

COMPARACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA CUANTIFICACIÓN DEL TRICLOSÁN EN SUELOS DE CULTIVO

Tomás Serrano Serrano

Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals (CREAF). Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), 08193 Bellaterra, Barcelona, España.

t.serrano@creaf.uab.cat

Abstract

Este estudio compara críticamente los métodos analíticos reportados para cuantificar triclosán en suelos agrarios. Se evaluaron técnicas de extracción (PLE, MSPD, SPE, MISPE, QuEChERS) y técnicas instrumentales (UHPLC-MS/MS, GC-MS/MS y HPLC-UV/DAD) según parámetros clave como LOD, LOQ, recuperación y RSD. Los datos, normalizados en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, muestran que UHPLC-MS/MS combinado con etapas de limpieza selectiva es el método más sensible y preciso, con LOQ inferiores a $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ y recuperaciones superiores al 90 %. Métodos más accesibles como HPLC-UV o GC-MS resultan adecuados para análisis rutinarios cuando se aplican protocolos robustos de validación, aunque con LOQ más altos. La selección del método óptimo debe basarse en límites de detección requeridos, disponibilidad instrumental y objetivos del análisis, balanceando sensibilidad, exactitud y viabilidad operativa.

1. Introducción

El triclosán (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol) se ha empleado durante décadas en productos de consumo personal por sus propiedades antimicrobianas. Debido a su persistencia parcial y a la entrada al medio ambiente a través de aguas residuales y biosólidos, se ha detectado triclosán en sedimentos y suelos agrícolas, lo que plantea interrogantes respecto a su bioacumulación y posibles efectos sobre organismos edáficos y cultivos. La determinación analítica del triclosán en suelos enfrenta dos retos principales: (i) la complejidad de la matriz (materia orgánica, arcillas, humus) que provoca supresión/enriquecimiento en detectores, y (ii) la necesidad de límites de detección bajos para evaluar concentraciones ambientales. Por ello, la literatura presenta múltiples estrategias combinando distintos métodos de extracción y limpieza con técnicas instrumentales de alta sensibilidad.

El objetivo de este trabajo es comparar críticamente los métodos analíticos utilizados en varios artículos publicados, con criterios prácticos. A partir de esa comparación se proponen recomendaciones para

laboratorios que deseen implementar monitoreo rutinario o análisis confirmatorio.

2. Materiales y métodos

En esta sección se describen y comparan de manera sistemática los procedimientos analíticos reportados para la determinación de triclosán en suelos de cultivo. Se presenta primero un resumen de las técnicas de extracción y limpieza (PLE, MSPD, SPE/MISPE, QuEChERS, SBSE, etc.) y a continuación las plataformas instrumentales más utilizadas (LC-MS/MS, GC-MS(/MS), y HPLC-UV, señalando para cada enfoque sus pasos críticos. La comparación se basa en criterios operativos y analíticos —LOD/LOQ, recuperaciones, RSD, necesidad de derivatización, consumo de disolventes y complejidad—, extraídos de los estudios consultados y, cuando procede, normalizados a $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en base a peso seco. En las subsecciones siguientes se discuten ventajas, limitaciones y recomendaciones prácticas para la selección del método.

2.1. Técnicas de extracción y limpieza

a) Extracción líquida presurizada (PLE)/(ASE)

Esta técnica también conocida como ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) es una técnica de extracción en la que se usan disolventes orgánicos a alta temperatura y presión para extraer compuestos de matrices sólidas. La metodología básica consiste en colocar la muestra (mezclada a menudo con un agente dispersante) en una celda de extracción cerrada. Como segundo paso se introduce el disolvente elegido y se calienta la celda mientras se mantiene elevadamente presurizada, de modo que el disolvente permanece en fase líquida incluso a temperatura alta. El aumento de temperatura incrementa la solubilidad y difusión de los analitos en el disolvente; la presión evita la ebullición y permite una extracción más rápida y eficiente. Después de un tiempo (*static time*) se descarga el extracto y puede realizarse un enjuague (*flush*) de la celda. Se pueden ejecutar varios ciclos de extracción para aumentar recuperación.

El tipo de disolvente se elige en función de la polaridad de los analitos. En el caso del triclosán se suele utilizar una mezcla de acetato de etilo - metanol [1] en

proporciones variables. Cada ciclo de extracción tiene un determinado ciclo de contacto, de esta manera se mejora la recuperación del triclosán.

Las ventajas de esta respecto a otras técnicas son que la extracción es más rápida que con Soxhlet y se utiliza mucho menos disolvente. En segundo lugar, tiene un buen rendimiento para compuestos de distintas polaridades si se ajusta disolvente/temperatura. Es una técnica fácilmente automatizable y reproducible.

Debe tenerse en consideración que las temperaturas elevadas pueden degradar compuestos térmicamente lábiles. Además, se debe considerar la selección del disolvente y las condiciones críticas cuando se trata de recuperar compuestos muy polares o apolares. Finalmente, se debe considerar que requiere equipo específico (celda presurizada) y control de parámetros.

b) Dispersión de matriz en fase sólida (MSPD)

Esta es una técnica de preparación de muestras para matrices sólidas (en nuestro caso suelos) que combina *dispersión, extracción y limpieza* en un solo paso. Fue desarrollada para simplificar y acelerar la preparación de muestras sólidas evitando etapas largas de extracción por solventes y múltiples limpiezas.

La metodología básica consiste en que la muestra sólida se mezcla/dispersa mecánicamente con un sorbente sólido inerte (por ejemplo: sílice, C18, florisil, alumina) para obtener una mezcla homogénea tipo pastosa/polvo. Seguidamente, esta mezcla (matriz + sorbente) se empaqueta en una columna o cartucho (o en una mini-columna montada en una jeringa). A continuación, se lava/eluye con un disolvente apropiado para extraer los analitos retenidos en la mezcla; el sorbente actúa simultáneamente como fase de limpieza reteniendo interferentes y favoreciendo la liberación del analito en el eluido [2, 3]. Finalmente, el eluido se concentra/evapora y se reconcentra en el disolvente apropiado para el análisis (o se somete a un paso adicional de SPE si se requiere mayor limpieza).

Algunos parámetros típicos de esta técnica son, en primer lugar, que el tipo de sorbente determina selectividad/limpieza (C18 para analitos apolares; sílice/florisil para polaridad inversa). En segundo lugar, la relación muestra/sorbente tiene influencia en la eficiencia de dispersión y la retención de interferentes. En tercer lugar, deben elegirse los sorbentes de elución según polaridad del analito; puede emplearse una secuencia de solventes de polaridad creciente. Finalmente, a mayor volumen de elución mayor recuperación del analito, pero también mayor dilución.

Las mayores ventajas de esta técnica son que integra extracción y limpieza en un único paso, esto implica menos manipulación, menor consumo de disolvente y tiempo. Además, esta técnica presenta un buen rendimiento para matrices sólidas complejas, y finalmente es fácil de escalar y adaptar, pueden utilizarse diferentes sorbentes y disolventes.

Alguno de los inconvenientes son que requiere optimización (sorbente/disolvente/ratio) para cada tipo de matriz y analito. Además, puede tener lugar la co-elución de interferentes si no se elige correctamente el sorbente o disolvente y finalmente, no siempre sustituye totalmente a una limpieza final si se exige alta selectividad.

c) SPE

La extracción en fase sólida (SPE) es una técnica de limpieza y preconcentración muy extendida en análisis ambiental. Se basa en la retención selectiva de analitos (o de interferentes) sobre un sorbente sólido contenido en un cartucho/columna, y su posterior elución en un disolvente apropiado. Esta técnica de extracción se utiliza en la mayoría de los trabajos consultados. Puede utilizarse sola [4, 8, 9], en combinación con otras técnicas [10, 9] o como técnica comparativa [7, 10]

En todo protocolo de extracción en fase sólida deben seguirse una serie de pasos: acondicionamiento del cartucho, carga de la muestra, lavado, elución, y si es necesario secado y concentración. Para la extracción del triclosán se suele utilizar como sorbente en fase inversa C8 o C18.

Las ventajas más destacadas de esta técnica son una buena limpieza de la muestra y concentración de los analitos, y la reducción de interferentes. Además, es fácil de automatizar (SPE *on-line*) y escalable (volumen de muestra ajustable). Finalmente, es una técnica compatible con muchas técnicas analíticas (LC-MS, GC tras derivatización).

Las principales limitaciones o inconvenientes son que la selección del sorbente influye mucho en la recuperación y selectividad y se debe ajustar correctamente el pH de la muestra. Además, existe peligro de sobrecarga del cartucho si el volumen de muestra o su concentración son muy altos. El último inconveniente es que esta técnica requiere pasos de optimización (velocidad de carga, volúmenes de lavado/elución).

d) MISE

La extracción en fase sólida con compuestos poliméricos impresos utiliza unos sorbentes impresos específicos para el triclosán [1, 7]. Esta técnica es una variante

avanzada de SPE, donde el sorbente no es un material genérico (como C18, sílice o HLB), sino un polímero de reconocimiento selectivo que contiene cavidades "moleculares" diseñadas para reconocer específicamente la molécula de interés (o muy similares).

El principio básico de esta técnica es la síntesis del polímero impreso molecularmente (MIP) que consiste en la polimerización de un monómero funcional alrededor de una molécula "plantilla" (el analito de interés, ej. triclosán). Tras la polimerización, la plantilla se elimina, quedando cavidades en la matriz polimérica con la forma, tamaño y distribución de cargas complementarias al analito.

Las ventajas de esta técnica de extracción son su alta selectividad, frente a interferentes, incluso en matrices complejas como el suelo. Además, la técnica permite trabajar con volúmenes grandes de muestra sin saturar el sorbente y se puede aplicar como limpieza previa a LC-MS o GC-MS, reduciendo interferencias y aumentando sensibilidad.

Las principales limitaciones son que requiere la síntesis previa del MIP, lo cual es más costoso y laborioso que usar cartuchos comerciales genéricos. Es menos versátil ya que funciona muy bien para un analito específico, pero no es universal. Y Finalmente, su rendimiento depende de la calidad del polímero (eficiencia de impresión y estabilidad mecánica).

2.2. Técnicas de determinación / cuantificación

a) Cromatografía de gases simple (GC-MS)

En esta técnica, al ser el triclosán, un compuesto poco volátil y térmicamente inestable, suele requerir derivatización (p. ej. con BSTFA o MSTFA para obtener derivados trimetilsililados). Además, previamente se extrae de la matriz sólida (p. ej. con PLE, Soxhlet, o MSPD) y a menudo se hace limpieza con SPE [3, 5, 9, 10].

Para la separación cromatográfica se inyecta el extracto derivatizado en un inyector split/splitless. El analito, en este caso el triclosán, se volatiliza y se desplaza por una columna capilar de sílice fundida con fase estacionaria no polar (p. ej. 5%-fenil-metilpolisiloxano). La separación se basa en el punto de ebullición y la interacción con la fase estacionaria.

Para la detección y cuantificación el GC se acopla a un espectrómetro de masas (normalmente de cuadrupolo). Se utiliza ionización por impacto electrónico (EI), generando fragmentos característicos [1], o bien, se trabaja en modo SIM (Selected Ion Monitoring), registrando los iones más representativos del triclosán.

Finalmente, la cuantificación se hace por curva de calibración con estándar interno.

Las ventajas de esta técnica aplicada al análisis de suelos agrícolas son: su robustez y disponibilidad ya que estos equipos son más comunes que GC-MS/MS o LC-MS/MS; su buena resolución cromatográfica y, por último, que permite analizar mezclas complejas tras una derivatización adecuada.

Las principales limitaciones se refieren a que requiere derivatización y eso implica que, a más pasos, más fuentes de error y tiene una menor selectividad frente a interferencias en comparación con GC-MS/MS. La técnica también presenta una menor sensibilidad que implica que los límites de detección pueden no ser suficientes en suelos muy contaminados por materia orgánica.

b) Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem (GC-MS/MS)

En este caso los analitos presentes en la muestra de suelo se suelen extraer mediante la técnica MSPD o con PLE. Seguidamente, el extracto se limpia (SPE u otros) y, en la mayoría de los casos, se requiere derivatización (p. ej. con BSTFA para obtener derivados trimetilsililados), ya que el triclosán no es suficientemente volátil/estable para el GC en su forma nativa [1, 4].

Para la separación cromatográfica se usa una columna capilar de sílice fundida recubierta con fase no polar o ligeramente polar. El triclosán derivatizado se volatiliza y separa de otros compuestos en función de sus interacciones con la fase estacionaria y su punto de ebullición.

Para la detección utilizando MS/MS, el analito separado entra en el espectrómetro de masas. En una primera etapa se selecciona del ion precursor (p. ej. m/z característico del derivado del triclosán). En la segunda etapa tiene lugar la fragmentación controlada del ion precursor. En la tercera y última etapa se procede a la detección de los iones producto específicos del triclosán.

Las principales ventajas de este método son que es más selectivo que GC-MS simple ya que permite distinguir triclosán de interferentes de la matriz del suelo. En segundo lugar, tiene una sensibilidad superior, alcanzando ng/g en suelos y sedimentos. Finalmente presenta una alta especificidad analítica al monitorizar transiciones precursor → producto.

Las principales limitaciones son que requiere derivatización previa, lo que aumenta el tiempo de análisis y la manipulación de los analitos, y que la

instrumentación utilizada es más costosa y compleja que la que se usa en GC-MS simple.

c) *Cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LC-MS/MS)*

En esta técnica la extracción de la muestra se realiza mediante PLE, ultrasonidos o Soxhlet. A continuación, el extracto se pasa por SPE para la limpieza de interferentes y la concentración del triclosán. Finalmente, se obtiene un extracto en fase líquida que sea compatible con LC [2, 6, 7].

Para la separación cromatográfica se utiliza una columna de fase inversa (C8). La fase móvil suele ser un gradiente de agua acidificada (p. ej. con ácido fórmico o acetato de amonio) y un disolvente orgánico (acetonitrilo o metanol). Tras el paso por el cromatógrafo, el triclosán queda separado de otros contaminantes no polares.

Para la detección en MS/MS, se emplea ionización por electrospray (ESI) en modo negativo, ya que el triclosán se desprotona fácilmente. En el primer analizador se selecciona el ion precursor ($m/z \sim 287$). En la celda de colisión se fragmenta y en el segundo analizador se monitorizan iones producto específicos. Se suele trabajar en modo MRM (Multiple Reaction Monitoring), que aporta gran selectividad y sensibilidad a esta técnica.

Las ventajas de esta técnica son variadas. A diferencia de la GC-MS/MS, no requiere derivatización. Presenta una alta selectividad y sensibilidad, incluso en matrices muy complejas como es el caso de los suelos. Permite detectar niveles muy bajos de triclosán (ng/g).

Además, existe la posibilidad de usar estándares isotópicos internos para corregir pérdidas y efectos de matriz.

Las mayores limitaciones son que se requiere de equipos costosos y con mantenimiento más exigente, y que, además, existe un mayor riesgo de efectos de matriz (supresión de señal en ESI), aunque se pueden mitigar con SPE y estándares internos.

d) *HPLC - UV/DAD*

La preparación de la muestra para esta técnica se inicia con la extracción del triclosán de la matriz sólida mediante Soxhlet, ultrasonidos, PLE o técnicas similares. A continuación, se concentra y limpia el extracto con SPE. El paso final consiste en la inyección de la muestra en el sistema HPLC [1, 4].

Para la separación cromatográfica en HPLC se utiliza una columna de fase inversa C18. La fase móvil empleada suele ser una mezcla de agua acidificada y un disolvente

orgánico (acetonitrilo o metanol) en gradiente. Como el triclosán es moderadamente hidrofóbico, se retiene y eluye tras un tiempo característico.

La detección mediate, UV/DAD es posible porque el triclosán presenta un máximo de absorción UV alrededor de 280 nm. El detector UV mide la absorbancia a esta longitud de onda. Con un detector de fila de diodos (DAD), se obtiene el espectro completo de absorción (200-400 nm), lo que permite confirmar la identidad del pico además de cuantificarlo.

Las principales ventajas de esta técnica son que es más económica y accesible que LC-MS/MS o GC-MS/MS. En segundo lugar, el DAD aporta un espectro de absorción que ayuda a confirmar el analito. En último lugar cabe destacar que es una técnica muy útil en laboratorios que no disponen de espectrometría de masas.

Las limitaciones o inconvenientes más destacados son que presenta una menor sensibilidad ya que los límites de detección (LOD) suelen estar en el rango de $\mu\text{g/L}$ o $\mu\text{g/g}$, mucho más altos que LC-MS/MS. La selectividad es reducida porque otros compuestos que absorben en UV pueden interferir, especialmente en matrices complejas como suelos. La última de las limitaciones es que requiere extractos muy limpios y concentrados para evitar falsos positivos/negativos.

e) *UHPLC - MS/MS*

En esta técnica la preparación de la muestra consiste en la extracción del triclosán de la matriz sólida mediante SPE, Soxhlet, PLE u otras técnicas. Seguidamente, el extracto se concentra y limpia para eliminar interferentes, y como último paso se inyecta en el sistema UHPLC [8].

Para la separación cromatográfica se emplean columnas de partícula sub-2 μm (más pequeñas que en HPLC), lo que permite que las separaciones sean más rápidas, los picos obtenidos más estrechos y, finalmente, una mejor resolución en menor tiempo.

La fase móvil utilizada en UHPLC para la determinación del triclosán en suelos es similar a LC-MS/MS (gradiente agua con modificador + acetonitrilo/metanol).

Para la detección del triclosán se utiliza ionización por electrospray (ESI) en modo negativo. En este caso el analizador de triple cuadrupolo selecciona el ion precursor del triclosán ($m/z \sim 287$), lo fragmenta y posteriormente, detecta los iones producto específicos. Se suele operar en MRM para lograr la máxima sensibilidad y selectividad.

Las ventajas de esta técnica aplicada al análisis de suelos son su mayor velocidad de análisis que LC-MS/MS, la

mejor resolución cromatográfica y eficiencia de separación, y su muy alta sensibilidad y selectividad lo que implica detección a nivel de ng/g en suelos. Además, esta técnica es ideal para análisis de rutina con gran número de muestras.

Las principales limitaciones son que el equipamiento es más costoso que HPLC o GC tradicionales. Además, al trabajar a alta presión se requieren instrumentación

robusta y columnas específicas y, por último, esta técnica también es sensible a efectos de matriz que se pueden mitigar con la utilización de SPE y estándares isotópicos.

3. Resultados y discusión

La evaluación comparativa de los métodos analíticos para la determinación de triclosán en suelos de cultivo se centró en parámetros clave de rendimiento (Tabla 1): límites de detección (LOD), límites de cuantificación (LOQ), porcentajes de recuperación y, cuando estuvo disponible, la repetibilidad expresada como desviación estándar relativa (RSD). Estos indicadores permiten valorar la sensibilidad, exactitud y precisión de cada técnica, así como su idoneidad para el análisis en matrices complejas como el suelo.

Los datos se extrajeron y normalizaron, en la medida de lo posible, a unidades de ng·g⁻¹ en base a peso seco, lo

Tabla 1. Parámetros de rendimiento reportados para métodos de cuantificación de triclosán en suelos de cultivo. Valores normalizados a ng·g⁻¹.

Ref	Técnica analítica	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	Recuperación (%)	RSD (%)
[4]	HPLC-UV/DAD	ND	ND	107,2	2,1
[5]	GC-MS	0,16	0,49	96	3
[1]	GC-MS/MS	0,1	0,4	91,6	6
[6]	LC-MS/MS	2,6	ND	79	16
[2]	LC-MS/MS	0,15	0,49	74	ND
[7]	LC-MS/MS	0,20	0,7	83	2,56
[8]	UHPLC-MS/MS	0,05	ND	97,4	3,7
[9]	GC-MS	3	ND	92	5
[10]	GC-MS	0,05	0,12	98,9	3,1
[3]	GC-MS	2,5	ND	97,7	5

que facilita la comparación entre estudios que emplearon distintas unidades o condiciones de ensayo. La discusión que sigue analiza tendencias observadas, ventajas y limitaciones de cada enfoque instrumental, y posibles criterios para seleccionar el método más apropiado según los requerimientos analíticos y las restricciones de laboratorio.

La comparación sistemática de los parámetros analíticos reportados en la Tabla 1 (LOD, LOQ, recuperación y RSD) muestra una heterogeneidad notable entre los métodos y las referencias estudiadas, tanto en sensibilidad como en reproducibilidad y exactitud aparente. Los valores analizados —normalizados a ng·g⁻¹ cuando fue posible— permiten identificar tendencias generales y excepciones relevantes para la selección metodológica en análisis de triclosán en suelos.

En términos de sensibilidad (LOD y LOQ), las técnicas basadas en espectrometría de masas acopladas a cromatografía líquida o en UHPLC-MS/MS presentan algunos de los límites más bajos reportados, por ejemplo, LODs de 0,05–0,20 ng·g⁻¹ [7, 8], mientras que ciertos protocolos GC-MS muestran también LODs comparables cuando se combina limpieza y derivatización adecuadas LOD 0,05 ng·g⁻¹ [9].

No obstante, se observan casos con LOD y LOQ elevados [8, 3] con LOD $\sim 2,5\text{--}3,0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, lo que evidencia que la sensibilidad final depende no sólo de la plataforma instrumental sino de la combinación completa: técnica de extracción, limpieza, derivatización (en GC) y condiciones de adquisición. Considerando los valores disponibles, la media de LOD calculada en el conjunto (excluyendo ND) es del orden de $\approx 0,98 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, con mediana mucho más baja ($\sim 0,16 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), lo que sugiere una distribución sesgada por algunos LOD altos (véase Tabla 1).

Respecto a la exactitud aparente (recuperación), la mayoría de los trabajos presenta recuperaciones próximas al 80–100 %, con una media alrededor de 91,7 % y mediana ≈ 94 %, si bien existen valores atípicos hacia abajo (74 %) y una referencia con recuperación superior al 100 % (107,2 %). Recuperaciones por encima de 100 % suelen indicar efectos de matriz no corregidos, sesgos en la curva de calibración o errores en la corrección por pérdidas, mientras que recuperaciones bajas plantean pérdidas durante extracción/limpieza o sobreadSORCIÓN en la matriz. La dispersión observada (rango $\sim 74\text{--}107$ %) pone de manifiesto la dependencia de la recuperación del procedimiento de preparación (tipo de extracción, sorbente, etapas de limpieza) y del nivel de concentración empleado para las pruebas de recuperación.

La precisión expresada como RSD (%) muestra en general buenos valores de reproducibilidad interréplica para la mayoría de los métodos (mediana $\approx 3,7$ %, media $\approx 5,2$ %), aunque con alguna excepción significativa como RSD = 16 % [6]) La presencia de un *outlier* eleva la media, por lo que la mediana es una medida más representativa de la repetibilidad típica en los estudios recopilados. En términos prácticos, RSD <5 % indica buena repetibilidad para la mayor parte de los métodos incluidos; RSDs elevadas señalan necesidad de optimización de pasos de preparación o de control de variables instrumentales.

Varias observaciones metodológicas emergen de la comparación: (i) la derivatización requerida para GC incrementa la complejidad y las fuentes de variabilidad, aunque puede permitir sensibilidades comparables a LC-MS cuando se optimiza; (ii) LC/UHPLC-MS/MS evitan derivatización y, mediante el uso de estándares isotópicos internos y SPE/MISPE, minimizan el efecto de matriz permitiendo LOQ por debajo de $1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ en estudios optimizados; (iii) la ausencia de declaración de LOD/LOQ o de RSD en algunas referencias (ND en Tabla 1) limita la comparación cuantitativa y la evaluación de

idoneidad para mediciones en el entorno ambiental donde los niveles esperados pueden ser cercanos a los límites de cuantificación.

Finalmente, la elección del método práctico dependerá del objetivo analítico: monitoreo rutinario con recursos limitados (donde HPLC-UV/DAD o GC-MS bien validados pueden ser suficientes), frente a estudios de baja concentración o confirmatorios (donde LC/UHPLC-MS/MS con limpieza selectiva y corrección isotópica ofrecen ventaja). En todos los casos, la coherencia en la definición de LOD/LOQ y la inclusión de controles de calidad (picos internos, materiales de referencia, pruebas de recuperación en matriz) son críticas para una interpretación fiable de los resultados.

4. Conclusiones

El análisis de las referencias citadas nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

Los métodos basados en espectrometría de masas acoplada a cromatografía líquida (LC/UHPLC-MS/MS) muestran, en los estudios recopilados, la mejor combinación de sensibilidad y precisión (LOQ frecuentemente $<1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ y RSD típicamente <5 %) cuando se emplean protocolos de limpieza y estándares isotópicos.

Las técnicas GC-MS y GC-MS/MS pueden alcanzar sensibilidades comparables en condiciones optimizadas (incluyendo derivatización y limpieza), pero su complejidad (paso adicional de derivatización) y la potencial generación de variabilidad deben ser consideradas.

Los métodos más accesibles (HPLC-UV/DAD) ofrecen una alternativa para análisis rutinarios en laboratorios con recursos limitados, aunque con límites de detección y cuantificación más altos; su uso requiere protocolos de concentración y limpieza más estrictos para aproximarse a las capacidades de MS.

La variabilidad observada en recuperaciones y RSD entre estudios resalta la importancia de la normalización de criterios (definición de LOD/LOQ, niveles de dopado para recuperación, uso de estándares internos) para permitir comparaciones interlaboratorio y evaluar tendencias ambientales.

Antes de seleccionar un método para vigilancia ambiental o estudios de riesgo, es recomendable priorizar: (i) LOQ por debajo de los niveles ambientales de interés, (ii) recuperaciones cercanas al 80–110 % o bien justificadas, y (iii) RSD compatibles con la precisión requerida para la toma de decisiones.

Referencias

- [1] B. Albero, C. Sánchez-Brunete, E. Miguel, R. Pérez, J.L. Tadeo, Determination of selected organic contaminants in soil by pressurized liquid extraction and GC-MS/MS with in-situ derivatization, *J. Chromatogr. A* 1248 (2012) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.078>.
- [2] C. Abril, J.L. Santos, J.L. Malvar, J. Martín, Determination of perfluorinated compounds, bisphenol A, anionic surfactants and personal care products in digested sludge, compost and soil by LC-MS/MS, *J. Chromatogr. A* 1576 (2018) 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.09.028>.
- [3] A. Azzouz, E. Ballesteros, Determination of 13 endocrine disrupting chemicals in environmental solid samples using microwave-assisted solvent extraction and continuous solid-phase extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 408 (2016) 231–241. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-9096-1>.
- [4] M. Gros, M. Petrovic, D. Barceló, Simultaneous determination of pharmaceuticals, endocrine disrupting compounds and personal care products in soils by pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1202 (2008) 189–195. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.07.001>.
- [5] A.M.C. Ferreira, C. Han, B. Xia, Stir bar sorptive extraction of parabens, triclosan and methyltriclosan from soil, sediment and sludge with in-situ derivatization and determination by gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 3837–3844. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.04.055>.
- [6] L. Mijangos, E. Bizkarguenaga, A. Prieto, L. A. Oliva, Simultaneous determination of a variety of endocrine disrupting compounds in carrot, lettuce and amended soil by focused ultrasonic solid-liquid extraction and dispersive SPE, *J. Chromatogr. A* 1389 (2015) 8–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.02.036>.
- [7] F.J. Camino-Sánchez, A. Zafra-Gómez, N. Dorival-García, B. Juárez-Jiménez, J.L. Vilchez, Determination of selected parabens, benzophenones, triclosan and triclocarban in agricultural soils before and after treatment with compost from sewage sludge: a lixiviation study, *Talanta* 150 (2016) 415–424. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.031>.
- [8] J. Cha, A.M. Cupples, Detection of the antimicrobials triclocarban and triclosan in agricultural soils following land application of municipal biosolids, *Water Res.* 43 (2009) 2522–2530. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.004>.
- [9] A. Azzouz, E. Ballesteros, Combined microwave-assisted extraction and continuous solid-phase extraction prior to gas chromatography-mass spectrometry determination of pharmaceuticals, personal care products and hormones in soils, sediments and sludge, *Sci. Total Environ.* 419 (2012) 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.058>.
- [10] M. García-Jares, M. Llompart, M. Lamas, Determination of triclosan and methyl-triclosan in environmental solid samples by matrix solid-phase dispersion and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 231–241. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000284>.