

DETECCIÓN POR GC-MS DE TRIMETILAMINA COMO CAUSA DEL MAL OLOR

V. López-Grimau* y M.C. Gutiérrez**

0.1. Resumen

En este trabajo se utiliza la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas para determinar la causa del olor desagradable que se desprende de un tejido estampado. El análisis se lleva a cabo directamente sobre el artículo textil, empleando la técnica de inyección del espacio en cabeza, que consiste en una extracción sólido-gas seguida de la inyección del aire directamente en la columna cromatográfica.

En el tejido analizado, se detectó la presencia de dos aminas volátiles. Concretamente, el olor desagradable se atribuyó principalmente a la presencia de trimetilamina, compuesto cuyo olor recuerda al que emana del pescado en descomposición. También se detectó la presencia de hexametilentetramina (o hexamina), aplicada en algunos productos de acabado.

Palabras clave: trimetilamina, aminas volátiles, mal olor, acabados textiles, cromatografía, GC-MS.

0.2. Summary: DETECTION BY GC-MS OF TRIMETHYLAMINE AS THE CAUSE OF OFF-ODOURS

In this work, gas chromatography coupled with mass spectrometry was used to determine the cause of an off-odour emitted by a printed textile. The analysis was carried out directly on the textile, by using the head space technique, which consists on a solid-gas extraction followed by the injection of the air directly in the chromatographic column.

In the printed textile, the presence of two aromatic amines was detected. Concretely, the off-odour was attributed to the presence of trimethylamine, compound which presents a fishy odour. Also, the presence of hexamethylenetetramine (or hexamine), applied in some finishing products, was detected.

Key words: trimethylamine, volatile amines, off odours, textile finishing, chromatography, GC-MS.

0.3. Résumé: DÉTECTION PAR GC-MS DE LA TRIMETHYLAMINE COMME LA CAUSE DE MAUVAISES ODEURS

Dans ce travail, la chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masses a été employée pour déterminer la cause de l'odeur désagréable libérée par un tissu imprimé. L'analyse est effectuée directement sur l'article textile, en employant la technique de l'espace en tête, lequel consiste en une extraction solide-gaz suivie d'une injection de l'air directement dans la colonne chromatographique.

Deux amines volatiles ont été détectées sur le tissu analysé. En concret, la mauvaise odeur a été attribuée à la présence de triméthylamine, composé avec une odeur caractéristique similaire à celle du poisson en état de décomposition. Aussi, la hexaméthylentetramine (ou hexamine) a été détectée, laquelle est appliquée dans certains produits de finissage.

Mots clés : trimethylamine, amines volatiles, mauvaise odeur, finissage textiles, chromatographie, GC-MS.

1. INTRODUCCIÓN

Los productos naturales tóxicos o nocivos normalmente presentan un olor característico que nuestro olfato asimila como olor desagradable, con el fin de que el cuerpo los detecte y no se ingieran productos en mal estado. Se podría decir que el "mal olor" que atribuimos a determinados compuestos naturales es un mecanismo de alerta del cuerpo humano. Normalmente, estos olores están producidos por aminas (olor a putrefacción, pescado podrido, etc), de las cuales una de las más características es la trimetilamina, o también por sulfuros, como es el caso del olor característico de huevos podridos¹.

En el presente estudio se analiza un tejido estampado con un fuerte olor similar al del pescado en descomposición y se identifica la causa de dicho olor. Por medio de la cromatografía de gases y la espectrometría de masas, se procede a la separación e identificación de los compuestos volátiles emitidos por el tejido.

Las técnicas cromatográficas son muy adecuadas para la separación de los componentes de una mezcla, así como para su identificación y determinación cuantitativa. Los métodos cromatográficos se dividen principalmente en dos grandes grupos: cromatografía líquida, si la fase móvil es un líquido (denominado eluyente) y

* Víctor López-Grimau, Licenciado en Ciencias Químicas, Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental del INTEXTER (U.P.C.)

** Dra. en Ciencias Químicas M. Carmen Gutiérrez Bouzán, Investigadora de la Universidad Politécnica de Cataluña, en el Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental del INTEXTER (U.P.C.)

cromatografía de gases, cuando la fase móvil es un gas^{2,3}.

En cromatografía de gases, la influencia de la temperatura sobre la distribución del equilibrio es considerable. Por ello, esta técnica se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C. Solamente cuando los compuestos a analizar son poco volátiles y/o termolábiles, la técnica de análisis más adecuada suele ser la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La cromatografía de gases es una técnica que puede conseguir la separación de mezclas muy complejas y, acoplada a la espectrometría de masas, la asociación de las dos técnicas (GC-MS: "Gas Chromatography"- "Mass Spectrometry") permite la separación y la identificación de los componentes de mezclas complejas de manera casi inequívoca⁴.

En el caso de muestras sólidas, por ejemplo muestras de tejidos, es necesario efectuar una extracción previa con un disolvente adecuado e inyectar el extracto en la columna⁵. Cuando se trabaja en cromatografía de gases, la extracción de espacio en cabeza (HS: "head-space") es una alternativa más rápida a dicha extracción, que además evita el uso de disolventes y la pérdida de los componentes más volátiles. En este método, la muestra sólida se coloca en un vial sellado con un septum y se calienta durante un tiempo determinado a la temperatura fijada. Durante esta operación, la mayor parte de los compuestos volátiles se transfieren al aire del vial, denominado espacio de cabeza. Se calienta el tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio. Seguidamente, con una jeringa se toma una alícuota del aire del vial y se inyecta en el cromatógrafo^{6,7}.

En el presente trabajo, se aplica la técnica de HS para desorción térmica de los compuestos volátiles presentes sobre el tejido a analizar y su posterior inyección en el sistema GC-MS. Posteriormente, los compuestos volátiles son separados en la columna cromatográfica y analizados en el espectrómetro de masas.

2. EXPERIMENTAL

Se analizaron los compuestos volátiles emitidos por dos muestras:

- blanco: tejido original sin olor preparado para estampar y
- estampado: tejido acabado y fijado en RAME, que presentaba un fuerte olor a pescado.

Para el análisis de los compuestos volátiles directamente sobre los tejidos mediante GC-MS, se empleó el siguiente método analítico:

- 1) Espacio en cabeza: Se calienta 2 g de muestra de tejido en un vial de 20mL

sellado con septum de silicona/PTFE a 120°C durante 45 minutos. Se inyecta 0,25mL del espacio en cabeza (aire) en el sistema GC-MS en las condiciones que se detallan a continuación:

- 2) Cromatografía de gases: Se emplea un equipo FISIONS MD-800 equipado con una columna DB-624 (30m; d.i. 0,25mm; film 1,4 µm). La programación de temperatura es la siguiente: 50°C (inicial, 5 minutos), 225°C (final, 10 minutos), gradiente: 5°C/min. El gas portador es helio. La inyección se efectúa en splitless de 0,30 minutos a 225°C.
- 3) Espectrometría de masas: El modo de adquisición es Full Scan (35-450u.m.a.). La identificación se realiza a partir del espectro de masas obtenido para cada pico cromatográfico mediante las librerías NIST y Wiley⁶ y el programa MASSLAB 1.4.

Se descartó el empleo de la norma UNE correspondiente al análisis de aminas aromáticas, ya que se supuso que el mal olor era atribuible a compuestos más volátiles que dichas aminas^{8,9}. En cambio, se tomaron como punto de partida otros métodos empleados para el análisis de compuestos más volátiles^{10,11}.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis GC-MS de compuestos volátiles se llevó a cabo según el método indicado en un tiempo de análisis muy corto y sin tratamiento previo de la muestra. Los cromatogramas obtenidos muestran distintos picos que corresponden a cada uno de los compuestos volátiles emitidos por los tejidos (figuras 1 y 2). Se llevó a cabo la identificación de cada uno de estos picos y el resultado se indica en la tabla 1.

En el cromatograma de la figura 1 muestra que en el tejido sin estampar no se detectan componentes volátiles en concentraciones apreciables. La altura de los dos picos observados es muy pequeña, próxima a la línea de base, lo que indica que se trata de ruido de fondo o bien de siloxanos procedentes de la propia columna cromatográfica. Esto corrobora que en el tejido blanco no hay ningún compuesto susceptible de causar mal olor.

En cambio, el tejido estampado presenta un mayor número de componentes volátiles. Entre ellos, se han identificado dos aminas: trimetilamina y hexamina, esta última también denominada hexametilentetramina ó 1,3,5,7-tetraazoadamantano.

En las figuras 3 y 4, se muestra la identificación de ambas aminas a partir de sus correspondientes espectros de masas. Se presenta el espectro obtenido para el correspondiente pico cromatográfico (espectro superior) frente al que se

almacena en la base de datos (espectro inferior). Se obtienen índices de similitud muy elevados, superiores al 90 % (96,8% para la trimetilamina y 92,5% para la hexamina).

Según las fichas de seguridad química consultadas (www.praxair.com, material safety data sheet)^{12,13)}, la trimetilamina es un compuesto que presenta un olor fuertemente desagradable: olor a pescado cuando se encuentra en concentraciones bajas y olor amoniacal, a concentraciones altas. El resto de los compuestos identificados en el tejido estampado (ácido fórmico, 3-hidroxi-2-butanona y 2,4,4-trimetil-1-penteno) si bien tienen un olor característico, no son especialmente reconocidos como “fuertemente desagradables”.

En consecuencia, el mal olor del tejido después de la estampación se atribuye a la

presencia de trimetilamina. La trimetilamina se emplea como acelerante en procesos que requieren la adición de un álcali. Así mismo, la trimetilamina podría proceder de la degradación de la hexamina, detectada también en el tejido estampado, que se usa como acabado antiencogimiento¹⁴⁾.

Por otro lado, la trimetilamina también puede generarse en el proceso de acabado textil por reacción de formaldehído con amoníaco procedente de la degradación de productos químicos derivados de la urea. A pesar de su alta volatilidad, la trimetilamina queda atrapada en el tejido al ser este empaquetado en plástico, lo que provoca la emanación de un fuerte mal olor cuando el plástico es abierto por el consumidor por primera vez¹⁵⁾.

TABLA 1

Compuestos volátiles identificados por GC-MS

MUESTRA	COMPUESTOS VOLÁTILES IDENTIFICADOS	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
Tejido original	no se detectaron compuestos volátiles	-----
Tejido estampado y fijado	Trimetilamina	1,80
	Ácido fórmico	2,24
	2,4,4-trimetil-1-penteno	19,57
	Hexamina	29,18

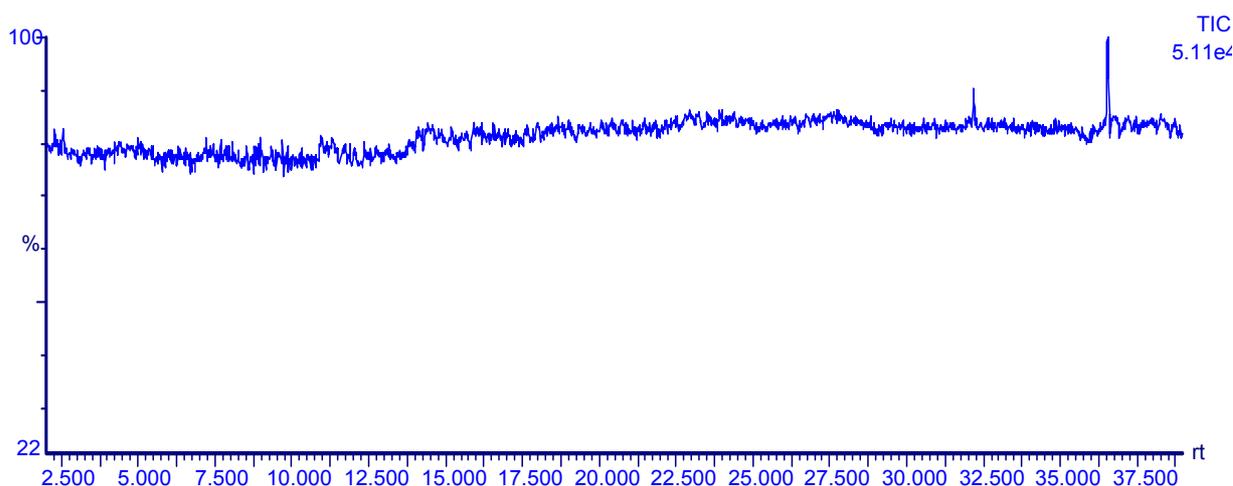


FIGURA 1: Cromatograma correspondiente al blanco (tejido original)

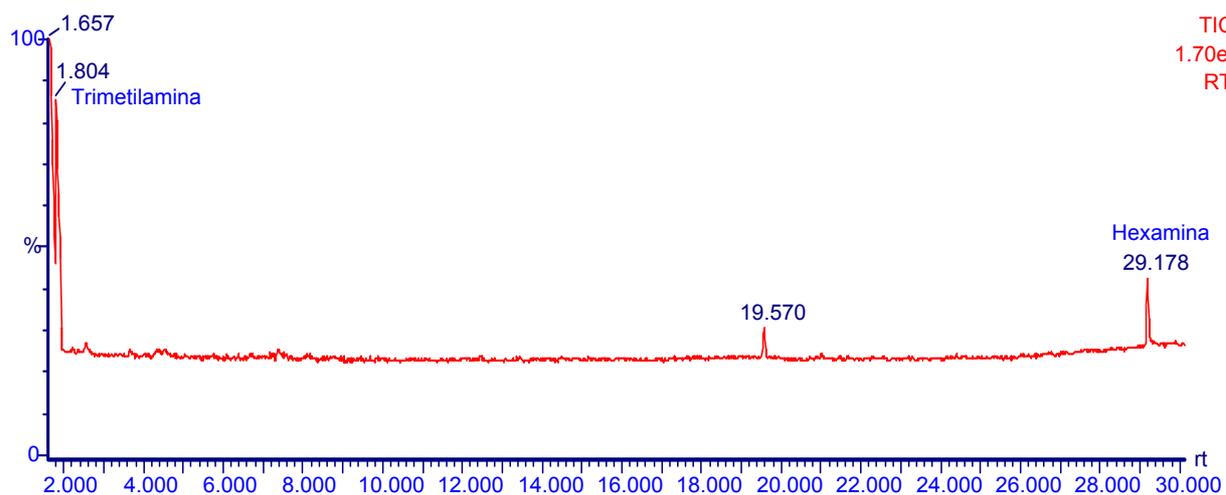


FIGURA 2: Cromatograma correspondiente al tejido estampado y fijado

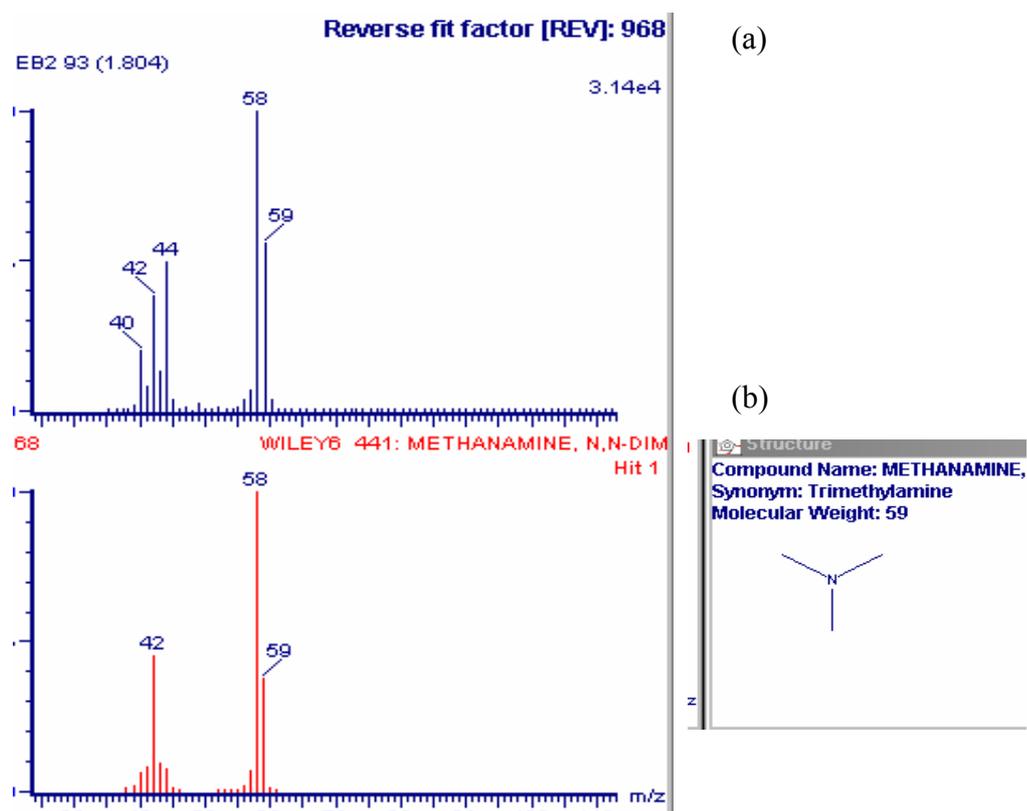


FIGURA 3: Identificación de Trimetilamina a partir de su espectro de masas.

- a) Espectro obtenido en el máximo del correspondiente pico cromatográfico
- b) Espectro y fórmula obtenidos en la base de datos

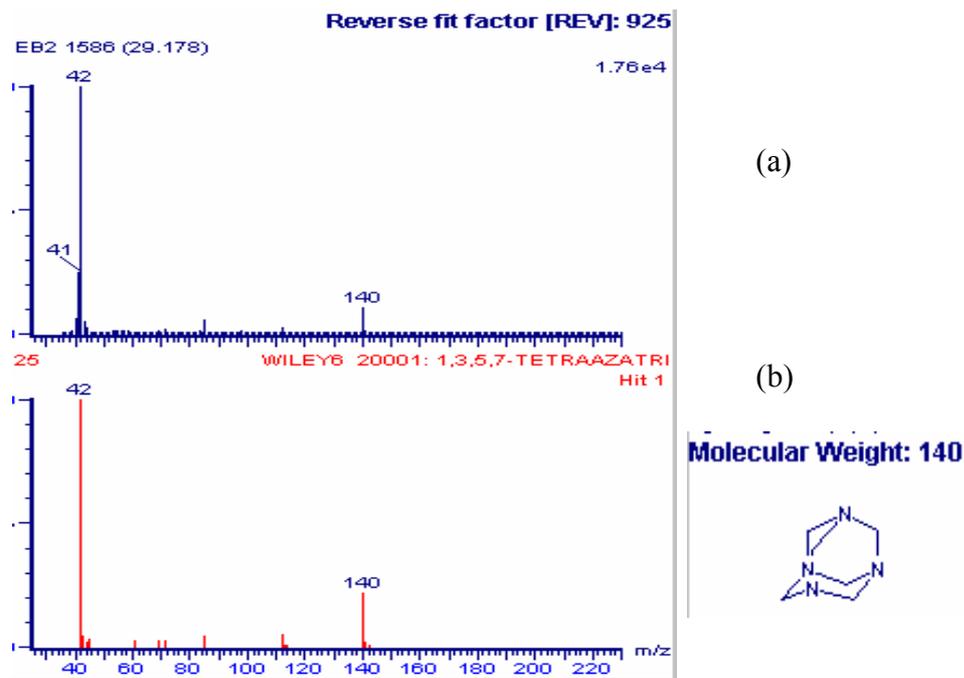


FIGURA 4: Identificación de Hexamina a partir de su espectro de masas.

- Espectro obtenido en el máximo del correspondiente pico cromatográfico
- Espectro y fórmula obtenidos en la base de datos

4. CONCLUSIONES

4.1. La cromatografía de gases es una técnica muy potente para determinar los compuestos volátiles causantes de malos olores en muestras textiles.

4.2. El método cromatográfico propuesto es rápido y sencillo, ya que no requiere ningún tipo de extracción u otro tratamiento previo de la muestra. El análisis cromatográfico se lleva a cabo directamente colocando el tejido en un vial cromatográfico.

4.3. Así mismo, el método propuesto es muy selectivo y prácticamente libre de interferencias, puesto que la cromatografía de gases permite separar los distintos componentes de mezclas complejas, con el fin de analizarlos aisladamente por espectrometría de masas.

4.4. La extracción HS y el análisis GC-MS son métodos adecuados para el análisis y detección de olores.

4.5. En el análisis del tejido sin estampar no se detecta ningún compuesto susceptible de causar mal olor, por lo que el olor desagradable se atribuye al proceso de estampado y acabado del tejido.

4.6. El compuesto causante del mal olor producido por el tejido estampado es la trimetilamina, la cual puede usarse en determinados procesos como acelerante. También puede proceder de la descomposición de la

hexamina, compuesto utilizado en la industria textil como producto antiencogimiento o bien puede generarse en el acabado con de formaldehído, por reacción con amoníaco procedente de la a urea.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Mitchell, S.C.; Zhang, A.Q.; Smith, R.L. Chemical and biological liberation of trimethylamine from foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15: 277-282. (2002).
- Casas, J.M.; García, J.; Guadayol, J.M.; Olivé, J. Anàlisi instrumental 2: Cromatografia i electroforesi. Edicions UPC, Barcelona, 250p. (1994).
- López-Mesas, M. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Terrassa. (2002).
- Esteban, L. La Espectrometría de masas en imágenes. ACK editores, Madrid: 261 p. (1993).
- Gutiérrez, M.C.; Droguet, M. La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. *Boletín INTEXTER (UPC)*, 122: 35-41. (2002).
- Guadayol, J.M.; Griera, J.A.; Gutiérrez, M.C.; Droguet, M. Aplicación de las técnicas de extracción HS y SPME al análisis de

- disolventes industriales en aguas residuales, *Revista de Química Textil*, 165: 42-49 (2003).
7. López-Grimau, V.; Guadayol, J.M.; Griera, J.A.; Gutiérrez, M.C. Determination of non halogenated solvents in industrial wastewater using solid phase microextraction (SPME) and GC-MS. *Latin American Applied Research*, 36: 49-55 (2006).
 8. Norma UNE-EN 14362-1 Métodos para la determinación de ciertas aminas aromáticas derivadas de colorantes azoicos. Parte I. (2004).
 9. Norma UNE-EN 14362-2 Métodos para la determinación de ciertas aminas aromáticas derivadas de colorantes azoicos. Parte II. (2004).
 10. Namiesnik, J.; Jastrzebska, A.; Zygmunt, B. Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, 1016: 1-9. (2003).
 11. Wahl, H.G.; Hoffmann, A.; Luft, D.; Liebich, H.M. (Analysis of volatile organic compounds in human urine by headspace gas chromatography-mass spectrometry with a multipurpose sampler. *Journal of Chromatography A*, 847: 117-125 (1999).
 12. Praxair. Material Safety Data Sheet, Product: Trimethylamine (P-4662-D). <http://www.praxair.com/praxair.nsf> consultado el 11/03/06.
 13. Dravnieks, A. Atlas of odor character profiles. Table 137-Trimethyl Amine. ASTM, Philadelphia: 282-283. (1985).
 14. Sina Chemical Industrial Company, Inc. Hexamine applications. www.sinachem.com/hexamine.html consultado el 11/03/06.
 15. Tomasino, C. Chemistry and technology of fabric preparation and finishing. North Carolina State University, pp 268 (1992).