



ORASEQA

2018

LIBRO DE RESÚMENES



Dpto. de Química Analítica
Prof. Fermín Capitán García



**XVI REUNIÓN
DEL GRUPO REGIONAL ANDALUZ
DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE QUÍMICA ANALÍTICA**



Libro de resúmenes

Granada, 4 y 5 de octubre de 2018

**LIBRO DE RESÚMENES. XVI REUNIÓN DEL GRUPO
REGIONAL ANDALUZ DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE QUÍMICA ANALÍTICA. GRASEQA 2018**

© Autores:

Ana M. Gómez Caravaca

Ignacio de Orbe Payá

Alberto Zafra Gómez

David Arráez Román

Luís Fermín Capitán Vallvey

Reservados todos los derechos

ISBN: 978-84-17293-62-8

Depósito Legal: GR 1204-2018

Edita e Imprime: Godel Impresiones Digitales S.L.

COMITÉ ORGANIZADOR

Coordinador

Luis Fermín Capitán Vallvey

Secretario

Alberto Zafra Gómez

Tesorero

Ignacio de Orbe Payá

Vocales

David Arráez Román

Óscar Ballesteros García

Luis Cuadros Rodríguez

Miguel M. Erenas Rodríguez

Jorge F. Fernández Sánchez

Ana María García Campaña

Ana María Gómez Caravaca

Antonio González Casado

Coordinador

Carlos Moreno Aguilar. Universidad de Cádiz

Vocales

Esteban Alonso Álvarez. Universidad de Sevilla

Luis Fermín Capitán Vallvey. Universidad de Granada

Gerardo Fernández Barbero. Universidad de Cádiz

Tamara García Barrera. Universidad de Huelva

Antonia Garrido Frenich. Universidad de Almería

Miguel Hernández López. Universidad de Málaga

Loreto Lunar Reyes. Universidad de Córdoba

Carolina Mendiguchía Martínez. Universidad de Cádiz

Antonio Molina Díaz. Universidad de Jaén

ORGANIZADORES, PATROCINADORES Y COLABORADORES

ORGANIZADORES



PATROCINADORES



EMPRESAS COLABORADORAS



ÍNDICE

Programa Científico	1
Ponencias Invitadas	16
Comunicaciones Orales	18
Carteles	30

JUEVES 4 DE OCTUBRE

8:00 *Registro / Colocación de carteles.*

9:15 *Inauguración del congreso*

9:45 *Conferencia Inaugural. CURRENT TRENDS IN SAMPLE TREATMENT FOR ENVIRONMENTAL ANALYSIS.* Soledad Muniategui Lorenzo. Universidad de La Coruña.

Moderadores: Ana M. García Campaña (UGR) y Luis Fermín Capitán Vallvey (UGR).

10:30 *Café / Sesión de Carteles*

Moderadores: Fernando de Pablos Pons (US) y María José Ayora Cañada (UJA).

11:00 *Comunicaciones Orales (CO)*

CO-01: **MONITORING OF ORGANOPHOSPHATE AND PYRETHROID METABOLITES IN HUMAN URINE BY AUTOMATED ANALYSIS: TURBOFLOW-LIQUID CROMATOGRAPHY-ORBITRAP MASS SPECTROMETRY.** M. López García, R. Romero González, A. Garrido Frenich. UAL.

CO-02: **TEJIDOS NO TEJIDOS PRODUCIDOS POR ELECTROSPINNING: NUEVOS MATERIALES PARA EL DESARROLLO DE BIOSENSORES Y MICROBIOREACTORES.** J.F. Fernández Sánchez, T. Ramón Márquez, A.L. Medina Castillo, A. Fernández Gutiérrez. UGR.

CO-03: **DEVELOPMENT OF AN ON-LINE SOLID PHASE EXTRACTION METHOD BASED ON NEW FUNCTIONALIZED MAGNETIC NANOPARTICLES. USE IN THE DETERMINATION OF Pt, Pd, Os, Ir, Ag, Au, Hg, Sb AND Bi IN SEA-WATER SAMPLES.** J.C. García Mesa, P. Montoro Leal, M.M. López Guerrero, E. Vereda Alonso, A. García de Torres, J.M. Cano Pavón. UMA

CO-04: **MONOTORIZACIÓN IMPEDIMÉTRICA EN TIEMPO REAL DE PARABENOS EMPLEANDO LA EXTRACCIÓN ELECTROMEMBRANA MEDIANTE UN DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO ON CHIP.** E. Santigosa, X. Muñoz Berbel, M. Muñoz Tapia, M. Ramos Payán. UB y US.

Moderadores: José Luis Vílchez Quero (UGR) y Tamara García Barrera (UHU).

12:00 Comunicaciones Flash (CF)

CF-01: **COMPARACIÓN METABOLÓMICA ENTRE EL CÁNCER DE PULMÓN Y LA ENFERMEDAD PULMONAR OBSTRUCTIVA CRÓNICA MEDIANTE INFUSIÓN DIRECTA ESPECTROMETRÍA DE MASAS.** B. Callejón-Leblic, T. García-Barrera, A. Pereira-Vega, J.L. Gómez-Ariza. UHU (BIO-01).

CF-02: **GREEN EXTRACTION TECHNOLOGIES FOR OBTAINING OF BIOACTIVE COMPOUNDS FROM HIBISCUS SABDARIFFA.** S. Pimentel-Moral, I. Borrás-Linares, J. Lozano-Sánchez, D. Arráez-Román, A. Martínez-Férez, A. Segura-Carretero. UGR (TE-05).

CF-03: **IMÁGENES HIPERESPECTRALES RAMAN EN MODO REMOTO.** M. González Cabrera, C. Gasser, A. Domínguez-Vidal, M.J. Ayora-Cañada, B. Lendl. UJA y TU Vienna (OT-02).

CF-04: **APLICACIÓN DE FTIR-ATR Y RAMAN PARA IDENTIFICAR Y CUANTIFICAR ACEITE DE OLIVA EN MEZCLAS DE ACEITES VEGETALES.** A.M. Jiménez Carvelo, A. Koidis, A. González Casado, L. Cuadros Rodríguez. UGR (ALI-03).

CF-05: **NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS MULTINÚCLEO RECUBIERTAS POR MICELAS OLIGOMÉRICAS: CARACTERIZACIÓN Y POTENCIAL PARA LA EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES.** D. García-Gómez, M.L. Lunar, S. Rubio. UCO (QCyM-14).

CF-06: **CARACTERIZACIÓN DE CAFÉ ARÁBICA Y CAFÉ ROBUSTA MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MOVILIDAD IÓNICA.** P.P. Konieczka, M.J. Aliaño-González, M. Ferreira-González, G. Fernández-Barbero, M. Palma, C. García Barroso. UCA (TS-05).

CF-07: **CARACTERIZACIÓN “IN-SITU” DE AEROSOL EN ENTORNOS INDUSTRIALES AGRESIVOS MEDIANTE LIBS A DISTANCIA.** L.M. Cabalín, T. Delgado, D. Girón, J. Ruiz, J.J. Laserna. UMA (QCyM-21).

CF-08: **INDICADORES AMBIENTALES PARA EVALUAR LA CAPACIDAD DE CARGA EN ACUICULTURA DE PECES EN ESTANQUES DE TIERRA.** F. Treviño, E. Asensio, J.A. López-López, C. Mendiguchía. UCA (QCyM-22).

Moderadores: Antonio Molina Díaz (UJA) y Esteban Alonso Álvarez (US).

13:30 Almuerzo

15:30 Comunicaciones Orales (CO)

CO-05: **INCREDIBLY POWERFUL, REMARKABLY EFFICIENT QUANTITATION ON A NOVEL LC/TQ MASS SPECTROMETER SYSTEM.** P. Jeanville, Y. Yang, P. Stone, J. Hitchcock, R. Garnica. Agilent.

CO-06: **MICROESPECTROSCOPIAS RAMAN E INFRARROJO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ALFARJES NAZARÍES POLICROMADOS.** M.P. Arjonilla Ureña, A. Domínguez-Vidal, E. Correa-Gómez, R. Rubio-Domene, M.J. Ayora-Cañada. UJA.

CO-07: **SIMPLIFICANDO EL ANÁLISIS DE METALES EN AGUAS MARINAS: ANÁLISIS DIRECTO DE MICRO-MUESTREADORES SÓLIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN HORNO DE GRAFITO.** R.J. González Álvarez, J.J. Pinto Ganfornina, D. Bellido Milla, C. Moreno. UCA.

CO-08: **COMPARACIÓN DE LAS CAPACIDADES DE LC Y GC ACOPLADAS A ANALIZADORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS TIPO ORBITRAP PARA LA DETERMINACIÓN DE CALYSTEGINAS.** A. Romera Torres, R. Romero-González, F.J. Arrebola Liébanas, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich. Thermo y UAL.

Moderadores: José Luis Gómez Ariza (UHU) y Loreto Lunar Reyes (UCO).

16:30 Café / sesión de Carteles

Moderadores: Amparo García de Torres (UMA) y Luis Cuadros Rodríguez (UGR).

17:00 Mesa Redonda: LOS TRABAJOS DE FIN DE GRADO A DEBATE.

Ponentes: Valme García Moreno (UCA), Soledad Cárdenas Aranzana (UCO) y Alegría Carrasco Pancorbo (UGR).

18:30 Acto conmemorativo: 50 aniversario del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Granada.

Ponente: Alberto Navalón Montón (UGR).

Moderador: Luis Cuadros Rodríguez (UGR).

21:30 Buffet GRASEQA 2018. Jardines del Carmen de la Victoria.

VIERNES 5 DE OCTUBRE

9:30 Conferencia Invitada. SISTEMAS ANALÍTICOS DISTRIBUIDOS: UNA MIRADA AL FUTURO DE LA QUÍMICA ANALÍTICA. Francisco Andrade. Universidad Rovira i Virgili.

Moderadores: Luis Fermín Capitán Vallvey (UGR) y Ana M. García-Campaña (UGR).

10:15 Comunicaciones Orales (CO)

CO-09: **µTAD PARA LA DETERMINACIÓN DE CREATININA EN ORINA.** M.J. Arroyo, M.M. Erenas, A. Salinas-Castillo, I. de Orbe-Payá, P. Blondeau, F.J. Andrade, L.F. Capitán-Vallvey. UGR y URV.

CO-10: **ESTUDIO METABOLÓMICO BASADO EN ESPECTROMERÍA DE MASAS DE LA RESPUESTA BIOLÓGICA DEL RATÓN MUS MUSCULUS EN ENSAYOS DE EXPOSICIÓN A DDE Y DELTAMETRINA.** S. Ramírez Acosta, F. Arellano-Beltrán, T. García-Barrera, F. Navarro, A. Arias-Borrego, J.L. Gómez-Ariza. UHU.

CO-11: **POSTPRANDIAL RESPONSE TO THE ORAL-FAT TOLERANCE TEST (OFTT) ON PLASMA METABOLOMIC PROFILE TO PREDICT DIABETES.** A. López-Bascón, M. Calderón-Santiago, A. Camargo, J. López-Miranda, F. Priego-Capote. UCO.

CO-12: **DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA MONITORIZACIÓN DE ÉSTERES FOSFATO COMO CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EMPLEANDO HOJAS DE ÁRBOLES ORNAMENTALES COMO BIOCAPTADORES PASIVOS.** J.L. Santos, J.L. Malvar, J. Martín, I. Aparicio, E. Alonso. US.

Moderadores: Antonia Garrido Frenich (UAL) y Rut Fernández Torres (US).

11:15 Café / Sesión de Carteles

Moderadores: Carlos Moreno Aguilar (UCA) y Miguel Hernández López (UMA).

11:45 Comunicaciones Flash (CF)

CF-09: **ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY FOR THE ISOLATION AND DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN MEAT AND FISH.** A.J. Rascón, A. Azzouz, S. Chafi, E. Ballesteros. UJA (TS-2).

CF-10: **FRESHNESS SENSOR FOR APPLICATIONS IN PORK MEAT.** I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, M.M. Erenas, A. Martínez-Olmos, L.F. Capitán-Vallvey. UGR (SEN-01).

CF-11: **MICROEXTRACCIÓN CON EFERVESCENCIA ASISTIDA EN FASE LÍQUIDA (EA-HF-LPME) PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA EN PRODUCTO DE DESINFECCIÓN DE AGUA DE CONSUMO.** A. Domínguez-Tello, A. Arias-Borrego, T. García Barrera, J.L. Gómez Ariza. UHU. (QCyM-02).

CF-12: **CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS DE LA PINTURA “LA PEQUEÑA MADONNA DE FOLIGNO” MEDIANTE LA TÉCNICA NO DESTRUCTIVA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.** J. Daniel Martín-Ramos, A. Zafrá-Gómez, M.R. Blanc, E. Manzano, J.L. Vílchez. UGR (OT-05).

CF-13: **DETERMINACIÓN DE ANTIINFLAMATORIOS NO ESTERIOIDEOS MEDIANTE MICROEXTRACCIÓN ELECTROKINÉTICA EMPLEANDO UN DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO.** N. Aranda Merino, M. Ramos Payán, M. Callejón Mochón, M. Villar Navarro, R. Fernández-Torres. US (TE-11).

CF-14: **EVOLUCIÓN DE COMPUESTOS DE INTERÉS BIOLÓGICO EN ZARZAMORAS A LO LARGO DE LA MADURACIÓN DEL FRUTO.** C. Borrego-Corchado, E. Espada-Bellido, C. Carrera, M. Palma, C. García Barroso, G. Fernández Barbero. UCA (ALI-15).

CF-15: **CARACTERIZACIÓN DINÁMICA ULTRARRÁPIDA (< PICOSEGUNDOS) DE LAS MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE TEJIDOS OCULARES SOMETIDOS A CIRUGÍA LÁSER MEDIANTE MICROSCOPIA LÁSER DE SONDA-PRUEBA Y ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.** J.M. Vadillo, I.M. García, J. Javier Laserna. UMA (BIO-11).

CF-16: **TRAZABILIDAD DEL GARBANZO BLANCO LECHOSO DE LA IGP ESCACENA (HUELVA) EN BASE AL PERFIL MINERAL.** P.R. Franco, J.B. Bueno, R. González-Domínguez, A. Sayago, A. Fernández-Recamales. UHU (ALI-13).

Moderadores: José Luis Martínez Vidal (UAL) y Soledad Cárdenas Aranzana (UCO).

13:00 Asamblea General del GRASEQA.

14:00 Clausura de la Reunión y cóctel de despedida.

PROGRAMA DE CARTELES

ALI-01: **DETERMINACIÓN DE TIACLOPRID EN MUESTRAS DE TÉ MEDIANTE EL QUENCHING PRODUCIDO EN LA LUMINISCENCIA DEL TERBIO.** E.J. Llorent Martínez, M.I. Soler-Gallardo, A. Ruiz-Medina.

ALI-02: **RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR CUANTITATIVA DE FÓSFORO COMO HERRAMIENTA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ETIDRÓNICO EN AGUAS DE LAVADO DE ALIMENTOS.** J.R. Belmonte-Sánchez, I. Fernández de las Nieves, R. Romero-González, F.J. Arrebola-Liébanas, J.L. Martínez-Vidal, A. Garrido-Frenich.

ALI-03: **APLICACIÓN DE FTIR-ATR y RAMAN PARA IDENTIFICAR Y CUANTIFICAR ACEITE DE OLIVA EN MEZCLAS DE ACEITES VEGETALES.** A.M. Jiménez Carvelo, A. Koidis, A. González Casado, L. Cuadros Rodríguez.

ALI-04: **AUTENTIFICACIÓN DE VARIEDADES DE AGUACATE MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (HPLC) Y MÉTODOS DE CLASIFICACIÓN MULTIVARIABLE.** S. Martín Torres, A.M. Jiménez Carvelo, L. Cuadros Rodríguez, A. González Casado.

ALI-05: **COMBINING CHROMATOGRAPHY AND CHEMOMETRICS FOR THE DIFFERENTIATION OF OILS FROM THE SAME BOTANICAL VARIETY (ARBEQUINA) ACCORDING TO THEIR GEOGRAPHIC ORIGIN.** D.N. Vera, I. Ruisánchez, M.P. Callao, A.M. Jiménez Carvelo, L. Cuadros Rodríguez.

ALI-06: **PERFIL FITOQUÍMICO Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE LOS ALCAPARRONES (*Capparis spinosa* L.): EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL PROCESO DE FERMENTACIÓN.** A. Ruiz-Medina, J. Jiménez-López, E.J. Llorent-Martínez, P. Ortega-Barrales.

ALI-07: **ESTUDIO DEL PERFIL FITOQUÍMICO Y LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE EN INFUSIONES DE LAS ESPECIES *Rosa rubiginosa* Y *Fraxinus oxycarpa*.** P. Ortega-Barrales, J. Jiménez-López, E.J. Llorent-Martínez, A. Ruiz-Medina.

ALI-08: **CARACTERIZACIÓN DEL PERFIL FITOQUÍMICO Y DE LA BIOACTIVIDAD DE ESPECIES VEGETALES CON POTENCIALES BENEFICIOS PARA LA SALUD.** E.J. Llorent Martínez, M.L. Fernández de Córdoba, A. Ruiz-Medina, P. Ortega-Barrales.

ALI-09: **APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EN LA DETECCIÓN DE ADULTERACIONES EN MIELES.** M.J. Aliaño-González, M. Ferreiro-González, G. Fernández-Barbero, E. Espada-Bellido, J. Ayuso, M. Palma, C. García Barroso.

ALI-10: **CLASSIFICATION OF OLIVE LEAVES OBTAINED FROM NON-IRRIGATED AND IRRIGATED OLIVE TREE USING CHEMOMETRIC METHODS OF PHENOLIC PROFILES ANALYSED BY HPLC-DAD-TOF-MS.** B. Martín-García, A.M. Gómez-Caravaca, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero.

ALI-11: **DETERMINACIÓN DE FÓSFORO EN NUECES Y ESTABLECIMIENTO DE LA FRACCIÓN ASIMILABLE.** P. Fuentes-Soriano, E. Espada-Bellido, J.J. García-Guzmán, M.P. Hernández-Artiga, J.J. Gallardo-Bernal, J.M. Palacios-Santander, L. Cubillana-Aguilera, D. Bellido-Milla.

ALI-12: **DIFERENCIACIÓN DE FRUTOS ROJOS ("BERRIES") EN BASE AL PERFIL FENÓLICO Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE.** A. Sayago, R. Beltrán, A. Fernández-Recamales, R. González-Domínguez.

ALI-13: **TRAZABILIDAD DEL GARBANZO BLANCO LECHOSO DE LA IGP ESCACENA (HUELVA) EN BASE AL PERFIL MINERAL.** P.R. Franco, J.B. Bueno, R. González-Domínguez, A. Sayago, A. Fernández-Recamales.

ALI-14. **POTENCIAL DE LA ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN LA DIFERENCIACIÓN DE VINAGRES Y LA PREDICCIÓN DE SU BIOFUNCIONALIDAD.** A. Fernández-Recamales, R. Martín, R. González-Domínguez, A. Sayago.

ALI-15: **EVOLUCIÓN DE COMPUESTOS DE INTERÉS BIOLÓGICO EN ZARZAMORAS A LO LARGO DE LA MADURACIÓN DEL FRUTO.** C. Borrego-Corchado, E. Espada-Bellido, C. Carrera, M. Palma, C. García Barroso, G. Fernández Barbero.

ALI-16: **EVOLUCIÓN DURANTE LA MADURACIÓN DE DIFERENTES COMPUESTOS DE INTERÉS BIOLÓGICO EN MORUS NIGRA Y MORUS ALBA.** C. Borrego-Corchado, E. Espada-Bellido, C. Carrera, M. Palma, C. García Barroso, G. Fernández Barbero.

ALI-17: **ESTUDIO COMPARATIVO DE MÉTODOS ANALÍTICOS DE CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES EN ACEITE DE OLIVA VIRGEN.** E.J. Díaz Montaña, R. Aparicio Ruiz, M.T. Morales Millán.

ALI-18: **COMPARACIÓN DEL POTENCIAL ANTIOXIDANTE EVALUADO POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE SEMILLAS DESENGRASADAS Y OTROS SUBPRODUCTOS DE VINIFICACIÓN.** M.J. Jara Palacios, S. Rodríguez Díaz, M.L. Escudero-Gilete, F. José Heredia, D. Hernanz.

ALI-19: **ESTABLISHING THE PHENOLIC COMPOSITION OF OLEA EUROPAEA L. LEAVES FROM CULTIVARS GROWN IN MOROCCO AS A CRUCIAL STEP TOWARDS THEIR SUBSEQUENT EXPLOITATION.** L. Olmo-García, A. Bajoub, A. Fernández-Gutiérrez, A. Carrasco-Pancorbo.

ALI-20: NEW OLIVE FRUIT PROCESSING METHOD INVOLVING STONE REMOVAL AND DEHYDRATION: TOWARDS OBTAINING HIGHLY VALUABLE PRODUCTS WITH ZERO WASTE GENERATION. L. Olmo-García, R.-P. Monasterio, M. Sánchez-Arévalo, P.-A. Nzobouh-Fossi, A. Fernández-Gutiérrez, J.-M. Olmo-Peinado, A. Carrasco-Pancorbo.

ALI-21: DETERMINACIÓN DEL ESTADO NUTRICIONAL DEL OLIVO MEDIANTE ANÁLISIS FOLIAR CON FUSIÓN DE DATOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X. M.J. Ayora-Cañada, F. Comino, V. Aranda, A. Domínguez-Vidal.

BIO-01: COMPARACIÓN METABOLÓMICA ENTRE EL CÁNCER DE PULMÓN Y LA ENFERMEDAD PULMONAR OBSTRUCTIVA CRÓNICA MEDIANTE INFUSIÓN DIRECTA ESPECTROMETRÍA DE MASAS. B. Callejón-Leblic, T. García-Barrera, A. Pereira-Vega, J.L. Gómez-Ariza.

BIO-02: ESTUDIO PROTEÓMICO Y DE LA HOMEOSTASIS DE METALES EN RATONES MUS MUSCULUS BAJO EXPOSICIÓN A ARSÉNICO, CADMIO Y MERCURIO PARA EVALUAR SU TOXICIDAD. INTERACCIÓN ANTAGONISTA CON EL SELENIO. G. Rodríguez Moro, H.M. Santos, T. García Barrera, F. Navarro, J.L. Capelo, J.L. Gómez Ariza.

BIO-03: ESTUDIO DE LA RESPUESTA METABOLÓMICA EN LA GLÁNDULA DIGESTIVA DEL BIOINDICADOR *Procambarus clarkii* EXPUESTO A UN CÓCTEL DE METALES Y FÁRMACOS. T. Muñoz García, G. Rodríguez Moro, R. Fernández-Torres, M.A. Bello López, J. Kazakova, J.L. Perez-Bernal, T. García Barrera, J.L. Gómez Ariza.

BIO-04: ESTUDIO METABOLÓMICO DE LA ENFERMEDAD DE ALZHEIMER USANDO GC-MS Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR INFUSIÓN DIRECTA. F. Arellano Beltrán, T. Muñoz García, T. García Barrera, J.L. Gómez Ariza.

BIO-05: ESTUDIO METABOLÓMICO DE LA INFLUENCIA DE LA DIABETES TIPO 2 EN LA ENFERMEDAD DE ALZHEIMER. J. Mesa Rodríguez, B. Callejón-Leblic, A. Arias Borrego, E. García-Soblechero, C. Pérez-Serralbo, I. Velasco-López, J.L. Gómez-Ariza, T. García Barrera.

BIO-06: STUDY OF THE MATERNAL TRANSFER OF SELENOBIOMOLECULES THROUGH HUMAN BREAST MILK AND CORD SERUM BY COLUMN SWITCHING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA TRIPLE QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY. D. Barrios-Gausí, E. Vereda Alonso, M.T. Siles Cordero, A. García de Torres, J.M. Cano Pavón.

BIO-07: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL EN ESTUDIOS DE ESTABILIDAD MEDIANTE LC-(HR)MS DE ANTICUERPOS MONOCLONALES TERAPÉUTICOS. R. Pérez-Robles, L. Cuadros-Rodríguez, A. Salmerón-García, N. Navas.

BIO-08: DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE PIPERACILINA Y TAZOBACTAM EN SOLUCIONES SALINAS EN BOLSA DOBLE EMPLEADAS PARA PERFUSIÓN INTRAVENOSA MEDIANTE CROMATOGRFÍA DE LÍQUIDOS ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TANDEM. M. López García, A.L. Fuentes-Colmenero, R. Romero González, M.C. Olvera-Porcel, A. Garrido French.

BIO-09: DETERMINACIÓN DE 21 DISRUPTORES ENDOCRINOS QUÍMICOS EN MUESTRA DE CABELLO HUMANO MEDIANTE UHPLC-MS/MS. A. Zafrá-Gómez, M.T. García-Córcoles, R. Rodríguez-Gómez, J. Martín, E. Alonso, J.L. Vílchez, A. Navalón.

BIO-10: METABOLOMIC MULTI-PLATFORMS IN BIOMEDICAL RESEARCH. R. González-Domínguez, A. González-Domínguez, A. Sayago, A.M. Lechuga-Sancho, A. Fernández-Recamales.

BIO-11: CARACTERIZACIÓN DINÁMICA ULTRARÁPIDA (< PICOSEGUNDOS) DE LAS MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE TEJIDOS OCULARES SOMETIDOS A CIRUGÍA LÁSER MEDIANTE MICROSCOPIA LÁSER DE SONDA-PRUEBA Y ESPECTROSCOPIA ÓPTICA. J.M. Vadillo, I.M. García, J. Javier Laserna.

BIO-12: GC-QTOF BASED METABOLOMIC PROFILING OF EFFECT OF LIPPIA CITRIODORA EXTRACT IN LPS-STIMULATED CELLS. M.L. Cádiz Gurrea, S. Fernández-Arroyo, A. Segura Carretero.

BIO-13: INTELLIGENT MS^N WORKFLOW FOR IMPROVED METABOLOME COVERAGE AND INCREASED CONFIDENCE IN UNKNOWN IDENTIFICATION. I. Ntai, I. Mohtashemi, R. Tautenhahn, G. McAlister, S. Sharma, V. Zabrouskov, A. Souza, A. Huhmer, S. Boulanouar Al Massati

OT-01: ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ACID BLUE 40 EMPLEANDO TRATAMIENTOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN. V. Marfil Gómez, M. Hernández López.

OT-02: IMÁGENES HIPERESPECTRALES RAMAN EN MODO REMOTO. M. González Cabrera, C. Gasser, A. Domínguez-Vidal, M.J. Ayora-Cañada, B. Lendl.

OT-03: OBTENCIÓN DE IMÁGENES MULTIESPECTRALES USANDO UN DETECTOR DE COLOR. M.M. Erenas, A. Martínez-Olmos, P.M. Olmos, P. Escobedo, A.J. Palma, L.F. Capitán-Vallvey.

OT-04: **METODOLOGÍAS ANALÍTICAS TRADICIONALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS PETRÓLIFEROS.** G. Pastor Sánchez, M. Ferreiro-González, E. Durán-Guerrero.

OT-05: **CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS DE LA PINTURA “LA PEQUEÑA MADONNA DE FOLIGNO” MEDIANTE LA TÉCNICA NO DESTRUCTIVA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.** J.D. Martín-Ramos, A. Zafra-Gómez, M.R. Blanc, E. Manzano, J.L. Vílchez.

OT-06: **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 1,5-BIS (2-PYRIDYL) 3-SULFOPHENYLMETHYLENE] THIOCARBONOHYDRAZIDE (PSTH-MNP @GO).** P. Montoro Leal, J.C. García Mesa, E. Vereda Alonso, M.M. López Guerrero, A. García de Torres, J.M. Cano Pavón.

OT-07: **BINARY MIXED THIOL MONOLAYERS ON SILVER NANOCUBES INTERFACING WITH LIPID VESICLES.** A. Lapresta-Fernández, E.N. Athanasopoulou, P.J. Silva, Z.P. Güven, F. Stellacci.

OT-08: **CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS AZUL ULTRAMAR MEDIANTE IMAGEN HIPERESPECTRAL RAMAN.** A. Domínguez-Vidal, P. Arjonilla, M. González-Cabrera, M.J. Ayora-Cañada.

OT-09: **QUÍMICA ANALÍTICA Y MEDIOAMBIENTE: DEL TRABAJO AUTÓNOMO AL TRABAJO COLABORATIVO.** M.G. Bagur-González, O. Ballesteros García, J.F. Fernández Sánchez, P. García Salas, F.J. Lara Vargas, C. Tejada Casado.

QCyM-01: **OCCURRENCE OF 3-MCPD AND GLYCIDOL IN SPANISH OILS, FATS AND FISH PRODUCTS.** M.L. Fernández de Córdoba, J. Ortega Vidal, L. Molina García, E.J. Llorent-Martínez, P. Ortega Barrales.

QCyM-02: **MICROEXTRACCIÓN CON EFERVESCENCIA ASISTIDA EN FASE LÍQUIDA (EA-HF-LPME) PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA EN PRODUCTO DE DESINFECCIÓN DE AGUA DE CONSUMO.** A. Domínguez-Tello, A. Arias-Borrego, T. García Barrera, J.L. Gómez Ariza.

QCyM-03: **DETERMINACIÓN DE GLIFOSATO, GLUFOSINATO Y ÁCIDO AMINOMETILFOSFÓNICO (AMPA) EN ACEITES COMESTIBLES UTILIZANDO CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM.** M. Chiarello, M.L. Jiménez Medina, J. Marín Sáez, S. Moura, R. Romero González, A. Garrido Frenich.

QCyM-04: **STRATEGIES FOR THE STUDY OF PESTICIDE DEGRADATION IN ENVIRONMENTAL MATRICES.** R. López-Ruiz, R. Romero-González, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich.

QCyM-05: **DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN CONFECCIONES DE FRUTAS MEDIANTE UHPLC-MS/MS.** N.M. Valera Tarifa, E. Hernández Torres, R. Santiago Valverde, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich.

QCyM-06: **MONITORIZACIÓN DE LA PRESENCIA DE MICOTOXINAS EN FRUTOS SECOS.** J.L. Hidalgo-Ruiz, A. Romera-Torres, R. Romero-González, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich.

QCyM-07: **DEGRADACIÓN DE ALCALOIDES TROPÁNICOS BAJO CONDICIONES DE COCINADO EN MUESTRAS DE TÉ Y PASTA CONTAMINADAS CON SEMILLAS DE SOLANACEAE.** J. Marín Sáez, R. Romero González, A. Garrido Frenich.

QCyM-08: **SIMULTANEOUS DETERMINATION OF BENZIMIDAZOLES IN MILK SAMPLES BY CAPILLARY LIQUID CHROMATOGRAPHY USING SALTING-OUT ASSISTED LIQUID-LIQUID EXTRACTION.** C. Tejada-Casado, F.J. Lara, M. del Olmo-Iruela, A.M. García-Campaña.

QCyM-09: **DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO MULTICONMUTADO PARA EL ANÁLISIS DE GLIFOSATO BASADO EN EL EFECTO QUENCHING PRODUCIDO EN LA FLUORESCENCIA DE QUANTUM DOTS.** A. Ruiz-Medina, J. Jiménez-López, E.J. Llorent-Martínez, P. Ortega-Barrales.

QCyM-10: **WHAT IS THE ENVIRONMENTAL EFFECT OF THE DEGRADATION OF PESTICIDES IN WATER?** M. Vargas-Pérez, F.J. Egea González, A. Garrido Frenich.

QCyM-11: **DISCOVERY OF NEW UNKNOWN METABOLITES OF FLUOPYRAM. STUDY UNDER FIELD CONDITIONS IN CUCUMBER.** M. Vargas-Pérez, F.J. Egea González, A. Garrido Frenich.

QCyM-12: **INVESTIGACIÓN DE INCENDIOS: EFECTO DE LOS FENÓMENOS DE DEGRADACIÓN EN LA IDENTIFICACIÓN DE LÍQUIDOS INFLAMABLES EN RESTOS DE INCENDIO MEDIANTE NARIZ ELECTRÓNICA.** M. Ferreiro-González, B. Falatova, M. José Aliaño-González, M. Palma, C. García Barroso.

QCyM-13: **ADSORCIÓN SOBRE NUEVOS MATERIALES SINTÉTICOS COMO ALTERNATIVA A LOS TRATAMIENTOS CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS.** J. Martín Bueno, M.M. Orta, S. Medina-Carrasco, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso.

QCyM-14: **NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS MULTINÚCLEO RECUBIERTAS POR MICELAS OLIGOMÉRICAS: CARACTERIZACIÓN Y POTENCIAL PARA LA EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES.** D. García-Gómez, M.L. Lunar, S. Rubio.

QCyM-15: **IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE ÉSTERES DEL ÁCIDO FTÁLICO EN BOLSAS DE PVC DE USO HOSPITALARIO.** M. Lazúen Muros, E. Ortega Gavilán, C. Ruiz Samblás, N. Navas Iglesias, L. Cuadros Rodríguez.

QCyM-16: **DETERMINATION OF AFLATOXINS IN DAIRY PRODUCTS AND VEGETABLE MILKS USING DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION AND HPLC WITH FLUORESCENCE DETECTION.** A.M. García-Campaña, A.M. Hamed, D. Moreno González, N. Arroyo Manzanares, M.A. Mohamed, L. Gámiz Gracia.

QCyM-17: **DETERMINATION OF ENNIANTINS AND BEAVERICIN IN RICE USING UHPLC-MS/MS.** A.M. García-Campaña, N. Arroyo-Manzanares, C. Herrera Sánchez, P. Arenas Fernández, L. Gámiz-Gracia.

QCyM-18: **METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE LOS CONTAMINANTES INCLUIDOS EN LA LISTA DE OBSERVACIÓN DE LA UNIÓN EUROPEA** J.L. Malvar, C. Abril, J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso.

QCyM-19: **DETERMINACIÓN Y ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ETOXIQUIN EN MUESTRAS DE SALMÓN MEDIANTE FIA.** M. Vandeput, R. Rodríguez-Gómez, A.-M. Izere, A. Zafra-Gómez, K. de Braekeleer, C. Delporte, P. Van Antwerpen, J.-M. Kauffmann.

QCyM-20: **PRESENCIA DE BISFENOLES CON ACTIVIDAD ESTROGÉNICA DEMOSTRADA EN MUESTRAS DE ALIMENTOS CONSUMIDOS POR NIÑOS EN EDAD PREESCOLAR.** A. Zafra Gómez, M.T. García-Córcoles, R. Rodríguez-Gómez, A. Rivas, F. Olea-Serrano, J.L. Vílchez.

QCyM-21: **CARACTERIZACIÓN “IN-SITU” DE AEROSOL EN ENTORNOS INDUSTRIALES AGRESIVOS MEDIANTE LIBS A DISTANCIA.** L.M. Cabalín, T. Delgado, D. Girón, J. Ruiz, J.J. Laserna.

QCyM-22: **INDICADORES AMBIENTALES PARA EVALUAR LA CAPACIDAD DE CARGA EN ACUICULTURA DE PECES EN ESTANQUES DE TIERRA.** F. Treviño, E. Asensio, J.A. López-López, C. Mendiguchía.

SEN-01: **FRESHNESS SENSOR FOR APPLICATIONS IN PORK MEAT.** I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, M.M. Erenas, A. Martínez-Olmos, L.F. Capitán-Vallvey.

SEN-02: **APLICACIÓN IN SITU DE UN DISPOSITIVO PORTÁTIL BASADO EN UN SENSOR ÓPTICO PARA DETERMINAR CO₂ GASEOSO.** M.D. Fernández-Ramos, F. Moreno-Puche, A. Martínez-Olmos, P. A. García-López, L.F. Capitán-Vallvey.

SEN-03: **INMOVILIZACIÓN DE CARBON QUANTUM DOTS SOBRE PAPEL PARA LA DETERMINACIÓN DE GLUTATION.** I. Ortiz-Gómez, A. Salinas-Castillo, I. de Orbe-Payá, M. Ortega-Muñoz, F. Santoyo-González, L.F. Capitán-Vallvey.

SEN-04: **SENSOR ÓPTICO NIR PARA DETERMINAR CO₂ GASEOSO CON APLICACIONES IN-VIVO.** F. Mirza-Montoro, M.D. Fernández-Ramos, I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, L.F. Capitán-Vallvey.

SEN-05: **SENSOR ÓPTICO IMPRESO PARA LA DETERMINACIÓN DE CO₂ GASEOSO.** F. Mirza-Montoro, M.D. Fernández-Ramos, I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, L.F. Capitán-Vallvey.

SEN-06: **IMPLEMENTACIÓN DE UN SENSOR LUMINISCENTE BASADO EN CARBON DOTS PARA DETECCIÓN DE HEMOGLOBINA CON UN DISPOSITIVO PORTÁTIL.** F. Murru, R. Sánchez-Mudarra, A. Salinas-Castillo, D.P. Morales, L.F. Capitán-Vallvey

TE-01: **TAILOR-MADE DEEP EUTECTIC SOLVENTS TO ENHANCE THE EXTRACTION OF BIOACTIVE COMPOUNDS FROM LEMON VERBENA.** M.E. Alañón, M. Ivanovic, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero.

TE-02: **COMPARATIVA DE LA OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS BIOACTIVOS EN LA SUPERFRUTA CHILENA (*Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz).** M. Vázquez-Espinosa, A.V. González-de-Peredo, E. Espada-Bellido, M. Ferreiro-González, C. Carrera, M. Palma, C.G. Barroso, G.F. Barbero.

TE-03: **AUTOMATIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO MEDIANTE UN SISTEMA MULTIJERINGA PARA ANÁLISIS DE MIGRACIÓN.** P. Ortega-Barrales, I. Delgado-Blanca, A. Ruiz-Medina, E.J. Llorent-Martínez.

TE-04: **OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN AVANZADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS Y ANTOCIANINAS EN MIRTO (*Myrtus communis* L.).** A.V. González-de-Peredo, M. Vázquez-Espinosa, E. Espada-Bellido, G.F. Barbero, A. Jiménez-Cantizano, M. Ferreiro-González, C. Carrera, M. Palma, C.G. Barroso.

TE-05: **GREEN EXTRACTION TECHNOLOGIES FOR OBTAINING OF BIOACTIVE COMPOUNDS FROM *Hibiscus sabdariffa*.** S. Pimentel-Moral, I. Borrás-Linares, J. Lozano-Sánchez, D. Arráez-Román, A. Martínez-Férez, A. Segura-Carretero.

TE-06: **ESTUDIO DE LA OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES EN SISTEMAS TRADICIONALES DE ELECTROMEMBRANA (EME) MEDIANTE DISEÑO EXPERIMENTAL (D-OPTIMAL).** A. Arias-Borrego, R. Fernández-Torres, J. Coello, M.A. Bello-López, T. García-Barrera, J.L. Gómez-Ariza, M. Ramos-Payán.

TE-07: **EXTRACCIÓN DE CAROTENOIDES DE CHILE HABANERO (*Capsicum chinense*) MEDIANTE DISOLVENTES LÍQUIDOS PRESURIZADOS.** J.A. Olgúin-Rojas, L.A. Vázquez-León, G.F. Barbero, M. Palma, M.A. García-Alvarado, G.C. Rodríguez-Jimenes.

TE-08: **PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE MICROCÁPSULAS DE EXTRACTOS VEGETALES SECOS MEDIANTE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDOS.** L.A. Vázquez-León, J.A. Olgúin-Rojas, G.F. Barbero, P. Aguirre-Lara, M. Cordero-Brizcón, Miguel Palma, G.C. Rodríguez-Jimenes.

TE-09: **EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDOS DE CAPSINOIDES EN PIMIENTOS.** M. Vázquez-Espinosa, A.V. González-de-Peredo, E. Espada-Bellido, M. Ferreiro-González, C. Carrera, M. Palma, C.G. Barroso, G.F. Barbero

TE-10: **USO DE LA EXTRACCIÓN CON BARRAS AGITADAS POLARES PARA LA DETERMINACIÓN MULTIRRESIDUO DE QUINOLONAS EN MUESTRAS DE LECHE CRUDA DE VACA.** A. Zafra-Gómez, M.T. García-Córcoles, M. Çipa, R. Rodríguez-Gómez, D. Barrón, A. Navalón.

TE-11: **DETERMINACIÓN DE ANTIINFLAMATORIOS NO ESTEROIDEOS MEDIANTE MICROEXTRACCIÓN ELECTROKINETICA EMPLEANDO UN DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO.** N. Aranda Merino, M. Ramos Payán, M. Callejón Mochón, M. Villar Navarro, R. Fernández-Torres.

TE-12: **DETERMINATION OF Pb USING Fe₃O₄@GO JOIN TO DPTH FOR FERROFLUID BASED DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION.** M.M. López Guerrero, E. Vereda Alonso, M.T. Siles Cordero, A. García de Torres, J.M. Cano Pavón.

TS-01: **CONTINUOUS SOLID PHASE SYSTEM COMBINED WITH GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY FOR THE DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN EDIBLE OILS.** A.J. Rascón, L. Palacios Colón, E. Ballesteros.

TS-02: **ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY FOR THE ISOLATION AND DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN MEAT AND FISH.** A.J. Rascón, A. Azzouz, S. Chafi, E. Ballesteros.

TS-03: **OPTIMIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN UVAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ULTRA-EFICACIA (UHPLC-DAD-FL).** A.V. González-de-Peredo, M. Vázquez-Espinosa, E. Espada-Bellido, G.F. Barbero, Z. Piñeiro, M. Ferreiro-González, C. Carrera, M. Palma, C.G. Barroso.

TS-04: METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS DE USO INDUSTRIAL Y DOMÉSTICO, PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL Y HORMONAS EN VEGETALES DE CONSUMO HUMANO. C. Abriñ, I. Aparicio, J.L. Malvar, J. Martín, J.L. Santos, E. Alonso.

TS-05: CARACTERIZACIÓN DE CAFÉ ARÁBICA Y CAFÉ ROBUSTA MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MOVILIDAD IÓNICA. P.P. Konieczka, M.J. Aliaño-González, M. Ferreiro-González, G. Fernández Barbero, M. Palma, C. García Barroso.

TS-06: PERFIL QUÍMICO DEL EXTRACTO HIDROETANÓLICO DEL *Phlebodium decumanum*. L. Martín-Pozo, A. Zafra-Gómez, J.L. Vílchez.

TS-07: COMPARACIÓN DE LAS CAPACIDADES DE LC Y GC ACOPLADAS A ANALIZADORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS TIPO ORBITRAP PARA LA DETERMINACIÓN DE CALYSTEGINAS. A. Romera-Torres, R. Romero-González, F.J. Arrebola Liébanas, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich.

TS-08: APLICACIÓN DE HERRAMIENTAS METABOLÓMICAS PARA LA CLASIFICACIÓN DE RONES DORADOS MEDIANTE CROMATOGRFÍA DE LÍQUIDOS DE ULTRA ALTA PRESIÓN ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS ORBITRAP. J.R. Belmonte Sánchez, R. Romero-González, F. J. Arrebola-Liébanas, J.L. Martínez-Vidal, A. Garrido-Frenich.

TS-09: CARACTERIZACIÓN FENÓLICA DE MIELES DE MIELADA ESPAÑOLAS. M.J. Jara Palacios, F.J. Heredia, A. Terrab, D. Hernanz.

TS-10: BISFENOLES EN EL PAPEL TÉRMICO. DETERMINACIÓN MEDIANTE GC-MS Y HPLC-MS. O. Ballesteros García, F. Vela-Soria, A. Molina, A.M. Gálvez.

PI-01

CURRENT TRENDS IN SAMPLE TREATMENT FOR ENVIRONMENTAL ANALYSIS**S. Muniategui Lorenzo***

Grupo Química Analítica Aplicada (QANAP), Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA), Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA), Universidade da Coruña, 15071 A Coruña, Spain

*soledad.muniategui@udc.es, Tel: +34-981-167-000, Fax: +34-981-167-069

Nowadays, tons of chemicals from industrial, agricultural and household applications enter the environment and are distributed along all compartments, having impact on ecosystems, biodiversity and, in the last term, on human health. There is strong evidence that chemical exposure has been associated with adverse health effects. Some environmental pollutants are demonstrated endocrine disruptors, carcinogens or mutagens, such as pesticides, plastic additives, and personal care products; while others are suspected to present those behaviors. Therefore, the European Union has established environmental legislations to control chemical pollution, preserving the ecosystems and protecting human health.

Environmental samples comprise a wide variety of complex matrices, frequently with low concentrations of analytes and many interferences. Consequently, sample treatment is a critical step and the main source of uncertainty in the analysis of environmental samples. Moreover, and depending on the selected analytical strategy, several steps should be carried out such as extraction, clean-up, evaporation, derivatization and determination. The development of reliable methods for the determination of pollutants at low concentrations (trace/ultratrace levels) is a current analytical challenge, mainly for environmental control laboratories to ensure compliance with the limit values set by the environmental regulations. Classic extraction techniques are characterized by larger analysis time, several tedious steps and the higher use of toxic reagents and waste generation. However, their low cost, the availability in laboratory routine analysis and their incorporation in some standardized protocols support the employment of these extraction techniques. New trends in sample treatment includes alternative techniques based on less time and solvent consumption, lower sample handling, miniaturization and automation. Some of these techniques are coupled to gas/liquid chromatography-mass spectrometry allowing the extraction, clean-up and determination of target analytes in one step, simplifying the sampling handling and reducing the analysis time [1-2]. Applications of miniaturized and microextraction techniques to selected analytes and different environmental matrices will be presented.

[1] N. Salgueiro González *et. al.*, *Anal. Chim. Acta* 962 (2017) 1-14.

[2] M. Fernández-Amado *et. al.*, *Anal. Chim. Acta* 906 (2016) 41-57.

Acknowledgements: The Galician (Grant ED431C 2017/18) and Spanish governments (Grants PCIN-2015-170-C02-01 – BASEMAN JPI-Oceans Project- and CTM2016-77945-C3-3-R –ARPA-ACUA) are acknowledged. Research grants are partially financed by the FEDER/ERDF program.

PI-02

SISTEMAS ANALÍTICOS DISTRIBUIDOS: UNA MIRADA AL FUTURO DE LA QUÍMICA ANALÍTICA**F. Andrade^{*}, P. Blondeau, J. Riu, S. Macho**

Grupo de Nanosensores, Departamento de Química Orgánica y Analítica, Facultad de Química, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona

[*franciscojavier.andrade@urv.cat](mailto:franciscojavier.andrade@urv.cat), Tel: +34-977-55-8594

Vivimos una era de profundas transformaciones, en la que nuevas demandas sociales se entrelazan con una oferta tecnológica que se expande exponencialmente, creando un clima de oportunidades y desafíos sin precedentes. Desde el plano social, la creciente urbanización, el envejecimiento poblacional y el aumento de la desigualdad están provocando el colapso de los sistemas tradicionales. El cuidado de la salud es uno de los más claros ejemplos, ya que afecta a todos los países del planeta. En paralelo, la convergencia de los sistemas de información, conectividad, computación en la nube, microelectrónica, materiales y sensores está dando lugar a nuevos productos y servicios que hasta hace poco eran parte sólo en la ciencia ficción. El desafío científico actual es aprovechar el poder transformativo de estas nuevas tecnologías para dar respuesta a necesidades sociales que, por su escala, complejidad y urgencia, requieren de soluciones altamente innovadoras.

La química analítica tiene un rol fundamental en este proceso de transformación, ya que la información química y bioquímica es una parte esencial del proceso de toma de decisiones. La telemedicina, que es considerada la solución al problema del cuidado de la salud global [1], no puede implementarse si no existen sistemas de generación de información (bio)química remotos, autónomos, económicos y robustos. El desafío es adaptar los sistemas tradicionales de análisis –centrados en el laboratorio– a nuevas formas de generación de información (bio)química que puedan ser utilizadas en cualquier lugar y con formatos variables. Parches sensores que puedan ser aplicados directamente en el cuerpo para generar información bioquímica durante el ejercicio[2], sistemas de análisis químico incorporados en objetos de uso diario, espectrómetros que caben en la palma de la mano y que pueden para evaluar la calidad de los alimentos son una realidad creciente. Este es mundo de los sistemas analíticos distribuidos, un conjunto de sistemas de medición química, conectados a la nube, que permitirán solucionar grandes problemas sociales y mejorar el bienestar general de la gente. En esta charla se presentará el progreso reciente en este campo y se discutirán las distintas oportunidades que se generan. Desde sensores incorporados en prendas de vestir, a sistemas de medición autónomos en el hogar, se discutirá como se están enfrentando las barreras que permitirán generar información química en cualquier lugar. Se mencionará el diseño de sistemas de coste muy reducido, lo que permitirá la democratización del progreso y acceso a los beneficios a todos los sectores de la población.

[1] R. Hoekstra, P. Blondeau, F.J. Andrade, *Anal and Bioanal Chem*, (2018) doi: 10.1007/s00216-018-1104-9

[2] D. Diamond, S. Coyle, S. Scarmagnani, J. Hayes, *Chem. Rev.* 108 (2) (2008) 652-679.

CO-01

MONITORING OF ORGANOPHOSPHATE AND PYRETHROID METABOLITES IN HUMAN URINE BY AUTOMATED ANALYSIS: TURBOFLOW-LIQUID CROMATOGRAPHY-ORBITRAP MASS SPECTROMETRY**M. López García^{*}, R. Romero González, A. Garrido Frenich**

Department of Chemistry and Physics, Research Centre for Agricultural and Food Biotechnology (BITAL), University of Almería, Agrifood Campus of International Excellence, ceiA3, E-04120 Almería

[*mlq169@inlumine.ual.es](mailto:mlq169@inlumine.ual.es), Tel: 950214720, Fax: 950015985

Organophosphates (OPs) and pyrethroids have become an alternative to persistent pesticides, such as organochlorines. However, non-targeted organisms have been intoxicated by these compounds [1]. Several human health issues have been associated with the exposure to these compounds such as detrimental child neurodevelopment, lung cancer and altered serum hormone concentrations [2]. Among all the biological matrices, urine is the most frequently used for biomonitoring OPs and pyrethroids in humans, which have been transformed to several metabolites as 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCPy), 2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine (IMPY), p-nitrophenol (PNP), 3-chloro-7-hydroxy-4-methylcoumarin (CMHC), 2-diethylamino-6-methylpyrimidin-4-ol (DEAMPY), 3-phenoxybenzoic acid (3-PBA), 4-F-3-phenoxybenzoic acid (4-F-3-PBA) and 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-1-cyclopropane carboxylic acid (cis/trans-DCCA). In the present work, liquid chromatography (LC) coupled to triple quadrupole mass spectrometry and LC coupled to Exactive-Orbitrap mass spectrometry have been compared. Despite triple quadrupole provide better sensitivity, the Exactive-Orbitrap analyzer offers multiple advantages because its high resolving power combined with its ability to analyze an unlimited number of compounds [3].

Despite off-line solid phase extraction (SPE) is the most used extraction method for the analysis of insecticide metabolites, the use of automated techniques for sample preparation, such as turbulent flow chromatography (TFC) or SPE, can be considered. This is due to on-line systems minimize errors, reduce the overall analysis time and, therefore, increase sample throughput compared to traditional off-line methods. In this study, off-line and on-line SPE and TFC have been compared for the analysis of insecticide metabolites in urine matrices, comparing several parameters as sensitivity, sample throughput, peak shape and repeatability. Better results were obtained when on-line TFC were applied, which consists of a sample preparation system based on a column with large and porous stationary particles combined with a high flow rate of mobile phase. Satisfactory validation parameters were obtained such as recovery (ranged between 83 to 116 %) and precision (repeatability and reproducibility) (values < 19 %). Matrix-matched standard solutions were used to compensate matrix effect. Consequently, a new method has been developed for the determination of six OPs and three pyrethroids metabolites by Turboflow coupled to LC-Exactive-Orbitrap analyser, with a total analysis time of 13.83 min. The applicability of the present method has been checked analyzing thirty-five samples of human urine. PNP and IMPY have been detected in six different samples at a maximum concentration of 3.4 µg/L, being the PNP the most detected compound. Moreover a retrospective screening analysis of a database of 1500 contaminants was also carried out.

[1] A. J. Handal, L. Hund, M. Páez, *et al.*, *Arch. Environ. Con. Tox.* 70 (2016) 627-639.

[2] R. C. Lewis, D. E. Cantonwine, L. V. Anzalota Del Toro, *et al.*, *Sci. Total Environ.* 512-513 (2015) 337-344.

[3] M. Roca, N. Leon, A. Pastor, V. Yusà, *J. Chromatogr. A.* 1374 (2014) 66-76.

CO-02

TEJIDOS NO TEJIDOS PRODUCIDOS POR ELECTROSPINNING: NUEVOS MATERIALES PARA EL DESARROLLO DE BIOSENSORES Y MICROBIOREACTORES

J.F. Fernández Sánchez¹, T. Ramón Márquez¹, A.L. Medina Castillo², A. Fernández Gutiérrez¹

¹Departamento de Química Analítica. Universidad de Granada, Avd. Fuentenueva s/n, 18071 Granada, jffernan@ugr.es

²Nanomateriales y Polímeros S.L., Avd. Innovación 1, 18016 Armilla (Granada), amedina@nanomyp.com

El desarrollo de plataformas multifuncionales avanzadas con propiedades sensoras y basadas en nuevos nanomateriales ha despertado un gran interés en los últimos años [1]. Entre la amplia variedad de nanomateriales funcionales, los tejidos no tejidos (TNTs) de nanofibras obtenidos mediante electrospinning ofrecen importante ventajas [2]. Además, la técnica de co-electrospinning permite la fabricación, en un solo paso, de TNTs multifuncionales que presentan dos entornos químicos diferentes, lo que aumenta su funcionalidad así como su aplicabilidad. Por ello, estos materiales han supuesto un gran avance en los últimos años en el desarrollo de sensores [3].

Por otro lado, el uso de la transducción óptica de oxígeno es muy útil en muchos campos, incluyendo la biodetección y la motorización de una reacción enzimática en microbioreactores [4]. Para ello es necesario disponer de un material con dos funcionalidades: 1) debe permitir la inmovilización de una biomolécula en su superficie para catalizar la oxidación del analito y 2) debe contener un luminóforo sensible a oxígeno para medir el consumo del O₂ durante la reacción de oxidación. Además, debido al carácter inherente de la biomolécula (hidrófila) y del indicador de O₂ (hidrófobo), estos materiales deben contener, al menos, dos entornos químicos diferentes: un entorno hidrofílico para la inmovilización de la enzima y un entorno hidrofóbico para la encapsulación del indicador de oxígeno.

En esta comunicación se presenta el desarrollo y caracterización de un material coaxial multifuncional preparado a partir de dos soluciones poliméricas diferentes mediante co-electrospinning, que origina TNTs con una gran superficie activa, excelentes propiedades mecánicas (resistencia a la abrasión, alta resistencia a la tracción, flexibilidad, fácil manejo), alta resistencia química y que simplifica el desarrollo de biosensores enzimáticos con transducción óptica de oxígeno.

Para demostrar su aplicabilidad en el desarrollo de biosensores, se presentarán ejemplos de fases sensoras ópticas para la detección de glucosa, ácido úrico, colesterol y ácido láctico, presentando excelentes características analíticas y versatilidad, lo que ha permitido su implementación en microbioreactores.

[1] Z. Su, J. Ding, G. Wei, *RSC Advances* 4 (2014) 52598-52610.

[2] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, *Biotechnol Adv.* 28 (2010) 325-347.

[3] A.L. Medina-Castillo, J.F. Fernandez-Sanchez, A. Fernandez-Gutierrez, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3488-3495.

[4] M.-S Steiner, A. Duerkop, O.S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev* 40 (2011) 4805-4839.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación recibida por el programa People (Marie Curie Actions, Multi-ITN) de la EU grant agreement n° 608104 (EUROMBR) y el MINECO (AP2012-0944, PTQ-11-04904 and CTQ2014-53442-P).

CO-03

DEVELOPMENT OF AN ON-LINE SOLID PHASE EXTRACTION METHOD BASED ON NEW FUNCTIONALIZED MAGNETIC NANOPARTICLES. USE IN THE DETERMINATION OF Pt, Pd, Os, Ir, Ag, Au, Hg, Sb AND Bi IN SEA-WATER SAMPLES

J.C. García Mesa, P. Montoro Leal, M.M. López Guerrero, E. Vereda Alonso, A. García de Torres, J.M. Cano Pavón

Dpto. Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Spain)

A new magnetic nanosorbent based on functionalised magnetic nanoparticles (MNPs) combined with graphene (GO) sheets was synthesised: 1,5-bis(di-2-pyridyl) methylene thiocarbohidrazide (DPTH-MNP@GO).

Several procedures of synthesis were assayed and the products were characterised using different techniques, such as scanning and transmission electron microscopies (TEM and SEM), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and mass spectrometry (MS).

DPTH-MNP@GO has been used to develop a simple method for the analysis of trace amounts of metal ions present in environmental samples; the method combines on-line magnetic solid phase extraction (MSPE) with atomic spectrometry. Thus, a flow injection FI-MSPE/cold vapour generation system coupled to ICP OES method for the determination of trace amounts of elements in environmental samples has been developed. A magnet-based reactor designed to contain DPTH-MNP@GO was placed in the injection valve of the FI manifold. The accuracy of the proposed method was verified using certified reference materials and by determining the analyte contents in spiked aqueous samples. Sea water and tap water samples obtained from Malaga (Spain) were also analysed. The determined values were in good agreement with the certified values, and high recoveries for the spiked samples were obtained.

Acknowledgement: The authors thank the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT project no. CTQ2013-44791-P) for supporting this study and also FEDER funds.

CO-04

MONITORIZACIÓN IMPEDIMÉTRICA EN TIEMPO REAL DE PARABENOS EMPLEANDO LA EXTRACCIÓN ELECTROMEMBRANA MEDIANTE UN DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO ON CHIP

E. Santigosa¹, X. Muñoz Berbel³, M. Muñoz Tapia^{1*}, M. Ramos Payán^{2,*}

^{1*}maria.munoz@uab.cat, ^{2*}ramospayan@us.es

¹Universidad Autónoma de Barcelona, Departamento de Química Campus UAB, Carrer dels Til·lers, 08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona

²Universidad de Sevilla, Departamento de Química Analítica, C/ Profesor García González S/N, 41012 Sevilla

³Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CSIC), Campus UAB, Carrer dels Til·lers, 08193 Cerdanyola del Vallès, Barcelona

La electromembrana (EME) es una de las técnicas más populares empleadas en el tratamiento de muestra debido a las ventajas que ofrece. La extracción por electromembrana (EME) favorece la migración de los analitos a través de la membrana líquida soportada gracias a un campo eléctrico generado tras aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos (uno inmerso en la fase aceptora y otro en la fase donadora)

En los últimos años, la EME se ha implementado en sistemas microfluídicos con el objetivo de reducir el volumen de muestra y el tiempo de análisis, así como la cantidad de disolvente orgánico empleado como soporte líquido. Sin embargo, hoy en día algunos parámetros eléctricos que rigen la EME, como es la intensidad o el voltaje, no están bien estudiados, estando estrechamente ligado a las limitaciones que actualmente presenta dicha técnica, dificultando su empleo. Por esta razón, en este trabajo se realiza un estudio de impedancia, con el fin de obtener una mejor caracterización de los diferentes parámetros eléctricos que afectan a la electromembrana y su posterior monitorización en tiempo real de la extracción de 3 parabenos.

El dispositivo microfluídico consiste en dos micro-canales (aceptor y donador). En el interior de cada canal se encuentra sumergido un electrodo de platino de 100 micras de diámetro. Las dimensiones de cada canal son de 15 mm de longitud, 120 μm de profundidad y 2 mm de anchura. Una membrana plana (membrana líquida soportada) de polipropileno de medidas 17mm de longitud x 3 mm de ancho e impregnada con 2 μL de octanol separa la fase donadora de la aceptora.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten conocer el circuito equivalente asociado al dispositivo (tres resistencias en serie con tres capacidades en paralelo, fig.1). Haciendo posible saber qué componente eléctrico actúa en cada una de las fases del dispositivo (fase aceptora, membrana y fase donadora).

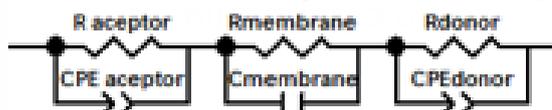


Figura1. Circuito equivalente al dispositivo microfluídico

[1] M. Restan *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 984 (2017) 116-123.

CO-05

INCREDIBLY POWERFUL, REMARKABLY EFFICIENT QUANTITATION ON A NOVEL LC/TQ MASS SPECTROMETER SYSTEM**P. Jeanville^{*}, Y. Yang, P. Stone, J. Hitchcock, R. Garnica**

Agilent Technologies, 5301 Steven Creek Blvd. Santa Clara, CA
[*patrick.jeanville@agilent.com](mailto:patrick.jeanville@agilent.com), Tel: +1-561-531-4273, Tel: +1-408-553-2312

Adulteration, proliferation of drugs of abuse and prescription medications, increased presence of excipient materials in the biosphere, use of non-regulated pesticides and other threats to the food chain, environment and human health have increased exponentially [1-3]. As a result, regulations to curtail the impact of these substances have been implemented in several regions to include the US, Europe, China and Australia amongst others [4-6].

Last year at ASMS, we introduced the revolutionary and remarkably small, Agilent Ultivo LC/MS system. Currently, we have taken Ultivo to a new level with a single software interface for entire workflows-from sample submission to reporting. Here, we present empirical data for quantitative and qualitative analyses performed on the Ultivo LC/TQ. These data demonstrate the sensitivity, robustness and dynamic ranges achievable on the system for the determination of small molecules in serum, amino acids in animal feed and synthetic fentanyl's and pesticide residues in cannabis.

[1] J. L. Martinez, *Environ. Pollut.* 157(11) (2009) 2893-2902.

[2] S. J. Mulé, G. A. Casella, *J. Anal. Toxicol.* 12 (1988) 153.

[3] M. J. Schneider, S. J. Lehotay, A. R. Lightfield, *Drug Testing Anal.* 4 (2012) 91-102.

[4] European Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results (2002).

[5] CFR Title 21 - Food and Drugs, Part 556 Tolerances for residues of new animal drugs in food (2015) United States Food and Drug Administration. Accessed Apr 1, 2016 (<http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/cfrsearch.cfm?cfrpart=556>).

[6] Health Canada Administrative Maximum Residue Limits (AMRLs) and Maximum Residue Limits (MRLs) set by Canada (2012).

CO-06

MICROESPECTROSCOPIAS RAMAN E INFRARROJO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ALFARJES NAZARÍES POLICROMADOS.**P. Arjonilla¹, A. Domínguez-Vidal¹, E. Correa-Gómez², R. Rubio-Domene², M.J. Ayora-Cañada¹**¹Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Jaén, Campus la Lagunillas E-23071, Jaén, España²Departamento de conservación, Patronato de La Alhambra y el Generalife, Granada, España

En este trabajo se muestran los estudios que se han realizado sobre las decoraciones policromadas de los alfarjes de la Sala de Dos Hermanas y la Sala de Abencerrajes. Estos techos de madera de la Alhambra están formados por estructuras construidas mediante la unión de pequeñas piezas geométricas (cuadrados, estrellas, pentágonos y hexágonos). En los últimos años se ha desarrollado un importante proyecto de conservación de estas techumbres y en paralelo a estos trabajos se realizaron los estudios que aquí se describen. Fue particularmente interesante el descubrimiento de ciertos dibujos y esquemas escondidos en el reverso de algunas piezas al desmontar los alfarjes de su localización original.

El empleo de espectroscopía Raman permitió la identificación de los materiales empleados en la policromía de las piezas, tanto en los reversos como en los anversos. En principio se planificó un estudio completamente no destructivo mediante el uso de un micro-espectrómetro Raman portátil (innoRam, B&W TEK) equipado con un láser de 785nm, un detector bidimensional CCD y una sonda de fibra óptica. La configuración experimental se modificó en función de las necesidades para adaptarse al objeto de estudio, montando para ello, la cabeza de la sonda tanto en horizontal como en vertical sobre un brazo extensor. Adicionalmente, para conseguir información sobre capas más internas, se tomaron cuidadosamente pequeñas muestras de los lugares seleccionados y se estudiaron mediante microscopía FTIR y Raman (láser 514 y 785 nm). En el caso de la microscopía infrarroja se emplearon tanto una fuente cerámica convencional como la radiación de sincrotrón (en el Helmholtz Zentrum, Berlin). En ambos casos, las muestras se prepararon en una celda de compresión de diamante para conseguir un paso óptico adecuado a las medidas en transmisión.

Los pigmentos identificados fueron blanco de plomo, cinabrio, lapislázuli, oropimente y negro de carbón. Por otro lado, el estudio reveló la técnica de ejecución de estas decoraciones. Los diferentes colores se aplicaron sobre una capa de minio que hacía las funciones de imprimación y protectora de la madera. Este resultado estaría en concordancia con las conclusiones de un estudio previo en otra sala de la Alhambra, aunque en ese caso no se consiguió una identificación inequívoca del compuesto de plomo hallado^[1]. En la parte más superficial de la decoración se observa una capa craquelada que se identificó como cera de abeja. Esta fue probablemente una capa protectora aplicada en la intervención documentada realizada en la Alhambra durante la primera mitad del siglo 20. Durante estos trabajos, la carpintería se trató con una mezcla de aceite de linaza, trementina y cera de abeja para protegerla del deterioro. Finalmente, fue posible detectar la presencia de material proteico, probablemente empleado como aglutinante para fijar los pigmentos.

[1] C. Cardell, L. Rodriguez-Simon, I. Guerra, A. Sanchez-Navas, *Archaeometry* 51 (2009) 637.

Agradecimientos: Este trabajo se ha llevado a cabo en colaboración con el Patronato de la Alhambra y el Generalife y ha sido financiado por los proyectos de investigación BIA2013-41686-R y BIA2017-87131-R (Ministerio de Economía y Competitividad y fondos FEDER) y UJA2014/06/12 (Universidad de Jaén, Caja Rural de Jaén).

CO-07

SIMPLIFICANDO EL ANÁLISIS DE METALES EN AGUAS MARINAS: ANÁLISIS DIRECTO DE MICRO-MUESTREADORES SÓLIDOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN HORNO DE GRAFITO

R.J. González Álvarez¹, J.J. Pinto Ganfornina¹, D. Bellido Milla², C. Moreno¹

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz, 11510, Puerto Real, España

²Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510, Puerto Real, España

A la hora de llevar a cabo el estudio de metales presentes en el agua de mar, en la mayoría de los casos se hace necesario realizar una etapa de preconcentración previa, para la cual el empleo de sistemas de microextracción presenta un uso cada vez más extendido. De entre todas las posibilidades existentes, tomando como referencia los principios de la Química Verde, la microextracción en fase líquida con capilares de fibra hueca, en configuración de barra de disolvente (SBME), ha surgido en los últimos años como una de las alternativas más eficaces para lograr tal fin, simplificando notablemente la manipulación de la muestra [1,2]. La SBME utiliza sistemas químicos de extracción selectivos con el metal de interés, empleando un montaje sencillo, en el que una fibra polimérica porosa ejerce de soporte para el agente extractante, facilitando el transporte del analito metálico desde la muestra a una disolución receptora contenida en el interior de la fibra. Dicha disolución receptora puede tener carácter orgánico (configuración en 2 fases) o acuoso (configuración en 3 fases).

No obstante, la SBME presenta el inconveniente de tener que recuperar la disolución receptora para cuantificar el metal extraído, lo que dificulta la automatización del proceso y supone cierta manipulación adicional de la muestra. Para dar solución a este problema, en este trabajo se ha propuesto un método de análisis directo haciendo uso de la Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito para muestras sólidas (SS-GF-AAS) como técnica de determinación. De este modo, en lugar de manipular la fibra para extraer la fase receptora, se ha considerado que la barra de disolvente es una muestra sólida, por lo que ha sido posible realizar el análisis directo de la misma sin necesidad de recurrir a una etapa de recuperación. El método propuesto ha sido desarrollado, optimizado, validado y aplicado con éxito para dos metales diferentes: plata y cobre. En primer lugar, se estudió el comportamiento de las barras de disolvente con la temperatura en un horno de mufla. En segundo lugar, se realizó una optimización del programa de temperatura, utilizando una configuración en 3 fases para la plata y en 2 fases para el cobre. Por último, tras haber optimizado el sistema químico de extracción, el método fue validado y aplicado en tres muestras de agua de mar, lográndose determinar, de manera directa, el contenido en plata y cobre de las mismas. Los resultados obtenidos evidencian que el tándem formado por la SBME y la SS-GF-AAS constituye una alternativa eficaz para la determinación de metales en ecosistemas marinos.

[1] J.A. López-López, B. Herce-Sesa, C. Moreno, *Talanta* 159 (2016) 117-121.

[2] J.J. Pinto, M. Martín, B. Herce-Sesa, J.A. López-López, C. Moreno, *Talanta* 142 (2015) 84-89.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Ministerio de Economía, Industria y Competitividad del Gobierno de España por su apoyo económico en el Proyecto CTM-2013-47549-P.

CO-08

COMPARACIÓN DE LAS CAPACIDADES DE LC Y GC ACOPLADAS A ANALIZADORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS TIPO ORBITRAP PARA LA DETERMINACIÓN DE CALYSTEGINAS

A. Romera-Torres*, R. Romero-González, F.J. Arrebola Liébanas, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich

Departamento de Química y Física, Área de Química Analítica, Centro de Investigación en Biotecnología Alimentaria (BITAL), Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario ceiA3, Universidad de Almería, Carretera de Sacramento s/n, E-04120 Almería, España. *art291@ual.es

En los últimos años ha aumentado el interés en el estudio de metabolitos secundarios de plantas, sobre todo en aquellos que poseen aplicaciones médicas o tienen potencial para ellas, como es el caso de las calisteginas. Las calisteginas son un grupo de alcaloides nortropánicos descubiertos en 1988 en *Calysegia sepium* y su estructura fue elucidada dos años más tarde. Actualmente se han descrito 14 calisteginas clasificadas en grupos A, B o C según el número de grupos hidroxilos que posean (3, 4 ó 5 respectivamente). Además, poseen un anillo bicíclico (nortropano) con un átomo de N como puente [1]. Esta estructura las hace similares a los azúcares y les confiere una actividad selectiva de inhibición hacia ciertas glucosidasas, siendo algunas de ellas potentes inhibidoras de las β -glucosidase y α -galactosidase [2].

Debido a la similitud de su estructura con los alcaloides del tropano (AT), la presencia de las calisteginas fue confirmada en la familia Solanaceae, así como en las Convolvulaceae, Erythroxylaceae y Brassicaceae, conocidas por ser ricas en AT [3]. Teniendo en cuenta que las calisteginas pertenecientes a un mismo grupo poseen la misma fórmula molecular y los grupos hidroxilos varían en posición y estereoquímica [4], la separación cromatográfica es un reto.

El objetivo de este estudio es una comparación de las capacidades de la cromatografía de líquidos y de gases acopladas a espectrometría de masas de alta resolución (LC-Orbitrap y GC-Q-Orbitrap respectivamente) para el análisis de las calisteginas A3, A5, B1, B2, B3, B4 y C1.

Inicialmente, los analitos son extraídos mediante un procedimiento de extracción sólido-líquido, utilizando una disolución metanol/agua (50/50, v/v). Usando LC-Orbitrap se consiguió la cuantificación individual de las calisteginas A3, A5, B3, B4 y C1, pero conjunta de B1 y B2, en un tiempo total de análisis de 35 minutos con una simple extracción sólido-líquido (15 minutos). Por el contrario, el método GC-Q-Orbitrap proporciona la separación completa de las 7 calisteginas en 40 minutos de análisis, aunque para ello fue necesaria una serie de etapas adicionales como evaporación, liofilización y derivatización, necesitando un día y medio para procesar las muestras.

De este modo se concluye que la metodología de LC es más conveniente para monitorizar la presencia de calisteginas, mientras que la de GC lo es para cuantificar.

[1] M. Friedman, C.E. Levin, Glycoalkaloids and Calystegine Alkaloids in Potatoes, Second Edi, Elsevier Inc., 2016.

[2] B. Dräger, *Nat. Prod. Rep.* 21 (2004) 211–223.

[3] N. Asano, *Mech. Ageing Dev.* 116 (2000) 155–156.

[4] N. Asano, R.J. Nash, R.J. Molyneux, G.W.J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* 11 (2000) 1645–1680.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER ref. CTQ2015-69899-R) el apoyo financiero.

CO-09

μTAD PARA LA DETERMINACIÓN DE CREATININA EN ORINA**M.J. Arroyo¹, M.M. Erenas¹, A. Salinas-Castillo¹, I. de Orbe-Payá¹, P. Blondeau², F.J. Andrade², L.F. Capitán-Vallvey¹**¹ECsens, Departamento de Química Analítica, Campus Fuentenueva, 18071. UGR²Departament de Química Analítica i Química Orgànica, 43002. URV

La creatinina es una molécula de gran interés en clínica que se origina como metabolito de deshecho de la creatina, molécula que, en su forma fosforilada, sirve como reserva energética en tejidos que necesitan altas demandas de ésta como lo son el músculo esquelético y el cerebro. Dado que se excreta por el riñón, la creatinina se utiliza como biomarcador para conocer la función de éste, o para comprobar si existe otro tipo de patologías asociadas que influyan en la función renal o disfunciones a nivel muscular.

Para la determinación de creatinina en orina existen toda una serie de procedimientos que, aunque no muy complejos, exigen reactivos en disolución, instrumentación y un laboratorio donde llevarlo a cabo. El método de Jaffe es el habitualmente usado en laboratorios de análisis clínico y, aunque sencillo, necesita de al menos 5 minutos para que se desarrolle la reacción y poder llevar a cabo la medida espectrofotométrica.

En el presente trabajo, presentamos un dispositivo POC (Point-Of-Need) microfluídico basado en hilo (μTAD) (Figura 1) con su correspondiente soporte, que permite al propio paciente monitorizar la concentración de creatinina de forma sencilla y rápida, usando un bajo volumen de muestra y obtener el resultado del análisis a través de su smartphone.

El μTAD contiene los reactivos necesarios inmovilizados sobre hilo de algodón que se encuentra dispuesto en un pequeño accesorio (Figura 1). La adición de un volumen de orina en la zona de muestreo ajusta el pH a 3.8 por disolución del tampón y transforma la creatinina presente en ion creatinínico y éste, por capilaridad, alcanza la zona de reconocimiento donde se encuentran los reactivos. El cambio de color del μTAD se produce por intercambio iónico debido a la entrada del creatinínico en la membrana, que compleja con el ionóforo presente, calix[4]pirrol derivado, lo que exige la desprotonación del indicador lipofílico presente (ETH7075), con el fin de mantener la electroneutralidad del sistema. El color que toma el sensor depende de la concentración de creatinina de la muestra, que es digitalizado y analizado, obteniendo la componente H (tono) del espacio HSV con ayuda de un smartphone. El tiempo de análisis es de 30 s y el límite de detección de 1.6×10^{-6} M en creatinina.



Figura 1. μTAD para el análisis de creatinina en orina.

[1] M.M. Erenas, I. de Orbe-Payá, L.F. Capitan-Vallvey, *Anal. Chem.* (2016) 5331–5337

[2] T. Guinovart, D. Hernández-Alonso, L. Adriaenssens, P. Blondeau, M. Martínez-Belmonte, F.X. Rius, et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 2435–2440

Agradecimientos: Ministerio de Economía y Competitividad, proyecto CTQ2016-78754-C2-1-R

CO-10

ESTUDIO METABOLÓMICO BASADO EN ESPECTROMERÍA DE MASAS DE LA RESPUESTA BIOLÓGICA DEL RATÓN *Mus musculus* EN ENSAYOS DE EXPOSICIÓN A DDE Y DELTAMETRINA**S. Ramírez-Acosta^{1,2,3,*}, F. Arellano-Beltrán^{1,2,3}, T. García-Barrera^{1,2,3}, F. Navarro⁴, A. Arias-Borrego^{1,2,3} J.L. Gómez-Ariza^{1,2,3}**

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, España.

²Campus Agroalimentario Internacional de Excelencia ceiA3, Universidad de Huelva, España.

³Centro de Investigación en Salud y Medioambiente (RENSMA), Universidad de Huelva, España.

⁴Departamento de Biología Ambiental y Salud Pública, Biología Celular, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, España.

*sara.ramirez@dqcm.uhu.es

Deltametrina y p, p'-diclorodifenildicloroetileno [p, p'-DDE (DDE)] son dos plaguicidas de uso común en la industria y la agricultura [1]. Estos pesticidas persisten en el medio ambiente y su liberación afecta a la salud humana, provocando alteraciones endocrinas, cambios en el sistema reproductivo, supresión inmune y efectos neurotóxicos [2,3]. Con el fin de investigar los cambios metabólicos después de la exposición aguda a estos pesticidas, se realizó un estudio metabólico en ratones *Mus musculus* mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Los ratones *Mus musculus* (BALB/CBYJ) de 7 semanas de edad se alimentaron *ad libitum* con pienso convencional y tras tres días de aclimatación se dividieron aleatoriamente en dos grupos, uno utilizado como grupo control y el otro sujeto a una mezcla de deltametrina y DDE, utilizando una administración oral de 100 µL de una solución que contiene 8.6 mg/kg de deltametrina y 81 mg/kg de DDE por día durante un período de 10 días.

Los ratones se anestesiaron por inhalación individual de isoflurano para ser sacrificados mediante punción cardíaca. Los órganos de interés (hígado y riñón) fueron diseccionados y congelados en nitrógeno líquido hasta su análisis. El suero se obtuvo mediante centrifugación de la sangre tras incubarse durante 30 min a 37 °C en la oscuridad. La pulverización de los tejidos se realizó mediante un homogeneizador SPEX SamplePrep. Los metabolitos polares de los tejidos se extrajeron con una solución de metanol preenfriado y en el caso de los metabolitos del suero con una mezcla 1:1 de metanol/etanol. Los sobrenadantes obtenidos se llevaron a sequedad y se sometieron a una derivatización química en dos etapas con hidrocloreuro de metoxiamina y N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (MSTFA) previa al análisis mediante GC-MS. Los perfiles metabólicos obtenidos se compararon estadísticamente mediante análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA). Los resultados han mostrado alteraciones en diversas rutas metabólicas en las que se incluyen el metabolismo de lípidos, aminoácidos y estrés oxidativo.

[1] A. Tewari, J.P.S. Gill, *Vet World* 7 (2014) 152–157.

[2] A. Ben Slima, Y. Chtourou, M. Barkallah, H.Fetoui, T. Boudawara, R. Gdoura, *Hum. Exp. Toxicol.* 36 (2017) 218-226.

[3] M. Cetkovic-Cvrlje, M. Olson, B. Schindler, H.K. Gong, *J. Immunotoxicol.* 13 (2015) 108-118.

CO-11

POSTPRANDIAL RESPONSE TO THE ORAL-FAT TOLERANCE TEST (OFTT) ON PLASMA METABOLOMIC PROFILE TO PREDICT DIABETES**A. López-Bascón^{1,2,3,4}, M. Calderón-Santiago^{1,2,3,4}, A. Camargo^{1,5}, J. López-Miranda^{1,5},
F. Priego-Capote^{1,2,3,4}**

¹Maimónides Institute for Biomedical Research (IMIBIC)/University of Córdoba/Reina Sofía University Hospital, Córdoba, Spain.

²Department of Analytical Chemistry, University of Córdoba, Córdoba, Spain.

³CeiA3 Agroalimentary Excellence Campus, University of Córdoba, Córdoba, Spain.

⁴CIBER Fragilidad y Envejecimiento Saludable (CIBERfes), Instituto de Salud Carlos III, Spain.

⁵CIBER Fisiopatología Obesidad y Nutrición (CIBEROBN), Instituto de Salud Carlos III, Spain.

The oral-fat tolerance test (OFTT) is based on weight-adjusted meal with a pre-set composition administered to fasting people [1]. The body response to this meal can reveal metabolic disorders such as lipemia. The physiological and biochemical response to a meal is complex since it depends on many anthropometric and external factors and it involves several processes such as energy storage, metabolic switch in some organs, inflammation and oxidative stress [2–3].

Although OFTT has already been used to assess postprandial lipemia, there are other metabolic pathways affected by OFTT and, thus, these alterations could be associated to other metabolic disorders. The present research is focused on detecting changes in the concentration of plasma metabolites occurring in the postprandial period after the OFTT. This approach was applied to a cohort of non-diabetic individuals at year 0, but 50% of them became diabetic 3 years later. Therefore, metabolomic analysis was targeted at discriminating future diabetic patients versus non-diabetic individuals.

Samples were analyzed by LC–QTOF MS/MS and GC–TOF/MS leading to a total number of 365 tentatively identified metabolites by combination of both analytical techniques. The study of the metabolic alterations after OFTT revealed that some metabolites reacted in a significantly different manner in future diabetic individuals. Significant metabolites were used to configure a potential panel of metabolites with capability for diabetes prediction. The behavior of metabolites included in the panel was studied in deep by using curves of incidences and ROC curves to check their predictive performance.

[1] D. Lairon, J. Lopez-Miranda, C. Williams, *Eur. J. Clin. Nutr.* 61 (2007) 1145–1161.

[2] J. Lopez-Miranda, C. Williams, D. Larion, *Br. J. Nutr.* 98 (2007) 458–473.

[3] A. Shrestha, E. Müllner, K. Poutanen, H. Mykkänen, A.A. Moazzami, *Eur. J. Nutr.* 56 (2017).

CO-12

DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA MONITORIZACIÓN DE ÉSTERES FOSFATO COMO CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EMPLEANDO HOJAS DE ÁRBOLES ORNAMENTALES COMO BIOCAPTADORES PASIVOS

J.L. Santos, J.L. Malvar, J. Martín, I. Aparicio, E. Alonso

Departamento de Química Analítica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla. C/ Virgen de África, 7. 41011 Sevilla

En las últimas décadas, la prohibición del uso de los polibromodifenil éteres, empleados entre otros como retardantes de llama [1], ha dado lugar a la búsqueda de compuestos alternativos. Entre estas alternativas se encuentran los ésteres fosfato (APE, del inglés alkylphosphate esters) los cuales se emplean, no solo como retardantes de llama en muchos objetos de uso cotidiano, sino además, como plastificantes. Todo ello ha dado lugar al aumento de las concentraciones de estos contaminantes en el medioambiente, encontrándose tanto en el aire de las ciudades, como en aguas superficiales, suelos o sedimentos.

El control de la contaminación atmosférica debido a este tipo de contaminantes se realiza habitualmente mediante el análisis de la fracción gaseosa o la asociada a las partículas atmosférica, empleado para la toma de muestras captadores activos y/o pasivos. Sin embargo, el uso de estos captadores presenta ciertas limitaciones. Por ejemplo, no existen sorbentes específicos para la toma de muestras del amplio espectro de contaminantes orgánicos que son emitidos a la atmósfera, especialmente en el caso de los contaminantes emergentes. Además, estos sistemas de muestreo tienen poca capacidad de anticipación en el caso de episodios puntuales de contaminación. Estas limitaciones podrían solventarse con el uso de las hojas de los árboles como biocaptadores o bioindicadores de la contaminación atmosférica. Para ello, es necesario el desarrollo de metodologías analíticas que permitan la determinación fiable de estos contaminantes en las hojas.

En base a ello, el objetivo de este trabajo fue desarrollar una metodología analítica para la determinación de siete APE en hojas de árboles ornamentales. Para ello, se seleccionó el naranjo amargo como especie objeto de estudio. El método se basó en la extracción de los APE empleando extracción con líquidos presurizados y posterior determinación mediante cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo. La optimización de las variables de mayor influencia en el proceso de extracción se realizó empleando diseños experimentales Box-Behnken para una mejor evaluación de las interacciones entre las mismas. El método optimizado presentó elevadas recuperaciones (superiores al 60 %) y bajos límites de detección, lo que hacen de este un método adecuado para la monitorización de APE en este tipo de matrices. La aplicabilidad del método se puso de manifiesto con el análisis de las hojas de naranjo de la ciudad de Sevilla.

[1] P. Kurt-Karakus, H. Alegria, A. Birgul, E. Gungormus, L. Jantunen, *Sci. Total Environ.* 625 (2018) 555–565

ALI	ALIMENTOS.....	31
BIO	BIOANÁLISIS.....	52
QMyC	QUÍMICA DE LOS CONTAMINANTES Y DEL MEDIOAMBIENTE....	65
SE	SENSORES.....	87
TS	TÉCNICAS SEPARATIVAS.....	93
TE	TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN.....	105
OT	OTROS.....	115

ALI-01

DETERMINACIÓN DE TIACLOPRID EN MUESTRAS DE TÉ MEDIANTE EL QUENCHING PRODUCIDO EN LA LUMINISCENCIA DEL TERBIO**E.J. Llorent-Martínez, M.I. Soler-Gallardo, A. Ruiz-Medina**

Departamento de Química Física y Analítica. Facultad de Ciencias Experimentales.
Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas S/N, 23071, Jaén

El tiacloprid es un insecticida de la familia de los neonicotinoides, con un amplio espectro de acción. Se utiliza en diferentes cultivos, incluyendo el arroz, frutas y vegetales. Hay un gran número de métodos analíticos para su determinación, la mayoría de ellos empleando cromatografía líquida. Sin embargo, también es deseable el desarrollo de métodos rápidos, sencillos y económicos para el análisis de rutina. En esta comunicación proponemos el empleo de la luminiscencia sensibilizada por terbio para el análisis de tiacloprid en muestras de té. La luminiscencia sensibilizada por terbio normalmente se emplea para la determinación de compuestos orgánicos fluorescentes que pueden complejarse con el terbio. Debido a esta complejación, la intensidad de luminiscencia aumenta de forma proporcional a la concentración del analito, siendo las características más destacadas de esta técnica de análisis la obtención de bandas de emisión estrechas (debidas al terbio), grandes desplazamientos Stokes y un elevado tiempo de vida de luminiscencia (eliminando la interferencia que pueden causar otros compuestos fluorescentes).

En el método propuesto, el tiacloprid produce una disminución (quenching) de la luminiscencia del terbio, al contrario de la metodología más habitual (aumento de la señal analítica). Esta disminución de la señal es proporcional a la concentración de tiacloprid en el rango lineal de 0.2 a 7 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Tras llevar a cabo la extracción del tiacloprid mediante una extracción en fase sólida, el límite de detección del método es adecuado para cumplir con la normativa de tiacloprid en muestras de té según la Unión Europea: 10 mg kg^{-1} . Se han llevado a cabo estudios de recuperación en diversas muestras de té, y los resultados obtenidos se han comparado con un método de referencia cromatográfico, sin observar diferencias significativas. Por lo tanto, este método analítico podría emplearse para el control de rutina de tiacloprid en muestras de té, aunque los resultados positivos tendrían que confirmarse por HPLC-MS.

ALI-02

RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR CUANTITATIVA DE FÓSFORO COMO HERRAMIENTA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ETIDRÓNICO EN AGUAS DE LAVADO DE ALIMENTOS

J.R. Belmonte-Sánchez*, I. Fernández de las Nieves, R. Romero-González,
F.J. Arrebola-Liébanas, J.L. Martínez-Vidal, A. Garrido-Frenich

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Almería, Carretera Sacramento s/n, E-04071 Almería, España
[*joseraulbs@gmail.com](mailto:joseraulbs@gmail.com) Tel: +34-950-214-720, Fax: +34-950-015-008

La resonancia magnética nuclear cuantitativa (q -RMN) es una herramienta versátil que se refiere al uso de la RMN para determinar la concentración de una o más especies químicas en disolución. Esta técnica ha ganado popularidad en los últimos años, especialmente en el análisis de contaminantes y aditivos químicos en matrices agroalimentarias [1,2]. En el presente trabajo, se ha introducido por primera vez un estudio cuantitativo de ácido etidróico (1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico, HEDP) mediante q -RMN de fósforo (^{31}P - q RMN) como método para la determinación de su contenido en aguas industriales de procesos de lavado de vegetales antes de su comercialización. El HEDP es un inhibidor de la corrosión que puede formar complejos estables con los iones y que puede disolver los óxidos en la superficie metálica. Cuenta con propiedades únicas que lo hacen difícil de hidrolizar y difícil de descomponer bajo las condiciones normales de luz y calor, vendiéndose típicamente como una solución industrial acuosa al 60 %. Su uso como agente estabilizador de agua y anticorrosivo le permite inhibir la formación de incrustaciones en equipos de procesos industriales y actúa como un agente estabilizante en limpiadores industriales [3]. Por ello, es un aditivo común en las plantas de procesamiento de productos agrícolas y justifica la necesidad de métodos simples y fiables para la detección de HEDP en sus aguas de lavado de productos agroalimentarios. El método aquí propuesto, en el que se aplica q -RMN, ha sido validado en agua con diferentes tiempos de análisis, permitiendo una novedosa validación de los límites de detección y cuantificación en función de la concentración a determinar, lo que supone un ahorro de costes y tiempo en aquellas muestras con alta concentración. Los límites obtenidos varían desde un límite de detección de 0.01% p/v y un límite de cuantificación de 0.03% p/v , para un minuto de análisis (116 *scans*), a un límite de detección de 0.002% p/v y un límite de cuantificación de 0.009% p/v para 15 minutos de análisis (1214 *scans*). Además, se han evaluado otros parámetros de validación, como la linealidad ($R^2 > 0,99$), recuperación (93,8%-105,2%), precisión intra e interdía (de 0,8 a 1,3%) e incertidumbre (3,9 a 4,4%). El método desarrollado ha sido aplicado con éxito para la determinación de HEDP en 10 muestras de aguas industriales de procesamiento agroalimentario empleadas para la limpieza de frutas y verduras previo a su comercialización, proporcionando resultados adecuados y obteniéndose concentraciones entre <0.002 a 0.5% (p/v).

[1] H. Maki, G. Sakata and M. Mizuhata, *Analyst* 142 (2017) 1790–1799.

[2] B. M. Huang, S. Y. Xiao, T. B. Chen, Y. Xie, P. Luo, L. Liu and H. Zhou, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 139 (2017) 193–204.

[3] <http://www.irowater.com/span/Organophosphoric/HEDP.htm> (accedido el 20 de Junio de 2018).

Agradecimientos: Los autores agradecen la ayuda económica al proyecto RTC-2017-6170-2 (MINECO/FEDER, UE).

ALI-03

APLICACIÓN DE FTIR-ATR Y RAMAN PARA IDENTIFICAR Y CUANTIFICAR ACEITE DE OLIVA EN MEZCLAS DE ACEITES VEGETALES

A. M. Jiménez Carvelo¹, A. Koidis², A. González Casado¹, L. Cuadros Rodríguez¹

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, C/ Fuentenueva, sn, Granada 18071, España, e-mail: amariajc@ugr.es

²Institute for Global Food Security, Queen's University, C/ 18-30 Malone Road, Belfast BT9 5BN, (Northern Ireland, UK)

La aplicación convencional de las técnicas de espectrometría vibracional, como FTIR y RAMAN, para la autenticación del aceite de oliva se basa en llevar a cabo el análisis del aceite sin necesidad de realizar un pre-tratamiento previo del mismo, sin embargo éstas técnicas tienen una baja selectividad y en el caso de adulteraciones de aceite de oliva con más de dos aceites vegetales no dan buenos resultados. De hecho, en bibliografía es difícil encontrar trabajos donde se desarrollen métodos para detectar adulteraciones de aceite de oliva con otros aceites vegetales y cuantificar la proporción del mismo en mezclas con más de dos aceites vegetales.

No obstante es posible desarrollar un método global de autenticación de aceite de oliva si se lleva a cabo una etapa de pre-tratamiento previo al análisis por FTIR y RAMAN del aceite, permitiendo resolver el problema de la baja selectividad de las técnicas.

En esta comunicación se presentará el análisis llevado a cabo así como los resultados obtenidos de la aplicación de las técnicas FTIR-ATR y RAMAN para la autenticación de aceite de oliva, llevando a cabo una reacción de transesterificación metílica previa a su análisis espectrométrico. La metodología está basada en tres etapas secuenciales: (i) diferenciar aceites de oliva de diferentes categorías de otros aceites vegetales comestibles; (ii) detectar adulteraciones de aceites de oliva con otros aceites vegetales; y (iii) cuantificar la proporción de aceite de oliva en mezclas con otros aceites vegetales. Para ello se analizaron 146 muestras de aceite de oliva y de otros aceites vegetales y 30 mezclas de aceite de oliva con más de 8 aceites vegetales diferentes y se aplicaron diferentes herramientas quimiométricas de clasificación y cuantificación multivariable a partir de las huellas dactilares espectroscópicas de cada una de las muestras de aceites analizadas [1].

El método desarrollado permite discriminar el 100% de las muestras de aceite de oliva de otros aceites vegetales y cuantificar la proporción de aceite de oliva, en el intervalo 20-80%, en mezclas de este con otros aceites vegetales, independientemente del tipo (origen botánico, crudo o refinado) y del número de los aceites vegetales presentes en la mezcla. Los errores encontrados en validación, expresados como la media de los errores absolutos son del 14%.

[1] A.M. Jiménez-Carvelo, M.T. Osorio, A. Koidis, A. González-Casado, L. Cuadros-Rodríguez, *LWT-Food Sci. Technol.* 86 (2017) 174-184.

ALI-04

AUTENTIFICACIÓN DE VARIEDADES DE AGUACATE MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS (HPLC) Y MÉTODOS DE CLASIFICACIÓN MULTIVARIABLE

S. Martín Torres, A.M. Jiménez Carvelo, L. Cuadros Rodríguez, A. González Casado

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, C/ Fuentenueva, sn, Granada 18071, España, e-mail: sandramartintorres24@gmail.com

El aguacate es una fruta tropical de gran importancia económica, rica en vitaminas A y B, minerales y antioxidantes reconocida como un alimento funcional y con elevado contenido graso. Numerosos estudios han indicado que el contenido graso y su composición en el aguacate varía en función de la localización de los cultivos, la variedad, el número de días entre la floración y la recolección, el contenido en materia seca e incluso de la parte estudiada de la fruta [1].

Existen diferentes estrategias para autenticar químicamente la identidad de un alimento y diferenciarlos unos de otros. Las más comúnmente empleadas son: (1) marcadores químicos; (2) determinación individual de componentes; y (3) "huellas dactilares" instrumentales.

En este trabajo se presenta un ejemplo de aplicación de la estrategia de "huellas dactilares cromatográficas" para diferenciación de aguacates comerciales en base a su variedad botánica: "Hass", "Fuerte" y "Bacon". Esta alternativa consiste en obtener una señal analítica global e inespecífica, sin que exista la necesidad de identificar cada componente (individual o en familias), que determinan el perfil cromatográfico. A partir de esta señal, que lleva implícita la información sobre el perfil composicional de la fracción lipídica, se puede obtener información valiosa sobre la especie vegetal de origen y sobre la variedad botánica correspondiente de aguacate.

Para aplicar el método, la pasta de aguacate fue previamente liofilizada, y posteriormente el aceite fue extraído con una mezcla de isopropanol/hexano mediante un sistema extractor de disolventes presurizados. El aceite resultante fue sometido a cromatografía líquida acoplada a un detector de aerosol de partículas cargadas en corona (HPLC-CAD). Para extraer información de las "huellas dactilares cromatográficas" se emplearon diferentes herramientas quimiométricas de tratamiento de datos multivariantes, de esta forma se podrá obtener la información implícita contenida en éstas y poder elaborar modelos multivariantes de clasificación [2,3].

En la comunicación se presentará el método analítico aplicado, la metodología seguida para establecer los diferentes modelos de clasificación así como los resultados obtenidos sobre el conjunto de muestras de estudio.

[1] R. Ferreyra, G. Sellés, J. Saavedra, J. Ortiz, C. Zúñiga, C. Troncoso, S.A. Rivera, M. González-Agüero, B.G. Defilippi, *S. African J. Bot.* 104 (2016) 15–20.

[2] J.M. Bosque-Sendra, L. Cuadros-Rodríguez, C. Ruiz-Samblas, A. P. de la Mata, *Anal. Chim. Acta* 724 (2012) 1-11.

[3] L. Cuadros-Rodríguez, C. Ruiz-Samblas, L. Valverde-Som, E. Pérez-Castaño, A. González-Casado, *Anal. Chim. Acta* 909 (2016) 9-23.

ALI-05

COMBINING CHROMATOGRAPHY AND CHEMOMETRICS FOR THE DIFFERENTIATION OF OILS FROM THE SAME BOTANICAL VARIETY (ARBEQUINA) ACCORDING TO THEIR GEOGRAPHIC ORIGIN**D.N. Vera¹, I. Ruisánchez¹, M.P. Callao^{1,*}, A.M. Jiménez Carvelo², L. Cuadros Rodríguez²**

¹ Chemometrics, Qualimetric and Nanosensors Grup, Department of Analytical and Organic Chemistry, Rovira i Virgili University, Marcel·lí Domingo s/n, 43007, Tarragona, Spain.

² Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, C/ Fuentenueva, s/n, E-18071 Granada, Spain.

Email: *amariajc@ugr.es Tel: +34-958 24 07 97

Virgin olive oil from 'Arbequina' is highly acclaimed on the international market due to its sensorial quality. In that context, it is important to prove authentication and to detect possible adulterations in olive oil [1]. Olive oil characteristics depends of parameters related especially with the botanical variety, but also of others associated with geographic area. In consequence, the oils obtained in different regions could differ in quality and composition [2]. Triglycerides content constitute a characteristic fraction of the oils and can be used to confirm their authenticity, detect possible adulterations and know the composition in mixtures. Among the instrumental techniques available, fingerprint methods provide analytical signals related to the composition of foodstuffs in a non-selective way, and allow their characterization and/or authentication. [3]

Triacylglycerides chromatographic fingerprint of 69 samples of 'Arbequina' olive oils from Catalonia and the South of Spain, have been obtained by high-performance liquid chromatography coupled to a charged aerosol detector and by high-temperature gas chromatography with a flame ionization detector. Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA) and Partial Least Squares - Discriminant Analysis (PLS-DA) classification models were developed after the application of a suitable preprocessing and principal component analysis (PCA) as exploratory technique. The main performance parameters (sensitivity, specificity and inconclusive ratio) [4] indicate that a good differentiation was obtained between samples from different geographic origins since the best results obtained were values higher than 81% for the first two parameters and lower than 9% for the inconclusive ratio. These results highlight the fact that geographic area and environmental factors influence the characteristics of 'Arbequina' oil and play an important role in cultivars.

[1] A. M. Jiménez-Carvelo, E. Pérez-Castaño, A. González-Casado, L. Cuadros-Rodríguez, *Food Chem.* 221 (2017) 1784–1791.

[2] T. H. Borges, J. A. Pereira, C. Cabrera-Vique, L. Lara, A. F. Oliveira, I. Seiquer, *Food Chem.* 215 (2017) 454–462.

[3] J. M. Bosque-Sendra, L. Cuadros-Rodríguez, C. Ruiz-Samblás, A. P. de la Mata, *Anal. Chim. Acta* 724 (2012) 1-11.

[4] C. Márquez, M. I. López, I. Ruisánchez, M. P. Callao. *Talanta*, 161 (2016) 80-86.

ALI-06

PERFIL FITOQUÍMICO Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE LOS ALCAPARRONES (*Capparis spinosa* L.): EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL PROCESO DE FERMENTACIÓN**A. Ruiz-Medina, J. Jiménez-López, E.J. Llorent-Martínez, P. Ortega-Barrales**Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales,
Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071 Jaén

El fruto de la alcaparrera, el alcaparrón (*Capparis spinosa* L.), es altamente apreciado en el aperitivo de las mesas de la región noreste de Andalucía. Su consumo se realiza tras sufrir un proceso de fermentación, que les proporciona un sabor muy característico. Con el fin de descubrir más sobre este fruto tan desconocido, se evaluó su perfil fitoquímico y su actividad antioxidante antes y después de un proceso de fermentación. Este estudio fue desarrollado mediante el uso de cromatografía líquida de alta resolución con detección por espectrometría de masas por ionización con electrospray y ultravioleta (HPLC-DAD-ESI-MSⁿ).

Ha sido posible caracterizar veintiún compuestos en el fruto, de los cuales se han cuantificado siete de ellos. El principal componente de los alcaparrones no fermentados era la glucocapparina, aunque también aparecen niveles importantes de glucósidos de quercetina y kaempferol, epicatequina y proantocianidinas. Las principales diferencias observadas en el proceso de fermentación fueron una disminución en la concentración de epicatequina, la hidrólisis de los glucósidos de quercetina y la degradación de los glucosinolatos. Fueron determinados además los contenidos fenólicos y flavonoides totales, así como las actividad antioxidante de este fruto mediante ensayos in vitro como son el ensayo DPPH y el ensayo ABTS^{•+}, gracias a los cuales se pudieron observar valores ligeramente superiores después del proceso de fermentación. Los datos presentados en esta comunicación contribuyen a un mejor conocimiento de la influencia del proceso de fermentación en el perfil fitoquímico y la bioactividad de muestras alimentarias.

Agradecimientos: Julia Jiménez-López agradece poder realizar este estudio gracias a un contrato de investigación (FPU 2013) del Ministerio de Educación y Ciencia.

ALI-07

ESTUDIO DEL PERFIL FITOQUÍMICO Y LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE EN INFUSIONES DE LAS ESPECIES *Rosa rubiginosa* Y *Fraxinus oxycarpa***P. Ortega-Barrales, J. Jiménez-López, E.J. Llorent-Martínez, A. Ruiz-Medina**Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales,
Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071 Jaén

El consumo de infusiones y tés de hierbas siempre ha formado parte de la cultura popular dentro de lo que conocemos como vida saludable. En consecuencia, resulta importante realizar el estudio de sus propiedades (bio) químicas y su composición. Gracias a la investigación que se ha realizado, se ha dado a conocer el perfil fitoquímico y la actividad antioxidante de las infusiones de hierbas de Rosa mosqueta (*Rosa rubiginosa*) y de Fresno (*Fraxinus oxycarpa*). Los perfiles químicos fueron evaluados mediante cromatografía líquida de alta resolución con detección por espectrometría de masas con ionización por electrospray (HPLC-ESI-MSⁿ), así como por su contenido fenólico y el contenido total en flavonoides. El mayor porcentaje de compuestos en los extractos de *Rosa rubiginosa* correspondía a ácidos fenólicos y flavonoides, mientras que las cumarinas y los secoiridoides predominaron en los extractos de *Fraxinus oxycarpa*. Además, las actividades antioxidantes se evaluaron mediante ensayos de antioxidantes in vitro, como los ensayos DPPH y ABTS. Comparando ambas muestras de infusiones, las correspondientes a la especie *Fraxinus oxycarpa* presentaron la mayor actividad antioxidante.

El objetivo final de este estudio es poder contribuir a una mejor comprensión de las propiedades nutricionales y saludables de algunas infusiones de hierbas poco comunes o que resultan ser poco conocidas.

Agradecimientos: Julia Jiménez-López agradece poder realizar este estudio gracias a un contrato de investigación (FPU 2013) del Ministerio de Educación y Ciencia.

ALI-08

CARACTERIZACIÓN DEL PERFIL FITOQUÍMICO Y DE LA BIOACTIVIDAD DE ESPECIES VEGETALES CON POTENCIALES BENEFICIOS PARA LA SALUD**E.J. Llorent-Martínez, M.L. Fernández-de Córdoba, A. Ruiz-Medina, P. Ortega-Barrales**

Departamento de Química Física y Analítica. Facultad de Ciencias Experimentales.
Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas S/N, 23071, Jaén

En los últimos años, la esperanza de vida en el mundo ha ido en aumento, especialmente en los países desarrollados. Sin embargo, existe una gran preocupación en la sociedad asociada al mayor porcentaje de la población que sufre enfermedades no transmisibles, como la enfermedad de Alzheimer, el cáncer o la diabetes mellitus. Algunos factores de riesgo para la aparición de dichas enfermedades son el consumo de alcohol y tabaco, la inactividad física y el deterioro en los hábitos alimenticios. De hecho, un elevado número de estudios científicos ha demostrado la relación existente entre los malos hábitos alimenticios y la aparición de ciertas enfermedades.

Las dietas tradicionales, entre las que se encuentra la dieta Mediterránea, tienen en común un alto consumo de frutas y verduras, cuyos efectos beneficiosos se deben, en parte, a su elevado contenido en compuestos fenólicos. Dichos compuestos se caracterizan por tener una elevada capacidad antioxidante, por lo que su consumo se puede considerar como un tipo de medicina preventiva. Sin embargo, es necesario considerar tanto el efecto del procesado de los alimentos sobre los polifenoles, así como la biodisponibilidad de los mismos una vez que se ingieren los alimentos, siendo el método más habitual la simulación de digestiones gastrointestinales *in vitro*. Por otra parte, aunque los beneficios de los polifenoles suelen centrarse en su capacidad antioxidante, diversos estudios se centran en la potencial inhibición de enzimas digestivas, lo que se ha asociado a la disminución en la aparición de diversas enfermedades [1, 2].

En esta comunicación se expondrá la metodología más habitual para evaluar la composición en compuestos fenólicos y la bioactividad en especies vegetales (hojas y frutos). Se expondrá la caracterización química de diversos ejemplos de plantas, el efecto que puede tener su procesado en el caso de ser usadas como alimentos (métodos tradicionales de preparación, como la fermentación [3]) y las bioactividades que se han encontrado, que son indicativas de su potencial para la preparación de suplementos alimenticios o productos farmacéuticos. También se darán ejemplos de plantas usadas en medicina tradicional, pero cuya composición no había sido estudiada hasta la fecha, así como de subespecies de plantas en las que se han encontrado nuevos compuestos fenólicos con potenciales beneficios para la salud.

[1] V. Spínola, J. Pinto, P.C. Castilho, *J. Funct. Foods*. 40 (2018) 595–605.

[2] G. Zengin, E.J. Llorent-Martínez, M.L. Fernández-de Córdoba, M.B. Bahadori, A. Mocan, M. Locatelli, A. Aktumsek, *Ind. Crops Prod.* 111 (2018) 11-21.

[3] J. Jiménez-López, A. Ruiz-Medina, P. Ortega-Barrales, E.J. Llorent-Martínez, *Food Chem.* 250 (2018) 54-59.

ALI-09

APLICACIÓN DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EN LA DETECCIÓN DE ADULTERACIONES EN MIELES

M.J. Aliaño-González^{1,*}, M. Ferreiro-González¹, G. Fernández-Barbero¹, E. Espada-Bellido¹, J. Ayuso², M. Palma¹, C. García-Barroso¹

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, IVAGRO, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

²Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

*mariajose.alianogonzalez@alum.uca.es; Tel.: +34-956-016-359

La miel es un producto natural de gran reconocimiento que ha sido consumido a lo largo de la historia por el hombre con usos desde alimentarios hasta medicinales. La miel es un alimento puro, producido por las abejas a partir del néctar de las flores, al que no está permitido adicionarle ni quitarle ninguna sustancia [1]. Por lo tanto, su calidad viene determinada fundamentalmente por el origen botánico y geográfico. La aparición de las *Denominación de Origen* (D.O) han permitido un control más exhaustivo sobre su calidad. Sin embargo, la gran demanda de este producto y el mayor precio de la miel en comparación a la de otros edulcorantes comúnmente utilizados ha hecho que la miel se encuentre entre los alimentos más susceptibles de ser adulterados detrás de otros como el aceite de oliva, el pescado o los zumos. Dada la composición de la miel, en su mayoría azúcares, la forma más recurrida para su adulteración es mediante la adición de edulcorantes más baratos como la caña de azúcar, el jarabe de fructosa o la azúcar invertida.

Por esta razón, el control de la adulteración de la miel con otros edulcorantes es una cuestión que cada vez requiere de más recursos, siendo de sumo interés el desarrollo de nuevos métodos para la determinación de adulterantes en miel con el objetivo de garantizar su calidad y evitar además un fraude económico.

En este sentido, la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS) ha sido utilizada con anterioridad en la detección de adulteraciones en diversas matrices agroalimentarias. Incluso ha demostrado tener un gran potencial en la cuantificación de algunos adulterantes en miel. Por otro lado, la espectrometría de movilidad iónica (IMS) es una técnica analítica desarrollada para detectar y cuantificar compuestos volátiles o semi-volátiles. Esta técnica ha sido utilizada en gran variedad de campos, incluidos en el sector de la agroalimentación debido a sus numerosas ventajas, sin embargo, no ha sido utilizada con anterioridad para la detección de adulteraciones en mieles [2].

En el presente trabajo, las técnicas de NIRS e IMS se han utilizado para la detección y caracterización de adulteraciones en mieles de la D.O. de Granada que han sido adulteradas a distintos niveles (5%-50%) empleando cuatro edulcorantes comerciales: Azúcar invertida, Sirope de arroz, Azúcar moreno y Fructosa. Los resultados obtenidos, demuestran que con la aplicación de técnicas quimiométricas tanto la técnica IMS como NIRS, son capaces de detectar tanto el tipo de adulterante como el nivel de adulteración creado en el laboratorio.

[1] Council Directive 2001/110/EC of the 20 December 2001 relating to honey. *Off. J. Eu. Comm.* (2002) 334. [47–52].

[2] N. Arroyo-Manzanares, A. Martín-Gómez, N. Jurado-Campos, R. Garrido-Delgado, C. Arce, L. Arce, *Food Chem.* 246 (2018) 65-73.

ALI-10

CLASSIFICATION OF OLIVE LEAVES OBTAINED FROM NON-IRRIGATED AND IRRIGATED OLIVE TREE USING CHEMOMETRIC METHODS OF PHENOLIC PROFILES ANALYSED BY HPLC-DAD-TOF-MS**B. Martín-García^{1,2}, A.M. Gómez-Caravaca^{1*}, D. Arráez-Román^{1,2}, A. Segura-Carretero^{1,2}**

¹Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada, C/Fuentenueva s/n, Granada, Spain.

²Research and Development of Functional Food Centre (CIDAF), PTS Granada, Avda. Del Conocimiento s/n, Edificio BioRegion, 18016, Granada, Spain.

*anagomez@ugr.es, +34958243339

Olive leaf contains high quantities of phenolic compounds, which possess beneficial properties in the human health such as: antioxidant [1,2], anti-hypertensive [3], hypoglycemic [4], hypocholesterolemic [5], cardioprotective [6], anti-inflammatory [7] and anti-obesity activities [8]. Phenolic compounds in olive leaves are mainly classified by simple phenols, secoiridoids and flavonoids. Hydroxytyrosol is one of the main simple phenols in olive leaves, whereas, apigenin-7-glucoside and luteolin-7-glucoside are the main flavonoids, and oleuropein is the main component of secoiridoids. The content of phenolic compounds in olive leaves vary depending on origin, storage conditions, climatic conditions, moisture content, cultivar, year and agronomic practice such as irrigated and non-irrigated systems [9]. It has been seen that water stress induced the accumulation of phenolic compounds in olive leaves, especially oleuropein [10]. Therefore, the aim of this work is the comparison of the phenolic profile of hojiblanca olive leaves obtained from non-irrigated and irrigated olive trees. The samples were obtained from crops located in different cultivation areas: Sevilla, Córdoba and Málaga. Olive leaves extracts were obtained by ultrasonic-assisted extraction and the characterization of these extracts were carried out by HPLC-DAD-TOF-MS.

[1] M. Moudache, M. Colon, C. Nerín, F. Zaidi *Food Chem.* 212 (2016) 521–527.

[2] H. Jilani, A. Cilla, R. Barberá, M. Hamdi *Ind. Crop. Prod.* 84 (2016) 131–138.

[3] E. Susalit, N. Agus, I. Effendi, R.R. Tjandrawinata, D. Nofiarny, T. Perrinjaquet-Moccetti, M. Verbruggen *Phytomedicine* 18 (2011) 251–258.

[4] M. Navarro, F. J. Morales *Food Res. Int.* 92 (2017) 56–63.

[5] H. Jemai, M. Bouaziz, I. Fki, A. El, S. Sayadi *Chem. Biol. Interact.* 176 (2008) 88–98.

[6] S.H. Omar *Saudi Pharm. J.* 18 (2010) 111–121.

[7] J. Park, J. Min, U. Chae, J. Yeop, K. Song, H. Lee, H. Jun, S. Lee, D. Lee *J. Neuroimmunol.* 306 (2017) 46–52.

[8] C. Jimenez-Sanchez, M. Olivares-Vicente, C. Rodríguez-Pérez, M. Herranz-López, J. Lozano-Sanchez, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, J.A. Encinar, V. Micol *PLoS One* 12 (2017) 1–22.

[9] H. Çetinkaya, M. Kulak *African J. Tradit. Complement. Altern. Med.* 13 (2016) 81–85.

[10] A. Petridis, I. Therios, G. Samouris, S. Koundouras, A. Giannakoula *Plant Physiol. Biochem.* 60 (2012) 1–11.

Acknowledgements: This work was supported by the projects co-financed by Andalusian Regional Government Council of Innovation and Science (Project P11-CTS-7625), the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) (project AGL2015-67995-C3-2)

ALI-11

DETERMINACIÓN DE FÓSFORO EN NUECES Y ESTABLECIMIENTO DE LA FRACCIÓN ASIMILABLE**P. Fuentes-Soriano¹, E. Espada-Bellido¹, J.J. García-Guzmán², M.P. Hernández-Artiga², J.J. Gallardo-Bernal³, J.M. Palacios-Santander², L. Cubillana-Aguilera², D. Bellido-Milla²**¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz.²Instituto Universitario de Investigación en Microscopía Electrónica y Materiales (IMEYMAT), Campus Universitario de Puerto Real.³Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz.

Las nueces son uno de los frutos secos más populares y consumidos en el mundo y un importante componente de la dieta mediterránea y vegetariana. Poseen un alto contenido en lípidos, entre los que destacan los ácidos grasos $\omega 3$ y $\omega 6$ por sus beneficios para la salud, son una buena fuente de proteínas, vitaminas y de elementos esenciales entre los que destaca el fósforo [1]. El fósforo juega un papel crucial en el organismo. La principal función del fósforo es la formación de huesos y dientes, el almacenamiento de la energía en el metabolismo, se encuentra en la estructura molecular de varios enzimas, en las membranas celulares y en los códigos genéticos, además de ayudar al correcto funcionamiento del sistema nervioso y muscular. El fósforo en alimentos puede encontrarse como fósforo inorgánico o fósforo asociado a materia orgánica, siendo el primero más fácilmente absorbido por el organismo. En semillas, legumbres, cereales y frutos secos, el fósforo se encuentra mayoritariamente en forma de fitato. Sin embargo, a pesar del elevado contenido en fósforo de estos alimentos, el intestino de los humanos no posee la enzima fitasa capaz de degradar los fitatos, de ahí que presente una baja biodisponibilidad.

En este trabajo, se ha llevado a cabo un amplio muestreo de nueces de diferentes cultivos y con distinto origen geográfico que se encuentran al alcance del consumidor. Se realizó una digestión de las muestras en sistema cerrado y asistido por microondas y, posteriormente, se determinó el fósforo total por espectrofotometría de absorción molecular UV-Vis previa formación del complejo azul de molibdeno. Por otra parte, y con vistas a establecer la biodisponibilidad de fósforo en las muestras de nueces, se puso a punto un método sencillo de extracción con NH_4Cl 1 M que permitió establecer la fracción de fósforo inorgánico y de fósforo orgánico [2,3] A continuación se determinó el fósforo en cada fracción utilizando también el método espectrofotométrico del azul de molibdeno. Para confirmar que el fitato fue extraído, se obtuvieron los espectros de IR de la fracción sólida obtenida tras la extracción. Por último, con los resultados de los análisis de las nueces, se llevó a cabo un estudio de correlación entre la concentración de fósforo total y la fracción no asimilable. Los resultados indicaron que no existe una relación lineal entre la ingesta total de fósforo y la biodisponibilidad del mismo. También, se aplicaron técnicas estadísticas de comparación obteniéndose diferencias significativas para la concentración total de fósforo entre muestras de nueces de diferente origen.

[1] F. Lavedrine et al., *Food Chem.* 68 (2000) 347–351.

[2] C. Wang et al., *Limnology.* 14 (2013) 147–157.

[3] J.D.H. Williams et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.* 31 (1967) 736–739.

ALI-12

DIFERENCIACIÓN DE FRUTOS ROJOS ("BERRIES") EN BASE AL PERFIL FENÓLICO Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE

A. Sayago^{1,2}, R. Beltrán^{1,2}, A. Fernández-Recamales^{1,2}, R. González-Domínguez^{1,2}

¹Dpto. Química "Prof. J.C. Vílchez Martín", Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva,

²Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (CEIA3),
Avda. de las Fuerzas Armadas, S/N. 21071 Huelva

El consumo de frutas y vegetales se ha incrementado notablemente en los últimos años debido a sus efectos beneficiosos para la salud. Las bayas rojas (berries) se encuentran entre las frutas más demandadas debido no sólo a sus características sensoriales (atractivo color, sabor dulce y firmeza del fruto) sino también a su calidad nutricional. Por ello son componentes importantes de una dieta saludable, y su consumo ayuda a prevenir diversas enfermedades, como las cardiopatías, el cáncer, la diabetes y la obesidad [1].

En este trabajo se ha comparado el perfil fenólico y la actividad antioxidante de cuatro tipos de bayas rojas. Concretamente se ha elegido la fresa (*Fragaria x ananassa* Duch.) por ser la fruta más ampliamente consumida dentro del grupo de las "berries", la frambuesa (*Rubus idaeus*) que pertenece, al igual que la fresa, a la familia Rosaceae, el arándano rojo (*Vaccinium macrocarpon*) de la Familia Ericacea, todas cultivadas en la provincia de Huelva, y el fruto comestible de una madreSelva (*Lonicera caerulea*, Familia Caprifoliaceae), conocido vulgarmente como "chupamiel" (honeyberry), nativa de las regiones frías del hemisferio norte, y que se ha cultivado en Escocia.

Los resultados del análisis estadístico multivariante muestran diferencias significativas ($p < 0.001$) en el contenido de compuestos fenólicos (determinados globalmente mediante métodos espectrofotométricos) y la actividad antioxidante. Las "honeyberries" son más ricas en fenoles totales y antocianos, las fresas destacan por tener un mayor contenido en flavonoides totales, y los arándanos rojos por su elevado contenido en proantocianidinas totales (flavanoles). La actividad antioxidante es mayor para las honeyberries seguida por las frambuesas, mientras que las fresas y los arándanos rojos presentan una actividad antioxidante similar y casi 5 y 3 veces más pequeña que la de las honeyberries y frambuesas, respectivamente.

El análisis en componentes principales pone de manifiesto estas diferencias, de forma que las muestras de honeyberries aparecen situadas en la parte positiva a lo largo del PC1, mientras que las otras tres especies se encuentran situadas en la parte negativa del PC1. El PC2 diferencia entre las fresas (scores positivos) y las frambuesas y arándanos rojos. El factor 1 está muy influenciado por fenoles totales, antocianos y actividad antioxidante, todos con cargas positivas y los flavanoles totales con carga negativa. EIPC2 está correlacionado positivamente con los flavonoides totales

[1] A.Basu, M. Rhone, T.J. Lyons, *Nutrition Reviews*. 68 (2010) 168-177.

ALI-13

TRAZABILIDAD DEL GARBANZO BLANCO LECHOSO DE LA IGP ESCACENA (HUELVA) EN BASE AL PERFIL MINERAL.**P.R. Franco^{1,2}, J.B. Bueno¹, R. González-Domínguez^{1,2}, A. Sayago^{1,2}, A. Fernández-Recamales^{1,2}**¹Dpto. Química "Prof. J.C. Vílchez Martín", Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva,²Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (CEIA3), Avda. de las Fuerzas Armadas, S/N. 21071 Huelva

Las legumbres representan un componente importante de la dieta humana, especialmente en los países en desarrollo. En algunas regiones del mundo, las semillas de leguminosas son el único suministro de proteínas en la dieta [1]. El garbanzo es una leguminosa de grano cultivada principalmente en áreas con clima templado y semiárido. Se caracteriza por un alto contenido de proteínas, grasas, vitaminas, fibra y un contenido de carbohidratos más bajo que la harina de trigo [2], y su consumo y producción se extiende a todo el mundo, debido a que resulta un alimento barato y saludable [1].

Los elementos minerales juegan un papel importante en los organismos animales y vegetales, formando parte de sistemas biológicos vitales, por lo que es necesaria su determinación como parte de la información nutricional de los alimentos. Además, el perfil multielemental de los productos agroalimentarios es muy útil en estudios de autenticación y trazabilidad geográfica de alimentos, dado que la composición mineral depende de la demanda biológica de la planta, así como de la biodisponibilidad y movilidad de los compuestos minerales del suelo.

En este trabajo se ha determinado el perfil de elementos minerales mediante ICP-MS de garbanzos de la variedad blanco lechoso de Escacena (Huelva), y se ha comparado con muestras de otras zonas geográficas. El 'Garbanzo de Escacena' es un producto único reconocido a nivel europeo con la inclusión de Indicación Geográfica Protegida (IGP) 'Garbanzo de Escacena' en el registro comunitario de denominaciones de calidad. La zona se caracteriza edafológicamente por ser arcillosa, con gran capacidad para retener agua, así como por poseer un elevado nivel de potasio en su estructura. Además, posee un microclima particular generado por la brisa marina del Atlántico que permite que el garbanzo adquiera en su maduración unas características muy especiales en cuanto a blandura, cremosidad y finura que los hacen únicos y diferentes.

En este estudio, se han comparado dos procedimientos de digestión (calcinación y digestión ácida), siendo el segundo el finalmente utilizado ya que, en general, proporcionó mejores recuperaciones de extracción para la mayoría de los elementos determinados. Los datos generados por el ICP-MS fueron tratados mediante técnicas estadísticas multivariantes para encontrar diferencias entre las muestras según su origen geográfico. El análisis de la varianza y los métodos de análisis multivariante (ACP, LDA y PLS-DA) muestran diferencias significativas entre los grupos estudiados. Por lo tanto, cabe destacar que los compuestos minerales pueden considerarse como buenos descriptores para construir modelos de clasificación (LDA, PLS-DA) con el objetivo de diferenciar los garbanzos de Escacena del resto y encontrar marcadores de trazabilidad adecuados.

[1] M. Bouchenak, M. Lamri-Senhadji, *J. Med. Food* 16 (2013) 185-198.

[2] D. Racwa-Rosiak, E. Nebesny, G. Budryn, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 55 (2015) 1135-1143.

ALI-14

POTENCIAL DE LA ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN LA DIFERENCIACIÓN DE VINAGRES Y LA PREDICCIÓN DE SU BIOFUNCIONALIDAD

A. Fernández-Recamales^{1,2}, R. Martín¹, R. González-Domínguez^{1,2}, A. Sayago^{1,2}

¹Dpto. Química "Prof. J.C. Vílchez Martín", Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva,

²Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (CEIA3), Avda. de las Fuerzas Armadas, S/N. 21071 Huelva

Los vinagres andaluces poseen unas características organolépticas propias y singulares, debidas fundamentalmente a ser un producto obtenido por acetificación de un vino, lo cual le confiere las características que lo hacen único y específico, y de gran tradición histórica en Andalucía. A los reconocidos vinagres europeos, amparados bajo la Denominación de Origen de Jerez y de Módena, se han unido los vinagres de las D.O. Condado de Huelva y Montilla-Moriles.

Con vistas a garantizar la autenticidad de estos productos, en el presente trabajo se han analizado un total de 71 muestras representativas de las tres D.O. para evaluar el potencial de la espectroscopía UV-Vis como técnica rápida y sencilla para el control de calidad de los vinagres. El uso combinado de los datos espectrales con métodos quimiométricos multivariantes permite diferenciar los vinagres según su origen geográfico, así como utilizar esta información para predecir parámetros de calidad tales como su capacidad antioxidante o su contenido en compuestos fenólicos totales mediante el empleo de técnicas de regresión. Asimismo, se ha evaluado la influencia de distintos métodos de preprocesado de datos (SNV, MSC, primera y segunda derivada) sobre los modelos de clasificación y predicción obtenidos.

Los resultados obtenidos mediante LDA han permitido diferenciar los vinagres estudiados según su denominación de origen, siendo las longitudes de onda más discriminantes las incluidas en el intervalo entre 280 y 400 nm. Asimismo, se han construido modelos de regresión utilizando mínimos cuadrados parciales para predecir el contenido de fenoles totales y la actividad antioxidante, obteniéndose en todos los casos buenos modelos con valores de coeficientes de determinación múltiple, R^2 , superiores a 0.6. El mejor ajuste se obtiene para la actividad antioxidante.

Los mejores resultados tanto para discriminar los vinagres como para predecir sus parámetros de calidad se han obtenido utilizando solo datos normalizados, sin ninguna transformación previa.

[1] M.J. Sáiz-Abajo, J.M. González-Sáiz, C. Pizarro, *Food Chem.* 99 (2006) 615-621.

[2] J. Torrecilla, R. Aroca-Santos, J. Cancilla, G. Matute, *Food Sci. Technol.* 65 (2016) 565-571.

[3] M. Urbano, M. Luque De Castro, P. Pérez, J. García-Olmo, M.A. Gómez-Nieto, *Food Chem.* 97 (2006) 166-175.

ALI-15

EVOLUCIÓN DE COMPUESTOS DE INTERÉS BIOLÓGICO EN ZARZAMORAS A LO LARGO DE LA MADURACIÓN DEL FRUTO

C. Borrego-Corchado, E. Espada-Bellido, C. Carrera, M. Palma, C. García-Barroso, G. Fernández Barbero

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceiA3), IVAGRO, Puerto Real, Cádiz

La maduración de los frutos es un proceso fisiológico complejo y altamente regulado en el que se producen cambios importantes sobre las características fitoquímicas y bioquímicas de los mismos. Afecta al color, al aroma, a la estructura del mismo, a su calidad, hasta el completo desarrollo del fruto maduro.

Las frutas de zarzamora se consumen comúnmente como frutas frescas, jugos y bebidas alcohólicas. En los últimos años su demanda e interés ha aumentado debido a sus posibles roles beneficiosos en la salud humana, tales como la reducción del riesgo de cáncer y enfermedades cardiovasculares [1].

En este trabajo, se ha estudiado la evolución de diferentes compuestos de interés biológico (compuestos fenólicos, antocianinas, azúcares, ácidos orgánicos y capacidad antioxidante) durante la maduración del fruto, usando para ello la extracción asistida por ultrasonidos (UAE). Para la cuantificación de los compuestos fenólicos totales, se ha empleado el procedimiento de Folin-Ciocalteu. Para la identificación de las antocianinas se ha empleado un equipo de cromatografía de ultra-eficacia acoplado a un espectrómetro de masas (UHPLC-Q-ToF-MS), y para su separación y cuantificación, un equipo de cromatografía HPLC con detector UV-Vis, midiendo a 520 nm. Las antocianinas identificadas y analizadas han sido cianidina-3-O-glucósido, cianidina-3-O-xilósido, cianidina-3-O-(6"-malonil-glucósido) y cianidina-3-O-(6"-dioxalil-glucósido). El análisis de azúcares y ácidos orgánicos se ha llevado a cabo mediante un sistema de cromatografía iónica. Los principales azúcares identificados han sido: glucosa y fructosa, mientras que el ácido cítrico y el ácido málico han sido los principales ácidos identificados. La capacidad antioxidante se midió con ABTS, expresada como mg equivalentes de trolox.

A medida que los frutos de zarzamora maduran, las propiedades estudiadas cambian drásticamente. Los frutos maduros contienen menor cantidad de ácidos orgánicos que las etapas intermedias, así como una gran cantidad de azúcares y de antocianinas. Por otra parte, las frutas maduras de las zarzamoras presentan menor cantidad de compuestos fenólicos que las inmaduras, lo que resulta en una menor actividad antioxidante en comparación con la de las frutas inmaduras. Esta disminución puede estar relacionada con la reducción del metabolismo primario en la fruta madura, lo que resulta en una falta de los sustratos esenciales para la biosíntesis de compuestos fenólicos [2].

[1] T. Siriwoharn, R.E. Wrolstad, C.E. Finn, C.B. Pereira, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 8021-8030.

[2] J. Gruz, F. Ahmet, H. Torun, M. Strnad, *Food Chem.* 124 (2011) 271-277.

ALI-16

EVOLUCIÓN DURANTE LA MADURACIÓN DE DIFERENTES COMPUESTOS DE INTERÉS BIOLÓGICO EN *Morus nigra* Y *Morus alba***C. Borrego-Corchado, E. Espada-Bellido, C. Carrera, M. Palma, C. García-Barroso, G. Fernández-Barbero**

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceiA3), IVAGRO, Puerto Real, Cádiz

Las moras (*Morus* spp.) se consumen comúnmente como frutas frescas, jugos y bebidas alcohólicas. En los últimos años su demanda e interés ha aumentado debido a sus posibles roles beneficiosos en la salud humana, tales como la reducción del riesgo de cáncer y enfermedades cardiovasculares [1]. La maduración de los frutos es un proceso fisiológico complejo y altamente regulado en el que se producen cambios importantes sobre las características fitoquímicas y bioquímicas de los mismos. Durante las distintas etapas de la maduración, el color, el aroma, la estructura y la calidad, se ven afectadas hasta el completo desarrollo del fruto maduro.

En este estudio, se ha realizado una comparación de la evolución de diferentes compuestos de interés biológico (compuestos fenólicos totales, antocianinas, azúcares, ácidos orgánicos y capacidad antioxidante) entre *Morus nigra* y *Morus alba*.

Para la cuantificación de los compuestos fenólicos totales, se ha empleado el procedimiento de Folin-Ciocalteu. Para la identificación de las antocianinas se ha empleado un equipo de cromatografía de ultra-eficacia acoplado a un espectrómetro de masas (UHPLC-Q-ToF-MS), y para su separación y cuantificación, un equipo de cromatografía HPLC con detector UV-Vis, midiendo a 520 nm. Las antocianinas identificadas y analizadas han sido cianidina-3-O-glucósido, cianidina-3-O-xilósido, cianidina-3-O-(6"-malonil-glucósido) y cianidina-3-O-(6"-dioxalil-glucósido). El análisis de azúcares y ácidos orgánicos se ha llevado a cabo mediante un sistema de cromatografía iónica. Los principales azúcares identificados han sido: glucosa y fructosa, mientras que el ácido cítrico y el ácido málico han sido los principales ácidos identificados. La capacidad antioxidante se midió con ABTS, expresada como mg equivalentes de trolox.

Los compuestos fenólicos totales en ambas moras han sido similares durante todo el proceso de maduración, mora negra (5,23 a 9,52 mg·g⁻¹) y mora blanca (4,95 a 9,99 mg·g⁻¹). Respecto a los azúcares y ácidos orgánicos, presentan una concentración similar en ambas, teniendo las moras blancas una mayor concentración de azúcares y menor de ácidos, en comparación a las moras negras. En cuanto a la capacidad antioxidante, sigue una tendencia similar a los compuestos fenólicos, siendo ligeramente superior en las moras blancas (16,67 a 32,64 mg·g⁻¹) que en las moras negras (7,60 a 28,68 mg·g⁻¹). De acuerdo a estos resultados, se puede decir que ambas especies de moras presentan una composición similar con ligeras diferencias que se pueden deber al grado de madurez, la diversidad genética y las situaciones ambientales [2].

[1] S. Sellappan, C.C. Akoh, G. Krewer, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 2432-2438.

[2] A.M. Pawlowska, W. Oleszek, A. Braca, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 3377-3380.

ALI-17

ESTUDIO COMPARATIVO DE MÉTODOS ANALÍTICOS DE CUANTIFICACIÓN DE COMPUESTOS VOLÁTILES EN ACEITE DE OLIVA VIRGEN**E.J. Díaz Montaña¹, R. Aparicio Ruiz², M.T. Morales Millán¹**

¹Dpto. Química Analítica, Fac. Farmacia, Universidad de Sevilla. c/ Profesor García González, nº 2, 41012, Sevilla,

²Instituto de la Grasa, CSIC. Campus Universitario Pablo de Olavide, Edificio 46, Ctra. de Utrera, Km. 1, 41013 Sevilla

En el ámbito analítico, la calidad está relacionada tanto con las propiedades de los resultados como con el proceso analítico implicado en su generación; si ambas cosas son realizadas dentro de un entorno de calidad se asegura conseguir la excelencia en la información final obtenida. La calibración metodológica es una herramienta fundamental para la obtención de datos cuantitativos fiables que pueden verse afectados por la presencia de matrices complejas [1].

El análisis de compuestos volátiles del aceite de oliva virgen presenta algunos inconvenientes que deben ser tenidos en cuenta, desde el punto de vista analítico, si se quiere trabajar en un entorno de calidad. Los compuestos volátiles son los responsables de las propiedades sensoriales de los aceites, tanto de atributos positivos, presentes en aceites de alta calidad, como de defectos sensoriales [2, 3]. El objetivo de este trabajo es aplicar distintos procedimientos de calibración metodológica al análisis de aceite de oliva virgen y comparar los resultados obtenidos, evaluando la linealidad de las respuestas obtenidas y las diferencias encontradas en la cuantificación de compuestos volátiles.

Se han aplicado los procedimientos de patrón externo, patrón interno, adición patrón y adición patrón con patrón interno a la determinación de compuestos volátiles mediante un procedimiento de espacio de cabeza dinámico-cromatografía de gases. Se han utilizado muestras de aceite de oliva vírgenes extra y lampante, construyéndose las rectas de calibrado correspondientes y evaluándose la linealidad de las respuestas de los diferentes compuestos volátiles.

Se observan diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los resultados obtenidos para algunos de los compuestos según el tipo de calibración metodológica empleada. La comparación de los resultados ha permitido poner de manifiesto la existencia de diferencias significativas en los resultados obtenidos para cuatro compuestos, dos de los cuales están prácticamente ausentes en los aceites de oliva vírgenes. La adición patrón presenta resultados ventajosos en el análisis de los compuestos de menor volatilidad, que pueden ser cuantificados de forma más fiable mediante este procedimiento, que no es de uso habitual en el análisis de volátiles en este tipo de muestras.

[1] SLR. Ellison, M. Thompson. *Analyst*. 133 (2008) 992-997.

[2] R. Aparicio, M.T. Morales, D.L. García-González. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 114 (2012) 1114-1125.

[3] M.T. Morales, G. Luna, R. Aparicio, *Food Chem.* 91 (2015) 293-301.

ALI-18

COMPARACIÓN DEL POTENCIAL ANTIOXIDANTE EVALUADO POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE SEMILLAS DESENGRASADAS Y OTROS SUBPRODUCTOS DE VINIFICACIÓN**M.J. Jara Palacios¹, S. Rodríguez Díaz², M.L. Escudero-Gilete³, F.J. Heredia³, D. Hernanz²**

¹Instituto de Investigación Vitivinícola y Agroalimentaria (IVAGRO), Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, España.

²Departamento de Química Analítica, Universidad de Sevilla. Facultad de Farmacia, 41012 Sevilla, España.

³Laboratorio de Color y Calidad de Alimentos, Área de Nutrición y Bromatología, Universidad de Sevilla. Facultad de Farmacia, 41012 Sevilla, España.

La vinificación genera gran cantidad de subproductos, como el orujo compuesto de semillas, hollejos, raspones y restos de pulpa. El orujo contiene compuestos fenólicos que pueden ser aprovechados [1]. En concreto, las semillas son utilizadas en la industria principalmente para la extracción del aceite generándose así un “subproducto de un subproducto” denominado semilla o granilla desengrasada, que podría contener aun compuestos fenólicos.

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroquímica que se ha utilizado para evaluar el potencial antioxidante de distintos subproductos como semillas, hollejos, raspones y orujos completos [1, 2].

El objetivo de este trabajo es evaluar el potencial antioxidante de semillas desengrasadas mediante CV y compararlo con el de semillas, hollejos, raspones y orujos completos en los que no se ha llevado a cabo el proceso de extracción de aceite.

Las muestras analizadas fueron semillas de subproductos de vinificación de uva blanca: semillas desengrasadas, y orujos completos, y semillas, hollejos y raspones separados del orujo. La extracción fenólica se realizó con etanol 70%. Se determinó el contenido fenólico total (TPC) por el método de Folin-Ciocalteu. La actividad antioxidante se evaluó por CV siguiendo el método descrito previamente [1]. Los parámetros electroquímicos evaluados fueron: I_{pa} (intensidad de corriente del pico anódico) y E_{pa} (potencial del pico anódico).

Las semillas desengrasadas tuvieron menor contenido fenólico que las otras semillas, el orujo completo, los raspones y los hollejos (35, 12, 10 y 7 veces menos, respectivamente). La muestra de semillas desengrasadas presentó un pico anódico con $I_{pa}= 1.62 \mu A$ y $E_{pa}= 0.44 V$, frente al de la muestra de semillas no desengrasadas con valores de $I_{pa}= 2 \mu A$ y $E_{pa}= 0.48 V$ diferentes significativamente ($p<0.05$). Los valores de los parámetros electroquímicos para las muestras de orujo, raspón y hollejos fueron similares y no presentaron diferencias significativas. Los resultados de CV indican que este “subproducto de subproducto” sigue siendo una fuente de compuestos fenólicos con potencial antioxidante.

[1] M.J. Jara-Palacios, M.L. Escudero-Gilete, D. Hernanz, F.J. Heredia, *Food Res. Int.* 66 (2014) 150-157.

[2] M.J. Jara-Palacios, M.L. Escudero-Gilete, J.M. Hernández-Hierro, D. Hernanz, F.J. Heredia, *Talanta* 165 (2017) 211-215.

Agradecimientos: Al Ministerio de Economía y Competitividad por el proyecto AGL2017-84793-C2-2-R y un Contrato Juan de la Cierva-formación.

ALI-19

ESTABLISHING THE PHENOLIC COMPOSITION OF *OLEA EUROPAEA L.* LEAVES FROM CULTIVARS GROWN IN MOROCCO AS A CRUCIAL STEP TOWARDS THEIR SUBSEQUENT EXPLOITATION**L. Olmo-García¹, A. Bajoub², A. Fernández-Gutiérrez¹, A. Carrasco-Pancorbo¹**

¹Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, Ave. Fuentenueva s/n, 18071, Granada, Spain. Spain. e-mail: luciaolmo@ugr.es

²Department of Basic Sciences, National School of Agriculture, km 10, Haj Kaddour Road, B.P. S/40, Meknès, Morocco.

Olive tree is the sixth most relevant oil crop in the world. Its undeniable economic importance has induced the expansion of the virgin olive oil agro-industry, but at the same time, has led to the generation (often in geographically concentrated locations) of huge amounts of wastes, so-called olive by-products. In Morocco, the recovery of olive agro-industrial by-products as potential sources of high-added value substances has been underestimated so far. A comprehensive quantitative characterization of olive leaves bioactive compounds is crucial when trying to contribute to change this situation and to implement the valorization concept in emerging countries.

In this context, the phenolic fraction of olive leaves of 11 varieties ('Arbequina', 'Hojiblanca', 'Frantoio', 'Koroneiki', 'Lechín', 'Lucque', 'Manzanilla', 'Picholine de Languedoc', 'Picholine Marocaine', 'Picual' and 'Verdal'), cultivated in Meknès Moroccan region, was investigated. 38 phenolic compounds (including 16 secoiridoids, 9 flavonoids in their aglycon form, 7 flavonoids in glycosylated form, 4 simple phenols, 1 phenolic acid and 1 lignan) were determined in a total of 55 samples by using ultrasonic-assisted extraction and liquid chromatography coupled to electrospray ionization-ion trap mass spectrometry (LC-ESI-IT MS).

Very remarkable quantitative differences were observed among the profiles of the studied cultivars. 'Picholine Marocaine' variety exhibited the highest total phenolic content (around 44,000 mg/kg dry weight (DW)), and logically showed the highest concentration in terms of various individual compounds. About 1.15 million tons of olive fruits are annually harvested; olive leaves represent an average 6% of the total harvested weight, which means about 27.60-34.50 mille tons of dry leaf. Considering our results (for 'Picholine Marocaine' cv. in particular), they could potentially contain around 650-825 tons of oleuropein, which are actually wasted. It would be very worthwhile to establish an integrated approach for the sustainable extraction of high value-added molecules from olive leaves in Morocco.

Apart from the clear future practical application of this work, it is important to highlight that the employed methodology, combining LC-MS data on phenolic compounds with chemometrics (Principal Components Analysis (PCA) and Stepwise-Linear Discriminant Analysis (s-LDA)), resulted to be a very effective tool for achieving an adequate discrimination of the selected samples according to their varietal origin.

ALI-20

NEW OLIVE FRUIT PROCESSING METHOD INVOLVING STONE REMOVAL AND DEHYDRATION: TOWARDS OBTAINING HIGHLY VALUABLE PRODUCTS WITH ZERO WASTE GENERATION

**L. Olmo-García¹, R.-P. Monasterio², M. Sánchez-Arévalo¹, P.-A. Nzobouh-Fossi¹,
A. Fernández-Gutiérrez¹, J.-M. Olmo-Peinado³, A. Carrasco-Pancorbo¹**

¹Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, Ave. Fuentenueva s/n, 18071, Granada, Spain. e-mail: luciaolmo@ugr.es

²Instituto de Biología Agrícola de Mendoza (IBAM), CONICET, Alt. Brown 500, Chacras de Coria, 5505 Mendoza, Argentina.

³Elayo Group, C/ Almendro, 37 (Pol. Industrial El Cerezo), 23670, Castillo de Locubín, Jaén, Spain

Virgin olive oil (VOO) is still produced using, essentially, the same principle implemented by Romans, which involves huge simultaneous waste generation (mainly olive pomace and mill wastewater). Over the last decades, the interest in looking for a cost-efficient, technically feasible and environmentally sound solution for the residues generated from olive oil industry has considerably increased. One of the innovative proposed strategies consists on performing a stone removal treatment from clean olives, followed by a dehydration process and a cold press. This procedure drives to two products: 1) an olive oil with numerous potential uses which could certainly meet the increasing demand for high-quality oils (with a very high content of bioactive compounds); and 2) a pulp pellet that can be converted into 'olive flour' by grinding and which is expected to contain high levels of fiber and bioactive compounds, fulfilling the criteria to act as a potential ingredient in functional food. Carrying out the chemical characterization of both products is essential to estimate its industrial viability and to check the advantages that the novel processing method could bring to the VOO industry.

Thus, the main objective of the present work has been to accomplish the comprehensive qualitative and quantitative characterization of olive oil and olive flour from 15 different cultivars obtained by means of the described methodology (performing the dehydration step at four different temperatures: 35, 55, 75 and 100 °C). To this end, a total of 75 olive oil samples (including 'conventional' VOOs to facilitate the comparison with the new ones) and 60 olive flour samples have been analyzed by applying a powerful LC-MS method capable of determining a wide number of molecules belonging to different chemical classes (phenolic compounds, pentacyclic triterpenes and tocopherols) within the same run.

Quinic acid, elenolic acid and its glucoside, luteolin, some isomers of oleuropein and ligstroside aglycones, decarboxymethyl oleuropein aglycone, three triterpenic acids (maslinic, betulinic and oleanolic) and three tocopherols (α , β and γ -tocopherols) were detected, in general, in all the studied matrices; logically qualitative differences among the three kind of samples under study were pointed out too. In a further stage of the project, the quantitative data were studied (i) to compare the overall quantitative composition of the different matrices and (ii) to evaluate the influence of the dehydration temperature on the composition of the obtained oils and flours. A complete summary of all these data will be discussed in the current contribution.

ALI-21

DETERMINACIÓN DEL ESTADO NUTRICIONAL DEL OLIVO MEDIANTE ANÁLISIS FOLIAR CON FUSIÓN DE DATOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X**M.J. Ayora-Cañada¹, F. Comino¹, V. Aranda², A. Domínguez-Vidal¹**

¹Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas s/n, 23071-Jaén, Spain

²Departamento de Geología, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas s/n, 23071-Jaén, Spain

El análisis foliar es una forma útil de diagnosticar el estado nutricional de la planta, y por tanto es necesario el desarrollo de métodos rápidos de análisis, que nos permitan tomar las mejores decisiones para poder realizar una fertilización adecuada. En este trabajo, se propone una estrategia basada en el uso combinado de espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) y fluorescencia de rayos X de dispersión de energías (EDXRF) como una alternativa económica y rápida a los análisis tradicionales de laboratorio. Este enfoque tiene el beneficio principal de la mínima preparación de muestra necesaria para llevarlo a cabo, ya que las hojas solo deben secarse y triturarse. Se evaluó la capacidad de ambas técnicas individualmente y en conjunto mediante la aplicación de dos estrategias de fusión de datos para la predicción de los nutrientes más importantes de la planta (N, P, K, Ca, Mg, Mn, Zn y B). Los modelos predictivos se construyeron usando regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) para correlacionar los espectros con los contenidos en nutrientes. Los modelos obtenidos para cada técnica mostraron resultados desiguales para los distintos nutrientes. La estrategia de fusión de datos consistente en la concatenación de los datos de ambas técnicas sin procesar ("*low-level data fusion*") mostró poca mejora e incluso disminuyó la capacidad de predicción para algunos elementos. Se obtuvieron mejores resultados con la estrategia de "*mid-level data fusion*", consistente en la fusión de datos después de una etapa de extracción o selección de variables previa, que en este caso se realizó mediante un análisis de componentes principales (PCA). Los resultados muestran que es posible una predicción cuantitativa precisa para Ca, K y Mn, mientras que los modelos para N y P permiten una estimación semi-cuantitativa. Los modelos de Mg y B fueron menos satisfactorios y pueden usarse solo para distinguir entre niveles bajos y altos, mientras que el contenido de Zn no puede predecirse con estas técnicas. Finalmente, se ha demostrado el potencial de esta estrategia de fusión de datos para la detección rápida de deficiencias en algunos nutrientes críticos del olivo, como N y K.

BIO-01

COMPARACIÓN METABOLÓMICA ENTRE EL CÁNCER DE PULMÓN Y LA ENFERMEDAD PULMONAR OBSTRUCTIVA CRÓNICA MEDIANTE INFUSIÓN DIRECTA ESPECTROMETRÍA DE MASAS**B. Callejón-Leblic¹, T. García-Barrera¹, A. Pereira-Vega², J.L. Gómez-Ariza¹**

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus de El Carmen, 2017- Huelva, España Centro de Investigación en Salud y Medioambiente (RENSMA)

²Área de Neumología del Hospital Juan Ramón Jiménez, Huelva, España.

El cáncer de pulmón (CP) constituye una de las 10 causas de muerte más comunes por neoplasia en el mundo [1,2] por lo que la búsqueda de biomarcadores para el diagnóstico precoz de esta enfermedad, es actualmente un reto de gran interés. En este sentido, el uso de la metabolómica como técnica de análisis permite determinar un gran número de metabolitos que pueden modificar su concentración en respuesta a una enfermedad y servir como marcadores de diagnóstico. Por otro lado, el estudio de enfermedades asociadas al desarrollo del CP también podría contribuir al diagnóstico precoz de la misma. Así pues, la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) es una enfermedad pulmonar relacionada con el riesgo de padecer CP. En este trabajo, se ha desarrollado una metodología metabolómica basada en la infusión directa a un espectrómetro de masas híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo (DI-ESI-QTOF-MS), para determinar metabolitos alterados en muestras de suero de pacientes CP y EPOC, con el objetivo de analizar las relaciones metabólicas entre enfermedades. Por otro lado, también fueron estudiados los metabolitos alterados en diferentes estadios de CP (II, III and IV) para evaluar su perturbación en el avance de la enfermedad. El análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) permitió clasificar a los grupos CP, EPOC y control sano, permitiendo identificar un total de 35 metabolitos alterados que incluían aminoácidos, ácidos grasos, fosfolípidos y triglicéridos. Finalmente, se realizó un análisis de curvas ROC para evaluar la sensibilidad y especificidad de los metabolitos alterados considerando aquellos con valor AUC mayor a 0.7 metabolitos importantes en la progresión del CP.

[1] R. Lozano, *Lancet. Acta* 380 (2012) 2095-2128

[2] A. Jemal, *Cancer J. Clin.* 61 (2011) 69–90

Agradecimientos: Los autores agradecen las ayudas CTM2015-67902-C2-1-P al Ministerio de Economía y Competitividad y P12-FQM-0442 a la Consejería de Economía, Innovación y Ciencia de la Junta de Andalucía. B. Callejón-Leblic agradece al Ministerio de Educación la ayuda predoctoral FPU/03615. Finalmente, los autores agradecen las ayudas FEDER UNHU13-1E-1611 y UNHU15-CE-3140.

BIO-02

ESTUDIO PROTEÓMICO Y DE LA HOMEOSTASIS DE METALES EN RATONES *MUS MUSCULUS* BAJO EXPOSICIÓN A ARSÉNICO, CADMIO Y MERCURIO PARA EVALUAR SU TOXICIDAD. INTERACCIÓN ANTAGONISTA CON EL SELENIO

G. Rodríguez Moro^{1,2,3,*}, H.M. Santos⁴, T. García Barrera^{1,2,3}, F. Navarro⁵, J.L. Capelo⁴, J.L. Gómez Ariza^{1,2,3}

¹Department of Chemistry. Faculty of Experimental Sciences. University of Huelva, Huelva, Spain.

²Research Center of Health and Environment (CYSMA). University of Huelva, Huelva, Spain.

³International Agrofood Campus of Excellence International ceiA3, University of Huelva, Huelva, Spain.

⁴BIOSCOPE Research Group, LAQV-REQUIMTE, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Technology, Universidade NOVA de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal; PROTEOMASS Scientific Society, Madan Parque, Rua dos Inventores, 2825-182 Caparica, Portugal.

⁵Department of Environmental Biology and Public Health, Cell Biology, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Campus El Carmen, 21007 Huelva, Spain

Los metales tienen un papel central en los sistemas biológicos, regulando numerosos procesos celulares y, alternativamente, tienen efectos tóxicos o nocivos sobre el metabolismo. Por lo tanto, el estudio de los cambios inducidos por metales en las vías metabólicas celulares es crucial para comprender la respuesta biológica asociada con los problemas ambientales. El arsénico (As), el cadmio (Cd) y el mercurio (Hg) son metales tóxicos de importancia ambiental con efectos nocivos para el hombre. Por otro lado, es bien sabido que el Selenio (Se) presenta interacciones antagónicas con numerosos elementos. En este sentido, ratones *Mus Musculus* fueron expuestos durante un período de 10 días a la acción de varios metales tóxicos: As, en forma de NaAsO₂; Cd, en forma de CdCl₂; y Hg como HgCl₂. Además, se evaluó la interacción antagonista del Se con estos elementos tóxicos [1,2]. El uso de métodos analíticos para obtener información masiva, como el estudio proteómico y la homeostasis con espectrometría de masas inorgánicas, son de gran interés para evaluar los efectos de la exposición controlada a metales tóxicos. Las concentraciones totales de metales se analizaron mediante ICP-MS en diferentes tejidos: hígado, riñón, corazón, testículos, cerebro y suero sanguíneo para evaluar el impacto de estos contaminantes en la homeostasis global del organismo vivo. Complementariamente, los cambios en el proteoma inducido por la exposición a esta mezcla de contaminantes se estudiaron por espectrometría de masas usando nanoLC-ESI-TOF-MS/MS tras una extracción y una posterior de digestión de proteínas con tripsina usando una membrana de ultrafiltración [3]. Los resultados proporcionan información sobre la distribución de los elementos, las interacciones, la homeostasis y la alteración en el proteoma y revela el potencial uso combinado de los enfoques metallómicos y proteómicos en los experimentos de exposición ambiental.

[1] M. García Sevillano, T. García Barrera, F. Navarro Roldán, Z. Montero Lobato, J.L. Gómez Ariza, *J. Proteomics* 104 (2014) 66-79.

[2] M. García-Sevillano, G. Rodríguez Moro, T. García-Barrera, F. Navarro- Roldán, J.L. Gómez Ariza, *Chem. Biol. Interact.* 229 (2015) 82-90.

[3] J.E. Araújo, E. Oliveira, A. Otero-Glez, J. Santos Nores, G. Igrejas, C. Lodeiro, J.L. Capelo, H.M. Santos, *Talanta* 119 (2014) 90-97.

BIO-03

ESTUDIO DE LA RESPUESTA METABOLÓMICA EN LA GLÁNDULA DIGESTIVA DEL BIOINDICADOR *Procambarus clarkii* ESPUESTO A UN CÓCTEL DE METALES Y FÁRMACOS**T. Muñoz García^{1,2,3}, G. Rodríguez Moro^{1,2,3}, R. Fernández-Torres^{3,4}, M.A. Bello López⁴, J. Kazakova⁴, J.L. Perez-Bernal⁴, T. García Barrera^{1,2,3}, J.L. Gómez Ariza^{1,2,3}**¹Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva²Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CEIA3. CIDERTA. Universidad de Huelva. Parque Huelva Empresarial. 21007-Huelva. España³Centro de Investigación en Salud y Medio Ambiente (CYSMA). Universidad de Huelva. Campus de El Carmen. 21007 Huelva. España.⁴Departamento Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Sevillatania.garcia@dqcm.uhu.es

Los efectos a nivel molecular y fisiológico de la mayoría de metales y plaguicidas en mamíferos se conocen con seguridad, sin embargo en el medio ambiente los contaminantes no se encuentran aislados y por ello, el estudio de “cócteles químicos” tiene cada vez más importancia en medio ambiente [1]. Por otro lado, la metabolómica medioambiental nos permite tener una visión global de la huella dactilar metabólica de los sistemas biológicos expuestos a contaminantes, proporcionando información al mismo tiempo de las interacciones de los contaminantes con los organismos vivos [2]. Los crustáceos son bioindicadores sensibles para monitorear los problemas ambientales, debido a su capacidad de bioconcentración de sustancias tóxicas, ubicuidad, abundancia e importancia en las cadenas tróficas de ambientes estuarinos [3]. En este sentido, es muy importante la evaluación del estado fisiológico de los organismos mediante el control de la glándula digestiva, que es el principal centro de regulación metabólica, participando en numerosos procesos de desintoxicación y eliminación de xenobióticos [4]. En este estudio, se ha utilizado la especie *Procambarus clarkii* expuesta a un cóctel de fármacos y metales (diclofenaco, As₂O₃, CdCl₂) durante 28 días. El diclofenaco es un fármaco que según la dosis puede presentar toxicidad y está en la lista de sustancias prioritarias de la Directiva Marco del Agua; mientras que el arsénico (As) y el cadmio (Cd) son metales tóxicos de importancia ambiental con efectos nocivos para el hombre. Por esta razón, el uso de métodos analíticos para obtener información masiva, como las plataformas metabolómicas son de gran interés para evaluar los efectos de la exposición controlada a cócteles tóxicos. Para ello, se ha aplicado una plataforma metabolómica basada en el uso de espectrometría de masas con infusión directa (DIMS) y cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS) tras una extracción en dos pasos que permite separar los metabolitos polares y lipofílicos de la glándula digestiva del bioindicador *Procambarus clarkii* para establecer las alteraciones de las rutas metabólicas y el mecanismo de defensa que se desencadena por la exposición a estos compuestos. Los resultados muestran el potencial de la espectrometría de masas como herramienta clave para dilucidar el mecanismo de acción de los fármacos y metales, así como su sinergia; y comprender la respuesta metabólica de los organismos acuáticos de vida libre a los problemas ambientales.

[1] E. van Genderen, W. Adams, R. Dwyer, E. Garman, J. Gorsuche, *Environ. Toxicol. Chem.* 34(4) (2015) 721–725.

[2] J. G. Bundy, M. P. Davey, M. R. Viant, *Metabolomics* 5 (2008) 3–21

[3] L.N. Liang, B. He, G.B. Jiang, D.Y. Chen, Z.W. Yao, *Sci. Total Environ.* 324 (2004) 105–113.

[4] M.J. Bebianno, M.A. Serafim, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44 (2003) 53–66.

BIO-04

ESTUDIO METABOLÓMICO DE LA ENFERMEDAD DE ALZHEIMER USANDO GC-MS Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR INFUSIÓN DIRECTA**F. Arellano Beltrán^{1,2,3}, T. Muñoz García^{1,2,3}, T. García Barrera^{1,2,3}, J.L. Gómez Ariza^{1,2,3}**¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. Huelva.²Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario ceiA3. CIDERTA. Universidad de Huelva. Huelva.³Centro de Investigación en Salud y Medio Ambiente (RENSMA). Universidad de Huelva. Huelva.Francisca.arellano@dqcm.uhu.es

La enfermedad de Alzheimer (EA) es la principal causa de demencia que ocasiona pérdida de memoria, dificultad para pensar y cambios de comportamiento [1]. La elevada complejidad de esta enfermedad, en la que influye tanto factores genéticos como ambientales, hace que su etiología sea aún desconocida. El principal obstáculo contra dicha enfermedad radica en la incapacidad del diagnóstico precoz. En este contexto, la metabolómica ha demostrado un gran potencial en los últimos años para estudiar los mecanismos patológicos subyacentes a esta enfermedad, así como en el descubrimiento de posibles biomarcadores de diagnóstico, gracias a la capacidad que presenta esta técnica de análisis masivo para proporcionar una visión global del estado de los sistemas biológicos [2].

En este estudio, se ha llevado a cabo la caracterización de perfiles metabolómicos de muestras de plasma humano de pacientes sanos y de enfermos de EA mediante cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS) y por infusión directa utilizando un espectrómetro de masas triple cuadrupolo acoplado a un analizador de tiempo de vuelo usando ionización de electrospray (DI-ESI-QqQ-TOF-MS). Con el fin de obtener toda la información metabolómica posible, los extractos fueron preparados en dos etapas: una primera extracción de los metabolitos polares con MeOH/EtOH (1:1, v/v) seguida de una extracción de los metabolitos lipofílicos con CHCl₃/MeOH (1:1, v/v). Los perfiles metabolómicos obtenidos fueron comparados estadísticamente mediante análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA), en los que se observa una clara distinción entre pacientes sanos y controles.

[1] C.A. Lane, J. Hardy, J.M. Schott, *Eur J Neurol* 25 (2017) 59-70.

[2] J.C. Lindon, E. Holmes, J.K. Nicholson, *Expert Rev Mol Diagn* 4 (2004) 189.

BIO-05

ESTUDIO METABOLÓMICO DE LA INFLUENCIA DE LA DIABETES TIPO 2 EN LA ENFERMEDAD DE ALZHEIMER**J.S. Mesa Rodríguez^{1,2,3}, F. Arellano Beltrán^{1,2,3}, T. García Barrera^{1,2,3}, M. García Alloza⁴, J.L. Gómez Ariza^{1,2,3}**

¹Departamento de Química. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva, Huelva, España.

²Campus agroalimentario internacional de Excelencia Internacional ceiA3, Universidad de Huelva, Huelva, España.

³Centro de investigación de salud y ambiental (RENSMA). Universidad de Huelva, Huelva, España.

⁴División de fisiología, Escuela de Medicina, Instituto de Investigación e Innovación en Ciencias Biomédicas de la Provincia de Cádiz (INIBICA), Universidad de Cádiz, Cádiz, Spain.

juansebastian.mesa@dqcm.uhu.es

El progresivo aumento de la esperanza de vida media en la población ha dado lugar a la proliferación de patologías asociadas con la edad como es la Enfermedad de Alzheimer (EA). Esta enfermedad neurodegenerativa se caracteriza por la presencia de placas seniles formadas por el péptido β -amiloide, así como ovillos neurofibrilares formados por la hiperfosforilación de la proteína tau [1]. Se ha podido comprobar como la diabetes mellitus tipo 2 (DT2) juega un papel importante en el desarrollo de demencia, puesto que provoca un desorden metabólico caracterizado por la resistencia a la acción de la insulina, provocando hiperglicemia [2].

Por ello, en este trabajo se ha analizado la diferencia metabólica entre estas dos enfermedades a través de complejos modelos animales como el ratón resultado del cruzamiento entre el modelo de ratón con patología amiloide (APP/PS1) con el clásico modelo de DT2, el ratón dbdb. Para ello se ha utilizado un método basado en la extracción de metabolitos de los tejidos de cerebro de ratón y análisis mediante cromatografía de masas con detector de masas (GC/MS) identificándose numerosos metabolitos alterado en los ratones con Alzheimer, diabetes y con ambas enfermedades.

[1] B.T. Hyman, T. Gómez-Isla, *Neurobiol. Aging* 18 (386-7) (1997) 389-392.

[2] B. Kim, E.L. Fieldman, *Trends Endocrinol. Metab.* 23 (2012) 133-141.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Miniterio Español de Economía y Competitividad (CTM2015-67902-C2-1-P) y al Ministerio Regional de Economía, Innovación, Ciencia y Empleo (Gobierno de Andalucía. P12-FQM-0442). J.S. Mesa Rodríguez agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por la beca de colaboración.

BIO-06

STUDY OF THE MATERNAL TRANSFER OF SELENOBIOMOLECULES THROUGH HUMAN BREAST MILK AND CORD SERUM BY COLUMN SWITCHING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA TRIPLE QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY

D. Barrios-Gausí¹, B. Callejón-Leblic¹, A. Arias Borrego¹, E. García-Soblechero², C. Pérez-Serralbo², I. Velasco-López³, J.L. Gómez-Ariza¹, T. García Barrera¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva, Fuerzas Ave., Huelva, Spain. Research Center on Health and Environment (RENSMA)

²Pediatric Unit. Juan Ramón Jiménez Hospital, Ronda Exterior Norte, s/n, 21005 Huelva.

³Pediatric, Obstetric & Gynecology Unit, Hospital de Riotinto, Avda La Esquila 5; 21.660-Minas de Riotinto, Huelva. *tamara@uhu.es

Selenium is an essential micronutrient very important during pregnancy with a very narrow range between deficiency and toxicity, also related with its chemical form. The active center of selenoproteins (with selenocysteinyl residues) like glutathione peroxidase and other selenoenzymes is (-SeH), but selenium can be present also in living body as selenium containing proteins (with selenomethionyl residues, ie Selenoalbumin), inorganic selenium, selenoamino acids and methylated selenium [1]. The selenium specie most abundant in the bloodstream is selenoprotein P (SeP), and its concentration is a good indicator of Se status in humans, while extracellular glutathione peroxidase (eGPx) is a complementary marker of selenium status in several clinical studies. Moreover, Se-proteins are interrelated, because Se bound to albumin (SeAlb) is assumed to be transported to the liver for new synthesis of SeP and GPx that are then released into the bloodstream. The concentration of selenium in human serum is about 90 ng g⁻¹ and this elements occurs as SeP>Selenoalbumin (SeAlb)>GPx>SeO₃²⁻ [2].

In this work, a method for the simultaneous speciation of selenoproteins and selenometabolites in human serum and breast milk has been developed based on 2D high performance liquid chromatography (size exclusion and affinity chromatography) hyphenated to inductively coupled plasma triple quadrupole mass spectrometry (ICP-QQQ-MS). The method allows the quantitative simultaneous analysis of selenoprotein P (SeP), extracellular glutathione peroxidase (eGPx), selenoalbumin (SeAlb) and selenometabolites in human serum and breast milk using species-unspecific isotope dilution (SUID). [2]. This analytical method has been applied to maternal and umbilical cord sera at the time of birth (83 couples). Additional measurements of serum SeP concentration and of serum GPx enzyme activity were carried out using ELISA. Total Se concentration was significantly higher in maternal serum than in cord serum. SeAlb concentration was significantly higher in newborns, whereas SeP and GPx concentrations were significantly higher in mothers. The differences cannot be explained by simple diffusion; specific transfer mechanisms are probably involved. In addition, selenoproteins and selenometabolites have been identified and quantified in breast human milk. In this biofluid, selenium occurs at glutathione peroxidase (4-32% total Se)>selenocystamine>selenocystine>selenomethionine at 26, 18, 15 and 17 µg L⁻¹ in colostrum (0-5 d), transitional milk (6-21 d), mature milk (1-3 months) and late lactation (>5 months), respectively.

[1] R. Lobinski, J.S. Edmonds, K.T. Suzuki, P.C. Uden, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 447.

[2] M.A. García-Sevillano, T. García-Barrera, J.L. Gómez-Ariza, *J. Chromatogr. A* 1318 (2013) 171-179.

[3] C. Santos, E. García-Fuentes, B. Callejón-Leblic, T. García-Barrera, J.L. Gómez-Ariza, M.P. Rayman, I. Velasco, *J. British Nutrition* 117 (2017) 1304-1311.

Acknowledgements: The authors thanks to Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (CTM2015-67902-C2-1-P) and Regional Ministry of Economy, Innovation, Science and Employment (Andalusian Government. P12-FQM-0442). B. Callejón-Leblic thanks the Ministerio de Educación for a predoctoral scholarship FPU13/03615. Finally, the authors are grateful to FEDER (European Community) (UNHU13-1E-1611 and UNHU15-CE-3140).

BIO-07

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL EN ESTUDIOS DE ESTABILIDAD MEDIANTE LC-(HR)MS DE ANTICUERPOS MONOCLONALES TERAPÉUTICOS**R. Pérez-Robles¹, L. Cuadros-Rodríguez¹, A. Salmerón-García², N. Navas¹**

¹Departamento de Química Analítica/ Instituto de Investigación Biosanitaria (ibs.GRANADA), Universidad de Granada, E-18071 Granada, España.

²UGC Intercentro Interniveles Farmacia Granada, "Hospital San Cecilio" / Instituto de Investigación Biosanitaria (ibs.GRANADA), E-18012 Granada, España.

Los anticuerpos monoclonales (mAbs) son una clase emergente de fármacos que constituyen el grupo más importante de proteínas terapéuticas en el mercado mundial actualmente. Son usados para el tratamiento de enfermedades de gran prevalencia que incluyen varios tipos de cáncer como el de mama y colon, y de enfermedades autoinmunes como la enfermedad de Crohn. Los mAbs terapéuticos más vendidos a nivel mundial son: bevizumab (BVZ), cetuximab (CTX), infliximab (INF), rituximab (RTX) y trastuzumab (TTZ).

Los mAbs son grandes glicoproteínas de alta complejidad estructural y gran tamaño (~150 kDa). Están compuestos por cuatro cadenas polipeptídicas: dos pesadas (~50 kDa) y dos ligeras (~25 kDa). Contienen dieciséis puentes disulfuro que, junto con interacciones no covalentes, conforman una estructura tridimensional en forma de "Y". Cuatro puentes disulfuro son los encargados de unir las cuatro cadenas y los otros doce son puentes intermoleculares que delimitan seis dominios diferentes: dos en las cadenas ligeras (uno variable (VL) y otro constante (CL)), y cuatro en las cadenas pesadas (uno variable (VH) y tres constantes (CH1, CH2 y CH3)). Funcionalmente hay una región variable (Fab), responsable de la unión al antígeno, y una región constante (Fc) común a todos los anticuerpos. A la estructura proteica de los mAbs se unen cadenas de azúcares denominados glicanos que pueden tener efectos significativos en la actividad biológica y eficacia farmacológica del mAb. Además, se producen frecuentemente las denominadas modificaciones postraslacionales (PTMs) durante el proceso de obtención o durante su vida útil. Las PTM modifican la secuencia/estructura inicial del mAb y complican aún más su caracterización estructural, incluso puede afectar a su actividad biológica y por lo tanto a su efectividad y seguridad como fármaco.

Debido a la complejidad estructural inherente y a la elevada inestabilidad de estos biofármacos (los fabricantes indican una vida útil de sólo 24 h), es necesario el desarrollo de metodología analítica que permita identificar los cambios estructurales y su impacto sobre su estabilidad en el tiempo. La cromatografía líquida (LC) y la espectrometría de masas de alta resolución ((HR)MS) son herramientas fundamentales para el estudio estructural de las modificaciones químicas concretas que pueden producirse en los mAbs.

En esta comunicación se presentan estrategias dirigidas a la elucidación estructural y detección de PTMs, estudios de estabilidad en el tiempo y control de calidad en los mAbs terapéuticos anteriormente citados, empleando para ello la LC-(HR)MS.

BIO-08

DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE PIPERACILINA Y TAZOBACTAM EN SOLUCIONES SALINAS EN BOLSA DOBLE EMPLEADAS PARA PERFUSIÓN INTRAVENOSA MEDIANTE CROMATOGRFÍA DE LÍQUIDOS ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TANDEM

M. López García^{*1}, A.L. Fuentes-Colmenero², R. Romero González¹, M.C. Olvera-Porcel³, A. Garrido Frenich¹

¹Grupo de Investigación “Química Analítica de los Contaminantes”, Departamento de Química y Física, Centro de Investigación en Biotecnología Agroalimentaria (BITAL), Universidad de Almería, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentaria, ceiA3, E-04120 Almería

²Complejo HospitalarioTorrecárdenas, Almería

³Fundación para la Investigación Biosanitaria de Andalucía Oriental (FIBAO)

[*mlg169@inlumine.ual.es](mailto:mlg169@inlumine.ual.es), Tel: 950214720, Fax: 950015985

Algunos de los fármacos intravenosos (IV) más usados en 2016 fueron amoxicilina, ácido clavulánico, piperacilina, tazobactam y metamizol. Piperacilina 4g/Tazobactam 0,5g IV se emplea como medicamento en varias enfermedades cada 6, 8 o 12 horas diluido en solución salina 0,9% alojada en bolsa simple. Sin embargo, el diseño actual de bolsa simple no incorpora la función de limpieza, y se puede perder la dosis correcta que el paciente debe recibir, por lo que se ha desarrollado un prototipo de bolsa doble para la administración de fármacos. Esta ha sido protegida industrialmente por la patente nacional concedida ES1106455 y con la publicación internacional de referencia WO/2015/110685. La bolsa consta de dos cámaras: una para almacenar la dilución del fármaco y la otra para lavar el equipo de infusión con 30 mL de solución salina al 0,9 %.

El objetivo principal del presente trabajo es determinar la presencia de piperacilina y tazobactam en el contenido que queda alojado dentro del equipo de infusión IV tras el uso de la bolsa doble con 30 mL de solución salina al 0,9% en la cámara de lavado, mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS). Se ha usado el equipo de infusión IV constituido por tres dispositivos diferentes (I, II y III) siendo el punto 0 el adyacente a la cámara de goteo. Para este estudio, se analizaron cinco muestras en las mismas condiciones de uso con los pacientes. El contenido de cada dispositivo se ha analizado mediante LC-MS/MS. La Figura 1 muestra los resultados obtenidos en los dispositivos probados para piperacilina y tazobactam. Como se puede observar, los residuos de los fármacos aumentan del punto 0 al sistema III, existiendo diferencias estadísticamente significativas entre el punto 0 vs II ($p < 0,001$) y 0 vs III ($p < 0,001$).

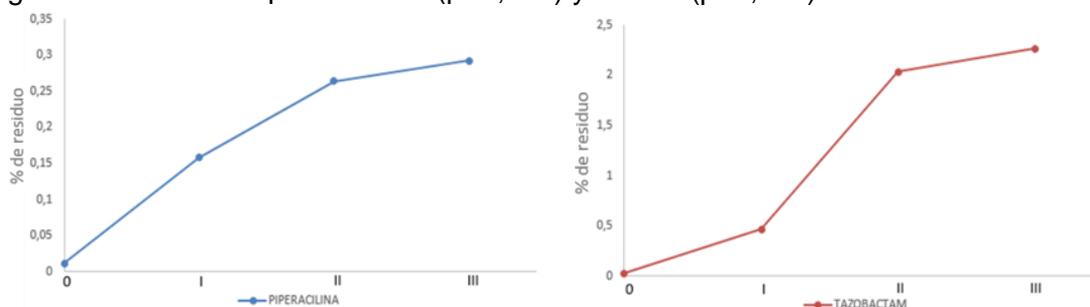


Figura 1. Porcentaje de los residuos de Piperacilina y Tazobactam en los sistemas evaluados

Agradecimientos: Los autores agradecen al Instituto de Salud Carlos III y a los fondos FEDER por su financiación en el proyecto DTS16/00077.

BIO-09

DETERMINACIÓN DE 21 DISRUPTORES ENDOCRINOS QUÍMICOS EN MUESTRA DE CABELLO HUMANO MEDIANTE UHPLC-MS/MS**A. Zafra-Gómez¹, M.T. García-Córcoles¹, R. Rodríguez-Gómez¹, J. Martín², E. Alonso², J.L. Vílchez¹, A. Navalón¹**

¹Grupo de Investigación de Química Analítica y Ciencias de la Vida, Departamento de Química Analítica, Campus de Fuentenueva, Universidad de Granada, E-18071 Granada, España. E-mail: anavalon@ugr.es

²Departamento de Química Analítica, Escuela Superior Politécnica, Universidad de Sevilla, C/ Virgen de África 7, E-41011 Sevilla, España

Los seres humanos están constantemente expuestos a nuevos productos químicos con efectos adversos para la salud. Estos productos químicos generalmente están presentes en el medio ambiente, alimentos, bebidas, ropa y productos de cuidado personal. Entre estos contaminantes emergentes, los disruptores endocrinos químicos (DEQs) han despertado un especial interés en los últimos años. Los DEQs son sustancias sintéticas y naturales que pueden interferir con los sistemas hormonales en animales y humanos. Los efectos biológicos de estos compuestos están relacionados con su capacidad para imitar / antagonizar hormonas endógenas o alterar la síntesis y el metabolismo de hormonas y receptores endógenos [1]. El bisfenol A (BFA) y sus derivados clorados, los parabenos (PBs), las benzofenonas (BPs) y los compuestos de perfluoroalquilo (PFCs) están incluidos en este grupo de compuestos [2-4].

En este trabajo se propone la determinación de 21 DEQs en muestras de cabello humano. El método se basa en la digestión de las muestras con una mezcla de ácido acético/metanol (20:80, v/v) seguido de una etapa de microextracción sólido-líquido y análisis mediante cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución acoplada a espectrometría de masas en tándem (UHPLC-MS MS). Se optimizaron los parámetros más influyentes que afectan el método de extracción. El método se validó usando ensayos de calibración y recuperación en matriz dopada. Los límites de detección obtenidos variaron entre 0.2 y 4 ng g⁻¹, los límites de cuantificación de 0.5 a 12 ng g⁻¹, y la variabilidad inter- e intra-día fue menor del 15% en todos los casos. El porcentaje de recuperación para las muestras enriquecidas osciló entre 92 y 114%. El método se aplicó a la determinación de los compuestos seleccionados en cabello humano. Las muestras se recogieron semanalmente de seis voluntarios seleccionados al azar (tres hombres y tres mujeres) durante un período de tres meses. El cabello se cortó desde la región del vértice posterior de la cabeza, lo más cerca posible del cuero cabelludo (raíz) para minimizar la exposición externa, con una longitud de aproximadamente 3-5 cm. Todas las muestras analizadas dieron positivo para al menos uno de los compuestos analizados

[1] C. Sonnenschein, A.M. Soto, *A. J. Steroid. Biochem. Mol. Biol.* 65 (1998) 143-150.

[2] R.J. Kavlock, et al., *Environ. Health Perspect.* 104 (1996) 715-740.

[3] C. Liao, et al., *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2099-2104.

[4] US-EPA. Multi-Year Plan (FY2000-2012) for Endocrine Disruptor, Office of Research and Development, 2003. Available at: <http://www.epa.gov/osp/myplan/edc.pdf> (Visited: 11/05/2017).

BIO-10

METABOLOMIC MULTI-PLATFORMS IN BIOMEDICAL RESEARCH

R. González-Domínguez^{1,2}, A. González-Domínguez^{3,4}, A. Sayago^{1,2}, A.M. Lechuga-Sancho^{3,4,5}, A. Fernández-Recamales^{1,2}

¹Department of Chemistry, Faculty of Experimental Sciences, University of Huelva. 21007, Spain.

²International Campus of Excellence CeiA3, University of Huelva. 21007, Spain.

³Department of Pediatrics, Hospital Universitario Puerta del Mar. Cádiz, 11009, Spain.

⁴Institute of Research and Innovation in Biomedical Sciences of the Province of Cádiz (INIBICA), Cádiz, Spain.

⁵Department of Mother and Child Health and Radiology, Faculty of Medicine, University of Cádiz. Cádiz, 11002, Spain.

Metabolomics presents a great utility to unravel metabolic alterations associated with disease pathogenesis and progression, but due to the huge complexity of the human metabolome the combination of complementary analytical platforms is usually mandatory to maximize metabolite coverage [1]. The integration of reversed-phase liquid chromatography (RP-LC) and gas chromatography (GC) coupled to mass spectrometry (MS) is the most commonly choice, since RP-LC-MS provides comprehensive information on low polar-lipid compounds, while GC-MS allows monitoring low molecular weight metabolites [2-4]. Alternatively, capillary electrophoresis (CE) can also be used to characterize the polar metabolome, but its combination with RP-LC-MS has only been proposed in a few works [5-6]. Complementarily, nuclear magnetic resonance (NMR) also complements the analytical performance of MS-based techniques thanks to its high-throughput capabilities [7-9]. In this vein, direct mass spectrometry analysis also enables to carry out "first-pass" metabolic screenings, then complemented with conventional hyphenated approaches [10-11].

Therefore, it is worth noting that none analytical platform is able to accomplish a global determination of the metabolome in a single analysis, so the application of metabolomic multi-platforms is highly mandatory. In the author's opinion, the most suitable approach is the combination of direct mass spectrometry analysis, to carry out a preliminary screening, followed by RP-LC-MS (focused on lipid compounds) and GC-MS (for the analysis of the low molecular weight fraction of the metabolome).

[1] González-Domínguez et al. *Curr. Top. Med. Chem.* 17 (2017) 3289-3295.

[2] González-Domínguez et al. *Biochim. Biophys. Acta* 1842 (2014) 2395-2402.

[3] Struck-Lewicka et al. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 111 (2015) 351-361.

[4] Lu et al. *Diabetologia* 59 (2016) 2349-2359.

[5] Alberice et al. *J. Chromatogr. A* 1318 (2013) 163-170.

[6] Balderas et al. *Electrophoresis* 34 (2013) 2882-2890.

[7] Chen et al. *Sci. Rep.* 4 (2014) 5855.

[8] Deng et al. *Anal. Chem.* 88 (2016) 7975-7983.

[9] Garcia-Perez et al. *Anal. Chem.* 82 (2010) 203-210.

[10] Lin et al. *Analyst* 135 (2010) 2970-2978.

[11] González-Domínguez et al. *Electrophoresis* 38 (2017) 2313-2322.

BIO-11

CARACTERIZACIÓN DINÁMICA ULTRARÁPIDA (< PICOSEGUNDOS) DE LAS MODIFICACIONES ESTRUCTURALES DE TEJIDOS OCULARES SOMETIDOS A CIRUGÍA LÁSER MEDIANTE MICROSCOPIA LÁSER DE SONDA-PRUEBA Y ESPECTROSCOPIA ÓPTICA**J.M. Vadillo, I.M. García, J.J. Laserna**¹Universidad de Málaga, UMALASERLAB, Jimenez Fraud 4, 29010 Málaga

La presente comunicación detalla el diseño experimental, esquema de adquisición y datos obtenidos sobre tejidos oculares (cornea, esclera y cristalino) haciendo uso de la microscopía de sonda-prueba con el objeto de determinar las modificaciones estructurales en tejidos oculares sometidos a irradiación con láseres ultracortos. La aproximación que se muestra combina un microscopio ultrarápido que permite caracterizar transitorios inferiores a 1 ps de resolución y las medidas de reflectividad del material. El microscopio ha sido construido sobre la base de un láser de femtosegundos haciendo uso de la técnica sonda-prueba. De modo simultáneo, un sistema de detección multicanal permite el registro de espectros ópticos de emisión que pueden servir para la determinación más precisa de las zonas energéticas de trabajo que permitan garantizar ausencia de daño o de efectos fotoquímicos irreversibles en los tejidos a estudiar.

BIO-12

GC-QTOF BASED METABOLOMIC PROFILING OF EFFECT OF *LIPPIA CITRIODORA* EXTRACT IN LPS-STIMULATED CELLS**M.L. Cádiz Gurrea^{1,2}, S. Fernández-Arroyo³, A. Segura Carretero³**

¹Department of Analytical Chemistry, University of Granada, c/Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain.

²Research and Development of Functional Food Centre (CIDAF), PTS Granada, Avda. Del Conocimiento s/n., Edificio BioRegion, 18016 Granada, Spain.

³Biomedical Research Unit. Medicine and Surgery Department. Rovira i Virgili University. 43201 Reus (Tarragona) Spain.

Polyphenols are secondary metabolites naturally synthesized in plants and have demonstrated anticancer, anti-inflammatory and antioxidant properties, among others. *Lippia citriodora* (lemon verbena) is used as food seasoning or infusion. *L. citriodora* is rich in verbascoside, a potent anti-inflammatory phenylpropanoid.

To test the antioxidant and anti-inflammatory properties of this plant, we develop two mouse embryonic fibroblast (MEF) cell lines. Paraoxonase-1 (PON-1), an important endogenous antioxidant enzyme, and monocyte chemoattractant protein 1 (MCP-1), a pro-inflammatory cytokine, were our targets to obtain MEF as model of oxidation and inflammation processes. MEF obtained from a double knock-out mouse for paraoxonase-1 (PON-1 KO) and from a double knock-in mouse for MCP-1 (MCP-1 KI) were used as potential oxidant and inflammatory scenarios, respectively. MEF wild-type (WT) were used as lean samples. *L. citriodora* extract (at 100 µg/mL) were tested for 48 hours in PON-1 KO and MCP-1 KI cells. Prior to the assay, cells were incubated 24 hours with lipopolysaccharide (LPS) from *E. coli* (100 ng/mL) to simulate a pro-oxidant and pro-inflammatory state. Controls (with or without LPS and with or without plant extracts) were also made. Cells were scraped and metabolites were extracted using 200 µL of methanol/water (8:2, v/v), placed 2 hours at -20 °C and centrifuged at 14000 rpm 10 minutes. Supernatants were collected and stored at -80 °C until analysis.

Targeted metabolomics of energy metabolism was performed on gas chromatography coupled to a QTOF mass spectrometer and an electron impact source. Metabolites were quantitate using standard calibration curves.

Results show that energy metabolism changes drastically when MEF are incubated with LPS. *L. citriodora* have an important effect on energy metabolism in MEF MCP-1 KI incubated with LPS, leading metabolite values to these found in MEF WT. This effect is not so obvious in PON-1 MEF metabolism.

BIO-13

INTELLIGENT MS^N WORKFLOW FOR IMPROVED METABOLOME COVERAGE AND INCREASED CONFIDENCE IN UNKNOWN IDENTIFICATION

I. Ntai, I. Mohtashemi, R. Tautenhahn, G. McAlister, S. Sharma, V. Zabrouskov,
A. Souza, A. Huhmer, S. Boulanouar Al Massati

Thermo Fisher Scientific, San Jose, CA, USA.

Introduction

Compound identification is a bottleneck in untargeted metabolomics, hindering biological interpretation of results. Here, we describe a data-informed workflow that maximizes the number of metabolites interrogated by MS/MS and MSⁿ, while minimizing the acquisition of uninformative spectra. This workflow was used to analyze human plasma resulting in high confidence identifications, deeper metabolome coverage and enhanced biological knowledge generation.

Methods

Human plasma was purchased from NIST. Metabolites were extracted with methanol and injected on a Thermo Scientific™ Hypersil GOLD™ column. Instrumentation included a Thermo Scientific™ Vanquish™ UHPLC system and a Thermo Scientific™ Orbitrap Tribrid™ Mass Spectrometer with modified instrument control and data acquisition software. Data were analyzed using Thermo Scientific™ Mass Frontier software and Thermo Scientific™ Compound Discoverer™ software.

Results

During data-dependent MS/MS, ions are selected based on abundance, without any knowledge of biological relevance or type of ion. In a typical DDA experiment, we determined, that >40% of MS/MS spectra could be attributed to background ions. By enabling the automatic generation and implementation of a background exclusion list based on real-time feature detection in LC-MS data, background ion MS² spectra were practically eliminated (<0.1%), allowing for the analysis of more true sample components.

Small molecules form different types of adducts and cluster ions during electrospray ionization. Highly abundant compounds may prevent the fragmentation of metabolites of lower abundance. By populating the inclusion list with the preferred ion for each metabolite, more compounds can be sampled by MS/MS and MSⁿ in a single run. Additionally, by automatically updating inter-run inclusion and exclusion lists during analysis, we can ensure that compounds not selected for MS/MS and MSⁿ will be prioritized during a subsequent injection.

Conclusions

The combination of MSⁿ and automatically generated inter-run inclusion and exclusion lists resulted in fragmentation of more unique metabolites and a greater number of metabolites confidently annotated. Application of this innovative workflow addresses the identification bottleneck of untargeted metabolomics studies and enables confident biological interpretation of the results.

Novel Aspect

Automated workflow for information-rich fragmentation data acquisition, designed to minimize irrelevant spectra and maximize metabolome coverage.

QCyM-01

OCCURRENCE OF 3-MCPD AND GLYCIDOL IN SPANISH OILS, FATS AND FISH PRODUCTS

M.L. Fernández-de Córdoba, J. Ortega Vidal, L. Molina García, E.J. Llorent-Martínez, P. Ortega-Barrales

Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Experimental Sciences,
University of Jaén, Campus Las Lagunillas, E-23071 Jaén, Spain

Monochloropropanediols, especially 3-monochloropropanediol (3-MCPD), are in the field of interest of European associations dealing with food safety. In 2001, the *European Commission's Scientific Committee on Food (SCF)* classified this contaminant as a non-genotoxic, threshold carcinogen. Glycidol, long recognized as a carcinogen, has only received serious attention in recent times after being found to exist in refined vegetable oils. The *European Food Safety Authority (EFSA)* has concluded that glycidol is a genotoxic and carcinogenic compound and, in 2018, maximum levels of its fatty acid esters have been established in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children by the *European Commission*.

In the present study, different oils and fats of the Spanish market (extra virgin olive oil, virgin olive oil, olive oil, olive pomace oil, sunflower oil, palm oil, soybean oil, frying oil and margarine) were analyzed for 3-MCPD and glycidyl fatty acid esters content by the AOCS Cd 29c-13 method. None of the contaminants was detected in extra virgin olive oil or virgin olive oil. The content of glycidyl esters in olive and soybean oils was below the quantification limit of the method, 0.1 mg kg⁻¹. As expected, palm oil had the highest concentration of 3-MCPD esters (3.31 mg kg⁻¹). The 3-MCPD esters content in olive-pomace oil was also above 1 mg kg⁻¹ (1.3 mg kg⁻¹). The levels of concentration of glycidyl esters were in all the cases below the maximum level established by the *Commission Regulation (EU) 2018/290*, 1 mg kg⁻¹. Olive-pomace oil and margarine contained concentrations of 3-MCPD esters of 1.3 and 0.67 mg kg⁻¹, respectively, and of glycidyl esters of 0.44 and 0.22 mg kg⁻¹, respectively.

On the other hand, taken into account that data on the occurrence of these contaminants in fish and fish products are very limited, we have developed two methods based on gas chromatography-ion trap mass spectrometry (GC-MS/MS) technique for the determination of 3-MCPD esters and free 3-MCPD, respectively, in these foods by modification of the AOCS Cd 29c-13 method. These methods were applied to the analysis of 3-MCPD esters in blue whiting (*Micromesistius poutassou*) and canned coated hake fillets (*Merluccius*). Free 3-MCPD was determined in these same fish products and also in smoked pomfret. 3-MCPD esters and free 3-MCPD were not detected in blue whiting samples. Nevertheless, canned coated hake fillets contained 11.5 and 1.2 µg kg⁻¹ of 3-MCPD esters and free 3-MCPD, respectively. The content in free 3-MCPD in smoked pomfret was 27.7 µg kg⁻¹.

[1] European Commission. Commission Regulation (EU) 2018/290 of 26 February 2018 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of glycidyl fatty acid esters in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children. *Off. J. Eur. Commun.* L 55, 27.2.2018, 27-29.

QCyM-02

MICROEXTRACCIÓN CON EFERVESCENCIA ASISTIDA EN FASE LÍQUIDA (EA-HF-LPME) PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA EN PRODUCTO DE DESINFECCIÓN DE AGUA DE CONSUMO**A. Domínguez-Tello^{1,2,3}, **A. Arias-Borrego**^{*,1,2}, **T. García Barrera**^{1,2}, **J.L. Gómez Ariza**^{1,2}**

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus de El Carmen, 21007, Huelva, España.

²Centro de investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente. RENSMA. Universidad de Huelva. Parque Huelva Empresarial. 21007-Huelva. España

³Gestión Integral del Agua de Huelva (GIAHSA), Aljaraque, Huelva
ana.arias@dqcm.uhu.es

El estudio de halonitrometanos (HNM), haloacetónitrilos (HAN) y halocetonas (HK) en suministros de agua potable ha despertado un interés creciente en la última década, debido a su significativa toxicidad más alta que los subproductos de desinfección regulados (DBP) [1,2]. La preocupación por los efectos de esos compuestos en la salud del consumidor motiva la necesidad de desarrollar métodos analíticos nuevos y eficientes para su control y minimización [3]. El objetivo del trabajo fue el análisis simultáneo de dieciocho DBP de cuatro grupos diferentes (4 THM, 6 HNM, 6 HAN y 2 HK). Los DBP se extrajeron mediante microextracción en fase líquida de fibra hueca (HF-LPME) en la configuración del espacio de cabeza utilizando piezas de fibra hueca de 10 cm dispuestas en espiral. Luego el extracto fue analizado por GC/ μ ECD. Con el fin de facilitar y mejorar el proceso de extracción, ganando precisión y reduciendo las operaciones manuales de la fibra, se utilizó un innovador dispositivo de soporte de material plástico (ácido poliláctico PLA). El dispositivo de soporte se diseñó utilizando el software 3D CURA y se construyó por extrusión utilizando una impresora de código abierto RepRap Mendel 3D. Se investigaron los parámetros que afectan la extracción para seleccionar las condiciones más favorables.

La mejora en la eficiencia de extracción se realizó mediante la aplicación de burbujas de CO₂ producidas con una mezcla efervescente con ácido cítrico y bicarbonato de sodio en relación molar 1:2. El nuevo método HS EA-SHF-LPME / GC- μ ECD demostró una alta eficiencia de extracción, con un factor de enriquecimiento (Ee) entre 13.1 y 140.1, superior al método no efervescente (excepto TCM, DBCM, BNM, TCNM, TCAN).

El nuevo método obtiene bajos límites de detección en el rango de 10 a 35, 12 a 145, 17 a 79 y 10 a 16 ng L⁻¹ para THM, HNM, HAN y HK respectivamente), buena linealidad, buena repetibilidad (RDS% 4.7 a 12.8) y rango de recuperación entre 79 a 112%. El nuevo método se aplicó para la determinación simultánea de DBP en muestras de agua de suministro de seis sistemas de distribución de agua, que utilizan diferentes procesos de tratamiento. Además de los cuatro THM, se detectaron BNM, BCAN, DBAN DCAN y 1,3 DCA en concentraciones de 0,49 a 3,43, 0,19 a 2,07, 0,4, 0,1 a 1,29 y 0,98 a 1,02 μ g L⁻¹, respectivamente.

[1] Q. Luo, X. Chen, Z. Wei, X. Xu, D. Wang, *J. Chromatogr. A* 1365 (2014) 45-53.

[2] M. Serrano, M. Silva, M. Gallego, *J. Chromatogr. A* 1407 (2015) 208-215.

[3] E. Carasek, J. Merib, *Anal. Chim. Acta* 880 (2015) 8-25

QCyM-03

DETERMINACIÓN DE GLIFOSATO, GLUFOSINATO Y ÁCIDO AMINOMETILFOSFÓNICO (AMPA) EN ACEITES COMESTIBLES UTILIZANDO CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS EN TÁNDEM

**M. Chiarello², M.L. Jiménez Medina¹, J. Marín Sáez¹, S. Moura², R. Romero González¹,
A. Garrido Frenich¹**

¹Departamento de Química y Física, Centro de Investigación en Biotecnología Agroalimentaria (BITAL), Universidad de Almería, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario, ceiA3, E-04120 Almería

²LBIOP-Laboratorio de Biotecnología de Productos Naturales y Sintéticos, Departamento de Tecnología, Instituto de Biotecnología, Univesidad de Caixais do Sul, Brasil
agarrido@ual.es; Tel: 950214720

El aceite de oliva es uno de los productos más típicos de la dieta Mediterránea. Con objeto de incrementar la productividad de la materia prima es común la utilización de herbicidas de amplio espectro, entre los que destaca el glifosato, que una vez aplicado puede degradarse a ácido aminometilfosfónico (AMPA), y glufosinato [1]. Aunque en la actualidad la Unión Europea ha establecido límites máximos de residuos para el glifosato y glufosinato en aceitunas de mesa y destinadas para la elaboración de aceite, oscilando entre 0.03 y 1.00 mg/kg [2], no se han fijado estos límites en aceites comestibles.

Aunque los plaguicidas, y estos herbicidas en particular, han sido ampliamente estudiados en distintas matrices, hasta la fecha son muy escasos los estudios en aceite de oliva [3], por lo que es necesario el desarrollo de métodos analíticos que permitan su determinación en aceite de oliva para asegurar su calidad.

En este trabajo, se ha desarrollado un nuevo método analítico para la determinación simultánea de glifosato, glufosinato y AMPA en aceites comestibles, aplicando cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas en tándem de triple cuadrupolo. El procedimiento de extracción es simple y "verde" al emplear como agente extractante agua acidificada con ácido fórmico (1% v/v), y los extractos son inyectados directamente en el sistema cromatográfico empleando como fase estacionaria una columna Hypercarb. En estas condiciones, no es necesario incluir una etapa de derivatización. Los analitos eluyen utilizando como fase móvil metanol y agua conteniendo 1% de ácido cítrico y son detectados tras ionizarlos por electronebulización en modo negativo. El método analítico fue validado y se han obtenido límites de cuantificación de 5 µg/kg para AMPA y 10 µg/kg para glifosato y glufosinato. La veracidad se evaluó a través de ensayos de recuperación a tres niveles (10, 50 y 100 µg/kg) y los valores oscilaron entre 81 y 120 %. Los valores de precisión (intra e inter-día) fueron en todos los casos inferior al 20 %. Finalmente, el método se ha aplicado a más de 20 muestras de aceites comestibles, incluyendo aceite de oliva virgen extra, oliva virgen, aceite de soja y girasol.

[1] N. R. Rodrigues, A. P. F. de Souza, *Food Add. Contam. Part A* 35 (2018) 723-730.

[2] Disponible en el siguiente enlace: <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>

[3] R. Nortes-Méndez, J. Robles-Molina, R. López-Blanco, A. Vass, A. Molina-Díaz, J. F. García-Reyes, *Talanta* 158 (2016) 222-228.

Agradecimientos: Los autores agradecen la ayuda económica al proyecto RTC-2017-6170-2 (MINECO/FEDER, UE).

QCyM-04

STRATEGIES FOR THE STUDY OF PESTICIDE DEGRADATION IN ENVIRONMENTAL MATRICES**R. López- Ruiz, R. Romero-González, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich**

Research Group “Analytical Chemistry of Contaminants”, Department of Chemistry and Physics, Research Centre for Agricultural and Food Biotechnology (BITAL), University of Almeria, Agrifood Campus of International Excellence, ceiA3, E-04120 Almeria, Spain.

jlmartin@ual.es, Tel: +34-950-214-720, Fax: +34-950-015-008

Environmental pollution is a priority issue that is currently a cause of global concern mainly because the use of pesticides in agriculture [1]. Various pesticide active ingredients and formulations used in intensive agriculture exert high direct or mediated impact on the environment, especially in surface waters via their leaching, drifting, surface run-off from treated sites, foliar spray and unintended overspray and may pose hazards to the drinking water bases as well. Their application in the environment may contaminate water resources, especially those located in intensive agricultural areas. For these reason, the evaluation of the residual concentration and half-life is essential, because it can be used an indicator for environmental persistence, food safety, and potential health risks of herbicides on treated crops, especially those that are widely consumed and cultivated [2].

In this work, a strategy for study the degradation of pesticides in their metabolites under laboratory conditions, simulating field conditions has been developed. Liquid and gas chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry (LC-Orbitrap and GC-Q-Orbitrap) have been used to monitor the degradation of the parent compound during long periods of time (more than 100 days), after the application of the plant protection product in soils and underground water samples at several doses. Known metabolites of those pesticides has been monitored in order to elucidate when they appeared and disappeared in the tested samples. In addition, due to high-resolution mass analyser has been used, an untargeted and retrospective analysis has been carried in order to find out possible new metabolites of those pesticides in environmental samples.

In this way, pesticides like dimethachlor or quizalofop-p have been studied. For example for dimethachlor, concentration decreased slowly in both matrices (water and soils). DT50 ranged from 40 to 70 days for both matrices, so it is medium to high persistent in water and soils. Several metabolites were monitored during the degradation of the parent compound in both matrices. Metabolites were detected after one day of the application of commercial product, so it can be indicated that most of them are present in the product or they were formed in the mixture of the commercial product.

[1] E. Herrero-Hernández, M.S. Rodríguez-Cruz, E. Pose-Juan, S. Sánchez-González, M.S. Andrades, M.J. Sánchez-Martín, *Sci. Total Environ.* 609 (2017) 161–171.

[2] N. Pang, T. Wang, J. Hu, B. Dong, *Toxicol. Environ. Chem.* 99 (2017) 376–389.

Acknowledgement: RLR acknowledges “Plan Propio de Investigación” of University of Almería for financial support.

QCyM-05

DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN CONFECCIONES DE FRUTAS MEDIANTE UHPLC-MS/MS**N.M. Valera Tarifa^{1,2}, E. Hernández Torres², R. Santiago Valverde², J.L. Martínez Vidal¹,
A. Garrido Frenich¹**¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Almería, Carretera Sacramento s/n, E-04071 Almería, España;²Laboratorio Analítico Bioclínico LAB, Parque Científico-Tecnológico de Almería (PITA), E-04131, Almeríae-mail: vtn932@inlumine.ual.es

Las frutas procesadas (confituras, jaleas, mermeladas, purés, frutas en almíbar...) constituyen la categoría de alimentos derivados de fruta fresca más importante, y actualmente son ampliamente consumidos en Europa. Es un hecho conocido que la fruta es un producto de temporada delicado y perecedero, que únicamente está disponible fresco durante unas semanas o meses al año. Por ello, el desarrollo de la tecnología de los procesos de elaboración de las frutas, así como de los métodos de conservación, ha permitido disponer de esta materia prima de elevado aporte nutricional durante todo el año. No obstante, el uso de plaguicidas (herbicidas, fungicidas, insecticidas, etc.) en los cultivos y en el almacenamiento post-cosecha de la fruta fresca es necesario con el objetivo de garantizar que el producto final goce de la mejor calidad posible. Como consecuencia, en las confecciones de frutas que llegan al consumidor pueden persistir residuos tóxicos de los plaguicidas utilizados, pudiendo causar problemas graves de salud en seres humanos. Por ello, es necesario el desarrollo de metodologías analíticas de rutina eficientes, sensibles y selectivas, para la determinación de los residuos de plaguicidas en estas matrices a niveles traza de concentración.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo y validación de un método multi-residuo para el análisis de >200 plaguicidas mediante cromatografía de líquidos de ultra presión (UHPLC) y detector de espectrometría de masas en tándem (MS/MS) de triple cuadrupolo en puré de fresa. El procedimiento se llevó a cabo mediante una extracción sólido-líquido aplicando el método QuEChERS con tampón citrato [1] y fue validado conforme a las directrices establecidas por la Guía SANTE 11945/2015 [2], cumpliendo los requisitos para su acreditación mediante la norma ISO/IEC 17025:2005 [3]. Los parámetros estimados son ventana de tiempo de retención, selectividad/especificidad, límite de detección, límite de cuantificación (10 y 1 µg/kg), rango de trabajo (10-167 µg/kg y 1-16,7 µg/kg; coeficiente de correlación >0,98), recuperación (70-20%), precisión (RSD≤20%) y la incertidumbre (≤50% para concentraciones al límite de cuantificación y ≤40% para el segundo nivel de verificación) para todos los analitos en puré de fresa. Asimismo, el método optimizado ha sido aplicado al análisis en rutina de más de 100 muestras de puré de fresa, además de otras confecciones de fruta como pulpa y mermelada de fresa, puré de arándano y frambuesa, y melocotón en almíbar, detectándose presencia de residuos de plaguicidas a concentraciones > 0,01 mg/kg.

[1] P. Paya, M. Anastassiades, D. Mack, I. Sigalova, B. Tassdelen, J. Oliva, A. Barba, *Anal. Bioanal. Chem.* 389 (2007) 1697-1714.

[2] Document No. SANTE/11945/2015. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf

[3] UNE-EN ISO/IEC 17025:2005, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (2005).

QCyM-06

MONITORIZACIÓN DE LA PRESENCIA DE MICOTOXINAS EN FRUTOS SECOS**J.L. Hidalgo-Ruiz, A. Romera-Torres^{*}, R. Romero-González, J.L. Martínez Vidal,
A. Garrido Frenich**

Departamento de Química y Física, Área de Química Analítica, Universidad de Almería, Centro de Investigación en Biotecnología Agroalimentaria (BITAL), Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceiA3), Carretera de Sacramento s/n, C.P.: 04120 Almería, España.

jhr228@ual.es, art291@ual.es, Tel: +34-950-214-720

Las micotoxinas son metabolitos secundarios producidos por diversas especies de mohos y hongos que pueden aparecer en alimentos en determinadas condiciones de humedad y temperatura. Entre ellas se encuentran las aflatoxinas producidas por la especie *Aspergillus* [1]. Todas ellas son tóxicas tanto para las células humanas como para las células animales. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), se estima que más del 25% de todos los productos agrícolas están contaminados con micotoxinas, no debiendo haber una cantidad de ellas en un producto alimenticio mayor que 15 µg/kg. Los frutos secos se contaminan fácilmente con micotoxinas debido a determinadas condiciones climatológicas, como elevada temperatura, humedad relativa y precipitaciones, por lo que resulta de interés disponer de métodos de análisis validados para su determinación. En el presente estudio se propone un método analítico basado en la extracción de las micotoxinas α -zearalenol (α -ZOL) y zearalenona (ZEA), y las aflatoxinas B1, B2, G1 y G2 en cinco variedades de frutos secos (almendra, avellana, cacahuete, nuez y pistacho) mediante un método QuEChERS (acrónimo inglés de *quick, easy, cheap, effective, rugged and safe*) [2]. El análisis del extracto obtenido se realiza mediante cromatografía de líquidos de ultra alta resolución acoplada a espectrometría de masas en tándem (UHPLC-MS/MS) con analizador de triple cuadrupolo (QqQ). Como matriz representativa se ha elegido cacahuete ya que es el que presenta un menor efecto matriz respecto al resto de matrices y además ofrece unos valores de recuperación entre 93 y 102% con valores de precisión en términos de RSD menores del 10% para todas las matrices evaluadas. El límite de detección alcanzado es de 0.5 µg/kg para las aflatoxinas B1, B2, G1 y G2 y de 1 µg/kg para α -ZOL y ZEA. El método desarrollado tiene las ventajas de alta sensibilidad, precisión y selectividad. Dicho método se ha aplicado a muestras de frutos secos, detectándose aflatoxina G2 en la mayoría de ellas.

[1] M.L. Martins, H.M. Martins, F. Bernardo, *Food Addit. Contam.* 18 (2001) 315-319.

[2] A. Garrido-Frenich, J.L. Martínez-Vidal, R. Romero-González, M.M. Aguilera-Luiz, *Food Chem.* 117 (2009) 705-712.

Agradecimientos: Los autores agradecen la ayuda económica al proyecto RTC-2017-6170-2 (MINECO/FEDER, UE).

QCyM-07

DEGRADACIÓN DE ALCALOIDES TROPÁNICOS BAJO CONDICIONES DE COCINADO EN MUESTRAS DE TÉ Y PASTA CONTAMINADAS CON SEMILLAS DE SOLANACEAE**J. Marín Sáez, R. Romero González, A. Garrido Frenich**

Departamento de Química y Física, Área de Química Analítica, Universidad de Almería, Centro de Investigación en Biotecnología Agroalimentaria (BITAL), Campus de Excelencia Internacional en Agroalimentación, ceiA3, Carretera de Sacramento s/n, E-04120 Almería, España

*agarrido@ual.es, jms485@ual.es, Tel: +34950015985; Fax: +34950015008

Los alcaloides tropánicos son compuestos presentes en plantas de la familia de las Solanaceae (entre otras) y que pueden contaminar cereales o pseudocereales como el trigo sarraceno o el sorgo [1]. El peligro de estos compuestos reside en su potencial anticolinérgico, afectando al sistema nervioso central. Su presencia en muestras alimentarias ha sido tratada ampliamente en bibliografía pero no se han realizado estudios sobre su degradación en dichas muestras cuando son cocinadas, ni se ha determinado la formación de productos intermedios o generación de otros alcaloides tropánicos durante este proceso de cocinado.

Por todo ello, el propósito de este estudio es la monitorización de la degradación de un gran grupo de alcaloides tropánicos (amonibenzatropina, benzatropina, anisodamina, cocaína, escopolamina, benzoilecgonina, atropina, littorina, apoescopolamina, homatropina, apoatropina, cuscohygrina, calystegina C, calystegina B, calystegina A, ecgonina, escopolina, tropina, tropinona y tropano) en muestras de pasta y té, contaminadas con semillas de *Datura Stramonium* y *Brugmansia Arborea*, y sometidas a continuación a un proceso de cocinado. Además se evaluó un té preparado a partir de hoja de coca y la evolución de sus alcaloides tropánicos. Las condiciones estudiadas fueron cocción a 100 °C en agua durante 10 minutos y elaboración del té en agua a 100 °C y dejando enfriar.

El método de extracción y análisis de los compuestos se realizó con las condiciones de un estudio previo [2], en el cual las muestras eran extraídas con metanol:agua 2:1 (v/v) 0.5 % ácido acético e inyectadas en un cromatógrafo de líquidos acoplado a un analizador Orbitrap. Los resultados obtenidos mostraron que bajo las condiciones de cocción en la pasta los compuestos obtenidos mayoritariamente fueron tropina y tropinona, mientras que bajo las condiciones del té se obtuvieron tropina y tropano. Además el té procedente de hojas de coca sufrió un proceso de degradación de sus compuestos hacia ecgonina, uno de los metabolitos de la cocaína. Por último indicar que además de los compuestos monitorizados, se detectaron otros alcaloides tropánicos menos conocidos como convolidina, convolvina, escopoletina o tigloidina, entre otros, y también compuestos derivados de las matrices a analizar como monosacáridos, aminoácidos o compuestos fenólicos (glucosa, lisina, ácido clorogénico, etc).

[1] EFSA, *EFSA Journal* 11 (2013) 1-113.

[2] J. Marín-Sáez, R. Romero-González, A. Garrido Frenich, *J. Chromatogr. A* 1518 (2017) 46-58.

Agradecimientos: Los autores agradecen la ayuda económica al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y al Fondo de Desarrollo Regional Europeo (FEDER) (referencia del proyecto CTQ2015-69899-R).

QCyM-08

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF BENZIMIDAZOLES IN MILK SAMPLES BY CAPILLARY LIQUID CHROMATOGRAPHY USING SALTING-OUT ASSISTED LIQUID-LIQUID EXTRACTION**C. Tejada-Casado¹, F.J. Lara¹, M. del Olmo-Iruela¹, A.M. García-Campana¹**¹Dept. of Analytical Chemistry, University of Granada, Av. Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

Benzimidazoles (BZs) are anthelmintic agents widely used in the prevention and treatment of parasitic infections in agriculture and aquaculture [1]. Some BZs are also used as fungicidal agents for control of a wide range of fungi affecting field crops, stored fruit and vegetables. Several alerts have been recently generated due to the misuse of BZs. They can have a negative effect on human health, such as congenic malformations, teratogenicity, diarrhea, polyploidy, anemia, necrotic lymphadenopathy and pulmonary edemas [2]. For these reasons, the European Union (EU) has set maximum residue levels (MRLs) for BZs and their metabolites in products of animal origin [3]. In case of milk samples, MRLs range from 10 to 100 µg/kg, depending on the BZ.

In order to control the presence of these residues in milk samples, a novel multiresidue method using capillary HPLC with UV-diode array detection (DAD) has been developed for the determination of sixteen BZs and their metabolites. The separation was achieved using a Zorbax XDB-C18 column (150 mm×0.5 mm I.D, 5 µm), with a mobile phase of ammonium acetate 50 mM (solvent A) and a mixture of 50:50 acetonitrile/methanol (v:v) (solvent B) at a flow rate of 9 µL/min. The temperature of the column was 20 °C and 6 µL of sample were injected. In spite of the complexity of milk samples, an effective, simple and fast sample preparation method called salting out-assisted liquid-liquid extraction (SALLE) was developed for the analysis of these compounds in cow, sheep and goat milk. Once acetonitrile was selected as the best extraction solvent, its volume was optimized together with that of the sample. Different types of salts were also tested. The optimum values were 4 mL of milk, 2 mL of acetonitrile and 1.6 g of ammonium sulfate. Good linearity was obtained ($R^2 > 0.9985$ for all BZs) with limits of detection (LOD) between 0.98 and 2.75 µg/kg. Relative standard deviations of repeatability and intermediate precision were below 9.6 and 14.2%, respectively. Satisfactory recoveries between 79.2 and 97.8% were also obtained for the three types of milk samples. The combination of a miniaturized technique such as capillary HPLC with a simple extraction method offers an efficient and green strategy for the monitoring of these residues at trace level.

[1] A. Loyacano, J. Williams, J. Gurie, A. DeRosa, *Vet. Parasitol.* 107 (2002) 227–234.

[2] M. Danaher, H. De Ruyck, S.R.H. Crooks, G. Dowling, M. O'Keeffe, *J. Chromatogr. B.* 845 (2007) 1–37.

[3] Commission Regulation 37/2010/EC Off. J. Eur. Union L15/1 (2010).

Acknowledgements: Carmen Tejada-Casado thanks the predoctoral fellowship associated to the Excellence Project Ref: P12-AGR-1647. Francisco J. Lara is grateful for personal funding through the Special Research Program of the University of Granada.

QCyM-09

DESARROLLO DE UN SISTEMA EN FLUJO MULTICONMUTADO PARA EL ANÁLISIS DE GLIFOSATO BASADO EN EL EFECTO QUENCHING PRODUCIDO EN LA FLUORESCENCIA DE QUANTUM DOTS

A. Ruiz-Medina, J. Jiménez-López, E.J. Llorent-Martínez, P. Ortega-Barrales

Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales,
Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071 Jaén

La versatilidad del glifosato, un herbicida de amplio espectro que se considera el herbicida más utilizado en la actualidad, lo hace idóneo para su uso en una gran variedad de cultivos. A pesar de que las agencias reguladoras han mencionado constantemente el bajo riesgo que supone para los mamíferos, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer concluyó en 2015 que el glifosato es “probablemente cancerígeno” para los humanos. Además, debido a las elevadas cantidades de glifosato que se utilizan normalmente para los cultivos, así como su alta solubilidad en agua (12 g L^{-1}) y su fácil propagación, hacen que este herbicida pueda convertirse en un riesgo para el medio ambiente y la salud humana. Por esta razón, es importante desarrollar métodos analíticos rápidos y fiables para estudiar los niveles de glifosato y su destino en muestras ambientales.

En el estudio que se ha desarrollado, se propone un método de análisis en flujo multiconmutado para la determinación de glifosato, basado en el efecto *quenching* producido por este herbicida en la fluorescencia de *quantum dots* de CdTe. El método analítico propuesto presenta unos buenos límites de detección y cuantificación (0.5 y $1.7 \mu\text{g mL}^{-1}$, respectivamente), una alta frecuencia de muestreo, además de una alta selectividad frente a otros plaguicidas comunes, características que lo hacen adecuado para laboratorios de análisis de control de muestras agroalimentarias.

El método de análisis fue aplicado a muestras de agua y de cereales (amaranto, cebada, avena y quinoa), obteniéndose recuperaciones entre el 92 y el 108% en todos los análisis. Finalmente, para la evaluación de la precisión y la validación del método desarrollado, se utilizó HPLC-MS / MS como método de referencia.

Agradecimientos: Julia Jiménez-López agradece poder realizar este estudio gracias a un contrato de investigación (FPU 2013) del Ministerio de Educación y Ciencia.

QCyM-10

WHAT IS THE ENVIRONMENTAL EFFECT OF THE DEGRADATION OF PESTICIDES IN WATER?**M. Vargas-Pérez*, F.J. Egea González, A. Garrido Frenich**

Research Group "Analytical Chemistry of Contaminants", Department of Chemistry and Physics, Research Centre for Agricultural and Food Biotechnology (BITAL), University of Almeria, Agrifood Campus of International Excellence, ceiA3, E-04120 Almeria, Spain
[*mvp864@ual.inlumine.es](mailto:mvp864@ual.inlumine.es), Tel: +34-950-214-720, Fax: +34-950-015-008

In order to assess and understand the impact of the active ingredient propoxycarbazone on ground water and surface water, we have studied its behavior over time. Data obtained has been useful to forecast the likely phytotoxicity of the pesticide in water. Laboratory studies have been planned in order to: (i) set-up the analytical method for simultaneous determination of propoxycarbazone and its metabolite (2-hydroxy-propoxycarbazone) in water samples, and (ii) characterize the dissipation rates of the plant protection product (PPP) containing propoxycarbazone in two simulations, one dealing with groundwater and another with surface water.

Concerning the analytical method, water sample extraction was carried out by a SPE procedure. The analytical technique used for the determination of both compounds was liquid chromatography coupled to high resolution accurate mass spectrometry (UHPLC-Orbitrap-MS). The method was properly validated according to SANTE document. Linearity was obtained from the analysis of spiked blank samples at five concentration levels ranging from 10 to 100 µg/kg. Determination coefficients (R^2) were 0.99 and the relative standard deviation of response factor (RSD) for each calibration was less than $\pm 20\%$. Finally, the limit of quantification (LOQ) of both propoxycarbazone and its metabolite in water samples was 10 µg/kg. Recovery and precision were studied at 0.1 and 1 µg/kg concentration levels, resulting in recoveries of 73-117%, intra-day precision (5-10%) and inter-day precision (11-17%) for propoxycarbazone and its metabolite respectively.

Concerning the dissipation experiment, it was conducted during 150 days after the application of the PPP Attribut®, under laboratory conditions. Both types of simulated conditions were applied at two dose rates, 1 and 5 g/l, as final concentration in the water sample to study. The fastest dissipation occurs during the first 90 days of the study, where the concentration of propoxycarbazone decreased to approximately 70% of the initial concentration. After that, residues remain quite constant until the end of the study; this occurs either in dark conditions or with light at the two concentrations tested.

The metabolite 2-hydroxypropoxycarbazone and other metabolites found in all samples have increased their concentration throughout the trial; the lighting conditions do not affect the dissipation process. New unknown compounds were quantified in all the samples, which are 2-hydroxy-N-methyl-propoxy-triazolinone, sulfonamide methyl ester, N-methyl-propoxy-triazolinone.

The possibility of some kind of long-term environmental impact of propoxycarbazone and its metabolites in plants or other organisms cannot be ruled out, which is why risk assessment should take into account the results obtained in this study concerning new metabolites.

QCyM-11

DISCOVERY OF NEW UNKNOWN METABOLITES OF FLUOPYRAM. STUDY UNDER FIELD CONDITIONS IN CUCUMBER

M. Vargas-Pérez*, F.J. Egea González, A. Garrido Frenich

Research Group “Analytical Chemistry of Contaminants”, Department of Chemistry and Physics, Research Centre for Agricultural and Food Biotechnology (BITAL), University of Almería, Agrifood Campus of International Excellence, ceiA3, E-04120 Almería, Spain
[*mvp864@ual.inlumine.es](mailto:mvp864@ual.inlumine.es), Tel: +34-950-214-720, Fax: +34-950-015-008

Cucumber (*Cucumis sativus*) is one of the most important crops in Southern Spain, specifically in Almería. *Oidium* is one of the main diseases that attack cucurbit crops, caused by the ascomycete fungus *Podosphaera fusca*. Fluopyram is used as broad-spectrum fungicide applied as through drip irrigation systems on various horticultural.

The aims of this study has been: (1) to develop an effective method combining modified QuEChERS with liquid chromatography coupled to high resolution accurate mass spectrometry (UHPLC-Orbitrap-MS) for simultaneously determination of fluopyram and its metabolites on cucumber samples, and (2) to determine the dissipation behaviours of the fluopyram and its metabolites in cucumber under field condition. Cucumber was extracted with an acidified mixture of acetonitrile, and then MgSO₄ and sodium acetate anhydrous were added and filtered. The method was properly validated according to SANTE document [1]. Linearity was obtained from the analysis of spiked blank samples at four concentration levels ranging 10 to 100 µg/kg. Determination coefficients (R^2) were 0.99 and the relative standard deviation of response factor (RSD) for each calibration was less than $\pm 20\%$. Finally, the limit of quantification (LOQ) of fluopyram and its metabolites in cucumber samples was 10 µg/kg. Recovery and precision was studied at 10 and 100 µg/kg concentration levels, resulting recoveries 79-102%, intra-day precision (2-8%) and inter-day precision (5-16%)

The field trials for the study of dissipation behavior were conducted during 44 days after the application of the PPP Velum®. Fluopyram was applied to the roots of cucumber plants by irrigation twice in the 30-day interval with standard dose of 0.625 l/ha and 1.25 l/ha double dose. The fluopyram residue began to accumulate until the third day of sampling, which was the maximum concentration. Then, the fastest dissipation occurred during the rest of the study, where the concentration of fluopyram decreased to approximately 70% of the initial concentration.

Three new unknown compounds were quantified in all the samples, which are fluopyram-PCA, fluopyram-benzamide and fluopyram-7-hydroxy metabolite. His concentration was increasing throughout the study.

The environmental fate of fluopyram and its dissipation needs to be characterized considering the results obtained in this study concerning new metabolites.

[1] Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. SANTE/11813/2017

Acknowledgements: Terraverde P. company for providing the field of study and PPP Velum®

QCyM-12

INVESTIGACIÓN DE INCENDIOS: EFECTO DE LOS FENÓMENOS DE DEGRADACIÓN EN LA IDENTIFICACIÓN DE LÍQUIDOS INFLAMABLES EN RESTOS DE INCENDIO MEDIANTE NARIZ ELECTRÓNICA

M. Ferreiro-González¹, B. Falatova², M.J. Aliaño-González¹, M. Palma¹, C. García Barroso¹

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, ceiA3, IVAGRO, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Cádiz, España

²Department of Fire Protection, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, ul.T. G. Masaryka 2117/24, 960 53, Zvolen, Slovakia

Los incendios se están convirtiendo en uno de los grandes problemas económicos y ecológicos que sufre nuestra sociedad, fundamentalmente si tenemos en cuenta que la mayoría son provocados de forma intencionada o negligente. Por esta razón, en la investigación de incendios “presuntamente intencionados”, uno de los puntos claves está en la detección de líquidos inflamables residuales (ILRs) entre los restos calcinados [1]. La identificación de estos ILRs (como gasolina, diésel o queroseno), es un indicio que refuerza en gran medida la hipótesis inicial de intencionalidad y permite así abrir una investigación policial. Sin embargo, su detección continúa siendo un reto para los investigadores forenses por varias razones. Además de la propia naturaleza destructiva del fuego son otros muchos los factores que pueden alterar químicamente las muestras y dificultar aún más la tarea. Debido a la naturaleza química de los ILRs que en su mayoría son derivados del petróleo, los fenómenos naturales de degradación posterior como la evaporación o la biodegradación, han demostrado ser factores claves a tener en cuenta. Por otro lado, la toma de muestras no suele ser inmediata, por lo que durante ese tiempo las muestras están sometidas a todos estos fenómenos que pueden modificar las señales características de los ILRs dando lugar a falsos negativos. Por esta razón es importante estudiar el efecto de estos procesos naturales para preservar la muestra y conocer las limitaciones de los análisis en función del tiempo transcurrido antes del muestreo.

En el presente trabajo se han identificado diferentes ILRs empleando la técnica de nariz electrónica en combinación con técnicas quimiométricas de reconocimiento de patrones sobre residuos de incendios que han sido muestreados a diferentes tiempos. Para ello, se han realizado incendios a escala de laboratorio utilizando distintos líquidos inflamables y sustratos. Los resultados obtenidos demuestran la aplicabilidad de esta técnica en el campo de la investigación forense, permitiendo la detección de ILRs en restos de incendios, independientemente del tiempo transcurrido entre el incendio y el muestreo. Además, esta metodología presenta muchas ventajas con respecto a la técnica de referencia basada en la cromatografía de gases - espectroscopía de masas [2], como son: la rapidez, el bajo coste, el hecho de que permite el análisis directo de la muestra sin pretratamiento, no requiere del uso de disolvente por lo que es una técnica de la “Química Verde”, es fácil de usar y existen modelos que ofrecen cierta portabilidad por lo que el análisis podría realizarse *in situ*.

[1] E. Stauffer, J.A. Dolan, R. Newman, *Fire Debris Analysis*; Academic Press: Boston, 2008; ISBN 978-0126639711.

[2] C. Martín-Alberca, F.E. Ortega-Ojeda, C. García-Ruiz, *Anal. Chim. Acta.* 928 (2016) 1–19.

Agradecimientos: Los autores quieren mostrar su agradecimiento a la Universidad de Cádiz por los proyectos PR2016-17 y PR2017-007 que ha financiado parte de esta investigación.

QCyM-13

ADSORCIÓN SOBRE NUEVOS MATERIALES SINTÉTICOS COMO ALTERNATIVA A LOS TRATAMIENTOS CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUAS

J. Martín¹, M.M. Orta², S. Medina-Carrasco³, J.L. Santos¹, I. Aparicio¹, E. Alonso¹

¹Departamento de Química Analítica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla. C.P.: 41011

²Departamento de Química Analítica, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla. C.P.: 41012

³Laboratorio de Rayos-X (CITIUS), Universidad de Sevilla. C.P.: 41012

En este trabajo se evalúa por primera vez la eficacia de dos nuevos materiales adsorbentes, una mica de alta carga expansible (Na-Mica-4), y un filosilicato derivado del anterior con cationes de octadecilamonio (C₁₈-Mica-4), para la eliminación de un grupo de compuestos orgánicos persistentes [1]. Se estudiaron un total de 18 compuestos orgánicos: dos grupos de contaminantes industriales (tres surfactantes y cuatro compuestos perfluorados), productos para el cuidado personal (dos conservantes) y nueve principios activos farmacológicos pertenecientes a distintas familias terapéuticas (antiinflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, β-bloqueantes, estimulantes del sistema nervioso y reguladores lipídicos).

En una primera etapa se lleva a cabo la síntesis y caracterización del adsorbente mediante técnicas de difracción de rayos X, potencial Z, superficie específica, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. La utilización combinada de las mismas confirmó la correcta síntesis de los materiales y la explicación del mecanismo de adsorción de los contaminantes estudiados en el espacio interlamilar de dichos adsorbentes.

Posteriormente, se determinan las condiciones óptimas de operación para la correcta eliminación de los contaminantes. Se ensayaron variables como el tiempo de adsorción, efecto salino o el pH del medio. Las mejores condiciones obtenidas para la eliminación significativa (70-100%) de los contaminantes estudiados, se dieron para el filosilicato C₁₈-Mica-4 y un tiempo de adsorción de 24 horas, con escasa influencia del intervalo de valores ensayados para las otras variables analizadas: efecto salino y pH del medio. Además, se observó una correlación significativa entre las propiedades fisicoquímicas de los contaminantes y la adsorción sobre el material. Estudios como este ponen de manifiesto el potencial de ciertos materiales adsorbentes para su utilización en el tratamiento industrial de aguas afectadas por diferentes tipos de contaminación.

[1] J. Martín, M.M. Orta, S. Medina-Carrasco, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, *Environ. Res.* 164 (2018) 488-494.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido desarrollado en el marco de un proyecto de I+D del Ministerio de Economía y Competitividad (referencia CTM2017-82778-R). Los autores agradecen al VI Plan Propio de Investigación por la ayuda recibida.

QCyM-14

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS MULTINÚCLEO RECUBIERTAS POR MICELAS OLIGOMÉRICAS: CARACTERIZACIÓN Y POTENCIAL PARA LA EXTRACCIÓN DE CONTAMINANTES

D. García-Gómez, M.L. Lunar, S. Rubio

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Edificio Marie Curie (anexo), Campus de Rabanales, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba

En este trabajo se ha sintetizado por primera vez un nanoadsorbente magnético constituido por nanopartículas de óxido de hierro (MNPs) recubiertas por micelas oligoméricas de undecilenato sódico (oSUD) mediante quimiadsorción. Tanto la síntesis como la funcionalización de las nanopartículas se han llevado a cabo, en medio acuoso, en una única etapa. Las partículas resultantes, con forma esférica, están constituidas por núcleos de óxido de hierro concatenados (tamaño medio 7.7 nm) enlazados por las micelas oligoméricas (diámetro medio de partícula ~200 nm). Las micelas oligoméricas que recubren el material magnético ofrecen diferentes mecanismos de retención para la solubilización de compuestos, tales como interacciones de dispersión, polares, iónicas y enlaces de hidrógeno, y además no se liberan en la etapa de elución cuando este material se emplea en extracciones analíticas.

Para poner de manifiesto el potencial que ofrece este material en procesos de extracción analíticos, se ha estudiado la extracción de 19 aminas aromáticas (polaridades comprendidas en un amplio intervalo, $\log K_{o/w}$: -0.8 a 4.05) a partir de muestras textiles, orina y aguas residuales, previa a su determinación mediante LC-MS/MS. Sólo se requieren 5 min para llevar a cabo la etapa de extracción y no son necesarias etapas adicionales de limpieza o evaporación de los extractos.

Las recuperaciones obtenidas para 17 de las aminas estudiadas estuvieron comprendidas en el intervalo 93-123 %, mientras que las obtenidas para las dos restantes, con valores de $\log K_{o/w}$ negativos, oscilaron entre 69 y 87%. Los límites de detección obtenidos en muestras textiles ($0.007\text{-}2\text{ mg kg}^{-1}$) fueron muy inferiores a los límites regulados por la Unión Europea (30 mg kg^{-1}) y los valores obtenidos para muestras de orina y aguas residuales ($0.004\text{-}1.5\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$) fueron similares a los niveles encontrados habitualmente en este tipo de muestras.

La simplicidad de la síntesis de las MNPs recubiertas por micelas oSUD y sus excelentes propiedades extractantes hacen prever su aplicación, no sólo al análisis de multiresiduos, como se demuestra en este trabajo, sino también al tratamiento de aguas residuales.

QCyM-15

IDENTIFICACIÓN Y DETERMINACIÓN DE ÉSTERES DEL ÁCIDO FTÁLICO EN BOLSAS DE PVC DE USO HOSPITALARIO**M. Lazúen Muros¹, F. Ortega Gavilán^{*1}, C. Ruiz Samblás¹, N. Navas^{1,2}, L. Cuadros Rodríguez^{1,2}**

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, E-18071 Granada, España

²Instituto de Investigación Biosanitaria (ibs.GRANADA), Complejo Hospitalario Universitario de Granada/Universidad de Granada, Granada, España.

*Correo electrónico: fog@ugr.es

En la industria alimentaria y farmacéutica es muy común el uso de envases y dispositivos médicos fabricados con materiales poliméricos, frecuentemente denominados plásticos. Para la fabricación de este tipo de materiales se utilizan, entre otros, ciertos aditivos plastificantes para conseguir las propiedades mecánicas deseadas para un uso concreto.

Sin embargo el uso de aditivos plastificantes podría suponer un riesgo, ya que se puede producir la migración de estos compuestos (denominados genéricamente como lixiviables) desde el plástico hasta el producto en contacto con él, provocando su impurificación. La presencia de lixiviables en productos farmacéuticos conlleva a un cambio de su composición y como consecuencia, una alteración de su estabilidad, acción terapéutica y/o eficacia. Además, si estos compuestos tienen propiedades tóxicas, su presencia puede constituir un riesgo para la salud del usuario final.

Por ejemplo las bolsas de recogida y almacenamiento de sangre, suero fisiológico y orina utilizado en hospitales generalmente están fabricadas de PVC, lo que provoca cierta preocupación debido al uso extendido de ftalatos (o ésteres ftálicos) como aditivos plastificantes, ya que estos productos podrían lixiviar y filtrarse a la solución contenida en la bolsa.

Desde el punto de vista del control de calidad, y después de un proceso adecuado de separación de los aditivos que podrían haberse añadido al PVC, se puede detectar, caracterizar y cuantificar la cantidad total de ftalatos presentes en el material polimérico mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) puesto que estos compuestos son lo suficientemente volátiles para poder emplear esta vía.

Esta comunicación presenta los resultados de un estudio de verificación de presencia de ftalatos mediante GC-MS de dos tipos de bolsas para la recogida y almacenamiento de orina, ambas fabricadas con PVC.

QCyM-16

DETERMINATION OF AFLATOXINS IN DAIRY PRODUCTS AND VEGETABLES MILKS USING DISPERSIVE LIQUID–LIQUID MICROEXTRACTION AND HPLC WITH FLUORESCENCE DETECTION

A.M. García-Campaña¹, A.M. Hamed^{1,2}, D. Moreno González, N. Arroyo Manzanares^{1,3}, M.A. Mohamed^{1,2}, L. Gámiz-Gracia¹

¹Dept. Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada, Granada, Spain

²Dept. Dairy Science, Faculty of Agriculture, Cairo University, Giza, Egypt

³Dept. Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Murcia, Spain

Aflatoxins (AF) are highly toxic secondary metabolites of some *Aspergillus spp.* that can contaminate feeds and foods (mainly cereals and nuts) during growth, harvest or storage. The consumption of AFs are considered to pose a risk for human health, as are considered as carcinogenic. Thus, the European Commission (EC) has set maximum limits for AFs in different foodstuffs, including milk, cereals and nuts.

In this work a HPLC method coupling with fluorescence detection (FLD) has been evaluated to determine AFs in yogurt, milk-based products enriched with nuts and cereals (oat, almond and walnut) and vegetables milks (oat, rice, coconut, almond and birdseed milk).

In order to increase the fluorescence of AFB1 and AFG1 a post-column photochemical derivatization (PCD) was carried out. Moreover, dispersive liquid–liquid microextraction (DLLME, a miniaturized liquid–liquid extraction method that uses a ternary component solvent system) has been proposed for the satisfactory extraction of AFs in this type of samples.

Before DLLME, proteins were precipitated using acetonitrile and, in the presence of NaCl, the organic phase containing the analytes was separated by salting-out effect. The acetonitrile phase was used also as disperser solvent and once mixed with the extractant solvent (chloroform), the mixture was quickly injected into deionized water to perform the DLLME, forming the cloudy solution.

Main parameters affecting the extraction efficiency of the whole analytical procedure, were investigated to achieve the best extraction efficiency.

The method was fully validated for samples of natural yogurt and all the beverages. The response of HPLC-FLD was found to be linear in the studied range (25-500 ng kg⁻¹ for yogurt and 0.5-10 ng L⁻¹ for beverages) with correlation coefficients > 0.990 for all AFs, allowing the determination of these compounds below the maximum level established by EC in milk or raw materials. Precisions and recoveries were according to current legislation for determination of AFs.

[1] A.M. Hamed, D. Moreno-González, A.M. García-Campaña, L. Gámiz-Gracia, *Food Anal. Method* 10 (2017) 516-521.

[2] A.M. Hamed, M.A. Mohamed, L. Gámiz-Gracia, A.M. García-Campaña, N. Arroyo-Manzanares, *Anal. Lett.* (in press)

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Project ref: AGL2015-70708-R, MINECO/FEDER, UE).

QCyM-17

DETERMINATION OF ENNIANTINS AND BEAVERICIN IN RICE USING UHPLC-MS/MS**A.M. García-Campaña¹, N. Arroyo-Manzanares^{1,2}, C. Herrera Sánchez¹, P. Arenas Fernández¹, L. Gámiz-Gracia¹**¹Dept. Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada, Granada²Dept. Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Murcia, Murcia

Mycotoxins have become one of the most common contaminants reported worldwide. However, current legislation has established maximum levels only for some well-known mycotoxins but there are many other mycotoxins that are suspicious to be toxic, but have not been extensively explored yet and are not regulated by legislation. These are the so-called “emerging mycotoxins”, as enniatins (ENNs) and beauvericin (BEA). ENNs comprises up to 29 different compounds, although ENNs A, A1, B and B1 are the most frequently found in food and feed, especially in cereals and derived products. Although in vitro studies have clearly showed the toxicity of ENNs and BEA (suggesting genotoxicity and effects on the reproductive system), there are not enough evidences of in vivo toxicity. In this sense, the European Food Safety Authority (EFSA) has concluded that acute exposure to BEA and ENNs does not indicate concern for human health, but there might be a concern with respect to chronic exposure that should be confirmed by more acute toxicological data [1].

During the last decade, several studies have revealed the great occurrence of these toxins in samples (mainly cereals and derived products) from different countries, in some cases at high concentrations, up to mg kg⁻¹.

In this communication, a simple solid-liquid extraction followed by UHPLC-ESI-MS/MS is proposed for determination of ENNs A, A1, B, B1 and BEA in different rice samples. The sample treatment have been evaluated for different rice samples (white, brown, organic brown, thai, and parboiled rice), and for an infant food (54.53% rice, which was contaminated by BEA), showing good recoveries (>76%), and matrix effect varying from moderate to strong, depending on the type of rice. The method was fully validated for brown rice, obtaining limits of quantification lower than 20 µg/kg and good precision (RSD<12% for intraday precision and <16% for interday precision).

[1] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Scientific Opinion on the risks to human and animal health related to the presence of beauvericin and enniatins in food and feed. *EFSA Journal*. 12 (2014) 3802. (www.efsa.europa.eu/efsajournal)

Acknowledgements: The authors gratefully acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Project ref: AGL2015-70708-R, MINECO/FEDER, UE).

QCyM-18

METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE LOS CONTAMINANTES INCLUIDOS EN LA LISTA DE OBSERVACIÓN DE LA UNIÓN EUROPEA

J.L. Malvar, C. Abril, J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso

Departamento de Química Analítica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla,
C/Virgen de África 7, 41011 Sevilla.
www.grupo.us.es/anquimed

La preocupación, cada vez mayor, que supone la presencia de nuevos contaminantes en aguas superficiales ha dado lugar a la modificación, por parte de la Unión Europea, de la lista de contaminantes prioritarios [1]. Además, en el año 2015 se publicó la llamada “lista de vigilancia” de sustancias con el fin de su seguimiento en aguas superficiales (EC 2015) [2]. Esta lista incluye principios activos farmacológicos, insecticidas, herbicidas, hormonas, un aditivo alimentario y un filtro ultravioleta.

El principal problema en el seguimiento y control de este tipo de sustancias es la falta de una metodología analítica que permita su determinación de forma simultánea. En este trabajo se propone una metodología para ello. La metodología se basa en el tratamiento de las muestras mediante extracción en fase sólida y posterior determinación mediante cromatografía líquida con detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo. Además, dicha metodología se aplicó a la evaluación de la presencia de estos contaminantes en aguas superficiales de la provincia de Sevilla.

La metodología permite la determinación satisfactoria de todos los contaminantes en una sola inyección, con un tiempo de análisis cromatográfico de 20 minutos. Los límites de detección y cuantificación del método se encuentran dentro de los rangos 0.08-13.0 ng L⁻¹ y 0.15-42.9 ng L⁻¹, respectivamente. La precisión, expresada en valores de porcentaje de desviación estándar relativa, fue inferior al 20% en todos los casos y las recuperaciones variaron entre el 69 al 120%.

El método desarrollado y validado se aplicó al análisis de aguas superficiales de la provincia de Sevilla. Se analizaron 17 arroyos del rivera de Huelva y el río Guadiamar. Se detectaron hasta 14 compuestos, siendo los principios activos farmacológicos el grupo más detectado y cuantificado a mayores concentraciones (hasta 1158 ng L⁻¹ en el caso del fármaco diclofenaco).

[1] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Off. J. Eur. Union L226 (2013), 1-17.

[2] M. Barbosa, N. Moreira, A. Ribeiro, M. Pereira, A. Silva, *Water Res* 94 (2016) 257-279.

Agradecimientos: Este trabajo se ha llevado a cabo en colaboración con la Empresa Metropolitana de Abastecimiento y Saneamiento de Aguas de Sevilla (EMASESA), financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Project CGL2013-44402-R), la Corporación Tecnológica de Andalucía (CTA) y apoyado por el ERDF. Además, José Luis Malvar agradece a la Universidad de Sevilla (VIPPIT-2018-II.2) por su apoyo a través de su contrato predoctoral como personal investigador en formación.

QCyM-19

DETERMINACIÓN Y ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ETOXIQÚIN EN MUESTRAS DE SALMÓN MEDIANTE FIA**M. Vandepu¹, R. Rodríguez-Gómez¹, A.-M. Izere¹, A. Zafra-Gómez², K. De Braekeleer¹, C. Delporte³, P. Van Antwerpen³, J.-M. Kauffmann¹**

¹Laboratory of Instrumental Analysis and Bioelectrochemistry, Faculty of Pharmacy, Université libre de Bruxelles, Boulevard du Triomphe, Campus Plaine, CP 205/06, 1050, Brussels, Belgium

²Research Group of Analytical Chemistry and Life Sciences, Department of Analytical Chemistry, University of Granada, Campus of Fuentenueva, E-18071 Granada, Spain. E-mail: azafra@ugr.es

³Analytical Platform, Faculty of Pharmacy, Université libre de Bruxelles, Boulevard du Triomphe, Campus Plaine, CP 205/05, 1050, Brussels, Belgium

La etoxiquina (EQ) es un antioxidante a base de quinolina comúnmente utilizado en la industria alimentaria. Se puede agregar en el alimento para animales con el objetivo de prevenir la peroxidación de lípidos que da lugar a la ranciedad de alimentos y para proteger los ácidos grasos insaturados y vitaminas [1]. EQ no está permitido en alimentos destinados a humanos, a excepción de algunas especias (chile y pimentón) para preservar el pigmento y como pesticida que se aplica a peras y manzanas para evitar escaldaduras superficiales (es decir, formación de manchas marrones) [2]. Se han demostrado problemas de salud en animales expuestos a EQ como la hepatotoxicidad y la nefrotoxicidad. El uso de EQ en la alimentación animal puede generar residuos en peces de piscifactoría (salmón, trucha), huevos, aceites de pescado y finalmente puede pasar al humano a través del consumo de esos productos y por ello existe una creciente preocupación sobre el uso de EQ.

Este trabajo tuvo como objetivo investigar el comportamiento electroquímico de EQ y sus principales productos de oxidación, un dímero (EQDM) y etoxiquina quinonaimina (EQI) por voltametría cíclica (CV) mediante un electrodo serigrafado de carbono (cSPE). Todos los compuestos también fueron analizados mediante cromatografía de líquidos acoplada a un espectrómetro de masas (LC-MS). En base al comportamiento redox de EQ, se desarrolló un método FIA-cSPE con el objetivo de detectar de manera rápida EQ en muestras de salmón comerciales. Puesto que se observó efecto matriz se construyó una curva de calibración en matriz. Se obtuvo una respuesta lineal entre 20-100 mM y un límite de detección (LOD) de 7.5 mM (8.2 mg / kg de salmón). La veracidad se evaluó con ensayos de recuperación en tres niveles de concentración, las recuperaciones estuvieron cerca del 100%. La precisión se determinó como RSD (%) con valores inferior al 6% en todos los casos.

[1] A. Błaszczuk, A. Augustyniak, J. Skolimowski, *Int. J. Food Sci.* 2013 (2013) 1–12.

[2] EU reference laboratory requiring single residue methods (EURL-SMR) (2015).

QCyM-20

PRESENCIA DE BISFENOLES CON ACTIVIDAD ESTROGÉNICA DEMOSTRADA EN MUESTRAS DE ALIMENTOS CONSUMIDOS POR NIÑOS EN EDAD PREESCOLAR**A. Zafra Gómez¹, M.T. García-Córcoles¹, R. Rodríguez-Gómez¹, A. Rivas², F. Olea-Serrano², J.L. Vilchez¹**

¹Grupo de Investigación Química Analítica y Ciencias de la Vida, Departamento de Química Analítica, Campus de Fuentenueva, Universidad de Granada, E-18071 Granada, España. E-mail: azafra@ugr.es

²Grupo de Investigación en Nutrición, Dieta y Evaluación de Riesgos, Departamento de Nutrición y Ciencia de los Alimentos, Universidad de Granada, Campus de Cartuja, E-18071 Granada, España

Los disruptores endocrinos químicos son un grupo de sustancias naturales o sintéticas capaces de interferir con la función normal del sistema endocrino en animales y humanos. Los bisfenoles pertenecen a este grupo de compuestos [1, 2]. El máximo representante de esta familia es el bisfenol A (BFA), con una producción anual de 2-3 millones de toneladas. Es la base para la síntesis de plásticos policarbonato y de las resinas epoxi utilizadas en la producción de una gran variedad de productos manufacturados. En los últimos años, debido al incremento en la preocupación por la demostrada actividad biológica del BFA y su presencia en productos de consumo, el compuesto se está reemplazando gradualmente por análogos estructurales, cuyo impacto ambiental y riesgos asociados no se conocen aún [3, 4].

En este trabajo, se presenta un método analítico para la determinación de 7 bisfenoles con demostrada actividad estrogénica, en muestras de alimentos consumidos por niños en edad preescolar. El procedimiento implica la extracción de los analitos de la muestra usando una extracción sólido-líquido con acetonitrilo seguido de una etapa de limpieza adicional con una mezcla de adsorbentes dispersivos habitualmente utilizados en la extracción en fase sólida (sulfato de magnesio, C18 y PSA). El objetivo es reducir el efecto matriz producido principalmente por proteínas, azúcares o lípidos. Se optimizaron los principales parámetros de la extracción utilizando técnicas estadísticas de diseño experimental. Para la detección y cuantificación de los compuestos se empleó la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas en tándem (GC-MS/MS). Los analitos se separaron en 11 min. Los límites de cuantificación estuvieron entre 0.2 y 0.4 ng g⁻¹. El método se validó usando ensayos de calibración y recuperación en matriz dopada con los analitos. Los porcentajes de recuperación fueron del 90% al 118% y la DER fue inferior al 14% en todos los casos. El método se aplicó a la determinación de estos compuestos en un nuevo tipo de muestras de alimentos consumidos por niños. Esta es la primera vez que estos compuestos se analizan en alimentos envasados que consume este grupo de población.

[1] U.S. Environmental Protection Agency, 2003. <http://www.epa.gov/osp/mypp/edc.pdf>

[2] F. Paris, P. Balaguer, B. Térouanne, N. Servant, C. Lacoste, J.P. Cravedi, J.C. Nicolas, C. Sultan, *Mol. Cell. Endocrinology* 193 (2002) 43-49.

[3] Y. Deceuninck, E. Bichon, P. Marchand, C. Boquien, A. Legrand, C. Boscher, J.P. Antignac, B. Le Bizec, *Anal. Bioanal. Chem.* 407 (2015) 2485-2497.

QCyM-21

CARACTERIZACIÓN “IN-SITU” DE AEROSOLES EN ENTORNOS INDUSTRIALES AGRESIVOS MEDIANTE LIBS A DISTANCIA**L.M. Cabalín, T. Delgado¹, D. Girón¹, J. Ruiz², J.J. Laserna¹**

¹Departamento de Química Analítica, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, España

²Departamento de Física Aplicada I, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, España
<http://laser.uma.es>

En este estudio, se han evaluado las posibilidades analíticas de detección “in situ” de aerosoles sólidos generados durante la fabricación de acero, así como la determinación de su composición elemental. Con este objetivo, se diseñó un analizador LIBS de pulso doble compacto y versátil, capaz de muestrear a distancias de hasta ocho metros y trabajar en estos entornos industriales hostiles. Se evaluaron dos modos de interacción entre el rayo láser y las partículas en el aire, denominados, regímenes de láser de pulso único y de pulso doble.

Los resultados experimentales confirmaron que la fuente principal de la que provienen las partículas de aerosol era el polvo de colada procedente de la superficie del desbaste durante el proceso de oxicorte del acero inoxidable. Tanto las emisiones elementales (Al, Ti, Li) como las moleculares (CaO, CaF) confirmaron la presencia de partículas de este polvo lubricante en la atmósfera analizada. Otra fuente adicional de material particulado que se identificó, fue el acero en sí mismo, ya que la emisión de Cr, proveniente del acero o de la superficie de acero oxidado, también se detectó en suspensión. Finalmente, otro posible origen de las especies de Li en la atmósfera de la factoría fueron las grasas de base Li para la lubricación de rodillos en la línea de colada continua.

Los valores calculados para las tasas de muestreo del análisis de aerosoles en una región próxima a la unidad de oxicorte indicaron un incremento de la concentración de partículas en el aire durante el proceso de corte de los desbastes, en comparación con los períodos en que la unidad de oxicorte estaba desactivada. Por otro lado, debido a la naturaleza discreta del material particulado, la tasa de muestreo de partículas fue inferior al 2,5% y al 6% para los regímenes de pulso único y doble, respectivamente. Para caracterizar de forma cualitativa la composición elemental del aerosol se aplicó un procedimiento estadístico, basado en el cálculo de las desviaciones estándar. Por otro lado, para evaluar la tasa de muestreo elemental se empleó un análisis condicional basado en el límite de detección.

Finalmente, las pruebas de campo han demostrado la viabilidad de la tecnología LIBS a distancia (stand-off) para la detección “in situ” y en tiempo real de aerosoles sólidos en entornos industriales, convirtiéndose así en una herramienta analítica en línea para una monitorización y control rápidos de las emisiones de partículas generadas en escenarios agresivos.

QCyM-22

INDICADORES AMBIENTALES PARA EVALUAR LA CAPACIDAD DE CARGA EN ACUICULTURA DE PECES EN ESTANQUES DE TIERRA**F. Treviño, E. Asensio, J.A. López-López, C. Mendiguchía**

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz, 11510, Puerto Real (Cádiz)

En los últimos años la producción acuícola trata de evolucionar hacia un modelo más sostenible desde un punto de vista ambiental y económico. Para ello, es necesario establecer en qué medida la actividad genera un impacto en el medio y hasta qué punto es capaz dicho medio de asimilarlo. En este sentido, la capacidad de carga emerge como un parámetro de gran utilidad desde el punto de vista de la producción sostenible si se consideran sus cuatro pilares básicos: productivo, ambiental, físico y socio-económico.

Desde el punto de vista ecológico, se entiende por capacidad de carga la máxima producción de peces que permite mantener ciertos parámetros ambientales considerados críticos. No obstante, es difícil establecer cuáles son estos parámetros, ya que pueden depender del tipo de cultivo así como del estado inicial del medio.

Hasta el momento la mayor parte de los modelos desarrollados para el cálculo de la capacidad de carga en acuicultura se han centrado en el cultivo de moluscos y, más recientemente, se han desarrollado algunos modelos para el establecimiento de la capacidad de carga en cultivos de peces en jaulas flotantes. Sin embargo, no existen modelos que permitan establecer este parámetro en sistemas de cultivo de peces en estanques de tierra, siendo éste un tipo de acuicultura particularmente característico de la zona Atlántica de Andalucía.

En este trabajo se ha evaluado la calidad del medio en el que se ubican dos instalaciones acuícolas para el cultivo de peces en estanques de tierra con el fin de establecer cuáles son los parámetros ambientales que pueden ser más determinantes en el cálculo de la capacidad de carga. Para ello se han analizado algunos parámetros relacionados habitualmente con la acuicultura como la concentración de sólidos en suspensión, nutrientes y materia orgánica en agua, así como la concentración de materia orgánica en el sedimento.

De los resultados obtenidos se puede deducir la importancia de las características físicas e hidrodinámicas de la zona en la que se ubican las instalaciones para el cálculo de capacidad de carga, dada su relación con la dispersión de contaminantes desde el punto de vertido. Además se han seleccionado algunos parámetros relevantes relacionados con la calidad del efluente, como el oxígeno disuelto y la concentración de sólidos en suspensión y de amonio.

Agradecimientos: El trabajo forma parte de las actividades desarrolladas en el marco del Proyecto "Desarrollo de medidas de innovación medioambiental para el establecimiento de protocolos para la capacidad de carga que aseguren un desarrollo sostenible de la acuicultura" (MIMECCA). Este proyecto se realiza con la colaboración de la Fundación Biodiversidad, del Ministerio para la Transición Ecológica, a través del Programa Pleamar, cofinanciado por el FEMP. Esta iniciativa se enmarca en el proyecto LIFE IP INTEMARES "Gestión integrada, innovadora y participativa de la Red Natura 2000 en el medio marino español", que coordina el Ministerio, a través de la Fundación Biodiversidad

SEN-01

FRESHNESS SENSOR FOR APPLICATIONS IN PORK MEAT**I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador¹, M.M. Erenas¹, A. Martínez-Olmos², L.F. Capitán-Vallvey¹**¹ECsens, Dept. of Analytical Chemistry, University of Granada.²ECsens, Dept. of Electronics and Computer Technology, University of Granada.

Nowadays, food that can be found in the supermarket is labeled with an expiration date that indicates until when the food is adequate for the human consumption with no risk to the health of the consumer. The bad thing about it, expiration date is calculated based on a stability study performed by the manufacturer to their product, but it is an approximated date that do not assured that food is rotten after that date.

In this work, we purpose the integration of a freshness sensor in commercial pork meat packages. The sensor is based on CO₂ determination[1] during meat spoilage, correlating the CO₂ to the bacteria grows, depending the freshness of the pork loin to the bacterial count[2]. Freshness sensor is prepared from a cocktail that contains 2-hydroxyethyl cellulose, metacresol purple sodium salt, glycerin and sodium hydrogencarbonate dissolved in water, which color changes depending on the CO₂ concentration inside the packed pork meat, due to the acidity of the CO₂ molecule.

A minimal quantity of cocktail (2μL) is deposited onto different membrane supports such as Nylon, which has been integrated inside the meat package prior its sealing. The CO₂ sensor changes color depending on the CO₂ concentration and, therefore, can be correlated with bacterial count. Detection is made by a simple photograph, using a smartphone, being the analytical parameter the grey scale calculated from the coordinates of the RGB space color.

The integration of the sensor in meat packages (Figure 1) has demonstrated its feasibility to demonstrate the freshness of meat at any moment just simply by taking a photograph and has been validated using a reference method.



Figure 1. Meat package with the freshness sensors integrated

[1] I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, M.M. Erenas, D. Diamond, B. Quilty, L.F. Capitán-Vallvey, *Sensors Actuators, B Chem.* 253 (2017) 302-309.

[2] R. Gutiérrez, T. García, I. González, B. Sanz, P.E. Hernández, R. Martín, *Lett. Appl. Microbiol.* 26 (1998) 372-376.

Acknowledgements: This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement N° 706303 (Multisens)

SEN-02

APLICACIÓN IN SITU DE UN DISPOSITIVO PORTÁTIL BASADO EN UN SENSOR ÓPTICO PARA DETERMINAR CO₂ GASEOSO

M.D. Fernández-Ramos¹, F. Moreno-Puche¹, A. Martínez-Olmos², P.A. García-López³, L.F. Capitán-Vallvey¹

¹ECsens, Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada, España

²ECsens, Departamento de Electrónica y Tecnología Computacional, Universidad de Granada, España

³Departamento de Estadística e Investigación Operativa, Universidad de Granada, España

En espacios interiores muy masificados, el nivel de dióxido de carbono puede superar el valor recomendado para la salud (> 1000 ppm), por lo que es conveniente determinar su concentración [1].

La mayoría de los instrumentos portátiles para determinar CO₂ gaseoso se basan en sensores eléctricos, sensores de infrarrojo no dispersivo (NDIR) y en menor medida en sensores colorimétricos basados en el cambio de color producido en un indicador de pH.

En el presente trabajo se presenta un dispositivo portátil basado en una simplificación del sensor óptico para determinar dióxido de carbono gaseoso previamente desarrollado en nuestro grupo de investigación [2]. En este caso el sensor está constituido por una membrana sensora que contiene un indicador de pH, en este caso naftoltaleina, un líquido iónico, un surfactante y un agente de transferencia de fase, todo incluido en una matriz hidrofílica de hidroxipropilmetilcelulosa. El dispositivo se basa en una LED SMD para iluminar la membrana que cambia su color dependiendo de la concentración de dióxido de carbono y un fotodetector de color. Se ha realizado la caracterización analítica del dispositivo, estudio de interferencias y la dependencia con la humedad y la temperatura. Se ha aplicado el equipo diseñado a la medida de dióxido de carbono en las aulas de 12 centros de educación secundaria durante horas lectivas comparando los resultados con los obtenidos con un instrumento portátil comercialmente disponible para la medida de dióxido de carbono. Los resultados del estudio demuestran las buenas características del dispositivo portátil en cuanto a: fiabilidad, simplicidad, sensibilidad, tiempo de vida, precisión y demás características del mismo. Los resultados encontrados se han puesto a disposición de los centros donde se realizó el estudio para que tomen las medidas oportunas en los casos que sea necesario.

[1] A. Singh, Y. Pandey, A. Kumar, M. Kumar Singh, A. Kumar, S. C. Mukhopadhyay, *IEEE Sensors Journal* 17 (2017) 7533-7541.

[2] M.D. Fernández-Ramos, M.L. Aguayo-López, I. Pérez de Vargas-Sansalvador, L.F. Capitán-Vallvey, *Anal. Bioanal. Chem.* <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1214-4>. Published online:05 July 2018.

SEN-03

INMOVILIZACIÓN DE CARBON QUANTUM DOTS SOBRE PAPEL PARA LA DETERMINACIÓN DE GLUTATION

I. Ortiz-Gómez¹, A. Salinas-Castillo¹, I. de Orbe-Payá¹, M. Ortega-Muñoz², F. Santoyo-González², L.F. Capitán-Vallvey¹

¹ECsens. Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

²Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

El empleo de Carbon Quantum Dots (CQDs) en aplicaciones bioanalíticas resulta de gran interés debido a las características que presentan este tipo de materiales. Los CQDs son estructuras esféricas de tamaño nanométrico que presentan magníficas propiedades luminiscentes y una elevada biocompatibilidad [1].

Aquí presentamos el desarrollo de una plataforma analítica basada en papel sobre la cual se han inmovilizado covalentemente CQDs [2] que posteriormente han sido funcionalizados para la determinación bioanalítica de glutation [3].

Para llevar a cabo la inmovilización covalente de los CQDs se trata el papel con divinilsulfona (DVS) en medio básico. De esta forma se produce un entrecruzamiento nucleofílico entre los grupos vinilo de la DVS y los grupos hidroxilo de la celulosa. Posteriormente, los CQDs se unen al papel mediante la reacción nucleofílica entre los grupos vinilo libres de la DVS y los grupos amino de los CQDs. El tratamiento con ácido yodoacético del papel funcionalizado con CQDs origina, por reacción entre los grupos amino de los CQDs y los grupos carboxilo del ácido, una atenuación de la fluorescencia por efecto de átomo pesado. La posterior reacción con glutation permite la sustitución nucleofílica del yodo por un grupo –SH de éste, produciendo un aumento significativo de fluorescencia.

La cuantificación de glutation se realiza mediante la relación de la intensidad de fluorescencia del papel y la concentración de glutation presente en la muestra. Para ello, realizamos una fotografía del papel con una cámara digital bajo iluminación con una lámpara UV. El análisis de la imagen con un software de tratamiento de imágenes, permite relacionar la luminiscencia del papel, en términos de escala de gris, con la concentración de glutation en la muestra.

[1] Y. Dong, R. Wang, H. Li, J. Shao, Y. Chi, X. Lin, G. Chen, *Carbon* 50 (2012) 2810-2815.

[2] A. Yu, J. Shang, F. Cheng, B. A. Paik, J. M. Kaplan, R. B. Andrade, D. M. Ratner, *Langmuir* 28 (2012) 11265-11273.

[3] F. Yan, Q. Ye, J. Xu, J. He, L. Chen, X. Zhou, *Sensors and Actuators B* 251 (2017) 753-762.

Agradecimientos: Proyecto CTQ2016-78754-C2-1-R del MINECO

SEN-04

SENSOR ÓPTICO NIR PARA DETERMINAR CO₂ GASEOSO CON APLICACIONES IN-VIVO

F. Mirza-Montoro, M.D. Fernández-Ramos, I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, L.F. Capitán-Vallvey

ECsens, Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada, España

Los indicadores de pH que se basan en fluoróforos tipo boro-dipirrometano (aza BODIPYS), presentan máximos de absorción en el infrarrojo cercano, alto coeficiente de absorción molar y fotoestabilidad, por lo que son adecuados para el diseño de sensores ópticos para determinar CO₂ atmosférico [1].

Partiendo de estudios previos [2] donde se desarrollan dos membranas sensoras para CO₂ basados en dos colorantes aza-BODIPYS sintetizados por nosotros y retenidos en matrices poliméricas de polaridad adecuada como son etilcelulosa (aBI) o hidroxipropilmetilcelulosa (aBII), junto con un luminóforo inorgánico, una sal microcristalina de borato de aluminio y gadolinio dopado con Cr (III), GAB, un agente de transferencia de fase y un tensioactivo en el caso del sensor que se prepara en una matriz hidrofílica. Con estos componentes se forma una membrana sensora que se prepara sobre un soporte inerte.

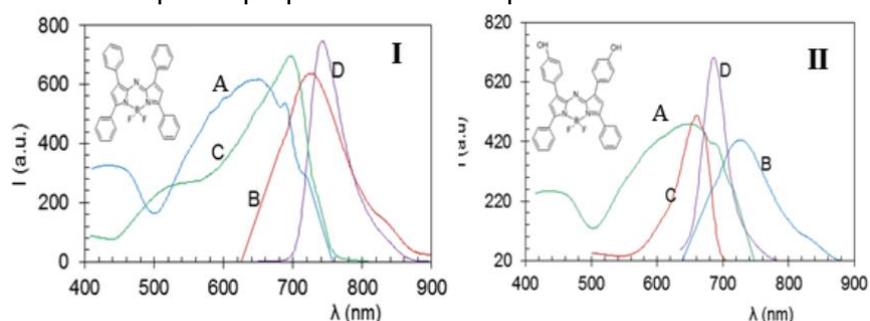


Figura 1. A) y B) Espectro de absorción y emisión de GAB; C) y D) Espectro de absorción y de emisión del azaBODIPY I para aBI y II para aBII.

El funcionamiento del sensor se basa en un mecanismo de transferencia de energía por resonancia de fluorescencia (FRET): en el espectro resultante para el sensor de CO₂, el espectro de absorción de los aza-BODIPYS solapa fuertemente con el espectro de emisión del GAB, permitiendo que ocurra el efecto FRET.

En este trabajo se estudia el efecto de la incorporación de diferentes líquidos iónicos, con la correspondiente caracterización analítica. Los resultados obtenidos se compararon con sensores previamente desarrollados, destacando la compatibilidad con medios biológicos del sistema propuesto.

[1] S. Schutting, T. Jokic, M. Strobl, S.M. Borisov, D. de Beer, I. Klimant, *J. Mater. Chem.* 3 (2015) 5474-5483.

[2] M.D. Fernández-Ramos, M.L. Aguayo-López, I. Pérez de Vargas-Sansalvador, L.F. Capitán-Vallvey, *Anal. Bioanal. Chem.* <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1214-4>. Published online:05 July 2018.

SEN-05

SENSOR ÓPTICO IMPRESO PARA LA DETERMINACIÓN DE CO₂ GASEOSO

F. Mirza-Montoro, M.D. Fernández-Ramos, I.M. Pérez de Vargas-Sansalvador, L.F. Capitán-Vallvey

ECsens, Departamento de Química Analítica, Universidad de Granada, España

Existe la necesidad de desarrollar sistemas sensores robustos que permitan su fabricación masiva de forma simple y económica. Una forma de conseguir esto es desarrollando sistemas que permitan la preparación de sensores por impresión sobre un sustrato flexible e inerte [1].

En el presente trabajo se presenta un sensor óptico para la determinación de CO₂ atmosférico empleando para ello un indicador de pH junto con un luminóforo inorgánico estable a temperatura ambiente [2] retenidos ambos en la misma matriz polimérica utilizando el agua como disolvente de todos los reactivos que forman la zona sensora. El funcionamiento del sensor se basa en un proceso de transferencia de energía entre el indicador de pH α -naftoltaleína y el luminóforo inorgánico tipo SKL63. Para realizar la impresión del sensor se van a ensayar dos tipos diferentes de impresión: serigrafía e impresión por chorro de tinta, para ello será necesario ajustar las características del sensor, entre estas características estaría la viscosidad y la tensión superficial.

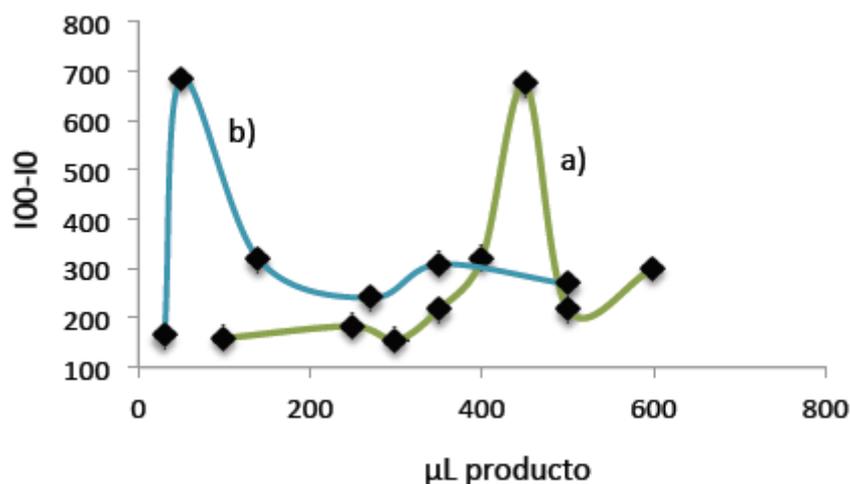


Figura 1: optimización de variables: a) cantidad de α -naftoltaleína; b) cantidad de hidróxido de tetrametilamonio

La lectura del sensor se realizará in situ mediante el desarrollo de un sistema electrónico específico que permita la lectura rápida del sistema, demostrando su validez como herramienta de análisis químico y control de calidad en el ámbito ambiental, fuera de las condiciones de laboratorio.

[1] G. Mattana, D. Briand, *Mater. Today* 19 (2016) 88-98.
 [2] A. H. Khalid, K. Kontis, *Sensors* 8 (2008) 5673-5744.

SEN-06

IMPLEMENTACIÓN DE UN SENSOR LUMINISCENTE BASADO EN CARBON DOTS PARA DETECCIÓN DE HEMOGLOBINA CON UN DISPOSITIVO PORTÁTIL**F. Murru¹, R. Sánchez-Mudarra², A. Salinas-Castillo¹, D.P. Morales², L.F. Capitán-Vallvey¹**¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada²Departamento de Electrónica y Tecnología de Computadores, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. fmurru@correo.ugr.es

Las nanopartículas de carbono (Cdots) están adquiriendo una presencia cada vez mayor en el área de la Química Analítica para el desarrollo de sensores y biosensores debido a las interesantes propiedades que muestran en comparación con otras nanopartículas como son las de oro o los Quantum Dots. Algunas de éstas son su baja toxicidad, su gran versatilidad y la fotoestabilidad que presentan. Por ello, resulta de interés el desarrollo de las mismas y el estudio de su comportamiento de cara a múltiples aplicaciones, y en especial su implementación en instrumentación portátil. La reacción entre hemoglobina (Hb) y H₂O₂ da lugar a la producción de ROS (especies reactivas de oxígeno), tales como radical hidroxilo y superóxido. La oxidación de los grupos hidroxilo de los Cdots por los ROS generados produce la atenuación de su fotoluminiscencia.

En esta comunicación presentamos el estudio de la reacción y su empleo para la determinación de Hb mediante un dispositivo móvil puesto a punto en nuestro laboratorio. En primer lugar, se han sintetizado y caracterizado los Cdots y a continuación se han optimizado las variables de la reacción química, como son pH, concentración de reactivos y tiempo de respuesta. Igualmente se optimizaron las variables del sistema instrumental portátil: voltaje del LED, sensibilidad del fotodiodo, ajuste del rango de medida mediante sistema electrónico reconfigurable y tiempo de medida. El dispositivo portátil permite la determinación de Hb con buena sensibilidad (rango lineal: hasta 83 nM, LOD = 6,2 nM).

TE-01

TAILOR-MADE DEEP EUTECTIC SOLVENTS TO ENHANCE THE EXTRACTION OF BIOACTIVE COMPOUNDS FROM LEMON VERBENA**M.E. Alañón^{1,2}, M. Ivanovic², D. Arráez-Román^{2,3*}, A. Segura-Carretero^{2,3}**

¹Regional Institute for Applied Scientific Research (IRICA), University of Castilla-La Mancha. Avenida Camilo José Cela, 10, 13071 Ciudad Real, Spain.

²Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Granada, C/Fuentenueva s/n, Granada, Spain.

³Research and Development of Functional Food Centre (CIDAF), PTS Granada, Avda. Del Conocimiento s/n, Edificio BioRegion, 18016, Granada, Spain.

[*darraez@ugr.es](mailto:darraez@ugr.es), Tel: +34-958-242-869, Fax: +34-958-637-083

The main objective of the present study was to develop an efficient, green, and sustainable extraction procedure for the isolation of bioactive compounds from Lemon verbena leaves by tailor-made natural deep eutectic solvents (NADESs). Thus, a microwave-assisted extraction (MAE) procedure based on NADESs was used prior to HPLC-DAD-ESI-TOF-MS analysis.

The feasibility and effectiveness of 11 different NADESs to isolate bioactive compounds from Lemon verbena were evaluated and compared with methanol (MeOH), a traditionally used organic solvent. For this purpose, an experimental design was implemented to optimize the main variables involved in the process: temperature, irradiation time, and water percentage in the NADES selected. These variables were assessed by means of a response surface methodology (RSM) to maximize the amount of bioactive compounds isolated from Lemon verbena, which could potentially be used in a variety of applications in the pharmaceutical and food industries

It can be concluded that NADESs are an potential alternative to conventionally used organic solvents for use as an extraction media for the isolation of phenolic compounds. Among NADESs, choline chloride-lactic acid (1:2) was the most promising solvent, attaining higher extraction yields of bioactive compounds from Lemon verbena leaves than those obtained with 80% methanol. Temperature of 63.68 °C, a water content of 32.19% and a microwave irradiation time of 17.08 min were the optimum conditions provided by the statistical program.

On the other hand, the extraction capacity of NADESs for different phenolic compound sub-classes varied significantly according to the structures of the target compounds as well as the composition of the respective NADES. Therefore, the present research points to the potential of NADES for design and customization of green tailor-made solvents to conduct selective extractions.

[1] M. Ivanovic, M.E. Alañón, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero, *Food Res. Int.* 111 (2018) 67-76.

Acknowledgements: This work was supported by the projects co-financed by Andalusian Regional Government Council of Innovation and Science (Project P11-CTS-7625), the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) (project AGL2015-67995-C3-2)

TE-02

COMPARATIVA DE LA OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS BIOACTIVOS EN LA SUPERFRUTA CHILENA (*Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz)

M. Vázquez-Espinosa, A.V. González-de-Peredo, E. Espada-Bellido, M. Ferreiro-González, C. Carrera, M. Palma, C. García-Barroso, G. Fernández-Barbero

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceiA3), IVAGRO, Puerto Real, Cádiz, España.

Actualmente, existe un creciente interés en el consumo de alimentos ricos en compuestos saludables y una incorporación cada vez mayor de verduras y frutas en la dieta para mejorar la calidad de vida. En concreto, el consumo de bayas ricas en nutrientes y con alta capacidad antioxidante puede prevenir varias enfermedades y trastornos en el organismo. El maqui (*Aristotelia chilensis* (Mol.) Stuntz) es un pequeño árbol perteneciente a la familia *Elaeocarpaceae* y originario de América del Sur. Sus bayas de color púrpura/negro se consideran unas de las más saludables debido a su gran cantidad de compuestos de interés biológico, mostrando uno de los niveles más altos de compuestos fenólicos totales y antocianinas [1]. Debido a su composición, presenta un gran potencial antioxidante y propiedades antiinflamatorias y anticarcinógenas, lo que contribuye a proporcionar muchos beneficios para la salud [2]. Por todo ello, recientemente se le conoce como una “superfruta” y su demanda se ha incrementado gracias a su interés comercial y científico, siendo recomendado su consumo tanto en formas frescas como procesadas [3].

Aunque es considerada una de las frutas más sanas, es aún una baya poco estudiada y relativamente desconocida, comercializada recientemente, por lo que es necesario desarrollar técnicas de extracción y análisis para esta fruta. En este trabajo, se ha desarrollado la extracción asistida por microondas (MAE) y la extracción asistida por ultrasonidos (UAE), comparando las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas para la extracción tanto de compuestos fenólicos totales como de antocianinas. Se consideran excelentes alternativas verdes frente a los métodos convencionales, con bajo coste a escala de laboratorio y poco consumo de reactivos. Para optimizar las condiciones óptimas, se ha empleado un diseño de experimentos de tipo Box-Behnken junto con una metodología de superficie de respuesta. Independientemente de la técnica de extracción empleada, el parámetro más influyente para conseguir extraer los compuestos fenólicos totales presentes en el maqui ha sido la temperatura, y para extraer las antocianinas, ha sido el porcentaje de metanol.

Posteriormente, bajo las condiciones óptimas, se han llevado a cabo ensayos de cinética para obtener el tiempo óptimo de extracción y se han evaluado la repetibilidad y la precisión intermedia, obteniendo un resultado positivo en todos los casos, con un coeficiente de variación inferior al 5%. Finalmente, los nuevos métodos se han aplicado con éxito a muestras reales de alimentos y suplementos elaborados con bayas de maqui.

[1] G.E. Zúñiga, A. Tapia, A. Arenas, R.A. Contreras, G. Zúñiga-Libano, *Phytochem. Rev.* 16 (2017) 1081-1094.

[2] C. Fredes, M.J. Osorio, J. Parada, and P. Robert, *LWT-Food Sci. Technol.* 91 (2018) 549-556.

[3] J.E. Brauch, M. Buchweitz, R.M. Schweiggert, R. Carle, *Food Chem.* 190 (2016) 308-316.

TE-03

AUTOMATIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO MEDIANTE UN SISTEMA MULTIJERINGA PARA ANÁLISIS DE MIGRACIÓN

P. Ortega-Barrales¹, I. Delgado-Blanca¹, A. Ruiz-Medina¹, E.J. Llorent-Martínez¹

¹Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071 Jaén

Los materiales poliméricos utilizados en los envases destinados a productos alimentarios se convierten en una fuente potencial de contaminación de los alimentos. Los migrantes son básicamente compuestos orgánicos como plasticidas, lubricantes, antioxidantes y otros aditivos, junto con compuestos de degradación generados durante el proceso de fabricación. Esto hace necesario investigar posibles efectos negativos en la salud humana de dichos compuestos. De hecho, algunos de ellos han demostrado ser disruptores endocrinos, carcinogénicos, mutagénicos o compuestos alergénicos. Dada la importancia del problema, los ensayos de migración son de obligado cumplimiento en el caso de los materiales de los envases que van a estar en contacto con los alimentos.

Desde la perspectiva analítica, es necesario el desarrollo de nuevos métodos de análisis para la determinación de estos migrantes en diferentes matrices de alimentos. La regulación establece condiciones estándar de análisis para la prueba de migración, utilizando simuladores de alimentos como sustitutos de alimentos reales: soluciones acuosas para la mayoría de tipos de alimentos y aceite de oliva rectificado para alimentos grasos. Estos simulantes, después de ser expuestos al material, se analizan mediante técnicas cromatográficas. Los simulantes acuosos se inyectan directamente en el sistema cromatográfico, pero el aceite debe someterse a un tratamiento de muestra adecuado, generalmente extracción líquido-líquido. Cada prueba de migración específica en aceites rectificados implica una gran cantidad de muestra, un elevado tiempo de análisis y se generan grandes cantidades de residuos.

En este trabajo, se propone un nuevo método basado en la automatización de la extracción líquido-líquido (LLE) y posterior determinación espectroscópica como alternativa a los métodos estándar de análisis, lo que reduce considerablemente el coste de la prueba, el tiempo y el consumo de reactivos. Para ello, se utilizó un sistema multijeringa (MSFIA) para llevar a cabo la extracción líquido-líquido on-line con posterior detección espectrofluorimétrica del 4,4'-dihidroxibifenilo en aceite de oliva rectificado.

TE-04

OPTIMIZACIÓN DE TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN AVANZADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS Y ANTOCIANINAS EN MIRTO (*Myrtus communis* L.)

A.V. González-de-Peredo¹, M. Vázquez-Espinosa¹, E. Espada-Bellido¹, G. Fernández-Barbero¹, A. Jiménez-Cantizano², M. Ferreira-González¹, C. Carrera¹, M. Palma¹, C. García-Barroso¹

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceiA3), IVAGRO, P. O. Box 40, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

²Departamento de Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, Universidad de Cádiz, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceiA3), IVAGRO, P. O. Box 40, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

Myrtus communis L., comúnmente conocido como mirto, es un arbusto ampliamente extendido por el área mediterránea y Oriente Medio. Sus bayas, mayoritariamente de color azul oscuro, tienen una composición en compuestos antioxidantes bastante superior a la de otras frutas. Específicamente, presentan un alto contenido en compuestos fenólicos y antocianinas [1]. Los compuestos antioxidantes han estado atrayendo la atención en las últimas décadas. Numerosos estudios respaldan una relación positiva entre el consumo de productos ricos en compuestos antioxidantes y la prevención contra enfermedades, como las enfermedades cardiovasculares o neurodegenerativas. Estas propiedades medicinales han abierto nuevos campos de aplicación para el mirto que se emplea actualmente en la industria farmacéutica, medicinal, cosmética y alimentaria. Entre sus usos principales, destaca la elaboración de un licor de mirto dulce, que presenta también una fuerte actividad antioxidante.

Por todo ello, se requiere el desarrollo de métodos rápidos y eficientes de extracción y análisis. La mayoría de los estudios existentes utilizan la maceración como técnica de extracción, habiéndose encontrado pocos estudios que empleen nuevas metodologías de extracción [2]. La Extracción Asistida por Ultrasonidos (UAE) y la Extracción Asistida por Microondas (MAE) han sido las técnicas elegidas en este trabajo para extraer tanto los compuestos fenólicos como las antocianinas presentes en las bayas de mirto.

Las variables de extracción más importantes para cada método fueron optimizadas utilizando la metodología Box-Behnken. Se consideró como variables de respuesta la cantidad total de antocianinas y los compuestos fenólicos totales. La cinética de extracción, así como la precisión en términos de repetibilidad y precisión intermedia, fueron evaluadas utilizando las condiciones óptimas. Una vez desarrollados ambos métodos, estos se compararon con el fin de describir el método más eficiente a la hora de extraer la mayor cantidad posible de antocianinas y compuestos fenólicos. Los métodos desarrollados pueden ser aplicados para el control de calidad de la materia prima empleada para hacer alimentos, bebidas o fármacos a base de mirto, además de poder emplearse para el estudio de los subproductos de las empresas para el posible aprovechamiento de los mismos.

[1] M. Maldini, M. Chessa, G.L. Petretto, P. Montoro, J.P. Rourke, M. Foddai, G. Pintore, *Phytochem. Anal.* 27 (2016) 249-256.

[2] P. Pereira, M.J. Cebola, M.C. Oliveira, M.G. Bernardo, *J Food Sci Technol* 54 (2017) 4362-4369.

TE-05

GREEN EXTRACTION TECHNOLOGIES FOR OBTAINING OF BIOACTIVE COMPOUNDS FROM *Hibiscus sabdariffa***S. Pimentel-Moral^{1,2}, I. Borrás-Linares², J. Lozano-Sánchez^{1,2}, D. Arráez-Román^{1,2},
A. Martínez-Férez³, A. Segura-Carretero^{1,2}**¹Department of Analytical Chemistry. Faculty of Sciences, University of Granada, Avda. Fuentenueva s/n, C.P. 18071, Granada, Spain²Research and Development Functional Food Centre, Health Science Technological Park, Avda Conocimiento nº 37, C.P. 18016, Granada, Spain³Chemical Engineering Department, University of Granada, Avenida Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

Hibiscus sabdariffa (*H. sabdariffa*) is a tropical plant which has demonstrated positive results against chronic diseases due to the presence of phytochemicals, mainly phenolic compounds¹. In functional food research, the extraction process of bioactive compounds is an important step to increase the efficient collection of extracts with high bioactivity. In this sense, novel green extraction techniques with efficient and rapid process have appeared in order to correct the limitations of conventional extraction methods, such as the large quantities of solvents used, the high temperatures applied or the long extraction time needed². Therefore, in this work, three green extraction technologies like microwave assisted extraction (MAE), supercritical fluid extraction (SFE) and pressurized liquid extraction (PLE) were applied in *H. sabdariffa* and their phytochemical profiles and yield were compared. The extraction condition for each technology was optimized in previous works. Thus, for MAE, 164 °C, 60 % ethanol and 22 min were employed, while for SFE the extraction conditions were 60 °C, 350 bar and 15 % of co-solvent, and for PLE the optimum conditions were 200 °C, 100% ethanol and 20 min. Qualitative and quantitative chemical composition was determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to quadrupole time of flight mass spectrometry (HPLC-ESI-QTOF-MS). The results showed that PLE was the green extraction technology that extracted more compounds, being identified a total of 52 compounds, vs 30 and 21 compounds found in MAE and SFE, respectively. Regarding the extraction yield, similar results were found in PLE and MAE (57 ± 2 % and 55 ± 2 %). However, in SFE the achieved yield was only 4.0 ± 0.2 %. On the other hand, with PLE technology higher content of organic acids, phenolic acids and flavonoids from *H. sabdariffa* were found. On the contrary, MAE obtained higher content of anthocyanins whereas SFE obtained higher content of hibiscus acid and derivatives. Therefore, these green extraction technologies have demonstrated to be potential complementary techniques for obtaining bioactive compounds from *H. sabdariffa* calyces.

[1] G. Riaz, R. Chopra. *Biomed. Pharmacother.* 102 (2018) 575–586

[2] M.B. Soquetta, L. de M. Terra, C.P. Bastos, *CyTA - J. Food.* 16 (2018) 400–412

Acknowledgements: This work was supported by the projects co-financed by Andalusian Regional Government Council of Innovation and Science (Project P11-CTS-7625), the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) (project AGL2015-67995-C3-2) and the Research group AGR274 “Bioactive ingredients” from the Analytical Chemistry Department of the University of Granada. We would like to thank the Ministry of Education, Culture and Sport (MECD) for supporting the grant FPU15/01125 of SPM. The author IBL gratefully acknowledges the Spanish Ministry of Economy, and Competitiveness (MINECO) in association with the European Social Fund (FSE) for the contract PTQ-13-06429. JLS also thanks the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) for the grant IJCI-2015-26789.

TE-06

ESTUDIO DE LA OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS OPERACIONALES EN SISTEMAS TRADICIONALES DE ELECTROMEMBRANA (EME) MEDIANTE DISEÑO EXPERIMENTAL (D-OPTIMAL)

A. Arias-Borrego¹, R. Fernández-Torres², J. Coello³, M.A. Bello-López², T. García-Barrera¹, J.L. Gómez-Ariza¹, M. Ramos-Payán^{2*}

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21007 Huelva, España.

²Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, España

³Departamento de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Barcelona, España
ramospayan@us.es; ana.arias@dqcm.uhu.es

La extracción por electromembrana (EME) es una microextracción en fase líquida, destinada a la extracción selectiva y a la preconcentración de analitos diana de muestras acuosas. Los analitos objetivo fundamentalmente estudiados son sustancias derivadas de drogas y muestras acuosas son típicamente sangre y orina [1]. Por lo tanto, EME es muy adecuado para el análisis farmacéutico, pero las aplicaciones ambientales y de alimentos también se realizan frecuentemente. EME fue publicado por primera vez en 2006 [2] y los métodos tradicionales para su optimización se basan en análisis unifactoriales paso a paso, step to step.

En este trabajo se investigaron las variables de diseño y los parámetros operacionales principales en el proceso de extracción por EME para la determinación de seis fármacos antiinflamatorios no esteroides (Ácido salicílico, Ketoprofeno, Naproxeno, Diclofenaco e Ibuprofeno) mediante la detección por HPLC/DAD [2]. Se establecieron los niveles de las variables de diseño: pH fase donadora (12, 8.5, 5), pH de la fase aceptora (12, 10, 8), voltaje (60, 32.5, 5), tiempo de extracción (40, 22.5, 5 minutos), y disolventes (1-octanol, heptanol, 1-decanol y 1-nonanol). Se utilizó el diseño de experimentos multifactorial D-Optimal, para estudiar un modelo cuadrático, escogido por el valor máximo de eficiencia G (G-efficiency), para lo que se utilizó el programa estadístico Modde (versión 11, Umetrics AB, Suecia), con un número reducido de 37 experiencias. El análisis de varianza (ANOVA) demostró que el modelo ajustado es altamente significativo y con ajuste satisfactorio, consiguiendo obtener óptimos con un menor número de experimentos que con una optimización "paso a paso".

[1] S. Pedersen-Bjergaard, K. E. Rasmussen, *J. Chromatogr. A* 1109 (2006) 183-190.

[2] M. Ramos-Payán, M.A. Bello-López, R. Fernández-Torres, M. Villar-Navarro, M. Callejón-Mochón, *Talanta* 85 (2011) 394-399.

TE-07

EXTRACCIÓN DE CAROTENOIDES DE CHILE HABANERO (*Capsicum chinense*) MEDIANTE DISOLVENTES LÍQUIDOS PRESURIZADOS**J.A. Olguín-Rojas^{1,2}, L.A. Vázquez-León^{1,2}, G. Fernández-Barbero¹, M. Palma¹,
M.A. García-Alvarado², G.C. Rodríguez-Jimenes²**

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, IVAGRO, 11510 Puerto Real, Cádiz, España

²Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos, Instituto Tecnológico de Veracruz, Av. Miguel Ángel de Quevedo 2779, 91860, Veracruz, Ver., México

El chile habanero (*Capsicum chinense*) es una fuente potencial de carotenoides, los cuales le dan su característico color [1]. La extracción mediante líquidos presurizados (ELP) es una alternativa viable a las extracciones convencionales, debido a que el uso de alta presión permite la penetración del disolvente líquido a través de la matriz alimentaria [2]. La eficiencia de la ELP se incrementa debido a que los disolventes líquidos se utilizan por encima de su temperatura de ebullición normal a 1 atm [3]. El objetivo de este estudio fue evaluar la temperatura de ELP, la presión, el tipo de disolvente y el número de ciclos durante la extracción de carotenoides de chile habanero. Las extracciones se realizaron en un extractor Dionex ASE 200 (Dionex Corp., Sunnyvale, CA, EE. UU.). Se mezcló 1 g de muestra seca con 8 g de arena de mar y se colocó en una celda de extracción de acero inoxidable de 11 mL. La cámara de extracción se llenó con 5 mL de disolvente (acetona (A), hexano (H) o una mezcla A:H 50:50, v:v). Las condiciones de operación evaluadas fueron de 50 a 150 atm, 40 a 80 °C, y con diferente número de ciclos de extracción de 5 min (1 a 3); todo de acuerdo con un diseño de experimentos de Box-Behnken. Los extractos se analizaron por HPLC-DAD para carotenoides individuales (capsantina, zeaxantina, β -criptoxantina y β -caroteno). Las condiciones de ELP que permitieron el mayor rendimiento de carotenoides totales (suma de carotenoides individuales) fueron: acetona a 80 °C, 50 atm y un ciclo de extracción. Este método podría ser utilizado como una técnica rápida y eficiente para la extracción y el análisis de carotenoides de chile habanero.

[1] D. Giuffrida, P. Dugo, G. Torre, C. Bignardi, A. Cavazza, C. Corradini, G. Dugo, *Food Chem.* 140 (2013) 794-802.

[2] G.F. Barbero, M. Palma, C.G. Barroso, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 3231-3236.

[3] A.C. de Aguiar, P. dos Santos, J.P. Coutinho, G.F. Barbero, H.T. Godoy, J. Martínez, *LWT - Food Sci. Technol.* 59 (2014) 1239-1246.

TE-08

PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE MICROCÁPSULAS DE EXTRACTOS VEGETALES SECOS MEDIANTE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDOS

L.A. Vázquez-León^{1,2}, J.A. Olguín-Rojas^{1,2}, G. Fernández-Barbero¹, P. Aguirre-Lara³, M. Cordero-Brizcón³, M. Palma¹, G.C. Rodríguez-Jimenes²

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, IVAGRO, 11510 Puerto Real, Cádiz, España

²Unidad de Investigación y Desarrollo en Alimentos, Instituto Tecnológico de Veracruz, Av. Miguel Ángel de Quevedo 2779, 91860, Veracruz, Ver., México

³Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Veracruz, Av. Miguel Ángel de Quevedo 2779, 91860, Veracruz, Ver., México

En el campo de la producción de extractos vegetales secos, la tendencia ha sido el uso exclusivo del secado por aspersión utilizando algún agente auxiliar al secado debido a su papel beneficioso como material de soporte (MS) o como agente encapsulante para aumentar la estabilidad de los fitoquímicos durante su almacenamiento [1]. Las microcápsulas obtenidas por secado por aspersión son generalmente insolubles en disolventes orgánicos debido a que la mayoría de los MS comercialmente disponibles son solubles en agua, pero los fitoquímicos se extraen generalmente con disolventes orgánicos o una mezcla de agua-disolvente orgánico [2]. En consecuencia, los sólidos extraíbles deben ser fácilmente precipitados en agua o su estabilidad química puede verse comprometida durante los análisis. Por lo tanto, la reconstitución en disolventes orgánicos es más viable para su análisis químico. Esto representa un desafío porque la ruptura de las microcápsulas debe garantizarse para una transferencia completa de los fitoquímicos al disolvente. Por lo anterior, el objetivo principal de este trabajo fue desarrollar una metodología para la preparación de muestras de microcápsulas de extractos vegetales secos (MEV) con diferentes grupos fitoquímicos cada uno: chile habanero (capsaicinoides: Cs) y hojas de *Moringa oleifera* (compuestos fenólicos: CF). Las MEV se obtuvieron mediante secado por aspersión usando una mezcla de 95:5 (p/p) (maltodextrina DE-10:sílice precipitada) como MS en dos proporciones (2 y 4 gramos por cada gramo de sólidos de extracto). Se estudiaron los efectos de varios factores de la extracción asistida por ultrasonido como el tiempo (t : 5-10 min), temperatura (T : 30-50 °C), frecuencia (F : 0,5-1.0 s⁻¹) y el disolvente (S : 80-100% de MeOH para Cs y 50-80% de MeOH para CF) sobre el rendimiento de los componentes de interés. Para el rendimiento de Cs en MEV de chile habanero, todos los factores tienen efecto. La T tiene un efecto positivo a una proporción de 4:1, y la F un efecto negativo para una proporción de 2:1. Las mejores condiciones en la región evaluada fueron, 50 °C, 0,5 s⁻¹, 5 min y 100% MeOH. Mientras que para el rendimiento de CF en MEV de *Moringa oleifera*, los resultados sugieren que en una relación de 2:1 el S no tiene ningún efecto y para una relación de 4:1 el t no fue significativo. Tanto F como t tienen efecto positivo para la relación 2:1, y la T tiene un efecto negativo. Para 4:1 la interacción F - S tiene un efecto positivo. Por lo anterior, las condiciones de operación que permiten el mayor rendimiento de CF son t : 10 min, T : 30 °C, F : 1 s⁻¹ y S : 80% MeOH para ambas relaciones de MEV de *Moringa oleifera*.

[1] A. Paudel, Z.A. Worku, J. Meeus, S. Guns, G. Van den Mooter, *Int. J. Pharm.* 453 (2013) 253-284.

[2] J. Azmir, *et al.*, *J. Food Eng.* 117 (2013) 426-436.

TE-09

EXTRACCIÓN ASISTIDA POR ULTRASONIDOS DE CAPSINOIDES EN PIMIENTOS

M. Vázquez-Espinosa, A.V. González-de-Peredo, E. Espada-Bellido, M. Ferreiro-González, C. Carrera, M. Palma, C. García-Barroso, G. Fernández-Barbero

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceiA3), IVAGRO, Puerto Real, Cádiz, España.

Los pimientos picantes pertenecen a la familia *Solanaceae* y al género *Capsicum*. Estos pimientos se suelen utilizar como especias que añaden sabor y aroma a los alimentos de todo el mundo, por lo que tienen una gran importancia comercial. Su principal característica es la pungencia, causada por una clase de compuestos químicos conocidos como capsaicinoides. Además, son una rica fuente de otros compuestos nutraceuticos como compuestos fenolicos, carotenoides, ácido ascórbico, tocoferol y capsinoides, entre otros [1].

Los capsinoides químicamente son muy parecidos a los capsaicinoides, presentando los mismos efectos beneficiosos para la salud, pero con un menor carácter pungente y menos irritantes, lo que resulta beneficioso para ser ingeridos de forma habitual en la dieta. Los capsaicinoides son amidas mientras que los capsinoides son ésteres, lo cual provoca la disminución de su pungencia, presentando por lo demás la misma estructura. Ambos compuestos son responsables de la amplia variedad de actividades biológicas de los pimientos como antioxidantes, anti-inflamatorias, anticancerígenas, analgésicas y antimicrobianas. Además, están relacionados con un incremento del consumo de energía del cuerpo y una disminución de la acumulación de grasa y de colesterol [2].

Existen pocos estudios sobre la extracción de capsinoides y la mayoría de ellos se refieren a la aplicación de métodos de extracción desarrollados para capsaicinoides, como consecuencia de su similitud estructural, a pesar de que los capsinoides presentan una mayor lipofilia. En este trabajo, se ha llevado a cabo la extracción asistida por ultrasonidos de capsinoides en pimientos Biquinho usando métodos estadísticos multivariantes. El principal beneficio de una optimización multivariante es la reducción del tiempo requerido y el coste del proceso. Para ello, en primer lugar se han estudiado varios disolventes individualmente, como son el agua, acetonitrilo, metanol, etanol, acetona, hexano y acetato de etilo. Con los tres disolventes con los que se obtuvieron mejores resultados (acetona, metanol y acetato de etilo) se realizó un diseño estadístico de mezcla para obtener la mezcla de disolventes óptima. Una vez seleccionada la mejor mezcla de disolventes de extracción, se han optimizado los parámetros más influyentes para la extracción con ultrasonidos (tiempo, temperatura, pH y relación masa:volumen de disolvente), haciendo uso de un diseño de experimentos de Box-Behnken. Finalmente, se han evaluado la repetibilidad y la precisión intermedia del método obtenido, el cual se ha aplicado a distintas variedades de pimientos.

[1] R. Ananthan, K. Subhash, T. Longvah, *Food Chem.* 238 (2018) 51-57.

[2] J. Trbojević Ivić, N. Milosavić, A. Dimitrijević, M. Gavrović Jankulović, D. Bezbradica, D. Kolarski, D. Veličković, *Food Chem.* 218 (2017) 505-508.

TE-10

USO DE LA EXTRACCIÓN CON BARRAS AGITADAS POLARES PARA LA DETERMINACIÓN MULTIRRESIDUO DE QUINOLONAS EN MUESTRAS DE LECHE CRUDA DE VACA

A. Zafra-Gómez¹, M.T. García-Córcoles¹, M. Çipa², R. Rodríguez-Gómez¹, D. Barrón³,
A. Navalón¹

¹Grupo de Investigación de Química Analítica y Ciencias de la Vida, Departamento de Química Analítica, Campus de Fuentenueva, Universidad de Granada, E-18071 Granada, España. E-mail: anavalon@ugr.es

²Departamento de Química, Universidad de Tirana, St. Bulevardi "Zogu I", 1001, Tirana, Albania

³Departamento de Nutrición, Alimentación y Gastronomía, INSA, Universidad de Barcelona, Campus de Torribera, Avda. Prat de la Riba, 171, E-08921 Sta. Coloma de Gramenet, Barcelona, España

Los antibióticos son agentes sintéticos o naturales ampliamente utilizados como antibacterianos a lo largo de los años en medicina humana y veterinaria [1]. Hoy en día, se administran ilegalmente a dosis sub-terapéuticas en animales productores de alimentos como profilácticos o promotores del crecimiento [2]. Este uso inadecuado de antibióticos puede conducir a la existencia de residuos de éstos en alimentos de origen animal. Esto representa un riesgo importante para los consumidores ya que puede originar numerosas reacciones adversas en los organismos. Entre ellas cabe destacar resistencia bacteriana, toxicidad, daño hepático, hipersensibilidad alérgica y reacciones gastrointestinales [3]. La UE, con el principal objetivo de proteger la salud de los consumidores, estableció el Reglamento 37/2010 para establecer los LMRs en productos de origen animal para consumo humano [4]. Las quinolonas son uno de los grupos de antibióticos más utilizados en todo el mundo. La Organización Mundial de la Salud ha categorizado los antibióticos debido a su importancia, y las quinolonas han sido incluidas como antibióticos críticamente importantes para humanos.

Se ha desarrollado un método analítico altamente sensible, selectivo y preciso para la determinación de 17 quinolonas en leche cruda de vaca. La validación se ha llevado a cabo siguiendo las recomendaciones de la Decisión 2002/657/CE. El método se basa en la aplicación de la extracción con barras agitadas (SBSE) recubiertas de un absorbente polar y posterior análisis mediante UHPLC-MS/MS. Se han optimizado las variables que afectan a la SBSE (fuerza iónica, tiempo de extracción y volumen de muestra) utilizando estrategias de optimización multivariante. Se ha estudiado el pH y el tipo de recubrimiento de la barra (polidimetilsiloxano, PDMS y silicona modificada con polietilenglicol, PEG). El PEG mostró el mejor rendimiento de extracción a pH 6. Para la validación, se llevó a cabo una calibración de matriz y un ensayo de recuperación. Los límites de cuantificación obtenidos oscilan entre 0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para ácido nalidíxico, flumequina y ácido piromídico y 4,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para sarafloxacin. La precisión (% DER) fue inferior al 15% para todos los antibióticos. Las recuperaciones fueron entre 88 y 114%. El método se aplicó a la determinación de los antibióticos seleccionados en 28 muestras de leche cruda de vacas tratadas y no tratadas, observándose que el 18% de las muestras fueron positivas en alguno de las quinolonas estudiadas.

[1] B. Suh, B. Lorber, *Med. Clin. North Am.* 79 (1995) 869-894.

[2] European Parliament and the Council, *Off. J. Eur. Commun.* L268 (2003) 29-40.

[3] K. Yao et al., *J. Chromatogr. B* 1003 (2015) 67-73.

[4] Commission of the European Communities, *Off. J. Eur. Commun.* L15 (2010) 1-72.

TE-11

DETERMINACIÓN DE ANTIINFLAMATORIOS NO ESTEROIDEOS MEDIANTE MICROEXTRACCIÓN ELECTROCINÉTICA EMPLEANDO UN DISPOSITIVO MICROFLUÍDICO**N. Aranda Merino¹, M. Ramos Payán, M. Callejón Mochón, M. Villar Navarro, R. Fernández-Torres^{1,2}**¹Departamento Química Analítica, Facultad Química, Universidad Sevilla.²Centro de Investigación en Salud y Medio Ambiente (CYSMA). Universidad de Huelva.
rufft@us.es

En los últimos años, la miniaturización de sistemas de pretratamiento de muestra ha ido ganando importancia con el objetivo de disminuir el tiempo de extracción, el volumen de muestra requerido, los costes, mejorar la portabilidad y permitir su posible acoplamiento con instrumentos de análisis. Estos sistemas microfluídicos han demostrado mejorar la eficiencia de extracción cuando se aplica a técnicas de microextracción en fase líquida o electromembrana [1,2]. Además, el bajo consumo de reactivos y disolventes orgánicos empleados hace que estos sistemas sean más aceptados desde un punto de vista medioambiental de acuerdo a la tendencia denominada "Química verde". Asimismo, su empleo en el pretratamiento de muestras proporciona un excelente clean-up, buena selectividad y sensibilidad en un corto periodo de tiempo. [2,3].

En este trabajo se ha utilizado un dispositivo microfluídico para la optimización de un procedimiento de extracción mediante electromembrana (EME-on chip) de cinco fármacos pertenecientes a la familia de los antiinflamatorios no esteroideos (AINEs). El dispositivo, fabricado en polimetilmetacrilato (PMMA), se compone de dos partes, cada una de las cuales dispone de un canal en el que se sitúan las fases donadora (dinámica) y aceptora (estática). Ambas fases se encuentran separadas mediante una membrana porosa de polipropileno de 25µm de espesor que actúa como soporte del disolvente orgánico ("support liquid membrane"). Los analitos migran desde la fase donadora hacia la aceptora a través de la membrana gracias a la acción de un campo eléctrico generado a ambos lados de la membrana tras aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos (uno situado en la fase donadora y otro en la fase aceptora).

Con el fin de obtener una migración electrocinética eficiente se optimizaron las variables operacionales que influyen en el procedimiento de extracción y, por lo tanto, en el rendimiento del mismo. De este modo, los fármacos seleccionados se extrajeron desde una fase donadora a pH 9 (NaOH) a un flujo de 15µL/minuto, hasta una fase aceptora a pH 10 (tampón amonio) aplicando una diferencia de potencial de 10 voltios durante 10 minutos, empleando octan-1-ol como SLM. Los compuestos se analizaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con detección con fila de diodos (DAD) y fluorescencia (FLD), obteniéndose recuperaciones superiores al 85% en todos los casos.

[1] N.J. Petersen, *et al. Analyst*, 137 (2012) 3321-3327.

[2] Y. A. Asl *et al. Anal. Chim. Acta* 937 (2016) 61-68.

[3] M. Ramos Payán, S. MasPOCH, A. Llobera, *Talanta* 165 (2017) 496-501.

Agradecimientos: Noemí Aranda Merino agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la financiación personal de su trabajo a través de una Ayuda de Formación del Personal Universitario (FPU) del Programa Estatal de Promoción del Talento y su Empleabilidad.

TE-12

DETERMINATION OF Pb USING Fe₃O₄@GO JOIN TO DPTH FOR FERROFLUID BASED DISPERSIVE SOLID PHASE EXTRACTION.**M.M. López Guerrero, E. Vereda Alonso, M.T. Siles Cordero, A. García de Torres, J.M. Cano Pavón**¹Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Málaga

In this work has been described a green and rapid method the synthesis of Fe₃O₄@GO nanospheres via chemical covalent bonding method. The Fe₃O₄@GO DPTH was applied to ferrofluid based dispersive solid phase extraction of lead as a model analyte using an ionic liquid carrier. The ferro fluid allows the rapid extraction of lead ions using a low amount of sorbent material. Besides, the magnetic separation greatly improved the separation rate. The presented method is highly time saving due to the high dispersion of the sorbent in the aqueous phase and also there is no need to shake the sample solution.

The other benefits of the proposed methods are simplicity of operation, low cost, high sorption capacity, high recovery and high preconcentration.

In order to optimize the method the following parameters were studied: sample solution pH, concentration of DPTH, extraction time, amount of sorbent, desorption conditions, influence of ionic strength, and tolerance of potentially interfering ions.

The sample or standard solution containing Pb(II), DPTH (0.05% ethanol w/v), NaCl (0.5 %, w/v) and buffer (pH = 5.6) was poured into high volume. Then 240 µL of ferrofluid was injected rapidly into the sample solution through a syringe. Thereupon, a dark cloudy suspension was formed, ferrofluid was dispersed thoroughly in solution and the complex of Pb-DPTH was extracted in a few seconds. Subsequently, a strong magnet was placed at the bottom of the tube to let the extractant settle. After about 3 min, the solution became clear and the supernatant was discarded simply by decanting it. Afterwards, the magnet was removed and 1 mL of nitric acid (2.0 mol L⁻¹) was introduced to the vial to desorb the Pb by sonication. Finally, the sorbent was separated by positioning the magnet to the outside of the tube and the concentration of Pb in acidic aqueous phase was determined by ETAAS.

Acknowledgements: The authors thank the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT project no. CTQ2013-44791-P) for supporting this study and also FEDER funds.

TS-01

CONTINUOUS SOLID PHASE SYSTEM COMBINED WITH GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY FOR THE DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN EDIBLE OILS**A.J. Rascón, L. Palacios Colón, E. Ballesteros**

Department of Physical and Analytical Chemistry, E.P.S of Linares, University of Jaén, Spain, email: eballes@ujaen.es

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a family of compounds consisting in two or more fused aromatic rings, they are persistent in the environment, semi-volatile and high soluble in lipids, so their presence in edible oils must be monitored to certify safety of foodstuff. Because their proven carcinogenic and mutagenic properties, regulatory institutions as the European Commission, US Environmental Protection Agency and the International Agency for Research in Cancer have set the maximum allowed levels for 16 compounds from this nature.^[1] In Europe, Regulation (EU) No 835/2011 set a maximum allowed level of 2 µg Kg⁻¹ for benzo(a)pyrene (BaP) and 10 µg Kg⁻¹ for the combination of BaP, benzo(a)anthracene (BaA), benzo(b)fluoranthene (BbF) and chrysene (Chry) (PAH4) in oils and fats.^[2] The presence of this contaminants in oils depends on the raw material (olives, soy, seeds), the environmental conditions and mill and harvesting procedures. For extra virgin oils the deposition over the skin of dust that contains those compounds and olives falling to the ground can only be reduced by washing them prior oil extraction, but usually, water is not clean enough to ensure the elimination of those particles.^[3] For seed oils the roasting stage prior their extraction (to reduce their water content) could cause the formation of PAHs by pyrolytic processes. For refined and olive pomace oils, the content is reduced in the bleaching and deodorization step using activated carbon and diatomaceous earths. At home and industries, when oils are heated for cooking procedures the presence of PAHs could be increased by effect of temperature and also the presence of other foods and fats.

As PAHs are usually presented at very low levels, the determination requires sample enrichment using extraction techniques such as liquid-liquid extraction and solid phase extraction to eliminate interferences and preconcentrate the analytes. The combination of those techniques allows higher sensibility, selectivity and precision to the methodology. This work proposes an analytical method using a continuous solid phase system in combination with liquid-liquid extraction for the clean up of PAHs from several edible oil samples such as olive, soybean, sesame, sunflower and coconut oil, in addition to fried or smoked samples of some of the oils. The determination is carried-out by using gas chromatography coupled to mass-spectrometry. The method requires small amounts of organic solvents for the extraction and solid-phase procedure, also, the closed system reduces the risk of contamination from the environment or analyst.

The proposed method is high sensitive, with limits of detection from 4 to 110 ng Kg⁻¹, good precision (with relative standard deviation < 7.5) and accurate (recoveries from 87 to 104 %). This method was applied to various types of edible oil, certifying their reliability. Allowing allows PAHs in edible oils to be quantified with a view to assessing the impact of these contaminants on the quality and safety of food products

[1] T. Wenzl, R. Simon, E. Anklam, J. Kleiner, *Trends in Anal Chem* 25 (2006) 716-725.

[2] European Commission, *Official Journal of the European Union* (2011) L215, 4–8.

[3] R. Rodríguez-Acuña, M.C. Pérez-Camino, A. Cert, W. Moreda, *Food Addit Contam Part A* 25 (2008) 115–122.

TS-02

ULTRASOUND ASSISTED EXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY FOR THE ISOLATION AND DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN MEAT AND FISH**A.J. Rascón, A. Azzouz, S. Chafi, E. Ballesteros**

Department of Physical and Analytical Chemistry, E.P.S of Linares, University of Jaén, Spain, email: eballes@ujaen.es

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are hazardous compounds, due to its toxicity they are included by European Union and US Environmental Protection Agency (EPA) as a priority pollutant, PAHs represents the largest group of compounds with mutagenic, carcinogenic and teratogenicity properties. Because of that, their presence in food must be monitored. In Europe, the EU Regulation 835/2011 set the maximum limit of benzo(a)pirene and the sum of benzo(a)pirene, benzo(a)anthracene, benzo(b)fluoranthene and chrysene in meat and fish products at $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ and $12 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectively.^[1] The presence of PAHs in meat and fish is caused by different pathways. First, the animal ecosystem that have been contaminated by environmental pollution (water, soil, air), which includes natural feeding, after that, the use of grain-based feed, contaminated during drying and industrial transformations.^[2] Finally, meat and fish foodstuff can be contaminated by the industrial processing or home cooking: grilling, boiling, drying, smoking and frying are a major source of contamination for meat and fish products.^[3] The use of direct flame over the meat and fish products and the drip of fat on the hot fire while barbequing generates a wide number of contaminants that finally will be adhere over the surface of the food.

As meat and fish samples are both complex matrices and the presence of PAHs in them is usually at trace level, there is a need of a multistep methodology that involves an elimination of matrix interferences and allows the isolation of the analytes before their determination. This work proposes the use of alkaline digestion in combination with ultrasound assisted extraction that allows the efficient extraction of these contaminants from the matrix in combination with a continuous solid-phase extraction system for the clean-up procedure and preconcentration, what results in the elimination of matrix interferences and an increasement of selectivity and sensibility. The methodology requires small amounts of organic solvents and thanks to the use of a closed solid-phase reduces the risk of contamination. This methodology was applied over several raw, cooked and processed meat and fish samples with good results.

The proposed methodology has high sensitivity, the limits of detection were from 3 to 70 ng Kg^{-1} for 1 g of sample, good precision (with relative standard deviation < 7.5) and accurate (recoveries near to 100 %). This method was applied to a total of 32 different samples from fish and meat, helping us to assess the contamination level of this type of food.

[1] European Commission, *Official Journal of the European Union* (2011) L215, 4–8.

[2] M.H.A. Jahurul, S. Jinap, I.S.M. Zaidul, F. Sahena, A. Farhadian, P. Hajeb, *Food Biosci.* 1 (2013) 73–80.

[3] O. Viegas, P. Novo, O. Pinho, I.M.P.L.V.O. Ferreira, *Talanta* 88 (2012) 677–683.

TS-03

OPTIMIZACIÓN Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN UVAS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ULTRA-EFICACIA (UHPLC-DAD-FL)

A.V. González-de-Peredo¹, M. Vázquez-Espinosa¹, E. Espada-Bellido¹, G. Fernández-Barbero¹, Z. Piñeiro², M. Ferreira-González¹, C. Carrera¹, M. Palma¹, C. García-Barroso¹

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceiA3), IVAGRO, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

²IFAPA Rancho de la Merced, Carretera de Trebujena, km 3.2, Apdo. 589, Jerez de la Frontera, España.

La uva (*Vitis vinífera* L.), es una de las frutas con mayor producción a nivel mundial. Uno de los motivos de su creciente interés es la actual concienciación de los consumidores por incluir alimentos saludables en sus dietas. La uva cruda y los productos elaborados a partir de ella (vinos, zumos, concentrados...), proporcionan múltiples beneficios a la salud, principalmente asociados a su fuerte actividad antioxidante. Los compuestos antioxidantes mayoritarios en la uva son los compuestos polifenólicos. Estos compuestos, además de proteger a la propia uva, ayudan tras su ingestión a combatir los radicales libres en las células y tejidos humanos [1]. Por ello, el conocimiento sobre la composición fenólica de las uvas y sus derivados es un gran desafío en la actualidad, y supone un gran interés tanto a nivel de salud de los consumidores como de calidad de la materia prima y sus productos. Por un lado, su consumo reduce la probabilidad de desarrollar enfermedades crónicas, como enfermedades cardíaca, diabetes y cáncer [2]. Por otro lado, los polifenoles son uno de los parámetros de calidad más importantes en los vinos debido a su influencia en propiedades sensoriales, como el color, la estabilidad, el amargor y la astringencia.

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) ha sido la técnica más empleada en los últimos años para el análisis de polifenoles en matrices naturales. En este trabajo, se propone como alternativa el empleo de la cromatografía líquida de ultra-eficacia (UHPLC). La UHPLC incorpora rellenos de partículas de diámetros inferiores a 2 μm y altas presiones (hasta 10^8 Pa), proporcionando así separaciones en un menor tiempo, mayor resolución y sensibilidad. Concretamente, se ha desarrollado un método cromatográfico para la determinación y cuantificación de 27 de los principales compuestos fenólicos presentes en la uva mediante detección DAD y Fluorescencia. La separación de los 27 compuestos se logró en menos de 9 minutos. Los compuestos analizados han sido: ácido gálico, ácido protocatéquico, ácido clorogénico, ácido vainílico, ácido cafeico, ácido siríngico, ácido *p*-cumárico, ácido ferúlico, ácido *p*-hidroxibenzoico, ácido caftárico, miricetina, rutina, quercetina 3-rhamnósido, quercetina 3-glucósido, quercetina 3-galactósido, kaempferol, quercetina, catequina, epicatequina (EC), epicatequina galato (ECG), epigallocatequina galato (EGCG), *trans*-resveratrol, ϵ -viniferina, *trans*-piceido, procianidina B1, procianidina B2 y procianidina A1. El método fue validado mediante el estudio de la linealidad, límites de detección y cuantificación, precisión, selectividad y robustez. Finalmente, el método desarrollado se aplicó en el análisis de muestras de uvas de vinificación, de mesa y silvestres.

[1] D. Granato, F. Chizuko, U. Katayama, I. Alves de Castro, *Food Chem.* 129 (2011) 366-373.

[2] L. Rolle, F. Torchio, S. Giacosa, S. Río Segade, *Food Chem.* 173 (2015) 105-113.

TS-04

METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS DE USO INDUSTRIAL Y DOMÉSTICO, PRODUCTOS DE CUIDADO PERSONAL Y HORMONAS EN VEGETALES DE CONSUMO HUMANO

C. Abril, I. Aparicio, J.L. Malvar, J. Martín, J.L. Santos, E. Alonso

Departamento de Química Analítica, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla,
C/Virgen de África 7, 41011, Sevilla
www.grupo.us.es/anquimed

Los vegetales cultivados en suelos irrigados con aguas residuales depuradas, o abonados con lodos compostados o digeridos procedentes de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas, pueden contener contaminantes orgánicos por sorción a través de sus raíces [1]. El riego agrícola con agua residual tratada es una práctica llevada a cabo sobre todo en regiones áridas y semiáridas. La aplicación de lodos compostados o digeridos se realiza con objeto de dar uso a estos productos generados en la depuración de las aguas residuales con alto valor agronómico por su contenido en materia orgánica. No obstante, puesto que los tratamientos aplicados en las estaciones depuradoras de aguas residuales no permiten la eliminación de todos los contaminantes presentes en las aguas, éstos pueden ser acumulados en los suelos o en las plantas cultivadas en ellos dependiendo de varios factores como las propiedades del suelo, y su contenido de materia orgánica y las propiedades físico-químicas de los contaminantes como pKa y Kow, [2].

En este trabajo se ha desarrollado y validado una metodología analítica para la determinación simultánea de 35 compuestos químicos de uso industrial y doméstico, productos de cuidado personal y hormonas en vegetales de hoja (lechuga, espinacas, acelgas) y de raíz (zanahorias, nabos, patatas) comestible. Los compuestos objeto de estudio fueron 6 compuestos perfluorados (5 ácidos perfluorocarboxílicos y el ácido perfluorooctanosulfónico), 2 plastificantes (bisfenol A y di-(2-etilhexilftalato), 3 tensioactivos no-iónicos (nonilfenol y nonilfenoles etoxilados), 8 tensioactivos aniónicos (4 alquilsulfatos y 4 alquibenceno sulfonatos lineales), 4 conservantes (parabenos), 2 bactericidas (triclosán y triclocarban), 6 filtros solares (benzofenonas) y 4 hormonas. El método propuesto está basado en una extracción asistida por ultrasonidos con 3 mL de acetonitrilo durante 10 min y limpieza del extracto mediante extracción en fase sólida dispersiva empleando 0.6g de C-18 como sorbente. La determinación analítica se realiza mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo. Se obtuvieron valores de exactitud, expresada en términos de recuperaciones relativas, en el rango entre 81-126%. La precisión del método, expresada en términos de desviación estándar relativa, fue inferior al 19%. Los límites de detección se encontraron en el rango comprendido entre 0.025-12.5 ng g⁻¹, referidos a materia seca [3]. La aplicabilidad del método fue corroborada mediante la determinación de los contaminantes en muestras de lechuga, espinacas, acelgas, zanahorias, nabos y patatas adquiridas en un mercado local.

[1] Y. Picó, A. Alfarham, D. Barceló, *Trac-Trend Anal. Chem.* 94 (2017) 173-189.

[2] F.J. Camino-Sánchez, A. Zafra-Gómez, N. Dorival-García, B. Juárez-Jiménez, J.L. Vílchez, *Talanta*. 150 (2016) 415-424.

[3] I. Aparicio, J. Martín, C. Abril, J.L. Santos, E. Alonso, *J. Chromatogr. A* 1533 (2018) 49-56.

TS-05

CARACTERIZACIÓN DE CAFÉ ARÁBICA Y CAFÉ ROBUSTA MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MOVILIDAD IÓNICA**P.P. Konieczka¹, M.J. Aliaño-González^{1,*}, M. Ferreiro-González¹, G. Fernández-Barbero¹, M.Palma¹, C. García-Barroso¹**

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, IVAGRO, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Cadiz, España

*mariajosealianogonzalez@alum.uca.es; Tel.: +34-956-016-359

El café es uno de los productos agroalimentarios más consumidos por la humanidad, debido a los numerosos beneficios descubiertos en relación a su composición. Los granos de café se obtienen del fruto del Cafeto, que es un árbol pequeño con dos principales especies botánicas reconocidas, Cafeto Arábica y Cafeto Robusta.

Los granos de café de ambas especies difieren notablemente tanto en apariencia como en aroma. Así, los granos de cafeto Arábica son conocidos por su textura y sabor suave, mientras que los granos del cafeto Robusta se caracterizan por presentar una mayor acidez y contenido en cafeína.

Por estas razones, la especie Arábica es mucho más cotizada que la Robusta y su precio asciende notablemente. Debido a esto es común encontrar cafés molidos comercializados como Arábica donde se encuentren ambas especies. Este hecho es considerado un fraude económico. Por esta razón, es de gran utilidad contar con metodologías analíticas capaces de distinguir cafés molidos provenientes de ambas especies.

En cuanto al estudio de los compuestos volátiles encontrados en el café, la técnica más utilizada es la Cromatografía de Gases-Espectroscopia de Masas (GC-MS) [1].

La técnica de espacio de cabeza cromatografía de gases-espectrometría de movilidad iónica (HS-GC-IMS) es una técnica analítica basada en la detección de los compuestos volátiles y semi-volátiles de una mezcla de analitos. Aunque ha sido aplicada con anterioridad en diversas matrices, incluido en café [2], nunca se ha utilizado para la caracterización de las variedades *Cafeto Arábica* y *Cafeto Robusta*.

Por este motivo, en el presente trabajo se propone la técnica HS-GC-IMS para la discriminación de estas dos variedades de café. Por un lado, se ha realizado un estudio de las condiciones óptimas para el análisis directo de las muestras de café. Y por otro, se ha evaluado el uso de las tiras de carbón activo como etapa de preconcentración de los compuestos volátiles de las muestras de café para mejora así la discriminación de las mismas. Los resultados obtenidos, demuestran la capacidad de la técnica HS-GC-IMS en la caracterización de cafés de origen *Arábica* y *Robusta* y, por tanto, se trata de una metodología muy prometedora que podría ser utilizada para el control de calidad de muestras de café. Además, se trata de una técnica limpia, barata y fácil de usar.

[1] D. Knysak, *J. Food Sci. Technol.* 37 (2017) 444-448.

[2] A.N. Gloess, C. Yeretian, R. Knochenmuss, M. Groessl, *Int. J. Mass Spectrom.* 424 (2018) 49-57.

TS-06

PERFIL QUÍMICO DEL EXTRACTO HIDROETANÓLICO DEL *Phlebodium decumanum***L. Martín-Pozo, A. Zafra-Gómez, J.L. Vílchez**

Grupo de Investigación Química Analítica y Ciencias de la Vida. Departamento de Química Analítica, Campus de Fuentenueva, Universidad de Granada, E-18071 Granada, España. E-mail: vilchez@ugr.es

Phlebodium decumanum y otros helechos tropicales relacionados agrupados bajo el nombre de Calaguala se han utilizado empíricamente en Honduras y otros países de Centro y Sudamérica desde la antigüedad con fines curativos en una variedad de afecciones relacionadas con procesos inflamatorios, inmunológicos, trastornos dermatológicos, incluido algún tipo de cáncer [1].

Existen múltiples evidencias de su potencial antineoplásico y propiedades antiinflamatorias, inmunomoduladoras y antioxidantes del extracto. En experimentos *in vitro* se ha revelado sus propiedades antiinflamatorias basadas en la disminución de citocinas proinflamatorias como TNF- α e IL-6 en cultivos de macrófagos [2]. Además de los efectos inmunomoduladores descritos anteriormente, se le atribuyen efectos antioxidantes, ya que los individuos tratados con el extracto mostraron un aumento en las concentraciones séricas de los dos antioxidantes analizados (α -tocoferol y coenzima Q10). Otros estudios se han centrado en el efecto de la ingesta de *P. decumanum* sobre la fatiga y el agotamiento [3].

Aunque estos efectos son de gran interés para el tratamiento de procesos infecciosos, estudios preliminares han mostrado una actividad antitumoral directa de los extractos de *P. decumanum*. Específicamente, el estudio de Gridling y colaboradores [4] revela que los extractos obtenidos de las hojas de *P. decumanum* inhiben la proliferación de la línea tumoral HL-60 (leucemia pro-mielocítica).

En una investigación previa, se ha investigado y establecido un perfil químico representativo "huella digital" de los diferentes compuestos que se extraen del helecho. Sin embargo, hoy en día, la ignorancia de los compuestos presentes en esta planta, y de sus propiedades biológicas potenciales, hacen necesario un estudio más profundo, continuando con la identificación y asignación tentativa de los compuestos presentes en un extracto del helecho. Por lo tanto, es necesario un perfil detallado y extendido de los fitoquímicos utilizando herramientas de elevada potencialidad analítica. En este trabajo se ha establecido la composición química de extractos hidroetanólicos de *P. decumanum* utilizando cromatografía de líquidos de alta resolución junto con un analizador de espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (HPLC-DAD/ESI-TOF-MS).

[1] M.A. Gatusso, et al. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*. 7 (1) (2008) 10-17.

[2] C. Punzón, A. Alcaide, M. Fresno, *Int. Immunopharmacol.* 3 (2003) 1293-1299.

[3] J. Díaz-Castro, et al. *Eur. J. Appl. Physiol.* 112 (2012) 3119-3128.

[4] M. Gridling, et al., *Int. J. Oncol.* 34 (2009) 1117-1128.

TS-07

COMPARACIÓN DE LAS CAPACIDADES DE LC Y GC ACOPLADAS A ANALIZADORES DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS TIPO ORBITRAP PARA LA DETERMINACIÓN DE CALYSTEGINAS

A. Romera-Torres*, R. Romero-González, F.J. Arrebola Liébanas, J.L. Martínez Vidal, A. Garrido Frenich

Departamento de Química y Física, Área de Química Analítica, Centro de Investigación en Biotecnología Alimentaria (BITAL), Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario ceiA3, Universidad de Almería, Carretera de Sacramento s/n, E-04120 Almería, España.

[*art291@ual.es](mailto:art291@ual.es)

En los últimos años ha aumentado el interés en el estudio de metabolitos secundarios de plantas, sobre todo en aquellos que poseen aplicaciones médicas o tienen potencial para ellas, como es el caso de las calisteginas. Las calisteginas son un grupo de alcaloides nortropánicos descubiertos en 1988 en *Calysegia sepium* y su estructura fue elucidada dos años más tarde. Actualmente se han descrito 14 calisteginas clasificadas en grupos A, B o C según el número de grupos hidroxilos que posean (3, 4 ó 5 respectivamente). Además, poseen un anillo bicíclico (nortropano) con un átomo de N como puente [1]. Esta estructura las hace similares a los azúcares y les confiere una actividad selectiva de inhibición hacia ciertas glucosidasas, siendo algunas de ellas potentes inhibidoras de las β -glucosidase y α -galactosidase [2].

Debido a la similitud de su estructura con los alcaloides del tropano (AT), la presencia de las calisteginas fue confirmada en la familia Solanaceae, así como en las Convolvulaceae, Erythroxylaceae y Brassicaceae, conocidas por ser ricas en AT [3]. Teniendo en cuenta que las calisteginas pertenecientes a un mismo grupo poseen la misma fórmula molecular y los grupos hidroxilos varían en posición y estereoquímica [4], la separación cromatográfica es un reto.

El objetivo de este estudio es una comparación de las capacidades de la cromatografía de líquidos y de gases acopladas a espectrometría de masas de alta resolución (LC-Orbitrap y GC-Q-Orbitrap respectivamente) para el análisis de las calisteginas A3, A5, B1, B2, B3, B4 y C1.

Inicialmente, los analitos son extraídos mediante un procedimiento de extracción sólido-líquido, utilizando una disolución metanol/agua (50/50, v/v). Usando LC-Orbitrap se consiguió la cuantificación individual de las calisteginas A3, A5, B3, B4 y C1, pero conjunta de B1 y B2, en un tiempo total de análisis de 35 minutos con una simple extracción sólido-líquido (15 minutos). Por el contrario, el método GC-Q-Orbitrap proporciona la separación completa de las 7 calisteginas en 40 minutos de análisis, aunque para ello fue necesaria una serie de etapas adicionales como evaporación, liofilización y derivatización, necesitando un día y medio para procesar las muestras.

De este modo se concluye que la metodología de LC es más conveniente para monitorizar la presencia de calisteginas, mientras que la de GC lo es para cuantificar.

[1] M. Friedman, C.E. Levin, Glycoalkaloids and Calystegine Alkaloids in Potatoes, Second Edi, Elsevier Inc., 2016.

[2] B. Dräger, *Nat. Prod. Rep.* 21 (2004) 211–223.

[3] N. Asano, *Mech. Ageing Dev.* 116 (2000) 155–156.

[4] N. Asano, R.J. Nash, R.J. Molyneux, G.W.J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* 11 (2000) 1645–1680.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER ref. CTQ2015-69899-R) el apoyo financiero.

TS-08

APLICACIÓN DE HERRAMIENTAS METABOLÓMICAS PARA LA CLASIFICACIÓN DE RONES DORADOS MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE LÍQUIDOS DE ULTRA ALTA PRESIÓN ACOPLADA A ESPECTROMETRÍA DE MASAS ORBITRAP

J.R. Belmonte-Sánchez*, R. Romero-González, F. J. Arrebola-Liébanas, J.L. Martínez-Vidal, A. Garrido-Frenich

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Almería, Carretera Sacramento s/n, E-04071 Almería, España
[*joseraulbs@gmail.com](mailto:joseraulbs@gmail.com) Tel: +34-950-214-720, Fax: +34-950-015-008

El ron es una bebida alcohólica con un elevado consumo mundial (más de 1 billón de litros por año) y un aumento esperado del 1.9% en términos de volumen consumido entre los años 2016-2021 [1]. La compleja elaboración de esta bebida (fermentación, destilación, dilución, envejecimiento y mezcla) provoca que sea una matriz compleja respecto al número y concentración de los componentes en la misma. En los últimos años se ha demostrado que el enfoque de huella dactilar metabolómica es la mejor opción para una caracterización completa de las matrices complejas. En este estudio se proporciona, por primera vez, una estrategia para la clasificación de rones dorados basada en diferentes categorías, como el tipo de barril usado para la fermentación, la materia prima y la edad de envejecimiento. Con este objetivo se ha aplicado un enfoque metabolómico basado en cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas de alta resolución (anализador de masas Exactive-Orbitrap), para la clasificación de más de 30 rones diferentes. La información metabolómica obtenida del análisis de las muestras ha sido evaluada mediante análisis de componentes principales (PCA), además de utilizar otras herramientas quimiométricas, como el análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLS-DA) para crear distintos modelos. Para la selección de los bio-marcadores más significativos en la clasificación de los rones se ha realizado el análisis de importancia de las variables en las proyecciones (VIP), seguido de su identificación mediante el estudio de la de masa exacta obtenida, del ajuste isotópico para la fórmula molecular predicha y la coincidencia con las bases de datos disponibles. Se han encontrado distintos productos de fermentación y envejecimiento esperados como derivados de los furfurales (p.ej. hidroximetilfurfural) y azúcares (p.ej. glucosa, manitol). La capacidad de clasificación de los modelos obtenida ha sido óptima, con una tasa de clasificación de casi el 100% de eficacia (Figura 1).

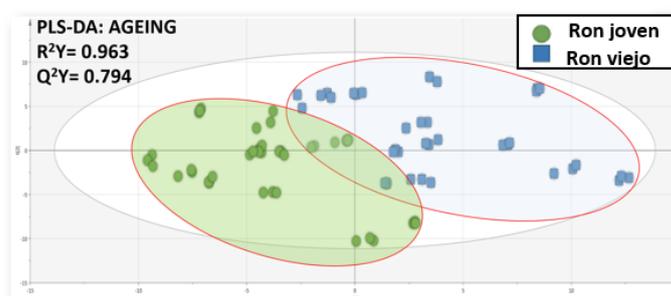


Figura 1. Gráfico de análisis discriminante de mínimos cuadrados (PLS-DA) basado en el envejecimiento de rones.

[1] <https://blog.euromonitor.com/2017/08/top-25-countries-by-rum-consumption-per-capita.html> (accedido el 20 de Junio de 2018).

TS-09

CARACTERIZACIÓN FENÓLICA DE MIELES DE MIELADA ESPAÑOLAS**M.J. Jara Palacios¹, F.J. Heredia², A. Terrab³, D. Hernanz⁴**

¹Instituto de Investigación Vitivinícola y Agroalimentaria (IVAGRO), Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, España.

²Laboratorio de Color y Calidad de Alimentos, Área de Nutrición y Bromatología, Universidad de Sevilla. Facultad de Farmacia, 41012 Sevilla, España.

³Departamento de Biología Vegetal y Ecología, Facultad de Biología, Universidad de Sevilla, 41080 Sevilla, España.

⁴Departamento de Química Analítica, Universidad de Sevilla. Facultad de Farmacia, 41012 Sevilla, España.

La miel de mielada es aquella que procede en su mayor parte de excreciones de insectos chupadores de plantas (hemípteros) presentes en las partes vivas de las plantas o de secreciones de las partes vivas de las plantas como las encinas, alcornoques, robles, hayas, castaños, tilos, sauces, abetos, etc. Las principales diferencias entre la miel de mielada y la de néctar son en la conductividad eléctrica, el pH y la acidez presentando mayores valores en la miel de mielada. Además, la miel de mielada tiene mayor concentración de compuestos fenólicos, principalmente flavonoides, así como una mayor actividad antioxidante [1].

El objetivo de este trabajo fue determinar el perfil fenólico de 58 mieles de mielada españolas proporcionadas directamente por los apicultores dedicados a la producción de este tipo de miel, siendo la mayoría de ellas de encina y roble.

La extracción de fenoles de las distintas muestras de mieles se llevó a cabo mediante un método de extracción en fase sólida (resina polimérica Amberlite XAD-2). La determinación de compuestos fenólicos se realiza mediante cromatografía líquida ultra-rápida resolución (UHPLC 1290 Agilent Technologies).

Se han identificado y cuantificado un total de diez ácidos hidroxibenzoicos que (ácidos gálico, protocatéquico, vainillico, siríngico y *p*-hidroxibenzoico y derivados del ácido siríngico y *p*-hidroxibenzoico), cuatro ácidos hidroxicinámicos (ácido *p*-cumárico y un derivado del mismo, ácido cafeico y su derivado) y seis flavonoides (galangina, naringenina, crisina, pinocembrina y un derivado de la galangina y de la naringenina).

[1] M. Rodríguez Flores, O. Escuredo, M. Seijo. *Food Chem.* 166 (2015) 101-106.

Agradecimientos: Al Ministerio de Economía y Competitividad por un Contrato Juan de la Cierva-formación.

TS-10

BISFENOLES EN EL PAPEL TÉRMICO. DETERMINACIÓN MEDIANTE GC-MS Y HPLC-MS**O. Ballesteros, F. Vela-Soria, A. Molina, A. Gálvez**

Dpto. Química Analítica, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva, s/n, Granada.

El papel térmico es un tipo de soporte que permite la impresión sobre el mismo por medio de aplicación de calor mediante una tecnología llamada "impresión térmica directa". El bisfenol A (BPA), bisfenol F (BPF) o bisfenol S (BPS) son componentes muy comunes en la capa térmica de este papel realizando la función de desarrollador del color. Cuando el papel se hace pasar a través de una impresora térmica, se aplica calor sobre el papel provocando la reacción en la capa térmica entre el BPA y el colorante leuco.

Son numerosas las investigaciones publicadas que demuestran el carácter como disruptor endocrino del BPA, al igual que con sus análogos BPS y BPF. Los estudios realizados "in vitro" ponen de manifiesto el comportamiento bioquímico como disruptor endocrino que posee el BPA. Entre las principales vías de disrupción pueden nombrarse las siguientes: incidencia sobre el desarrollo tumoral; actividad como antagonista androgénico; competencia con estrógenos naturales. Además, estudios "in vivo" han mostrado los numerosos efectos perjudiciales que posee la exposición a BPA o algunos de sus análogos (efectos metabólicos, efectos cardiovasculares, efectos en la función reproductora, ...).

El BPA se considera bastante peligroso debido a su gran presencia en la era actual, ya que se emplea como monómero en la elaboración de los policarbonatos y las resinas epoxi.

Las investigaciones han demostrado que la principal fuente de exposición al BPA para los humanos proviene de la comida debido a que el BPA presente en la composición de los recipientes puede migrar a los alimentos cuando estos son calentados mediante la hidrólisis de los enlaces éster que unen los monómeros. La segunda mayor fuente de exposición a BPA es a través del papel térmico.

Se han desarrollado dos procedimientos de análisis de bisfenoles en papel térmico. En el primero de ellos se lleva a cabo la determinación de BPA, BPF y BPS mediante HPLC-ESI-MS. En el segundo, se lleva a cabo la determinación de BPA mediante GC-MS. La extracción se realiza con acetonitrilo en un baño de ultrasonidos.

Se aplicaron los procedimientos a muestras reales de tickets obtenidos en diferentes locales comerciales.

OT-01

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE ACID BLUE 40
EMPLEANDO TRATAMIENTOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN****V. Marfil Gómez¹, M. Hernández López¹**

¹Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos s/n, 29071 Málaga, E-mail: mhernandez@uma.es

El Acid Blue 40 (AB40) es un colorante que pertenece al grupo químico de las antraquinonas y se emplea como tinte en la industria textil. Estos colorantes no se fijan totalmente en la fibra y se descargan consecuentemente en los efluentes de aguas residuales, con un alto impacto visual y con una alta carga de materia orgánica no biodegradable. La elección de la tecnología más adecuada para su eliminación depende de los colorantes utilizados, la cantidad y variedad de contaminantes del agua, el caudal vertido, el régimen de producción etc. mediante un proceso que sea estable, sostenible y económico.

El objetivo de este trabajo es el estudio, optimización y comparación de diferentes tratamientos avanzados de oxidación, basados en la formación de radicales hidroxilo para la mineralización del AB40. Para el estudio se empleó irradiación con lámparas UV de media presión en combinación con diferentes oxidantes químicos. En las condiciones propuestas, el colorante estudiado se mineraliza siguiendo cinéticas de pseudo-primer orden. La degradación de la materia orgánica fue evaluada mediante la determinación del carbono orgánico total (TOC).

El AB 40 se mantiene estable en disolución acuosa; se elimina un 5,3% con radiación UV tras 90 min de irradiación. En el sistema UV/AB40/H₂O₂ se produce una mayor eliminación al aumentar la concentración de H₂O₂; a los 10 min con 250 ppm de H₂O₂ se elimina el 41%. En el sistema UV/AB40/Na₂S₂O₈, a los 10 min. de irradiación con 250 ppm de Na₂S₂O₈, se elimina un 23% de AB40. Para alcanzar una mineralización del 80% es necesaria una concentración de 750 ppm y un tiempo de irradiación de 80 min., inviable desde un punto de vista económico. Para el sistema UV/AB40/H₂O₂/Ferrioxalato se realizaron experiencias manteniendo constante uno de estos dos últimos parámetros y variando el otro. Las mejores condiciones para un modelo de tratamiento económico y de alta efectividad son:

AB40/UV/FeOx 2ppm/ H₂O₂ 50 ppm

AB40/UV/FeOx 10ppm/ H₂O₂ 50 ppm

AB40/UV/FeOx 10ppm/ H₂O₂ 25 ppm

AB40/UV/FeOx 25ppm/ H₂O₂ 10 ppm

Debido a la alta tasa de eliminación en los primeros 10 min (cercana al 70%) podría ser viable la construcción de un reactor operando de forma continua en donde se eliminase prácticamente la totalidad del contaminante con un bajo tiempo de residencia.

OT-02

IMÁGENES HIPERESPECTRALES RAMAN EN MODO REMOTO**M. González-Cabrera¹, C. Gasser², A. Domínguez-Vidal¹, M.J. Ayora-Cañada¹, B. Lendl²**¹Departamento de Física Química y Analítica, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, s/n, 23071, Jaén, España.²Institute of Chemical Technologies and Analytics, Technische Universität Wien, Viena, Austria.

El empleo de espectroscopía Raman en modo remoto en camino abierto (*stand-off*) aúna las ventajas de la espectroscopía Raman con los beneficios que supone la realización de medidas manteniendo una distancia segura entre el operario y la muestra o el objeto de análisis [1]. Esto la convierte en una potente solución analítica para multitud de aplicaciones, como la detección de materiales peligrosos, sustancias desconocidas [2], la exploración de elementos situados en superficies planetarias, el análisis de muestras de valor artístico sin riesgo de producir daños o contaminaciones o para el análisis en otras situaciones de difícil acceso. La combinación de esta técnica con la adquisición de imágenes hiperespectrales supone un avance tanto a nivel espacial como espectral ya que permite el estudio de grandes áreas de interés. En este trabajo se explora esta posibilidad comparando el método de barrido (PI), más convencional, y el método de escaneo espectral (HSRI). En el método de barrido o mapeo punto a punto, los espectros se adquieren secuencialmente a partir de una matriz de puntos sobre la región de interés. Para ello, se emplea un espectrómetro clásico, equipado con una red de difracción, acoplado al telescopio mediante una fibra óptica. Sin embargo, en el método de escaneo espectral, se adquiere simultáneamente una imagen espacial en dos dimensiones a cada longitud de onda del rango deseado. En este caso, el funcionamiento se basa en desenfocar el haz del láser iluminando un área mayor de la muestra. De esta forma, toda la luz dispersada por la misma debida al fenómeno Raman se recoge a la vez en el CCD del detector como una instantánea espectral. Para seleccionar la longitud de onda que llega al detector, la radiación Raman se filtra mediante un filtro sintonizable de cristal líquido (LCTF). Por otra parte, el uso de herramientas de análisis quimiométrico se hace realmente necesario para evaluar los cubos de datos de grandes dimensiones generados con la adquisición de imágenes hiperespectrales. En este trabajo se plantea el análisis de componentes de vértice (VCA) para obtener una imagen de distribución en falso color que muestra la variedad en la composición química de la muestra a examinar. Para ello, se muestran los resultados obtenidos con una muestra modelo de polímeros artificiales, medida a una distancia de 15 m.

[1] A. J. Hobro, B. Lendl, *Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 1235–1242.[2] B. Zachhuber, C. Gasser, E. T. H. Chrysostom, B. Lendl *Anal. Chem.* 83 (2011) 9438–9442.

Agradecimientos: María González-Cabrera agradece a la ayuda predoctoral FPU15/03119 del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte y al grupo de investigación FQM-363 de la Universidad de Jaén.

OT-03

OBTENCIÓN DE IMÁGENES MULTIESPECTRALES USANDO UN DETECTOR DE COLOR

**M. M. Erenas¹, A. Martínez-Olmos², P.M. Olmos³, P. Escobedo², A.J. Palma²,
L.F. Capitán-Vallvey¹**

¹ECsens, Dpto. de Química Analítica, Universidad Granada.

²ECsens, Dpto. de Electrónica y Tecnología de Computadores. Universidad Granada.

³Dpto. de Teoría de la Señal y Comunicaciones, Universidad Carlos III.

La obtención de imágenes multiespectrales es una técnica de análisis basada en la adquisición de la misma imagen en diferentes longitudes de onda [1]. Las imágenes espectrales combinan dos metodologías: espectroscopía e imagen. Una imagen espectral proporciona un espectro en cada píxel; esta resolución adicional puede usarse para detectar cambios en la superficie, estructura o composición de la muestra [2].

El objetivo de este trabajo es crear un sistema portátil de bajo costo de imágenes multiespectrales en el que la cámara sea sustituida por un detector de color. Este detector proporciona una medición promediada del color de una superficie pequeña, reduciendo así el tamaño de la imagen para procesarla a 1 píxel.

El instrumento desarrollado se presenta en la Figura 1. El sistema de imágenes consiste en un detector de color modelo S11059-02DT (Hamamatsu Photonics, Japón) compatible con la interfaz I2C sensible al rojo ($\lambda_{\text{peak}} = 615 \text{ nm}$), verde ($\lambda_{\text{peak}} = 530 \text{ nm}$), azul ($\lambda_{\text{peak}} = 460 \text{ nm}$), y la radiación infrarroja ($\lambda_{\text{peak}} = 855 \text{ nm}$). La radiación incidente medida está codificada en cuatro palabras de 16 bits, una para cada color. La selección de la longitud de onda se lleva a cabo usando una matriz de diodos emisores de luz (LED) con 10 longitudes de onda diferentes en el rango de 360-890 nm. Un microcontrolador, modelo PIC18F2550 (Microchip, EE. UU.), recibe los datos de salida del detector de color y los envía a una computadora externa a través de una conexión USB, donde se procesan.

El sistema presentado se ha aplicado en tres escenarios diferentes. En el primero, se realizó una clasificación entre diferentes tipos de papeles blancos de distintos gramajes y procedencias; en el segundo, se monitorizó el color de carne fresca de cerdo durante 8 días, y finalmente, el instrumento se usó como un colorímetro para determinar la concentración de potasio en muestras acuosas junto con un sensor colorimétrico[3], basado en una química ionóforo-cromoionóforo.

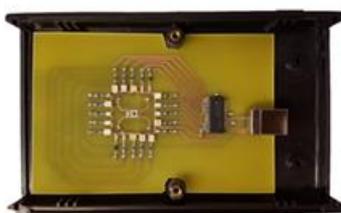


Figura 1. Sistema diseñado para la obtención de imágenes multiespectrales.

[1] R.M. Levenson, J.R. Mansfield, Cytom. Part A 69A (2006) 748-758.

[2] Q. Xia, C. Liu, J. Liu, W. Pan, X. Lu, J. Yang, W. Chen, L. Zheng, J. Sci. Food Agric. 96 (2016) 1821-1827.

[3] M.M. Erenas, I. de Orbe-Payá, L.F. Capitán-Vallvey, Anal. Chem. (2016) 5331–5337

Agradecimientos: Ministerio de Economía y Competitividad. Proyectos CTQ2016-78754-C2-1-R y TEC2016-78434-C3-3-R (AEI/FEDER, EU) y Comunidad de Madrid, beca IND2017/TIC- 7618

OT-4

METODOLOGÍAS ANALÍTICAS TRADICIONALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS PETRÓLIFEROS

G. Pastor Sánchez, M. Ferreiro-González, E. Durán-Guerrero

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, ceiA3, IVAGRO, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Cádiz, España

Las propiedades físico-químicas del petróleo (viscosidad, densidad, acidez, residuo de carbón, color, presión de vapor Reid, punto de anilina,...) son indicadores de la calidad del producto y determina su posterior uso y precio [1-2]. Es por tanto, muy importante poseer métodos que permitan la determinación de todos estos parámetros de forma rápida, sencilla y fiable.

En el presente trabajo, se presentan los resultados obtenidos tras la puesta a punto de diferentes metodologías tradicionales de análisis de productos petrolíferos para la determinación de las distintas propiedades físico-químicas de los mismos. En particular, se han utilizado los siguientes equipos: un viscosímetro de Engler, un viscosímetro de Hoppler, un equipo Pensky–Martens para la determinación del punto de inflamación, diferentes aerómetros, un aparato de residuo de carbón Conradson, un instrumento de medida del punto de anilina y un equipo para medir la presión de vapor Reid así como una escala ASTM para la medición del color.

Una vez realizada la puesta a punto de los distintos métodos, se llevó a cabo el análisis de distintos productos derivados del petróleo (gasolinas, diéselos, aceites lubricantes, aceites combustibles, combustibles marinos y querosenos) con el fin de realizar una caracterización de los mismos en función de sus propiedades físico-químicas.

Tras aplicar diferentes técnicas quimiométricas tanto univariantes (ANOVA y test de Tukey post hoc) como multivariantes (exploratorias: análisis de componentes principales y análisis de clúster; supervisadas: análisis discriminante lineal), se ha obtenido una clasificación perfecta de todos los productos petrolíferos en función de su origen a partir de sus propiedades físico-químicas medidas de forma tradicional.

[1] J. P. Wauquier, El refinado del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. Ediciones Díaz de Santos, (2004). ISBN: 84-7978-623-X.

[2] E. Stauffer, J.A. Dolan, R. Newman, Fire Debris Analysis; Academic Press: Boston (2008). ISBN 978-0126639711.

OT-05

CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS DE LA PINTURA “LA PEQUEÑA MADONNA DE FOLIGNO” MEDIANTE LA TÉCNICA NO DESTRUCTIVA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

J.D. Martín-Ramos¹, A. Zafra-Gómez², M.R. Blanc², E. Manzano², J.L. Vílchez²

¹Departamento de Mineralogía y Petrología, Campus de Fuentenueva, Universidad de Granada, E-18071, Granada, España

²Grupo de Investigación Química Analítica y Ciencias de la Vida. Departamento de Química Analítica, Campus de Fuentenueva, Universidad de Granada, E-18071 Granada, España. E-mail: jvilchez@ugr.es

Para proporcionar información detallada sobre una pintura y su historia, es esencial una caracterización física y química de los soportes y materiales utilizados en su elaboración. En este sentido, es de gran importancia conocer la naturaleza de los pigmentos utilizados tanto durante la creación de la obra como en las restauraciones realizadas. En términos generales, es un hecho bien establecido que los pigmentos utilizados a lo largo de la historia de la pintura varían en consonancia con la ubicación geográfica y el descubrimiento de nuevos compuestos, hecho que en muchos casos permite identificar lugares y períodos. En general, la existencia de pigmentos cronológicos y/o anacrónicos contribuye a esta identificación o, por el contrario, a determinar que una obra de arte no pertenece a una escuela o período en particular.

Los pigmentos "finales" utilizados en la paleta del artista se componen frecuentemente de una mezcla compleja de compuestos inorgánicos y orgánicos, que causan diferentes interferencias y efectos de matriz, como el filtrado y la superposición de señales y el aumento del ruido de fondo. Estos efectos pueden dificultar la identificación y cuantificación del pigmento, lo que contribuye a una mala caracterización. Sin embargo, cuando las dificultades experimentales pueden superarse, los resultados obtenidos son precisos, definitivos y muy útiles.

En la presente investigación, se propone la determinación de los pigmentos presentes en la pintura “*La Pequeña Madonna de Foligno*” mediante Difracción de Rayos X (XRPD) minimizando las limitaciones anteriormente citadas mediante el uso de un algoritmo para el análisis de datos similar al utilizado por el software X Powder™.

Como resultado del trabajo experimental, se han identificado y cuantificado la mayoría de los pigmentos naturales utilizados en la pintura. Las capas de preparación están compuestas de blanco de plomo, junto con una mezcla homogénea de varios sulfuros de arsénico y pequeñas cantidades de roselita. La capa de color azul contiene una mezcla de lapislázuli y esmalte (caracterizado por SEM al no ser cristalino) y una mezcla de laca roja y cinabrio para los rojos. Otros pigmentos encontrados fueron: amarillo de plomo-estaño, oxihidróxidos de hierro (III) (ocres rojos y amarillos), celadonita (tierra verde) y posiblemente olivino, diópsido y otros minerales ferromagnesianos en forma de piroxenos y anfíboles, cuyas líneas de difracción también aparecen en los difractogramas, aunque con intensidades débiles y no se permiten cuantificaciones precisas. El azul Prusia se ha encontrado ocasionalmente procedente de una restauración.

[1] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* 33 (2008) 61-67.

[2] M. Doerner. Los materiales de pintura y su empleo en el arte. *Ed. Reverte*, ISBN 84-291-1423-2005. Dp L B-44535-2005 (2005) p 425.

OT-06

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 1,5-BIS (2-PYRIDYL) 3-SULFOPHENYLMETHYLENE] THIOCARBONOHYDRAZIDE (PSTH-MNP @GO)

P. Montoro Leal, J.C. García Mesa, E. Vereda Alonso, M.M. López Guerrero, A. García de Torres, J.M. Cano Pavón

Dpto. Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga (Spain)

A new magnetic nanosorbents based on functionalised magnetic nanoparticles (MNPs) combined with graphene (GO) sheets was synthesised: 1,5-bis (2-pyridyl) 3-sulfophenylmethylene] thiocarbonohydrazide (PSTH-MNP@GO). The combination of the GO with functionalised MNPs is expected to improve its adsorption capacities.

Several procedures of synthesis were assayed and the products were characterised using different techniques, such as scanning and transmission electron microscopies (TEM and SEM), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and mass spectrometry (MS).

A micrograph of PSTH-MNP@GO has been showed in Figure 1. It can be seen easily the MNPs whithin the sheets of GO.

In order to use the new nanomaterial in the extraction and preconcentration of elements, the adsorption capacities for Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Au, Ag, Hg, As, Sb, Bi, Pb, Co, Zn, Cr, Ni, Cu, Cd were determined and well compared with those obtained with only GO.

Table 1. Adsorption capacities for GO and DPTH-MNP@GO at pH 5 and pH 8

Metal	GO a pH 5	DPTH-MNP@GO pH 5	GO a pH 8	DPTH-MNP@GO pH 8
Pt	2	4,5	2	5,07
Pd	1,2	6,5	3	6,37
Rh	--	--	1	1,4
Ir	--	7,4	1	1,4
Os	1,2	0,8	0,8	2
Au	10	9,25	10	9,1
Ag	6	9,72	4,8	9,75
Hg	0,4	5,82	3,8	5,18
Sb	0,8	8,07	1,2	7,66
Bi	--	6,42	--	7,95

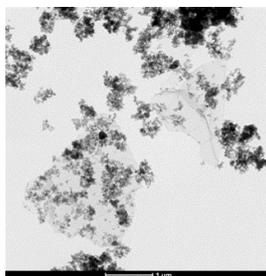


Figure 1. Micrograph of PSTH-MNP@GO

Acknowledgement: The authors thank the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT project no. CTQ2013-44791-P) for supporting this study and also FEDER funds.

OT-07

BINARY MIXED THIOL MONOLAYERS ON SILVER NANOCUBES INTERFACING WITH LIPID VESICLES

A. Lapresta-Fernández^{1,2}, E.N. Athanasopoulou,² P.J. Silva,² Z.P. Güven,² F. Stellacci²

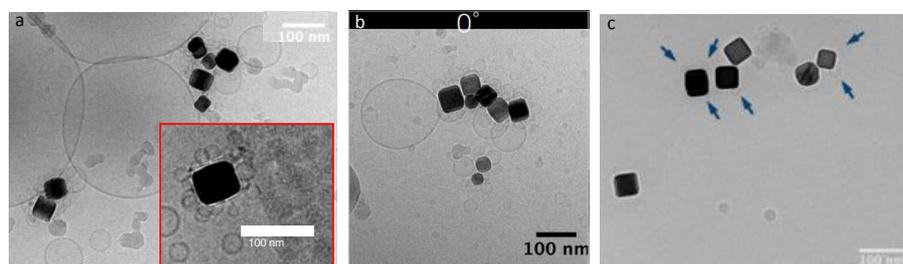
¹ECsens, Department of Analytical Chemistry, University of Granada, Granada 18071, Spain.
lapresta@ugr.es

²Institute of Materials Science & Engineering, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (EPFL) 1015 Lausanne, Switzerland

We examine the surface properties of engineered silver nanocubes (AgNCs) to induce interactions with lipid vesicles, as a first step in cell penetration mechanism. We study the role of a cell penetrating monolayer 1 which is a mix of hydrophobic and hydrophilic ligands that mimics the cell membrane structure. The monolayer is developed through a one step reaction with sodium-11-mercaptoundecane-sulfonate (MUS) and 1-octanethiol ligands (OT) at various ratios. We confirmed the successful replacement of the Poly(vinylpyrrolidone), (PVP) (capping agent that induces the formation of AgNCs enclosed by {1,0,0} facets) by MUS-OT monitoring the process by surface-enhanced-Raman-scattering (SERS). We fine-tuned the interfacial behaviors of AgNCs by controlling the reaction time and the ratio of hydrophilic/hydrophobic ligands added in a binary thiol mixture during the surface functionalization step. We studied two different engineered surfaces in the presence of lipid vesicles: (i) homoligand monolayer based on MUS and (ii) a mix ligand monolayer (5:1, MUS:OT). Both coatings were selected attending to their best performance in terms of surface charge and stability in PBS (1X) pH 7.2. For the MUS homoligand monolayer and for the 5:1 mix ligand monolayer, 96 and 30 hours of reaction time were necessary to accomplish the colloidal stability characteristics. We observed that the surface of the 5:1 functionalized AgNCs was completely covered with small unilamellar vesicles (SUVs) in a similar behaviour to that found in the MUS homoligand coating (overnight incubation). When using the PVP-AgNCs as control, no interaction was observed. Interestingly, some SUVs interactions were observed in the {1,1,1} faces when the PVP-AgNCs were incubated at 4 °C for 1 week.

We conclude that our engineering system induces a high capacity to interface with SUVs, being the first study that applies the mix ligand approach in larger nanoparticles (NPs) than in small gold NPs.

Figure 1. Cryo-TEM images showing vesicle interaction between (a) 5:1 mix ligand AgNCs, (b) homoligand MUS AgNCs, overnight incubation at room temperature and (c) PVP-AgNCs vesicle at 4°C 1 week incubation time.



[1] R. C. Van Lehn et.al., *Nano Lett.* 13 (9) (2013) 4060-4067.

Acknowledgements: A. Lapresta-Fernández acknowledges the Andalucía Talent hub Post-doc fellowship supported by the Andalusian Knowledge Agency, COFUND by the EU 7th Framework Program, Marie Skłodowska-Curie actions. (Grant Agreement n° 291780) and The Ministry of Economy, Innovation, Science and Employment of the Junta de Andalucía.

OT-08

CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS AZUL ULTRAMAR MEDIANTE IMAGEN HIPERESPECTRAL RAMAN**A. Domínguez-Vidal¹, P. Arjonilla¹, M. González-Cabrera¹, M.J. Ayora-Cañada¹**¹Departamento de Química Física y Analítica, Universidad de Jaén, Campus la Lagunillas E-23071, Jaén España

El Lapislazuli es una piedra semipreciosa muy apreciada desde la antigüedad por numerosas civilizaciones, llegando a tener un valor incluso mayor que el oro, debido a su escasa disponibilidad por el limitado número de minas donde encontrarlo y la dificultad para extraerlo. Se trata de una roca compuesta por distintos minerales entre los que destacan lazurita [$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_n$], calcita (CaCO_3) y piritita (FeS_2). Esta composición base se ve incrementada con diferentes minerales que varían dependiendo del origen geográfico de dicha roca (Afganistán, Chile o Siberia), siendo los más comunes diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), wollastonita (CaSiO_3), flogopita ($\text{K}(\text{Mg,Fe,Mn})_3\text{Si}_3\text{AlO}_{16}(\text{F}(\text{OH})_2)$), sodalita ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$), forsterita (Mg_2SiO_4) y muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) entre otros[1]

El lapislázuli debe su característico y brillante color azul, tan apreciado por los artistas desde la antigüedad, al mineral lazurita y, en concreto, se atribuye al radical aniónico cromóforo sulfuro (S_n^- , $n=2, 3$)[2]. A lo largo de la historia se ha empleado con varios propósitos como en la fabricación de elementos decorativos y joyería, además de piezas talladas e incluso como pigmento para la policromía en obras de arte. Su utilización como pigmento requiere un método de extracción mecánico de molienda muy laborioso para conseguir separar el mineral lazurita del resto de impurezas presentes en la composición de la roca. Dependiendo del grado de pureza conseguido al extraer dicho mineral, el denominado azul ultramar se clasifica en distintas categorías decrecientes de calidad. Debido a su alto coste, en el siglo XIX se obtuvo su equivalente sintético, el cual posee la misma composición química que la lazurita.

En este trabajo se plantea discernir entre el azul ultramar natural obtenido a partir de lapislázuli y el azul ultramar sintético mediante el empleo de imágenes hiperespectrales de microespectroscopía Raman. Además de poder establecer un rango de calidad entre muestras de lapislázuli de distinta pureza atendiendo a las diferencias en intensidad de la banda a 548 cm^{-1} propia de la lazurita, también se propone poder identificar la procedencia geográfica de las distintas muestras gracias a las variaciones en las bandas de naturaleza luminiscente observadas entre 1300 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} cuando se emplea excitación a 785 nm y que se deben a las impurezas de la roca.

[1] C. M. Schmidt, M. S. Walton, K. Trentelman, *Anal. Chem.* 81 (2009) 8513–8518.

[2] M. Favaro, A. Guastoni, F. Marini, S. Bianchin, A. Gambirasi, *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 2195–208.

Agradecimientos:

Paz Arjonilla agradece a la ayuda predoctoral BES-2014-068793 del Ministerio de Economía y Competitividad y María González-Cabrera agradece a la ayuda predoctoral FPU15/03119 del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. Los autores agradecen al grupo de investigación FQM-363 de la Universidad de Jaén.

OT-09

QUÍMICA ANALÍTICA y MEDIOAMBIENTE: DEL TRABAJO AUTÓNOMO AL TRABAJO COLABORATIVO

M.G. Bagur-González, O. Ballesteros, J.F. Fernández-Sánchez, P. García Salas, F.J. Lara Vargas, C. Tejada Casado

Departamento de Química Analítica, Prof. Fermín Capitán García, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Ada. Fuentenueva s/n 18071, Granada (España)

La experiencia docente que se presenta parte de la necesidad de la evolución del sistema de enseñanza-aprendizaje de la Química Analítica sobre todo en relación a la formación de estudiantes de disciplinas como las Ciencias Ambientales en las que la Química Analítica juega un papel decisivo tanto en la toma de decisiones como en actuaciones relacionadas con la responsabilidad social.

Partiendo de un problema analítico y mediante la combinación de metodologías docentes como pueden ser el Aprendizaje Basado en Proyectos (ABP) [1], o el diseño de pensamiento (en inglés “*Design Thinking*”) [2] y tomando como hilo conductor el proceso analítico, se potencia la adquisición de competencias necesarias en el ejercicio profesional como son el trabajo autónomo y colaborativo o la toma de decisiones entre otras. Se contextualiza en la parte práctica de la asignatura “Técnicas Instrumentales para Análisis Ambiental” programada en primer curso del título de Graduado en Ciencias Ambientales de la Universidad de Granada, en la que además se trabajan conceptos inherentes a la Química Analítica como son las propiedades analíticas, estándares y materiales de referencia, técnicas instrumentales más habituales en análisis ambiental, metrología o trazabilidad.

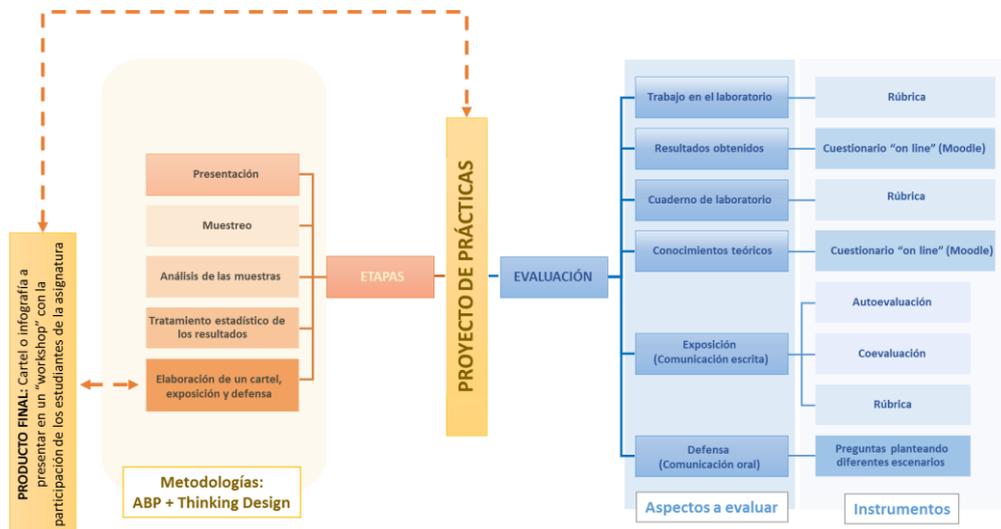


Figura 1. Descripción de la experiencia en la que se muestran las metodologías, los aspectos a evaluar y los instrumentos utilizados para evaluar el logro del desempeño.

Referencias:

- [1] J.J. Vergara, (2016). *Biblioteca de Innovación Educativa SM*. Ediciones SM, ISBN: 978-8467585742.
 [2] Varios autores. http://web.stanford.edu/group/redlab/cgi-bin/publications_resources.php (disponible a fecha de envío de esta comunicación)

