal como el agua tónica y similares, ya que debido a su amargura es un agente que proporciona un estímulo gustativo refrescante.

Sin embargo, el empleo de quinina en dosis terapéuticas o excesivas puede causar un síndrome denominado *cinchonismo*, con manifestaciones tóxicas que incluyen trastornos gastrointestinales, visuales, auditivos, efectos cardiovasculares y neurológicos; así como cefaleas, confusión, coma, ceguera e incluso psicosis (Howard et al. 2003). En términos toxicológicos, debería ser evitado su consumo por mujeres embarazadas e individuos con trastornos hepáticos (Brasic 1999), siendo un agente sumamente tóxico en niños (Langford et al. 2003). También se describen alergias a la quinina e incluso shocks anafilácticos tras un único consumo de agua tónica (Gonzales et al. 2002; Kanny et al. 2003). Un informe especial sobre los potenciales peligros para la salud vinculado al consumo de bebidas que contienen quinina ha sido elaborado por el BFR alemán (German Federal Institute for Risk Assessment 2005).

En cuanto a la legislación que regula su uso alimentario, no es internacionalmente homogénea. Así, en China no se permite añadir quinina a los alimentos (National Standard of the People's of China 1996). En los Estados Unidos de América su nivel en bebidas carbonatadas debe ser menor a 83 ppm y la etiqueta llevará una declaración clara de su presencia (US Code of Federal Regulations 2004). La Comisión Europea ha establecido nuevas reglas que gobiernan el etiquetado de quinina en bebidas y alimentos, y es necesario indicar claramente al consumidor su presencia en la lista de ingredientes, pero sin la necesidad de un mensaje de advertencia de los posibles riesgos derivados de su consumo ni su concentración (Comisión Europea 2002). Esta directiva se traspone al ordenamiento jurídico español con el Real Decreto 906/2003, de 11 de julio, relativo al etiquetado de los productos alimenticios que contienen quinina o cafeína. Sin embargo, la comisión reconoce que la ingesta de quinina puede ser contraindicada para ciertos grupos de consumidores por motivos médicos o por hipersensibilidades a la sustancia. Los Estados miembros prohibieron a partir del 1 de julio de 2004 el comercio de los productos que no cumplan con esta directiva.

La determinación de quinina y/o sus metabolitos ha sido de interés en diversas matrices como el pelo (Cavazzutti et al. 1983), fluidos biológicos (plasma, orina y sangre) (Ericsson et al. 1993), extractos de corteza, preparados farmacéuticos y cosméticos (Gatti et al. 2004). Más concretamente, en referencia a refrescos, se han propuesto varios métodos. Estos procedimientos incluyen la determinación indirecta con espectrometría de absorción atómica (Yebra et al. 2000), mediante sensor con transducción fluorescente

(Ortega-Algar et al. 2004), isotacoforesis con detección ultravioleta (UV) y por conductividad (Reijenga et al. 1985), espectrofotometría (García et al. 1993, Rao et al. 1984), fluorimetría (Samanidou et al. 2004; Chen et al. 2001), potenciometría directa con un electrodo de membrana de cloruro de polivinilo (Zareh et al. 2001), el uso de un sistema de flujo con optosensor y sílice- C_{18} como sustrato (Gong et al. 1997), voltamperometría cíclica (Krause et al. 1989) e inmunoensayo (Sala et al. 1998).

La fluorescencia inducida por láser (LIF), junto a la cromatografía líquida (LC) o electroforesis capilar, es una de las técnicas más importantes como herramienta analítica para separar y detectar compuestos químicos, presentando numerosos beneficios sobre un detector de fluorescencia convencional (Feás 2007), entre los que se incluyen mayor sensibilidad, compatibilidad con sistemas de LC y electroforesis capilar, calibración exacta de la longitud de onda y utilización de menor cantidad de muestra.

Un parámetro importante en la detección fluorescente es el rendimiento cuántico (Φ_f), que es el número de sucesos definidos que ocurren por fotón absorbido por el sistema, esto es, la relación entre fotones emitidos (I_f) y fotones absorbidos (I_a):

$$\Phi_f = I_f / I_a$$

La fluorescencia es mayor cuando el rendimiento cuántico se acerca a 1. La relación entre la intensidad de fluorescencia (F) y la cantidad de sustancia a pequeñas concentraciones (c) viene dada por:

$$F = k I (\Phi_f) \epsilon c V$$

donde:

- ϵ es el coeficiente de absorción para el compuesto de interés,
- k es la fracción de fotones emitidos por el estado excitado de la molécula,
- V es el volumen iluminado, y
- I la distancia que la luz (UV/VIS) atraviesa la muestra en la celda analítica.

Para un compuesto dado ϵ y Φ_f son constantes, así que para aumentar la cantidad mínima detectable de un analito fluorescente, el volumen irradiado, la intensidad de la fuente de radiación que ilumina la muestra o la relación de luz emitida que llega al detector, deben incrementarse.

Un detector de fluorescencia inducida por láser está específicamente diseñado para una sola longitud de onda de excitación y cada uno de los componentes son optimizados para la señal fluorescente e incrementar la sensibilidad del análisis, por lo que su uso es adecuado en el desarrollo de nuevos métodos analíticos de control en seguridad alimentaria (Feás 2007).

En los detectores convencionales hay un compromiso entre la adquisición del espectro y el análisis cuantitativo de la sustancia. Así, la fuente de radiación genera energía desde el UV hasta cerca del infrarrojo (190-900 nm), pero la banda de absorbancia del compuesto es del orden de 10 nm de ancho y el resto de energía de la lámpara se pierde, en forma de calor e incluso es posible la descomposición térmica de la muestra.

En la **Figura 2** se muestra el diseño del sistema LIF que incluye los siguientes componentes:

- Fuente de radiación láser (1), con una longitud de onda de excitación seleccionada para las necesidades de la aplicación. Situada exteriormente al detector, permite una disipación óptima de calor y mantiene los niveles adecuados de seguridad en su uso. Existe un amplio abanico de láseres disponibles en función de las necesidades del análisis.

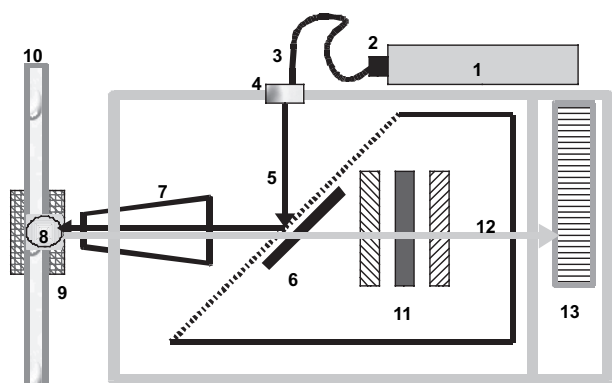


Figura 2. Diseño óptico del sistema LIF: (1) láser, (2) sistema de acoplamiento de la fibra óptica, (3) fibra óptica, (4) filtro, (5) rayo láser, (6) espejo dicróico, (7) objetivo, (8) lentes esféricas, (9) celda, (10) capilar, (11) filtros, (12) señal y (13) fotomultiplicador.

- Espejo dicróico (6), que refleja la radiación del láser (5) hasta los sistemas de lentes y la celda, permitiendo el paso de la radiación emitida a los filtros de emisión.

- Lentes esféricas (8), de un diámetro de 2 mm dispuestas en la celda de detección, estas lentes poseen una apertura amplia y maximiza la intensidad de fluorescencia iluminando totalmente la parte interior del capilar (10) con la radiación láser.

- Caja de filtros (4), específicamente seleccionados para recoger el máximo de señal fluorescente, en un solo bloque desprendible, permite el cambio de longitud de onda (de láser) de un modo sencillo. Es accesible en el panel delantero del detector.

- Celda de detección (9), situada en el lateral del detector, es fácilmente manipulable. Una cubierta protege de la radiación láser, bloqueando su apertura y proyección exterior del haz láser. Se puede usar con capilares desde 330 hasta 450 μm . En sistemas de electroforesis capilar la celda es parte del capilar (10), mientras que si el sistema es acoplado a HPLC, la celda se conecta a la salida de la columna cromatográfica.

- Detector, que incluye una red de fotomultiplicadores (13), transformando la señal fluorescente (12) en eléctrica. Permite el control remoto del sistema láser, exhibiendo el tipo de láser empleado y su longitud de onda. Un fotodiodo colocado en el sistema óptico del detector, permite constantemente registrar la energía que llega a la celda de detección.

En este trabajo, presentamos un método simple, rápido y sensible para la determinación rutinaria de quinina en refrescos, basado en el uso de la cromatografía líquida acoplada a la detección mediante fluorescencia inducida por láser. Un segundo objetivo fue determinar la concentración de quinina en bebidas comerciales de diferentes países.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

El hemisulfato de quinina monohidratado, acesulfamato K, aspartamato, sacarina, benzoato de sodio, ácido sórbico, glucosa y ácido fosfórico fueron suministrados por Sigma (St. Louis, MO, USA). El acetonitrilo y metanol fueron adquiridos en Merck (Darmstadt, Germany). El agua deionizada y doblemente destilada fue obtenida

con un sistema Millipore (Bedford, MA, USA). Todos los reactivos usados en la preparación de estándares y soluciones fueron de grado HPLC o analítico.

2.2 Estándares

Las soluciones madre de quinina se prepararon en agua destilada a una concentración de 100 mg mL^{-1} . Las soluciones estándar de trabajo se realizaron diariamente mediante dilución de la solución madre en agua, disolviendo cantidades apropiadas y sonicándolas.

2.3 Instrumentación

El sistema de LC está compuesto de una bomba modelo 980-PU de JASCO (Tokio, Japan). El sistema de inyección fue un Rheodyne modelo 7725 (Cotati, CA, USA). La separación cromatográfica se realizó en una columna Synergi Fusion-RP ($50 \times 2 \text{ } \mu\text{m}$ 4 mm, con $80 \text{ \AA}$ de tamaño de poro (Phenomenex, Torrance, CA, USA) a temperatura ambiente.

La fase móvil utilizada consistió en una mezcla de metanol-acetonitrilo-acetato de amonio (45:15:40, v:v:v) filtrada y desgasificada (usando un filtro de nylon de 4 mm de diámetro y $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ de tamaño de poro) 20 min en vacío. El flujo de la fase móvil se mantuvo a 0.5 mL min^{-1} .

El sistema cromatográfico fue acoplado al sistema de fluorescencia inducida por láser que consiste en un láser de 325 nm de He-Cd de 15 mW y una fuente de alimentación LC500-220RC (Melles Griot Laser Group, Carlsbad, CA, USA), y un detector ZETALIF (Picometrics, Ramonville, France). Un capilar flexible de sílice (320 mm ID, 435 mm OD y 18 mm de grosor) adquirido en Galiza Analítica (Vigo, Galiza, Spain) fue conectado a la salida de la columna cromatográfica. El capilar se hace transparente quemando parte del recubrimiento externo de poliimida a la altura de la celda de detección. El capilar tiene una longitud total de 21 cm (10 cm hasta el detector), lavándose con una solución 0,1 M de NaOH (2 min) y agua (2 min) todos los días previamente a su uso.

El sistema láser operó en continuo a una longitud de onda de excitación de 325 nm; una potencia de 15 mV y una potencia de excitación 8mV. Mientras que en el detector ZETALIF los parámetros de trabajo fueron: fotomultiplicador (570 Volt), potencia (10 mW) y 2 unidades relativas de fluorescencia (RFU, *Relative Fluorescence Units*).

Los datos cromatográficos fueron registrados con una

interfase externa Hercule-Lite y procesados con un software de Jasco-Borwin, ambos de JMBS Developments (Le Fontanil, Francia).

2.4 Preparación de las muestras

Un total de 43 muestras, de diferentes fabricantes incluyendo *tonic water*, *indian tonic water*, *bitter lemon* y *grape tonic*, se adquirieron en tiendas locales de Galicia (Gz), Portugal (Pt), Francia (Fr), República Checa (Cz), Holanda (Ne), Suecia (Sw), Dinamarca (Dn), Mozambique (Mz), Italia (It), Estados Unidos de América (U.S.A.), Polonia (Po) y Argentina (Arg); por distribución se utilizaron en este estudio (n; país): 2 Dn, 6 Sw, 4 Po, 6 Cz, 2 Pt, 2 Arg, 1 Ne, 3 Fr, 3 It, 2 U.S.A., 1 Mz y 11 de Gz.

Se tomó 1 mL de cada refresco en un tubo eppendorf, se desgasificó en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos, y posteriormente se filtró a través de un filtro de $0.45 \text{ } \mu\text{m}$ de tamaño de poro y 4 mm de diámetro (National Scientific Company, Duluth, GA, USA). Finalmente, $50 \text{ } \mu\text{L}$ de cada muestra resultante se diluyó con exactitud hasta 250 mL con agua en un matraz aforado.

2.5 Estudios de interferencias y estabilidad

Para estudiar las posibles interferencias de aditivos comúnmente presentes en el tipo de muestras analizadas, se preparó una tónica sintética con concentraciones conocidas de cada aditivo, correspondiente al límite legalmente establecido en la Unión Europea (Consejo Europeo 1988), disolviendo quinina (10 ng mL^{-1}), sacarina (80 mg mL^{-1}), glucosa (3%), ácido fosfórico (150 mg mL^{-1}), ace-sulfamato K (350 mg mL^{-1}), aspartamato (600 mg mL^{-1}) y benzoato de sodio (30 mg mL^{-1}) en agua.

También se estudió la estabilidad de la quinina a temperatura ambiente (20°C) en soluciones estándar, aguas tónicas sintéticas y muestras reales ($n=6$) durante un mes, realizando análisis cada siete días, como se describe previamente en la sección de preparación de muestras.

2.6 Calibración

La recta de calibrado fue preparada en el intervalo de 1 ng mL^{-1} a 100 ng mL^{-1} , estimándose la relación lineal entre la concentración de quinina y el área de pico observada. El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) se calcularon siguiendo las directrices de la Food and Drug Administration, donde el LOD y el LOQ son definidos respectivamente como la señal correspondiente a tres y diez veces el ruido de fondo (US Food and

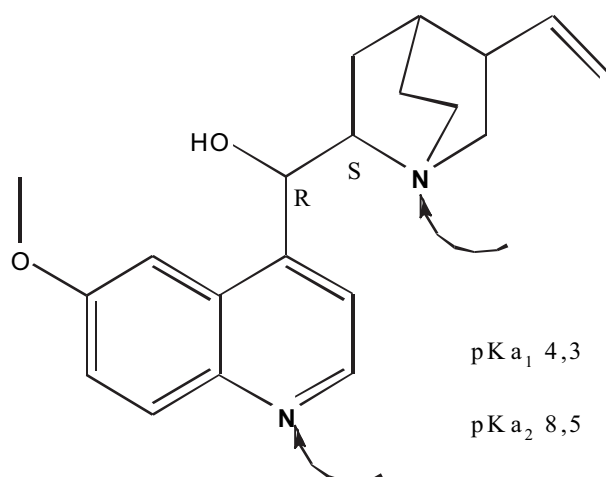


Figura 3. Estructura química de la quinina, base débil diprótica, ionizable con dos átomos de nitrógeno básicos y sus respectivos pKa.

Drug Administration 2001). La reproducibilidad y repetibilidad del método fueron calculadas, definiéndose la reproducibilidad como la mayor de las desviaciones estándar (R.S.D.) para todos los niveles durante 3 días, y la repetibilidad como la mayor de las R.S.D. para la misma cantidad de quinina inyectada nueve veces.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las bebidas comerciales analizadas, el etiquetado no hacía referencia a la concentración de quinina, salvo en dos muestras. La dilución de la muestra fue realizada con esta información y datos bibliográficos previos para trabajar dentro del intervalo de la recta de calibrado.

En el presente trabajo, una sonicación para eliminar el CO₂, filtración y dilución en agua son los pasos de la preparación de la muestra. Ni una extracción líquido-líquido previa (Rao et al. 1984) con una posterior cristalización de la quinina de las bebidas (Gong et al. 1997), ni el uso de soluciones especiales adicionadas a la dilución de la muestra son necesarias (Ortega-Algar et al. 2004; Zareh et al. 2001) en este paso antes del análisis.

La quinina posee una estructura compleja de multianillos, siendo una base débil diprótica, ionizable con dos átomos de nitrógeno básicos (**Figura 3**). La carga del compuesto y de la fase estacionaria pueden ser modificadas, dependiendo de la ionización del compuesto y de su pKa relativo al pH de la fase móvil, debido al intercambio iónico con los grupos silanoles (Si-OH) residuales del material de soporte. Estas razones e interacciones como enlaces hidrógenos dan como resultado peores resoluciones, asimetrías y colas en el pico cromatográfico, además de variaciones en el tiempo de retención, cuando se utilizan columnas tradicionales tipo C₁₈. Debido a sus características (grupos C₁₈ y polares, y alta pureza de la sílice del relleno) la columna Synergi Fusion-RP permite una mayor selectividad con menores tiempos cromatográficos; además de reducir la acidificación de los grupos silanoles y minimizar la superficie disponible para fenómenos de quelación.

Por las razones expuestas, ya que el valor del pH controla la ionización de los silanoles y la carga de la quinina, la mayoría de los trabajos previos han utilizado fases móviles en un intervalo ácido (McCalley 2002) o la adición de modificadores iónicos (Chen et al. 2001). Con el

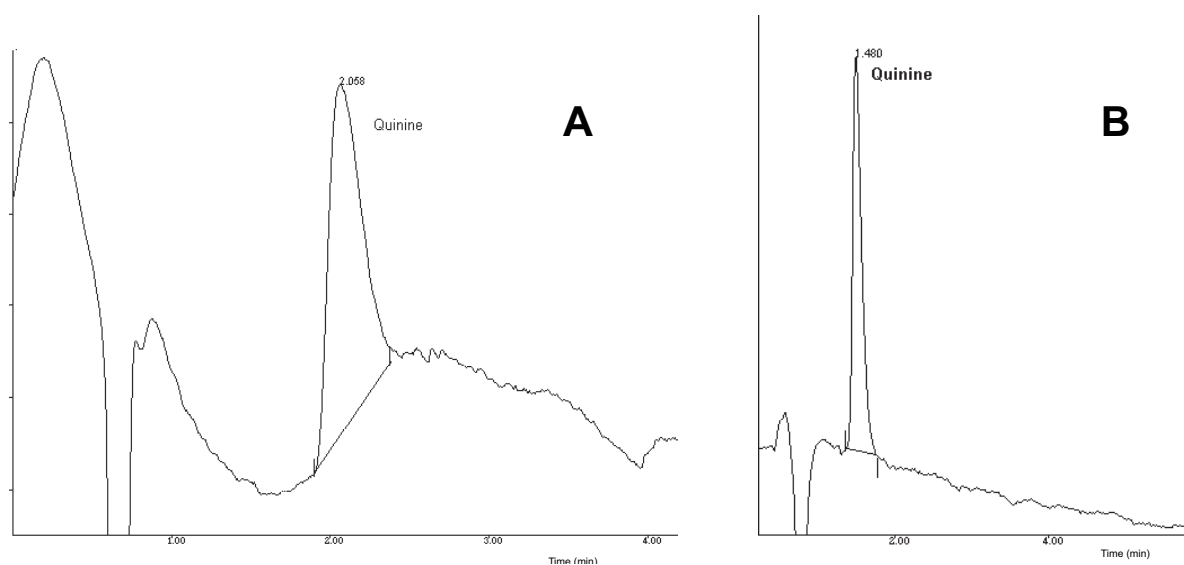


Figura 4. Cromatogramas obtenidos con las columnas Zorbax (A) y Synergi Fusion-RP (B). Fase móvil: metanol:acetato de amonio (45:15:40, v:v:v) a un flujo de 0,5 mL min⁻¹. La nueva columna permite una buena resolución y simetría del pico en 1,5 minutos.

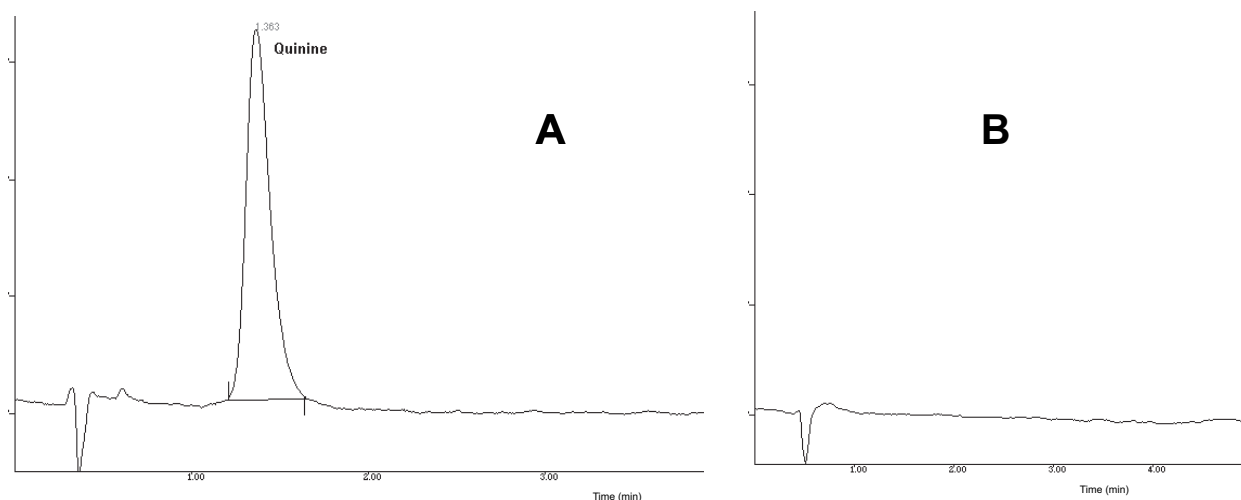


Figura 5. Cromatogramas de una tónica sintética (A) y una muestra blanco (B).

método propuesto, la simetría del pico se mejora notablemente y es posible obtener, como se muestra en la **Figura 4**, un buen pico en un tiempo mínimo (tiempo de retención, 1.5 min a pH = 7.1) en comparación con otras columnas tradicionales de C_{18} .

En relación a la especificidad del método, la **Figura 5** muestra un cromatograma obtenido de un agua tónica sintética y una muestra blanco. Bajo las condiciones cromatográficas no se observan picos interferentes al tiempo de retención del analito de interés. El método propuesto está libre de posibles interferencias de las sustancias presentes normalmente en grandes concentraciones en refrescos comerciales.

Se estudió la estabilidad de la quinina analizando las muestras (soluciones estándar, muestras reales y tónicas sintéticas) durante un mes cada 7 días, no observándose pérdidas en la concentración de quinina.

La linealidad del método fue determinada durante 3 días, inyectando 0,005, 0,025, 0,05, 0,2 y 0,5 ng de quinina. Se construyó una recta de calibrado en el intervalo de 1 a 100 ng mL⁻¹, repitiendo cada inyección tres veces. El área del pico observado frente a la concentración inyectada, muestran una buena linealidad ($y = 1,1074x + 0,5489$) con un coeficiente de regresión (r) de 0,9999.

El bajo ruido de fondo, la precisión del equipo y la limpieza de la matriz de análisis permiten teóricamente obtener el mismo límite de detección (señal-ruido ≥ 3) y cuantificación (señal-ruido ≥ 10) en el análisis de quinina mediante LC-LIF. Así, el LOD y LOQ fueron estimados en 3,20 pg inyectados, correspondientes a una solución de 0,64 ng mL⁻¹. La **Figura 6** muestra un cromatograma de

una solución estándar de 1 ng mL⁻¹, que corresponde con el menor punto de la recta de calibrado.

La reproducibilidad, definida como la mayor de las desviaciones estándar para todos los niveles registrados en tres días fue de 2,1 %. En el caso de la repetitividad, se procedió a la inyección de 0,05 ng de quinina (solución estándar de 10 ng mL⁻¹) nueve veces y la R.S.D. obtenida fue de 1,8 %.

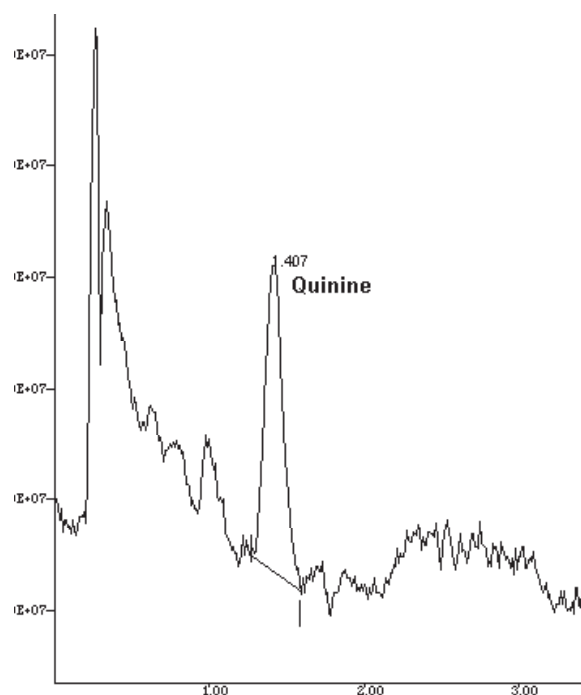


Figura 6. Cromatograma de una solución estándar de 1 ng mL⁻¹ correspondiente al menor punto de la recta de calibrado.

Tabla 1. Resultados encontrados en las muestras analizadas con el método propuesto. Las concentraciones de quinina están expresadas en $\text{mg L}^{-1} \pm \text{RSD}$ (n=9).

Tipo de muestra	País	Contenido en quinina
Indian tonic water	Dimanarca	$83,97 \pm 0,88$
Bitter lemon		$31,01 \pm 0,44$
Bitter lemon	Suecia	$33,99 \pm 0,41$
Indian tonic water		$24,02 \pm 0,27$
Tonic water		$77,31 \pm 0,71$
Bitter lemon		$37,93 \pm 0,35$
Grape tonic		$7,20 \pm 0,03$
Grape tonic		$8,43 \pm 0,04$
Indian tonic water	Polonia	$72,00 \pm 1,05$
Tonic water		$37,86 \pm 0,38$
Tonic water		$26,44 \pm 0,35$
Tonic water		nd+
Tonic water	Republica Checa	$45,29 \pm 0,60$
Indian tonic water		$77,58 \pm 1,06$
Lemon tonic		$22,92 \pm 0,25$
Tonic water		$26,40 \pm 0,32$
Tonic water		$61,97 \pm 0,62$
Indian tonic water		$41,28 \pm 0,51$
Tonic water	Portugal	$45,30 \pm 0,61$
Tonic water		$61,86 \pm 0,83$
Tonic water	Holanda	$50,65 \pm 0,48$
Tonic water	Francia	$74,42 \pm 1,00$
Indian tonic water light		$40,84 \pm 0,37$
Indian tonic water light		$77,76 \pm 1,21$
Tonic water	Italia	$49,59 \pm 0,59$
Tonic water		$55,80 \pm 0,55$
Tonic water		$75,64 \pm 0,69$

MILLIPORE

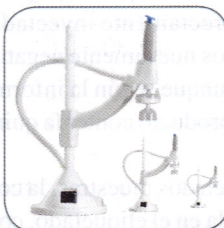
Agua ultrapura al alcance de la mano



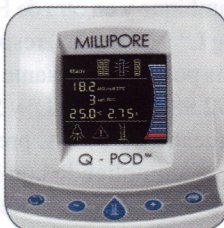
Un único equipo



Hasta tres puntos de uso



Filtros finales



Calidad bajo control

El nuevo dispensador Q-POD™

(Quality-Point-of-Delivery) le garantiza agua ultrapura de la calidad precisa, siempre al alcance de su mano.

Basta con elegir el filtro final adecuado.

El nuevo sistema Milli-Q® Advantage elimina específicamente los contaminantes que afectan a sus resultados.

Consultémos llamando al 901 516 645.

Descubra ahora el nuevo sistema Milli-Q Advantage
en www.millipore.com/advantage

Tabla 1 (cont.). Resultados encontrados en las muestras analizadas con el método propuesto. Las concentraciones de quinina están expresadas en $\text{mg L}^{-1} \pm \text{RSD}$ ($n=9$).

Tonic water	USA	nd+
Tonic water		$45,05 \pm 0,65$
Tonic water	Mozambique	$92,98 \pm 0,94$
Tonic water	Galiza	$54,02 \pm 0,50$
Tonic water		$58,99 \pm 0,62$
Tonic water		$98,74 \pm 1,32$
Tonic water		$58,60 \pm 0,72$
Tonic water		$79,75 \pm 1,15$
Tonic water		$63,19 \pm 0,94$
Tonic water		$65,95 \pm 0,84$
Tonic water		$70,14 \pm 0,72$
Tonic water		$95,88 \pm 1,28$
Lemon tonic water		$72,22 \pm 0,81$
Tonic water		$76,78 \pm 1,14$

*nd (menor que el LOD)

Los resultados de los análisis de muestras reales están resumidos en la **Tabla 1**. Nos gustaría enfatizar que se solicitó información a las diferentes empresas manufactureras sobre la concentración de quinina presente en sus productos, pero no fue facilitada. La Directiva 2000/13/EC (Parlamento Europeo 2000) no estipula una obligación y mención específica de la quinina en la lista de ingredientes por ser ésta un agente aromatizante. Sin embargo, la última directiva, 2002/67/EC, indica que cuando se utiliza quinina en la preparación de productos alimenticios debe ser nombrado en la lista de ingredientes inmediatamente tras el término de “aromatizante”. Únicamente esta directiva hace referencia a que en el mismo campo de visión de venta del producto debe aparecer un mensaje “contiene quinina” en el mismo campo de visión que el nombre del producto. Los refrescos analizados no siempre cumplían esta directiva en relación al etiquetado. Es necesario que la etiqueta muestre una clara indicación de la presencia de quinina, advirtiendo de los posibles riesgos derivados de su consumo, ya que debe ser evitado por ciertos grupos de personas con desordenes metabólicos o hipersensibilidad a la sustancia.

En dos de las muestras comerciales analizadas, una de Polonia y otra de USA, no se detectó quinina tras someter las muestras al proceso de análisis anteriormente descrito. En este caso, las muestras después de desgasificar y filtrar, fueron directamente inyectadas sin dilución previa, con resultados nuevamente negativos sobre la presencia de quinina, aunque según la información contenida en el etiquetado el producto contenía quinina.

Únicamente en dos muestras, la concentración de quinina era declarada en el etiquetado, concretamente en una muestra de Mozambique y en otra de Holanda. Las etiquetas indican 67 mg L^{-1} y 52 mg L^{-1} , respectivamente, mientras que el análisis posterior mediante el método propuesto resultaron en $92,98 \pm 0,94 \text{ mg L}^{-1}$ y $50,65 \pm 0,48 \text{ mg L}^{-1}$. También, otra muestra de U.S.A. presentó $45,05 \pm 0,65 \text{ mg L}^{-1}$ de quinina, cumpliendo con la legislación de su país de origen (US Code of Federal Regulations 2004) que estipula que debe estar por debajo de 83 mg kg^{-1} .

En Suecia se encuentran en el mercado bebidas denominadas grape tonic en las que la concentración hallada

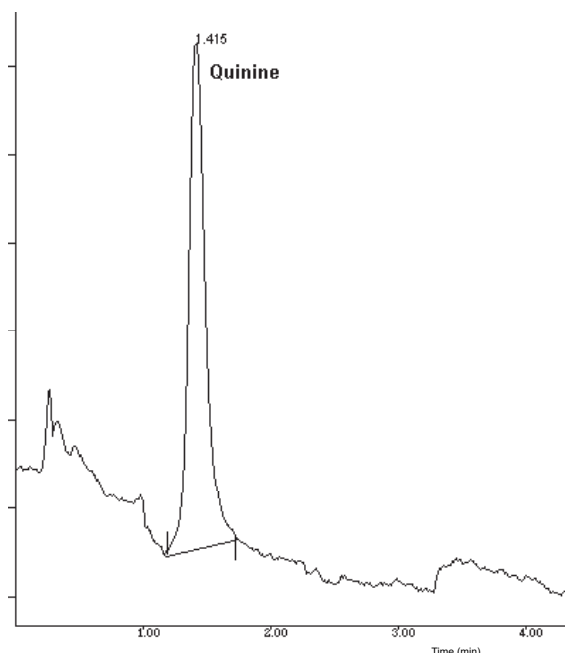


Figura 7. Cromatograma obtenido para una muestra (ITW, Dinamarca) con el método desarrollado. La concentración de quinina encontrada en la muestra tras el análisis es de $31,01 \pm 0,44$ mg L⁻¹.

de quinina es relativamente baja ($7,20 \pm 0,03$ mg L⁻¹ y $8,43 \pm 0,04$ mg L⁻¹) en comparación con otras bebidas analizadas.

Respecto a las muestras de Galiza, es posible que el consumidor adquiera dos aguas tónicas similares en composición, a priori, pero con una concentración de quinina que casi supone el doble ($54,02 \pm 0,50$ mg L⁻¹ y $98,74 \pm 1,32$ mg L⁻¹) una respecto a la otra.

La **Figura 7** muestra un cromatograma obtenido del análisis de una muestra real, concretamente una *indian tonic water* danesa.

Los datos obtenidos muestran que no hay una concentración homogénea de quinina en las bebidas analizadas, lo que puede ser debido a que no existe una legislación específica en la Unión Europea sobre su concentración máxima permitida y, como es obvio, los consumidores habituales de aguas tónicas lo hacen por su sabor amargo, y una mayor concentración del alcaloide produce mayor estimulación gustativa.

4. CONCLUSIONES

El nuevo método desarrollado para el control de quinina en bebidas, basado en el uso de la fluorescencia inducida por láser, se caracteriza por su precisión, rapidez y sensibilidad. Las muestras únicamente son desgasificadas, filtradas y diluidas, si bien este paso puede ser fácilmente automatizado. Con el uso de la nueva columna Synergi Fusion-RP el análisis cromatográfico se completa en 1,5 min, obteniendo un pico simétrico a un pH neutro de fase móvil, eliminándose los hombros y colas detectados con otras columnas. Los aditivos alimentarios y otros ingredientes presentes en este tipo de muestras no interfieren en el método analítico propuesto. La metodología descrita puede ser utilizada en un futuro para estudio del metabolismo de la quinina, así como otros alcaloides relacionados (quinidina, cinchonina y cinchonidina) que exhiben fluorescencia nativa.

Creemos necesario una regulación más específica y mayor información para los consumidores, especialmente para ciertos grupos de riesgo. El etiquetado no solamente debe informar de la presencia de quinina, si no también de su concentración y de sus potenciales riesgos para la salud.

Agradecimientos

El autor agradece la beca recibida dentro del programa "Formación de Personal Investigador" del MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CIENCIA, España. También agradecen a José Pedro Araujo, Ananias Pascoal, José Antonio Abelenda, Carla Pérez, Tobias Bister, Pablo Iglesias, Pierre Riollet y Amada Moreno-Cid por suministrarnos las muestras de bebidas, y a Ana Carreira por su colaboración técnica.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Brašić JR. (1999). Should people with nocturnal leg cramps drink tonic water and bitter lemon ? *Psychological Reports*. 84:355-367.
- Cavazzutti C, Gagliardi L, Amato A, Gattavecchia E, Tonelli D. (1983). Determination of quinina in hair preparations by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 257(1):166-169.
- Chen QC, Wang J. (2001). Determination of quinine in drinks by reversed-phase ion-pair chromatography. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 24 (9):1341-1352.

SMALL PARTICLE COLUMN

MS DETECTION

HIGH SPEED LC

Acelere y mejore su cromatografía - desde la separación hasta la detección y cuantificación.

Si necesita de su sistema LC resultados rápidos, exactos, y sin esfuerzo, una opción sobresale del resto – la cromatografía líquida de Thermo Scientific.

- Las columnas Hypersil GOLD™ con tamaño de partícula de 1,9 micras ofrecen excepcional resolución y separación cromatográfica.
- La sistema LC de Alta Velocidad Accela™ permite trabajar tanto en modo convencional como UHPLC hasta 15.000 psi.
- La gama más completa de trampas iónicas rápidas, triples cuadrupolo y espectrómetros de masas híbridos así como el detector MS cuadrupolar de barrido rápido MSQ Plus™.

Sea cual sea su necesidad – LC rápida, LC-MS de rutina, o LC-MSⁿ avanzada con resolución de masa exacta – Thermo Scientific le ofrece la solución completa.

Visitenos en www.thermo.com/accelerate

Thermo Fisher Scientific

Madrid: Valportillo I, 22 1ª Planta, Edificio Caoba - 28108 Alcobendas

Tel. 914 845 965 - Fax 914 843 598

Barcelona: Acero, 30-32, Plta. 2 Mód 3 - 08038 Barcelona

Tel. 932 230 918 - Fax 932 230 982

www.thermo.com · analyze.es@thermofisher.com



¿Quiere verlo?

Visite nuestra web para descubrir cómo podemos ofrecer una separación sin igual para una amplia gama de aplicaciones LC.



Ahora es el momento de cambiar a un sistema GC/MS Thermo Scientific.

¿Busca un nuevo sistema GC/MS o planifica una ampliación? ¡Está de enhorabuena! porque los sistemas GC/MS de Thermo Scientific ofrecen más sensibilidad, fiabilidad, robustez, y flexibilidad que cualquier otro producto GC/MS del mercado.

¿Preocupado sobre cómo el cambio afectará a su productividad?

¡No lo esté! Nuestras Soluciones de Productividad integran hardware, software, consumibles, con PNTs, datos de validación y métodos para asegurar la productividad en días, no en semanas.

- Los sistemas GC/MS DSQ™ II y PolarisQ ofrecen flexibilidad analítica para cualquier aplicación.
- El software orientado a flujos de trabajo elimina cuellos de botella en revisión de datos e informes.
- Las Soluciones de Productividad Llave en Mano integran hardware, software y métodos para validación fácil de métodos y conformidad.

Con el poder de la nueva Thermo Fisher Scientific, ahora es el mejor momento para cambiar a los productos GC/MS de Thermo Scientific. Visite www.thermo.com/gc para más información.

Thermo Fisher Scientific

Madrid: Valportillo I, 22 1ª Planta, Edificio Caoba - 28108 Alcobendas
Tel. 914 845 965 - Fax 914 843 598
Barcelona: Acero, 30-32, Plta. 2 Mód 3 - 08038 Barcelona
Tel. 932 230 918 - Fax 932 230 982
www.thermo.com - analyze.es@thermofisher.com



GC/MS Cuadrupolar DSQ II



GC/MS Trampa Iónica PolarisQ

- Comisión Europea (2002). Directiva 2002/67/CE de la Comisión, de 18 de julio de 2002, relativa al etiquetado de productos alimenticios que contienen quinina y productos alimenticios que contienen cafeína (DO L 192 de 19.7.2002).
- Consejo Europeo (1988). Directiva 88/107/CEE del Consejo de 21 de diciembre de 1988 relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros sobre los aditivos alimentarios autorizados en los productos alimenticios destinados al consumo humano (DO L 40 de 11.2.1989).
- Ericsson O, Friden M, Hellgren U, Gustafsson LL. (1993) Reversed-phase high-performance liquid chromatography determination of quinine in plasma, whole blood, urine, and samples dried on filter paper. *Therapeutic Drug Monitoring* 15 (4):334-337.
- Feás X. (2007). Development of laser-induced fluorescence methods as a powerful tool for chromatographic analysis in food safety [thesis]. Universidade de Santiago de Compostela. 113p. Disponible en: Universidade de Santiago de Compostela, Servizo de Publicacións.
- García JC, Sánchez MJ, Rodríguez MA, Díaz C. (1993). 4th Order Derivative Spectrophotometric Determination of Quinine in Soft Drinks. *Microchimica Acta* 110:263-268.
- Gatti R, Gioia MG, Cavrini V. (2004). Determination of Cinchona alkaloids and Vitamin B6 by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Analitica Chimica Acta* 512(1):85-91.
- German Federal Institute for Risk Assessment (BfR). (2005). <http://www.bfr.bund.de/cm/208/chininhaltige%20Getraenke.pdf>.
- Gong Z, Zhang Z, Yang X. (1997). Optosensor for Chinchona Alkaloids With C18 Silica Gel as a Substrate. *Analyst* 122:283-285.
- Gonzales R, Merchan R, Crespo J, Rodríguez J. (2002). Allergic urticaria from tonic water. *Allergy* 57(1):51-52.
- Howard MA, Terrel AB, Terrel DR, Medina PJ, Vesely SK, George JN. (2003). Quinine allergy causing acute severe systemic illness: report of four patients manifesting hematologic, renal and hepatic abnormalities. *Baylor University Medical Center Proceedings* 16:21-26.
- Hunter CS. (1988). Biotechnology in Agriculture and Forestry. In: Bajaj YP, editors. Springer-Verlag, Berlin. Vol. 4. Chapter 3.
- Kanny G, Flabbée J, Morisset M, Moneret-Vautrin DA. (2003). Allergy to quinine and tonic water. *European Journal of Internal Medicine*.14:395-396.
- Krause J, Umlandenze F. (1989). Quantitative Bestimmungen mittels cyclischer Voltammetrie an der Phasengrenze zweier mischbarer Elektrolytlösungen. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 335:791-795.
- Langford NJ, Good AM, Laing WJ, Bateman DN. (2003). Quinine intoxications reported to the Scottish Poisons Information Bureau 1997-2002: a continuing problem. *British Journal of Clinical Pharmacology* 56:576-578.
- McCalley DV. (2002). Analysis of the Cinchona alkaloids by high-performance liquid chromatography and other separations techniques. *Journal of Chromatography A* 967:1-19.
- National Standard of the People's of China. (1996). Hygienic Standards for Uses of Food Additives GB 2760-1996.
- Ortega-Algar S, Ramos-Martos N, Molina-Díaz A. (2004). Fluorimetric flow-through sensing of quinine and quinidine. *Microchimica Acta* 147(4):211-217.
- Parlamento Europeo (2000). Directiva 2000/13/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 20 de marzo de 2000 relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados miembros en materia de etiquetado, presentación y publicidad de los productos alimenticios (DO L 109 de 6.5.2000).
- Rao MV, Krishnamacharyulu AG, Sattigeri VD, Manjunath MN, Nagaraja KV, Kapur O. (1984). Spectrophotometric determination of quinine in soft drinks. *Journal of Food Science and Technology* 21(5):266-268.
- Real Decreto 906/2003, de 11 de julio, relativo al etiquetado de los productos alimenticios que contienen quinina o cafeína. BOE 166 de 12/07/2003 Sec 1 Pag. 27360.
- Reijenga JC, Aben GVA, Lemmens AAG, Verheggen Th. PEM, De Bruijn CHMM, Everaerts FM. (1985). Determination of quinine in beverages, pharmaceutical preparations and urine by isotachopheresis. *Journal of Chromatography* 320(1):245-252.
- Samanidou VF, Evaggelopoulos EN, Papadoyannis IN. (2004). Simple and Rapid HPLC Method for the Determination of Quinine in Soft Drinks Using Fluorescence Detection. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 27(15):2397-2406.
- US Code of Federal Regulations. (2004). Title 21, Volume 3. Revised as of April 1, 2004. Cite: 21CFR172.575. US Government Printing Office: Washington DC.
- US Food and Drug Administration. (2001). Guidance for Industry, Bioanalytical Method Validation, US Department of Health and Human Services, Center for Drug Evaluation and Research (CDER).
- Ward CM, Morgan MRA. (1988). An immunoassay for determination of quinine in soft drinks. *Food Additives and Contaminants* 5(4):551-561.
- Yebra MC, Cespón RM. (2000). Automatic determination of quinine by atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 65:81-86.
- Zareh MM, Malinowska E, Kasiura K. (2001). Plasticized poly(vinyl chloride) membrane electrode for the determination of quinine in soft drinks. *Analitica Chimica Acta* 447:55-61.

NOTICIAS DE LA SECyTA

VII REUNIÓN CIENTÍFICA DE LA SECyTA (36ª REUNIÓN CIENTÍFICA DEL GCTA)

La séptima Reunión Científica de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines (XXXVI Reunión de Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines) fue organizada por la Universidad de Granada (Departamento de Química Analítica), con Ana M^a García-Campaña como presidenta del Comité Organizador. La reunión fue inaugurada el miércoles 17 de Octubre de 2007 en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada con la conferencia invitada "LC/MS applications in environmental analysis: an overview" por el Dr. M. Alaee (Environment Canada, Canadá) y fue clausurada el día 19 de Septiembre por la tarde con una interesante conferencia invitada titulada "Self-assembled magnetic particles in lab-on-chips as sieves, affinity columns and microreactors" por el Profesor J.L. Viovy del Institut Curie (Francia). El día anterior al inicio de la reunión de la SECyTA se celebró el I Workshop de la Sociedad Española de Espectrometría de Masas (SEEM), bajo la organización de Damiá Barceló y Ana M^a García-Campaña.

Ambas reuniones destacaron por la multidisciplinariedad en lo que a los temas expuestos se refiere. Las conferencias plenarias así como las invitadas, presentadas por conferenciantes de reconocido prestigio a nivel nacional e internacional, mostraron los nuevos avances de la química analítica enfocados a temas tan diversos como la contaminación medioambiental, los alimentos bioactivos, la seguridad alimentaria, los biosensores, la proteómica, así como la aplicación de técnicas quimiométricas al análisis de sistemas multi-componente.

En total se presentaron 50 comunicaciones orales, 5 comunicaciones técnicas realizadas por casas comerciales de gran interés técnico y no tan puramente comercial, y 170 comunicaciones en forma de cartel divididas entre las siguientes categorías:

- SEEM: 16 carteles y 11 comunicaciones orales
- Análisis medioambiental: 38 carteles y 6 orales
- Fundamentos y quimiometría: 4 carteles y 2 orales
- Análisis farmacéutico y biomédico: 21 carteles y 6 orales
- Análisis de alimentos: 61 carteles y 5 orales
- Desarrollos instrumentales: 16 carteles y 6 orales
- Conferencias invitadas: 13
- Otros: 14 carteles y 1 oral

Los patrocinadores de este congreso fueron:

- Universidad de Granada
- Consejo Superior de Investigaciones Científicas
- Waters
- Thermo
- Perkin Elmer
- Varian
- Junta de Andalucía
- Ministerio de Educación y Ciencia
- Applied Biosystems
- Bruker
- Agilent Technologies
- Puleva Biotech
- Konik-Tech
- Scharlab
- Carburos metálicos
- Sugelabor

Durante la última sesión del congreso se entregaron los III premios Jose Antonio García Domínguez a las mejores comunicaciones presentadas por jóvenes investigadores que fueron patrocinados por Varian Ibérica S.A. y cuyo jurado estuvo integrado por Willy R.G. Baeyens (Presidente), Mehran Alaee, Agustín Costa García, Luigi Mondello, Christian Neusüsz, Mira Petrovic, Ángel Ríos Castro, Jesús Sanz Perucha y Jean-Louis Viovy. Estos premios quieren honrar la memoria de uno de los fundadores del GCTA, José Antonio García Domínguez, Investigador del Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC), y uno de los pioneros de la cromatografía de gases en España. En esta ocasión los galardonados fueron:

Comunicaciones orales:

- 1^{er} premio (1000 €): A. Giuffrida, C. León, V. Cucinotta, A. Cifuentes "Application of cyclodextrin derivatives in CE-LIF and CE-MS: chiral separation of amino acids".
- 2^o premio (500 €): F.J. Lara, A.M. García-Campaña, F. Alés-Barrero, J.M. Bosque-Sendra "In-line solid-phase extraction in capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry for the multiresidue determination of antibiotics in meat using pressurized liquid extraction".

KONIK K2Q12® (HPLC x HRGC-MS)

Multimodo. Multitécnica. Multidimensional.



HPLC x HRGC-MS K2Q12®

Basado en la patente US Pat 6,402,947 B1

1978-2008
30 años de **INNOVACIÓN**

KONIK-Tech
KONIK Nanobiotech, S.L.
IKAI Instituto KONIK de Analítica Industrial, S.L.

KONIXBERT Hi-Tech, S.A.
Av. Cerdanyola, 73 - Ent. + Planta 1
08172 Sant Cugat, Barcelona
T (+34) 93.590.28.40 | F (+34) 93.590.28.44
Email: ventas@konik-group.com

Corregidor José de Pasamonte, 31, L1
28030 Madrid
T (+34) 91.328.25.26 | F (+34) 91.328.36.54
Email: madrid@konik-group.com

KONIK®
KROM+MASS

- Finalistas las comunicaciones presentadas por M. Vallejo y C. Peláez-Lorenzo.

Carteles:

- 1^{er} premio (400 €): A. Puerta, J. Berquist “Analysis of the biomarker VEGF165 by MS and CE using poly-LA 313 coated silica capillaries”.
- 2^o premio (200 €): I. García-Pérez, C. Legido-Quigley, S. Angulo, C. Barbas “Capillary electrophoresis and UPLC-MS for a metabonomic assesment of *Schistosoma mansoni* infection in a mouse model”.
- Finalistas las comunicaciones presentadas por V. García-Cañas y S. Ongay.

Es de destacar el importante número de asistentes a esta reunión (271) y a la de la SEEM (87), así como el gran número de comunicaciones orales solicitadas.

Entre otros aspectos importantes, cabe destacar tanto el buen ambiente de los actos sociales como el marco en el que se celebró el cóctel de bienvenida, el hospital real de Granada, monumento histórico-artístico del siglo XVI donde el rectorado de la Universidad de Granada tiene su sede.

Gracias a la inestimable colaboración del comité organizador, esta reunión se ha convertido una vez más, en un marco incomparable para el intercambio de ideas y opiniones entre los distintos grupos de investigación que trabajan en temas relacionados con la cromatografía, tanto de universidades como de centros de investigación españoles y extranjeros.

V. García-Cañas y J.A. Mendiola

Instituto de Fermentaciones Industriales CSIC

NOTA DE LA REDACCIÓN:



A partir de este número, el Boletín experimenta algunos cambios entre los miembros del Comité Editorial. Damos la despedida a Alejandro Cifuentes Gallego y Elena Ibáñez Ezequiel, y en su lugar, la bienvenida a M^a Luz Sanz Murias y F. Javier Moreno Andújar, ambos socios de la SECyTA y pertenecientes a los Institutos de Química Orgánica General y Fermentaciones Industriales (CSIC) de Madrid, respectivamente. Durante estos últimos 5 años, Alejandro y Elena han contribuido enormemente al desarrollo del Boletín, consiguiendo que sea un órgano de comunicación ágil y dinámico. Desde estas páginas mostramos nuestro agradecimiento por los servicios prestados y esperamos que esta despedida no sea óbice para que sigan colaborando con la Revista en el futuro.

PREMIOS GARCÍA DOMÍNGUEZ

Tal y como se acordó, a continuación se publican los resúmenes de las Comunicaciones orales ganadoras del primer y segundo premio “José Antonio García Domínguez.”

1^{er} Premio, Comunicaciones Orales: Carlos León Canseco

NUEVAS CICLODEXTRINAS PARA LA SEPARACIÓN QUIRAL EN ELECTROFORESIS CAPILAR Y ELECTROFORESIS CAPILAR ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS. APLICACIÓN AL ANÁLISIS DE AMINOÁCIDOS.

A. Giuffrida, C. León, V. Cucinotta, A. Cifuentes

*Departamento de Caracterización de Alimentos, Instituto de Fermentaciones Industriales, CSIC,
c/Juan de la Cierva, 3, 28006 Madrid, Spain*

La separación quiral de enantiómeros ha adquirido en los últimos años una gran importancia por sus aplicaciones analíticas en multitud de áreas distintas, como por ejemplo análisis farmacéuticos, clínicos, biológicos, o de ciencia de los alimentos. De esta manera se ha impuesto una búsqueda de técnicas cada vez más rápidas, sensibles y potentes. Dentro de las distintas aplicaciones de la separación quiral que se han desarrollado hasta la fecha, es probable que el análisis de aminoácidos sea una de las más interesantes. Ello es debido a que proporciona una gran cantidad de información de temas de muy diversa índole, como el envejecimiento celular, la contaminación microbiana, o adulteraciones en alimentos. Sin embargo, algunos métodos de separación quiral son normalmente demasiado laboriosos, caros y lentos, como aquellos basados en técnicas cromatográficas clásicas. Para solucionar estos problemas han surgido distintas técnicas basadas en la cromatografía, como la electroforesis capilar (CE), y su acoplamiento a espectrometría de masas (CE-MS). La CE se utiliza junto con detectores de alta sensibilidad como los de fluorescencia inducida por láser (LIF) para aprovechar su rapidez y elevada capacidad de resolución, mientras que la CE-MS combina estas ventajas junto con una alta selectividad y una gran información acerca del analito. Sin embargo, la CE-MS, al necesitar el uso de tampones volátiles, presenta una importante desventaja para esta aplicación, ya que las ciclodextrinas, que se usan normalmente en altas concentraciones en el electrolito como selectores quirales, no lo son.

El objetivo del trabajo es el estudio de la capacidad, como selector quiral en condiciones compatibles con CE-LIF y con CE-MS, de cinco nuevas ciclodextrinas modificadas con grupos amino. Para este trabajo se seleccionaron diez aminoácidos distintos, unos cargados negativamente (D/L-Glu y D/L-Asp), otros neutros (D/L-Ala y D/L-Asn) y otros positivos (D/L-Arg). La concentración de las cinco ciclodextrinas en el electrolito (100mM de bicarbonato de amonio a pH 7.98) era tan baja como 0.5mM. La optimización de los parámetros, tanto de CE-LIF como de CE-MS (derivatización de los aminoácidos con FITC, presión del gas de nebulización, caudal del gas de secado, modo positivo o negativo del electrospray, así como la composición y el caudal del líquido de cobertura) se realizó usando en primer lugar dicho electrolito en ausencia de ciclodextrinas, y posteriormente con distintas concentraciones de estos selectores quirales. Finalmente, se llevó a cabo un estudio comparativo de los distintos resultados obtenidos en términos de velocidad de análisis, sensibilidad y resolución. De esta manera, se pudo seleccionar la ciclodextrina que proporcionaba los mejores valores para separar y determinar la composición en aminoácidos de distintas muestras reales.

2º Premio, Comunicaciones Orales: Francisco J. Lara Vargas

EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA “IN-LINE” CON ELECTROFORESIS CAPILAR Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM PARA LA DETERMINACIÓN MULTIRRESIDUO DE ANTIBIÓTICOS EN CARNE UTILIZANDO EXTRACCIÓN LÍQUIDA PRESURIZADA

Autores:

F.J. Lara, A.M. García-Campaña, F. Alés-Barrero, J.M. Bosque-Sendra
*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada,
Avd. Fuente Nueva s/n, E-18071 Granada, Spain*

En este trabajo de investigación se ha desarrollado y validado un método de electroforesis capilar con espectrometría de masas en tándem (CE-MS/MS) utilizando un dispositivo de extracción en fase sólida (SPE) incorporado en el propio capilar (in-line), también denominado preconcentrador (PC), para determinar ocho quinolonas de uso veterinario (danafloxacina, sarafloxacina, ciprofloxacina, marbofloxacina, enrofloxacina, difloxacina, ácido oxolínico y flumequina), cuyos límites máximos de residuos permitidos están establecidos por la Regulación del Consejo de la Unión Europea 2377/90.

Se estudiaron los diferentes parámetros que afectan al proceso “in-line” de SPE, tales como el diseño y construcción del PC (acoplado la fase sorbente en el interior de una porción de un capilar de mayor I.D que será posteriormente acoplado al capilar de separación, de I.D. inferior, no requiriendo por tanto el empleo de fritas), el tipo de sorbente (Oasis® MCX, que combina mecanismos de fase reversa e intercambio iónico y que proporciona una mayor capacidad de retención, permitiendo el uso de una longitud de PC de tan sólo 2.5 mm, lo que hace posible trabajar en un amplio rango de pH), el pH de la muestra, volumen y composición del bolo de elución y el tiempo de inyección. El método fue validado utilizando soluciones patrón y se obtuvieron límites de detección comprendidos entre 17 y 59 ng/L.

Finalmente, se desarrolló un método de extracción líquida presurizada (PLE) para determinar estos antibióticos en muestras de músculo de pollo.

El método analítico, incluyendo las etapas de tratamiento de muestra y concentración “in-line”, fue validado en términos de linealidad ($r^2 \geq 0.992$), recuperaciones (63-112%), repetibilidad y precisión intermedia ($RSD \leq 20\%$), límites de detección (40 - 140 ng/kg) y cuantificación (130 – 470 ng/kg) demostrando, en todos los casos, la utilidad del uso combinado de (in-line)SPE-CE-MS/MS con PLE para la identificación y cuantificación simultánea de ocho antibióticos de tipo quinolona en músculo de pollo a muy bajos niveles de concentración.

7ª ASAMBLEA GENERAL DE LA SECyTA (36ª ASAMBLEA DEL GCTA)

La 7ª Asamblea General de la SECyTA, que se celebró el día 18 de Octubre de 2007 en el Salón de Actos de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada (Avda. Fuentenueva s/n), contó con la asistencia de 107 Socios y con el siguiente Orden del Día:

1. Lectura y aprobación del Acta de la Reunión anterior.
2. Informe del Presidente.
3. Informe de la Secretaria.
4. Informe de la Tesorera.
5. Celebración de Elecciones.
6. Ruegos y preguntas.

Desarrollo de la Sesión y Acuerdos Adoptados

Una vez que el Presidente da la bienvenida a todos los Socios asistentes, la Asamblea se inicia adelantando el 5º punto del Orden del Día, correspondiente al proceso de Elecciones, de manera que se pueda realizar la votación durante el transcurso de dicha Asamblea. En primer lugar, el Presidente lee el Artículo 15 (2º párrafo) de los Estatutos, relativo al proceso de renovación de la Junta de Gobierno, e indica los cargos a cubrir en esta ocasión: Presidente, un Vicepresidente, Secretario y cinco Vocales.

Las personas que se sustituyen, por cese Estatutario, son:

- D. José Carlos Díez-Masa (Presidente)
- D. Joan Grimalt Obrador (Vicepresidente)
- Dña. Mercedes Torre Roldán (Secretaria)
- D. Xavier Guardino Solá (Vocal)
- Dña. Elena Ibáñez Ezequiel (Vocal)
- Dña. Rosa Mª Marcé Recasens (Vocal)
- D. Josep Mª Sangenís (Vocal)
- D. Javier Santos Vicente (Vocal)

Las candidaturas recibidas se han puesto en conocimiento de los miembros de la Sociedad a través de la Página Web y por correo postal (carta de 5 de octubre de 2007). Por primera vez en las elecciones de la SECyTA se han presentado dos candidaturas a los cargos de Presidente y de Secretario, lo cual indica un elevado grado de madurez en esta Sociedad.

La Secretaria lee los puntos correspondientes de la normativa para el proceso de elecciones, aprobada por la Junta de Gobierno el cinco de julio de 2007.

Los Socios que han presentado su candidatura para estas elecciones son:

Presidente:

- D. José Carlos Díez-Masa (Instituto de Química Orgánica General, CSIC, Madrid)
- D. Joan Grimalt Obrador (Centro de Investigación y Desarrollo, CSIC, Barcelona)

Vicepresidente:

- Dña. Elena Ibáñez Ezequiel (Instituto de Fermentaciones Industriales, CSIC, Madrid)

Secretario:

- Dña. Coral Barbas Arriba (Universidad San Pablo-CEU, Madrid)
- D. Javier Santos Vicente (Universidad de Barcelona, Barcelona)

Vocales:

- D. Iván Álvarez Freire (Universidad de Santiago de Compostela)
- D. Jordi Díaz Ferrero (Instituto Químico de Sarriá, Barcelona)
- Dña. Rosa Mª Marcé Recasens (Universidad Rovira i Vigili, Tarragona)
- Dña. Lourdes Ramos Rivero (Instituto de Química Orgánica General, CSIC, Madrid)
- D. José Mª Sangenís (Thermo Fisher Scientific, Barcelona)
- Dña. Mercedes Torre Roldán (Universidad de Alcalá, Madrid)
- D. Francesc Ventura Amat (AGBAR-Aguas de Barcelona, Barcelona)

La Junta de Gobierno avala todas las candidaturas presentadas.

Se entrega a los Socios asistentes a la Asamblea las papeletas, previamente preparadas, en las que figuran los nombres de los candidatos. A continuación, se procede a la formación de la mesa electoral, compuesta por el Socio más antiguo y el más moderno asistentes a la Asamblea: D. Jesús Sanz Perucha y Dña. Esther

Marco Asensio, respectivamente. La Secretaria entrega a los miembros de la Mesa el Censo de Socios para la votación, el Acta de votación y los votos recibidos por correo o que le han sido entregados personalmente, según el formato establecido en la convocatoria de las elecciones.

1. Lectura y aprobación del Acta de la Reunión anterior.

La Secretaria lee el Acta de la Reunión anterior, que es aprobada, por unanimidad, sin correcciones.

2. Informe del Presidente.

En primer lugar, el Presidente da la bienvenida a todos los asistentes y expresa su más sincero agradecimiento a la Profesora Dña. Ana María García Campaña, Presidenta del Comité Organizador de la “VII Reunión Científica de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines” (XXXVI Reunión del Grupo de Cromatografía Técnicas Afines) y a todos los miembros del Comité Organizador de esta Reunión, por haber aceptado el compromiso de organizar este Congreso y por el magnífico trabajo realizado. Este agradecimiento se hace extensivo a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, por acoger en sus instalaciones esta Reunión, a las instituciones nacionales que han dado su apoyo a la organización de este evento científico y a todas las Casas Comerciales por el apoyo económico prestado para la organización de esta nueva reunión científica.

2.1. Informe sobre las 12^{as} Jornadas de Análisis Instrumental, a celebrar dentro de la próxima edición de Expoquímica, en Barcelona, en 2008.

- El Presidente recuerda a los asistentes a la Asamblea que tal y como se acordó durante la organización de las 11^a Jornadas de Análisis Instrumental, la próxima edición de las Jornadas estará liderada por la SECyTA.
- Los acuerdos a los que se ha llegado hasta la fecha son los siguientes:
 - La SECyTA se encargará de coordinar el Comité Científico y de las funciones de la Secretaría Técnica relacionadas con el Comité Científico: recepción de resúmenes, distribución de las comunicaciones por sesiones y preparación del libro de resúmenes.

- Se está estudiando por parte de Fira de Barcelona el borrador del contrato presentado por SECyTA en el que se establecen las funciones de SECyTA y Fira de Barcelona en la organización de las Jornadas.

- En las próximas semanas habrá una reunión de los miembros del Comité Científico, formado por los Presidentes de las diversas Sociedades Científicas españolas relacionadas con la Química Analítica. En esta reunión se tratará la duración de las Jornadas, las fechas en las que se celebrarán y las sesiones en las que se van a dividir. De esta reunión saldrá, asimismo, el borrador de la primera circular.

2.2. *International Symposium on Chromatography 2010 (ISC'10).*

El Presidente comenta los antecedentes del *International Symposium on Chromatography*, que es uno de los pocos congresos internacionales que abarcan todas las técnicas de separación y cuya organización corresponde a la Sociedad Francesa de Cromatografía, las Sociedades Inglesas y la Sociedad Alemana. El congreso, que se celebra cada dos años, ha tenido como sedes anteriores París (ISC'04) y Copenhague (ISC'06). El ISC'08 se celebrará en Alemania.

En el 2010 será la Sociedad Francesa quien se encargue de coordinar el Symposium. Esta Sociedad ha propuesto a la SECyTA la presentación de la candidatura para actuar como país organizador en esa ocasión.

Las características de este congreso son: a) duración de 3 a 4 días; b) alrededor de 500 asistentes; c) importante exposición comercial y d) fechas de celebración: entre septiembre y octubre de 2010.

Se solicita a los asistentes la opinión sobre la futura organización de este congreso por parte de la SECyTA. Antes de empezar el turno de intervenciones, el Presidente indica que la Junta de Gobierno de la SECyTA, reunida el 17 de octubre de 2007, ha considerado interesante la futura organización de este congreso por parte de nuestra Sociedad por tratarse de un congreso importante, tanto desde el punto de vista científico como por el

número de asistentes, y por el reconocimiento que supone para la SECyTA el hecho de que se nos considere para la organización del mismo. No obstante, hay que tener en cuenta que la organización de este Symposium va a requerir un importante esfuerzo, no sólo a los miembros de la Junta de Gobierno sino a los grupos importantes de investigación cuyos miembros sean socios de la SECyTA. Por otra parte, las Sociedades Europeas no van a dar ninguna subvención, por lo que el congreso deberá autofinanciarse y habrá que solicitar todas las ayudas nacionales posibles.

Se abre un breve debate entre los asistentes en el que se manifiesta el interés de presentar la candidatura para la organización del ISC'10 por la posibilidad de proyección internacional de la SECyTA y la importancia del congreso. El Presidente finaliza solicitando a los Socios asistentes el voto de confianza para la Junta de Gobierno, con el fin de que se continúen las conversaciones con la Sociedad Francesa para concretar todo el proceso de presentación de la candidatura y, si procede, la organización del congreso. Los socios asistentes a esta Asamblea apoyan la propuesta.

3. Informe de la Secretaria.

3.1. Nuevos Socios: 49. En el listado actual de Secretaría hay, a día de celebración de esta Asamblea, 457 Socios.

3.2. Bajas: en los últimos cuatro años se ha actualizado el listado de bajas, siendo el número total de las mismas 489.

3.3. Ayudas concedidas por SECyTA:

- Para la asistencia a Congresos celebrados fuera de España.
2007: 4 becas (HPLC'07, Ghent, Bélgica).
En los tres años anteriores se ha concedido un total de 15 becas: 7 en el 2004, 4 en el 2005 y 4 en el 2006.
- Ayudas concedidas por SECyTA para la asistencia a las Reuniones Científicas de la SECyTA.
2007: 55.
En los tres años anteriores se ha concedido un total de 98 becas: 31 en el 2004, 27 en el 2005 y 40 en el 2006.

3.4. Congresos patrocinados por la SECyTA.

2007: "II Reunión Nacional sobre Dioxinas, Furanos y Compuestos Orgánicos Persistentes Relacionados", A Coruña, 15-16 de noviembre de 2007.

En los tres años anteriores la SECyTA ha patrocinado 7 congresos, cuatro de ellos celebrados fuera de España.

3.5. Aspectos legales/normativa de la Sociedad.

- Adaptación de los Estatutos a la nueva normativa para Asociaciones (2002).
- Actualización de los listados de Secretaría.
- Protocolos/formularios: Becas para la asistencia a Congresos celebrados fuera de España y para Reuniones Científicas de la SECyTA; normativa de concesión de Becas; actualización y mantenimiento de los distintos listados de la Asociación; nuevo boletín de inscripción (incluyendo los datos de los Socios exigidos por la nueva normativa de Asociaciones); modelos de cartas para bajas de Socios; consulta sobre la continuidad o no en la Asociación, concesión de becas, etc. y certificado de alta en la Asociación para los nuevos Socios.
- Adquisición del dominio ".es" para la página Web de la SECyTA.
- Elaboración de un borrador de Reglamento para la renovación parcial de los miembros de la Junta de Gobierno de la SECyTA, incluyendo: calendario electoral, modelo de papeleta para la votación y acta del escrutinio.
- Elaboración de listados de becas concedidas en los siete últimos años.

3.6. Temas de Secretaría pendientes de resolver.

- Nueva adjudicación del número de Socio (puede ser previo al alta en la Agencia de Protección de Datos).
- Libro de Actas (legalización).
- Alta en la Agencia de Protección de Datos: el proceso de consulta, información y documentación ya está iniciado.
- Reforma de la página Web de la SECyTA: implica un trabajo conjunto con otros miembros de la Junta de Gobierno.

Los Socios asistentes a la Asamblea felicitan a la Secretaria por la labor realizada para la SECyTA en los últimos cuatro años.

4. Informe de la Tesorera.

La Tesorera presenta el estado de cuentas de la Sociedad a fecha 14 de octubre de 2007, cuyo balance es positivo.

Con respecto al cobro de la cuota de Socios del 2006: han pagado 398 Socios, de los cuales, 388 lo han hecho mediante pago por domiciliación bancaria y 10 con factura. Esto último ocasiona más problemas a la Sociedad, en cuanto a gestión y labores de Tesorería, por lo que se ruega a todos los Socios que domicilien el recibo en una entidad bancaria.

El balance económico de la Sociedad en el presente año ha sido ligeramente negativo, hecho que está asociado al cierre negativo del congreso de Vigo. El Presidente desea aclarar que este hecho se ha producido por los gastos de los estudiantes de la Universidad de Vigo (40 estudiantes), que se han equiparado con los becarios de la Sociedad. Se abre en este momento un debate al respecto, en el que intervienen Dña. Coral Barbas, D. Javier Rupérez, D. Joan Grimalt, D^a M^a Teresa Galcerán, el Presidente y la Tesorera de la SECyTA y en el que se comentan los siguientes aspectos:

- Importancia de incentivar a los jóvenes estudiantes en la organización de los congresos pero no sólo con compensaciones económicas o materiales.
- Necesidad de que los organizadores del congreso busquen el medio de financiación de sus estudiantes.
- Importancia de la transmisión de información sobre los aspectos organizativos de los congresos a los futuros organizadores. Este medio de transmisión podría centrarse en la SECyTA.
- Minimizar, en ocasiones futuras, este tipo de gastos, que pueden repercutir negativamente en el balance final del congreso.

D. Joan Solé pregunta cuál es el número de empresas colaboradoras de la SECyTA en el momento actual. Se responde que son 20, además de otras 2 que no pertenecen a la SECyTA pero que participan en la organización de los congresos.

5. Ruegos y preguntas.

D^a M^a Teresa Galcerán agradece públicamente la tarea realizada por el Comité Local en la organización de la “VII Reunión Científica de la SECyTA”. Desea, asimismo, expresar su opinión sobre lo que podría mejorarse en futuras reuniones científicas: aumentar el número de comunicaciones cartel, que permiten una mayor comunicación entre los asistentes, e incluir algún otro tipo de actividad interesante. El Presidente responde que en las últimas reuniones se ha incrementado el número de comunicaciones orales con el fin de familiarizar a los jóvenes investigadores con las presentaciones en público. Asimismo, el incremento en el número de este tipo de comunicaciones se puede adjudicar a la convocatoria del Premio “José Antonio García Domínguez”. No obstante, considera interesante ensayar otras fórmulas para congresos posteriores.

Se inicia un diálogo entre varios Socios asistentes a la Asamblea, en el que se comunican distintas propuestas a tener en cuenta para próximas Reuniones Científicas de la SECyTA:

- Incluir alguna Mesa Redonda sobre nuevas tendencias, etc., en el que se propicie el intercambio de opiniones entre investigadores.
- Fomentar la comunicación entre participantes, lo que podría hacerse alargando la Reunión, entre otras opciones posibles.
- Comunicaciones orales más generales, no sobre temáticas demasiado específicas.
- Con respecto al Premio “José Antonio García Domínguez” se comenta:
 - La posibilidad de que todas las comunicaciones cartel puedan optar al Premio, sin necesidad de que para hacerlo sea necesario presentar con tanta antelación una copia del póster a la organización del Congreso. Si el problema radica en la dificultad para el Jurado de evaluar todas las comunicaciones cartel, habría que estudiar otras alternativas.
 - Estudiar la opción de que la votación para el Premio se lleve a cabo por parte de los asistentes al Congreso.

Con respecto al Premio, el Presidente y algunos miembros de la Junta de Gobierno de la SECyTA comentan el esfuerzo realizado por todos los miembros de la Junta para llegar a la mejor organi-

zación posible del mismo. Además, toda la información relativa a dicho Premio se ha publicado con suficiente antelación en la Página Web del Congreso. Por último, se indica que el esfuerzo que se requiere para optar al Premio es mínimo con respecto a la contraprestación que se puede obtener.

Por otra parte, se comenta la necesidad de potenciar la Página Web de la SECyTA, no sólo como medio de transmisión de información de los Socios sino como medio para darse a conocer los distintos investigadores pertenecientes a la Sociedad, difusión del trabajo de investigación de los distintos grupos y como foro (en castellano) para el intercambio de opiniones y conocimientos. La mejora de la Página Web es más un problema de dedicación de tiempo que de tipo económico y ha de tratarlo en profundidad la nueva Junta de Gobierno.

Antes de finalizar este punto del orden del día, la Secretaria de la SECyTA comunica a los asistentes que, una vez finalizada la sesión, se procederá a entregar el cheque de ayuda de viaje a los becarios de esta Reunión Científica, previo nombramiento por orden alfabético de los mismos. Por otra parte, las Editoras del Boletín piden sugerencias y contribuciones para el Boletín de la Sociedad.

6. Elecciones.

Antes de proceder a la lectura de los resultados correspondientes a la votación, la Secretaria informa a los Socios asistentes sobre un problema que le han transmitido los miembros de la Mesa Electoral: se ha detectado un error en el recuento de los votos emitidos. En efecto, se han contabilizado dos votos más que el número de Socios que se han anotado en el listado de votación como que han ejercido su derecho a voto. Este error puede ser debido al hecho de que un número importante de sobres con votos de Socios no asistentes a esta Asamblea han sido entregados en mano a la Secretaria y a los miembros de la Mesa Electoral justo antes de comenzar la votación, y una vez iniciada la sesión de la Asamblea General, lo que ha causado un desorden en el inicio del proceso de votación. No obstante, es importante señalar que esta diferencia de dos votos no afecta en absoluto a los resultados finales de la votación, como se pondrá de manifiesto tras la lectura de los resultados de la misma. El Presidente y la Secretaria de la SECyTA agradecen el gran esfuerzo realizado por la Mesa Electoral en este proceso de

elecciones y se pregunta a los Socios si aceptan como válido el proceso de votación realizado. En caso contrario, se debería repetir el mismo, aunque sería muy laborioso debido al gran número de votos emitidos por correo o entregados en mano a la Secretaria. Por parte de algunos de los Socios asistentes se señala la importancia de que, en ocasiones futuras, se evite este tipo de errores pero se da por válida la votación realizada.

A la vista de los resultados de la votación, los nuevos miembros de la Junta de Gobierno de la SECyTA (aquellos con mayor número de votos para cada cargo) son:

Presidente:	D. Joan Grimalt Obrador
Vicepresidente:	Dña. Elena Ibáñez Ezequiel
Secretario:	D. Javier Santos Vicente
Vocales:	Dña. Rosa M ^a Marcé Recasens
	Dña. Lourdes Ramos Rivero
	D. José M ^a Sangenís
	Dña. Mercedes Torre Roldán
	D. Francesc Ventura Amat

Toma la palabra el Presidente, D. José Carlos Díez-Masa para agradecer la elevada participación en estas elecciones, como refleja el elevado número de votos emitidos (158). Asimismo, comenta que, como Presidente saliente, se encuentra orgulloso de haber servido a la SECyTA durante estos últimos cuatro años, con un gran espíritu de servicio. Finalmente, da la enhorabuena al nuevo Presidente de la SECyTA, D. Joan Grimalt Obrador y al resto de los miembros de la nueva Junta de Gobierno.

La Secretaria comenta, asimismo, su agradecimiento a todos los Socios por el reconocimiento de la labor realizada e indica que ha sido un gran placer haber trabajado para esta Sociedad.

El nuevo Presidente da las gracias, en su nombre y el de la nueva Junta de Gobierno a los anteriores miembros de la Junta de Gobierno por el trabajo realizado y por el buen nivel en el que dejan la Sociedad.

Dña. Maite Galcerán expresa públicamente el reconocimiento al trabajo del Presidente saliente y aboga porque la nueva Junta de Gobierno mantenga el espíritu del "Grupo de Cromatografía y Técnicas Afines".

Junta de Gobierno actual de la SECyTA



Elena Ibañez Ezequiel
Vicepresidenta



Joan O. Grimalt Obrador
Presidente



Yolanda Picó García
Vicepresidenta



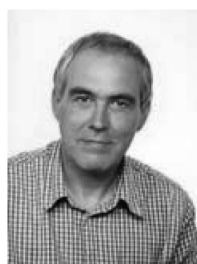
Javier Santos Vicente
Secretario



Begoña Jiménez Luque
Tesorera



Rosa Maria Marcé Recasens
Vocal



Francesc Ventura Amat
Vocal



Ana Agüera López
Vocal



Coral Barbas Arribas
Vocal



Miguel Ángel Pérez Alonso
Vocal



Lourdes Ramos Rivero
Vocal



Mercedes Torre Roldán
Vocal



Félix Hernández Hernández
Vocal



José Mª Sangenis
Vocal

NUEVOS SOCIOS JUNIO – DICIEMBRE 2007

Alañón Pardo, María Elena
Dep. Química Analítica y Tecnología de Alimentos
Facultad de CC. Químicas, U. de Castilla La Mancha
Campus Universitario
13071 CIUDAD REAL

Arellano da Silva, Lourdes
Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales
de Barcelona (IIQAB) – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Ávila Muñoz, Mónica
C/ Río Escabas, 6, 2º A
28803 Alcalá de Henares (MADRID)

Bosque Sendra, Juan Manuel
Dep. Química Analítica
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
Campus Fuentenueva s/n
18071 GRANADA

Brokl, Michal
Instituto de Química Orgánica General (CSIC)
C/ Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

Carrillo Teran, Wilman Ismael
Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC)
C/ Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

Castaño Álvarez, Mario
Dep. Química Física y Analítica
Facultad de Química, Universidad de Oviedo
C/ Julián Clavería, 8
33006 OVIEDO

Comesaña Comesaña, María
IIQAB – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Costa García, Agustín
Dep. Química Física y Analítica
Facultad de Química, Universidad de Oviedo
C/ Julián Clavería, 8
33006 OVIEDO

Cruces Blanco, Mª Carmen
Dep. Química Analítica
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
Campus Fuentenueva s/n
18071 GRANADA

Cuadrench Tripiana, Anna
Instituto Químico de Sarriá
Vía Augusta, 390
08017 BARCELONA

Esparza Gabaldón, Xavier
Dep. Química Analítica
Facultad de Química, Universidad de Barcelona
C/ Martí i Franquès, 1-11, 3ª pl.
08028 BARCELONA

Fanjul Bolado, Pablo
Dep. Química Física y Analítica
Facultad de Química, Universidad de Oviedo
C/ Julián Clavería, 8
33006 OVIEDO

Fernández la Villa, Ana
Avenida de Portugal, 33, 5º B
33207 GIJÓN

Fidalgo López, Javier
Complejo Hospitalario Universitario de Santiago de
Compostela
C/ Choupana, s/n
Santiago de Compostela (A CORUÑA)

García Galán, María Jesús
IIQAB – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Garrido Medina, Raúl
Instituto de Química Orgánica General (CSIC)
C/ Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

Guerra Gómez, Paula
Centro de Investigación y Desarrollo (CID) - CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

González Casado, Antonio
Dep. Química Analítica
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
Campus Fuentenueva s/n
18071 GRANADA

Fernández Abedul, Mª Teresa
Dep. Química Física y Analítica
Facultad de Química, Universidad de Oviedo
C/ Julián Clavería, 8
33006 OVIEDO

Kuster, Marina
IIQAB – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Lago Contad, Marta
Universidad de Santiago de Compostela
Rua San Francisco s/n
15782 Santiago de Compostela (A CORUÑA)

León Canseco, Carlos
Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC)
C/ Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

López de Alda Villaizán, María José
IIQAB – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Marco Asensio, Esther
IIQAB – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Martínez Villalba, Anna
Dep. Química Analítica
Facultad de Química, Universidad de Barcelona
C/ Martí i Franquès, 1-11, 3ª pl.
08028 BARCELONA

Mata Espinosa, Andee Paulina de la
Dep. Química Analítica
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
Campus Fuentenueva s/n
18071 GRANADA

Méndez Martín, Alberto
WATERS CROMATOGRAPHIA
Ronda Can Fatjo, 7ª
08290 Cerdanyola del Vallés (BARCELONA)

Mendiola León, José Antonio
Dep. Caracterización de Alimentos
Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC)
C/ Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

Navajas Cortina, Helena
Instituto Químico de Sarriá
Vía Augusta, 390
08017 BARCELONA

Nieto Cebrián, Antonio
Dep. Química Analítica y Orgánica
Universidad Rovira i Virgili
C/ Marcel·li Domingo s/n
43007 TARRAGONA

Nieto Vizán, Margarita
Clariant Ibérica Producción, S.A. Zal Prat
C/ Cal Coracero, 46-56
08820 El Prat de Llobregat (BARCELONA)

Ortiz Almirall, Xavier
Instituto Químico de Sarriá
Sección Medioambiente
Vía Augusta, 390
08017 BARCELONA

Plaza del Moral, Merichel
Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC)
C/ Juan de la Cierva, 3
28006 MADRID

Portolés Nicolau, Tania
Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas
Universidad Jaume I
Avda. Sos Baynat s/n
12071 Castellón (CASTELLÓN)

Postigo Rebollo, Cristina
Dep. Química Ambiental
IIQAB – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Pozo Ayuso, Diego Francisco
Universidad de Oviedo
C/ Calvo Sotelo s/n
33007 OVIEDO

Quiroz Muñoz, Roberto
IIQAB - CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Ribas Font, Cristina
C/ Provenza, 132, 4º-6º
08029 BARCELONA

Rivera Austrui, Joan
IIQAB – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

Roscales García, José Luis
Pza Jesús Aparicio, 7, 3º
09600 Salas de los Infantes (BURGOS)

Serrano Ibáñez, Elena
Instituto Universitario de Plaguicidas y Aguas
Universidad Jaume I
Avda. Sos Baynat s/n
12071 Castellón (CASTELLÓN)

Vizcaíno García, Esther
IIQAB – CSIC
C/ Jordi Girona, 18-26
08034 BARCELONA

JUBILACIONES

Dos compañeras muy queridas por todos se han jubilado recientemente: María del Carmen Polo y María Dolores Cabezudo. Las dos trabajaron muy cerca una de otra, en el Instituto de Fermentaciones Industriales del CSIC, Instituto que ha dado a la Cromatografía varias figuras destacadas y una cantidad muy importante de socios al GCTA y a la SECyTA. En este número queremos expresar el agradecimiento y el afecto de los cromatografistas a Lola y a M^a Carmen

CARMEN POLO



Carmen fue cromatografista desde el principio de su carrera, ya desde su Tesis doctoral Realizó análisis de aminoácidos, primero con un Autoanalizador Technicon, en el que el tiempo medio de cada inyección eran 10 horas, y luego mediante HPLC.

Se dio de alta en el GCTA en 1974, siendo ya Colaborador Científico del IFI. Ha sido una pionera de la HPLC aplicada al análisis de aminoácidos y péptidos.

En los años 80, cuando tuvo lugar el gran despegue de la HPLC, tuvo un papel muy activo en los eventos que organizaba por el GCTA. Participó en la organización de las Reuniones Científicas de Oviedo en 1983 y de Sevilla en 1984.

Junto con José Carlos Díez Masa y Francisco Javier Fernández (de Laboratorios Morrith) reactivó el Grupo Local de Madrid; entre 1984 y 1987, y en colaboración con la ANQUE, organizaron cuatro mesas redondas sobre diversos aspectos de la HPLC, que sirvieron para difundir esta técnica entre investigadores y empresas de esta región.

Fue Tesorera del GCTA, desde 1982 a 1986, bajo la Presidencia de Manolo Dabrio, Con la ayuda de José Luis Andréu reorganizó la Tesorería, que hasta entonces había funcionado de manera “artesanal” (por ejemplo, los billetes de 500 pts de la cuota permanecían grapados a la ficha hasta el momento de ir a ingresarlos al Banco).

Carmen compartió también sus tareas en la Junta Directiva con José Antonio García Domínguez, que fue Presidente en funciones (por haber sido Dabrio nombrado Vicepresidente del CSIC) y con los secretarios sucesivos, Jesús Sanz y Marta Herraiz. En esa época el grupo iba siempre mal de fondos, y le preocupaba extraordinariamente el estar ocasionalmente en números rojos. Una vez, por falta absoluta de fondos, hubo que pedir a las Empresas Colaboradoras que pagasen algunas de las becas que solía dar el Grupo a los becarios para asistir a las Reuniones.

Dentro de la actividad científica de Carmen en el campo de la Enología, destacan los trabajos realizados sobre el desarrollo de métodos analíticos cromatográficos para la caracterización de los componentes de la fracción nitrogenada del vino. Sus trabajos, pioneros en este campo, contribuyeron notablemente al conocimiento de un grupo de compuestos desconocidos durante mucho tiempo en el vino, como es el de las proteínas y especialmente, los péptidos. También merece una mención su labor investigadora sobre los vinos espumosos, y en particular los vinos de cava. Sus trabajos en este tema comenzaron hacia el año 1986, y dieron a continuación paso al desarrollo de diferentes Proyectos de investigación, en los que se abordaron aspectos novedosos de este tipo particular de vinificación, y en los que la cromatografía siempre constituyó una herramienta imprescindible.

Carmen ha desarrollado todo su trabajo hasta su jubilación en el Instituto de Fermentaciones Industriales (IFI) del CSIC, del que fue Directora desde 1992 a 2002. Su dedicación constante durante estos diez años fue crucial para el rejuvenecimiento de la plantilla del IFI y posibilitó el relanzamiento científico del mismo dentro del ámbito de la Ciencia y Tecnología de Alimentos.

M. V. Moreno e I. Martínez Castro

LOLA CABEZUDO

Lola fue una de las primeras personas que conocí tras mi incorporación al Instituto de Química Orgánica, vecino al suyo de Fermentaciones Industriales. En aquella época las técnicas cromatográficas instrumentales eran poco conocidas en España, pero habían despertado un gran interés en los investigadores involucrados en el estudio de productos naturales de la naturaleza que fueran. Naturalmente, constituían una herramienta imprescindible para hacer Química de Alimentos, y así lo vio Lola inmediatamente, con lo que se dedicó a sacar de mí todo el partido posible. Debido a la naturaleza de los problemas que estudiaba Lola, había que encontrar un compromiso entre eficacia de separación y capacidad de carga, por lo que eligió un tipo de columna, la capilar rellena, que presentaba las mejores ventajas. A partir de este punto estuvimos colaborando de manera más o menos directa siempre.

Cuando iniciamos los trámites para la creación del GCTA, Lola se sumó inmediatamente a la idea, siendo una de los fundadores y formando parte de la Junta Directiva durante un largo periodo, precisamente el de consolidación del grupo y, por tanto, de los más complicados por la falta de experiencia de todos nosotros. También formaba parte de ese pequeño grupo de españoles que nos reuníamos en los congresos internacionales de cromatografía. Recuerdo como una anécdota sus aportaciones al Grupo fueron muy variadas, ya que, además de haber sido Tesorera y Vicepresidenta, también editó los primeros números del Boletín, y colaboró en los siguientes con aportaciones tan interesantes como la primera propuesta de Nomenclatura cromatográfica en castellano (casi 100 términos y definiciones) y otras tan insospechadas como jeroglíficos y dameros malditos, (¡cromatográficos, naturalmente!).

Lola pertenece a esa generación de mujeres que tuvo que luchar muy duramente para abrirse camino entre una sociedad diseñada para hombres, y que supo salir adelante gracias a su inteligencia y valor. Esto se pone de manifiesto cuando sostiene alguna discusión fuerte con alguien ante quien tiene que defender sus principios o convicciones lo que combina sin ninguna dificultad con una gran bondad y sensibilidad femenina. Siempre he sentido una especial admiración por estas mujeres, entre las que puede incluirse su maestra y amiga de siempre, Concha Llaguno.

No voy a hacer un inventario de sus hechos más relevantes, pero si quisiera mencionar al menos su decisiva participación en la creación del GCTA, la creación del grupo de trabajo compuesto por sus discípulos en el Inst. de Fermentaciones Industriales, que marcó un nuevo rumbo en el centro, y su papel decisivo en la creación de la Facultad de Química de la Universidad de Castilla La Mancha y, dentro de ella, su Departamento de Química Analítica y Tecnología de Alimentos.

M. V. Dabrio



El rector de la recién creada Universidad de Castilla la Mancha supo ver en Lola su emblemático carisma y su habilidad para emprender tareas difíciles, como lo era la de crear unos cimientos sólidos que sirvieran de base a la futura Licenciatura de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Y eso fue lo que hizo, crear de la nada (o de muy poco) un grupo de investigación, que comenzó siendo pequeño y que desembocó en diferentes grupos que abarcaban aquellos alimentos de mayor importancia en nuestra región (lácteos, cárnicos, aceites y por supuesto enología); una infraestructura en la que hubo que montar laboratorios de investigación, planta piloto y laboratorios de prácticas en un tiempo record y un plan de estudios en el que hubo que “negociar” las asignaturas de la nueva Licenciatura y sus adscripciones a las diferentes Áreas. No fue nada fácil, pero indudablemente su experiencia como investigadora y como organizadora, y su capacidad de trabajo lo hicieron posible.

Sin embargo, a pesar de esas cualidades lo que personalmente más he admirado siempre de ella ha sido su aptitud para la investigación. Su experiencia en el análisis instrumental y especialmente en el estudio del aroma le permitía estar a un nivel en el contexto Nacional e Internacional que para nosotros, becarios recién aterrizados al mundo de la investigación, nos parecía inalcanzable. Becarios o no becarios creo que todos los que hemos trabajado con ella nos hemos contagiado de su pasión por la ciencia, de su optimismo a la hora de plantear una investigación (cuando tu a veces pensabas “esto no va a salir”), de sus ideas geniales, de sus enfoques siempre originales, siempre novedosos de lo que en un principio solo parecía una tabla de datos sin conexión.

Creo que tanto yo como otros compañeros a los que introdujo en el mundo de la investigación tuvimos una oportunidad gracias a su apoyo. Apostó por nosotros consiguiendo becas o subvenciones para seguir adelante y nos enseñó que no hay que rendirse y que hay que estar siempre entre los mejores, porque formar parte de su grupo de investigación era un honor y a la vez un compromiso.

M. S. Pérez Coello



CONGRESOS CELEBRADOS

3rd International Symposium on Recent Advances in Food Analysis

Praga, República Checa, 7-9 de Noviembre de 2007

La tercera edición del International Symposium on Recent Advances in Food Analysis que tuvo lugar el pasado mes de Noviembre entre los días 7 y 9 en Praga (República Checa), fue organizado por la International Association of Environmental Analytical Chemistry (IAEAC), el Institute of Chemical Technology (Prague, Czech Republic) y el RIKILT - Institute of Food Safety (Universidad de Wageningen, the Netherlands). El comité organizador estuvo formado por diversos investigadores de reconocido prestigio y fue presidido por la Profesora Jana Hajšlová, del Institute of Chemical Technology. La organización local contó con la participación de investigadores y estudiantes de doctorado de dicho Instituto así como con el apoyo de Petr Cuhra como representante del Czech Agriculture and Food Inspection Authority.

Previo a la inauguración del congreso, el día 6 de Noviembre de 2007, se celebró un workshop sobre los Retos y Oportunidades para jóvenes científicos dentro de los programas de investigación de la Unión Europea (Challenges and Opportunities for Young Scientists within EU Research Programmes) organizado por el EU Joint Research Center y el Technology Center (Academy of Science, Czech Republic). El objetivo de este workshop fue potenciar las oportunidades y retos de la ciencia europea para jóvenes investigadores en seguridad alimentaria y calidad en la investigación. Este taller fue impartido por diversas personalidades destacadas de la Unión Europea con un total de nueve ponencias.

La inauguración oficial del congreso tuvo lugar el 7 de Noviembre de 2007 por la mañana, con la ceremonia de apertura dirigida por Jana Hajšlová y Jitka Moravcová, del Institute of Chemical Technology y Michel Nielen, del RIKILT - Institute of Food Safety.

En términos de participación, el Congreso registró 380 inscripciones de diversos países, entre los que se encontraron 27 países europeos, 13 asiáticos, 3 americanos y 6 africanos. Asimismo, 22 empresas o instituciones colaboradoras del sector acudieron al congreso en condición de expositores o patrocinadores donde mostraron sus productos y novedades. Algunas de las casas comerciales: Shimadzu, Waters, Agilent Technologies, Applied BioSystems, JEOL, LECO y RESTEK ofrecieron distintos seminarios en los que expusieron los avances en nuevas tecnologías como:

GC-MS, ACQUITY UPLCTM, LC-MS/MS, GC-TOF y GCxGC-TOF aplicados al análisis de alimentos y detección de contaminantes.

El programa científico estuvo compuesto por un total de 41 comunicaciones orales, que abarcaron diferentes temáticas relacionadas con el análisis de alimentos entre las que destacan la detección de toxinas y patógenos, residuos de pesticidas y contaminantes y alérgenos en alimentos. Asimismo, se describieron distintos avances metodológicos para el análisis de alimentos empleando técnicas tan novedosas como GCxGC-MS, LC-MS (QQTOF, IT y QQQ), GC-O, DESI MS, entre otras. El último día del congreso, se realizó de forma paralela un workshop de alérgenos que constó de siete conferencias.

La exposición de pósters se distribuyó en 11 temáticas, consistiendo en 37 pósters de análisis de alimentos, 8 de alimentos de nueva creación, nutracéuticos, alimentos modificados genéticamente y cultivos orgánicos, 29 de contaminantes orgánicos (medio ambiente) y nanopartículas, 32 de residuos de plaguicidas, 25 de residuos de medicamentos, 49 de toxinas naturales y micotoxinas, 24 de contaminantes de procesado y embalaje, 23 de autenticidad, trazabilidad y fraude, 6 de alérgenos, 17 de aromas y olores y 38 de compuestos biológicamente activos y promotores de la salud.

La sesión de clausura tuvo lugar el 9 de Noviembre de 2007 emplazando a todos los asistentes a la siguiente edición del congreso que tendrá lugar en la misma ciudad de Praga (República Checa) en 2009. En el mismo acto de clausura se entregó el premio Roland W. Frei al mejor póster.

Ana Juan-García¹ y Ana Isabel Ruiz-Matute²

¹ *Laboratori de Bromatologia i Toxicologia, Facultat de Farmàcia, Universitat de València*

² *Departamento de Análisis Instrumental y Química Ambiental, IQOG (CSIC)*

31th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques

Ghent(Belgium), June 17th-21th, June 2007

Cada año, The International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques organiza su Congreso Internacional. En este año 2007, la edición número 31 del mismo, tuvo lugar por primera vez en Bélgica, en la ciudad de Ghent, entre los días 17 y 21 de Junio.

El congreso del HPLC es indudablemente la primera reunión dedicada a las separaciones en fase líquida y técnicas afines, como demuestra la asistencia de más de 1200 participantes en esta edición. Se presentaron más de 950 contribuciones entre los pósteres y sesiones orales con un programa científico muy rico e interesante (alrededor de 800 pósteres y más de 130 conferencias). Esto se puede traducir como una señal del creciente interés por parte de la comunidad científica tanto en el campo de la cromatografía líquida en todas sus formas como en las técnicas de separación complementarias, tales como la electroforesis, electrocromatografías y técnicas acopladas.

Una reunión de científicos tan numerosa, puede ser analizada desde distintos puntos de vista. Los más jóvenes asistieron con la intención de sentarse junto a los maestros; unos aprovecharon la oportunidad para conocer colegas con problemas científicos similares y prestar escasa atención al programa del congreso, asumiendo que todo lo que merezca la pena, aparecerá publicado en breve; otros estudiaron rigurosamente el programa, elaborando su propia lista de prioridades para aprovechar al máximo la oportunidad de aprender; y unos pocos utilizaron todo esto como una magnífica excusa para visitar Gante y disfrutar de unas espléndidas vacaciones. Tales deseos tuvieron en Bélgica la oportunidad de verse satisfechos, gracias a la ya considerable experiencia del Comité de este HPLC 2007. El Comité organizador, estuvo presidido por el Profesor Dr. Pat Sandra (Universidad de Gante, Bélgica) y el Comité científico lo presidió el Profesor Dr. Jacques Crommen, estando éste a su vez formado por 19 miembros de prestigio internacional.

El primer día por la tarde, y con anterioridad a la inauguración del congreso, se desarrollaron varios cursos acerca de los diferentes campos de interés. Durante el congreso pudimos ver algunos temas emergentes, entre otros campos, la cromatografía n-dimensional, la investigación de nuevas fases estacionarias, la miniaturización de dispositivos de separación y la cromatografía de ultra-elevadas prestaciones (ultra-performance liquid chromatography, UPLC); todas ellas merecieron una especial atención especial. Además la demanda de métodos de separación más poderosos por parte de otras áreas de investigación como las ya conocidas “-ómicas”, han sido la causa de que en el presente congreso se haya observado una importante atención prestada a proteómica y metabolómica. Tampoco es casualidad que de entre los cinco temas principales del congreso, cuatro de ellos (fármacos en materiales biológicos, análisis medioambiental, análisis de alimentos y análisis farmacéutico) corresponden a aplicaciones. Por otra parte, no hay que olvidar que la quimiometría será siempre una

herramienta valiosa para convertir gran cantidad de datos en información y, más aún, en conocimiento.

Nos gustaría destacar en este congreso, dos sesiones, en honor de los pioneros del HPLC HPLC Klaus Unger and Maurits Verzele, y otras dos dedicadas a los jóvenes participantes que optaban al premio Csaba Horváth. Este premio se otorgó a Caterina Temporini por su charla: “Integrated LC/MSn analytical strategies for post-translational modifications in protein analysis”.

España ha merecido una atención especial: hemos sido el sexto país con respecto al número de participantes (52), después de los Estados Unidos, Alemania, Bélgica, Francia y Suecia. Este hecho pone de manifiesto la importancia de la investigación española dedicada al desarrollo de nuevos métodos analíticos en general, y en las técnicas de separación en particular.

Las casas comerciales demostraron también un gran interés en este congreso, ya que casi todas las firmas importantes relacionadas con el sector, estuvieron presentes en la zona de exhibición y algunas de ellas aprovecharon la oportunidad para presentar sus últimos avances, durante los seminarios comerciales.

El congreso en su totalidad, se desarrolló en el centro de Convenciones de Gante, situado en el centro de la ciudad y a tan sólo unos pasos de distancia de la mayoría de las atracciones de la ciudad. Además del programa científico, un gran número de eventos sociales fueron organizados para los participantes del congreso. Desde la recepción de bienvenida, con motivo de la apertura del congreso, pasando por una recepción especial que tuvo lugar en la Ópera y culminó con la Cena de gala del congreso. El sentimiento generalizado por parte de los asistentes fue tanto de éxito en lo científico como en los eventos lúdicos organizados. Este congreso ofrece una oportunidad única de encontrarse con los científicos destacados en el sector, tanto para debates estimulantes, como para descubrir los más recientes avances en el mundo de la ciencia y la tecnología, que como todos sabemos avanza a pasos agigantados.

Todos nosotros hemos sido testigos de la hospitalidad Flamenca, en esta maravillosa ciudad situada en el corazón de Flandes.

Erika Teixidó Naval¹, M. Rizwan Khan¹, Sara Ongay Camacho² y Isabel García Pérez³

¹ Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Barcelona (Barcelona, España)

² Instituto de Química Orgánica General, CSIC (Madrid, España)

³ Facultad de Farmacia, Universidad de San Pablo CEU (Madrid, España)



ARTÍCULOS DE INTERÉS

El análisis de agresivos de guerra química, sus precursores y productos de degradación es una parte muy importante en el proceso de verificación de la Convención de Armas Químicas. Esta Convención entró en vigor en 1997 y prohíbe su desarrollo, producción y almacenamiento. La Organización para la Prohibición de Armas Químicas (OPCW), con sede en la Haya, designa laboratorios a nivel mundial para realizar análisis de muestras que pueden proceder de inspecciones a industrias sospechosas de producir agentes de guerra química. El laboratorio de la F. Nacional de la Marañosá es un laboratorio designado por la OPCW desde 2004. Para mantener el nivel de capacitación técnica de los laboratorios designados, se convocan ensayos de intercomparación, llamados Proficiency Tests, de obligada participación para los laboratorios si quieren seguir manteniendo la designación.

Los agresivos químicos considerados potencialmente tóxicos están recogidos en tres listas, de acuerdo con su toxicidad y su posible utilización. El análisis de estos agentes es necesario además para la investigación de nuevo materiales de defensa Nuclear, Biológica y Química (NBQ). Estos análisis requieren la toma de muestra de diferentes matrices medioambientales, incluyendo vapores, líquidos, suelos, aguas y muestras biomédicas.

Para analizar por cromatografía de gases (GC) los productos de degradación polares de los agresivos de guerra química es necesario un proceso de derivatización. Debido a la variedad de reacciones de derivatización posibles, en esta revisión se ha considerado conveniente incluir un review sobre estas reacciones y dos artículos específicos sobre agentes derivatizantes, uno referente a la formación de derivados pentafluorobenzoicos y otro relativo a la utilización de trimetilsilildiazometano, considerado como una posible alternativa a los actuales reactivos tóxicos generadores de diazometano.

Derivatisation reactions in the chromatographic analysis of chemical warfare agents and their degradation products

Robin M. Black, Bob Muir

J. Chromatogr. A 1000 (2003) 253-281

En este review se describe brevemente cómo se descubrieron los agresivos de guerra química, sus productos de degradación, su acción en el organismo humano y los distintos métodos de derivatización posibles en función de su naturaleza química.

Los agentes nerviosos son los agresivos de guerra química más tóxicos y letales. Son compuestos organofosforados electrófilos que reaccionan con un residuo nucleófilo de la serina, inhibiendo la acción de la acetilcolinesterasa, enzima responsable de la transmisión del impulso nervioso. Fueron desarrollados antes, durante y después de la Segunda Guerra Mundial, pero sólo han sido utilizados en las dos últimas décadas. Los atentados en el metro de Tokio en 1995 motivaron el desarrollo de nuevos métodos de análisis para la identificación de estos productos por técnicas cromatográficas.

Los agentes nerviosos tienen suficiente volatilidad y estabilidad térmica como para ser analizados por GC sin derivatización, aunque, para concentraciones bajas, es necesaria su derivatización para mejorar la resolución cromatográfica. En este artículo, se explican sus rutas de degradación junto con los distintos derivados que se pueden formar de los productos finales de su hidrólisis, como la formación de ésteres metílicos, pentafluorobencílicos, trimetilsililados o terbutildimetilsililados para ser analizados por GC. Además de los distintos agentes derivatizantes posibles, se comentan las ventajas y desventajas del proceso de derivatización, ya que es la principal fuente de error en el análisis cuantitativo. También se enumeran las consideraciones a tener en cuenta a la hora de elegir el agente derivatizante como, por ejemplo, rapidez y selectividad de la reacción, buenas propiedades cromatográficas de los productos derivatizados formados, disponibilidad comercial del agente derivatizante, baja toxicidad o estabilidad térmica. Igualmente, se comentan las tendencias actuales en la derivatización de estos compuestos: además de la sililación, se estudian agentes derivatizantes que permitan la reacción de derivatización directa sobre la matriz acuosa o bien sobre un soporte sólido.

A parte de los agentes nerviosos, en esta revisión se explican las reacciones de análisis y/o derivatización de otros productos tóxicos pertenecientes a las listas de la OPCW, como el bencilato de 3-quinuclidinilo (BZ), agente incapacitante que actúa sobre el sistema nervioso central, o los productos de hidrólisis de las mostazas de azufre y de nitrógeno, junto con los agentes organoarsenicales, como las lewisitas.

Existen además otros compuestos de elevada volatilidad como el fosgeno, cianuro de hidrógeno, cloruro de cianógeno o perfluoroisobutano, los cuales necesitan ser derivatizados para ser menos volátiles y poder ser analizados por GC.

A modo de conclusión, se comentan las reacciones de derivatización para muestras biomédicas y la eliminación del proceso de evaporación del disolvente acuoso para poder realizar la derivatización ya que este paso, supone una importante fuente de error y es un factor limitante por el largo tiempo que requiere. No obstante, en general, se sigue manteniendo la sililación como punto de partida en el análisis de muestras desconocidas de los Proficiency Tests.

Preparation, derivatization with trimethylsilyldiazomethane and GC-MS analysis of a "pool" of alkyl methylphosphonic acids for use as qualitative standards in support of counterterrorism and the chemical weapons convention

*Michael D. Crenshaw and David B. Cummings
Phosphorus, Sulfur, and Silicon 179 (2004) 1009-1018*

En este artículo se describe un nuevo método para metilar los ácidos metilfosfónicos a partir del reactivo trimetilsilildiazometano, compuesto estable y comercial. Los ácidos fosfónicos son persistentes y proporcionan una adecuada evidencia del agente nervioso específico del que proceden. Existen cientos de agentes nerviosos con la estructura química alquil metilfosfonofluoridatos recogidos en la lista I de la Convención de Armas Químicas. La hidrólisis de estos compuestos origina un número equivalente de ácidos alquil metilfosfónicos. Con el fin de dar soporte a la Convención para las Armas Químicas y para poder identificar actividades terroristas, los autores comentan la necesidad de tener un acceso rápido a los ésteres metílicos de los ácidos alquilfosfónicos, para poder ser utilizados como estándares cualitativos en su análisis por GC.

El proceso de metilación descrito en este artículo es el siguiente: sobre una solución 2 M de trimetilsilildiazometano en tetrahidrofurano, se añade una solución de cloroformo en metanol y el ácido alquilfosfónico correspondiente, originando el éster metílico correspondiente que ya es analizable por GC. La reacción de derivatización tiene lugar a temperatura ambiente y en menos de 30 minutos.

La metilación con diazometano es un proceso peligroso y los reactivos son cancerígenos, por lo que esta alternativa es realmente ventajosa.

Los atentados terroristas ocurridos en Japón en 1994 y 1995 con gas sarín. Los actos de envenenamiento ocurridos en Japón en 1998 al añadir sustancias tóxicas a alimentos y bebidas, pusieron de manifiesto la necesidad de desarrollar métodos analíticos de identificación de dichas sustancias tóxicas y sus productos de degradación. En esta revisión bibliográfica

se han querido resumir las nuevas tendencias en los procesos de derivatización de los productos de hidrólisis de los agentes nerviosos de guerra química. Desde los años 80, la técnica de derivatización por excelencia ha sido la sililación. Los agentes silanizantes son variados, BSTFA, BSA, MTBSTFA, etc. Actualmente, además de utilizar los agentes silanizantes con y sin catalizador, se están utilizando reactivos como el bromuro de pentafluorobencilo o el trimetilsilildiazometano para metilar ácidos fosfónicos.

Determination of pentafluorobenzyl derivatives of phosphonic and phosphonothioic acids by gas chromatography-mass spectrometry

*M.Palit, A.K Gupta, Rajeev Jain, S.K.Raza
J. Chromatogr A 1043 (2004) 275-284*

Los autores de este estudio evalúan y estandarizan un método para el análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) de derivados pentafluorobenzoicos de ácidos alquilfosfónicos y O-alquil alquilfosfonotioicos.

La mayoría de los agentes nerviosos son inestables y se degradan en el medioambiente a sus correspondientes ácidos O-alquil alquilfosfónicos y, finalmente, a sus respectivos ácidos alquilfosfónicos. La detección de estos compuestos proporciona una posible prueba de la presencia de los agentes nerviosos.

La detección de los ácidos fosfónicos en matrices complejas como suelo o muestras biomédicas es complicada. Estos compuestos son polares, por lo que su identificación por GC-MS requiere derivatización. Una alternativa a las reacciones de derivatización con diazometano o agentes silanizantes es la formación de derivados pentafluorobenzoicos para ser analizados por impacto electrónico, ionización química positiva e ionización química negativa (NCI).

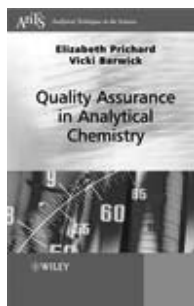
En este artículo se estudió la eficacia de la reacción de derivatización, la solubilidad de los derivados pentafluorobenzoicos, las condiciones óptimas para la NCI, los límites de detección y la aplicación práctica de este método analítico. La reacción de derivatización se optimizó para 70°C, utilizando diisopropilamina como base y acetonitrilo como disolvente. Finalmente, se comprobó la estabilidad de los derivados en presencia y ausencia de humedad durante un periodo de quince días frente a los cinco días de los derivados sililados. En definitiva, los autores concluyen que los derivados pentafluorobenzoicos eran mucho más estables que sus correspondientes derivados sililados.

Esther Gómez Caballero

F. Nacional la Marañosa. Ministerio de Defensa



RESEÑA DE LIBROS



“Quality Assurance in Analytical Chemistry”

Elizabeth Prichard & Vicky Barwick
John Wiley and Sons Ltd, 2007

ISBN: 978-0-470-01204-8

320 pages

In: “Analytical Techniques in the Sciences (AnTS)” series (Ed. David J. Ando)

“A simple method for fractionating debranched starch using a solid reversed-phase cartridge” Kanefumi Kitahara and Les Copeland. *Journal of Cereal Science* (2004) 39, 91-98.

La confianza en los resultados de medidas analíticas, ya sean químicos, físicos o biológicos, resulta esencial para el correcto funcionamiento de la sociedad moderna. La mayoría de las naciones desarrolladas gastan hasta un 6% de su PIB en operaciones de medida, o relacionadas con la medida. Los perjuicios derivados de resultados erróneos pueden ser descomunales. Por ejemplo, en el análisis forense puede suponer la condena del inocente o quedar sin castigo el culpable. Las operaciones relacionadas con la garantía y el control de calidad constituyen un requisito fundamental para el correcto funcionamiento de la sociedad moderna.

“Quality Assurance in Analytical Chemistry” proporciona una introducción a los factores que se deben considerar cuando se diseñan procesos y procedimientos con los que obtener datos fiables y justificables. Los temas tratados en este texto son los siguientes:

- Necesidad de resultados fiables.
- Principios generales de la garantía y control de calidad.
- Muestreo.
- Preparación del análisis.
- Toma de medidas.
- Tratamiento de datos.
- Banco de pruebas para el laboratorio.
- Documentación y su gestión.
- Gestión de la calidad.

El libro pertenece a la colección “Analytical Techniques in the Sciences (AnTS)” editada por David J. Ando (Dartford, Kent, UK), cuyos textos proporcionan cobertura sobre las principales técnicas analíticas y su uso en las más importantes áreas de la ciencia, y están escritos en un estilo de aprendizaje autónomo propio de la enseñanza a distancia, incluyendo al principio de cada capítulo una identificación clara de los objetivos a aprender, junto con resúmenes de la materia tratada, y evaluando el progreso del aprendizaje del lector mediante el empleo de ejercicios y cuestiones resueltos. Esta colección puede considerarse como continuación de la anterior serie “Analytical Chemistry by Open Learning (ACOL)” publicada por John Wiley and Sons Ltd a finales de los años 80 y que resultó ser un recurso valioso y efectivo de aprendizaje, particularmente para aquellos estudiantes que no podían seguir los cursos tradicionales. El libro ***“Quality Assurance in Analytical Chemistry”*** puede considerarse como una edición muy revisada del anterior texto *“Quality in the analytical chemistry laboratory”*, publicado por uno de los autores (E. Prichard, J. Wiley & Sons, 1995), dentro de la serie (ACOL), y que ha servido de referencia en asignaturas y cursos de doctorado, relacionados con la Química Analítica de universidades españolas.

En cuanto a las autoras, ambas son expertas en el tema de la Garantía de la Calidad y durante los últimos diez años han impartido conferencias y cursos de formación en dicho tema. Ambas trabajan en el “Laboratory of the Government Chemist (LGC)”, en Teddington (UK), muy preocupado por la calidad de las medidas analíticas, y que jugó un papel muy importante en el desarrollo del programa “Valid Analytical Measurement (VAM)” en el Reino Unido.

El libro ***“Quality Assurance in Analytical Chemistry”*** es adecuado para el personal de laboratorio relacionado con las medidas químicas, para el cuerpo de acreditación y asesores, para aquellos relacionados con la toma de decisiones basadas en el análisis de resultados, para estudiantes de ciencias analíticas y para aquellos que trabajan en puestos de laboratorio relacionados con procedimientos de Garantía y Control de Calidad (QA & QC).

Pedro J. Martín-Álvarez

Instituto de Fermentaciones Industriales (CSIC)



EMPRESAS colaboradoras

PROTECTORAS

- AGILENT TECHNOLOGIES
SPAIN, S.L.
Ctra. N-VI, km 18,200
28230 LAS ROZAS (Madrid)
- MILLIPORE IBÉRICA, S.A.
Avda. Llano Castellano, 13
28034 MADRID
- PERKIN ELMER ESPAÑA, S.L.
Avda. Encuartes, 19
28760 TRES CANTOS (Madrid)
- THERMO FISHER SCIENTIFIC
Sepúlveda, 7 - A
28108 ALCOBENDAS (Madrid)
- WATERS CROMATOGRFÍA, S.A.
Ronda Can Fatjo, 7-A, 24
Parc Tecnologic del Vallés
08290 CERDANYOLA DEL VALLES (Barcelona)
- KONIK-TECH, S.A.
Avda. Cerdanyola, 73
08190 SANT CUGAT DEL VALLÉS (Barcelona)

ASOCIADAS

- AL AIR LIQUIDE ESPAÑA, S.A.
Paseo de la Castellana, 35
28046 MADRID
- BRUKER ESPAÑOLA, S.A.
Av. de Castilla, 2 (P. E. San Fernando)
28830 SAN FERNANDO DE HENARES (Madrid)
- GILSON INTERNATIONAL B.V.
Apartado de Correos, 1075
28830 SAN FERNANDO DE HENARES (Madrid)
- GOMENSORO, S.A.
Aguacate, 15
28044 MADRID
- INGENIERÍA ANALÍTICA, S.L.
Carretera de Cerdanyola, 73
08190 SANT CUGAT DEL VALLÉS
(Barcelona)
- IZASA, S.A.
Aragoneses, 13
Polígono Industrial Alcobendas
28100 ALCOBENDAS (Madrid)
- SCHARLAB, S.L.
La Jota, 86
08016 BARCELONA
- Servicio y Mantenimiento de Técnicas Analíticas,
S.A.L. (SYMTA, S.A.L.)
San Máximo, 31
28041 MADRID
- S.I.A. Enginyers, S.A.
Monturiol, 16, baixos
08018 BARCELONA
- S. E. DE CARBUROS METÁLICOS, S.A.
Av. Matapiñonera, 9
28700 S. SEBASTIÁN DE LOS REYES (Madrid)
- SUGELABOR
Sicilia, 36
28038 MADRID
- TEKNOKROMA
Camí de Can Calders, 14
08190 SANT CUGAT DEL VALLÉS
(Barcelona)
- VARIAN-IBÉRICA, S.L.
Avda. Pedro Díez, 25, 3º
28019 MADRID
- VERTEX TECHNICS, S.L.
Comercio, 12-14 bajos
08902 HOSPITALET DE LLOBREGAT
(Barcelona)
- VWR International - EUROLAB, S.L.
Polígono Merck
08100 MOLLET DEL VALLÉS
(Barcelona)

Identificación de Múltiples Pesticidas mediante Cromatografía Líquida acoplada a un Espectrómetro de Masas ESI-TOF

En este artículo se muestra cómo se pueden identificar un elevado número de pesticidas con un alto grado de especificidad.

La utilidad de los métodos de cromatografía líquida acoplada a espectrómetros de masas tandem (LC-MS/MS) para la identificación sin ambigüedades y cuantificación de pesticidas en matrices complejas es bien conocida. Los espectrómetros de masas de triple cuadrupolo han mostrado ser una herramienta útil para este trabajo debido a su alta especificidad en modo MS/MS y sus bajos límites de detección. Sin embargo, trabajar en modo MS/MS hace que un espectrómetro de masas sea ciego a otros compuestos de interés.

Por lo tanto, desarrollar métodos para el análisis simultáneo de un elevado número de pesticidas es un trabajo difícil. Así, otras vías para conseguir métodos de una elevada especificidad en este tipo de ensayos tienen un especial interés. En este sentido los espectrómetros de masas dotados con fuente de ionización electrospray y analizador de tiempo de vuelo (ESI-TOF), que permiten obtener espectros con alta resolución y elevada exactitud de masa, se muestran como una herramienta extremadamente útil puesto que pueden proporcionar una elevada especificidad sin necesidad de limitar el número de compuestos de interés que queramos estudiar simultáneamente (Multi-targeting)^{1,2}.

Generación de Fórmulas Moleculares a partir de Envolturas Isotópicas.

En la mayoría de los casos no es posible generar una fórmula molecular con un elevado grado de confianza únicamente con la medida de masa exacta de un compuesto. Para esta tarea se necesita de un filtro para interpretar las abundancias de los isótopos presentes en las envolturas isotópicas de los compuestos analizados y reducir el número de fórmulas moleculares posibles para un candidato y por ejemplo confirmar la presencia de uno de los compuestos de interés que queremos estudiar.

La combinación de un espectrómetro de masas ESI-TOF moderno y de un sofisticado software de análisis se muestra como una herramienta clave para el estudio de múltiples compuestos simultáneamente, puesto que permite generar una elevada especificidad y además permite

la confirmación de los compuestos mediante la fórmula molecular. Esto es debido a que aparentemente la exactitud de masa es independiente de la intensidad del pico y entonces es posible generar trazas de iones extraídos en una pequeña ventana de pocos mDa. Esto permite una extrema selectividad y una simple y rápida identificación de los compuestos.

Adicionalmente, conservar la envoltura isotópica en las medidas hace posible reducir el número de posibles candidatos en un intervalo de masas determinado de al menos un orden de magnitud. El software SigmaFit ayuda de una manera muy importante a encontrar la composición elemental correcta (Figura 1). Así, para obtener el mismo grado de confianza que con el software SigmaFit en la obtención de la fórmula molecular de la reserpina (609 Da) utilizando únicamente la exactitud de masa, necesitaríamos un error de masa por debajo de 50 ppb.

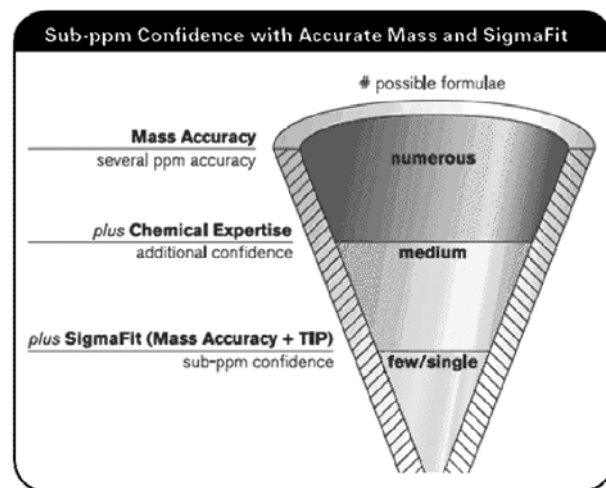


Figura 1. Reducción de posibles fórmulas para la determinación de la composición elemental de un pico de LC-MS con un elevado grado de confianza utilizando la información de la envoltura isotópica (SigmaFit).

Experimental

Se añadieron cantidades diferentes de estándares de pesticidas comerciales (Dr. Ehrenstorfer, Pesticide Mix 34) a diferentes matrices. Estas muestras se analizaron utilizando un sistema de cromatografía Agilent 1100 (Agilent Technologies, Waldbronn, Alemania) acoplado a

un espectrómetro de masas ESI-TOF MicroTOF. Para la separación se utilizó una columna de HPLC de fase reversa (partículas de 3 μm , 2,1 x 125 mm, Hypersil ODS C18) a un flujo de 0,2 mL/min. La fase móvil utilizada fue una mezcla de acetonitrilo y agua (1 mM NH_4OAc) y se aplicó un gradiente del 5 al 55% de acetonitrilo en 45 minutos.

El equipo MicroTOF estaba equipado con una fuente ESI ortogonal y se operó en modo positivo. La calibración se realizó de manera externa anterior a la serie de muestras con una disolución de formiato sódico, y adicionalmente, de manera interna en cada cromatograma inyectando el calibrante al inicio y al final de cada análisis cromatográfico mediante una válvula de seis vías equipada con un "loop" de 100 mL.

Experimento 1: Identificación selectiva de tres isoformas de pesticidas de un extracto de plantas.

La selectividad del método basado en la medida de masa exacta de trazas se demuestra a partir de la detección de tres isoformas de azinas añadidas a un extracto de manzanilla (Figura 2).

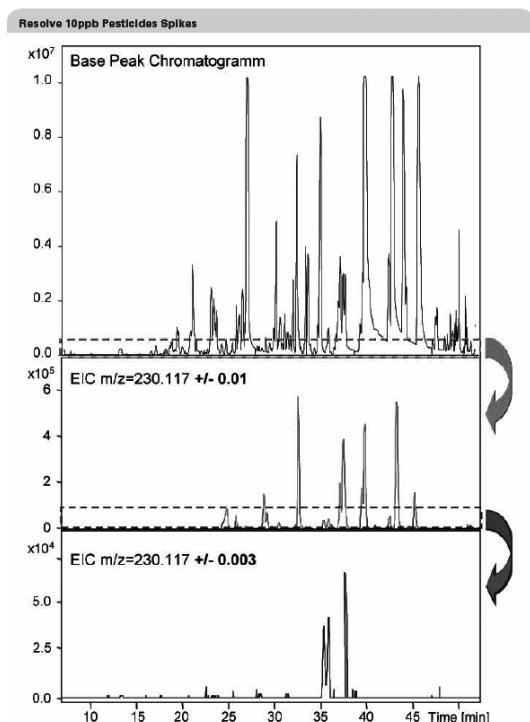


Figura 2. Cromatograma de un extracto de manzanilla al que se le han añadido pesticidas a un nivel de 10 ppb (arriba). Se muestran las trazas de masas a 320,117 m/z (correspondiente a los iones $[M+H]^+$ de la Sebutilazina, Propazina y Terbutilazina ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NCl}$)) con una exactitud de 10 mDa (centro) y de 3 mDa (abajo).

Una ventana de 10 mDa proporciona una docena de picos, mientras que cuando se define una ventana de 3 mDa la selectividad es suficiente para una identificación inequívoca. El tiempo de retención es necesario para la asignación de los isótopos individuales.

Se han determinado límites de detección por debajo de 2 ppb para los dos estándares de pesticidas utilizados, así como añadiendo esta misma cantidad en diferentes matrices (Figura 3, arriba).

Un aspecto básico para una detección de compuestos de una manera fidedigna con este tipo de ventanas de trazas de masas tan estrechas es la estabilidad en la exactitud de masa de un amplio rango dinámico que se mantenga en todo el pico cromatográfico. Como se muestra en la Figura 3 (arriba), esta estabilidad se obtiene al menos en cuatro órdenes de magnitud.

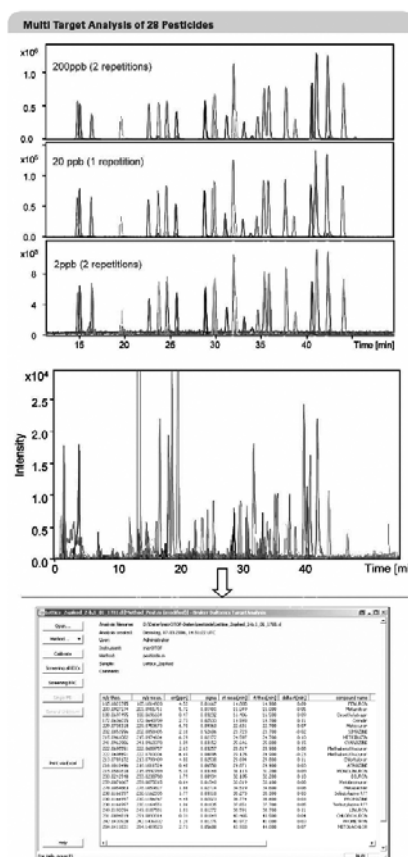


Figura 3: Medidas de un estándar de 28 pesticidas (cinco repeticiones) a tres concentraciones diferentes (arriba). Abajo: Trazas de masas de 28 pesticidas añadidos a un extracto de lechuga a una concentración de 2 ppb y el resultado de la búsqueda de los pesticidas en una base de datos teniendo en cuenta exactitud de masa, SigmaFit y tiempo de retención.

Experimento 2: Detección automática de múltiples pesticidas y su búsqueda en base de datos.

La detección automática de una mezcla estándar de pesticidas añadidos a un extracto de lechuga se puede conseguir mediante la detección de las trazas de los iones $[M+H]^+$ de cada compuesto en una base de datos. Esta base de datos contiene los nombres, las composiciones elementales, las masas exactas y los tiempos de retención de 320 pesticidas.

Como se ha mostrado anteriormente, una ventana de 3 mDa permite la detección selectiva de compuestos si estos están presentes en la muestra. Los compuestos presentes en la muestra se identifican teniendo en cuenta los tiempos de retención y su masa exacta. Para cada identificación de un candidato adicionalmente se compara su envoltura isotópica teórica con la experimental. La función SigmaFit, que permite evaluar la coincidencia de las envolturas isotópicas experimentales con las teóricas, es una herramienta para confirmar un candidato y prevenir de falsos positivos. En la parte inferior de la figura 3 se muestran las trazas de los iones detectados y los resultados obtenidos mediante la base de datos.

Conclusión

El “screening” de varios cientos de pesticidas es fácilmente asumible en un solo análisis mediante un espectrómetro de masas ESI-TOF. Se consigue una elevada selectividad basándose en la medida de masas exactas. Las trazas de masas pueden ser definidas en una ventana de 0,003 Da, incluso en un rango dinámico de 4 órdenes de magnitud. Con una sensibilidad en el rango de los sub-ppm, los pesticidas pueden ser identificados a niveles de los requerimientos oficiales en una amplia variedad de matrices.

El “screening” de múltiples compuestos usando este sistema también se ha descrito en otro tipo de aplicaciones como la detección de drogas y tóxicos en orina mediante experimentos basados en la determinación de la masa exacta de los compuestos, la función SigmaFit y la búsqueda automática en una base de datos.

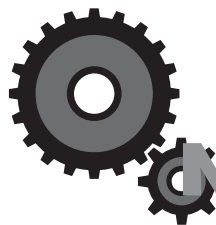
Trabajando de manera automática se consiguen valores de masa exacta con una desviación de solo 2,51 ppm y valores SigmaFit correctos en un amplio rango dinámico³.

Comparado con las aproximaciones clásicas con sistema de triple cuadrupolo, la solución con un sistema ESI-TOF permite analizar un elevado número de compuestos objetivo en un solo análisis cromatográfico y sin pérdida de sensibilidad; esto permite la identificación de compuestos desconocidos basándonos en la determinación de su masa exacta y la información de la envoltura isotópica (SigmaFit). Además, los datos pueden archivarse y estudiar con posterioridad la presencia de otros compuestos. Asimismo, los datos pueden ser utilizados para posteriores análisis estadísticos.

Referencias

- ¹ H. Sasaki, J. Yonekubo, K. Hayakawa, Anal Sci. Jun;22(6):835-40 (2006).
- ² S. Lacorte, AR. Fernandez-Alba, Mass Spectrom Rev. Jun 3;25(6):866-880 (2006).
- ³ S. Ojanperä, A. Pelander, M. Pelzing, I. Krebs, E. Vuori, I. Ojanperä., RCM 20, 1161-1167 (2006).

Francisco Márquez



NOVEDADES TÉCNICAS



Agilent Technologies

Innovating the HP Way

NUEVOS EQUIPOS LC/MS ACCURATE-MASSTOF Y Q-TOF DE AGILENT TECHNOLOGIES CON UN RENDIMIENTO SIN COMPETENCIA

Mayor exactitud de masa, resolución másica, sensibilidad y velocidad posibilitan estudios de biociencia

Los nuevos TOF 6220 y Q-TOF 6520 incorporan una electrónica propia de adquisición de datos a alta velocidad (32 Gbits/segundo) que mejora de forma drástica la resolución de la masa a 20.000. Además, estos nuevos productos incorporan una electrónica de conversión analógico-digital (ADC) con doble ganancia para tiempo de vuelo también propia, que se traduce en una mejora de diez veces en el rango dinámico, cercano ahora a 5 órdenes de magnitud.

Características del sistema Q-TOF 6520:

- Sensibilidad a nivel de atomoles.
- Una exactitud en la masa de MS superior a 2 ppm, acercándose a la exactitud en la masa de la FTMS.
- Una exactitud en la masa de MS/MS superior a 5 ppm, mucho mejor que la exactitud en la masa de la FTMS a altas velocidades de adquisición de espectros.
- Una mejora de 10 veces en el rango dinámico dentro del espectro sin pérdida de sensibilidad.
- Resolución de la masa a 20.000, independiente de la velocidad de adquisición espectral.
- Rápida adquisición de datos (10 espectros MS/MS por segundo), compatible con la cromatografía LC rápida.
- Amplio rango de masas, m/z de 25 a 20.000.

De forma similar, el TOF 6220 incorpora la misma electrónica de alta velocidad y tecnología ADC TOF para aportar iguales ventajas en el modo de operación sólo MS. Entre las aplicaciones que se pueden beneficiar de estos equipos se encuentran los estudios de productos de degradación, el descubrimiento de biomarcadores, estudios metabolómicos y la confirmación de compues-

tos en laboratorios de química sintética. El TOF 6220 utiliza ahora el software Workstation MassHunter de Agilent con capacidades avanzadas de adquisición de datos y análisis de datos tanto cualitativos como cuantitativos, incluyendo exclusiva funcionalidad de explotación de datos basada en potentes algoritmos de extracción de características moleculares y generación de fórmulas, que facilitan la identificación de compuestos en mezclas complejas.

Agilent ofrece asimismo paquetes de software específicos de la aplicación para los nuevos instrumentos Accurate-Mass: MassHunter Profiling para detectar variaciones entre dos muestras o grupos de muestras, MassHunter Metabolite ID para correlacionar espectros MS/MS de fármacos precursores y metabolitos, METLIN Personal que es una base de datos susceptible de búsqueda con más de 15.000 metabolitos endógenos, Spectrum Mill que identifica proteínas de forma rápida y precisa, y GeneSpring MS, una gama completa de potentes herramientas para perfilado estadístico y la correspondiente explotación de datos de amplios conjuntos de muestras.

Ambos equipos, el QTOF 6520 y el TOF 6220, están ya listos para pedidos y envío.

Para más información sobre la venta y descripción completa de los Servicios Inteligentes, por favor póngase en contacto con el Servicio de Atención al Cliente (teléfono 901 11 68 990). Información adicional, incluyendo un nuevo vídeo sobre los Servicios Agilent Inteligentes, está disponible en www.agilent.com/chem/intelligent-services.

Acerca de Agilent Technologies

Agilent Technologies (NYSE: A) es la primera empresa de medida del mercado y líder en tecnología en comunicaciones, electrónica, biociencia y análisis químico. Sus 19.000 empleados atienden a sus clientes en más de 110 países. Durante el ejercicio fiscal de 2006, la facturación neta de Agilent ascendió a 5.000 millones de dólares. Para más información acerca de Agilent, visite la web en la dirección www.agilent.com.

Thermo

SCIENTIFIC

THERMO FISHER SCIENTIFIC AMPLIA SU GAMA GC/MS CON UN ESPECTRÓMETRO DE MASAS DE TRIPLE CUADRUPOLO EXTRAORDINARIAMENTE SENSIBLE Y VERSÁTIL

Thermo Fisher Scientific Inc, líder al servicio de la ciencia, presenta el nuevo espectrómetro de masas de triple cuadrupolo para cromatografía de gases TSQ Quantum™. Desarrollado para el uso en laboratorios de medio ambiente, análisis de alimentos, toxicología, investigación farmacéutica y clínica, el sistema permite acceder a niveles de sensibilidad, selectividad y cuantificación y confirmación estructural simultánea gracias a su innovadora función de escaneo Quantitation-Enhanced Data-Dependent MS/MS (QED-MS/MS), a los niveles más bajos de cuantificación únicos en su categoría. El sistema ofrece la posibilidad de cambiar entre modo GC y LC para máxima flexibilidad.

El Thermo Scientific TSQ Quantum GC, es el triple cuadrupolo GC más sensible y versátil del mercado. El nuevo GC-MS/MS que amplía la gama TSQ Quantum ofreciendo sensibilidad superior e inferiores límites de detección es la herramienta ideal para entornos regulados. El TSQ Quantum GC ofrece alta sensibilidad gracias a la utilidad Highly Selective Reaction Monitoring (H-SRM) y los más bajos niveles de cuantificación. La utilidad H-SRM permite la cuantificación de cientos de compuestos en un solo análisis para screening multiresiduo y la celda de colisión libre de recombinación ayuda a eliminar falsos positivos.

El sistema está formado por el espectrómetro de masas de triple cuadrupolo TSQ Quantum, el cromatógrafo de gases TRACE GC Ultra™, el automuestreador TriPlus, y el software Thermo Scientific Xcalibur™. El software Xcalibur es un potentísimo y robusto sistema de tratamiento de datos, que ofrece una combinación única de funcionalidad, control y facilidad de uso. También incluye una utilidad de auditoría para conformidad con PNTs y programas de calidad de laboratorio.

Además, el TSQ Quantum GC incluye software para aplicaciones específicas como el Thermo Scientific LCQUAN, diseñado para ofrecer enfoques orientados a flujo de trabajo en análisis GC-MS/MS.

El TSQ Quantum GC completa la gama GC/MS de la compañía con un nuevo nivel de selectividad y prestaciones entre el sistema de trampa iónica GC/MS PolarisQ™ y el sistema de alta resolución de sector magnético GC/MS DFS.



Más información sobre el nuevo TSQ Quantum GC y toda la gama GC/MS Thermo Scientific en www.thermo.com/ms

También llamando a:

+34 914 845 965 o al +34 932 230 918

o enviando un e-mail a:

analyze.es@thermofisher.com.

Thermo Scientific es parte de Thermo Fisher Scientific.

Thermo Fisher Scientific

Oficina central:

Valportillo I, 22, 1ª Planta, Edificio Caoba

28108 Alcobendas

Tel. +34 914 845 965

Fax +34 914 843 598 (dirección fiscal)

Delegación:

Acero, 30-32, Plta. 2, Mód 3

08038 Barcelona

Tel. +34 932 230 918

Fax +34 932 230 982

www.thermo.com

analyze.es@thermofisher.com



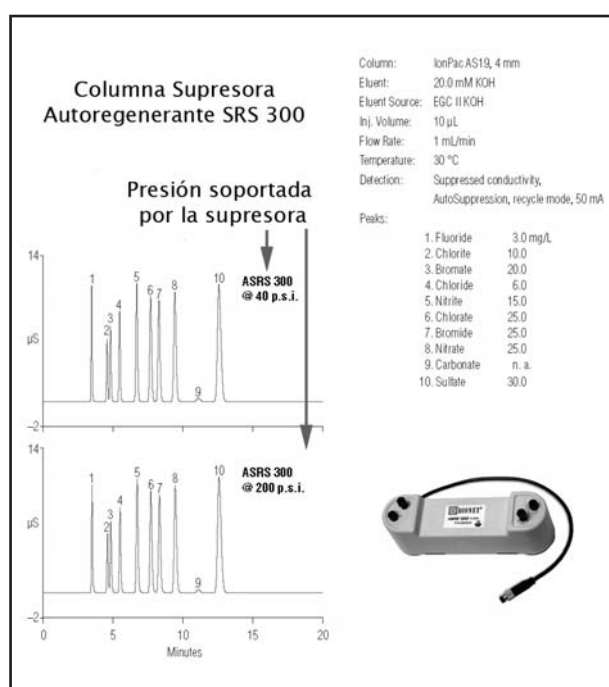
DIONEX, LA SUPRESIÓN QUÍMICA.

VDionex fue la primera compañía en patentar la supresión química en 1975, y continuó expandiendo las capacidades de la tecnología de la supresión inventando la supresión electrolítica en 1992. La Supresión produce dos efectos diferentes para poder alcanzar unos límites de detección tan bajos: por un lado aumenta la señal del analito y por el otro disminuye la conductividad propia del eluyente.

Dionex ofrece una línea completa de equipos y soluciones según la necesidad de nuestros clientes.

NUEVA GENERACIÓN DE COLUMNAS AUTOSUPRESORAS SRS 300

La SRS 300 utiliza la tecnología de la Autosupresión, es decir, los iones necesarios para la supresión del eluyente se generan por la electrolisis continua del agua recirculada del propio eluyente.



Las nuevas SRS 300 presentan:

- Niveles de ruido inferiores que los de su predecesora, la SRS Ultra II.
- Tiempos de estabilización más cortos.
- Determinación de trazas de aniones y cationes.
- Capacidad para conectarse a un espectrómetro de masas.
- Aumento al triple de la tolerancia de presión comparada con las generaciones anteriores de supresoras. Es decir, mayor robustez frente a la rotura de la membrana por sobrepresión.

La SRS 300 presenta unos niveles de ruido y una conductividad muy bajos para todo el rango de columnas y eluyentes, incluso trabajando en gradientes de concentración elevada.

Niveles de ruido muy bajos

La capacidad de un Cromatógrafo Iónico para alcanzar límites de detección para un método a niveles de ppb e incluso sub-ppb depende de muchos parámetros que afectan a la sensibilidad. Como la sensibilidad es la relación señal/ruido, uno de los parámetros más importantes del sistema es la capacidad de la supresora de suprimir el eluyente y disminuir la conductividad de fondo de manera que la señal pueda detectarse para niveles de concentración muy bajos. La supresora tiene que suprimir también el ruido de línea base para que el sistema de adquisición de datos pueda diferenciar la señal del ruido de la integración. Si la supresora es ruidosa porque no puede suprimir adecuadamente o tiene un ruido electrónico inaceptable, entonces la sensibilidad a nivel de ppb no puede alcanzarse. La SRS 300 ayuda a mejorar esos límites de detección porque ofrece baja conductividad y bajo ruido incluso cuando trabaja en gradientes de concentración elevada.

Robustez

Las nuevas mejoras en su hardware permiten a las nuevas SRS 300 aumentar su robustez respecto a las limitaciones de presión al triple de lo que lo hacían los modelos anteriores.

Tiempos de equilibración más cortos

Estas mejoras permiten empezar a hacer un análisis de trazas 2 horas después de la instalación inicial de la supresora y 10 minutos después de la puesta en marcha diaria en trabajos rutinarios.

Dionex es el líder mundial en cromatografía iónica y una compañía líder en cromatografía líquida. Dionex fabrica columnas para IC y HPLC, instrumentación para IC y HPLC, siempre acorde con los requerimientos que marca la ISO 9001.

Contacte con VERTEX Technics para mayor información. VERTEX Technics es el distribuidor de Dionex en España.

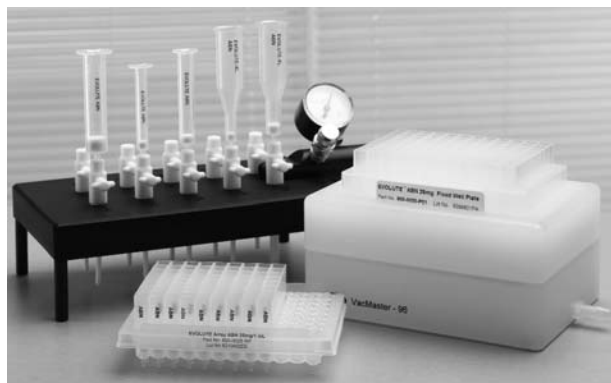
Of. Barcelona: 93 223 33 33 Of. Madrid: 91 324 00 14
Of. Bilbao: 94 447 19 99 Of. Valencia: 96 135 21 91
Of. Cádiz: 95 654 03 95 Of. Vigo: 98 670 00 72



COLUMNAS EVOLUTE ABN PARA LA PREPARACION DE MUESTRAS

BIOTAGE, empresa líder en la fabricación de columnas para SPE presenta el lanzamiento de una nueva línea de columnas de EXTRACCION EN FASE SÓLIDA con un sorbente polimérico para la extracción de analitos tanto básicos, neutros como ácidos de matrices acuosas, usando un procedimiento genérico que minimiza el tiempo empleado en el desarrollo de nuevos métodos: EVOLUTE ABN 50µm

A diferencia de otros sorbentes similares, EVOLUTE ABN, produce extractos más limpios, mejorando así la reproducibilidad para una cuantificación exacta.



EVOLUTE ABN esta basado en un Polystyrene-DVB con la superficie modificada con un oligomero funcional hidróxido:

- Método genérico para la extracción de compuestos ácidos, básicos y neutros.
- Humectable. No se afecta por el secado.
- Bueno para compuestos polares y no polares.
- Las muestras acuosas fluyen con facilidad.
- Facilidad de métodos robustos y sistemas automáticos de SPE.
- Recuperación del 80% de un amplio rango de analitos de amplia polaridad.
- Reproducibilidad lote a lote.
- Mínima extracción de los componentes de la matriz. Extractos más limpios.
- Reducción de la supresión iónica en LC-MS/MS.
- Cuantificación mas confiable.
- Tiempos de análisis en HPLC más cortos.

Las áreas de aplicación son por tanto absolutamente variadas:

- Medioambiental.
- Toxicológica / Forense.
- Clínica.
- Seguridad Alimentaria / Agroquímica.
- Preparación de muestras en general.

Configuraciones estándar (consultar otras configuraciones):

Referencia	Descripción	Cantidad
600-0002-G*	EVOLUTE ABN 25 mg/10 mL	50
610-0005-B	EVOLUTE ABN 50 µm 50 mg/3 mL	50
610-0010-B	EVOLUTE ABN 50 µm 100 mg/3 mL	50
610-0010-H	EVOLUTE ABN 50 µm 100 mg/10 mL	50
610-0020-B	EVOLUTE ABN 50 µm 200 mg/3 mL	50
610-0020-C	EVOLUTE ABN 50 µm 200 mg/6 mL	30

ALTA RECUPERACION DE ANALITOS:

- Extracción de compuestos farmacéuticos en agua de río.
- Rango de analitos: ácidos, básicos y neutros.
- Recuperaciones superiores al 80%.
- % RSDs 1.8-10.1%.

Para mas información:

SYMTA

Telf.: 91 500 2060

e-mail: info@symta.com

ANEXO: CONDICIONES PARA LA CONCESIÓN DE AYUDAS PARA:

LA ASISTENCIA A CONGRESOS/REUNIONES DE CARÁCTER NACIONAL O INTERNACIONAL

1. Requisitos generales para optar a una beca concedida por la SECyTA.

- 1.1. Ser miembro de la SECyTA.
- 1.2. Encontrarse realizando la Tesis Doctoral o Trabajo de Investigación en un Centro de Investigación.
- 1.3. El solicitante no debe disponer de un contrato laboral estable.
- 1.4. Presentar una comunicación.

2. Para asistencia a Reuniones de la SECyTA.

- 2.1. Se establece la posibilidad de conceder un máximo de 2 Becas por Investigador Senior (socio de la SECyTA) inscrito a la Reunión y que avala los requisitos del punto 1.
- 2.2. Se concederá un máximo de una beca por comunicación presentada.

3.- Para asistencia a Reuniones Internacionales.

- 3.1. Ser miembro de la SECyTA con una antigüedad superior a 1 año.
- 3.2. Encontrarse realizando la Tesis Doctoral o Trabajo de Investigación (como mínimo, en su segundo año) en un Centro de Investigación.
- 3.3. No haber disfrutado de otra beca semejante concedida por la SECyTA durante la realización del Trabajo de Investigación.
- 3.4. Se establece la necesidad de que se trate de Congresos relacionados con el fin de la SECyTA o bien que la SECyTA figure como colaboradora o coorganizadora del Congreso.
- 3.5. El Solicitante al que se le conceda la ayuda contrae la obligación de elaborar un informe (en español y en inglés) sobre el Congreso para su publicación en el Boletín y en la Página Web de la Sociedad. Si se han concedido distintas becas, deberán preparar un informe conjunto.

En cualquiera de los casos, las solicitudes deben enviarse a la SECRETARIA de la SECyTA, a la siguiente dirección postal:

*Dr. F. Javier Santos
Departamento de Química Analítica
Facultad de Química, Universidad de Barcelona
Avda. Diagonal 647, 3er piso
08028-Barcelona*

o a la siguiente dirección de correo electrónico: javier.santos@ub.edu

IMPRESO DE SOLICITUD DE AYUDAS PARA ASISTENCIA A LAS REUNIONES CIENTÍFICAS DE LA SECyTA

DATOS PERSONALES DEL SOLICITANTE:

Apellidos: _____

Nombre : _____

DNI o pasaporte: _____ Correo electrónico: _____

Dirección postal del Centro de Trabajo:

Centro de Trabajo: _____

Calle o plaza: _____ nº: _____

Localidad: _____ CP: _____ Provincia: _____

Teléfono: _____ Fax: : _____

DATOS DE LA COMUNICACIÓN QUE SE PRESENTA:

Título y autores: _____

OTRAS SUBVENCIONES:

¿Se han solicitado otras ayudas para la asistencia al Congreso?

☐ SI

Cite cuáles: _____

☐ NO

DOCUMENTACIÓN QUE SE ADJUNTA:

☐ Carta del Director de Tesis, Proyecto o del Grupo de Trabajo, certificando los puntos 1.1. a 1.3 del Anexo.

_____, ____ de _____ de 200__

Fdo.: _____

IMPRESO DE SOLICITUD DE AYUDAS PARA ASISTENCIA A LAS REUNIONES CIENTÍFICAS INTERNACIONALES

DATOS PERSONALES DEL SOLICITANTE:

Apellidos: _____ Nombre : _____

DNI o pasaporte: _____ Correo electrónico: _____

Dirección postal del Centro de Trabajo:

Centro de Trabajo: _____

Calle o plaza: _____ nº: _____

Localidad: _____ CP: _____ Provincia: _____

Teléfono: _____ Fax: : _____

DATOS DE LA COMUNICACIÓN QUE SE PRESENTA:

Título y autores: _____

SOLICITA:

AYUDA para asistencia al CONGRESO/REUNIÓN _____

_____ organizado por _____

_____, que se celebra en _____

_____ durante los días _____ de _____ del 200____,

según las condiciones que figuran en el Anexo.

OTRAS SUBVENCIONES:

¿Se han solicitado otras ayudas para la asistencia al Congreso?

☐ SI Cite cuáles: _____☐ NO _____

DOCUMENTACIÓN QUE SE ADJUNTA:

☐ Carta del Director de Tesis, Proyecto o del Grupo de Trabajo, certificando los puntos 1.1. a 1.3 del Anexo.☐ Justificante de aceptación de la Comunicación que se presenta al Congreso.☐ *Currículum Vitae* del solicitante.☐ Otros que considera de interés (especificar): _____

_____, ____ de _____ de 200____

Fdo.: _____

Si desea hacerse socio de la SECyTA rellene y envíe el siguiente boletín de inscripción, acompañado de la correspondiente autorización bancaria a:

Dr. F. Javier Santos
Departamento de Química Analítica
Facultad de Química, Universidad de Barcelona
Avda. Diagonal 647, 3er piso. 08028-Barcelona
E-mail: javier.santos@ub.edu

Cuota año 2008: 30 €

- Señale la casilla ☐ correspondiente a la dirección en la que desea recibir la correspondencia.
- Puede efectuar el pago de la cuota del primer año mediante cheque bancario (adjuntándolo a esta solicitud) o mediante ingreso/transferencia a la Cuenta Corriente de “la Caixa” 2100/3739/11/2200059715 (Sociedad Española de Cromatografía y Afines). Debe figurar en el ingreso o transferencia: “ALTA SECYTA + nombre y primer apellido del Socio”
- ¿Autoriza a incluir su correo electrónico en la página Web de la SECyTA? SI NO
(Tache lo que NO proceda)

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CROMATOGRAFÍA Y TÉCNICAS AFINES

HOJA DE INSCRIPCION

Apellidos Nombre
DNI

☐ Domicilio particular:

Calle Núm.

Municipio Provincia.....

Código postal

Teléfono Correo electrónico

☐ Industria u organización

Calle Núm.

Municipio Provincia.....

Código postal

Teléfono FAX Correo electrónico

DATOS BANCARIOS

Banco/Caja de Ahorros

Sucursal

Dirección Ciudad.....

D.

Con domicilio en

Y con cta. cte. / libreta de ahorro núm. / _ _ _ _ / _ _ _ _ / _ _ / _ _ _ _ _ _ _ _ /

Entidad Oficina D.C. Número de cuenta

en esta Sucursal, ruego a usted se digne dar las órdenes oportunas para que con cargo a dicha cuenta sean abonados los recibos de mi cuota anual de socio que les serán presentados al cobro por la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines.

Atentamente le saluda,

En..... a..... de..... de 2007

Firma:



La gama más completa de gases, materiales y servicios específicos para análisis e investigación.

Pensando en las necesidades específicas de los laboratorios, Air Liquide ofrece con la Gama Alphagaz, una oferta totalmente adaptada a los requerimientos de pureza de la cadena analítica.

Los gases puros y mezclas, los materiales e instalaciones, así como los servicios de la Gama Alphagaz, son la mejor solución para instrumentación analítica e investigación, a partir de la gestión, el mantenimiento y el control de todos los sistemas por parte de Air Liquide.

Air Liquide contribuye a la fabricación de múltiples productos de nuestro día a día y a la preservación de la vida, dentro de una gestión de desarrollo sostenible, gracias a soluciones innovadoras basadas en las últimas tecnologías.



Gases de pureza garantizada en su laboratorio

Waters

Ayer.

Hoy.

Acquity

Ultra Performance LC

Presentamos el nuevo sistema Waters® ACQUITY Ultra Performance Liquid Chromatography™ (UPLC™). Ultra rapidez, ultra sensibilidad y ultra resolución que rebasan los límites de la HPLC de hoy para entrar en un nuevo dominio de ultra productividad y ultra prestaciones. Basada en los mismos principios fundamentales que la HPLC la UPLC™ permite expandir las aplicaciones de la cromatografía líquida a extremos no imaginados hasta ahora. Ya es posible ver más claro. ACQUITY UPLC™ de Waters: más confianza en los resultados.

Visite www.ultraperformance.com



For Complete Confidence

Waters Cromatografía, S.A.

Ronda de Can Fatjó 7A • Parc Tecnològic del Vallès • 08290 Cerdanyola del Vallès

Tel. 936 00 93 00 • Fax 936 00 93 60

Avenida de Europa, 21 • Parque Empresarial La Moraleja • 28810 Alcobendas

Tel. 912 03 91 00 • Fax 916 61 08 55

www.waters.com • eMail spain@waters.com

© 2004 Waters Corporation. Waters, ACQUITY Ultra Performance Liquid Chromatography y UPLC son marcas registradas de Waters Corporation.