

## APLICACIÓN DE TÉCNICAS MINIATURIZADAS Y MICROEXTRACCIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL Y CONTAMINANTES EMERGENTES Y PRIORITARIOS

M. Celeiro<sup>1</sup>, M. Vila<sup>1</sup>, E. Guerra<sup>1</sup>, R. Facorro<sup>1,2</sup>, J. P. Lamas<sup>1</sup>, M. Lores<sup>1</sup>, C. García Jares<sup>1</sup>, T. Dagnac<sup>2</sup>, M. Llompart<sup>1,\*</sup>

1) Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Universidad de Santiago de Compostela

2) Centro de Investigaciones Agrarias (INGACAL-CIAM). A Coruña

\*maria.llompart@usc.es

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años existe una tendencia hacia el desarrollo de metodología analítica que emplee procedimientos de microextracción o técnicas miniaturizadas que estén en consonancia con la llamada 'Green Chemistry' y que por lo tanto, no empleen disolventes orgánicos o los empleen en cantidad mínima, y que a su vez impliquen una mínima o nula generación de residuos. Una de las principales ventajas del empleo de técnicas miniaturizadas es que la cantidad de muestra necesaria para llevar a cabo la extracción de los compuestos de interés es muy pequeña. Asimismo, con el empleo de técnicas de microextracción, se consigue en un solo paso llevar a cabo tanto la extracción de los compuestos de interés como su pre-concentración. Esto es especialmente importante para el análisis de muestras ambientales, donde habitualmente los niveles de concentración de los compuestos a determinar son del orden de trazas. El grupo de investigación LIDSA lleva durante años desarrollando metodología analítica basada en el empleo de técnicas de miniaturizadas y de microextracción para la determinación de un amplio número de compuestos: desde productos de cuidado personal (fragancias, conservantes, plastificantes, filtros UV, colorantes...), contaminantes prioritarios (PAHs), pesticidas... en un amplio número de matrices como cosméticos, productos derivados de la industria vitivinícola, materiales reciclados o matrices ambientales. El análisis posterior se lleva a cabo mediante cromatografía de gases o cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem.

A continuación se presentan algunas de las técnicas empleadas en el grupo de investigación, así como varias aplicaciones de las mismas.

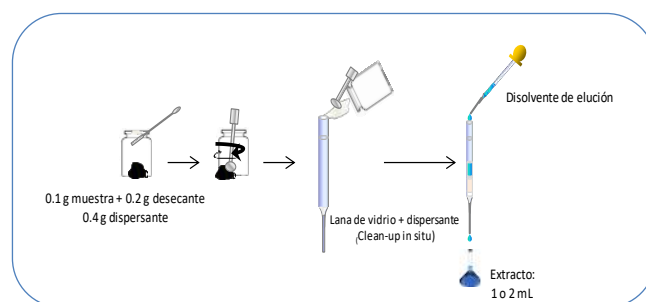
### 1. TÉCNICAS DE MINIATURIZACIÓN/MICROEXTRACCIÓN EMPLEADAS

Se han desarrollado procedimientos basados en técnicas ya bien establecidas como la microextracción en fase sólida (SPME), la técnica de extracción asistida por ultrasonidos (UAE) o la extracción con líquidos presurizados (PLE) utilizando celdas de tan sólo 1 mL que permiten trabajar con cantidades de muestra y adsorbente muy pequeñas.

### μ-DISPERSIÓN DE MATRIZ EN FASE SÓLIDA (μ -MSPD):

Permite una extracción rápida de los compuestos de interés de muestras sólidas, semisólidas o líquidas.

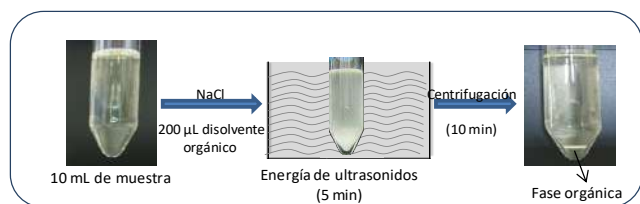
Consiste en la dispersión de 0.1 g de muestra junto con un agente desecante, habitualmente sulfato sódico anhidro, y un dispersante en un mortero hasta conseguir una completa disrupción y dispersión de la misma. En el caso de muestras cosméticas, se ha probado que la dispersión se puede llevar a cabo en un vial de vidrio con ayuda de una varilla o espátula. A continuación la mezcla obtenida se empaqueta en una columna miniaturizada (pipeta Pasteur de vidrio) y se hace pasar un disolvente orgánico a través de la columna recogiendo 1 o 2 mL de extracto que puede ser directamente inyectado en el sistema cromatográfico al incluir una etapa de clean-up *in situ*, ya que en el fondo de la pipeta Pasteur se coloca lana de vidrio y una pequeña cantidad de adsorbente. Esta miniaturización de la clásica MSPD, que además elimina el uso de material de plástico, permite que todo el proceso de extracción se lleve a cabo en poco tiempo, consumiendo muy poca cantidad de muestra, reactivos y disolventes, lo que abarata los costes.



### MICROEXTRACCIÓN-EMULSIFICACIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDOS (USAEME):

Puede ser aplicada a la extracción de compuestos orgánicos en muestras acuosas o alimentarias como vinos. Se basa en la formación de una emulsión de un micro-volumen de disolvente orgánico (fase dispersa) en un matriz acuosa (fase continua) por acción de ultrasonidos. Durante este proceso, que tiene lugar en pocos minutos, se produce la transferencia de los analitos desde la muestra acuosa a las microgotas de disolvente orgánico que se encuentran dispersas en la misma. Ambas fases son separadas posteriormente mediante centrifugación y el extracto orgánico resultante es recogido para su análisis. Es una técnica respetuosa con

el medioambiente ya que los volúmenes de disolvente orgánico empleados son inferiores a 200  $\mu\text{L}$ .



## 2. APLICACIONES ANALÍTICAS

A continuación se describen algunas aplicaciones analíticas en las que el grupo ha trabajado y está trabajando en la actualidad.

### 2.1. ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL

Se han aplicado diferentes técnicas de microextracción para el análisis de PCPs, incluyendo fragancias alergénicas, almizcles sintéticos, ftalatos, conservantes, filtros UV o colorantes tanto en matrices cosméticas como en matrices ambientales. El desarrollo de metodología analítica para el estudio de estas 2 últimas familias, filtros UV y colorantes centran dos de las Tesis Doctorales que actualmente se están llevando a cabo en LIDSA.

#### 2.1.1. FRAGANCIAS ALERGÉNICAS, FTALATOS, CONSERVANTES Y ALMIZCLES SINTÉTICOS

La  $\mu\text{-MSPD}$  se empleó por primera vez en LIDSA para el análisis simultáneo de plastificantes, incluyendo ftalatos y adipatos y almizcles sintéticos en un amplio rango de cosméticos [1]. De esta forma, al emplear una versión miniaturizada de la clásica MSPD, todo el material de plástico se sustituía por vidrio, lo que permitía realizar análisis fiables de los ftalatos, compuestos que destacan por su ubicuidad, sin sobreestimaciones en los resultados.

Algunas condiciones experimentales, tales como el tipo de muestra al que se aplicaría la extracción (permanencia o aclarado), el disolvente y volumen de elución, se optimizaron mediante herramientas estadísticas para lograr la mayor eficacia de extracción. La determinación se llevó a cabo mediante GC-MS. Una vez validada la metodología, esta se aplicó a un amplio rango de matrices cosméticas (líquidas, viscosas, sprays, sólidas...) para evaluar la concentración de los analitos estudiados, así como el cumplimiento con la legislación vigente. Posteriormente, en vista de la facilidad, rapidez y bajo coste de la  $\mu\text{-MSPD}$ , así como su idoneidad para poder ser empleada en un amplio rango de productos cosméticos, se aplicó a otras 2 familias de compuestos presentes habitualmente como ingredientes en formulaciones cosméticas: conservantes y fragancias alergénicas [2]. En

este caso, también se optimizaron las condiciones experimentales y la metodología una vez validada, se aplicó a productos cosméticos presentes en el mercado. Más adelante, y con el objetivo de desarrollar metodología de análisis para el estudio simultáneo de un gran número de sustancias de distintas familias de diversa naturaleza química se evaluó la extracción simultánea de más de 70 compuestos de las familias citadas anteriormente mediante  $\mu\text{-MSPD}$  y su posterior análisis mediante GC-MS, así como su aplicación a productos de cuidado personal, incluyendo algunos destinados específicamente a la población infantil, sector de la población más vulnerable a la posible entrada de compuestos tóxicos [3]. De hecho, muchas de las sustancias determinadas presentan restricciones especiales cuando se emplean en productos destinados a uso infantil.

LIDSA también empleó la SPME para la determinación de un amplio número de conservantes en muestras cosméticas. En este caso, las condiciones experimentales que se optimizaron fueron el recubrimiento de la fibra, el modo de muestreo, la temperatura de extracción y el efecto salino. Además, se implementó una etapa de derivatización *in situ*, lo que permitió no solo mejorar el comportamiento cromatográfico de los compuestos susceptibles de ser derivatizados (conservantes con grupos  $-\text{OH}$ ), sino también aumentar la eficacia de la extracción. Finalmente, una vez validada la metodología SPME-GC-MS/MS, se aplicó a un amplio rango de productos cosméticos y de cuidado personal [4].

La SPME también ha sido empleada para la detección de contaminación microbiana en productos cosméticos, lo que consiguió dar un enfoque novedoso basado en el rastreo de compuestos orgánicos volátiles de origen microbiano [5]. De esta forma, se identificaron y extrajeron mediante SPME metabolitos volátiles que sirven de biomarcadores de contaminación. Este trabajo obtuvo en 2013 el Premio patrocinado por Sigma-Aldrich, al mejor trabajo en SPME del año por su grado de innovación y aplicabilidad en la industria.

En cuanto al análisis de PCPs en muestras ambientales, línea de trabajo iniciada a principios de los años 2000, el grupo ha desarrollado procedimientos sencillos basados principalmente en la técnica de SPME, aunque la USAEME se ha utilizado también para el análisis de agua [6, 7]. Se han analizado fragancias alergénicas, almizcles sintéticos, ftalatos y conservantes en muestras de agua y, en algún caso, en muestras de aire y matrices medioambientales sólidas [8-10]. Tras la optimización de las condiciones experimentales, la metodología propuesta se validó en términos de exactitud, precisión, repetibilidad y reproducibilidad, y se aplicó a distintos tipos de muestras reales.

## 2.2. ANÁLISIS DE FILTROS UV

Los filtros UV son sustancias que están destinadas a proteger la piel contra la radiación solar. Hoy en día, existe una gran conciencia social de la importancia de proteger la piel ante la radiación UV para prevenir la aparición de cáncer. Por esta razón, el uso de filtros UV no solo se reduce a los protectores solares, sino que cada vez es más frecuente su uso en productos cosméticos de uso diario como cremas, champús, bálsamos labiales, maquillaje, etc. Actualmente, la UE permite el uso de 25 filtros UV orgánicos y dos compuestos inorgánicos en la formulación de este tipo de productos.



LIDSA ha empleado una miniaturización de la clásica PLE seguida de análisis mediante LC-MS/MS y GC-MS/MS para la extracción simultánea de 16 filtros UV de diversa naturaleza (metoxicinamatos, salicilatos, derivados del ácido p-aminobenzoico, benzofenonas...) en productos cosméticos [11, 12]. Esta miniaturización se llevó a cabo empleando una celda de extracción de tan solo 1 mL de volumen, por lo que la cantidad de muestra empleada también se redujo hasta 100 mg. Para la determinación mediante LC-MS/MS, los extractos obtenidos fueron directamente inyectados en el sistema cromatográfico, mientras que cuando la determinación se llevó a cabo mediante GC-MS/MS, se incluyó una etapa de derivatización post-extracción. De esta forma, y concretamente para la determinación de las benzofenonas (compuestos con grupos -OH), con esta etapa de acetilación, se obtuvo una mejora en el comportamiento cromatográfico de estos compuestos, y por lo tanto unos mejores límites de detección. Una vez validada la metodología, se aplicó a un amplio rango de productos cosméticos y de cuidado personal, incluyendo champús, protectores solares, cremas hidratantes, sprays para el cuidado del cabello, entre otros.

## 2.3. FILTROS UV EN EL MEDIOAMBIENTE

Debido al uso masivo de productos de cuidado personal que contienen filtros UV, éstos pueden llegar fácilmente al medioambiente, especialmente al medio acuático. La entrada de estos compuestos en el medioambiente se produce principalmente a través de dos vías: mediante descargas domésticas, llegando a aguas de depuradoras, ríos y otros tipos de aguas superficiales, o bien mediante el contacto directo de los productos de cuidado personal con las aguas. Esta última es la forma de entrada mayoritaria en aguas de recreo (piscinas, parques acuáticos, spas...) especialmente en verano.

Asimismo, estos compuestos se acumulan fácilmente en sedimentos, lodos o arenas. Cabe destacar que actualmente los filtros UV están considerados como contaminantes emergentes.

Recientemente, uno de ellos se ha incluido en una lista de observación europea para su futura monitorización y restricción en aguas superficiales y es de esperar que en los próximos años otros sigan este camino, ya que estos compuestos son fácilmente bioacumulables y algunos, como los derivados de la benzofenona, ya han sido detectados en placenta humana o en leche materna. Las concentraciones de estos compuestos en agua suelen ser del orden de  $\text{ng L}^{-1}$ , especialmente en las aguas naturales, por lo que es necesario desarrollar métodos muy sensibles.

En este sentido, LIDSA ha empleado dos técnicas de microextracción, la USAEME y la SPME, seguidas en ambos casos de GC-MS/MS para la determinación simultánea de filtros UV en diferentes tipos de aguas [13-15]. Ambas técnicas cumplen con los requerimientos de la "Química Verde" al no emplear (SPME) o emplear muy poco volumen, del orden de  $\mu\text{L}$  (USAEME) de disolventes orgánicos, lo que las convierte en una gran alternativa a las técnicas clásicas para el análisis de estos compuestos en agua (extracción líquido-líquido (LLE), extracción en fase sólida (SPE) o Soxhlet). En ambos casos, se optimizaron las condiciones experimentales y los métodos completos se validaron ofreciendo en todos los casos una buena exactitud, precisión, repetibilidad y reproducibilidad. Al igual que en el caso de la determinación de estos compuestos en cosméticos, para disminuir los límites de detección de los filtros más polares como las benzofenonas, se incluyó una etapa de derivatización *in situ*, de forma que en un solo paso se realiza la extracción, pre-concentración y acetilación de los compuestos. Finalmente tanto USAEME-GC-MS/MS como SPME-GC-MS/MS (con y sin etapa de derivatización) se aplicaron a un amplio número de muestras de aguas de muy diversa naturaleza, desde agua de río, lago, mar, grifo, piscina, spa, parque acuático, aguas de escorrentía.... Los análisis demostraron en todos los casos la presencia de un elevado número de filtros UV, a concentraciones especialmente elevadas (cientos de  $\text{ng mL}^{-1}$ ) en aguas de recreo.

Los filtros UV se pueden degradar en el medioambiente como consecuencia de la radiación solar. Por otro lado, la fotólisis se utiliza como mecanismo de detoxificación de

aguas. El grupo ya había trabajado anteriormente en el estudio de procesos de fotodegradación de compuestos orgánicos, incluyendo contaminantes clásicos y emergentes. En este caso, y en colaboración con el grupo de Vitor Vilar de la Universidad de Porto, se ha estudiado la fotodegradación de 3 filtros hidrosolubles en diferentes tipos de agua [16]. Para la degradación de los compuestos, se empleó tanto fotólisis directa bajo distintos tipos de radiaciones (UVA y UVC) así como procesos avanzados de oxidación (AOPs) capaces de generar radicales  $\bullet\text{OH}$  para una mayor eficacia de degradación en menor tiempo. Los resultados obtenidos se acaban de publicar en una revista de alto índice de impacto y se continúa trabajando en esta línea, con la inclusión de un mayor número de filtros UV y la utilización de espectrometría de masas de alta resolución para la identificación de posibles fotoproductos de reacción. En cuanto al análisis se realiza el análisis directo mediante LC, así como el análisis indirecto mediante GC tras una etapa de concentración utilizando SPME, lo que permite realizar estudios de fotodegradación a concentraciones muy bajas.

Actualmente, LIDSA está trabajando en el desarrollo de nuevos métodos de análisis de filtros UV en otras matrices ambientales como arena marina de playas de España y Portugal, donde estos compuestos se pueden encontrar a niveles de concentración muy elevados.

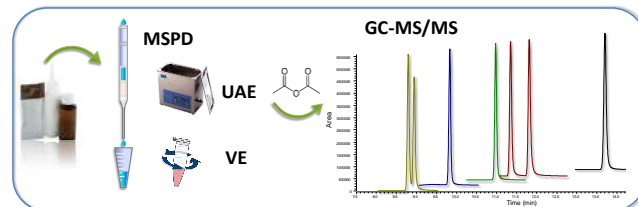
## 2.4. COLORANTES

### 2.4.1 TINTES DE OXIDACIÓN

El teñido del cabello es una práctica cada vez más habitual entre hombres y mujeres de todas las edades. Entre los diversos tipos de sustancias para colorear el cabello, los más utilizados son los llamados tintes permanentes o tintes de oxidación. Dos o más sustancias incoloras o parcialmente coloreadas, que actúan como precursores y acopladores, se mezclan en presencia de un oxidante, generalmente una disolución de peróxido de hidrógeno, y conducen a la formación de complejos coloreados que penetran en el córtex del pelo aportando la coloración deseada. Su uso está muy extendido a pesar de que están en el punto de mira por su potencial efecto alergénico. En los últimos cinco años, la UE ha restringido muchas de estas sustancias o incluso ha prohibido su uso, como es el caso de la hidroquinona.

Nuestro grupo de investigación ha publicado recientemente un estudio comparativo de técnicas de extracción miniaturizadas (VE, UAE y MSPD) para la determinación de siete tintes de oxidación mediante GC-MS/MS [17]. Los tres procedimientos requieren cantidades mínimas de muestra y disolvente (100 mg y 1 mL, respectivamente). Además, permiten realizar una etapa de clean-up simultánea a la extracción añadiendo una

pequeña cantidad de dispersante bien en el tubo Eppendorf con la muestra y el disolvente o bien al final del empaquetamiento de la columna de MSPD. Dada la relativa complejidad de la matriz, en este caso no se encontraron mejoras significativas en la señal analítica empleando VE o UAE con etapa de limpieza.



Esta metodología basada en GC-MS/MS permite un análisis rápido, menos de 15 minutos, alcanzando límites de cuantificación inferiores a los obtenidos en la metodología propuesta en la literatura científica que se basa en cromatografía líquida (LC) acoplada a detectores de absorbancia como UV o DAD. No obstante, este método requiere una etapa de derivatización previa al análisis. En este caso, dado que la mayor parte son compuestos hidroxilados, se llevó a cabo una sencilla acetilación.

### 2.4.2. COLORANTES HIDROSOLUBLES SINTÉTICOS

Entre las miles de sustancias que se utilizan para colorear, nuestro grupo de investigación se ha centrado en los colorantes hidrosolubles, desarrollando metodología para su análisis no sólo en cosméticos si no también en matrices azucaradas como golosinas y caramelos. Hemos puesto especial atención en aquellos productos dirigidos a la población infantil no sólo porque presentan intensos colores como reclamo comercial, sino también porque ciertos estudios relacionan el consumo de algunos de los colorantes sintéticos estudiados con falta de atención e hiperactividad en los niños. Para cinco de ellos, dichas evidencias han obligado a la UE a advertir de estos efectos en la etiqueta del producto en caso de contenerlos.

En 2015 nuestro grupo publicó un método para determinar nueve colorantes hidrosolubles frecuentemente utilizados en productos cosméticos mediante MSPD miniaturizada y LC-MS/MS [18]. Con el fin de minimizar la cantidad de disolvente, reactivos y muestra y por tanto de residuos, se optimizaron las condiciones de extracción utilizando una pipeta Pasteur como soporte para empaquetar la muestra dispersada. Recientemente hemos publicado un método ampliando el número de analitos (de 9 a 19 colorantes hidrosolubles con estructuras químicas diversas) que ha sido optimizado y validado para el análisis de no sólo cosméticos sino también alimentos azucarados como golosinas o caramelos [19]. Dada la variedad de analitos y matrices, las condiciones de MSPD previamente optimizadas no resultaron adecuadas en este caso. La utilización de Florisil como dispersante provocaba la retención de algunos compuestos conduciendo a valores

de recuperación bajos. Dado que otros dispersantes como C18 fueron descartados en trabajos anteriores por conducir a empaquetamientos demasiado compactos que dificultaban la elución del extracto, se reemplazó la pipeta Pasteur por una jeringa de 2 mL. Al igual que en el procedimiento descrito anteriormente se colocó una pequeña cantidad de lana de vidrio al principio y final del empaquetamiento. De esta forma se logró una elución adecuada del extracto utilizando C18. Utilizando las condiciones óptimas finales se consiguieron extraer cuantitativamente todos los analitos.

Con el objetivo de desarrollar métodos de preparación rápidos y multianalito, estamos trabajando en una metodología basada en VE con etapa de clean-up simultánea y LC-MS/MS para el análisis de los principales colorantes y conservantes usados en cosméticos. El procedimiento implica una extracción rápida y con bajo consumo de disolvente y reactivos y posterior filtración del extracto consiguiendo resultados satisfactorios sin necesidad de una etapa de centrifugación, como proponen algunos procedimientos de la literatura científica basados en VE.

### 2.5. ANÁLISIS DE FUNGICIDAS

LIDSA lleva muchos años trabajando en el análisis de pesticidas, incluyendo el estudio de los fungicidas. Estos compuestos son ampliamente empleados, especialmente en regiones lluviosas como Galicia, para evitar el crecimiento de hongos en las plantas y cultivos. Nuestro grupo ha centrado sus estudios en los utilizados en los cultivos de la vid, ya que la viticultura es uno de los pilares del sector agroalimentario en Galicia.

Los fungicidas, al ser compuestos químicos muy estables pueden no ser eliminados completamente durante el proceso de vinificación, por lo que el desarrollo de metodología analítica para determinar estos compuestos en los vinos es necesario. Es este sentido, la USAEME fue empleada debido a su eficacia, rapidez y bajo consumo de disolvente orgánico para el análisis simultáneo de 8 fungicidas en vinos blancos de diferentes denominaciones de origen gallegas [20]. Tras la optimización de las principales condiciones experimentales mediante herramientas estadísticas para obtener la mayor eficacia de extracción, la metodología (USAEME-GC-MS) se validó en términos de exactitud, precisión, repetibilidad y reproducibilidad y se aplicó a un amplio número de vinos blancos, permitiendo el establecimiento de perfiles de concentración de fungicidas en el vino.

Además, estos compuestos pueden llegar fácilmente a aguas subterráneas o superficiales a través de las aguas de regadío o de escorrentía y generar un problema medioambiental, por lo que además de desarrollar metodología capaz de detectar niveles traza de fungicidas en este tipo de matrices ambientales, es importante establecer sistemas que eliminen o minimicen su presencia

en las aguas como su fotodegradación mediante radiación UV. En base a esto, se evaluó la presencia de 11 fungicidas comúnmente empleados para el control de las plagas en el sector vitivinícola gallego, en diversas muestras de aguas naturales (río, fuente, manantial, embalse, etc.) mediante SPME-GC-MS/MS, alcanzando con este método límites de detección a niveles de traza. Para llevar a cabo los estudios de fotodegradación se empleó un fotoreactor con emisión de radiación UVC y la SPME seguida de GC-MS/MS se utilizó, en este caso, para monitorizar cinéticas de degradación de fungicidas en agua a niveles de concentración bajos [21, 22].

### 2.6. ANÁLISIS DE CONTAMINANTES EN MATERIALES DE CAUCHO RECICLADO

La fabricación masiva de neumáticos y las dificultades en la gestión de estos una vez usados, constituyen uno de los problemas medioambientales más graves de los últimos años en la gestión de residuos sólidos. Las ruedas usadas se almacenan en vertederos controlados o sin ningún control, creando pilas de residuos tóxicos que pueden ocupar grandes superficies de terrenos. En algunos casos se producen accidentes medioambientales gravísimos debido a la combustión de estos residuos, como fue el ocurrido en 2016 en Seseña (Toledo, España).

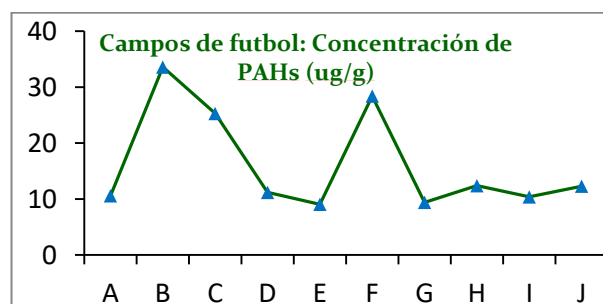


Un 30% de ruedas usadas se recicla siendo uno de sus usos principales su utilización en superficies deportivas y parques de juego para niños. El material se tritura para transformarse en material particulado de caucho que posteriormente se aglutina y se transforma en distintos tipos de pavimentos y baldosas que recubren estas superficies. Un caso particular es su utilización en campos de hierba artificial, en los que el material se utiliza directamente sin aglutinar, y en los que el granulado de caucho se libera fácilmente a la superficie. De hecho, se puede observar y recoger el caucho negro directamente de estos campos, y los jugadores, en muchos casos niños y jugadores amateur, ya que los profesionales juegan en hierba natural, vuelven a casa con las botas, medias y ropa, portando gran cantidad de estas partículas negras de caucho.

Nuestro grupo ha sido pionero en España y a nivel mundial en el estudio de estas superficies.

Se ha demostrado la presencia de PAHs y otros compuestos tóxicos como plastificantes, antioxidantes, metales y agentes vulcanizantes en parques infantiles exteriores, aunque también en interiores, como es el caso de un caso de estudio publicado, en el que se demostró la presencia de un gran número de agentes tóxicos en un parque de juego situado dentro de un restaurante de un centro comercial [23, 24].

Un estudio publicado este año, se dedica a los campos de fútbol de hierba artificial [23]. En este caso, el contacto por parte del jugador con el material es mayor, al encontrarse disgregado en forma de granulado de caucho. Esto también favorece (mayor superficie específica) el paso de las sustancias tóxicas al aire y al agua, y por tanto, su llegada al medioambiente. Resulta bastante paradójico que algunos gobiernos hayan prohibido acumular las ruedas de coche en vertederos por los problemas derivados de la toxicidad de los lixiviados y, sin embargo, permitan su triturado y reciclado para este tipo de usos. Se ha de destacar además que el fútbol es el deporte principal en nuestro país, siendo practicado varias veces a la semana por un porcentaje muy elevado de niños incluso de cortas edades.



En este estudio se demuestra la presencia de PAHs, plastificantes, metales y otras toxinas químicas a elevadas concentraciones. Se ha confirmado además, como estas sustancias pasan al agua en contacto con las mismas (agua de riego y agua de lluvia), así como al aire, constituyendo un riesgo para la salud y para el medioambiente.

Para llevar a cabo estos estudios se utilizaron técnicas de extracción y microextracción basados en la extracción asistida por ultrasonidos (UAE) y la extracción presurizada (PLE). En el caso de los análisis de aire y agua en contacto con estas superficies se utilizó la SPME. Los análisis se han llevado a cabo mediante GC-MS.

En el momento actual varias organizaciones internacionales y especialmente la ECHA (European Chemicals Agency) en Europa están trabajando para el establecimiento de niveles máximos tolerables de PAHs en granulado de caucho (fecha prevista abril 2018), para lo

que se están teniendo en cuenta entre otros los trabajos de investigación de nuestro grupo.

### PUBLICACIONES RELEVANTES

- [1] M. Llompart, M. Celeiro, J.P. Lamas, L. Sanchez-Prado, M. Lores, C. Garcia-Jares, Analysis of plasticizers and synthetic musks in cosmetic and personal care products by matrix solid-phase dispersion gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1293 (2013) 10-19.
- [2] M. Celeiro, E. Guerra, J.P. Lamas, M. Lores, C. Garcia-Jares, M. Llompart, Development of a multianalyte method based on micro-matrix-solid-phase dispersion for the analysis of fragrance allergens and preservatives in personal care products, *Journal of Chromatography A*, 1344 (2014) 1-14.
- [3] M. Celeiro, J.P. Lamas, M. Llompart, C. Garcia-Jares, In-vial micro-matrix-solid phase dispersion for the analysis of fragrance allergens, preservatives, plasticizers, and musks in cosmetics, *Cosmetics*, 1 (2014) 171-201.
- [4] G. Alvarez-Rivera, M. Vila, M. Lores, C. Garcia-Jares, M. Llompart, Development of a multi-preservative method based on solid-phase microextraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry for cosmetic analysis, *Journal of Chromatography A*, 1339 (2014) 13-25.
- [5] G. Alvarez-Rivera, T. De Miguel, M. Llompart, C. Garcia-Jares, T.G. Villa, M. Lores, A novel outlook on detecting microbial contamination in cosmetic products: analysis of biomarker volatile compounds by solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry, *Analytical Methods*, 5 (2013) 384-393.
- [6] J. Regueiro, M. Llompart, E. Psillakis, J.C. Garcia-Monteagudo, C. Garcia-Jares, Ultrasound-assisted emulsification- $\mu$ microextraction of phenolic preservatives in water, *Talanta*, 79 (2009) 1387-1397.
- [7] E. Becerril-Bravo, J.P. Lamas, L. Sanchez-Prado, M. Lores, C. Garcia-Jares, B. Jimenez, M. Llompart, Ultrasound-assisted emulsification-microextraction of fragrance allergens in water, *Chemosphere*, 81 (2010) 1378-1385.
- [8] G. Alvarez-Rivera, M. Llompart, C. Garcia-Jares, M. Lores, Identification of halogenated photoproducts generated after ultraviolet-irradiation of parabens and benzoates in water containing chlorine by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1349 (2014) 105-115.
- [9] J. Regueiro, C. Garcia-Jares, M. Llompart, J.P. Lamas, R. Cela, Development of a method based on sorbent trapping followed by solid-phase microextraction for the determination of synthetic musks in indoor air, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 2805-2815.
- [10] J.P. Lamas, L. Sanchez-Prado, M. Lores, C. Garcia-Jares, M. Llompart, Sorbent trapping solid-phase microextraction

of fragrance allergens in indoor air, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 5307-5316.

[11] M. Vila, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, T. Dagnac, M. Llompart, Optimization of an analytical methodology for the simultaneous determination of different classes of ultraviolet filters in cosmetics by pressurized liquid extraction-gas chromatography tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1405 (2015) 12-22.

[12] M. Vila, R. Facorro, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, T. Dagnac, M. Llompart, Determination of fifteen water and fat-soluble UV filters in cosmetics by pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Analytical Methods*, 8 (2016) 6787-6794.

[13] M. Vila, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, T. Dagnac, M. Llompart, Ultrasound-assisted emulsification microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of UV filters in water, *Microchemical Journal*, 124 (2016) 530-539.

[14] M. Vila, M. Celeiro, J.P. Lamas, T. Dagnac, M. Llompart, C. Garcia-Jares, Determination of fourteen UV filters in bathing water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical Methods*, 8 (2016) 7069-7079.

[15] M. Vila, M. Celeiro, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, T. Dagnac, M. Llompart, Simultaneous in-vial acetylation solid-phase microextraction followed by gas chromatography tandem mass spectrometry for the analysis of multiclass organic UV filters in water, *Journal of hazardous materials*, 323 (2017) 45-55.

[16] M. Celeiro, F.V. Hackbarth, S.M.A.G.U. de Souza, M. Llompart, V.J.P. Vilar, Assessment of advanced oxidation processes for the degradation of three UV filters from swimming pool water, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 351 (2018) 95-107.

[17] E. Guerra, J.P. Lamas, M. Llompart, C. Garcia-Jares, Determination of oxidative hair dyes using miniaturized extraction techniques and gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Microchemical Journal*, 132 (2017) 308-318.

[18] E. Guerra, M. Celeiro, J.P. Lamas, M. Llompart, C. Garcia-Jares, Determination of dyes in cosmetic products by micro-matrix solid phase dispersion and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1415 (2015) 27-37.

[19] E. Guerra, M. Llompart, C. Garcia-Jares, Miniaturized matrix solid-phase dispersion followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the quantification of synthetic dyes in cosmetics and foodstuffs used or consumed by children, *Journal of Chromatography A*, 1529 (2017) 29-38.

[20] C. Garcia-Jares, M. Celeiro, J.P. Lamas, M. Iglesias, M. Lores, M. Llompart, Rapid analysis of fungicides in white wines from Northwest Spain by ultrasound-assisted emulsification-microextraction and gas chromatography-

mass spectrometry, *Analytical Methods*, 6 (2014) 3108-3116.

[21] M. Celeiro, R. Facorro, T. Dagnac, V.J.P. Vilar, M. Llompart, Photodegradation of multiclass fungicides in the aquatic environment and determination by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017) 19181-19193.

[22] R.F. Maria Celeiro, Thierry Dagnac, Maria Llompart, Simultaneous determination of trace levels of multiclass fungicides in natural water by solid - phase microextraction - gas chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, (2018).

[23] M. Celeiro, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, T. Dagnac, L. Ramos, M. Llompart, Investigation of PAH and other hazardous contaminant occurrence in recycled tyre rubber surfaces. Case-study: restaurant playground in an indoor shopping centre, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 94 (2014) 1264-1271.

[24] M. Llompart, L. Sanchez-Prado, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, E. Roca, T. Dagnac, Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers, *Chemosphere*, 90 (2013) 423-431.