



DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS QUÍMICS D'ALT
VOLUM DE PRODUCCIÓ EN PEIX PRECUINAT
MITJANÇANT CROMATOGRÀFIA DE GASOS I
ESPECTROMETRIA DE MASSES EN TÀNDEM

Marina Latre Vernet

Màster en Tècniques Cromatogràfiques Aplicades



Tutores: Dra. Eva Pocurull i Dra. Carme Aguilar

Departament de Química Analítica i Química Orgànica

Universitat Rovira i Virgili

Juny, 2024

Agraïments

Per començar, voldria expressar el meu agraïment al grup de recerca CROMA per brindar-me l'oportunitat de dur a terme aquest treball al llarg del curs mitjançant la beca de col·laboració BIDI.

També m'agradaria agrair a les meves tutores, la Dra. Eva Pocerull i la Dra. Carme Aguilar, per la seva dedicació, els consells i les revisions del treball al llarg d'aquests mesos.

Finalment, no vull oblidar-me de tots els companys del grup, que m'han acollit com una més de l'equip i m'han ofert la seva ajuda sempre que ho he necessitat. Especialment, vull agrair a l'Óscar i la Laura, per haver-me guiat i ajudat a solucionar els problemes que han sorgit durant la realització del treball.

ÍNDIX

1. Introducció.....	5
1.1 Compostos químics d'alt volum de producció.....	6
1.1.1 Èsters ftalats.....	6
1.1.2 Èsters organofosfats	7
1.1.3 Benzosulfonamides	8
1.1.4 Benzotiazoles.....	9
1.1.5 Fragàncies sintètiques.....	10
1.2 Presència de compostos químics d'alt volum de producció en peix cru i cuinat ..	11
1.3 Determinació de compostos químics d'alt volum de producció en peix	14
2. Objectiu	16

1. Introducció

La utilització massiva de productes químics en la nostra societat actual ha generat una preocupació creixent sobre els seus possibles efectes adversos en la salut humana i el medi ambiental. Aquesta preocupació radica en el fet que, un cop alliberats al medi ambient, aquests compostos poden contaminar l'aire, el sòl o l'aigua [1], amb la possibilitat de bioacumulació en organismes vius i, com a conseqüència, també en els aliments que consumim [1-5].

Aquests productes químics, utilitzats de manera generalitzada diàriament, tant a les llars com a les indústries, i que tenen una elevada producció, es coneixen com a compostos químics d'alt volum de producció (HPVC, de l'anglès *High Production Volume Chemicals*). Degut a la diversitat de les seves estructures químiques, aquests compostos presenten una àmplia varietat de propietats físico-químiques, fins i tot entre membres de la mateixa família. La volatilitat d'alguns d'aquests compostos permet la seva dispersió en l'aire, mentre que molts altres són sovint solubles en aigua, facilitant la seva presència en aigües superficials com rius, llacs i oceans [1, 6]. A més, alguns d'aquests compostos són lipofílics, el que significa que tenen afinitat elevada per les substàncies greixoses, i tendeixen a adherir-se a partícules en suspensió en l'aigua, així com als sediments o al sòl [1]. A través d'aquestes vies, aquests compostos poden ser ingerits per organismes aquàtics i posteriorment poden introduir-se a les cadenes alimentàries, arribant finalment als humans [1-5].

Donada la seva potencial toxicitat, és crucial conèixer com la població pot estar exposada a aquests contaminants a través de diverses vies d'exposició, incloent-hi l'alimentació [7-19]. El peix i el marisc són exemples d'aliments que han estat estudiats en aquest context. Encara que tradicionalment s'ha considerat el seu consum beneficiós per a la salut, especialment per les seves qualitats nutricionals, aquestes espècies que habiten sovint en aigües amb presència de contaminants, poden acumular aquests compostos, posant en risc la salut dels consumidors [2].

Tot i que ja es disposa d'informació sobre les concentracions d'aquests contaminants en una gran varietat d'aliments, com verdures, cereals, peix o carn, la majoria de dades disponibles es refereixen a mostres crues [7-19]. Tenint en compte que els aliments no es consumeixen crus habitualment, és necessari analitzar les mostres cuinades per obtenir una avaluació més precisa de l'exposició humana als HPVC [2].

1.1 Compostos químics d'alt volum de producció

Aquesta situació ha impulsat diverses iniciatives destinades a identificar els compostos que es produeixen en grans volums, coneguts com HPVC, i que suposen una major amenaça. D'una banda, l'Organització per a la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic (OCDE) considera un compost com HPVC si la seva producció és superior a 1000 tones anuals en almenys un dels països membres [20], mentre que l'Agència de Protecció Ambiental dels Estats Units (EPA), per la seva banda, defineix aquest límit en 500 tones anuals [21]. Aquests compostos tenen una gran importància industrial i comercial ja que es troben presents en una àmplia varietat d'aplicacions com ara plàstics, detergents, productes farmacèutics, entre d'altres [21].

Algunes de les famílies de compostos que estan incloses en aquestes llistes i per tant, es consideren HPVC són els èsters ftalats (PAEs), els èsters organofosfats (OPEs), les benzosulfonamides (BSAs), les benzotiazoles (BTs) i les fragàncies sintètiques (MUSKs). Aquestes cinc famílies són amb les que es centra el present estudi, i a continuació es presenta una breu descripció de cadascuna d'elles.

1.1.1 Èsters ftalats

Els PAEs s'utilitzen àmpliament com a plastificants per augmentar i millorar la flexibilitat i la durabilitat de molts dels materials que s'usen de manera quotidiana, com ara sabons, productes farmacèutics, productes de cura personal, pintures, envasos alimentaris, joguines infantils, etc [22]. Encara que la majoria dels PAEs presenten nivells de toxicitat relativament baixos, estudis en animals han demostrat que l'exposició a alguns d'aquests compostos, com el di-(2-etilhexil)-ftalat (DEHP), pot provocar efectes adversos en la salut humana, incloent efectes en la reproducció, el desenvolupament sexual, el sistema hormonal i la funció immune, així com danys hepàtics [23].

La seva estructura química general es mostra en la Figura 1, i consisteix en un anell benzènic unit a dos grups d'àcid ftàlic amb cadenes laterals variables.

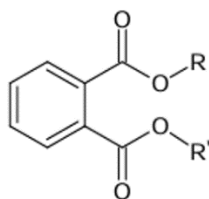


Fig. 1. Estructura química base dels PAEs.

A causa de les seves característiques químiques, els PAEs no s'enllacen químicament amb els plàstics quan es barregen i això suposa que es puguin alliberar fàcilment a l'ambient. Aquesta alliberació pot conduir a l'exposició humana a través de la ingesta, inhalació o contacte cutani. Aquestes raons han motivat accions reguladores per part de la Unió Europea (UE) per protegir la salut dels consumidors i minimitzar l'exposició dels ftalats. Els Reglaments (CE) nº 1272/2008 i 1907/2006 [24], coneguts respectivament com a Reglament CLP (de l'anglès *Classification, Labelling, and Packaging*) i REACH (de l'anglès *Registration, Evaluation, Authorisation, and Restriction of Chemicals*), estableixen criteris rigorosos per a la classificació, etiquetatge i restricció dels ftalats i altres substàncies químiques, amb l'objectiu de garantir un alt nivell de protecció per a la salut humana i el medi ambient. Posteriorment, el Reglament (UE) 2018/2005 [25] modifica el REACH per afegir restriccions específiques en l'ús de quatre ftalats comuns, entre ells el di-(2-etilhexil)-ftalat (DEHP), en productes de consum, i el Reglament (UE) 10/2011 [26], regula els materials i objectes plàstics destinats a estar en contacte amb aliments (FCM, de l'anglès *Food Contact Materials*), així per exemple estableix el límit de migració del DEHP com a FCM en $0.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. A més, l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (EFSA, de l'anglès *European Food Safety Authority*) va establir l'any 2005 valors d'Ingesta Diària Tolerable (IDT) per a cinc ftalats autoritzats per a l'ús en FCM, assignant al DEHP un valor de $0.05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de pes corporal per dia [27]. S'estima que l'exposició mitjana de la població als ftalats a través dels aliments es troba entre $0.042\text{-}0.769 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de pes corporal per dia [27]. Per tant, aquestes mesures reguladores són essencials per reduir i controlar l'exposició de la població als ftalats.

1.1.2 Èsters organofosfats

Els OPEs són utilitzats principalment en l'agricultura com a fungicides i insecticides, i com a retardants de flama i plastificants per protegir o millorar les propietats dels plàstics, tèxtils, mobles i altres materials, ajudant a prevenir la ignició i la propagació del foc [27]. La seva producció ha crescut recentment com a alternativa als retardants de flama bromats (BFRs), els quals han estat retirats gradualment a causa de la seva persistència, bioacumulació i toxicitat [28].

Tot i l'actual omnipresència dels OPEs en la població, la informació sobre la seva persistència i toxicitat és encara limitada. Estudis recents suggereixen que alguns OPEs podrien ser carcinògens i disruptors endocrins, com el tris(1,3-dicloro-2-propil)fosfat

(TDCIPP); mentre que altres s'associen a efectes neurotòxics, com el tris(2-cloretil)-fosfat (TCEP). A més, alguns OPEs podrien tenir nivells de toxicitat comparables als BFRs, especialment en el cas dels OPEs aromàtics [18].

La Figura 2 mostra l'estructura química general dels OPEs, formada per un àtom de fòsfor unit a quatre àtoms d'oxigen, amb cadenes laterals variables.

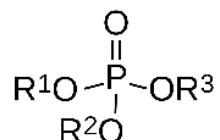


Fig. 2. Estructura química base dels OPEs.

Igual que els ftalats, els OPEs no es troben lligats químicament als materials on s'addicionen i, per tant, poden passar fàcilment al medi ambient durant la vida útil dels productes. Aquesta alliberació pot donar lloc a l'exposició humana a través de la ingesta, inhalació o via cutània [29], fet que genera preocupacions significatives sobre els seus possibles efectes adversos en la salut humana i en el medi ambient, No obstant això, actualment no existeixen regulacions establertes per cap entitat reguladora referent a aquests contaminants.

1.1.3 Benzosulfonamides

Les BSAs també presenten una àmplia aplicació en productes industrials i de consum. Per exemple, el compost principal BSA s'utilitza en la síntesi de colorants, productes fotoquímics i desinfectants, degut a la seva capacitat de formar compostos estables, resistents a la llum i als agents químics [3]. La para-toluensulfonamida (p-TSA) s'utilitza com a plastificant o com a fungicida en pintures i recobriments, ja que és capaç de millorar la flexibilitat i durabilitat dels materials plàstics. L'orto-toluensulfonamida (o-TSA) s'utilitza en la síntesi d'edulcorants artificials com la sacarina, ja que la seva estructura química permet produir un compost dolç sense calories [30].

Químicament tots els compostos d'aquesta família es caracteritzen per la presència d'un grup sulfonamida unit a un anell benzènic, tal com es mostra en la Figura 3. En general, aquests compostos presenten un coeficient d'octanol-agua ($\log K_{ow}$) molt baix (l'Annex 1 recull els coeficient $\log K_{ow}$ de tots els compostos), el que els fa altament solubles en aigua.

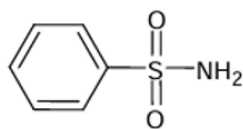


Fig. 3. Estructura química base de les BSAs.

Tot i que algunes d'aquestes substàncies presenten efectes toxicològics, el risc associat a aquests efectes és generalment baix. No obstant això, poden suposar riscos significatius a causa de les grans quantitats en les quals s'utilitzen [1, 3, 30]. Segons els registres de l'Agència Química Europea (ECHA), tant la o-TSA com la p-TSA es fabriquen o s'importen a l'Àrea Econòmica Europea en volums d'entre 10 i 100 tones anuals [31, 32]. A més, la N-metil-para-toluensulfonamida (Me-p-TSA) i la N-etil-para-toluensulfonamida (Et-p-TSA) es registren amb volums d'entre 1 i 10 tones anuals [33, 34].

Aquesta producció tan significativa i l'afinitat que tenen pels medis aquosos suggereixen una exposició potencial considerable [3], la qual cosa pot requerir una avaluació contínua per determinar els riscos ambientals i per a la salut humana associats a aquests compostos, tot i que no existeixen normatives establertes per cap entitat reguladora referent a aquests compostos fins a la data.

1.1.4 Benzotiazoles

Les BTs s'utilitzen habitualment com a inhibidors de la corrosió formant una pel·lícula protectora a la superfície del metall. També s'utilitzen en la fabricació de gomes com acceleradors de la vulcanització per millorar la durabilitat i elasticitat del cautxú [1]. A més, actuen com agents anticorrosius, anticongelants i estabilitzadors del color, millorant la fixació del pigment en materials tèxtils. També tenen aplicacions en productes farmacèutics gràcies a les seves propietats antimicrobianes i antiinflamatòries; així com en aromatitzants alimentaris per les seves propietats olfactivas, i en diversos plaguicides per la seva eficàcia en el control de plagues [1].

Tot i que mostren diversos beneficis en medicina i altres aplicacions, estudis recents han demostrat que les BTs també poden tenir efectes tòxics i representar un risc elevat en cas d'exposició continuada. Aquests efectes inclouen possibles danys al fetge i als ronyons, així com dermatitis i problemes respiratoris [1].

Les BTs són compostos heterocíclics aromàtics que consisteixen en un anell de 1,3-tiazol fusionat amb un anell de benzè, com es mostra en la Figura 4. Igual que les BSAs, la seva polaritat les fa altament solubles en aigua, i per tant, omnipresents en el medi ambient i resistents a la biodegradació (Annex 1).

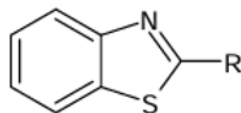


Fig. 4. Estructura química base de les BTs.

Segons els registres de la ECHA, la benzotiazola (BT) es fabrica o s'importa a l'Àrea Econòmica Europea amb un volum aproximat de 10–100 tones anuals [35] i la 2-aminobenzotiazola (NH₂BT) i la 2-(metiltio)benzotiazola (MeSBT) es registren amb volums d'entre 1 i 10 tones anuals [36]. Per aquest motiu, l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (EFSA) ha establert un límit en aliments de 0.05 mg·kg⁻¹ de pes corporal per dia per la BT per tal de protegir els consumidors dels possibles efectes adversos associats al seu consum [35].

1.1.5 Fragàncies sintètiques

Les fragàncies sintètiques són compostos dissenyats per imitar les propietats aromàtiques de les fragàncies naturals i utilitzar-les en aplicacions similars, com la indústria dels perfums i cosmètics, l'aromateràpia, la indústria alimentària, farmacèutica, de productes de la llar, insecticides i repel·lents [5].

Aquest grup de compostos inclou una àmplia gamma de compostos diferents que es poden classificar segons la seva estructura química [5]. Així doncs, es diferencien entre:

- Fragàncies nitro: presenten un grup nitro (-NO₂) unit a l'anell aromàtic i tenen una olor forta i distintiva.
- Fragàncies policícliques: tenen múltiples anells aromàtics fusionats, són molt estables i poden tenir olors complexes i persistents. La seva estructura general es mostra a la Figura 5.
- Fragàncies macrocícliques: formades per anells de 12 o més àtoms i presenten olors més suaus, dolces i terroses.
- Fragàncies alicícliques: contenen anells alifàtics i sovint tenen olors fresques i cítriques.

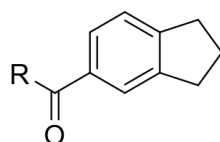


Fig. 5. Estructura química base de les fragàncies sintètiques policíclics.

Tot i que tradicionalment les fragàncies nitro han estat els compostos predominants en el mercat comercial, el seu ús ha anat disminuint significativament degut a les seves propietats bioacumulatives i toxicològiques. En contrast, l'ús de les fragàncies policíclics ha augmentat considerablement, convertint-les en la família dominant al mercat dels perfums [5]. Dins d'aquesta família, el galaxolide (HHCB) i el tonalide (AHTN) són dos dels composts predominants, els quals presenten propietats aromàtiques duradores i elevada estabilitat química.

L'HHCB i l'AHTN es poden unir i afectar els receptors d'andrògens i progesterona en humans [5]. A més, s'ha identificat l'AHTN com un fotosensibilitzant, una substància química que es torna més tòxica quan s'exposa a la llum solar [5]. Com a resultat, l'HHCB i l'AHTN s'inclouen a la quarta llista prioritària de substàncies per a la revisió de la UE, segons el Reglament (EU) 793/93 [37], que engloba substàncies HPVC que han de ser avaluades per les autoritats competents dels estats membres.

L'ECHA va proporcionar informes d'avaluació de riscos humans per l'HHCB i l'AHTN, establint Nivells d'Efecte Advers Oral No Observat (NOAEL, de l'anglès *No Observed Adverse Effect Level*) de 150 i 5 mg·kg⁻¹ de pes corporal per dia respectivament, a partir d'estudis amb rates [38, 39]. Aquests nivells indiquen les concentracions màximes en què no s'han observat efectes adversos en estudis en rates proporcionant una guia per avaluar el risc d'exposició en humans.

1.2 Presència de compostos químics d'alt volum de producció en peix cru i cuinat

La major part de la informació disponible sobre les concentracions dels HPVC en aliments prové de mostres crues. Això també s'aplica al peix i al marisc. Tot i que la forma més comuna de consumir els aliments és cuinada, els estudis inicials s'han centrat sobretot en mostres crues per identificar quins són els contaminants presents en les espècies analitzades. Aquest enfocament possibilita una anàlisi inicial per conèixer els

nivells de contaminants abans de considerar com els processos de cocció poden alterar aquestes concentracions.

En estudis recents realitzats en mostres de peix i marisc crues, s'han arribat a detectar contaminants de totes les famílies de compostos incloses en aquest treball, en diverses concentracions. Pel que fa als PAEs, els compostos més freqüentment determinats van ser DEHP, DiBP i DEP [1], amb concentracions de 2699 ng·g⁻¹ en mostres de plàncton recollides al mar mediterrani [40], de 5313 ng·g⁻¹ en espècies de crancs capturats a la badia de Hangzhou a la Xina [41], i de 3393 ng·g⁻¹ gambes comprades als mercats espanyols [1], respectivament. Quant als OPEs, els predominants van ser el TCPP i el TPP en 11 mostres de peixos de les costes sueques, amb concentracions que oscil·laven entre 170-770 ng·g⁻¹ d.w. (de l'anglès *dry weight*) a la perca i 21-180 ng·g⁻¹ d.w. al salmó, respectivament [14]. En un estudi realitzat amb 8 mostres de llobarro i turbot de la costa tarragonina [13], es van detectar i quantificar 7 dels 9 OPEs estudiats, sent el dominant el TEP amb 7810 ng·g⁻¹ w.w (de l'anglès *wet weight*) en el llobarro. En aquest mateix estudi es van trobar 4 BSAs en totes les mostres, amb concentracions que es trobaven entre 8 ng·g⁻¹ de Et-p-TSA en turbot i 117 ng·g⁻¹ de BSA en llobarro. També es van determinar 3 BTs, sent la predominant la OHBT amb una concentració de 96.1 ng·g⁻¹, seguida de la BT amb 78.6 ng·g⁻¹ i finalment la NH₂BT amb 47.3 ng·g⁻¹, totes elles en mostres de turbot. Pel que fa a les fragàncies sintètiques, es van detectar DPMI, AHTN i HHCB en 4 espècies de llenguado, musclo i rap comprats en diferents mercats europeus, totes es trobaven en concentracions inferiors a 25 ng·g⁻¹ [42], sent el predominant el HHCB.

Com s'ha mencionat prèviament, les dades presentades corresponen a mostres de peix cru. No obstant, per obtenir una visió més realista de l'exposició d'aquests contaminants en la població a través de la ingesta, és més convenient avaluar els nivells d'aquests contaminants en aliments cuinats, ja que és així com se solen consumir. Aquesta avaluació podria proporcionar una estimació més realista, tot i que les dades disponibles en aquest context són encara limitades.

Existeix una gran diversitat de procediments culinaris per al peix i el marisc, els quals varien significativament segons la regió o les tradicions locals. Les tècniques culinàries més comunes inclouen la cocció a la brasa, al vapor, fregit, rostit i al forn [42-46]. Cadascuna d'aquestes tècniques té condicions òptimes de temps de cocció i temperatura, utensilis i materials de cuina (com forn, paelles, microones, paper d'alumini, etc.) i, sovint es complementen amb diversos ingredients com oli, llimona, sal, verdures o herbes

aromàtiques. La combinació de factors que poden estar involucrats en el procés de cocció és enorme, dificultant encara més l'avaluació del seu efecte sobre les concentracions d'aquests contaminants.

Encara no es poden extreure conclusions sobre la influència de la cocció del peix en la concentració dels HPVC perquè hi ha pocs estudis realitzats. No obstant això, segons resultats preliminars, sembla que la concentració dels contaminants pot veure's afectada de diferents maneres: en alguns casos augmenta, en altres disminueix, i en altres pràcticament no es veu alterada [42, 46].

En un estudi realitzat amb 8 fitals en aliments crus i cuinats, el DEHP estava present en tots els aliments crus considerats (entre ells es trobava el salmó), però va disminuir fins al 65% després de la cocció a la brasa i fregit [43]. En general, tots els compostos van mostrar una reducció després del cuinat, excepte per a DMP i DiBP, els quals van augmentar gairebé un 50% en ambdós casos [43]. Pel que fa a les fragàncies sintètiques estudiades en diversos tipus de mariscs i peix [42], s'ha conclòs que cuinar al vapor pot ser una tècnica efectiva per reduir aquests contaminants, encara que l'efectivitat del procés varia segons el compost i el tipus d'aliment.

S'han realitzat diversos estudis que avaluen l'efecte del cuinat en altres famílies de compostos en mostres de peixos, com ara hidrocarburs aromàtics policíclics (PAHs), hexaclorobenzens (HCB), polibromats de difenil èter [45], compostos perfluorats (PFC) [42] o metalls pesants [43]. En la majoria dels casos, les concentracions d'aquests contaminants disminueixen després del procés de cocció. No obstant això, hi ha excepcions en què les concentracions no es redueixen, o fins i tot augmenten després del cuinat. Aquesta variabilitat en els resultats suggereix que l'efectivitat del procés de cocció per reduir els contaminants depèn de nombrosos factors, com el tipus de cocció (per exemple: brasa, vapor, fregit, bullit), el temps de cocció, els estris utilitzats i, fonamentalment, l'espècie de peix seleccionada. Actualment no hi ha un consens entre els investigadors sobre si la cocció del peix és una estratègia eficaç per reduir tots els tipus de contaminants, donada la complexitat de les interaccions entre aquests factors.

Segons l'experiència del grup de recerca Cromatografia, Aplicacions Mediambientals (CROMA) del departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili [8, 10, 13, 46], que recentment ha estat estudiant aquest efecte en diversos HPVC, a través de diferents formes de cocció i espècies de peix d'elevat consum, s'ha

reforçat la idea que es necessita continuar investigant en aquest àmbit per obtenir una comprensió més completa dels efectes de la preparació culinària sobre la contaminació dels aliments.

1.3 Determinació de compostos químics d'alt volum de producció en peix

Els compostos HPVC es troben en mostres de peix en concentracions de l'ordre de parts per bilió o fins i tot parts per trilió segons diferents estudis de la bibliografia [7-19]. Això requereix de mètodes analítics amb sensibilitat adequada i, a més, que siguin altament selectius, ja que la gran complexitat de les mostres de peix comporta nombroses possibles interferències.

Els mètodes seguits generalment pels investigadors solen constar de tres etapes principals: pretractament de la mostra, extracció dels compostos d'interès (que involucra una etapa de neteja) i separació cromatogràfica [7].

En l'etapa de pretractament de la mostra, les mostres de peix es liofilitzen per eliminar el contingut d'aigua. La liofilització és essencial per preservar la integritat dels compostos d'interès i facilitar la posterior trituració de la mostra, que afavoreix que augmenti la superfície de contacte en l'etapa d'extracció posterior [7].

Per l'extracció dels compostos d'interès de les mostres de peix, s'han utilitzat diverses tècniques, com l'extracció sòlid-líquid (SLE) normalment amb l'acetoneitril com a dissolvent [28], l'extracció assistida per ultrasons (USAE) [11] o l'extracció Soxhlet [6]. Aquestes són tècniques d'extracció fàcils d'utilitzar i, en general, ofereixen bones recuperacions. Per exemple, en un estudi un s'analitzaven OPEs en mostres de marisc mitjançant SLE s'aconseguien recuperacions d'entre 74-130% [28] i en un altre, on s'analitzaven BTs en mostres de mol·luscs mitjançant USAE, s'aconseguien recuperacions d'entre 51-120% [11]. No obstant això, aquestes tècniques presenten alguns inconvenients importants com la necessitat de grans volums de solvents orgànics i llargs temps d'extracció. Una altra tècnica instrumental utilitzada en aquest context és l'extracció amb líquids pressuritzats (PLE), amb la que es van aconseguir recuperacions d'entre 64-132% en un estudi on analitzaven OPEs en mostres de perca, musclo i salmó [15]. El seu principal inconvenient és que requereix instrumentació específica [7].

En els darrers anys, el mètode d'extracció QuEChERS (de l'anglès *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) ha demostrat ser una opció eficient per a mostres complexes

com els aliments [10]. És un mètode d'extracció especialment valorat per la seva simplicitat i eficàcia en l'extracció de múltiples compostos simultàniament. Es tracta d'una extracció líquid-líquid en què s'afegeixen sals a la mescla d'aigua i acetonitril per disminuir la solubilitat dels anàlits en la fase aquosa, afavorint així el seu pas a la fase orgànica [10].

A causa de la complexitat de les mostres, és necessària una etapa de neteja. Principalment s'utilitza l'extracció en fase sòlida dispersiva (dSPE), ja que és un procés simple i compatible amb l'extracció QuEChERS [5]. No obstant això, una tècnica més universal és l'extracció en fase sòlida (SPE) [47], que proporciona una major selectivitat gràcies als diferents sorbents disponibles. Un estudi que compara diferents sorbents polimèrics en l'anàlisi de ftalats en mostres de salmó i angules, indica que el sorbent que dona millors recuperacions per tots els analits d'interès és el polimèric de fase inversa STRATA-X, amb valors d'entre 71-117%. Tot i així, l'estudi assenyala que la neteja no acaba de ser suficient per al contingut tant elevat de lípids en les mostres [47]. Recentment, els cartutxos LipiFiltr®, han demostrat ser una solució molt eficient per a la neteja de lípids, oferint una manipulació fàcil i ràpida en el tractament de mostres complexes com els aliments [10].

L'elecció de la tècnica cromatogràfica depèn dels contaminants a analitzar. La bibliografia mostra l'ús tant de cromatografia de gasos (GC) com de cromatografia de líquids (LC) per a l'anàlisi de la majoria d'aquests compostos [2, 48]. La naturalesa no polar d'alguns HPVC fa que la tècnica preferida sigui la GC, especialment per als PAEs, OPEs i fragàncies sintètiques [49]; mentre que la LC acostuma a ser més adequada per a compostos de baixa volatilitat com les BSAs i les BTs [48].

És important considerar l'efecte matriu, especialment rellevant en mostres complexes com les de peix. En aquest sentit, la GC-MS sol estar menys afectada per l'efecte matriu degut a la font d'ionització que presenta. Mentre que en LC-MS, com que la font d'ionització utilitzada és per electrospai (ESI), al ser més feble, presenta grans inconvenients en el tractament de mostres complexes. Finalment, aquest sistema de determinació generalment s'utilitza acoblat a un analitzador de triple quadrupol, ja que proporciona la selectivitat, sensibilitat, i alt poder de confirmació que requereix l'anàlisi d'aquestes mostres [10]. Aquesta tècnica ha donat bons resultats en el grup per a totes les famílies de compostos estudiats en aquest treball [10,13].

2. Objectiu

L'objectiu principal d'aquest estudi és avaluar la presència de cinc famílies de compostos d'alt volum de producció, els èsters ftalats, els èsters organofosfats, les benzosulfonamides, les benzotiazoles i les fragàncies sintètiques, en lluç i bacallà procedents de plats precuinats adquirits a establiments de la zona de Tarragona. Per assolir aquest objectiu, és també finalitat de l'estudi desenvolupar i validar un mètode analític basat en l'extracció QuEChERS i la cromatografia de gasos acoblada a un espectròmetre de masses de triple quadrupol (GC-MS/MS).