

DETERMINACIÓN DE BISFENOLES EN FLUIDO SEMINAL MEDIANTE MICROEXTRACCIÓN DISPERSIVA POR SORCIÓN SOBRE BARRA AGITADORA MINIATURIZADA

Andreu L. López-Juan^{a,*}, Víctor Váñez-Gomis^a, Juan L. Benedé^a, Antonio Martín-Esteban^b, Alberto Chisvert^a

^a GICAPC, Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Valencia, Burjassot, Valencia, España

^b Departamento de Medio Ambiente y Agronomía, INIA-CSIC, Madrid, España

* email: andreu.l.lopez@uv.es

CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

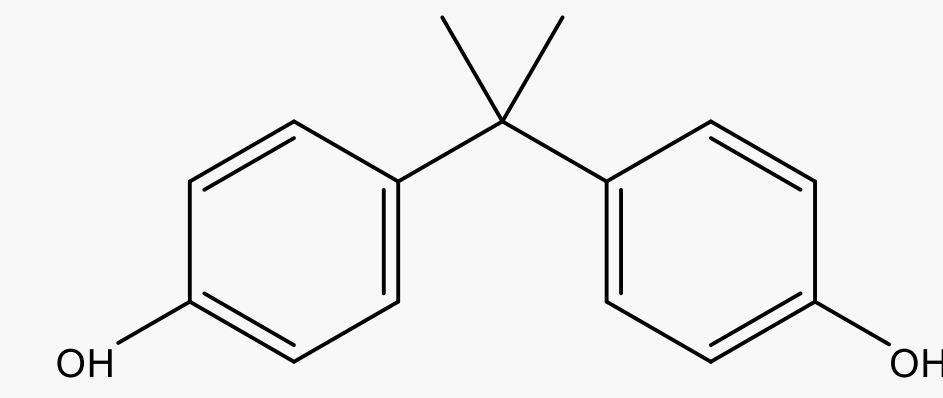
INIA

INTRODUCCIÓN

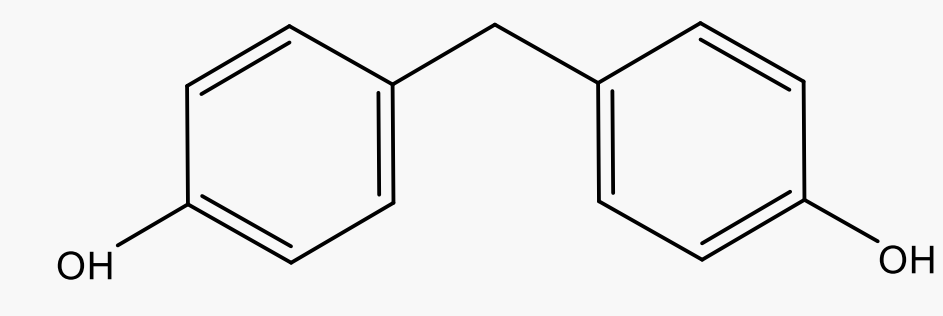
En las últimas décadas, se ha demostrado que la calidad del esperma ha ido deteriorándose drásticamente [1]. Un factor responsable de este deterioro son los **disruptores endocrinos** [2], entre los cuales se encuentran los **bisfenoles**, presentes en una amplia variedad de bienes de consumo. En los últimos años, se han presentado diferentes estudios que han demostrado su relación con los **problemas reproductivos masculinos** [3].

El objetivo de este trabajo se centra en desarrollar una metodología de extracción basada en la **microextracción dispersiva por sorción sobre barra agitadora miniaturizada** (mSBSDE) [4], para la determinación del bisfenol A (BPA), y sus alternativas más comunes en la industria, el bisfenol F (BPF) y el bisfenol S (BPS), en **fluido seminal**. Como sorbente se emplea un **composite magnético** formado por nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 MNP) recubiertas de una capa de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (MPS) aportando grupos vinilo y, sobre esta, una capa de copolímero formado por 4-vinilpiridina (4VP), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y divinilbenceno (DVB) ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@MPS@4VP-co-HEMA-co-DVB$).

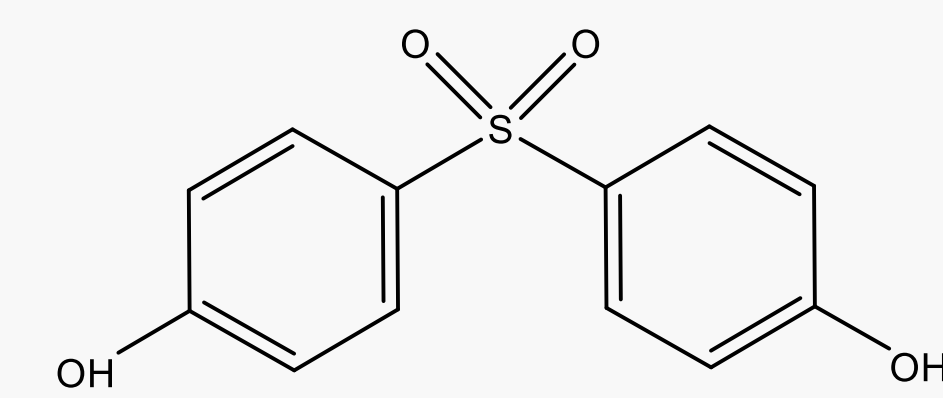
ANALITOS



BPA



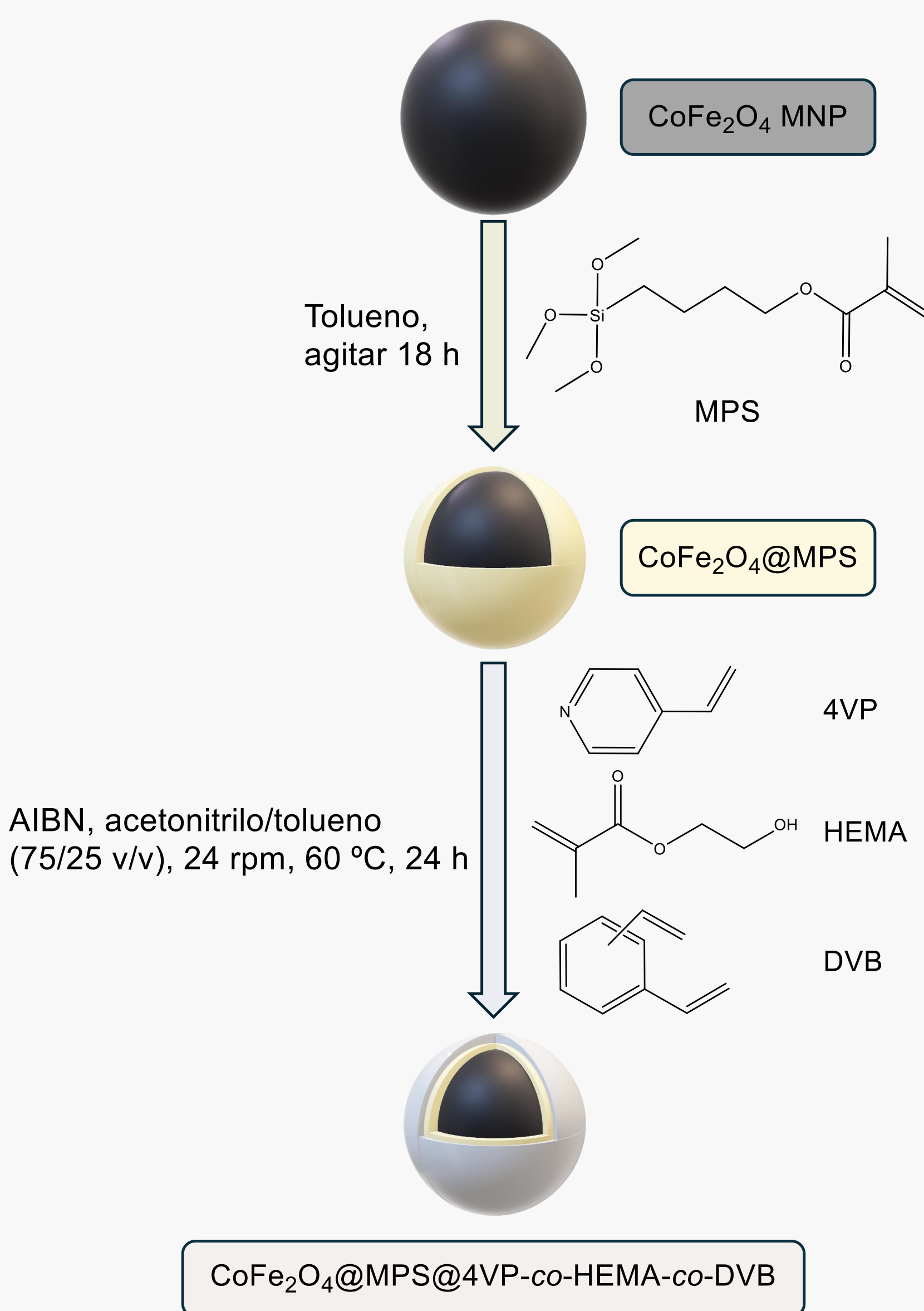
BPF



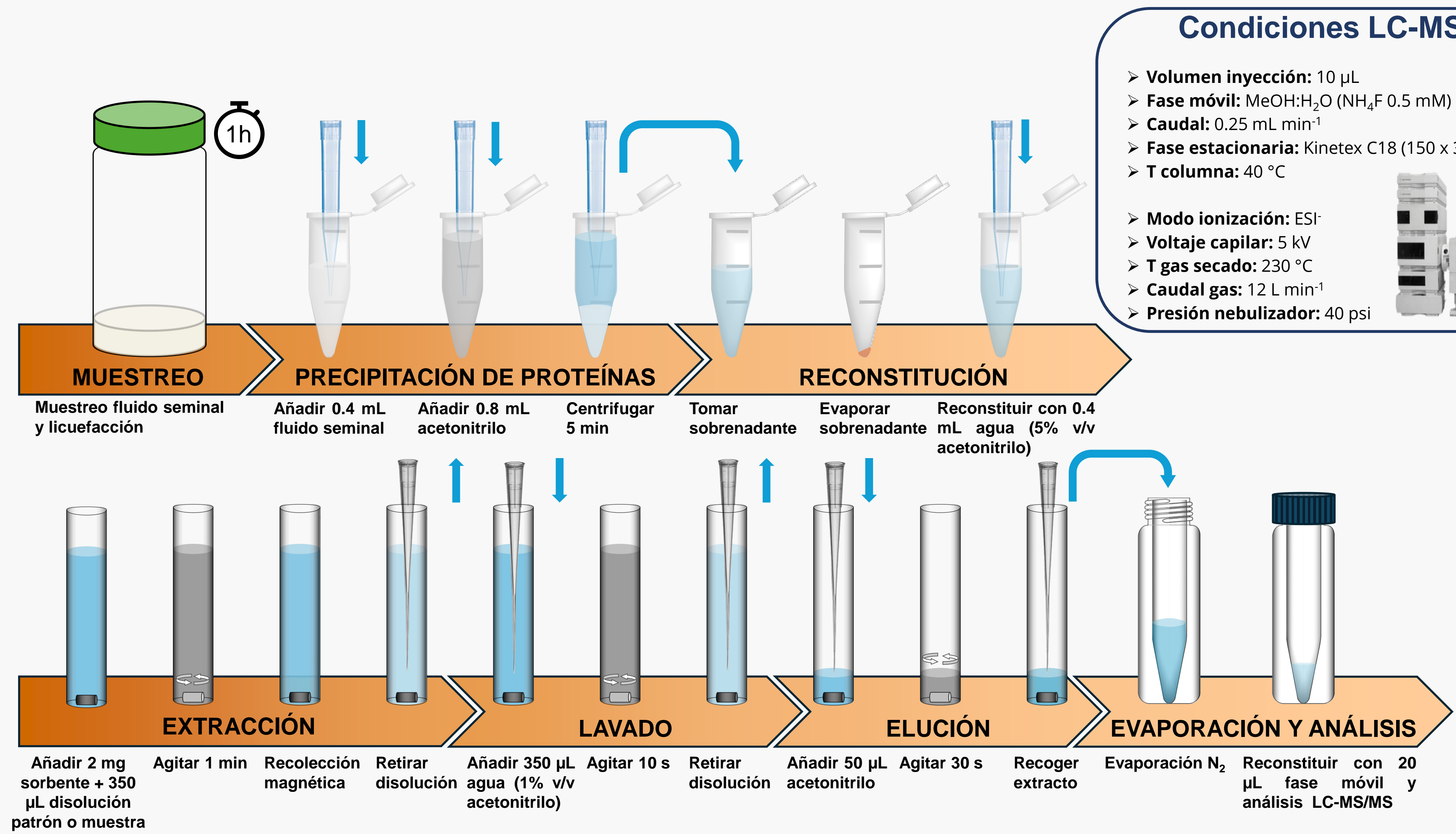
BPS

EXPERIMENTAL

SÍNTESIS DEL MATERIAL



TRATAMIENTO DE MUESTRA Y MICROEXTRACCIÓN

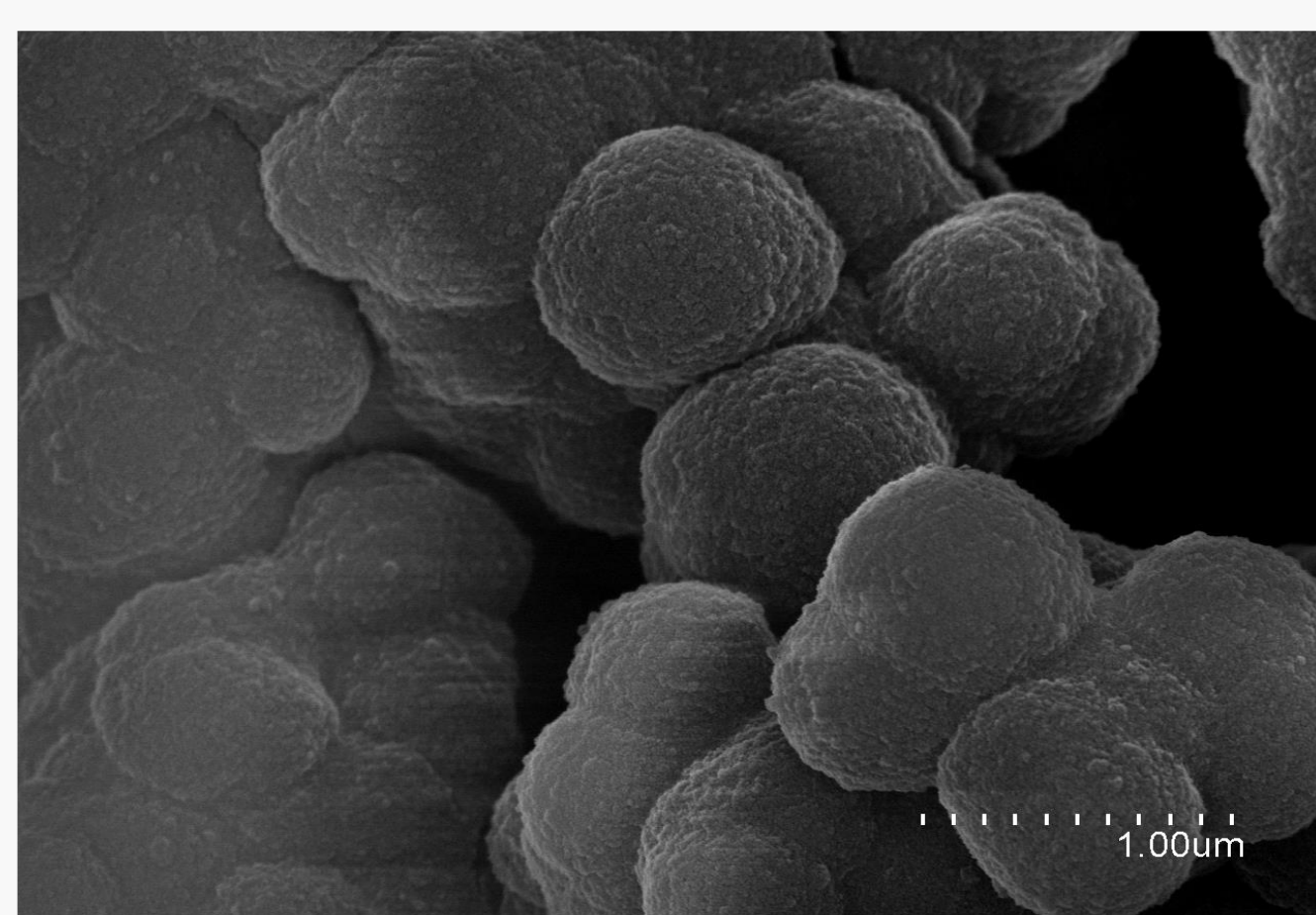


Condiciones LC-MS/MS

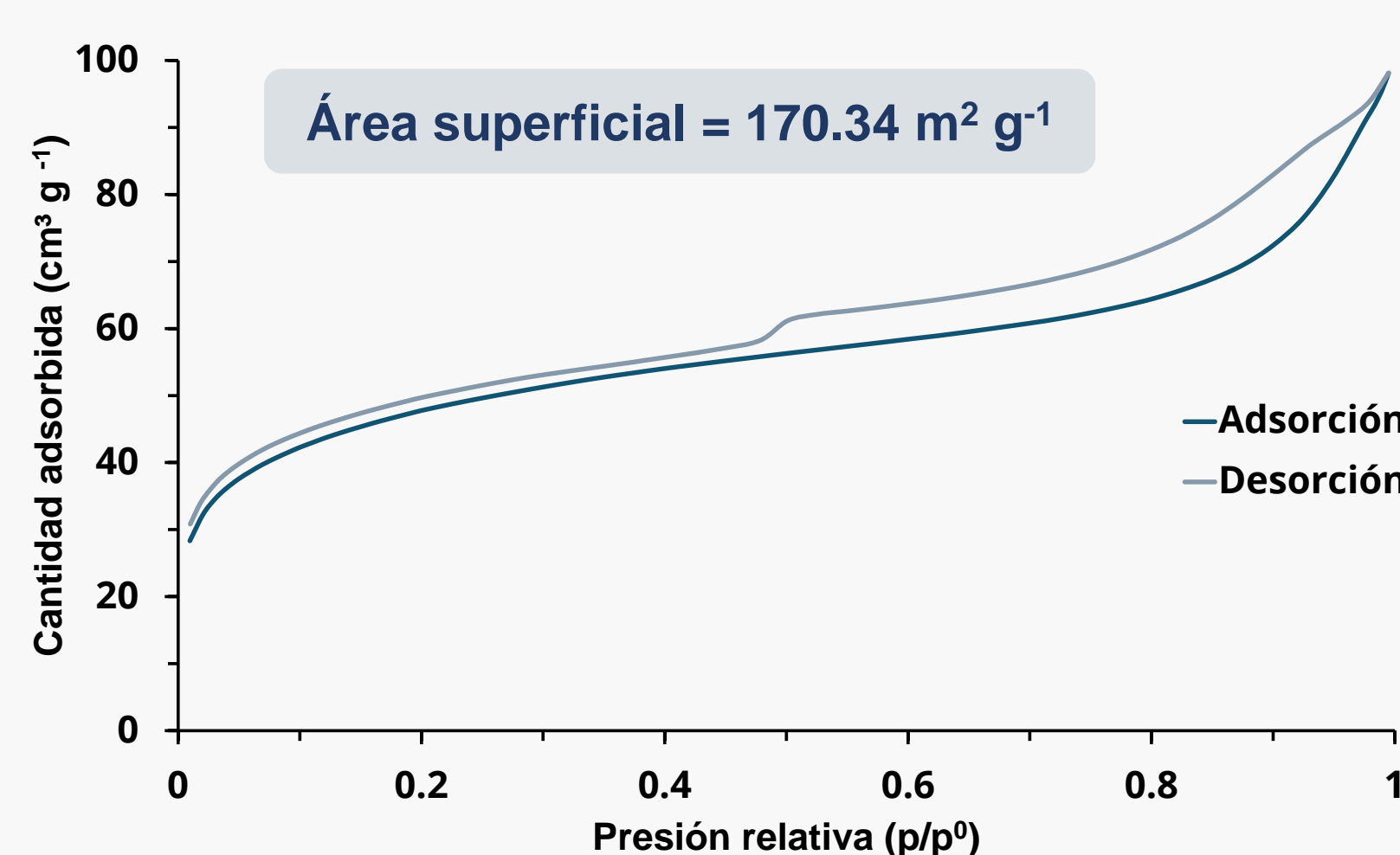
- > Volumen inyección: 10 µL
- > Fase móvil: MeOH:H₂O (NH₄F 0.5 mM) (70:30)
- > Caudal: 0.25 mL min⁻¹
- > Fase estacionaria: Kinetex C18 (150 x 3 mm, 2.6 µm)
- > T columna: 40 °C
- > Modo ionización: ESI⁺
- > Voltaje capilar: 5 kV
- > T gas secado: 230 °C
- > Caudal gas: 12 L min⁻¹
- > Presión nebulizador: 40 psi

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

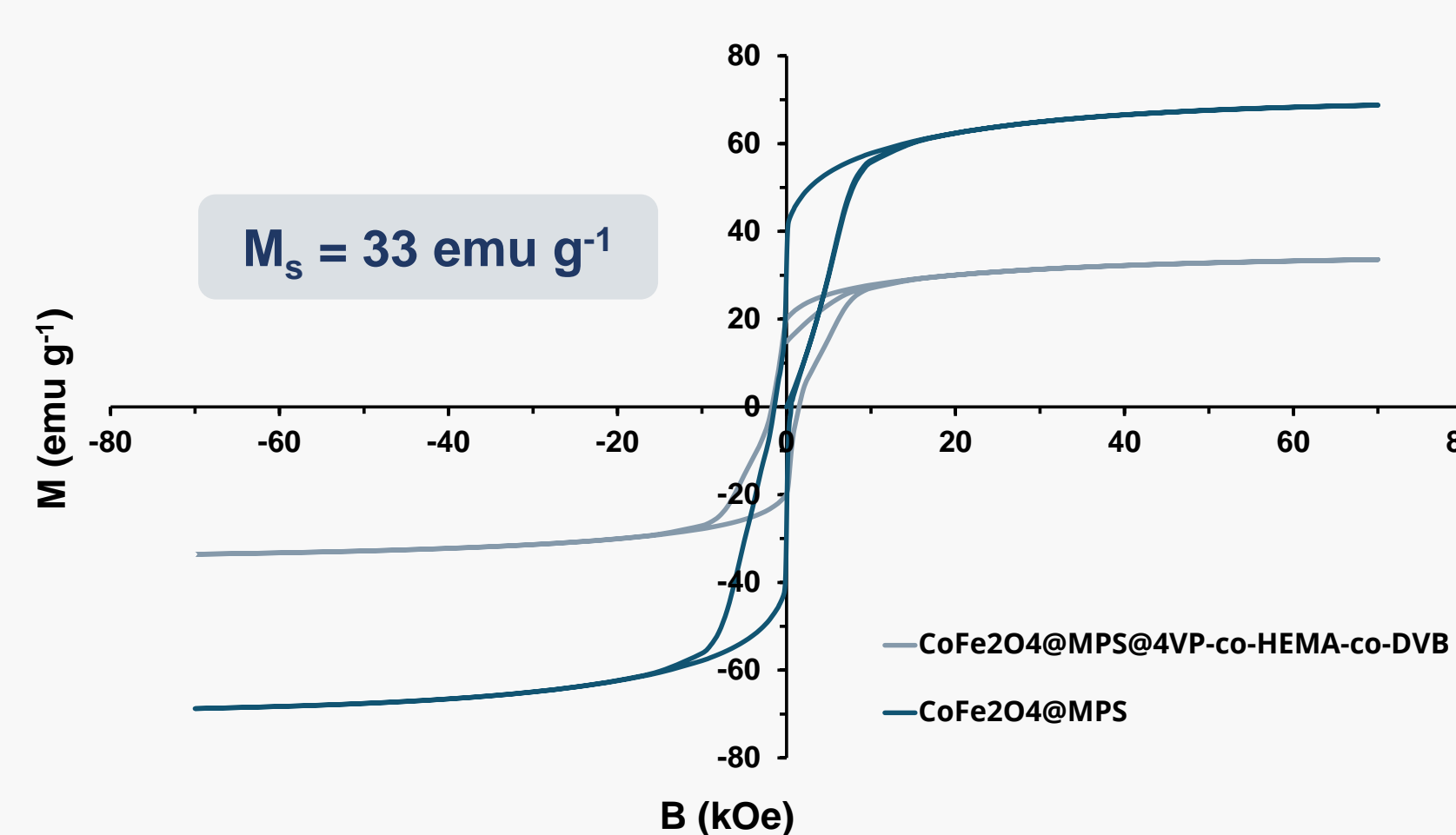
Micrografía SEM



Isoterma de adsorción



Curva de magnetización

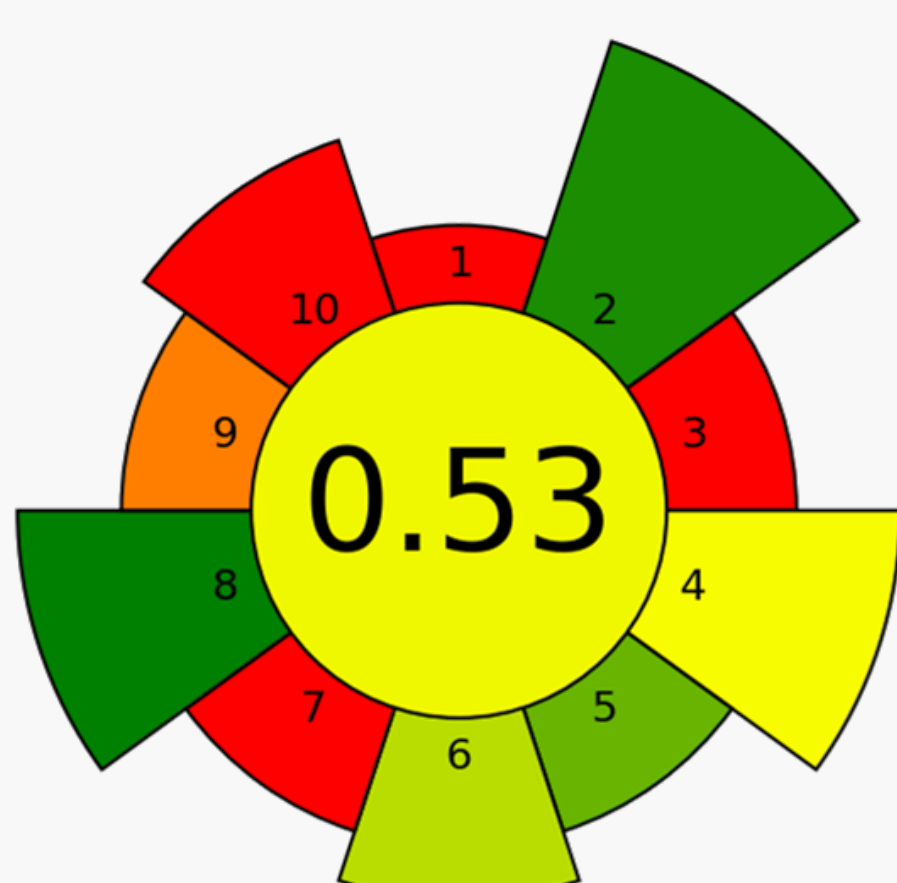


Análisis de muestras

Voluntario	Concentración (ng mL ⁻¹)		
	BPA	BPF	BPS
A	0.33 ± 0.02	n.d. ^a	n.d.
B	0.37 ± 0.05	n.d.	n.d.
C	0.47 ± 0.02	n.d.	0.46 ± 0.07
D	0.16 ± 0.04	n.d.	n.d.
E	0.31 ± 0.08	n.d.	0.29 ± 0.04
F	0.20 ± 0.02	n.d.	n.d.
G	<MLOQ	n.d.	n.d.
H	0.37 ± 0.04	n.d.	<MLOQ

^a No detectado

AGREEprep



Parámetros analíticos

Analito	R ²	Factor de preconcentración	MLOQ (ng mL ⁻¹)	Coeficiente de Recuperación (%)	Precisión (% RSD)	
					Intra-día	Inter-día
BPA	0.996	13.6 ± 1.1	0.14 ± 0.02	89-104	<12	<6
BPF	0.996	12.0 ± 0.8	0.35 ± 0.05	98-120	<9	<5
BPS	0.998	6.0 ± 0.2	0.21 ± 0.02	80-122	<8	<7

CONCLUSIONES

- Se presenta el primer método de microextracción basado en sorbentes o similares para la determinación de tres bisfenoles en fluido seminal
- El uso de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@MPS@4VP-co-HEMA-co-DVB$ como material sorbente proporciona buenos rendimientos de extracción de los bisfenoles, a través de interacciones $\pi-\pi$ e hidrofóbicas, además de buenos parámetros analíticos
- Se puede realizar directamente el recubrimiento de las nanopartículas magnéticas empleando MPS
- El método se aplicó satisfactoriamente en el análisis de fluido seminal detectando BPS en algunas, y BPA en todas las muestras
- Se evaluó el índice de impacto medioambiental del método propuesto mediante AGREEprep y se obtuvo un buen resultado, considerándose ecológico

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación la financiación recibida a través del proyecto PID2020-118924RB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033). A.L.L.J. quiere agradecer además a la Generalitat Valenciana y al Fondo Social Europeo por el contrato INVESTIGO a través del proyecto INVEST/2022/109, y a la Sociedad Española de Química Analítica (SEQA) por la beca para asistir a su XXIV reunión.

REFERENCIAS

- [1] K. Jurkowska, E.M. Kratz, E. Sawicka, *et al.* J. Physiol Pharmacol. 70 (2019) 337-355
- [2] A. Szabó, S. Vánca, P. Hegyi, *et al.* RB&E 21 (2023) 5
- [3] D. Chen, K. Kannan, H. Tan, *et al.* Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 5438-5453
- [4] C. Azorín, J.L. Benedé, A. Chisvert, Anal. Chim. Acta. 1238 (2023) 340627

