

FPSE (Fabric Phase Sorptive Absorption) como herramienta para la extracción de compuestos volátiles y no volátiles

M. Aznar, P. Alfaro, S. Úbeda, C. Nerín*

Departamento de Química Analítica, Edificio Torres Quevedo, EINA, Universidad de Zaragoza
María de Luna 3, 50018, Zaragoza (Spain)

Introducción

La FPSE (Fabric Phase Sorptive Extraction) es una técnica de extracción diseñada recientemente por los doctores Abuzar Kabir y Kenneth Furton en la Universidad de Florida [1-2]. En esta técnica, se inmoviliza químicamente un sorbente sobre un tejido, sintético o natural, en forma de recubrimiento mediante la tecnología sol-gel. La permeabilidad del tejido se mantiene después de aplicar el recubrimiento, lo que favorece el paso de la muestra a través del sistema durante el proceso de extracción y permite que el equilibrio se alcance de forma rápida. El fuerte enlace covalente entre el sorbente y el tejido hace que sea posible exponer los tejidos FPSE a cualquier tipo de solvente sin que se dañen. Otras ventajas importantes de esta técnica son la alta superficie de contacto y la gran cantidad de sorbentes que pueden fijarse al tejido.

Esta metodología puede aplicarse tanto a la extracción de compuestos volátiles como no volátiles, ya que los extractos obtenidos se encuentran en solventes orgánicos que pueden ser inyectados tanto en cromatógrafos de gases como de líquidos. Se han publicado diferentes trabajos donde se ha utilizado la FPSE para la extracción de analitos tales como medicamentos, herbicidas o contaminantes emergentes [3-6]. En nuestro grupo de investigación se ha llevado a cabo la utilización de la FPSE para la extracción de compuestos no volátiles, migrantes procedentes de materiales plásticos para contacto con alimentos [7], y compuestos volátiles y semivolátiles, marcadores de la frescura de naranjas [8].

Parte experimental

La extracción por FPSE se desarrolla en dos etapas (Figura 1). En la primera etapa la muestra se pone en contacto con el tejido FPSE con el fin de que los compuestos queden retenidos en el tejido. Hay que optimizar varios factores en esta etapa, tales como el sorbente, el volumen de muestra, el tiempo de extracción, la velocidad de agitación o el pH. Una vez los compuestos han sido retenidos en el tejido FPSE, se lleva a cabo la segunda etapa, la desorción de los compuestos del tejido. Para ello, se traslada el tejido FPSE a un vial donde se extrae con un pequeño volumen de disolvente orgánico. En esta etapa, los factores a optimizar son: el disolvente, el tiempo y el volumen de extracción. Finalmente, los extractos se analizan por cromatografía de líquidos o de gases dependiendo de los compuestos a determinar.



Figura 1: Esquema de la extracción por FPSE

Determinación de compuestos procedentes de la migración de envases plásticos para contacto alimentario mediante FPSE acoplada a UPLC-MS

Protocolo de extracción: Tras optimizar los parámetros más importantes, se definieron las condiciones de extracción óptimas para estos compuestos. Un alícuota de 10 mL de muestra se trasvasa a un vial y se pone en contacto con un tejido FPSE. Se utilizaron 3 sorbentes diferentes: PDMS (polidimetilsiloxano), PTHF (politetrahydrofurano) y PEG (polietilenglicol). La extracción se llevó a cabo durante 20 minutos bajo una agitación a 700 rpm. Tras este tiempo, el tejido se desorbió con 1 mL de acetonitrilo durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos. El extracto se filtró a través de un filtro de PET (0.2 µm), se concentró a sequedad y se redisolvió con 50 µL de acetonitrilo.

Los extractos obtenidos se analizaron mediante UPLC-MS con detección SIR tras haber optimizado las condiciones de análisis. Los parámetros analíticos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de análisis mediante UPLC-MS

Name	RSD (PTHF)	Linear range (ng/g)	R ²	LOD (ng/g)
Diethyl phthalate	6.7	15-1700	0.997	5.0
Tributyl citrate	3.1	3-940	0.991	1.0
Dibutyl maleate	7.3	10-1390	0.999	3.0
Tributyl-o-acetyl citrate	7.0	3-490	0.999	1.0
TXIB	6.1	3-350	0.981	1.0
N-Lauryldiethanolamine	6.2	20-853	0.999	7.0
Dibutyl phthalate	7.0	30-650	0.961	10
Tinuvin 326	8.3	25-310	0.984	10
Chimassorb 81	7.7	10-710	0.999	2.0
Tinuvin 327	7.1	30-890	0.989	10
Bis(2-ethylhexyl) adipate	7.8	3-400	0.988	1.0
Bis(2-ethylhexyl) sebacate	8.2	3-470	0.996	1.0
Cyassorb 1084	8.3	30-710	0.997	12
Irgafos38	15.0	3-150	0.998	1.0
Topanol CA	5.5	15-770	0.994	5.0
Irganox 1076	13.6	10-502	0.998	3.0
Irgafos 168	14.6	10-210	0.993	3.0
Irganox 1010	15.2	10-250	0.995	3.0

Se llevó a cabo la determinación de los factores de enriquecimiento para 18 compuestos, entre los que se encontraban compuestos añadidos como aditivos de forma común en plásticos, tales como plastificantes, absorbedores UV o antioxidantes. Los factores se calcularon para dos simulantes alimentarios diferentes: Etanol 10% y Acido acético 3%.

El factor de enriquecimiento (EF) se calculó dividiendo la concentración obtenida tras el proceso de extracción y la concentración inicial de la muestra. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Los EFs se calcularon antes de concentrar el extracto con nitrógeno y después del proceso de concentración (valores en negrita). Cuando no se aplicó concentración con nitrógeno, los resultados mostraron que para la mayoría de los compuestos el uso de la FPSE mejoraba la intensidad de la señal, especialmente si estaban disueltos en acético 3%, donde 17 de los 18 compuestos mejoraron su señal.

Cuando se aplicó la concentración con nitrógeno, se observó un gran aumento en los EFs para la mayoría de los compuestos, llegando a alcanzar valores cercanos a 200. Estos valores de EF

permitirán la determinación de estos compuestos a niveles de concentración muy bajos teniendo en cuenta los bajos límites de detección que permitió el análisis por UPLC-MS.

Tabla 2: Factores de enriquecimiento (EF) de los compuestos extraídos por FPSE y analizados por UPLC-MS.

	Acetic acid 3%			Ethanol 10%		
	EF _{PDMS}	EF _{PEG}	EF _{PTHF}	EF _{PDMS}	EF _{PEG}	EF _{PTHF}
Diethyl phthalate	nd	2.5→39	3.1→48	nd	1.8→28	2.9→45
Tributyl citrate	3.7→48	10→132	6.4→83	2.4→31	12.6→164	6.9→90
Dibutyl maleate	5.2→11	11→23	6.6→14	1.8→3.8	9.0→19	6.7→14
Tributyl-o-acetyl citrate	8.2→120	6.4→94	7.3→107	5.8→85	6.6→97	6.0→88
TXIB	4.3→49	8.6→99	5.1→59	4.4→51	5.6→64	6.6→76
Lauryldiethanolamine	nd	11→164	nd	nd	8.7→124	12.0→172
Dibutyl phthalate	4.0→62	8.2→126	5.8→89	3.7→57	9.9→152	5.2→80
Tinuvin 326	9.4→188	nd	11→228	nd	nd	9.7→194
Chimassorb 81	5.4→120	3.1→69	1.8→40	2.9→65	2.0→45	1.1→25
Tinuvin 327	4.4→110	3.9→97	3.2→80	nq→17	nd	nq→20
Bis(2-ethylhexyl)	nd	2.3→61	nd	5.0→132	1.1→29	2.1→55
Bis(2-ethylhexyl)	3.1→48	4.1→64	2.9→45	nq→3.1	nd	nd
Cyassorb 1084	6.1→121	nq	nd	2.9→57	nd	nd
Irgafos38	nq→14	nq→16	nd	nd	nd	nd
Topanol CA	1.8→41	nd→23	nq→18	1.2→27	nd	nq→18
Irganox 1076	nd	11→199	12→210	nd	nd	9.3→165
Irgafos 168	1.8→37	nq→6.2	nq→10	nq→17	nd	nd
Irganox 1010	11.3→20	nd	nd	nd	nd	6.0→107

Determinación de compuestos marcadores de la frescura en naranjas mediante FPSE acoplada a GC-MS

Protocolo de extracción: Tras el proceso de optimización las condiciones de extracción se detallan a continuación. Se realizaron los ensayos con 5 sorbentes diferentes: PDMS de cadena larga (LC), PTHF, Carbowax 20M (CW20M), PDMS de cadena corta (SC) y PEG-PPG-PEG.

Un alícuota de 100 mL de muestra se puso en contacto con el tejido FPSE a 900 rpm durante 60 minutos. Tras este tiempo, se tomó el tejido FPSE y se extrajo con 1 mL de metanol durante 10 minutos en un baño ultrasónicos. El extracto se filtró a través de un filtro de PET (0.2 µm) y se analizó por GC-MS en modo SCAN.

Para determinar los compuestos marcadores de la frescura en naranjas, se analizaron naranjas frescas y naranjas que habían sido almacenadas a 4°C durante 2 meses. Para los análisis, se exprimieron las naranjas y se tomó un alícuota del zumo de 75 mL y se mezcló con 25 mL de agua. Esta dilución se basó en los estudios previos realizados.

Los resultados mostraron que el tejido FPSE que mostraba la mayor capacidad de retención de compuestos volátiles era CW20M.

La tabla 3 muestra los compuestos que mostraron las mayores diferencias en concentración entre las naranjas frescas y las almacenadas.

Se detectaron 12 compuestos cuya concentración disminuía de forma clara tras el almacenamiento de las naranjas y que podían por tanto considerarse marcadores de la pérdida de frescura. La mayoría de los compuestos eran monoterpenos y terpenoides, que se han descrito en la bibliografía como compuestos claves en los cítricos. Entre los compuestos determinados, el eucaliptol, terpineno, cimeno, B-citronelal y canfor son los que mostraron una concentración final por debajo del 10% de la concentración inicial y que por tanto se seleccionarían como marcadores.

Conclusiones

Los estudios realizados ponen de manifiesto que la FPSE aplicada a la extracción de analitos en muestras acuosas o hidroalcohólicas con menos de 20% de alcohol, es una técnica atractiva, eficaz y fácil de usar, que proporciona altos factores de enriquecimiento en tiempos muy cortos. Frente a la SPME, por

ejemplo, tiene la ventaja del amplio rango de concentración de analitos que es capaz de extraer, ya que no se satura ni ejerce fenómenos de competencia entre analitos. Por ello puede permitir la extracción y el análisis posterior en muestras de naturaleza y tamaño muy diverso. No cabe duda que si finalmente se automatiza, será una gran competidora a la SPME.

Tabla 3: Compuestos identificados en las naranjas mediante extracción FPSE y análisis por GC-MS.

rt (min)	KI	Compound	Family	Aroma	Fresh oranges ng mL ⁻¹	Old oranges ng mL ⁻¹
8.66	1150	a-myrcene	Monoterpene	Musty, Geranium, Fruity, Lemon, Spicy	119	21.6
9.67	1211	Eucalyptol	Monoterpenoid	Spicy, eucalyptus, sweet, pine	1800	59.4
10.0	1232	α-Terpinene	Monoterpene	Fruity, Lemon	885	68.2
10.50	1264	p-Cymene	Monoterpene	Fresh, citrus, terpenic, spicy, lemon	5600	15.6
13.67	1473	β-Citronellal	Aldehyde/monoterpenoid	floral, green, citrus, green	524	<10
14.34	1525	Camphor	Terpenoid	Green, dry, leafy	126	<10
14.49	1538	Linalool	Terpenoid	Floral, spicy	147	90.8
14.55	1543	Methyl methoxyphenyl acetate	Ester		30.5	<10
14.62	1548	1-Octanol	Alcohol	Green, citrus, fruity, orange	54.9	16.1
15.32	1606	α-Terpineol	Terpenoid	Terpenic, lilac, citrus, floral	22.8	<10
16.16	1676	Estragole	Terpene	Phenolic, anise, green, herbal, minty	542	31.8
24.09	2534	5-Hydroxy methylfurfural	Furan	Fatty, caramel	236	188

Referencias

[1] A. Kabir, K.G. Furton, A. Malik, Innovations in sol-gel microextraction phases for solvent-free sample preparation in analytical chemistry, *TrAC-Trend Anal. Chem.*, 45 (2013) 197-208.

[2] R. Kumar, Gaurav, Heena, A. Malik, Efficient analysis of selected estrogens using fabric phase sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection, *J. Chromatogr. A*, 1359 (2014) 16-25.

[3] R. Guedes-Alonso, L. Ciofi, Z. Sosa-Ferrera, J.J. Santana-Rodríguez, M.D. Bubba, A. Kabir, K.G. Furton, Determination of androgens and progestogens in environmental and biological samples using fabric phase sorptive extraction coupled to ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1437 (2016) 116-126.

[4] E. Karageorgou, N. Manousi, V. Samanidou, K.G. Furton, Fabric phase sorptive extraction for the fast isolation of sulfonamides residues from raw milk followed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detection, *Food Chem.*, 196 (2016) 428-436.

[5] R. Kumar, Gaurav, A. Kabir, K.G. Furton, A.K. Malik, Development of a fabric-phase sorptive extraction with high-performance liquid chromatography and ultraviolet detection method for the analysis of alkyl phenols in environmental samples, *J. Sep. Sci.*, 0 (2015) 1-11.

[6] S.S. Lakade, F. Borrull, K.G. Furton, A. Kabir, N. Fontanals, R.M. Marcé, Comparative study of different fabric phase sorptive extraction sorbents to determine emerging contaminants from environmental water using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Talanta*, 144 (2015) 1342-1351.

[7] M. Aznar, P. Alfaro, C. Nerin, A. Kabir, K.G. Furton, Fabric phase sorptive extraction: An innovative sample preparation approach applied to the analysis of specific migration from food packaging. 936 (2016) 97-107

[8] M. Aznar, S. Úbeda, C. Nerin, A. Kabir, K. G. Furton, Fabric Phase Sorptive Extraction as a Reliable Tool for Rapid Screening and Detection of Freshness Markers in Oranges. *J. Chromatogr. A*, doi: 10.1016/j.chroma.2017.04.006