

# Evaluación de fibras de poliacrilato y carbowax/divinilbenceno para el estudio del contenido de metanol en edulcorantes con aspartamo por HS-SPME-GC-FID

R. Amaro\*, T. Osorio y A. Escalona

Laboratorio de Métodos Cromatográficos, Centro de Química Analítica, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Los Chaguaramos, Código Postal 1041-A, Caracas, Venezuela.

*Evaluation of polyacrylate and carbowax/divinylbenzene fibers in the study of methanol content in aspartame based sweeteners by HS-SPME-GC-FID*

*Avaluació de fibres de poliacrilat i carbowax / divinilbencè per l'estudi del contingut de metanol en edulcorants amb aspartam per HS-SPME-GC-FID*

RECEIVED: 15 JANUARY 2019; REVISED: 3 APRIL 2019; ACCEPTED: 2 MAY 2019

## SUMMARY

It was evaluated polyacrylate (PA) and carbowax/divinylbenzene (Cw/DVB) fibers in the study of the methanol content in aspartame sweeteners by solid phase micro-extraction with head space (HS-SPME) and gas chromatography with ionization detector (GC-FID). The extraction process factors under study were temperature of sorption, time of sorption and stirring. In the desorption process, It was fixed the temperature at 230 °C and time in 2 min. The best results were obtained with 65 µm Cw/DVB fiber. The figures of merit under optimized conditions were: 0.2 mg L<sup>-1</sup> limit of detection (LOD), 0.7 mg L<sup>-1</sup> limit of quantitation (LOQ), 3 % relative standard deviation (RSD) and recovery between 103-106 %. The methanol content in two 0.8 g commercial presentations were 0.0176 ± 0.0001 and 0.053 ± 0.002 % w/w, respectively.

**Keywords:** methanol, sweeteners, aspartame, HS-SPME, gas chromatography.

## RESUMEN

Se evaluaron las fibras poliacrilato (PA) y carbowax/divinilbenceno Cw/DVB para el estudio del contenido de metanol en edulcorantes que contienen aspartamo por micro-extracción en fase sólida en espacio de cabeza (HS-SPME) y análisis por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (GC-FID). Para el proceso de extracción se estudiaron las variables de temperatura de sorción, tiempo de sorción y agitación. En el proceso de desorción se fijaron los parámetros temperatura desorción 230 °C y tiempo

desorción 2 min. Se obtuvieron los mejores resultados con la fibra Cw/DVB de 65 µm. Las figuras de mérito determinadas bajo las condiciones óptimas de extracción fueron límite de detección (LOD) 0,2 mg L<sup>-1</sup>, límite de cuantificación (LOQ) 0,7 mg L<sup>-1</sup>, desviación estándar relativa (DSR) 3 % y un rango de porcentaje de recuperación entre 103-106%. El contenido de metanol encontrado en 2 presentaciones comerciales de edulcorante de 0,8 g fueron de 0,0176 ± 0,0001 y 0,053 ± 0,002 % p/p, respectivamente.

**Palabras claves:** Metanol, aspartamo, edulcorante, HS-SPME, cromatografía gaseosa

## RESUM

Es van avaluar les fibres de poliacrilat (PA) i carbowax / divinilbencè Cw / DVB per l'estudi del contingut de metanol en edulcorants que contenen aspartam per micro-extracció en fase sòlida en espai de cap (HS-SPME) i anàlisi per cromatografia de gasos amb detector de ionització a la flama (GC-FID). Pel procés d'extracció es van estudiar les variables de temperatura de sorció, temps de sorció i agitació. En el procés de sorció es van fixar els paràmetres de temperatura de sorció de 230 °C i temps de sorció de 2 minuts. Es van obtenir els millors resultats amb la fibra Cw / DVB de 65 µm. Les figures de mèrit determinades sota les condicions òptimes d'extracció van ser el límit de detecció (LOD) de 0,2 mg L<sup>-1</sup>, el límit de quantificació (LOQ) de 0,7 mg L<sup>-1</sup>, la desviació estànd-

\*Corresponding author: rosa.amaro@ciens.ucv.ve;  
amarorosa@yahoo.com

dar relativa (DSR) del 3% i un rang de percentatge de recuperació entre 103-106%. El contingut de metanol trobat en 2 presentacions comercials d'edulcorant de 0,8 g van ser de  $0,0176 \pm 0,0001$  i  $0,053 \pm 0,002\%$  p/p, respectivament.

**Paraules clau:** Metanol, aspartam, edulcorant, HS-SPME, cromatografia gasosa.

## INTRODUCCIÓN

El aspartamo es un edulcorante bajo en calorías, utilizado en alimentos y bebidas en más de 90 países. Este consiste en la unión de tres moléculas (dos aminoácidos y un alcohol): la fenilalanina (50%), el ácido aspártico (40%) y el metanol (10%)<sup>1</sup>.

El uso del aspartamo en mezclas en polvo y como edulcorante de mesa fue aprobado por la FDA (Administración de Alimentos y Fármacos) en 1981 en Estados Unidos. En 1996 se aprobó su uso en todos los alimentos y bebidas, incluso en productos tales como jarabes, aderezos para ensaladas y ciertas botanas, para los cuales no se había autorizado su uso con anterioridad<sup>2</sup>.

Sin embargo, la autoridad europea de seguridad alimentaria, (EFSA) en 2013 re-evaluaron los límites mínimos permitido para el consumo diario del aspartamo como aditivo en alimentos, debido a su rápida hidrólisis gastrointestinal a fenilalanina, ácido aspártico y metanol, por los problemas a la salud reportados por la fenilalanina y el metanol<sup>3</sup>.

El metanol al ingresar al organismo es metabolizado fundamentalmente en el hígado, en la mitocondria del hepatocito, por las enzimas alcohol deshidrogenasa y acetaldehído deshidrogenasa generando ácido fórmico y formaldehído; este último posee la propiedad de precipitar las proteínas de las vías nerviosas ocasionando daños irreparables. También es conocido el efecto perjudicial específico que tiene esta sustancia sobre las células ganglionares de la retina y el nervio óptico, generando ceguera total, muchas veces de carácter irreversible. Por su lado, el ácido fórmico produce acidosis metabólica severa<sup>4</sup>.

En la naturaleza, el metanol se encuentra en las frutas acompañado de etanol en proporciones desde 5 hasta 500,000 moléculas de etanol por cada molécula de metanol. El etanol contribuye a la disminución de la toxicidad del metanol, ya que bloquea el metabolismo de éste último a formaldehído y ácido fórmico, permitiendo así a los riñones excretarlo de manera inalterada<sup>4</sup>.

La dosis tóxica de metanol se encuentra en 2 mg/Kg/día; comparándolo con el contenido de este compuesto en sobres de aspartamo para endulzar café esta cantidad sería muy pequeña. Sin embargo, en los últimos años el consumo de aspartamo ha aumentado de manera exponencial, ya que hoy en día más de 100 millones de personas consumen habitualmente los cerca de 4 mil productos que contienen esta sustancia, entre ellos conocidas bebidas y alimentos, por lo que se considera que la concentración de metanol ingerido también es mayor<sup>1,5</sup>.

Debido a las propiedades tóxicas del metanol este ha sido ampliamente estudiado en alimentos y bebidas<sup>6-13</sup>. Entre estos trabajos se puede observar que una de las metodologías que está siendo ampliamente utilizada para la determinación del contenido de metanol en alimentos es la micro-extracción en fase sólida en espacio de cabeza (HS-SPME) con análisis por cromatografía gases (GC) y diferentes sistemas de detección. Esto es debido a que HS-SPME no requiere el uso de disolventes e integra muestreo, extracción, concentración e introducción de la muestra en un solo paso.

Entre estos trabajos resalta el de Sales y col.<sup>6</sup> donde optimizaron una metodología de HS-SPME con análisis por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (GC-FID) para la cuantificación de metanol en jugos que contienen aspartamo como edulcorante. Para este estudio evaluaron las fibras poliacrilato (PA), polidimetilsiloxano (PDMS) y divinilbenceno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS). Los parámetros evaluados fueron agitación de la muestra, temperatura de sorción, tiempo de sorción y tiempo de desorción. Obtuvieron los mejores resultados con las fibras de poliacrilato, reportando LOD de 0,4 mg L<sup>-1</sup>, LOQ 2,06 mg L<sup>-1</sup> y % RSD de 4,9 %. Por su lado, Rodríguez y col.<sup>7</sup> determinaron compuestos volátiles en vinos dulces por HS-SPME-GC-FID. Entre los compuestos analizados por estos autores está el metanol y encontraron los mejores resultados con las fibras de Cw/DVB de 65 µm. Los LOD reportados fueron de 10,8 mg L<sup>-1</sup> con RSD de 5,8%. Por su parte Granda y col.<sup>9</sup> optimizaron una metodología por HS-SPME-GC-FID para el estudio de metanol en agua, evaluando 2 tipos de fibra, PA y PDMS. Las variables que estudiaron fueron: tiempo de sorción, volumen libre en el vial, tiempo y temperatura de desorción, efecto de la agitación y presencia de sal en la solución. Reportaron los mejores resultados con la fibra PA generando LOD de 0,01%, LOQ de 0,04% y % RSD de 1,85 %.

En los estudios anteriores se demuestra que las fibras poliacrilato y Carbowax/divinilbenceno son las más utilizadas para el estudio de metanol en muestras de alimentos y bebidas. Sin embargo, en ninguno de estos estudios han realizado comparaciones entre estos dos tipos de fibras, lo cual puede ser muy importante dado que los mecanismos de sorción de estas dos fibras son completamente diferentes<sup>14</sup>.

En este trabajo se propone la evaluación de fibras de poliacrilato y Carbowax/divinilbenceno para el estudio del contenido de metanol en edulcorantes que contienen aspartamo por micro-extracción en fase sólida en espacio confinado y análisis por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El análisis del metanol se realizó mediante cromatografía gaseosa con un detector de ionización de llama (GC-FID), usando un cromatógrafo Thermo Finnigan Trace GC con las siguientes condiciones: temperatura del inyector 230 °C, temperatura del detector 250 °C,

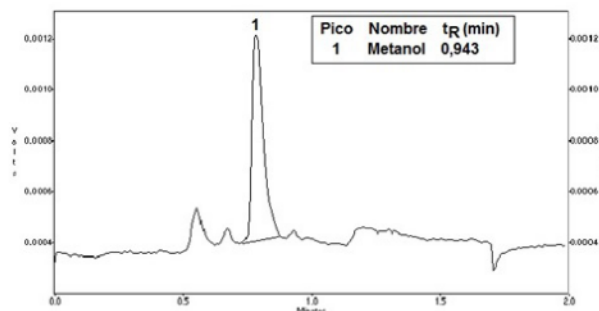
columna SIMPLICITY WAX (Carbowax 20M) (30 m x 0,53 mm di x 1,00  $\mu$ m df). La fibra se expuso en el puerto de inyección sin división de flujo (splitless). Los flujos de gases del detector fueron hidrogeno 30 mL min<sup>-1</sup> y Aire 250 mL min<sup>-1</sup>. Las condiciones de separación cromatográfica fueron temperatura de columna 80 °C, flujo de fase móvil de nitrógeno de 6,8 mL min<sup>-1</sup>. Para la HS-SPME se evaluaron las fibras; poliacrilato (PA) de 85  $\mu$ m y carbowax/divinilbenceno (Cw/DVB) de 65  $\mu$ m, ambas marca Supelco. Estas fibras fueron acondicionadas previo al análisis a una temperatura de 250 °C por 1 hora. Para la determinación de metanol se prepararon soluciones patrón con metanol grado HPLC marca Burdick and Jackson en agua desionizada de 18  $\Omega$ M en un rango de concentraciones de 0,5 a 8,0 mg L<sup>-1</sup>.

Para la extracción por HS-SPME se colocó 6 mL de las soluciones patrones en viales ámbar marca Supelco de 15 mL y se sellaron con una septa de silicón. En el proceso de sorción la fibra se expuso en el espacio vacío del vial sin tocar la solución con ayuda de un contenedor de fibra marca Supelco.

Para la determinación de las variables más importantes en el proceso de sorción de metanol por HS-SPME, se utilizó un diseño factorial 2<sup>3</sup> para cada una de las fibras evaluadas (PA y Cw/DVB), estudiando las variables: tiempo de exposición de la fibra, temperatura de sorción y agitación. Se utilizó el programa estadístico STATGRAPHICS Plus para WINDOWS versión 1.4 para la obtención de los estimados estadísticos del diseño factorial. En el proceso de desorción se fijaron los parámetros temperatura desorción; 230 °C, tiempo de desorción; 2 min y tiempo de limpieza de la fibra; 10 min. Para el diseño factorial se empleó una solución patrón de metanol de 50 mg L<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para el chequeo de las condiciones de separación cromatográficas se realizó una inyección directa de 0,5  $\mu$ L de un patrón de metanol de 50 mg L<sup>-1</sup> en el GC-FID, fijando una división de flujo 50:1 en el sistema de introducción de muestra (modo con división (Split) 50:1). Se obtuvo un tiempo de retención para el metanol de 0,943 min (figura 1).



**Figura 1.-** Cromatograma de un patrón de metanol de 50 mg L<sup>-1</sup>, inyectado en forma directa en un puerto de inyección en modalidad de división de flujo 50:1

## Determinación de condiciones óptimas de trabajo

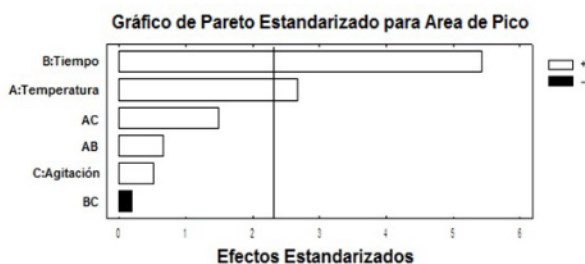
La tabla 1 muestra un resumen de los resultados de área obtenidos con la aplicación del diseño 2<sup>3</sup> con sus réplicas para los dos tipos de fibras evaluadas.

Se puede apreciar que las áreas encontradas para la fibra de Cw/DVB son mayores a las mostradas con la fibra de PA. Así mismo se puede indicar que se genera el mayor resultado para el promedio de los experimentos 7 y 15 (replicas) con la fibra Cw/DVB mientras que para la fibra PA corresponde al promedio de los experimentos 8 y 16, lo que da a entender que se requieren diferentes condiciones óptimas de extracción para cada tipo de fibra.

Los diseños estadísticos del tipo 2<sup>n</sup> utilizan el análisis de varianza para estimar el efecto de cada factor y sus interacciones. Para contrastar si cada una de las fuentes de variación es significativa se comparan dichas fuentes con el cuadrado medio residual, que se calcula por la variación existente entre las repeticiones. Para conocer si las varianzas de cada efecto evaluado con respecto a las varianzas de los residuales es significativo se debe calcular un F crítico o límite de significación <sup>15</sup>.

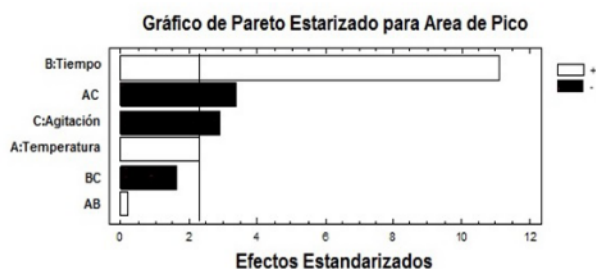
**Tabla 1.** Resultados experimentales del diseño factorial 2<sup>3</sup> con replicas.

Exp.	A Temperatura (°C)	B Tiempo (min)	C Agitación (rpm)	Area Cw/DVB	Area PA
1	-(30)	+(20)	-(200)	13577	9824
2	+(50)	-(10)	-(200)	11492	5716
3	-(30)	+(20)	+(400)	11843	9545
4	+(50)	-(10)	+(400)	11185	3927
5	-(30)	-(10)	+(400)	9763	5857
6	+(50)	+(20)	+(400)	14451	9122
7	-(30)	-(10)	-(200)	9995	3787
8	+(50)	+(20)	-(200)	15766	11666
9	-(30)	+(20)	-(200)	15990	9824
10	+(50)	-(10)	-(200)	10505	7888
11	-(30)	+(20)	+(400)	14581	9517
12	+(50)	-(10)	+(400)	13367	6035
13	-(30)	-(10)	+(400)	9991	4808
14	+(50)	+(20)	+(400)	21316	8771
15	-(30)	-(10)	-(200)	9835	5473
16	+(50)	+(20)	-(200)	15783	13494



**Figura 2.-** Gráfico de Pareto para el efecto de las variables sobre el área en el proceso de adsorción para fibra Cw/DVB 65 $\mu$ m.

La figura 2 muestra los estimados de los efectos estandarizados para cada variable, sus interacciones y el límite de significación para la fibra de Cw/DVB. Este límite se calcula a partir de un  $F$  crítico de una cola con probabilidad  $P$  0,05, que para un diseño  $2^3$  con replica corresponde a un  $F_{7/24} = 2,42$ . Para establecer cuales variables son importantes en el diseño estas deben superar este *límite de significación*. Es así que se observa efectos significativos tanto del tiempo como de la temperatura de extracción porque sobre pasan este límite. El signo de estos efectos son positivos lo que implica un aumento de respuesta con el aumento de la magnitud de estas variables. Este gráfico también nos indica que no existen interacciones de segundo orden en el sistema, es decir, no se presentan interacciones significativas entre variables, por lo tanto, las variables más importantes pueden ser optimizadas de manera univariada. La figura 3 se puede apreciar los estimados de los efectos para la fibra de PA, encontrando que el tiempo de extracción es una de las variables con mayor efecto sobre la respuesta y su signo es positivo. La agitación también presenta un efecto significativo sobre la respuesta, pero de manera negativa, por lo que a menor agitación se obtienen mayores valores de área. De igual forma, se observa un efecto de segundo orden (interacciones), entre la variable agitación y la temperatura, que afecta al sistema de manera negativa. La temperatura en cambio se encuentra justo en el límite de significación por lo que no se puede predecir claramente su efecto en el sistema.



**Figura 3.-** Gráfico de Pareto para el efecto de las variables sobre el área en el proceso de absorción para fibra PA 85 $\mu$ m.

De acuerdo a los resultados obtenidos para cada una de las fibras, se puede decir que la fibra Cw/DVB tiene los mejores resultados con respecto a la de PA, debido a que con las mismas condiciones, para el primer caso se obtienen valores de áreas mayores en comparación con las del segundo caso. Además, el diseño para optimizar condiciones con la fibra de Cw/DVB es mucho más sencillo debido a que los mecanismos de sorción de esta fibra son superficiales porque son de adsorción <sup>14</sup> permitiendo optimizar cada variable individualmente, mientras que para el caso de la fibra de PA, como existen interacciones entre variables producto de los mecanismos de absorción <sup>14</sup> de la fibra, se deben optimizar las condiciones con diseños multivariados que son mucho más complejos.

Por este motivo, se utilizó como fibra óptima para la extracción del metanol la fibra de Cw/DVB, pro-

cediendo a optimizar las condiciones experimentales restantes de manera univariada.

Con las condiciones de mayor respuesta obtenidas del diseño anterior para la fibra Cw/DVB de 65  $\mu$ m de tiempo de adsorción de 20 min y temperatura de adsorción 50°C, se procedió a realizar una evaluación del efecto de la velocidad de agitación sobre la repetitividad de las áreas de pico, utilizando 5 réplicas para cada velocidad de agitación.

La tabla 2 muestra los resultados obtenidos de promedio de áreas ( $X_{promedio}$ ), desviación estándar ( $s$ ), % desviación estándar relativa (%RSD) y pruebas  $F$  y  $t$  experimental determinadas para las dos velocidades de agitación evaluadas. El análisis de varianzas con la prueba de  $F$  de una al 95 % de confianza nos permite establecer que si existe diferencia significativa en la precisión de los dos métodos dado que  $F_{exp} > F_{teo}$ , por lo que se puede indicar que el experimento que tiene la menor desviación estándar es el más preciso siendo el caso de la agitación de 400 rpm. En cambio como la prueba  $F$  de dos colas al 95 % de confianza el  $F_{exp} < F_{teo}$  por lo que las varianzas son de la misma población y las pruebas  $t$  para comparación de medias se deben aplicar para varianzas iguales. En la prueba  $t$  para 95 % de confianza el  $t_{exp} < t_{teo}$  indicando que no hay diferencia significativa entre las áreas de los dos métodos. Estos resultados son bien importantes dado que aunque no existe diferencia entre las áreas obtenidas en las dos velocidades de agitación si se obtiene una mayor repetitividad de los resultados con el aumento de la agitación, lo cual no puede ser predicho con el diseño factorial aplicado anteriormente.

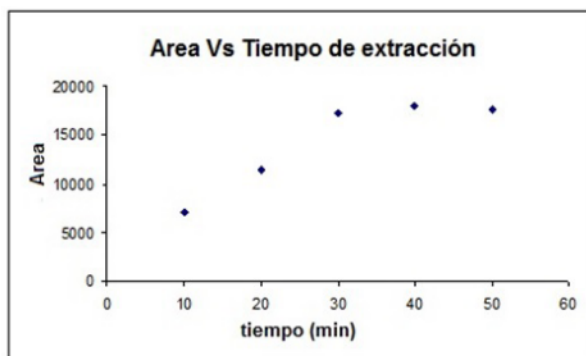
**Tabla 2.** Evaluación estadística de las áreas obtenidas para las dos velocidades de agitación evaluadas.  $F$  teórico de una cola; 6,388,  $F$  teórico de dos colas; 9,605 y  $t/t$  teórico 2,31 para 95 % de confianza.

Agitación (rpm)	Área	$X_{promedio}$	$s$	% RSD	$F_{exp}$	$t/t_{exp}$
200	14851					
	16979					
200	16564	16627	1097	6,6		
	17832					
	16909				6,789	2,22
	18242					
400	18104					
	17542	17802	441	2,5		
	17168					
	17955					

$X$ : promedio de medidas,  $s$ : desviación estándar, RSD: desviación estándar relativa,  $F$ : estadístico  $F$  de Fisher,  $t$ : estadístico  $t$  de student.

Fijando las variables agitación de 400 rpm y temperatura de adsorción de 50 °C se procedió a optimizar el tiempo de adsorción del metanol en la fibra, para ello se modificó este tiempo desde 10 min hasta 60 min, haciendo variaciones de diez en diez minutos.

La figura 4 muestra la tendencia de la curva de área vs tiempo de extracción. Se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de extracción aumenta la cantidad de analito en la fibra, que se refleja por un aumento en el área de pico hasta que llega al tiempo de equilibrio en donde la cantidad de analito extraído por la fibra se hace constante. En esta grafica se puede decir entonces que el tiempo de equilibrio se alcanza a partir de los 30 min. Es claro pensar, por la forma de la curva, que la mejor repetitividad de los resultados se van a obtener en la zona de equilibrio. Sin embargo, para algunos compuestos los tiempos de equilibrio pueden ser muy largos y algunos autores deben sacrificar repetitividad del método para lograr adecuados tiempos de análisis. Para beneficio de nuestra investigación podemos utilizar una condición óptima de tiempo de extracción de 30 min que corresponde al tiempo de equilibrio para la extracción de metanol en la fibra Cw/DVB.



**Figura 4.-** Gráfica de área vs tiempo de extracción para fibra Cw/DVB 65µm.

Dado que la temperatura puede afectar el tiempo de equilibrio, esta variable no fue optimizada, manteniéndose en 50 °C para los estudios posteriores.

#### Determinación de figuras de merito

Para estudiar la linealidad en este trabajo se construyó una curva de calibración con 6 patrones con concentraciones de 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 y 8,0 mg L-1, y se graficó la concentración de metanol en función del área de pico, obteniendo un coeficiente de correlación lineal para la curva de 0,998 y una ecuación de recta  $y = 5646x + 178$ . Con la ayuda de esta recta se determinó también el límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ). Es de aclarar que el límite de detección se refiere a aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento (y) significativamente diferente de la señal de blanco o ruido de fondo. Así que cuando se considera en los métodos gráficos  $LOD = y_B + 3s_B$  y  $LOQ = y_B + 10s_B$ , y se estima  $s_B$  (desviación estándar del blanco) con la desviación estándar de los errores estimados para la recta  $s_{x/y}$  y  $y_B$  (señal de blanco) con el valor calculado de la ordenada en el origen <sup>15</sup>, se debe posteriormente sustituir el valor obtenido (y) de cada relación en la ecuación de la recta de calibración para expresar los resultados en concentración. El  $s_B$  y  $y_B$  de nuestra recta fue de 376 y 178, respectivamente. Sustituyendo

los resultados en la ecuación de la recta obtuvimos un LOD de 0,2 mg L-1 y un LOQ de 0,7 mg L-1.

Para realizar la determinación de la precisión de la técnica cromatográfica se realizaron nueve procesos de extracción en una solución patrón de metanol de 2 mg L-1 y se calculó el porcentaje de desviación estándar relativa (RSD), obteniéndose un valor de 2,24%.

De forma similar, se realizaron ocho extracciones e inyecciones para determinar la precisión del método para una muestra de edulcorante que contiene aspartamo (0,8038g en 50mL) (muestra A), generando un porcentaje de desviación estándar relativa de 3,08%.

La exactitud del método analítico para la determinación de metanol en edulcorante se determinó utilizando el factor de recuperación. Primero se determinó la concentración de metanol en las muestra de edulcorante (muestras A y B) disolviendo las muestras de aspartamo en 50 mL de agua y realizando el análisis propuesto. Este paso se llevó a cabo por triplicado. Luego se realizó un enriquecimiento de las muestras con una solución patrón, para ello en el proceso de disolución de la muestra, antes del enrase a 50 mL, se agregó un volumen conocido de patrón cuyo aporte final en la muestra fuera de 2 mg L-1 de metanol. Finalmente se determinó en forma experimental la concentración total de metanol y por diferencia se obtiene la concentración de metanol agregado. Este último se relacionó con el valor de enriquecimiento. Los % de recuperación y metanol obtenidos para las muestras A y B con el método propuesto fueron de 106 y 103% y  $0,0176 \pm 0,0001$  y  $0,053 \pm 0,002$  % p/p, respectivamente.

Estos resultados muestran que el método propuesto es preciso y exacto para la estimación del contenido de metanol en muestras de edulcorante. Así mismo, observando la baja concentración de metanol determinado en las muestras se puede inferir la alta sensibilidad del método propuesto para el estudio de este componente en muestras de alimentos y bebidas.

#### CONCLUSIONES

Se encontró que el mejor método de sorción del metanol se presenta con la fibra Carbowax/divinilbenceno, además permite que sus variables sean optimizadas independiente unas de otras generando un diseño de optimización más sencillo. En el estudio de las variables que afectan el proceso de sorción se encuentra que la más importante es el tiempo de exposición de fibra independientemente del tipo de fibra utilizada. Se observa en la fibra Carbowax/divinilbenceno, Cw/DVB que aunque la agitación no genera un cambio significativo en el área de los picos si afecta la repetitividad del método por lo que es importante realizar la agitación de la muestra. Con la fibra Cw/DVB de 65 µm se obtuvieron límite de detección de 0,2 mg L-1, límite de cuantificación de 0,7 mg L-1, desviación estándar relativa de 3 % y un rango de porcentaje de recuperación entre 103-106%, concluyendo que con el método propuesto se puede determinar en forma exacta y precisa el contenido de

metanol en edulcorantes que contienen aspartamo, ofreciendo también una sensibilidad adecuada para el uso de este método para el análisis de metanol en otros tipos de alimentos.

## AGRADECIMIENTO

Se agradece el soporte financiero para el desarrollo del presente trabajo al CDCH de la UCV a través del proyecto PG 03-8738-2016

## REFERENCIAS

1. Kirklanda D.; Gatehouseb D. Aspartame: A review of genotoxicity data. *Food Chem. Toxicol.* 2015, *84*, 161-168.
2. Marinovicha M.; Gallia C.; Bosettib C.; Gallus S.; Vecchiab C. (2013). Aspartame, low-calorie sweeteners and disease: Regulatory safety and epidemiological issue. *Food Chem. Toxicol.* 2013, *60*, 109-115.
3. European Food Safety Authority. Scientific Opinion on the re-evaluation of aspartame (E951) as a food additive. *EFSA Journal.* 2013, *11*, 3496.
4. Wallage H.; Watterson J.. Formic acid and methanol concentrations in death investigations *J. Anal. Toxicol.* 2008, *32*, 241-271.
5. Gillia G.; Schiliróa T.; Traversia D.; Pignataa C.; Cordarab S.; Carrarob E. Formaldehyde adduct to human serum albumin with reference to aspartame intake. *Environ. Toxicol. Pharm.* 2008, *25*, 89-93.
6. Salas J.; Cardeal L. Headspace solid-phase microextraction gas chromatography method for determination of methanol in aspartame sweeteners. *Food Addit. Contam. Part A.* 2003, *20*, 519-523.
7. Rodríguez J.; Conde J.; Garcá F.; Pérez J. Determination of major compounds in sweet wines by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography. *J. Chromatogr. A.* 2003, *991*, 13-22.
8. Hou C.; Lin Y.; Wang Y.; Jiang C.; Wu M. Effect of storage conditions on methanol content of fruit and vegetable juices. *J Food Compos. Anal.* 2008, *21*, 410-415.
9. Granda F.; Valencia S.; Marín J.; Restrepo G. Optimización del método de microextracción en fase sólida acoplada a cromatografía gaseosa para análisis de metanol en agua. *Rev. Colomb. Quim.*, 2011, *40*, 201-210.
10. Klarić D.; Klarić I.; Mornar A.; Nigović B. Evaluation of volatile compound and food additive contents in blackberry wine, *Food Control*, 2015, *50*, 714-721.
11. Zhang C.; Lin N.; Chai X.; Zhong L.; Barnes D. A rapid method for simultaneously determining ethanol and methanol content in wines by full evaporation headspace gas chromatography. *Food Chem.* 2015, *183*, 169-172.
12. Luca A.; Mahajana P.; Edelenbos M. Changes in volatile organic compounds from wild rocket (*Diplotaxis tenuifolia* L.) during modified atmosphere storage. *Postharvest Biology and Technology.* 2016, *114*, 1-9.
13. Stupak M.; Kocourek V.; Kolouchova I.; Hajslova J. Rapid approach for the determination of alcoholic strength and overall quality check of various spirit drinks and wines using GC-MS. *Food Control.* 2017, *80*, 307-313.
14. Pawliszyn J. Handbook of solid phase microextraction. Elsevier USA, First edition 2012, pg. 204.
15. Miller J. Miller J. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Prentice Hall España. 4ta edición, 2002.