

V Workshop de Quimiometría

Badajoz, 17 y 18 de octubre de 2013



Facultad de Ciencias

Universidad de Extremadura

LIBRO DE RESÚMENES

***V Workshop de Quimiometría
para Jóvenes Investigadores***

Red Temática de Quimiometría

***Badajoz, 17-18 de octubre de 2013
Universidad de Extremadura***

ISBN: 978-84-695-7928-2

D.L.:

Título: Libro de resúmenes del V Workshop de Quimiometría para Jóvenes Investigadores

Editor/Coordinación: Arsenio Muñoz de la Peña Castrillo

Lugar: Badajoz (Octubre 2013)

Número de páginas: 84

Tirada: 100 ejemplares

Imprime: Reprografía Tajo Guadiana, S.L. (Badajoz)

ISBN: 978-84-695-7928-2

D.L.

Diseño y fotografía de portada: Pedro Casero Linares

PRESENTACION

El V Workshop de Quimiometría para Jóvenes Investigadores se presenta como una actividad de la Red Temática de Quimiometría, celebrándose en Badajoz los días 17 y 18 de Octubre de 2013.

Como precedentes de esta actividad, podemos mencionar las cuatro ediciones anteriores del Workshop, celebradas en Barcelona (2005), Tarragona (2006), Burgos (2008) y A Coruña (2011), con 42, 49, 53 y 45 asistentes, respectivamente, y la participación activa de una veintena de Grupos de Investigación de la Red.

En esta V Edición seguimos manteniendo nuestro compromiso de orientarlo a los jóvenes investigadores, que tienen un papel protagonista en el mismo.

Se pretende que sean ellos quienes nos presenten sus líneas de investigación, en las ponencias orales, y que difundan sus trabajos dentro del campo de la Quimiometría.

Es interesante destacar que el evento se dedica primordialmente a la presentación de trabajos por parte de los estudiantes de doctorado y post-docs, no teniendo este tipo de formato equivalente alguno en los Congresos de Quimiometría que existen en la actualidad.

Esta particularidad hace que esté muy bien valorado por sus participantes y es una garantía para la continuidad de la disciplina, así como para el establecimiento de futuras cooperaciones entre grupos.

Contamos en esta edición con el profesor Alejandro Olivieri, de la Universidad Nacional de Rosario (Argentina) y colaborador con varios de los grupos de investigación de la Red, que nos hablará de las “Cifras de mérito en calibración multi-vía”.

Como complemento, se prevé una sesión monográfica, dedicada especialmente a la temática “La Quimiometría en las técnicas separativas”, tal y como se acordó en la reunión de la Red, celebrada en Barcelona el día 29 de noviembre de 2012. El tema es de evidente actualidad e interés, pues dicha combinación multiplica la cantidad de información disponible para el análisis de muestras complejas, a la vez que mejora la calidad de dicha información, permitiendo acometer desafíos actuales en química analítica.

Para ello, contamos con las contribuciones de la profesora Beata Walczak, de la University of Silesia (Poland), que nos hablará de “Dealing with

chromatographic data”, así como con dos miembros de la red, la profesora María Cruz Ortiz Fernández, de la Universidad de Burgos, que disertará sobre “La ventaja de segundo orden en las técnicas de separación analítica” y con el profesor Luis Cuadros Rodríguez, de la Universidad de Granada, con la ponencia titulada “El uso de *huellas dactilares* cromatográficas inespecíficas en la autenticación de alimentos”.

El número de inscritos ha sido de 48, y el número de presentaciones será de 4 Conferencias Plenarias, 11 Comunicaciones Orales y 16 Comunicaciones en forma de Poster, con presentación oral-flash, por lo que manifestamos nuestro agradecimiento por la asistencia y participación, que se ha mantenido en el mismo nivel de ediciones anteriores, pese a los tiempos de crisis que estamos sufriendo.

Esperamos que tengáis una fructífera y agradable estancia en Badajoz, así como el fortalecimiento de los lazos que nos unen a todos los Grupos de Investigación que conforman la Red Temática de Quimiometría.

En nombre del Comité Organizador, **Bienvenidos a Badajoz.**

Arsenio Muñoz de la Peña Castrillo
Badajoz, 2013

Agradecimientos

Este evento cuenta con la colaboración de la Red Temática de Quimiometría, Ministerio de Economía y Competitividad, Gobierno de Extremadura, Fondos FEDER, Ayuntamiento de Badajoz, Rectorado de la Universidad de Extremadura, Caja Badajoz, Caja Extremadura, El Corte Inglés, Facultad de Ciencias, Escuela de Ingenierías Industriales, Grupo de Investigación ANAYCO y Departamento de Química Analítica de la UEX.

A Anna, Coordinadora de la Red Temática de Quimiometría, por su prolongada y fructífera gestión de coordinación, así como por su constante dedicación.

COORDINACIÓN DE LA RED TEMÁTICA DE QUIMIOMETRÍA

Anna de Juan Capdevila

GRUPOS DE INVESTIGACIÓN INTEGRANTES DE LA RED

*Instituto de Diagnóstico Ambiental y
Estudios del Agua (IDAEA-CSIC)
Romá Tauler Ferrer
Silvia Lacorte Bruguera*

*Universidad de Granada
Luis Cuadros Rodríguez
Juan Manuel Bosque Sendra*

*Universidad de A Coruña
José Manuel Andrade Garda*

*Universitat de Lleida
Jaume Puy Llorens*

*Universidad de Almería
Antonia Garrido Frenich*

*Universidad del País Vasco
Carlos Ubide Sebastián*

*Universitat Autònoma de Barcelona
Marcelo Blanco Romía
Jordi Coello Bonilla
Santiago Maspoch Andrés*

*Universitat Ramon Llull, Institut Quimic
de Sarrià, Barcelona
Xavier Tomás Morer*

*Universitat de Barcelona
Ana María de Juan Capdevila
Raimundo Gargallo Gómez
Joaquim Jaumot Soler*

*Universitat Rovira i Virgili, Tarragona
Ricard Boqué Martí
M. Pilar Callado Lasmarías
Joan Ferré Baldrich
María Soledad Larrechi García
Itziar Ruisánchez Capelastegui*

*Universidad de Burgos
Luis Sarabia Peinador
M. Cruz Ortíz Fernández
Ana Herrero Gutiérrez
M. Sagrario Sánchez Pastor*

*Universidad de Santiago de Compostela
Rafael Cela Torrijos
Carlos Herrero Latorre*

*Universidad de Córdoba
Ana Garrido Varo*

*Universidad de Valencia
Guillermo Ramis Ramos
Ernest Simó Alfonso
José Manuel Herrero Martínez*

*Universidad de Extremadura
Arsenio Muñoz de la Peña*

*Universidad de Valladolid
Rafael Pardo*

*Universitat de Girona
Manuela Hidalgo Muñoz
Victoria Salvadó Martín*

*Universidad Politécnica de Valencia
Alberto Ferrer Riquelme*

COMITÉ ORGANIZADOR V WORKSHOP

Coordinador del Workshop: Arsenio Muñoz de la Peña Castrillo

Miembros del Comité Organizador

Grupo de Investigación ANAYCO, Universidad de Extremadura:

Anunciación Espinosa Mansilla

Teresa Galeano Díaz

Isabel Durán Martín-Merás

Agustina Guiberteau Cabanillas

María Isabel Acedo Valenzuela

María Isabel Rodríguez Cáceres

Nielene Mora Diez

María del Pilar Godoy Caballero

María del Carmen Hurtado Sánchez

Elisabet Martín Tornero

Manuel Caro Vaca

Felipe Martín Vegas

Laura López Pajares

Grupo de Investigación AQUIMA, Universidad de Extremadura:

Pablo Valiente González

Grupo de Investigación DTERMA, Universidad de Extremadura:

Fernando López Rodríguez

**PROGRAMA del V WORKSHOP DE QUIMIOMETRÍA
para Jóvenes Investigadores**

**Red Temática de Quimiometría
Badajoz, 17 y 18 de Octubre de 2013
Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura**

Jueves 17 de octubre

Hora	Actividad
9:00-9:45	Recogida de documentación Colocación de Comunicaciones científicas en forma de Panel
9:45-10:00	Apertura del V Workshop de Quimiometría
10:00-10:50	Conferencia Plenaria Inaugural: PL-1: <i>Cifras de mérito en calibración multi-vía</i> . A. C. Olivieri, Universidad Nacional de Rosario (Argentina)
11:00-12:00	Comunicaciones Orales. Sesión I O-I-1.- <i>Estudy of the conformational equilibria of cystosine-rich DNA sequences by means of multivariate data analysis methods</i> . Sanae Benabeou. Universitat de Barcelona O-I-2.- <i>Different strategies for multivariate calibration using NIR data in the pharmaceutical quality control</i> . Vanessa Cárdenas Espitia. Universitat Autònoma de Barcelona O-I-3.- <i>Métodos analíticos amigables con el ambiente: Cromatografía líquida acoplada a espectrofluorimetría de barrido rápido y calibración multivariada</i> . Graciela Mónica Escánder. Universidad Nacional de Rosario (Argentina) O-I-4.- <i>Combinación de la técnica de electroforesis capilar en medio no acuoso con el algoritmo quimiométrico MCR-ALS para la determinación de ácidos fenólicos en aceite de oliva virgen</i> . María del Pilar Godoy Caballero. Universidad de Extremadura
12:00-12:20	Pausa café
12:30-14:00	Comunicaciones Orales. Sesión II O-II-1.- <i>Validation of screening multivariate methodology for testing adulteration</i> . María Isabel López Vilardell. Universitat Rovira I Virgili O-II-2.- <i>Researching into the optimum pH for the determination of bisphenols and their corresponding diglycidyl ethers in aqueous media by means of gas chromatography-mass spectrometry</i> . María Leticia Oca Casado. Universidad de Burgos O-II-3.- <i>El uso de herramientas quimiométricas en la interpretación de hidrogeoquímica fluvial</i> . Paola Alejandra Suarez. Universidad de Valladolid O-II-4.- <i>A kernel-based approach for fault diagnosis in bath process monitoring</i> . Raffaele Vitale. Universitat Politècnica de Valencia O-II-5.- <i>Chemometric evaluation of Saccharomyces cerevisiae metabolic</i>

	<p><i>profiles using LC-MS.</i> Mireia Farrés Rodríguez. IDAEA-CSIC. Barcelona</p> <p>O-II_6.- <i>Analysis of thalidomide and CPT-11 in human urine by second-order multivariate methods.</i> María del Carmen Hurtado Sánchez. Universidad de Extremadura</p> <p>O-II-7.- <i>Obtaining chemical and sensory images of lipid oxidation from multispectral imaging of autofluorescence.</i> Diego Airado Rodríguez. Nofima. Norway</p>
14:00-15:00	Comida
15:30-17:00	<p>Sesión I de Presentación de Comunicaciones en forma de Panel (5-10 min/Panel)</p> <p>P-I-1.- <i>Comparación de métodos de imputación para el tratamiento de datos procedentes de estudios de calidad del aire.</i> Jose Manuel Andrade Garda. Universidade da Coruña.</p> <p>P-I-2.- <i>Four-way multivariate calibration using ultra-fast high-performance liquid chromatography with fluorescence excitation-emission detection.</i> Isabel Durán Merás. Universidad de Extremadura</p> <p>P-I-3.- <i>Determination of PAHs by fluorescence spectroscopy and second-order multivariate methods.</i> Saioa Elcoroaristizabal Martín. Universidad del País Vasco (UPV/EHU)</p> <p>P-I-4.- <i>MCR on metabolic networks: Obtention of biologically meaningful pathways.</i> Abel Folch Fortuny. Universitat Politècnica de Valencia.</p> <p>P-I-5.- <i>MCR-ALS combinado con PARAFAC como herramienta para combinar datos de diferentes órdenes en el monitoreo de una cuenca.</i> Alejandro García Reiriz. Instituto de Química de Rosario (QUIR-CONICET).</p> <p>P-I-6.- <i>Study of carbamazepine photodegradation by spectroscopic, chromatographic and chemometric techniques.</i> Victor Olmos Peñarroja. Universitat de Barcelona.</p> <p>P-I-7.- <i>Application of multivariate image analysis techniques to magnetic resonance perfusión studies for prostate tumors biological analysis.</i> José Manuel Prats Montalbán. Universitat Politècnica de Valencia.</p> <p>P-I-8.- <i>Detection of adulteration in thermally treated extra virgen olive oils by FT-IR and chemometric analysis.</i> Rita Folcarelli. Università Sapienza di Roma.</p>
17:00-17:05	Pausa
17:05-17:40	Reunión de la Red Temática de Quimiometría
18:00-20:00	Visita Guiada a la Alcazaba y Casco Histórico de Badajoz
21:00	Cena Workshop

Viernes 18 de octubre

Hora	Actividad
9:00-10:30	<p>Sesión II de Presentación de Comunicaciones en forma de Panel (5-10 min/Panel)</p> <p>P-II-1.- <i>Aplicación de herramientas quimiométricas sencillas para abordar un problema de contaminación en un suelo recalificado.</i> Jose Manuel Andrade Garda. Universidade da Coruña.</p> <p>P-II-2.- <i>Técnicas de separación, diseño de experimentos y sostenibilidad.</i> Luis Sarabia Peinador. Universidad de Burgos.</p> <p>P-II-3.- <i>Evaluación de la similaridad entre cromatogramas: Monitorización de la estabilidad del aceite de oliva.</i> Lucía Valverde Som. Universidad de Granada.</p> <p>P-II-4.- <i>Infrared hyperspectral imaging combined with MCR-ALS for cholate analysis.</i> Xi Zhang. IDAEA-CSIC. Barcelona.</p> <p>P-II-5.- <i>“Ad hoc” procedure to handle the quenching effect and/or spectral overlapping with data from excitation-emission molecular fluorescence and PARAFAC decomposition.</i> Laura Rubio Martínez. Universidad de Burgos.</p> <p>P-II-6.- <i>Chemometrical analysis of a tomato metabolomic dataset.</i> Meritxell Navarro Reig. IDAEA-CSIC. Barcelona</p> <p>P-II.7.- <i>Distribución espacial de distintos contaminantes y relaciones entre ellos en un ámbito urbano.</i> Francisco Jesús Moral García. Universidad de Extremadura.</p> <p>P-II-8.- <i>Utilización del modelo probabilístico de Rasch para la evaluación del nivel de contaminación en aire ambiente rural y urbano.</i> Francisco Javier Rebollo Castillo. Universidad de Extremadura.</p>
10:30-10:50	Pausa café
11:00-14:00	<p>Sesión monográfica, dedicada a la temática “La Quimiometría en las técnicas separativas”</p> <p>PL-2: <i>Dealing with chromatographic data.</i> Beata Walczak, University of Silesia (Poland)</p> <p>PL-3: <i>La ventaja de segundo orden en las técnicas de separación analítica.</i> María Cruz Ortiz Fernández, Universidad de Burgos</p> <p>PL-4: <i>El uso de huellas dactilares cromatográficas inespecíficas en la autenticación de alimentos.</i> Luis Cuadros Rodríguez, Universidad de Granada</p>
14:00-14:15	<p>Clausura del V Workshop de Quimiometría Anna María de Juan Capdevila (Universitat de Barcelona)</p>
14:15	Comida

CONFERENCIAS

PLENARIAS

CIFRAS DE MÉRITO EN CALIBRACIÓN MULTI-VÍA

Alejandro César Olivieri

*Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas,
Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario (2000), Argentina*

RESUMEN

Las cifras analíticas de mérito son parámetros importantes que se utilizan para la comparación del rendimiento relativo de diferentes protocolos de análisis y la caracterización de su capacidad de detección. Algunas cifras importantes son la sensibilidad, la sensibilidad analítica, la selectividad, el límite de detección y el límite de cuantificación. La sensibilidad es de gran importancia debido a que permite la estimación de las restantes cifras de mérito a partir de expresiones sencillas.

En la calibración univariada clásica, la sensibilidad ha sido establecida por la IUPAC como la variación de la respuesta instrumental por unidad de variación de la concentración del analito, equivalente a la pendiente de la recta de regresión empleada para calibrar el método.¹ En la calibración multivariada de primer orden, la IUPAC recomienda el empleo de un concepto análogo: la variación de la señal neta del analito por unidad de variación de su concentración.² La señal neta del analito se define mediante una ecuación matemática que expresa la proyección de la señal de una muestra, de modo ortogonal al espacio representado por los diferentes constituyentes excepto el analito de interés.

Se ha intentado extender esta definición a la calibración multivariada de segundo orden y de órdenes superiores, con éxito sólo parcial. Por un lado, existen varios modos alternativos para definir la proyección ortogonal al espacio de los restantes constituyentes cuando los datos instrumentales son de orden superior, lo que lleva a la existencia de distintas ecuaciones para estimar la sensibilidad. Los valores estimados son diferentes, dependiendo de cómo se lleve a cabo la proyección ortogonal. Por otro lado, estas expresiones no son adecuadas, en general, para la calibración multivariada de tercer orden y de órdenes superiores.

Recientemente se ha desarrollado un método para estimar la sensibilidad en la calibración multi-vía (de segundo orden y de órdenes superiores), basada en estudios de propagación de la incertidumbre.³⁻⁵ Esto ha dado por resultado una expresión general para la estimación de la sensibilidad, aplicable a datos de orden dos, tres, etc., y también a datos de orden cero y uno. De tal modo, la expresión general cubre las diferentes complejidades de los datos instrumentales, desde los más simples (univariados) hasta los más complejos (orden superior). Además, la

expresión puede adaptarse a los diferentes modelos multivariados de orden superior, particularmente a los tres más utilizados en calibración analítica multi-vía con múltiples muestras, como son el análisis paralelo de factores (PARAFAC), la resolución multivariada de curvas con cuadrados mínimos alternantes (MCR-ALS), y la regresión en cuadrados mínimos parciales con multi-linealización residual (PLS/RML).

La expresión general toma la forma siguiente:

$$\text{SEN}_n = \left\{ \mathbf{g}_n^T \left[\mathbf{Z}_{\text{exp}}^T (\mathbf{I} - \mathbf{Z}_{\text{unx}} \mathbf{Z}_{\text{unx}}^+) \mathbf{Z}_{\text{exp}} \right]^{-1} \mathbf{g}_n \right\}^{1/2} \quad (1)$$

donde SEN_n es la sensibilidad para el constituyente n (el analito de interés), \mathbf{Z}_{exp} es, en general, una matriz que contiene información acerca de los componentes esperados ('exp' por *expected*), es decir, los componentes presentes en la calibración (o variables latentes que modelen los datos de calibración), \mathbf{Z}_{unx} es una matriz con información acerca de los componentes inesperados ('unx' por *unexpected*), es decir, los componentes que sólo están presentes en la muestra y no en la calibración, y \mathbf{g}_n es un vector cuya función es seleccionar el analito de interés entre los diferentes constituyentes, o combinar la información de los diferentes constituyentes de manera que la sensibilidad sea específica del analito de interés.

Las expresiones específicas de los parámetros que figuran en la ecuación (1) dependen del orden de los datos y del modelo específico empleado para procesar los datos durante la fase de calibración y predicción de la concentración del analito. Las diferentes posibilidades serán discutidas durante la presentación, así como su uso para la estimación de otras cifras de mérito: sensibilidad analítica, selectividad, incertidumbre en la concentración predicha, límite de detección y límite de cuantificación.

Referencias

- [1] Danzer, K.; Currie, L. A. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 993
- [2] Olivieri, A. C.; Faber, N. M.; Ferré, J.; Boqué, R.; Kalivas, J. H.; Mark, H. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 633
- [3] Olivieri, A. C.; Faber, N. M. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 186.
- [4] Bauza, C.; Ibañez, G. A.; Tauler, R.; Olivieri, A. C. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 8697.
- [5] Allegrini, F.; Olivieri, A. C. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 10823.

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto CTQ2011-25388), Universidad Nacional de Rosario, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT, Proyecto No. PIP 2010-0084).

DEALING WITH CHROMATOGRAPHIC DATA

Beata Walczak

*Institute of Chemistry, University of Silesia
40-006 Katowice, 9 Szkolna Street, Poland*

RESUMEN

Analysis of chromatographic data is a multistage process. All its elements are equally important and decide about final results and conclusions. There are strict rules concerning sampling (in a case of natural products), experimental design, data modeling, and results validation. There are not, however, any established rules concerning data pre-processing. The preprocessing step usually involves preprocessing of individual signals (signals enhancement via signals de-noising and background elimination), as well as preprocessing of the signal set (signal transformations, normalization, alignment, etc.). All these aspects of chromatographic data preprocessing will be discussed and illustrated for the simulated and real data sets. Special attention will be paid to the data pairwise representation (which does not require data warping [1,2]) and data normalization, aiming on a removal of size effect. Moreover, a comparison of data processing based on a peak table and on entire signals (fingerprints) will be presented.

References

- [1] P. Zerzucha, D. Boguszewska, B. Zagdanska, B. Walczak, Non-parametric multivariate analysis of variance in proteomic response of potato to the drought stress, *Analytica Chimica Acta*, 719 (2012) 1-7
- [2] P. Zerzucha, M. Kazura, D. de Beer, E. Joubert, A.E. Schulze, T. Beelders, A. de Villiers, B. Walczak, A new concept for variance analysis of hyphenated chromatographic data avoiding signal warping, *Journal of Chromatography A*, 1291 (2013) 64-72

SESIÓN PLENARIA

CÓDIGO PL-2

LA VENTAJA DE SEGUNDO ORDEN EN LAS TÉCNICAS DE SEPARACIÓN ANALÍTICA

M.C. Ortiz

¹*Dpto. de Química*

Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos s/n 09001 Burgos, España

RESUMEN

Varias normativas legales, de obligado cumplimiento, sobre el control de pesticidas [1], migrantes [2] y residuos de tratamientos veterinarios en alimentos [3,4] exigen que los procedimientos de análisis utilizados para la identificación y cuantificación de analitos cumplan criterios estrictos que son compartidos en el ámbito del control del dopaje [5] y medioambiente [6]. En estas normativas se propone utilizar técnicas cromatográficas con detectores multivariantes (en general MS, MSⁿ), de modo que la identificación se haga en base al tiempo de retención, RT, y al espectro registrado en modo completo (full scan) o monitorizando iones individuales (SIM). Se exige que los tiempos de retención relativos no sobrepasen un límite preestablecido y también se tienen que cumplir condiciones específicas para la identificación del espectro de masas. En este sentido, la tolerancia máxima permitida para la intensidad relativa de los iones de cualificación es el requerimiento más utilizado. En general la tolerancia se expresa como porcentaje de la intensidad respecto del pico base (abundancia relativa). Además, el número de iones cualificadores (transformado en puntos de identificación, IP) dependen de la técnica de MS utilizada y de si el compuesto analizado está prohibido o tiene límite máximo permitido. El concepto de IP es reciente pero es clave para la identificación de un residuo, pesticida, migrante u otro compuesto sometido a regulación legal.

Cuando los datos proceden de técnicas cromatográficas y se registran varios iones característicos en varios tiempos de elución se dispone de una matriz de datos en cada muestra, formada por las abundancias x_{ij} registradas en los $i=1, \dots, I$ tiempos de elución de los $j=1, \dots, J$ iones seleccionados. Variando las muestras $k=1 \dots K$ se tiene un tensor de tres vías $\underline{\mathbf{X}} = (x_{ijk})$. Si $\underline{\mathbf{X}}$ cumple la propiedad de segundo orden, mediante una técnica quimiométrica apropiada, que aporte solución única, será posible la identificación del factor asociado a cada analito y su cuantificación [7].

La propiedad de segundo orden es imprescindible para la identificación inequívoca en los problemas de coelución de analitos cuando comparten iones cualificadores. Esta posibilidad modifica la necesidad de selectividad “*a priori*” en estos análisis, de hecho se habla ya de la “separación matemática”.

Además, en el modo muestral del tensor \underline{X} se puede incorporar información muy diversa, lo que unido a la identificación única de cada analito permite: 1) Obtener modelos de calibrado más estables en el tiempo 2) Optimizar las etapas de preparación de la muestra, previas a la cromatografía, sin necesidad de hacer un calibrado en cada una de ellas 3) Incorporar la cinética de la extracción para determinar la fibra adecuada en procedimientos de SPME-CG/MS 4) Hacer análisis con identificación inequívoca y cuantificación en presencia de coeluyentes inyectando volúmenes variables mediante un dispositivo PTV .

Referencias

- [1] Document N° SANCO/12495/2011. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Implemented by 01/01/2012.
- [2] Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials, EUR 24105 EN – first ed. 2009.
- [3] Commission Decision 2002/657/EC of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and interpretation of results.
- [4] FDA Center for Veterinary Medicine Guidance for Industry (2003) Mass spectrometry for confirmation of the identity of animal drug residues.
- [5] WADA. Technical Document TD2003IDCR (2003) Identification criteria for qualitative assays incorporating chromatographic and mass spectrometry.
- [6] ISO Standard 22892 (2006) Soil quality – Guidelines for the identification of target compounds by gas chromatography and mass spectrometry.
- [7] M.C. Ortiz, L. Sarabia, (2007) Quantitative determination in chromatographic analysis based on n-way calibration strategies, *Journal of Chromatography A*, **1158**, 94–110.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación aportada por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2011-26022) y la Junta de Castilla y León (BU108A11-2)

EL USO DE "HUELLAS DACTILARES" CROMATOGRÁFICAS INESPECÍFICAS EN LA AUTENTIFICACIÓN DE ALIMENTOS

L. Cuadros Rodríguez⁽¹⁾, A. González Casado⁽¹⁾, C. Ruíz Samblás⁽¹⁾, E. Pérez Castaño⁽¹⁾, L. Valverde Som⁽¹⁾, F.P. Rodríguez García⁽²⁾.

⁽¹⁾ Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, c/ Fuentenueva s/n, 18071, Granada (e-mail: lcuadros@ ugr.es)

⁽²⁾ Servicio de Control de la Calidad Agroalimentaria, Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural, Junta de Andalucía, c/ Tabladilla s/n, 41071 Sevilla.

RESUMEN

Existen diferentes enfoques aplicables a la autentificación de alimentos que se diferencian en el fundamento científico-técnico de la información que se adquiere. Los más habituales son los que utilizan información sobre: (i) componentes químicos; (ii) isótopos estables; y (iii) ADN. El enfoque basado en el uso de componentes químicos (o simplemente enfoque químico) requiere la realización de análisis químicos que permitan adquirir información, explícita o implícita, sobre componentes individuales o familias de componentes específicos del aceite de oliva relacionado con la característica que se pretende autentificar: origen geográfico, variedad botánica, categoría, calidad diferenciada, ausencia de aceites extraños, etc.

Para la aplicación práctica del enfoque químico se pueden utilizar tres metodologías analíticas: marcadores químicos, perfil composicional, y "huellas dactilares" instrumentales. La metodología de marcadores químicos se basa en la determinación (detección, identificación y calificación o cuantificación) de unos pocos componentes químicos característicos que deben encontrarse en unos determinados niveles o rangos en función de la característica a autentificar. El término perfil composicional se refiere al conjunto de valores que caracteriza la proporción particular o distribución de los contenidos de una serie de constituyentes similares entre sí. La metodología de perfiles composicionales es en realidad una extensión de la anterior que se aplica sobre el conjunto de compuestos que constituyen la fracción de interés y que son comunes a todas las muestras; la aplicación se basa en la diferencia entre las proporciones relativas de los diferentes componentes. Una ventaja adicional de esta última metodología es que no es absolutamente imprescindible identificar y/o cuantificar cada uno de los componentes, sino que indirectamente podría utilizarse como perfil composicional las proporciones entre las intensidades de las señales analíticas previamente normalizadas, p.e.: las áreas o alturas de pico relativas con respecto a la de un patrón interno.

La metodología de "huellas dactilares", término derivado de la metabolómica, se basa en considerar de forma global la señal suministrada y registrada por un instrumento analítico, p.e.: un espectro o un cromatograma, obtenido directamente sobre el producto de interés o sobre una de sus fracciones después de un proceso previo de separación. Parte de la premisa de que la forma e intensidad del registro constituye la "huella dactilar" instrumental del producto, o de la fracción considerada, ya que es característica de él y refleja de forma implícita su composición química. Esta metodología se fundamenta en la existencia de diferencias en los perfiles composicionales y, por ello, se suelen aplicar cuando se ha demostrado que los métodos composicionales son adecuados. Dependiendo del carácter de la información asociada a las huellas instrumentales, esta se puede dividir en dos grupos: (a) inespecíficas: aquellas obtenidas de una señal en las que no se puede diferenciar información individual sobre los diferentes componentes (p.e., los espectros moleculares); y (b) específicas: las señales están lo suficientemente resueltas como para poder obtener información de componentes individuales o de grupos formados por compuestos de una misma familia.

El tratamiento de los datos que conforman las señales inespecíficas ha de hacerse forzosamente aplicando métodos quimiométricos de análisis de datos multivariantes para el desarrollo de modelos y reglas de clasificación o de predicción (regresión). Dichos métodos pueden ser:

- métodos estadístico-quimiométricos "clásicos"
- métodos computacionales de minería de datos

Tradicionalmente, por sus propias características, las señales cromatográficas (cromatograma) se han asociado al grupo de las "huellas dactilares" específicas. Pero si se sacrifica la resolución cromatográfica a favor de variables de tipo práctico como tiempo o coste, es posible obtener señales cromatográficas con un alto grado de inespecificidad. En esta ponencia se discute sobre la metodología a utilizar en este último caso y se revisan algunas aplicaciones encontradas en la bibliografía. Igualmente se presentan las últimas aportaciones que ha realizado nuestro grupo de investigación en la resolución de problemas relacionados con la autenticación del aceite de oliva y algunas de los problemas en los que actualmente estamos trabajando.

**COMUNICACIONES
ORALES**

STUDY OF THE CONFORMATIONAL EQUILIBRIA OF CYTOSINE-RICH DNA SEQUENCES BY MEANS OF MULTIVARIATE DATA ANALYSIS METHODS

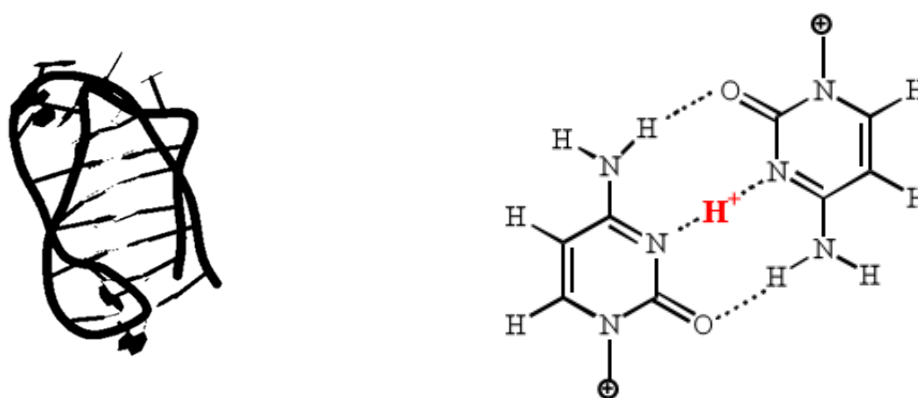
S. Benabou¹, A. Sadurní¹, R. Eritja², R. Gargallo¹

¹Department of Analytical Chemistry, University of Barcelona, 08028 Barcelona, Spain, Sbenabou13@gmail.com

²Institute for Research in Biomedicine, IQAC-CSIC, CIBER-BBN Networking Centre on Bioengineering, Biomaterials

ABSTRACT

Cytosine-rich regions of DNA are capable of forming complex structures known as *i*-motif (see left panel). The formation of such structures *in vitro* has been demonstrated in DNA sequences corresponding to the end of telomeres [1] and to the promoter regions of several oncogenes, such as *c-kit*, *c-myc* or *bcl-2* [2]. The existence of these structures *in vivo* is still a matter of discussion because the stability of *i*-motifs is strongly dependent on pH, being maximal at pH values near the pK_a of the cytosine base (~4.5, right panel).



Left: intramolecular *i*-motif structure. Right: C⁺·C, the constituent block of *i*-motif

In the present study firstly, we have focused our attention on cytosine-rich sequences located near the promoter region of the *n-myc* gene. The interest in the study of this gene lies in the fact that it is important in defining the prognosis and treatment of neuroblastic tumors [3]. Secondly, we have studied the influence of bases, such as thymine, cytosine, adenine or guanine, located in the loops on the overall stability of the *i*-motif structures.

Circular dichroism and molecular absorption spectroscopies have been used to monitor the experiments (acid-base titrations and meltings) carried out. Multivariate data analysis based on soft- and hard-modeling methods have been used to recover qualitative and quantitative information about the species and conformations present in all experiments.

The cytosine-rich sequences form intramolecular *i*-motifs which are stable throughout the pH range 3-6, being their maximal stability at pH 4.5. At the physiological conditions, the presence of the *i*-motif structure is marginal. Melting experiments have allowed the calculation of thermodynamic parameters, such as enthalpy and entropy changes, related to the unfolding of the *i*-motif. On the other hand, the application of multivariate approaches allowed the successful resolution of systems involving *i*-motif structures.

References

- [1] S. Fernandez; R. Eritja; A. Aviñó; J. Jaumot; R. Gargallo. Influence of pH, temperature and the cationic porphyrin TMPyP4 on the stability of the *i*-motif formed by the 5'-(C₃TA₂)₄-3' sequence of the human telomere. *Int. J. Biol. Macromol.*, Vol. 49, 729-736 (2011)
- [2] P. Bucek; J. Jaumot; A. Aviñó; R. Eritja; R. Gargallo. pH-modulated Watson-Crick duplex-quadruplex equilibria of guanine-rich and cytosine-rich DNA sequences 140 bp upstream of the *c-kit* transcription initiation site. *Chemistry-A European Journal*, Vol. 15, 12663-12671 (2009).
- [3] G. Perini; D. Diolaiti; A. Porro; G. Della Valle. In vivo transcriptional regulation of N-Myc target genes is controlled by E-box methylation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(34):12117-12122 (2005).

Acknowledgement

We acknowledge funding from both the Spanish government (CTQ2012-38616-C02-02) and Catalan government (2009 SGR 45).

DIFFERENT STRATEGIES FOR MULTIVARIATE CALIBRATION USING NIR DATA IN THE PHARMACEUTICAL QUALITY CONTROL

Cárdenas V., Alcalà M., Blanco M.

Applied Chemometrics Research Group, Chemistry Department (Analytical Chemistry), Faculty of Sciences, Universitat Autònoma de Barcelona, Spain

ABSTRACT

Near infrared spectroscopy (NIR) together with chemometrics data processing is considered one of the fastest and most versatile analytical methods for the determination of important parameters of pharmaceutical products in the final stage and throughout the manufacturing process. In order to quantify the concentration of the active principal ingredient (API) in a pharmaceutical formulation during the granulation step, NIR multivariate calibration models have been calculated using three different strategies by partial least squares regression (PLS1). To obtain a calibration model with a good predictive ability, it is necessary to add the variability sources of the production samples to the calibration set. Therefore, three different calibration strategies have been used: **a) calculation and addition of the process spectrum¹**, which is a virtual spectrum that incorporates the variability added by the manufacturing process, to the calibration set. In this case, the difference between a production sample (granulate) and a powder sample prepared in the laboratory with the same composition is added to the calibration set, and in this sense a new spectra matrix containing the all the process variability is obtained. **b) The under and over dosage of industrial granulates** is a methodology in which a calibration set that contains the physical and chemical variability can be obtained by using a industrial granulate as the base compound for the sample preparation. Subsequent addition either of API or placebo (excipients mixture) spanned the samples in a certain concentration range that allows the quantification of the API in each industrial sample. **c) The third strategy** consists in the use of **mix calibration sets** which contain two groups of samples (laboratory and industrial granulates). This approach has the advantage of adding the chemical variability through spanning the API content present in the laboratory samples, and the physical variability as an intrinsic characteristic of granulates. For both the powder laboratory samples and the under/over dosage samples, known quantities of API and placebos have been weighed, spanned in an API

SESIÓN ORAL I**CÓDIGO O-I-2**

concentration range of $\pm 20\%$ with respect to the nominal value present in the formulation. API nominal concentration value is given as 10 mg/g aprox. To build up the calibration model, four consecutive steps were followed: 1) spectral pretreatment 2) Selection of the calibration set 3) construction of the calibration model using the PLS1 regression algorithm and 4) the validation of the model.

The use of derivatives combined with standard normal variate (SNV) has been the best spectral pretreatment that, on the one hand, allowed the increase of the differential between broad and overlapped bands characteristic of NIR, and on the other hand, corrects the scatter effects due to heterogeneous particle size.

Principal component analysis was used to choose the samples of the calibration set which should contain the maximum spectral variability and spanned in the all concentration range. Through calculation of the model using PLS1 regression, the correlation between the analytical signal and the concentration has been maximized and in this sense it has been possible to build up a calibration model with a good predictive analysis. The models were validated using several batches of industrial granulates collected during one year. The predicted values obtained with the models corroborate their usefulness in control quality processes for the pharmaceutical industry.

CALIBRATION						PREDICTION (41 SAMPLES) Granulates		
Strategy used	No Samples	Wavelength range (nm)	Number PLS factors	%Y-Explained variance	RMSEC (mg/g)	RMSEP (mg/g)	Average residual	Standard deviation
Under and over dosage of granulates	18	2104-2498	6	99.9	0.046	0.228	0.054	0.224
Calculation and addition of process spectra	23	1100-2498	6	99.9	0.039	0.249	-0.014	0.252
Mix calibration sets	23	1100-2498	5	98.7	0.101	0.187	-0.013	0.19

References

- [1] Blanco M., Peguero A., Analysis of pharmaceuticals by NIR spectroscopy without a references method, Trends in Analytical Chemistry, 29(10), 2010.
- [2] Blanco Romía M., Alcalà Bernardez., NIR spectroscopy in pharmaceutical analysis: off-line and at-line PAT applications. capítulo 14(463-486), Process Analytical technology. Wiley 2^{da} Edición, 2010.

**MÉTODOS ANALÍTICOS AMIGABLES CON EL AMBIENTE:
CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA ACOPLADA A
ESPECTROFLUORIMETRÍA DE BARRIDO RÁPIDO Y
CALIBRACIÓN MULTIVARIADA**

Graciela M. Escandar

*Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, 2000, Rosario, Argentina.
escandar@iquir-conicet.gov.ar*

RESUMEN

En la actualidad, se ha puesto especial interés en el desarrollo y optimización de métodos de cuantificación confiables que se alineen bajo los principios de la Química Analítica Verde [1]. El objetivo es minimizar el impacto ambiental negativo de ciertas actividades químicas, evitando que los procedimientos empleados no contaminen el espacio que se pretende preservar.

Teniendo presente esta premisa, uno de los recursos empleados por nuestro grupo de investigación es el acoplamiento de cromatografía líquida de alta eficiencia a espectroscopía de fluorescencia de barrido rápido (HPLC-FSFS) y calibración multivariada. En un tiempo corto y con mínimo gasto de solventes se obtienen datos de segundo orden a partir de matrices de tiempo de elución cromatográfica-espectros de emisión de fluorescencia. El procesamiento de estos datos con algoritmos adecuados permite lograr la llamada *ventaja de segundo orden*, propiedad que posibilita el análisis de componentes calibrados en presencia de interferentes no calibrados, y resulta especialmente útil en la evaluación de muestras complejas.

En esta presentación, se describen dos ejemplos donde se emplea la estrategia analítica antes mencionada. En uno de ellos se discute la determinación simultánea de 10 hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) señalados como extremadamente tóxicos por distintas agencias ambientales, en presencia de dos HPAs adicionales seleccionados como interferentes [2]. El procesamiento de los datos se realiza con dos algoritmos que no requieren alineación cromatográfica: MCR-ALS (*multivariate curve resolution-alternating least-squares*) y PARAFAC2 (*parallel factor analysis 2*), y se discuten los alcances de cada uno de ellos evaluando las recuperaciones de los analitos en diferentes tipos de muestras de aguas y aceites de oliva.

En un segundo ejemplo se describe la determinación de galantamina (GAL), inhibidor competitivo de la acetilcolinesterasa utilizado para el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer, y sus principales metabolitos en muestras de suero humano [3]. Las metodologías actualmente disponibles para la identificación y cuantificación de estos analitos se basan en la aplicación de HPLC con pasos previos de extracción con solvente orgánico o preconcentración en fase sólida, fases móviles con alto porcentaje de solvente orgánico y gradientes de elución que permiten separarlos en tiempos de entre 30 y 45 minutos. En la presente propuesta, al emplear HPLC-FSFS acoplada a calibración multivariada, se logra la cuantificación de los mencionados compuestos a niveles de nanogramos por mililitro (partes por billón), sin pasos previos de preconcentración ni extracción con solventes, con mínimo esfuerzo operacional, empleando un porcentaje mínimo de solvente orgánico en la fase móvil y en un tiempo total de análisis de 5 minutos. Debido a que el suero presenta componentes que se solapan con las bandas cromatográficas de GAL y sus metabolitos, la resolución satisfactoria se alcanza registrando por cada muestra matrices de tiempo de elución-espectros de emisión y aplicando el algoritmo quimiométrico MCR-ALS.

Es de esperar que estas metodologías, que le suman a las propiedades analíticas deseables de exactitud, precisión, sensibilidad y selectividad la importante característica de cuidar el ambiente, se difundan y comiencen a aplicarse con mayor frecuencia en la práctica corriente de laboratorios industriales, clínicos y de control de calidad.

Bibliografía

- [1] Molina Díaz, A.; García Reyes, J.F.; Gilbert López, B. Trends Anal. Chem. 29 (2010) 654.
- [2] Bortolato, S.A.; Arancibia, J.A.; Escandar, G.M. Anal. Chem. 81 (2009) 8074.
- [3] Culzoni, M.J; Aucelio, R.; Escandar, G.M. Anal. Chim. Acta 740 (2012) 27.

Agradecimientos

Universidad Nacional de Rosario, CONICET (PIP 1050), ANPCyT (PICT 2010-0084), Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto CTQ2011-25388).

**COMBINACIÓN DE LA TÉCNICA DE ELECTROFORESIS
CAPILAR EN MEDIO NO ACUOSO CON EL ALGORITMO
QUIMIOMÉTRICO MCR-ALS PARA LA DETERMINACIÓN DE
ÁCIDOS FENÓLICOS EN ACEITE DE OLIVA VIRGEN**

María del Pilar Godoy-Caballero^{1}, María Julia Culzoni², María Isabel Acedo-Valenzuela¹,
Teresa Galeano-Díaz¹*

¹*Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, Avda. Elvas s/n, Badajoz,
España*

²*Departamento de Química Analítica, Universidad de Litoral, Ciudad Universitaria, Paraje El
Pozo, CC242, S3000, Santa Fe, Argetina*

**pgodoy@unex.es*

RESUMEN

Se presenta el desarrollo de un método de electroforesis capilar en medio no acuoso (NACE) con detección UV-visible que, junto con el algoritmo quimiométrico resolución multivariada de curvas por cuadrados mínimos alternantes (MCR-ALS), permite llevar a cabo la resolución y la cuantificación de una mezcla de compuestos fenólicos en aceite de oliva virgen (AOV). Los compuestos fenólicos estudiados son los ácidos *p*-cumárico (*p*-CUM), cafeico (CAF), ferúlico (FER), 3,4-dihidroxifenilacético (DOPAC), vanílico (VAN) y 4-hidroxifenilacético (4HF). Todos ellos presentan diferentes espectros de absorción y perfiles de tiempo superpuestos, tanto con las interferencias de la matriz como entre ellos.

La estrategia empleada para resolverlos requiere de la construcción de un modelo de MCR-ALS, compuesto por matrices aumentadas en el modo temporal, es decir, los espectros se mantienen invariables, mientras que los perfiles de tiempo pueden variar entre muestras. En este sentido, se emplea MCR-ALS para minimizar el efecto debido a las interferencias, teniendo en cuenta la ventaja de segundo orden inherente a este algoritmo que, además, permite tratar conjuntos de datos que se desvían de la trilinealidad, característica importante de los datos empleados. El método se utilizó inicialmente para resolver mezclas patrón de los analitos, aleatoriamente preparadas en 1-propanol y, posteriormente, en muestras reales de AOV, obteniendo en todos los casos recuperaciones cercanas al 100 %. La importancia y la novedad de este desarrollo se deben a que la combinación de datos de NACE de segundo orden con el algoritmo MCR-ALS permite cuantificar estos compuestos en AOV simplificando en gran medida las etapas previas de tratamiento de la muestra.

Agradecimientos

María del Pilar Godoy-Caballero agradece al Ministerio de Educación de España la beca FPU (Orden EDU/3083/2009, de 6 de noviembre, BOE nº 277, de 17/11/09). Los autores también agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (Proyecto CTQ2011-25388) cofinanciado por los fondos FEDER, así como la financiación del Gobierno de Extremadura y de los fondos europeos FEDER (Proyecto GR1003 al grupo de investigación FQM003).

VALIDATION OF SCREENING MULTIVARIATE METHODOLOGY FOR TESTING ADULTERATION

M.I. López, N. Colomer, I. Ruisánchez, M.P. Callao

*Chemometrics, Qualimetrics and Nanosensors Group,
Analytical and Organic Chemistry Department, Rovira i Virgili University,
C/. Marcel·lí Domingo, s/n, 43007 Tarragona (Spain)*

mariaisabel.lopez@urv.cat

ABSTRACT

Qualitative analysis is characterized by its binary nature: presence/absence according to specific criteria. The criteria of classification can be related with a specific measurement (univariate analysis) or through multiple nonspecific signals that after a treatment give a binary response (multivariate analysis). The last one has turned into a powerful tool for testing food fraud [1].

As any analytical method, multivariate qualitative methods have to be validated. However the validation protocols of qualitative methods is not as developed as quantitative methods, and, even more, the validation for multivariate methodologies is less established than univariate ones. Nevertheless, several performance parameters such as sensitivity, specificity and other related indexes are well defined [2], but their dependence between performance parameters and the amount of adulterant present on the sample has not been considered an important aspect yet.

The aim of this study is the development and validation of a screening multivariate methodology for testing adulteration. As a case study, a hazelnut pastes adulteration problem is considered. As adulterants, two different compounds were taken into account; (1) a similar product such as almond paste and (2) an unexpected one as chickpea flour. Spectral data were obtained by IR-ATR (Attenuated Total Reflection Infrared spectroscopy) and the one-class model was established by Soft Independent Modelling of Class Analogies (SIMCA). Representative samples were selected to be spiked with adulterants, almond or chickpea, at different levels.

To validate the model, the main performance parameters were established according to Contingence Tables, without considering the effect of the amount of adulterant in samples. Secondly, the qualitative response at different percentage of adulteration was assessed to obtain additional performance parameters such as the limit of detection and unreliability region. To do this, the strategy followed was to

establish Performance Characteristics Curves, similarly to univariate screening approaches [3, 4].

References

- [1] P. Oliveri, G. Downey, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 35 (2012) 74-86.
- [2] R. Galarini, R. Buratti, L. Fioroni, L. Contiero, F. Lega, *Anal. Chim. Acta*, 700 (2011) 2-10.
- [3] E. Trullols, I. Ruisánchez, F.X. Rius, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23 (2004) 137-145.
- [4] S.L.R. Ellison, T. Fearn, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24 (2005) 468-476.

RESEARCHING INTO THE OPTIMUM pH FOR THE DETERMINATION OF BISPHENOLS AND THEIR CORRESPONDING DIGLYCIDYL ETHERS IN AQUEOUS MEDIA BY MEANS OF GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

M.L. Oca¹, M.C. Ortiz¹, L. Sarabia², A. Herrero¹

*¹Department of Chemistry and ²Department of Mathematics and Computation
Faculty of Sciences, University of Burgos, Plaza Misael Bañuelos s/n 09001 Burgos, Spain*

ABSTRACT

Recently, the role of bisphenol A (BPA) as an endocrine disruptor and its effects on human health are being subjected to intensive research. In regulatory terms, the manufacture, placing on the market and importation into the European Union of polycarbonate feeding bottles for children under the age of 12 months are prohibited by Commission implementing Regulation (EU) No 321/2011 [1] since mid-2011; this regulation amends the Commission Regulation (EU) No 10/2011 [2], where a specific migration limit for BPA of 0.6 mg/kg is set out. However, this resolution on BPA is being revised by the European Union after food agencies of several member states have lately informed about the need to remove this compound from materials intended to come into contact with food; this is the case of various recyclable plastics and the inner coating of food and beverage cans, in whose production bisphenol A diglycidyl ether (BADGE), which is capable of releasing BPA by degradation, is often used. In accordance with those reports, France has banned the presence of BPA in any food contact packaging since 1 January 2014, except for those aimed at pregnant mothers and children under the age of three, in which case that prohibition came into force on 1 January 2013. Furthermore, the French Parliament has recently announced its intention of asking the European Union to reinforce controls on BPA because of the possible risks of contamination through the skin.

This is the context which the present work is framed in, where the influence of the pH of the medium on the determination of BPA, BADGE, bisphenol F (BPF) and its diglycidyl ether derivative (BFDGE) by GC-MS was evaluated, using BPA-d₁₆ as internal standard and PARAFAC decompositions as a multiway technique for the unequivocal identification and quantification of the four analytes. Samples were prepared in ethanol 50% (v/v), known as food simulant D1, and they were pretreated by solid-phase extraction (SPE). It was fundamental in this work to bear in mind that (i) the structure of both BFDGE and BADGE has two 2,3-epoxypropoxy groups; and that (ii) epoxides can undergo an acid- or base-catalyzed ring-opening via a nucleophilic substitution reaction, which would yield

compounds different from the starting ones. This parallel reaction would make the SIM-mode mass-spectrometry detection of epoxy compounds difficult, even impossible if the selected ions for the epoxy derivative were not included in the fragmentation pattern of the reaction product.

Several simulant samples spiked with BPF, BPA, BFDGE and BADGE at a concentration of 2400 ng L⁻¹ and adjusted to six pH values between 2 and 12 were analysed. It was found that the best results for both repeatability and recovery rates for the four analytes were achieved in the pH region 8–10. This conclusion agrees, on the one hand, with the fact that extreme pH conditions will cause the loss of BFDGE and BADGE by epoxide-opening and, on the other hand, with the pK_{a, 25 °C} values of BPF and BPA, both around 9.8. A one-way ANOVA for the factor pH at three levels (8, 9 and 10) enabled to assert that (i) there was effect of that factor on the coefficient of variation and the recovery rate of the analytes and (ii) the most suitable pH value for the simultaneous determination of the four compounds was 9.

The improvement in the recovery rates for BFDGE and BADGE was proved from the analysis of simulant samples adjusted to pH 9 and fortified at concentrations between 800 and 4000 ng L⁻¹ of the four analytes. The average recovery percentages obtained for BFDGE and BADGE were, respectively, 54.16% and 66.34%, both greater than those established in [3].

Bibliography

- [1] Commission Implementing Regulation (EU) No 321/2011 of 1 April 2011 amending Regulation (EU) No 10/2011 as regards the restriction of use of Bisphenol A in plastic infant feeding bottles. Off. J. Eur. Union L87, 1–2.
- [2] Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Off. J. Eur. Union L12, 1–89.
- [3] M.L. Oca, M.C. Ortiz, A. Herrero, L.A. Sarabia, *Optimization of a GC/MS procedure that uses parallel factor analysis for the determination of bisphenols and their diglycidyl ethers after migration from polycarbonate tableware*, Talanta, 106 (2013) 266–280.

Acknowledgements

The authors wish to thank the financial support from Ministerio de Economía y Competitividad and Junta de Castilla y León through projects CTQ2011-26022 and BU108A11-2, respectively. M.L. Oca is particularly grateful to Universidad de Burgos for her FPI grant.

EL USO DE HERRAMIENTAS QUIMIOMÉTRICAS EN LA INTERPRETACIÓN DE HIDROGEOQUÍMICA FLUVIAL

P. Suarez, M. Vega, R. Pardo

paolasuarez792@gmail.com

*Dept. de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid
Paseo Belén 7, Campus Miguel Delibes, 47011 Valladolid*

RESUMEN

En estudios de hidrogeoquímica fluvial, así como en la mayoría de estudios ambientales, la gran cantidad de información que se reúne debe ser tratada con herramientas que permitan una rápida interpretación y visualización de los datos. Es por ésta razón que se ha recurrido al uso de las utilidades de la quimiometría.

El río Negro, ubicado al norte de la provincia argentina de Chaco, es un sistema fluvial de llanura, de clima subtropical atlántico húmedo, con precipitaciones medias anuales de entre 900-1200 mm. Los suelos que atraviesa presentan características salinas y en su tramo medio-bajo atraviesa los Humedales Chaco, una zona humedales designado sitio RAMSAR n.º 1366 el 2 de febrero de 2004, por lo que sustenta una amplia diversidad biológica de importancia internacional. Si bien en las áreas de nacientes el río presenta baja influencia antrópica, en el área cercana a su desembocadura recibe desechos provenientes de los asentamientos poblacionales e industriales cercanos.

Se han tomado muestras de aguas y sedimentos de fondo en tres puntos transversales del río (márgenes y cauce central) de cuatro puntos longitudinales: nacientes, dos tramos medios y desembocadura. En laboratorio se han realizado análisis químicos de aguas y sedimentos así como análisis granulométricos. El análisis e interpretación de los datos experimentales se ha llevado a cabo tanto por técnicas estadísticas univariantes (pruebas de significación, ANOVA) como multivariantes (análisis clúster y análisis en componentes principales). Debido a la naturaleza tridimensional de la matriz de datos, se ha aplicado también análisis en componentes principales de tres vías (Tucker3 y PARAFAC).

Los resultados obtenidos señalan que no existen variaciones transversales significativas en la química ni la granulometría de los sedimentos de fondo. Las variaciones observadas tanto en aguas como en sedimentos se deben principalmente a las diferencias estacionales que ocasionan variaciones en el caudal y, en menor medida, a su ubicación a lo largo del cauce, siendo las áreas de

desembocadura las que presentan características claramente diferentes respecto a los demás puntos de muestro, en todos los períodos analizados.

Agradecimientos

P. Suárez agradece a CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina) y a la UNNE (Universidad Nacional del Nordeste, Argentina) la ayuda financiera para la realización de este trabajo, que forma parte de su Tesis Doctoral.

A KERNEL-BASED APPROACH FOR FAULT DIAGNOSIS IN BATCH PROCESS MONITORING

R. Vitale¹, O.E. de Noord², A. Ferrer¹

*¹Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad,
Universitat Politècnica de València, Edificio 7A, Camino de Vera s/n
46002 Valencia, Spain*

*²Shell Global Solutions International B.V., Shell Technology Centre Amsterdam, PO Box 38000,
1030 BN Amsterdam, The Netherlands
rvitale86@gmail.com*

ABSTRACT

In the past decade, non-linear data analysis techniques, such as the kernel-based ones, have been widely applied in different fields especially for their capability to model complex relationships. Many variants of these methods exist, but each of them is based on a so-called kernel transformation: a kernel function is applied to the original data matrix, transforming it into a square symmetric one, whose elements represent distance or dissimilarity measures between two observations. This actually means mapping the data in a higher dimensional feature space. Hence, performing Principal Component Analysis (PCA), Partial Least Squares (PLS) or Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLSDA) on this matrix results in Kernel-PCA, Kernel-PLS or Kernel-PLSDA, respectively. Even if most of the non-linear techniques provide high classification or prediction performance, they show a critical disadvantage: since the original input space is transformed by the application of the kernel function, the information related to the original variables is completely lost. In order to overcome this issue, non-linear bi-plots can be appealed to.

The key idea is to project onto the model space so-called pseudo-samples, which carry all their weight in one variable. Building and projecting a set of pseudo-samples per each measured variable permits to reconstruct its trajectory in the model space, improving the interpretability of the outcomes obtained by using a kernel-based method.

The main aim of this work is to explore the potential of these non-linear techniques for fault detection in batch processes, combining Kernel-PLSDA and three common approaches to analyse batch data by means of bilinear models: Landmark Features Extraction (LFE), BatchWise Unfolding (BWU) and VariableWise Unfolding (VWU). The results show resorting to this approach always leads to a good discrimination between NOC (Normal Operation Conditions) and faulty runs.

Moreover, the pseudo-samples projection enables the diagnosis of the detected faults, improving process understanding.

CHEMOMETRIC EVALUATION OF *Saccharomyces cerevisiae* METABOLIC PROFILES USING LC-MS

M. Farrés, B. Piña, R. Tauler

Environmental Chemistry, Institute of Environmental Assessment Water Research (IDAEA), Spanish Council of Scientific Research (CSIC), c/ Jordi Girona 18-26, 080034 Barcelona, Spain
Mireia.farres@idaea.csic.es

ABSTRACT

Under stress conditions, the organism cells try to maintain the homeostasis and the metabolic control by varying the biological fluids composition. This involves adjusting the concentration of hundreds or thousands of metabolites to maintain cells characteristics. These metabolic balances are expressed by the metabolic profiles; and the profiles can be used for the study of dynamic effects. High pressure liquid chromatography coupled to electrospray mass spectrometry (HPLC-ESI-MS) has emerged as a powerful tool for the acquisition of the metabolic fingerprints, it enables the separation and detections of thousands of ions in biofluid samples [A Roux *et al.*, 2011]. The complex data generated in the HPLC-ESI-MS profiling experiment is analyzed by multivariate statistical tools [J *van Greef and A K Smilde*, 2005; J Trygg and T Lundstedt, 2007].

Saccharomyces cerevisiae is proposed as an eukaryotic model [J I Castrillo and S G Oliver, 2006] for evaluating the metabolic profiles under stress conditions using chemometric techniques. The influence of culture temperature (30 and 42 °C) on a population is studied. An appropriate number of samples of the investigated system are taken at each culture temperature. The extraction procedure of intracellular metabolites is optimized considering their nature and polarity [J I Castrillo *et al.*, 2003; B Gonzalez *et al.*, 1997; H C Lange *et al.*, 2001]; and the extracts are analyzed through HPLC-ESI-MS.

The LC-MS profiling data is exported to Matlab for preprocessing (interpolation, noise filtering, alignment and scaling) and statistical analysis. Principal Component Analysis (PCA) [S Wold *et al.*, 1987] is used for the total ion current (TIC) chromatograms exploration. Then, Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS) [R Tauler, 1995] is applied to the three-way data sets using column wise augmented matrices. The profiles as a function of the temperature are estimated for the metabolites present in the cultures. A comparative study using profiles estimations showed that some of the metabolites follow different behaviour for the different cultures. The corresponding pure spectra estimations are used for metabolite identification. The Yeast Metabolome

Database (YMBD) [T Jewison *et al.*, 2012] and the MassBank database [H Horai *et al.*, 2010] are used for the search and the identification of the compounds.

References

- [1] Castrillo, J. I., and S. G. Oliver (2006), Metabolomics and Systems Biology in *Saccharomyces cerevisiae*, in *Fungal Genomics*, edited by A. Brown, pp. 3-18, Springer Berlin Heidelberg.
- [2] Castrillo, J. I., A. Hayes, S. Mohammed, S. J. Gaskell, and S. G. Oliver (2003), An optimized protocol for metabolome analysis in yeast using direct infusion electrospray mass spectrometry, *Phytochemistry*, 62(6), 929-937.
- [3] Gonzalez, B., J. François, and M. Renaud (1997), A rapid and reliable method for metabolite extraction in yeast using boiling buffered ethanol, *Yeast*, 13(14), 1347-1355.
- [4] Greef, J. v. d., and A. K. Smilde (2005), Symbiosis of chemometrics and metabolomics: past, present, and future, *Journal of Chemometrics*, 19(5-7), 376-386.
- [5] Horai, H., et al. (2010), MassBank: a public repository for sharing mass spectral data for life sciences, *Journal of Mass Spectrometry*, 45(7), 703-714.
- [6] Jewison, T., et al. (2012), YMDB: the Yeast Metabolome Database, *Nucleic Acids Research*, 40(D1), D815-D820.
- [7] Lange, H. C., M. Eman, G. van Zuijlen, D. Visser, J. C. van Dam, J. Frank, M. J. T. de Mattos, and J. J. Heijnen (2001), Improved rapid sampling for in vivo kinetics of intracellular metabolites in *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotechnology and Bioengineering*, 75(4), 406-415.
- [8] Roux, A., D. Lison, C. Junot, and J.-F. Heilier (2011), Applications of liquid chromatography coupled to mass spectrometry-based metabolomics in clinical chemistry and toxicology: A review, *Clinical Biochemistry*, 44(1), 119-135.
- [9] Tauler, R. (1995), Multivariate curve resolution applied to second order data, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30(1), 133-146.
- [10] Trygg, J., and T. Lundstedt (2007), Chapter 6 - Chemometrics Techniques for Metabonomics, in *The Handbook of Metabonomics and Metabolomics*, edited by C. L. John, K. N. Jeremy, J. K. N. Elaine HolmesA2 - John C. Lindon and H. Elaine, pp. 171-199, Elsevier Science B.V., Amsterdam.
- [11] Wold, S., K. Esbensen, and P. Geladi (1987), Principal component analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2(1-3), 37-52.

Acknowledgement

Mireia Farrés acknowledges CHEMAGREB project, EU-ERC AdG 320737.

ANALYSIS OF THALIDOMIDE AND CPT-11 IN HUMAN URINE BY SECOND-ORDER MULTIVARIATE METHODS

M.C. Hurtado-Sánchez^a, I. Durán-Merás^a, M.I. Rodríguez-Cáceres^a, A. Jiménez-Girón^a, A.C. Olivieri^b

^aDepartment of Analytical Chemistry, University of Extremadura, 06006 Badajoz, Spain

^bDepartamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario S2002LRK, Argentina

ABSTRACT

In last decades, irinotecan (CPT-11) has been employed in the first and second line treatment regimens for metastatic colorectal cancer [1]. However, one of the problems related with the administration of this drug are the high intestinal toxicity and the important side effects resulting such as leucopenia and late diarrhea [2]. The combination therapy of thalidomide and CPT-11 for advanced colorectal cancer may potentiate their antitumor effect and minimizes those allowing patients to complete treatment [3].

The aim of this work is to study the applicability of second-order multivariate methods in the simultaneous analysis of both drugs in human urine by employing fluorescent signal. This mixture presents several difficulties of analysis. CPT-11 is highly fluorescent while thalidomide presents poor native fluorescence. On the other hand, urine presents a strong native fluorescence, and this signal is overlapped with the fluorescent signal of thalidomide. Parallel factor analysis (PARAFAC), unfolded partial least-squares (U-PLS), and multidimensional partial least-squares (N-PLS), both combined with the residual bilinearization procedure (RBL) were evaluated by employing the excitation-emission matrices (EEMs) of the samples as analytical signal. The accuracy and precision of the algorithms were evaluated through the root mean square error of prediction (RMSEP) and the elliptical joint confidence region test (EJCR), obtaining better results with PARAFAC, which was successfully applied to the determination of thalidomide and CPT-11 in human urine samples, after a previous liquid-liquid extraction with chloroform.

References

- [1] C. Fuchs, E.P. Mitchell, P. M. Hoff, *Cancer Treatment Reviews* 32 (2006) 491-503.
- [2] J.R. Hecht, *Oncology* 12 (1998) 72-78.

- [3] R. Govindarajan, K.M. Heaton, J.R. Broadwater, A. Zeitlin, N.P. Lang, M. Hauer-Jensen, Lancet 356 (2000) 566–567.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the Ministerio de Educación y Ciencia of Spain, Project CTQ2011-25392. Also, financial support from the Junta of Extremadura and European Social Funds (Consolidation Project of Research Group FQM003) is acknowledged. M.C. Hurtado Sánchez is grateful to the Consejería de Economía, Comercio e Innovación of Junta de Extremadura for a fellowship (DOE 04/01/2011).

OBTAINING CHEMICAL AND SENSORY IMAGES OF LIPID OXIDATION FROM MULTISPECTRAL IMAGING OF AUTOFLUORESCENCE

Diego Airado-Rodríguez^{1,2}, M. Høy¹, Josefine Skaret¹, Isabel Durán-Merás², Teresa Galeano-Díaz², J.P. Wold¹*

1) Nofima, Osloveien 1, N-1430 Ås, Norway.

*2) Department of Analytical Chemistry, University of Extremadura. Av. Elvas s/n, E-06006 Badajoz, Spain
dairador@gmail.com*

RESUMEN

The potential of multispectral imaging of autofluorescence to map sensory flavour properties and fluorophore concentrations in cod caviar paste has been investigated. Cod caviar paste was used as a case product and it was stored over time, under different headspace gas composition and light exposure conditions, to obtain a relevant span in lipid oxidation and sensory properties. Samples were divided in two sets, calibration and test set, with 16 and 7 samples, respectively. A third set of samples was prepared with induced gradients in lipid oxidation and sensory properties by light exposure of certain parts of the sample surface. Front-face fluorescence emission images were obtained for excitation wavelength 382 nm at eleven different channels ranging from 400 to 700 nm. The analysis of the obtained sets of images was divided in two parts: First, in an effort to compress and extract relevant information, multivariate curve resolution was applied on the calibration set and three spectral components and their relative concentrations in each sample were obtained. The obtained profiles were employed to estimate the concentrations of each component in the images of the heterogeneous samples, giving chemical images of the distribution of fluorescent oxidation products, protoporphyrin IX and photoporphyrin. Second, regression models for sensory attributes related to lipid oxidation were constructed based on spectra of homogeneous samples from the calibration set. These models were successfully validated with the test set. The models were then applied for pixel-wise estimation of sensory flavours in the heterogeneous images, giving rise to sensory images. As far as we know this is the first time that sensory images of odour and flavour are obtained based on multispectral imaging.

The methodology is presented like a potent tool for investigation of the kinetics of autooxidation and photooxidation in complex intact biomaterials. The approach of making regression models based on homogeneous bulk samples, and then applying

these calibrations pixel by pixel to study details in heterogeneous samples is effective and can be recommended for quantitative multispectral imaging of other complex bio-systems, also at the microscopic level.

COMUNICACIONES
POSTER

COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE IMPUTACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE DATOS PROCEDENTES DE ESTUDIOS DE CALIDAD DEL AIRE

M.P. Gómez-Carracedo, J.M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada
Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña, Campus da Zapateira s/n, 15071
A Coruña.

Instituto Universitario de Medio Ambiente, Universidade da Coruña, Pazo de Lóngora, Liáns,
15179 Oleiros (A Coruña).

RESUMEN

La necesidad de trabajar con matrices de datos incompletas constituye uno de los problemas más frecuentes en el campo de las Ciencias Ambientales, sobre todo cuando se trabaja con monitorización de datos de contaminación [1]. Esta situación puede ser el resultado de muestreo insuficiente, errores en las medidas, fallos en la transmisión y adquisición de datos, el mantenimiento y/o reparación del equipo, necesidad de tiempo para realizar la calibración, la falta de la muestra, fallos analíticos, etc. La ausencia de datos, ya sean aislados ya formen “lagunas” (falta de varios datos consecutivos), implica no solamente una pérdida de información, sino también la imposibilidad de utilizar métodos estadísticos convencionales para el tratamiento de los mismos y, por lo tanto, conduce a la no consecución de los objetivos previstos en el trabajo de investigación. Este problema se ha ido acentuando a medida que la Química Analítica aborda medidas en un número muy elevado de muestras y/o variables, muchas veces mediante sistemas (semi)automáticos. En particular, los datos faltantes constituyen un problema importante cuando se emplean estaciones de inmisión automatizadas para controlar la calidad del aire, muchas de ellas en lugares remotos, como es habitual.

Existen diferentes métodos para realizar la imputación de datos faltantes con objeto de proceder a su análisis multivariable posterior. En el presente trabajo se comparan los resultados obtenidos mediante 5 métodos de imputación: 4 de ellos de imputación sencilla (eliminación del caso (*listwise*), sustitución por la mediana modificada, imputación iterativa usando *scores* y *loadings* [2], y el algoritmo EM (*regularized expectation maximization*) [3]), así como un método de imputación múltiple [4]. Se estudiaron 3 conjuntos de datos reales procedentes de una estación de inmisión para medir en continuo la calidad del aire. El porcentaje de datos perdidos (se consideraron 8 variables químicas: NO, NO₂, NO_x, CO, O₃, PM 10, PM 2.5, PM 1) oscilaba entre el 24% y el 4%. Los resultados de las imputaciones se compararon mediante el estudio de los resultados obtenidos tras llevar a cabo el análisis factorial con rotación *Varimax* sobre los conjuntos de datos *completos*.

A pesar de la complejidad de la pauta de los datos perdidos se observó gran similitud en los valores imputados por los cinco métodos empleados, incluso los dos más simples (*listwise* y la mediana modificada). No obstante, la imputación múltiple generó datos más dispersos que las imputaciones sencillas, los cuales parecían incluso al azar cuando se perdían muchos valores para una variable, especialmente cuando ésta tenía correlación muy baja con las otras variables experimentales. No obstante, los *loadings* y los *scores* obtenidos en los diferentes análisis factoriales con rotación *Varimax* fueron muy similares. Se comprobó que las pautas definidas por los *loadings* no rotados obtenidas con los diferentes grupos de datos imputados eran casi las mismas, con lo cual no había diferencia en la interpretación química (pautas o fuentes de contaminación). A pesar de esto, hay que hacer notar que se observaron algunos cambios en el orden de los factores rotados cuando sucedía que una variable experimental tenía *loadings* relevantes en varios factores no rotados y los valores propios eran parecidos.

En los estudios considerados aquí se prestó atención primordial a los primeros factores, para los cuales la información explicada era muy alta (sobre el 96%); de los cuales, los 2 primeros factores explicaban más del 70%, lo que es bastante satisfactorio en muchos estudios ambientales. Por lo cual, en la situación habitual en la cual se consideran sólo los primeros factores para extraer conclusiones y observar las agrupaciones de muestras, todos los métodos de imputación generarían las mismas conclusiones. Esta situación es relevante porque en la bibliografía no existe unanimidad acerca del método de imputación de datos faltantes que debe aplicarse en cada caso.

Bibliografía

- [1] H. Junninen, H. Niska, K. Tuppurainen, J. Ruuskanen, M. Kolehmainen, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2895-2907.
- [2] B. Walczak, D.L. Massart, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 58 (2001) 15-27.
- [3] T. Schneider, *Journal of Climate* 14 (2001) 853-871
- [4] J.L. Schafer, M.K. Olsen, Multiple imputation for multivariate missing data problems: a data analyst's perspective. Report of the Pennsylvania State University, march 9, 1998 (available upon request at <http://sites.stat.psu.edu/~jls/>)

Agradecimientos

Se agradece el soporte financiero de FEDER, UNLC00-23-003, al Ministerio de Ciencia e Innovación (Proyecto CGL2010-18145), a la Xunta de Galicia (Proyecto 10MSD164019PR y Programa de Consolidación y Estructuración de Unidades de Investigación Competitivas, 2010/52). Se agradece también la asistencia técnica de P. Esperón.

FOUR-WAY MULTIVARIATE CALIBRATION USING ULTRA-FAST HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH FLUORESCENCE EXCITATION-EMISSION DETECTION

Valeria A. Lozano, Arsenio Muñoz de la Peña, Isabel Durán-Merás, Anunciación Espinosa Mansilla and Graciela M. Escandar

^a *Instituto de Química Rosario (CONICET-UNR), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, 2000, Rosario, Argentina*

^b *Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Extremadura, 06006, Badajoz, Spain*

ABSTRACT

A four-way multivariate calibration approach, based on the combination of ultra-fast high-performance liquid chromatographic data and four-way algorithms, has been proposed for the first time. To achieve this goal, several emission wavelength-elution time matrices (ETMs) were recorded as a function of the excitation wavelength. Each sample was injected into the chromatograph eight times, in sequential mode, each time exciting at a different wavelength across the excitation spectra of the compounds of interest, and the emission spectra were recorded along the full chromatogram using a fast scanning fluorescence detector.

For each sample, 61 emission spectra have been recorded between 620 and 680 nm, with data interval of 1 nm, and at intervals of 1.8 seconds. The excitation wavelengths were ranged between 350 and 490 nm in steps of 20 nm. The data were obtained in a very short time with an ultrafast chromatographic system operating in gradient mode. These eight matrices were then mathematically assembled using MATLAB commands to obtain a three-way array for each sample. This data ensemble corresponds to a single calibration sample.

The calibration set was composed by 16 samples corresponding to the concentrations provided by a full factorial design with two levels for each analyte. A set of 7 validation samples was analyzed with parallel factor analysis (PARAFAC), unfolded partial least-squares with residual trilinearization (U-PLS/RTL) and multi-way partial least-squares with residual trilinearization (N-PLS/RTL) multivariate calibration algorithms. For the three calibration models, the estimated number of components was 4 in all validation samples. The better statistical parameters were obtained with U-PLS and with N-PLS.

SESIÓN POSTER I**CÓDIGO P-I-2**

With the purpose of testing the applicability of the investigated methods, a set of four olive oils from different varieties was analyzed with the aid of U-PLS and N-PLS, both combined with RTL, with the object to constitute a third-order multivariate calibration method capable of achieving the second-order advantage. In all cases, the four-way data correspond to mixtures of chlorophylls and pheophytins in olive oil samples, without pretreatment of the samples, and without the isolation of the pigment fraction.

With both algorithms the analytical results have been satisfactory taking into account the complexity of the olive oil samples and the absence of pretreatment steps. The average recovery values ranged from 85 to 106%.

Acknowledgments

The authors are grateful to the Ministerio de Economía y Competitividad of Spain (Project CTQ2011-25388) co-financed by the European FEDER funds, the Gobierno de Extremadura and European FEDER Funds (Consolidation Project of Research Group FQM003, Project GR1003), Universidad Nacional de Rosario, and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Project PIP 1950), for financially supporting this work.

***DETERMINATION OF PAHs BY FLUORESCENCE
SPECTROSCOPY AND SECOND-ORDER MULTIVARIATIVE
METHODS***

S. Elcoroaristizabal^{ab}, A. de Juan^b, J.A.García^a, N.Durana^a, L.Alonso^a

^a *Chemical and Environmental Engineering Department, School of Engineering, University of the Basque Country, Alameda de Urquijo s/n, 48013 Bilbao, Spain*

^b *Chemometrics Group, Department of Analytical Chemistry, Universitat de Barcelona (UB), Diagonal 645, Barcelona, Spain*

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a large group of organic compounds widely distributed in environmental matrices and of significant relevance due to their persistence and toxicity. The most frequently used techniques for quantitative analysis of PAHs are related to chromatographic methods (GC-MS, HPLC-UV/Vis or HPLC-FLD), which tend to be laborious, relatively expensive, and time consuming. Fluorescence excitation-emission matrices (EEMs) in conjunction with advanced chemometric algorithms appear as an alternative, since they allow for a direct quantification without previous sample preparation. In this regard, the most relevant algorithms are: parallel factor analysis (PARAFAC) [1], multivariate curve resolution – alternating least-squares (MCR-ALS) [2] and methodologies based on latent factors, such as the multi-way (N-PLS/RBL) and the unfolded partial least-squares (U-PLS/RBL) [3], coupled to residual bilinearization (RBL).

In this work, three chemometric algorithms achieving the second order advantage, PARAFAC, MCR-ALS and U-PLS/RBL, are applied to various PAHs datasets, with the aim of testing their suitability to quantify 10 selected PAHs in samples of diverse complexity. Strong points and limitations of the methods based on the total qualitative and quantitative description of the systems are studied and compared.

The performance of each algorithm was investigated on datasets ranging from pure standard solutions to mixtures of standard reference materials containing interfering species such as the 16 US-EPA PAHs. The presence of matrix effects in second-order data were studied and evaluated through several multisets of the target PAHs, in order to improve the accuracy of predictions in the presence of such effects. Diverse basic models ranging from bilinear, partially trilinear to totally trilinear, have been assessed to adapt better to the behavior of different fluorescent contributions, such as analyte fluorescence and residual scattering. Moreover, the active presence/absence of compounds in the samples was used to improve the resolution of the datasets. Finally, two different methods proposed by

Braga et al. [4] and Bortolato et al [5] were tested and compared to calculate the number of RBL factors required to quantify the target PAHs in the presence of strong interfering species.

All methods presented advantages and drawbacks. MCR-ALS and PARAFAC were more suitable to provide an overall picture of the chemical sample, providing qualitative and quantitative information and a faster data analysis, which is the perfect scenario for screening purposes. However, they were more sensitive to sample matrix effects, which had to be taken into account to achieve accurate quantifications. In contrast, U-PLS/RBL achieved better quantitative results and was less affected by sample matrix effects, since it is a calibration-oriented method, but it did not provide additional chemical information about the system under analysis. Besides, the analysis time increased dramatically since a single analysis has to be performed for each sample and the selection of the correct number of RBL factors is a difficult task when unexpected compounds are present on samples with no prior information.

References

- [1] R. Bro, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 38, 149 (1997).
- [2] A. De Juan, S.C. Rutan, R., Tauler, *Comprehensive Chemometrics. Chemical and Biochemical Data Analysis*, Elsevier, 325 (2009).
- [3] A.C. Olivieri, *J.Chemom.*, 19, 253 (2005).
- [4] J.W.B. Braga, R.L. Carneiro, R.J. Poppi, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 100, 99 (2010).
- [5] S.A. Bortolato, J.A. Arancibia, G.M. Escandar, *Anal. Chem.* 80, 8276 (2008).

Acknowledgements

The authors gratefully thank the University of the Basque Country (UPV/EHU, UFI 11/47) and the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) for financing the projects PROMESHAP (CTM 2010-20607) and GRACCIE (CSD 2007-00067), co-financed with FEDER funds. Saioa Elcoroaristizabal also wants to thank UPV/EHU for the doctoral grant and the Chemometrics Group, Department of Analytical Chemistry of the University of Barcelona for its support during her research stay.

MCR ON METABOLIC NETWORKS: OBTENTION OF BIOLOGICALLY MEANINGFUL PATHWAYS

Abel Folch-Fortuny¹, Marta Tortajada², José Manuel Prats-Montalbán¹, Jesús Picó³, Alberto Ferrer¹

¹*Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, Edificio 7A, 46022, Valencia, Spain*

²*Biopolis, S.L., Parc Científic Universitat de València, c/ Catedrático Agustín Escardino Benlloch, 9, 46980, Paterna, Spain*

³*Institut Universitari d'Automàtica i Informàtica Industrial, Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, Edificio 5C, 46022, Valencia, Spain*

ABSTRACT

A cell can be described as a collection of metabolites, which are consumed and produced dynamically by a set of chemical reactions. This kind of systems are usually studied in a steady state manner, so they can be represented as a directed graph or, in fact, a directed hypergraph. These biological networks are called metabolic networks, and the different flux distributions across them are called the possible solutions or states of the system.

With the aim of understanding metabolic networks, Principal Component Analysis (PCA) has been proposed to obtain a set of orthogonal components (pathways) capturing most of the variance in data. The problem with this method is that no additional information can be included in the model and the orthogonality is a hard constraint. In order to overcome this drawbacks, here we propose to use a more flexible approach as Multivariate Curve Resolution (MCR) to obtain this set of biological pathways through the cell. By using this method different constraints can be included during the optimization algorithm, and a single source of variability can be present in different pathways, which is reasonable from a biological standpoint.

In this work we have analysed the metabolic network of *Pichia pastoris*, which is one of the most studied yeasts due to its heterologous protein production. A set of 40 different scenarios has been collected from the literature. These scenarios are divided in four groups attending to their unique substrate/s: glucose, glycerol, glycerol+methanol, and methanol.

Some constraints have been included during the optimization in order to force the model to produce results expressing the "percentage of usage" of each relevant pathway in each sample. Also, the model restrictions consider the group structure of the data, which depends on the initial substrates of each scenario.

With four pathways the model explains 82% of variance in data. Each pathway is related with some of the principal biologically relevant functions of the cell, like the substrate consumption and the protein and biomass production. The relative contributions of each pathway in each scenario is, as well, coherent with the substrates initially present.

These results suggest that, by establishing some biological constraints on the model, we can obtain a clear understanding of the behaviour of the cell. And, although MCR does not achieve the same level of explained variance than PCA, its results can be more realistic from a biological point of view, forcing the solution to be more explanatory.

Acknowledgements

Research in this study was partially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation and FEDER funds from the European Union through grants DPI2011-28112-C04-01 and DPI2011-28112-C04-02.

MCR-ALS COMBINADO CON PARAFAC COMO HERRAMIENTA PARA COMBINAR DATOS DE DIFERENTES ORDENES EN EL MONITOREO DE UNA CUENCA.

Alejandro G. García Reiriz

*Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Instituto de Química Rosario (QUIR-CONICET), Suipacha 531, Rosario, S2002LRK, Argentina.
garciareiriz@quir-conicet.gov.ar*

RESUMEN

En este trabajo se propone un nuevo método para poder combinar información de diferentes órdenes en un único estudio de monitoreo ambiental. Aquí se muestra una nueva forma de analizar conjuntamente matrices de segundo orden con datos de mediciones puntuales para caracterizar de una manera más completa un sistema hídrico.

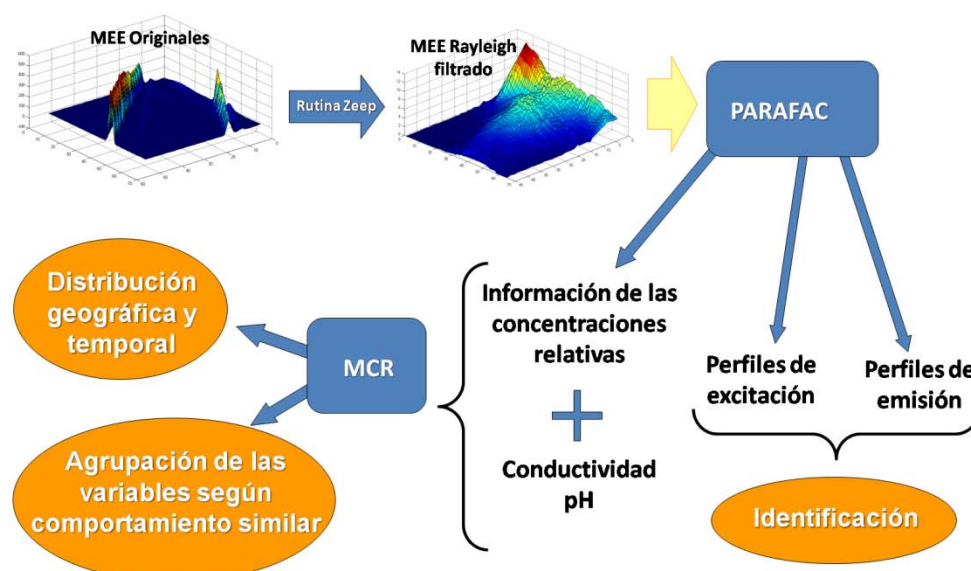
Se propone un monitoreo de la distribución, evolución y correlación de la materia orgánica disuelta (MOD) en aguas superficiales de un arroyo conjuntamente con variables fisicoquímicas que caracterizan la cuenca y la estación de muestreo de cada campaña. Este método se basa en medidas de matrices de emisión-excitación de fluorescencia (MEE) y algunos parámetros físico-químicos medidos en muestras de agua tomadas de diferentes sectores de una cuenca en varias campañas de muestreo. Se recolectaron muestras cada 45 días en diferentes sitios de la cuenca y se midieron pH, Conductividad, Temperatura y, luego de ser filtradas, el espectro UV-Visible y la MEE de fluorescencia.

La MOD presente en un cuerpo de agua superficial puede ser autóctona, producto de la actividad química y biológica de los microorganismos, o alóctona, debida al transporte desde el suelo circundante o al arrastre producto de las precipitaciones. Otra fuente importante de MOD son los asentamientos humanos, que vierten sustancias proteicas y xenobióticos por medio de efluentes [1-5]. Las MEEs comenzaron a utilizarse en los 90' para estudiar la MOD [1]. Trabajos previos han informado que las matrices de fluorescencia permiten diferenciar en aguas naturales a los fluoróforos del tipo proteico de los del tipo húmico [1-2,4].

Se analizaron las MEEs de fluorescencia medidas para cada sitio en particular por PARAFAC [6]. Este permitió obtener los perfiles de los diferentes fluoróforos y su correspondiente proporción. Por medio de datos bibliográficos [1-2,4] fue posible su identificación. Para realizar un óptimo análisis con PARAFAC fue necesario pre-procesar los datos [7], ya que poseían la señal del Rayleigh que no cumple con la restricción de trilinealidad exigida por el modelo. Para analizar globalmente la distribución de la MOD a lo largo del arroyo y la posibilidad de si existe correlación alguna entre esta y las variables medidas se analizaron los

resultados de PARAFAC conjuntamente con las otras variables medidas con Resolución Curvas Multivariantes (MCR) [8]. De esta manera se pudieron agrupar los diferentes fluoróforos conjuntamente con las variables medidas dentro de los componentes de MCR de acuerdo a su ubicación, su origen y su evolución en el tiempo.

Este método se utilizó para estudiar el Arroyo Ludueña. Este está ubicado en la Provincia de Santa Fe, Argentina en el Departamento de Rosario. Su cuenca es de aproximadamente 800 Km². Antes de su desembocadura en el río Paraná se encuentra entubado a lo largo de 1,5 Km, en las zonas más altas posee una represa de tierra que ayuda a retardar el escurrimiento del agua en épocas de lluvias y, además, recoge las aguas aportadas por los Canales Ibarlucea y Salvat.



Referencias

- [1] P.G. Coble; Marine Chemistry 51 (4) (1996) 325- 346.
- [2] P.G. Coble; Deep Sea. Res. 45(1998) 2195- 2223.
- [3] P.G. Coble; SPIE Ocean Optics XII 2258 (1990) 377- 389.
- [4] M.M de Souza-Sierra; Mar. Chem. 47 (1994) 127-144.
- [5] M.M. de Souza Sierra; Chemosphere 58 (2005) 715-733.
- [6] Bro R.; Multi-way analysis in the food industry, Tesis Doctoral, Universidad de Amsterdam, Holanda (1998).
- [7] Zeep, R., Sheldon, W.M., Moran, M.A., (2004). Mar. Chem. 89, 15-36.
- [8] Joaquim Jaumot, Raimundo Gargallo, Anna de Juan, Romà Tauler, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 76 (2005) 101-110.

STUDY OF CARBAMAZEPINE PHOTODEGRADATION BY SPECTROSCOPIC, CROMATOGRAPHIC AND CHEMOMETRIC TECHNIQUES

V. Olmos, S. Mas, A. de Juan

Department of Analytical Chemistry, University of Barcelona, Diagonal 645, Barcelona 08028, Spain

ABSTRACT

Carbamazepine (CBZ) is an anticonvulsant and mood-stabilizing drug used in the treatment of epilepsy, bipolar disorder and other illnesses. CBZ has been detected in rivers, lakes and sludge originating from wastewaters. It is considered an emerging contaminant due to its persistence after water is purified in a sewage treatment plant [1]. Nowadays, there are studies that analyze the effects of CBZ exposure on some aquatic seaweed and other organisms [2].

The aim of this work is to study the photodegradation of CBZ in aqueous solution. To do so, photodegradation has been studied through on-line kinetic monitoring of a CBZ solution using a photochemical reactor coupled to a spectrophotometer with a diode array detector (DAD). Off-line monitoring has been performed on CBZ aliquot solutions collected during photodegradation, which have been analyzed excitation/emission spectrofluorimetry (EEM), and high performance liquid chromatography coupled to a diode array detector and a fluorescence detector (HPL-CDAD-FLD) in tandem. The measurements obtained were analyzed by Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS) [3].

Photodegradation profiles and pure spectra of photoproducts were obtained with MCR-ALS. UV spectroscopic monitoring mainly showed the time range, in which more process variability is present. Compounds sharing very similar kinetic evolution and/or spectra could not be distinguished and very minor compounds were not detected either. Most variability was found in the first 100 minutes of the process. Fluorescence EEM monitoring provided more capability to distinguish among fluorescent photoproducts. Only intermediate photoproducts were found to be fluorescent. HPLC data was analyzed using UV and excitation fluorescence spectra detections. HPLC results allowed detection of major and minor photoproducts because of the differences in the elution pattern. From 12 to 17 MCR-ALS contributions, including CBZ, were detected in the different chromatographic analyses.

The huge number of compounds detected and the similar kinetic evolution of many of them showed the complexity of the process, which should happen through many parallel and second or higher order reactions. CBZ was found to degrade in 100 minutes approximately. The end products of the photodegradation are likely small aliphatic compound, non-fluorescent and eluting very early in the chromatograms, resulting from the long and intense UV light exposure [4]. The heaviest photoproducts, eluting well after CBZ and showing fluorescence, have the fastest emergence-decay kinetics and may be acridine derivatives, described in the literature [5, 6]. To complete this study, future work on CBZ photodegradation mainly oriented to the identification of photoproducts by HPLC-MS should be carried out.

References

- [1] Termes, T. A.; *Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers*; Water Res., **32** (1998) 3245.
- [2] Vernouillet, G.; Eullaffroy, P.; Lajeunesse, A.; Blaise, C.; Gagné, F.; Juneau, P.; *Toxic effects and bioaccumulation of carbamazepine evaluated by biomarkers measured in organisms of different trophic levels*. Chemosphere. **80** (2010) 1062.
- [3] Tauler, R.; Maeder, M.; de Juan, A.; in: Brown, D.; Tauler, R.; Walczak, B.; (Eds.), *Comprehensive Chemometrics*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 2009 p473.
- [4] Mas, S.; Tauler, R.; De Juan, A.; *Chromatographic and spectroscopic data fusion analysis for interpretation of photodegradation processes*; Journal of Chromatography A. **1218** (2011) 9260.
- [5] Petrovic, M.; Barceló, D.; *LCMS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment* TrAC Trends in Analytical Chemistry. **26** (2007) 486
- [6] Lam, M. W.; Mabury, S. A.; *Photodegradation of the pharmaceuticals atorvastatin, carbamazepine, levofloxacin, and sulfamethoxazole in natural waters*, Aquatic Sciences. **67** (2005) 177.

***APPLICATION OF MULTIVARIATE IMAGE ANALYSIS
TECHNIQUES TO MAGNETIC RESONANCE PERFUSION
STUDIES FOR PROSTATE TUMORS BIOLOGICAL ANALYSIS***

*José M. Prats-Montalbán^a, R. Sanz-Requena^b, Luis Martí-Bonmat^{b,c} and Alberto Ferrer^a
Multivariate Statistical Engineering Group, Applied Statistics Department,*

a) Universitat Politècnica de València, Cno. De Vera s/n, Edificio I3, 46022, Valencia, Spain

*b) Radiology Department, Hospital Quirón Valencia, Avda. Blasco Ibáñez 14, 46010, Valencia,
Spain*

*c) Medical Imaging Area, Hospital Universitari i Politècnic La Fe, Bulevar Sur s/n, 46026,
Valencia, Spain*

jopramon@eio.upv.es

ABSTRACT

Medical Imaging must achieve greater effectiveness as a tool to make accurate diagnoses, assess the biological aggressiveness, and monitor the response to treatment of diseases. Biotechnology, Medical Engineering and Biostatistics have changed the approach to the diverse data associated with medical imaging.

Advanced Magnetic Resonance imaging techniques can exploit the different specific tissue properties in a quantitative way. “Hidden” parameters can be extracted after the application of a mathematical transformation to a group of images according to a specific model. Parametric maps are synthetic images on which signal intensity corresponds to the value of the specific parameter that is reflected by the map.

In order to improve these parameters values by better mathematical dynamic models, Multivariate Image Analysis can be applied for selecting those pixels more related to some specific phenomena extracted by the latent variables containing clinical information. By using these pixels as initial guess in the models determination algorithms, more efficient and noise free dynamics can be computed; yielding more robust parameters of interest.

Furthermore, this procedure lets to directly point to those cases suspicious of being affected by some tumoral process, locating the affected tissue in the images.

References

- [1] Prats-Montalbán, J.M., Ferrer, A., and de Juan, A. (2011). "Multivariate Image Analysis: a review with applications" *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 107, pp. 1-23.
- [2] Leach MO, Brindle KM, Evelhoch JL, et al. (2005) The assessment of antiangiogenic and antivascular therapies in early-stage clinical trials using magnetic resonance imaging: issues and recommendations. *Br J Cancer*; 92:1599-1610.
- [3] Tofts PS, Brix G, Buckley DL, et al. (1999) Estimating kinetic parameters from dynamic contrast-enhanced T1-weighted MRI of a diffusable tracer: standardized quantities and symbols. *J Magn Reson Imaging*; 10:223-232.
- [4] Port RE, Knopp MV, Brix G. (2001) Dynamic contrast-enhanced MRI using Gd-DTPA: interindividual variability of the arterial input function and consequences for the assessment of kinetics in tumors. *Magn Reson Med*; 45:1030-1038.

DETECTION OF ADULTERATION IN THERMALLY TREATED EXTRA VIRGIN OLIVE OILS BY FT-IR AND CHEMOMETRIC ANALYSIS

*Rita Folcarelli*¹, *Ricard Boqué*², *Eva Borràs*², *Laura Aceña*²

¹ *Dpto. de Química. Università Sapienza di Roma. Piazzale Aldo Moro 5, Roma*

² *iSens Research Group. Universitat Rovira i Virgili. Campus Sescelades, Tarragona*

ABSTRACT

Extra virgin olive oil has the best nutritional and organoleptic properties among fat substances and so the highest commercial value. For this reason, it is particularly exposed to the fraudulent practices of adulteration with cheaper oils.

We have developed a method to facilitate the detection of small amount of adulterant oils, i.e. sunflower and olive oil, in adulterated samples of PDO “Siurana” extra virgin olive oil (EVOO) using mid-infrared spectroscopy coupled with chemometric tools.

We show that differentiation of adulterated *vs* non-adulterated EVOOs can be improved by submitting the samples to a thermal treatment of increasing temperature to 75°C. Indeed, the results obtained by PLS-DA evidenced a better discrimination at 75°C than at room temperature of 25°C for samples adulterated at levels of 2% and 5% with sunflower oil and olive oil.

Finally, two PLS regression models were built to quantify the percentage of adulteration, one at 25°C and the other at 75°C, the latter one showing a much lower error of prediction.

Acknowledgements

The Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (project AGL2011-26456) is gratefully acknowledged for the financial support given.

SESIÓN POSTER I

CÓDIGO P-I-8

APLICACIÓN DE HERRAMIENTAS QUIMIOMÉTRICAS SENCILLAS PARA ABORDAR UN PROBLEMA DE CONTAMINACIÓN EN UN SUELO RECALIFICADO

J.M. Andrade, M.J. González-Castro, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada
Departamento de Química Analítica, Universidade da Coruña, Campus da Zapateira s/n, 15071
A Coruña.

RESUMEN

En este trabajo se evalúa una situación de contaminación aparecida en un antiguo suelo industrial, actualmente calificado como zona urbanizable. Excavaciones realizadas en el suelo revelaron la existencia de un producto blanco cuya apariencia y olor eran sospechosos. Se realizó el análisis del producto bajo sospecha, el cual mostró cantidades importante de isómeros del pesticida comercial conocido como lindano. Los porcentajes de isómeros más abundantes en las muestras eran muy similares a la formulación comercial del producto vendido como “lindano”, lo que confirmó que el terreno había sido usado por una antigua fábrica cercana, dedicada a la síntesis de pesticidas, como zona de vertido de residuos. Se realizó un muestreo sistemático en ocho puntos de la finca, donde se tomaron muestras de suelos (testigos hasta 1m o 1.5m de profundidad) y de vegetales, los cuales se dividieron en función de la zona morfológica: raíz, tallos, hojas o semillas.

En el presente trabajo se resumen los resultados encontrados en la cuantificación de los isómeros mayoritarios del lindano en los vegetales que crecían de forma nativa en los puntos de muestreo (*Cytisus striatus*, *Avena sativa*, *Vicia sativa*, *Solanum nigra*, *Chenopodium vulgare*, y *Rumex*). Desafortunadamente, no se encontraron todas las especies en todos los puntos de muestreo de la finca.

Con objeto de estudiar el proceso de acumulación de los isómeros de lindano en las plantas, se analizaron por separado las diferentes partes morfológicas. Además, se trató de determinar si alguna de las especies nativas presentaba un mayor nivel de acumulación de isómeros con objeto de emplearla en procesos de biorremediación.

Las respuestas a estas cuestiones prácticas de relevancia ambiental se obtuvieron combinando técnicas quimiométricas comunes (análisis de componentes principales, rotación Varimax y análisis de la varianza).

Agradecimientos

Se agradece la financiación de la Consellería de Medio Ambiente (Xunta de Galicia, Convenio “Evaluación y bio-remediación de la contaminación por isómeros de HCH en suelos del polígono industrial le Torneiros”) y la colaboración del departamento de Edafología y Química Agrícola, Universidad Santiago de Compostela.

TÉCNICAS DE SEPARACIÓN, DISEÑO DE EXPERIMENTOS Y SOSTENIBILIDAD

M.C. Ortiz¹, C. Reguera¹, A. Herrero¹, M.S. Sánchez², L.A. Sarabia²

¹Dpto. de Química y ²Dpto. Matemáticas y Computación

Facultad de Ciencias, Plaza Misael Bañuelos s/n 09001 Burgos, España

RESUMEN

En los planes formativos de un Químico [1] y, por tanto, en su labor profesional figura un marco competencial que soporta de modo natural el despliegue del concepto sostenibilidad. En este sentido se desarrollan en los diversos planes de estudio actividades formativas que desarrollan competencias transversales, específicas y generales como: i) Comprometerse con la ética y la responsabilidad social como ciudadano y como profesional, ii) Relacionar la química con otras disciplinas, iii) Sensibilizarse con los temas vinculados con el medio ambiente, iv) Aplicar los métodos matemáticos y estadísticos para validar modelos a partir de datos experimentales y optimizar productos y procesos químico y v) Valorar los riesgos en el uso de sustancias químicas y procedimientos de análisis.

El profesional químico debe tomar conciencia de que cuestiones como reducir el número de experimentos en el laboratorio y/o minimizar costes se han convertido en una obligación ineludible para cumplir con las tres dimensiones del triángulo de la sostenibilidad: viabilidad económica, responsabilidad ambiental y responsabilidad social. Aunque estas cuestiones no se engloban dentro de los problemas abordados tradicionalmente en el campo de las técnicas de separación, el químico puede abordarlas mediante la metodología del diseño de experimentos (descriptor que aparece en varias etapas de su proceso formativo) aplicada a la optimización de dichas técnicas. De esta manera, el químico puede resolver problemas complejos, considerando no sólo la eficacia de los métodos utilizados, sino también la viabilidad económica, ambiental y social, luego será capaz de gestionar de manera más eficiente el conocimiento científico.

Estos temas han sido abordados desde tres puntos de vista diferentes relacionados con la optimización de etapas previas a un análisis por cromatografía de gases con detección de masas. Los tres casos son: (1) Extracción y limpieza en la determinación de triazinas en naranja [2]. (2) Derivatización previa a la determinación en cebolla del pesticida 2,6-diclorobenzonitrilo (diclobenil) y sus dos principales metabolitos 2,6-diclorobenzamida y ácido 2,6-diclorobenzoico, junto con sus estándares internos: 3,5-diclorobenzonitrilo, 2,4-diclorobenzamida y ácido 2,4-diclorobenzoico. (3) Derivatización para la determinación conjunta de dos hormonas, estrona y 17- α -etinilestradiol [3].

Los tres casos utilizan la metodología del diseño de experimentos (un diseño D-óptimo, un diseño central compuesto y un diseño Doehlert [4]) y optimizaciones

multicriterio utilizando la función de deseabilidad para reducir el problema a uno unidimensional o el frente Pareto [5] abordándolo en su estructura multidimensional. En cualquier caso, la metodología empleada permite reducir, sin pérdida de fiabilidad, el coste económico y/o medioambiental de los procesos estudiados. Es decir, se trata de un ejercicio explícito de sostenibilidad aunque nunca llevó esta etiqueta en nuestros laboratorios.

Caso 1. En este caso, el uso del diseño D-óptimo para estudiar el efecto sobre una respuesta de cinco variables a dos niveles y una a tres, redujo a 10 los experimentos necesarios (frente a los 96 de un diseño factorial completo). Esto supone una reducción importante de tiempo de análisis, de gasto de reactivos y de generación de residuos, lo que redundará en un ahorro económico y también en un menor impacto medioambiental.

Caso 2. Para estudiar el conflicto en las condiciones experimentales (volumen de derivatizante (BSTFA), tiempo y temperatura de reacción) necesarias para optimizar seis respuestas se ha computado el frente Pareto de soluciones óptimas. Para facilitar su interpretación y decidir las condiciones que conducen a un compromiso válido, se ha utilizado el gráfico de Coordenadas Paralelas [6]. Esta metodología permite utilizar de modo eficiente el potencial de la cromatografía para el análisis multi-residuo.

Caso 3. En este caso se propone la optimización del procedimiento de sililación [3] previo a la determinación por CG-MS de dos hormonas (estrón y 17- α -etinilestradiol). El objetivo es encontrar las condiciones experimentales (tiempo, temperatura y volumen de MTSFA en dimetilformamida) que hacen máxima la cantidad de los productos derivatizados. La función de deseabilidad permite encontrar dos regiones válidas en el dominio experimental que proporcionan resultados satisfactorios, ello permite elegir la de menor coste económico y de menor impacto medioambiental (menos derivatizante).

Referencias

- [1] Memoria del Título de Graduado en Química de la Universidad de Burgos (2009).
- [2] A. Herrero, M.C. Ortiz, L.A. Sarabia, *J. Chromatogr. A*, 1288 (2013) 111-126.
- [3] D. Arroyo, M.C. Ortiz, L.A. Sarabia, *J. Chromatogr. A*, 1157 (2007) 358-368.
- [4] L.A. Sarabia, M.C. Ortiz, (2009). Response Surface Methodology, in: S. Brown, R. Tauler, B. Walczak (eds.) *Comprehensive Chemometrics*, volume 1, pp. 345-390 Oxford: Elsevier.
- [5] M.C.Ortiz, L. Sarabia, A. Herrero, M.S. Sánchez, *Chemometr. Intell. Lab. 83* (2006) 157-168.
- [6] M.C. Ortiz, L. Sarabia, M.S. Sánchez, D. Arroyo, *Anal. Chim. Acta* 687 (2011) 129-136.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación aportada por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2011-26022) y la Junta de Castilla y León (BU108A11-2).

EVALUACIÓN DE LA SIMILARIDAD ENTRE CROMATOGRAMAS: MONITORIZACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL ACEITE DE OLIVA

L. Valverde Som⁽¹⁾, C. Ruíz Samblás⁽¹⁾, A. Gonzalez Casado⁽¹⁾, A. Carrasco Pancorbo⁽¹⁾, F.P. Rodríguez García⁽²⁾, L. Cuadros Rodríguez⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, c/ Fuentenueva s/n, 18071, Granada (e-mail: luciavs@correo.ugr.es)

⁽²⁾ Servicio de Control de la Calidad Agroalimentaria, Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural, Junta de Andalucía, c/ Tabladilla s/n, 41071 Sevilla.

RESUMEN

El flavor de un alimento es la combinación de sensaciones de olor (aroma) y sabor características de dicho alimento y, desde un punto de vista químico, está determinado por la presencia de determinadas sustancias orgánicas responsables de dichas sensaciones. Los responsables del aroma en el aceite de oliva virgen son los compuestos orgánicos volátiles (VOC), y su perfil composicional es una característica fundamental para describir la calidad organoléptica del aceite. Dicho perfil varía en función de la variedad del fruto, su madurez, el sistema de extracción y el origen geográfico.

La cromatografía de gases es una técnica analítica que permite obtener información sobre los compuestos volátiles de cualquier material sin más que acoplar un sistema previo de separación de espacio en cabeza. El cromatograma adquirido sobre la fracción de los VOC lleva la información sobre las características organolépticas del aceite de oliva (virgen o no), sin que sea necesario resolver, identificar y cuantificar los diferentes VOC que aparecen en el cromatograma. Constituye por tanto una "huella dactilar" cromatográfica que puede ser utilizada para caracterizar los cambios que pueden suceder en las propiedades organolépticas como consecuencia de la evolución natural del aceite de oliva durante su almacenamiento.

El método analítico habitual para determinar las propiedades organolépticas de un aceite de oliva virgen está basado en el análisis sensorial, y es llevado a cabo por un panel de cata constituido por un conjunto de 8-12 catadores previamente entrenados. Sin embargo, por sus propias peculiaridades, este es un método lento y costoso (en una sesión, un panel no debe de catar más de 4-6 muestras de aceite). Por ello es necesario el establecimiento de métodos analíticos instrumentales que permitan complementar el análisis sensorial.

SESIÓN POSTER II**CÓDIGO P-II-3**

El seguimiento de la estabilidad organoléptica del aceite de oliva constituye hoy en día un problema que puede ser resuelto aplicando métodos quimiométricos sobre los cromatogramas obtenidos a partir de la fracción de VOC. En esta comunicación se presenta una estrategia para verificar dicha estabilidad en base a la comparación de los cromatogramas obtenidos sobre distintas alícuotas del mismo producto en intervalos de tiempo previamente definidos (1 mes). Para ello se estudia la similaridad de cada uno de los cromatogramas con relación al cromatograma de referencia obtenido en el momento en que el aceite fue envasado. Se han propuesto diversos parámetros para caracterizar la similaridad entre objetos, cada uno caracterizado por un conjunto de variables. Sin embargo pocos son los antecedentes encontrados para la utilización de dichos parámetros en la comparación de cromatogramas. En este estudio se muestra los resultados de aplicar dos parámetros: (1) el cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson (denominado coeficiente de determinación), y (2) el coseno del ángulo (denominado ángulo de contraste) formado por los dos vectores de datos que definen cada uno de los cromatogramas.

INFRARED HYPERSPECTRAL IMAGING COMBINED WITH MCR-ALS FOR CHOCOLATE ANALYSIS

*X. Zhang*¹ *A. de Juan*² *R. Tauler*^{*3}

¹ IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18, Barcelona, 08034, SPAIN, *xin.kevin.zhang@gmail.com*

² Universitat de Barcelona, Diagonal 645, Barcelona, 08028, SPAIN, *anna.dejuan@ub.edu*

³ IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18, Barcelona, 08034, SPAIN, *rtaqam@idaea.csic.es*

ABSTRACT

Hyperspectral imaging is an emerging platform technology that integrates conventional imaging and spectroscopy to attain both spatial and spectral information from an object. It has been investigated for quality and safety inspection of agricultural products [1, 2]. Hyperspectral images are made up of hundreds of contiguous wave bands for each spatial position of a target studied. Each pixel in a hyperspectral image contains the spectrum of the specific position. The dataset of hyperspectral imaging is data blocks with three dimensions. It is a powerful tool for the identification of key wavebands in the development of online automated multispectral imaging systems. In the work of I. A. Larmour[3], Raman hyperspectroscopy was applied for chocolate analysis, they have successfully obtained the imaging of white chocolate but failed to obtain the imaging of milk chocolate. Milk chocolate imaging by Raman spectroscopy suffered inherent fluorescence from the cocoa solid constituent. Infrared hyperspectral imaging could combine the chemical information from spectroscopy with the spatial information also. The aim of this work is to combine chemometric methods for the analysis of the IR image of white chocolate and milk chocolate.

In this work, MCR-ALS was used to extract the contribution and distribution of the different constituents in samples of white chocolate and milk chocolate. Multivariate Curve Resolution (MCR) methods have been shown to be very powerful methods for spectral resolution[4]. These methods allow solving the mixture analysis problem in general and at a pixel level in the analysis of spectroscopic images. The potential of hyperspectral imaging systems coupled with Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares (MCR-ALS) was applied for the resolution of hyperspectral images[5, 6]. For determining the characteristics of Infrared hyperspectral spectroscopy using reflection as a collection way, Kramas-Kronig was applied as a necessary pretreatment method[7]. MSC (Multiplicative Scatter Correction) was applied as a signal pretreatment method too.

Constituents of white and milk chocolate were resolved, indicating that sucrose was mixed with fat in the constituent particles. Pure spectra of sucrose and fat

constituents of both were obtained and compared with reference profiles. Pure spectra of whey and lactose were obtained too. More work is needed to improve the accuracy of these profiles.

References:

- [1] Lu, R., Detection of bruises on apples using near-infrared hyperspectral imaging. *Transactions-American Society of Agricultural Engineers* **2003**, *46*, (2), 523-530.
- [2] Gowen, A.; O'Donnell, C.; Cullen, P.; Downey, G.; Frias, J., Hyperspectral imaging—an emerging process analytical tool for food quality and safety control. *Trends in Food Science & Technology* **2007**, *18*, (12), 590-598.
- [3] Larmour, I.; Faulds, K.; Graham, D., Rapid Raman mapping for chocolate analysis. *Anal. Methods* **2010**, *2*, (9), 1230-1232.
- [4] Tauler, R.; Kowalski, B.; Fleming, S., Multivariate curve resolution applied to spectral data from multiple runs of an industrial process. *Analytical chemistry* **1993**, *65*, (15), 2040-2047.
- [5] Piqueras, S.; Duponchel, L.; Tauler, R.; De Juan, A., Resolution and segmentation of hyperspectral biomedical images by multivariate curve resolution-alternating least squares. *Analytica chimica acta* **2011**, *705*, (1), 182-192.
- [6] Zhang, X.; Tauler, R., Application of Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares (MCR-ALS) to remote sensing hyperspectral imaging. *Analytica chimica acta* **2012**.
- [7] Yamamoto, K.; Ishida, H., Kramers-Kronig analysis applied to reflection-absorption spectroscopy. *Vibrational spectroscopy* **1997**, *15*, (1), 27-36.

'AD HOC' PROCEDURE TO HANDLE THE QUENCHING EFFECT AND/OR SPECTRAL OVERLAPPING WITH DATA FROM EXCITATION-EMISSION MOLECULAR FLUORESCENCE AND PARAFAC DECOMPOSITION

L. Rubio¹, S. Sanllorente¹, M.C. Ortiz¹, L.A. Sarabia²

*¹ Department of Chemistry, ² Department of Mathematics and Computation
Faculty of Sciences, University of Burgos, Pza. Misael Bañuelos s/n, 09001, Burgos, Spain.*

ABSTRACT

Molecular fluorescence spectroscopy presents a high potential owing to its high sensitivity, ease of use and availability of portable instruments. However, the signals of the analytes of interest may be overlapped with each other and/or with the fluorescent matrix constituents in complex mixtures or in multiresidue analyses. In fact, spectral overlapping is often a serious drawback. Furthermore, a wide variety of molecules or ions can act as quenchers of fluorescence; that is, they decrease the intensity of emission. The presence of the quenching effect usually causes a great number of problems when a calibration must be carried out.

By means of two case-studies, these difficulties in the determination and quantification of analytes are shown as well as the strategies proposed for solving them. Using two different strategies, the background signal was subtracted to retrieve the trilinearity of the experimental tensors and then to use the second-order property that let to identify unequivocally the analytes.

Case 1. Determination of carbamate pesticides in dried lime tree flowers

In this case, the quantification of two carbamate pesticides (carbaryl and carbendazim) and of the degradation product of carbaryl (1-naphthol) in dried lime tree flowers is studied in the presence of quenching effect caused by the fluorophores present in the lime flowers and spectral overlapping between the three analytes. Furthermore, the fluorescence intensity of carbendazim is very low compared to the other analytes. This fact, together with the highly overlapping spectra, makes difficult the identification and determination. To handle these difficulties, an experimental strategy based on PARAFAC and excitation-emission fluorescence matrices (EEMs) has been proposed. This makes possible the identification of the quenching effect and the adequate selection of the dilution of the lime flowers extract to minimize that effect. The quantification of the analytes is possible using the standard addition method for a calibration (the distribution of

the calibration standards has been carried out by means of a D-optimal design) and using the dilution of the lime flowers extract chosen. Five pure standards of increasing concentrations for each analyte were used as protected points in the D-optimal design. The fluorophores in the diluted matrix remain constant from one spiked sample to another what explains the failure in the trilinearity of the tensor built with these data. Trilinearity was recovered through and “*ad hoc*” procedure based on subtracting the reconstructed signal through the loadings of the factors obtained in the PARAFAC decomposition associated with the fluorophores of the lime flowers. The PARAFAC decomposition of this new data tensor showed a CORCONDIA index equal to 100%. This strategy has been essential to unequivocally identify and quantify the analytes in the matrix. The procedure was accurate because had not bias and decision limit values for the three analytes were $1.61 \mu\text{g L}^{-1}$ for 1-naphthol, $4.34 \mu\text{g L}^{-1}$ for carbaryl and $51.75 \mu\text{g L}^{-1}$ for carbendazim.

Case 2. Determination of primary aromatic amines (PAAs)

In this work, the determination of three primary aromatic amines (aniline (A), 4,4'-methylenedianiline (4,4'-MDA) and 2,4-toluenediamine (2,4-TDA)) was studied. In this case, the main problem was the high degree of overlap present in the fluorescent signal, together with the difference in sensitivity of the analytes, since the fluorescence intensity of 2,4-TDA is lower compared to the other analytes. This fact makes difficult their identification and determination. PARAFAC was employed to resolve the analyte spectra from overlapping fluorescent signals. A D-optimal design with 13 protected points (five pure standards of increasing concentrations for each analyte) was used for the quantification of the analytes. When PARAFAC was applied to these data, the profiles obtained for 2,4-TDA were not coherent. Once the experimental blank signal was subtracted, the results were satisfactory for the PARAFAC model obtained with the new data tensor built and CORCONDIA index was equal to 96%. The procedure was not biased and the decision limit values were $0.58 \mu\text{g L}^{-1}$ for 4,4'-MDA, $0.88 \mu\text{g L}^{-1}$ for aniline and $26.85 \mu\text{g L}^{-1}$ for 2,4-TDA.

Acknowledgments

The authors thank the financial support through projects Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2011-26022) and Junta de Castilla y León (BU108A11-2). L. Rubio is particularly grateful to Universidad de Burgos for her FPI grant.

CHEMOMETRICAL ANALYSIS OF A TOMATO METABOLOMIC DATASET

*Meritxell Navarro, Elena Ortiz, Joaquim Jaumot, Romà Tauler
IDAEA-CSIC, Jordi Girona 18-26, E-08034, Barcelona, Spain
meritxell.navarro@idaea.csic.es*

ABSTRACT

Metabolomics is the study of modifications in the metabolome (the set of all the metabolites present in a living organism) under the effect of genetic or environmental factors [1]. The metabolomics strategy comprises high-throughput technology which involves an analytical system associated with multivariate data analysis methods with the main goals of sample classification and biomarkers identification [2].

In this work, the application of different chemometrical tools has been tested for the analysis of a metabolomic dataset obtained from the MetaboLights database [3]. The analyzed dataset consists on 165 samples of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) in which the effects of experimental factors such as cultivar type or sampling time after flowering are studied [4]. For each one of these samples, peak intensities obtained by LC-MS for 93 target metabolites of different families such as sugars, amino acids, nucleosides or organic acids.

Chemometrical exploration and classification of this dataset (165 samples and 93 variables) is performed by means of methods such as PCA and PLS-DA. On one hand, results related to the samples allow determining differences between different cultivars from changes in concentration of the considered metabolites along their development and ripening stages. On the other hand, more relevant variables allow identifying those metabolites contributing most to the differentiation among samples from different cultivars.

Bibliography

- [1] Fiehn, O. Metabolomics - The link between genotypes and phenotypes (2002) *Plant Molecular Biology*, 48 (1-2), pp. 155-171.
- [2] Trygg, J., Holmes, E., Lundstedt, T. Chemometrics in metabonomics (2007) *Journal of Proteome Research*, 6 (2), pp. 469-479.

- [3] Steinbeck, C., Conesa, P., Haug, K. et al. MetaboLights: Towards a new COSMOS of metabolomics data management (2012) *Metabolomics*, 8 (5), pp. 757-760.
- [4] MetaboLights - MTBLS36: Metabolomic Study of different Cultivars of Tomatoes. Web address: <http://www.ebi.ac.uk/metabolights/MTBLS36> (accessed September 20th 2013)

Acknowledgements

This research was supported by the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (grant number CTQ2012-38616-C02-01 and the Generalitat de Catalunya (grant number 2009-SGR-45).

DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE DISTINTOS CONTAMINANTES Y RELACIONES ENTRE ELLOS EN UN ÁMBITO URBANO

E.J. Moral¹, F. López¹, F.J. Rebollo¹, y P. Valiente²,

¹Dpto. de Expresión Gráfica. Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz. España.

²Dpto. de Química Analítica. Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz. España

RESUMEN

Las principales fuentes de contaminación atmosférica en áreas urbanas son las emisiones provenientes de los carburantes empleados en los vehículos a motor, de los sistemas de calefacción y de la industria, siendo una prioridad su control por los efectos nocivos que potencialmente pueden causar sobre los seres vivos y el medio ambiente. Otra fuente de contaminación atmosférica se tiene en el ruido. Sus niveles son cada vez mayores en las sociedades actuales y constituye una de las principales preocupaciones de la población. El incremento del ruido no es sustentable por las consecuencias negativas, tanto directas como indirectas, que conlleva para la salud, lo cual ha motivado que en el presente trabajo se analice la variación de los niveles de ruido en una ciudad media como Badajoz (España). Además, el ozono troposférico, un contaminante secundario generado por procesos fotoquímicos a partir de diferentes contaminantes primarios, fue medido y se estudió su relación con otros contaminantes primarios.

Con el objetivo de analizar los patrones espaciales y temporales de los contaminantes considerados, se utilizaron técnicas geoestadísticas y los resultados fueron representados mediante un sistema de información geográfica (SIG), en concreto ArcGIS. Las concentraciones de NO, ozono troposférico y ruido ambiente en Badajoz se midieron entre los meses de marzo y agosto de 2012, empleándose analizadores portátiles y un sonómetro digital respectivamente.

Finalmente, se establecieron distintas correlaciones entre los contaminantes considerados y las densidades de tráfico medidas en la ciudad, con el fin de establecer su posible dependencia y su variabilidad temporal.

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto CTQ2011-25388) y Junta de Extremadura (Proyectos GR10038, GR10033 y GR10091), todos cofinanciados con fondos FEDER.

SESIÓN POSTER II

CÓDIGO P-II-7

UTILIZACIÓN DEL MODELO PROBABILÍSTICO DE RASCH PARA LA EVALUACIÓN DEL NIVEL DE CONTAMINACIÓN EN AIRE AMBIENTE RURAL Y URBANO

F.J. Rebollo¹, P. Valiente², F.J. Moral¹ y F. López¹

¹Dpto. de Expresión Gráfica. Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz. España.

²Dpto. de Química Analítica. Universidad de Extremadura. 06006 Badajoz. España.

RESUMEN

La calidad del aire ambiente está relacionada con el bienestar social. Una de las más importantes preocupaciones de la sociedad actual es el problema de la contaminación atmosférica tanto en áreas urbanas como rurales. El origen de este tipo de contaminación se encuentra en el desarrollo de actividades industriales y humanas, constituyendo su control una prioridad, debido a los efectos dañinos que potencialmente pueden causar en la salud de los seres vivos y en el medio ambiente. La legislación actual establece medidas para la prevención, el control y la corrección de algunos componentes químicos que contribuyen a contaminar el aire ambiente, tales como el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), partículas en suspensión (PM), compuestos orgánicos volátiles (VOCs) y ozono troposférico (O₃, contaminante secundario producido principalmente por procesos fotoquímicos a partir de varios contaminantes primarios). También debemos considerar la importante influencia de algunos parámetros meteorológicos en la evolución de la contaminación atmosférica, tales como la temperatura, la radiación solar y la pluviometría.

Los investigadores y los gestores medioambientales necesitan habitualmente información sobre los niveles y la distribución de la contaminación atmosférica en áreas urbanas y rurales. La preparación de este tipo de información es una tarea compleja no sólo por la influencia de factores diversos sino también por su variabilidad temporal. Aunque los contaminantes anteriores han sido ampliamente estudiados de forma individual, el uso de modelos mediante los cuales se pueda mostrar la incidencia de cada uno de ellos y de las variables meteorológicas simultáneamente en la calidad del aire es escaso. Por tanto, el principal objetivo del presente trabajo es el establecimiento de un índice de calidad ambiental empleando un modelo probabilístico, el modelo de Rasch, aplicado a los datos de varios contaminantes químicos y variables meteorológicas provenientes de series temporales, con el fin de analizar la evolución de la calidad del aire en tres lugares de la Comunidad Autónoma de Extremadura (España), concretamente en Badajoz y Cáceres, las dos ciudades más pobladas de la región, y en el Parque Nacional de Monfragüe, que es un área protegida.

SESIÓN POSTER II**CÓDIGO P-II-8**

Los datos iniciales fueron las concentraciones diarias de los contaminantes (NO_2 , SO_2 , O_3 , PM_{10} , CO , benceno) y algunos parámetros meteorológicos (temperatura, radiación solar, pluviometría, humedad relativa y presión barométrica) correspondientes al año 2009. Estos datos fueron obtenidos de la red de estaciones fijas del Gobierno de Extremadura (REPICA, Red Extremeña para la Protección e Investigación de la calidad del aire).

Posteriormente, para evaluar la influencia de todos los contaminantes individuales y las variables meteorológicas considerados en cada lugar, durante el año de estudio, los datos medidos se analizaron mediante una nueva metodología basada en la formulación del modelo de Rasch. Como resultado, se han podido clasificar los contaminantes individuales y las variables meteorológicas según su influencia en la contaminación atmosférica global, la cual se describió como el valor de la medida de Rasch, obteniéndose además información sobre anomalías en los patrones esperados de los contaminantes.

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad de España (Proyecto CTQ2011-25388) y Junta de Extremadura (Proyectos GR10038, GR10033 y GR10091), todos cofinanciados con fondos FEDER.

**LISTADO DE AUTORES
Y ASISTENTES**

Listado de Autores

Apellidos, Nombre	Universidad/Centro	Código
Acedo Valenzuela, María Isabel	U. Extremadura	O-I-4
Aceña, Laura	U. Rovira i Virgili	P-I-8
Airado Rodríguez, Diego	Nofima (Norway)	O-II-7
Alcalá, M.	U. Autónoma de Barcelona	O-I-2
Alonso, L.	U. País Vasco	P-I-3
Andrade Garda, José Manuel	U. Coruña	P-I-1, P-II-1
Benabou, Sanae	U. Barcelona	O-I-1
Blanco, M.	U. Autónoma de Barcelona	O-I-2
Boqué Martí, Ricard	U. Rovira i Virgili	P-I-8
Borrás, Eva	U. Rovira i Virgili	P-I-8
Callao, M.P.	U. Rovira i Virgili	O-II-1
Cárdenas Espitia, Vanessa	U. Autónoma de Barcelona	O-I-2
Carrasco Pancorbo, A.	U. Granada	P-II-3
Colomer, N.	U. Rovira i Virgili	O-II-1
Cuadros Rodríguez, Luis	U. Granada	PL-4, P-II-3
Culzoni, María Julia	U. Litoral (Argentina)	O-I-4
de Noord, O.E.	Shell Global Solutions (Holanda)	O-II-4
De Juan Capdevila, Anna	U. Barcelona	P-I-3, P-I-6, P-II-4
Durán-Merás, Isabel	U. Extremadura	O-II-6, O-II-7, P-I-2
Durana, N.	U. País Vasco	P-I-3
Elcoroaristizabal Martín, Saioa	U. País Vasco	P-I-3
Eritja, R.	IQAC-CSIC (Barcelona)	O-I-1
Escandar, Graciela M.	U. Nacional de Rosario (Argentina)	O-I-3, P-I-2
Espinosa Mansilla, Anunciación	U. Extremadura	P-I-2
Farrés Rodríguez, Mireia	IDAEA-CSIC (Barcelona)	O-II-5
Ferrer, Alberto	U. Politécnica de Valencia	O-II-4, P-I-4, P-I-7
Folcarelli, Rita	U. Sapienza di Roma	P-I-8
Folch Fortuny, Abel	U. Politécnica de Valencia	P-I-4
Galeano Díaz, Teresa	U. Extremadura	O-I-4, O-II-7
García Reiriz, Alejandro G.	IQUIR-CONICET (Argentina)	P-I-5
García, J.A.	U. País Vasco	P-I-3
Gargallo, R.	U. Barcelona	O-I-1
Godoy Caballero, María del Pilar	U. Extremadura	O-I-4
Gómez-Carracedo, M.P.	U. Coruña	P-I-1
González Casado, Antonio	U. Granada	PL-4, P-II-3
González Castro, M.J.	U. Coruña	P-II-1
Herrero, A.	U. Burgos	O-II-2, P-II-2
Hoy, M.	Nofima (Noruega)	O-II-7
Hurtado Sánchez, María del Carmen	U. Extremadura	O-II-6
Jaumot Soler, Joaquim	IDAEA-CSIC (Barcelona)	P-II-6
Jiménez-Girón, Ana	U. Extremadura	O-II-6
López Vilardell, María Isabel	U. Rovira i Virgili	O-II-1

Apellidos, Nombre	Universidad/Centro	Código
López Rodríguez, Fernando	U. Extremadura	P-II-7, P-II-8
López Mahía, P.	U. Coruña	P-I-1, P-II-1
Lozano, Valeria A.	U. Nacional Rosario (Argentina)	P-I-2
Martí-Bonmatí, Luis	Hospital Quirón (Valencia)	P-I-7
Mas, S.	U. Barcelona	P-I-6
Moral García, Francisco Jesús	U. Extremadura	P-II-7, P-II-8
Muniategui, S.	U. Coruña	P-I-1, P-II-1
Muñoz de la Peña Castrillo, Arsenio	U. Extremadura	P-I-2
Navarro Reig, Meritxell	IDAEA- CSIC (Barcelona)	P-II-6
Oca Casado, María Leticia	U. Burgos	O-II-2
Olivieri, Alejandro C.	U. Nacional de Rosario (Argentina)	PL-1, O-II-6
Olmos Peñarroja, Víctor	U. Barcelona	P-I-6
Ortiz, Elena	IDAEA-CSIC (Barcelona)	P-II-6
Ortiz Fernández, María Cruz	U. Burgos	PL-3, O-II-2, P-II-2, P-II-5
Pardo, R.	U. Valladolid	O-II-3
Pérez Castaño, E.	U. Granada	PL-4
Picó, Jesús	U. Valencia	P-I-4
Piña, B.	IDAEA- CSIC (Barcelona)	O-II-5
Prada, D.	U. Coruña	P-I-1, P-II-1
Prats Montalbán, José Manuel	U. Politécnica de Valencia	P-I-4, P-I-7
Rebollo Castillo, Francisco Javier	U. Extremadura	P-II-7, P-II-8
Reguera, C.	U. Burgos	P-II-2
Rodríguez Cáceres, María Isabel	U. Extremadura	O-II-6
Rodríguez García, F.P.	Servicio de Control de la Calidad Agroalimentaria (Sevilla)	PL-4, P-II-3
Rubio Martínez, Laura	U. Burgos	P-II-5
Ruisánchez, I.	U. Rovira i Virgili	O-II-1
Ruiz Samblás, C.	U. Granada	PL-4, P-II-3
Sadurní, A.	U. Barcelona	O-I-1
Sánchez, M.S.	U. Burgos	P-II-2
Sanllorrente, S.	U. Burgos	P-II-5
Sanz-Requena, A.	U. Politécnica de Valencia	P-I-7
Sarabia Peinador, Luis	U. Burgos	O-II-2, P-II-2, P-II-5
Skaret, Josefine	Nofima (Norway)	O-II-7
Suarez, Paola Alejandra	U. Valladolid	O-II-3
Tauler, R.	IDAEA-CSIC (Barcelona)	O-II-5, P-II-4, P-II-6
Tortajada, Marta	Biopolis, S.L. (Valencia)	P-I-4
Valiente González, Pablo	U. Extremadura	P-II-7, P-II-8
Valverde Som, Lucia	U. Granada	PL-4, P-II-3
Vega Alegre, María del Sol	U. Valladolid	O-II-3
Vitale, Raffaele	U. Politécnica de Valencia	O-II-4
Walczak, Beata	U. Silesia (Polonia)	PL-2
Wold, J.P.	Nofima (Norway)	O-II-7
Zhang, Xin	IDAEA- CSIC (Barcelona)	P-II-4

Listado de Participantes

Apellidos, Nombre	Universidad/Centro	Correo electrónico
Acedo Valenzuela, María Isabel	U. Extremadura	miacedo@unex.es
Airado Rodríguez, Diego	Nofima (Norway)	dairador@gmail.com
Andrade Garda, José Manuel	U. Coruña	andrade@udc.es
Benabou, Sanae	U. Barcelona	sbenabou13@gmail.com
Boqué Martí, Ricard	U. Rovira i Virgili	ricard.boque@urv.cat
Cárdenas Espitia, Vanessa	U. Autónoma de Barcelona	vanessa.cardenas@uab.cat
Cuadros Rodríguez, Luis	U. Granada	lcuadros@ugr.es
De Juan Capdevila, Anna	U. Barcelona	anna.dejuan@ub.edu
Durán Martín-Merás, Isabel	U. Extremadura	iduran@unex.es
Elcoroaristizabal Martín, Saioa	U. País Vasco	saioa.elcoroaristizabal@ehu.es
Escandar, Graciela M.	U. Nacional de Rosario	escandar@iquir-conicet.gov.ar
Espinosa Mansilla, Anunciación	U. Extremadura	nuncy@unex.es
Farrés Rodríguez, Mireia	IDAEA-CSIC	mireia.farres@idaea.csic.es
Folcarelli, Rita	U. Sapienza di Roma	rita.folcarelli@gmail.com
Folch Fortuny, Abel	U. Politécnica de Valencia	abfolfor@upvnet.upv.es
Galeano Díaz, Teresa	U. Extremadura	tgaleano@unex.es
García Reiriz, Alejandro	(IQUIR-CONICET) (Argentina)	garciareiriz@gmail.com
Godoy Caballero, María del Pilar	U. Extremadura	pgodoy@unex.es
González Casado, Antonio	U. Granada	agcasado@ugr.es
Guiberteau Cabanillas, Agustina	U. Extremadura	aguibert@unex.es
Hurtado Sánchez, María del Carmen	U. Extremadura	mchurtado@unex.es
Jaumot Soler, Joaquim	IDAEA-CSIC	joaquim.jaumot@idaea.csic.es
Jiménez Carvelo, Ana María	U. Granada	anacarvelo@gmail.com
López Rodríguez, Fernando	U. Extremadura	ferlopez@unex.es
López Vilardell, María Isabel	U. Rovira i Virgili	mariaisabel.lopez@urv.cat
Maspoch Andrés, Santiago	U. Autónoma de Barcelona	santiago.maspoch@uab.es
Mora Diez, Nielen María	U. Extremadura	nielene@unex.es
Moral García, Francisco Jesús	U. Extremadura	fjmorale@unex.es
Muñoz de la Peña Castrillo, Arsenio	U. Extremadura	arsenio@unex.es
Navarro Reig, Meritxell	IDAEA – CSIC	meritxell.navaroreig@gmail.com
Oca Casado, María Leticia	U. Burgos	mlocacasado@gmail.com

Apellidos, Nombre	Universidad/Centro	Correo electrónico
Olivieri, Alejandro C.	U. Nacional de Rosario	olivieri@iquir-conicet.gov.ar
Olmos Peñarroja, Víctor	U. de Barcelona	victor.olmos1989@gmail.com
Ortiz Fernández, María Cruz	U. Burgos	mcortiz@ubu.es
Ostra Beldarrain, Miren	U. País Vasco	miren.ostra@ehu.es
Prats Montalbán, José Manuel	U. Politécnica de Valencia	jopramon@eio.upv.es
Rebollo Castillo, Francisco Javier	U. Extremadura	frebollo@unex.es
Rodríguez Cáceres, María Isabel	U. Extremadura	maribelro@unex.es
Rubio Martínez, Laura	U. Burgos	larubio222@gmail.com
Sarabia Peinador, Luis	U. Burgos	lsarabia@ubu.es
Suarez Paola, Alejandra	U. Valladolid	suarezpao2@hotmail.com
Tauler Ferré, Romá	IDAEA-CSIC	Roma.Tauler@idaea.csic.es
Valiente González, Pablo	U. Extremadura	valiente@unex.es
Valverde Som, Lucia	U. Granada	luciavs@correo.ugr.es
Vega Alegre, María del Sol	U. Valladolid	solvega@qa.uva.es
Vitale, Raffaele	U. Politècnica de València	rvitale86@gmail.com
Walczak, Beata	U. Silesia	beata.walczak@us.edu.pl
Zhang, Xin	IDAEA-CSIC	xin.kevin.zhang@gmail.com