Principalele metode de extracție a reziduurilor farmaceutice din ape

Reziduurile farmaceutice din apele de suprafață, apele subterane și apele uzate includ antibiotice, antiinflamatoare, analgezice, hormoni, antidepresive și alte substanțe active. Deoarece acestea se găsesc frecvent în concentrații foarte mici, identificarea și cuantificarea lor necesită, de regulă, o etapă de extracție și concentrare înaintea analizei instrumentale, precum HPLC, LC-MS/MS sau GC-MS.

Principalele metode de extracție sunt următoarele:



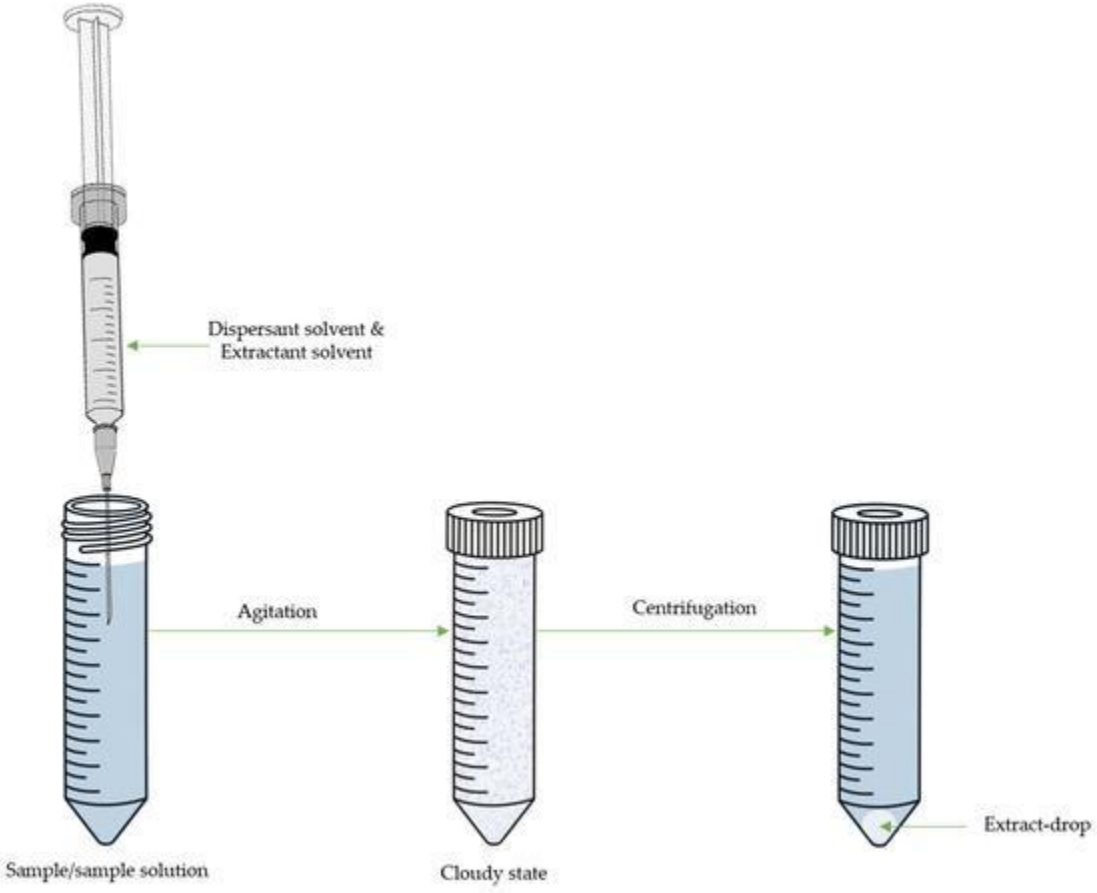
1. Extracția în fază solidă (SPE – Solid Phase Extraction)
Este una dintre cele mai utilizate metode pentru determinarea reziduurilor farmaceutice din apă. Proba este trecută printr-un cartuș care conține un material adsorbant, precum C18, HLB sau schimbători ionici. Substanțele farmaceutice sunt reținute pe sorbent, apoi eluate cu un solvent adecvat, de exemplu metanol sau acetonitril.
Avantaje: sensibilitate ridicată, posibilitatea concentrării probelor, consum relativ redus de solvenți și compatibilitate cu LC-MS/MS.



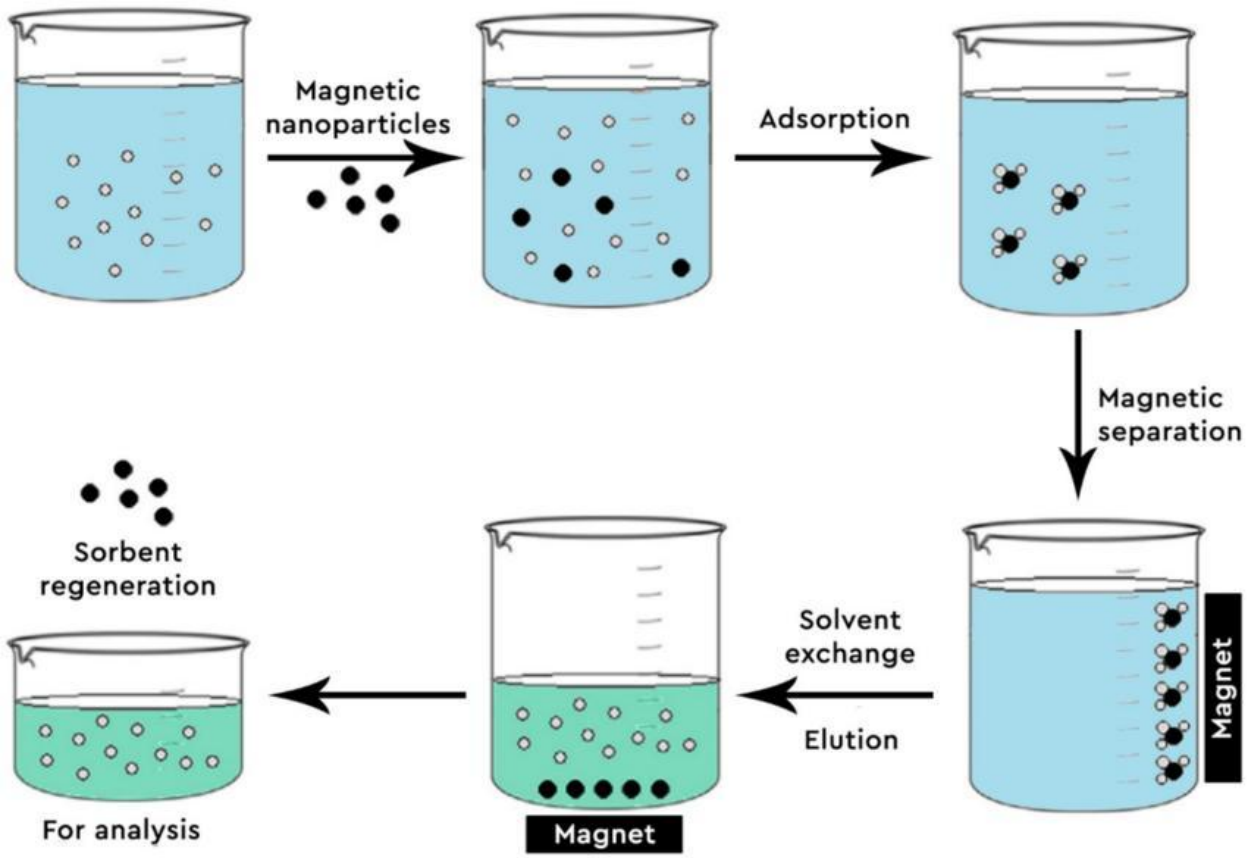
2. Microextracția în fază solidă (SPME – Solid Phase Microextraction)
Utilizează o fibră acoperită cu un material sorbant, care captează analiții din probă sau din spațiul de vapori de deasupra acesteia. Substanțele sunt ulterior desorbite și analizate instrumental.
Avantaje: nu necesită, în mod obișnuit, volume mari de solvenți, reduce etapele de pregătire a probei și poate fi automatizată. Este utilă în special pentru compușii care pot fi reținuți eficient de fibra aleasă.



3. Extracția lichid–lichid (LLE – Liquid–Liquid Extraction)
Se bazează pe distribuția compușilor între faza apoasă și un solvent organic nemiscibil cu apa. După agitare și separarea fazelor, substanțele farmaceutice sunt recuperate din faza organică.
Avantaje: procedură relativ simplă și aplicabilă pentru numeroși compuși organici.
Dezavantaje: poate necesita volume mari de solvenți, timp de lucru mai îndelungat și etape suplimentare de purificare.



4. Microextracția lichid–lichid dispersivă (DLLME)
Presupune introducerea unui amestec de solvent extractant și solvent dispersant în proba apoasă. Se formează picături fine de extractant, ceea ce mărește suprafața de contact și accelerează transferul compușilor.
Avantaje: timp redus de extracție, consum mic de solvent și factori de concentrare ridicați în condiții adecvate. Eficiența depinde de natura compușilor și de alegerea solvenților.



5. Extracția în fază solidă magnetică (MSPE – Magnetic Solid Phase Extraction)
Folosește particule magnetice funcționalizate, de exemplu nanoparticule de oxid de fier acoperite cu materiale adsorbante. Acestea captează reziduurile farmaceutice din apă, apoi sunt separate rapid cu ajutorul unui magnet. Analiții sunt recuperați prin eluție cu un solvent adecvat.
Avantaje: separare rapidă, reducerea etapelor de filtrare și posibilitatea reutilizării sorbentului. Metoda prezintă interes pentru dezvoltarea unor materiale adsorbante selective și a unor proceduri de analiză mai eficiente.



6. Extracția cu sorbenți polimerici selectivi și polimeri imprimați molecular (MIP)
Utilizează materiale polimerice capabile să rețină preferențial anumite molecule sau clase de compuși. În cazul polimerilor imprimați molecular, cavitățile de recunoaștere sunt obținute prin polimerizare în prezența unei molecule-matriță.
Avantaje: selectivitate potențial ridicată și posibilitatea reducerii interferențelor din probe complexe. Dezavantajele includ prepararea mai dificilă a materialului și necesitatea validării selectivității în probe reale.

Comparație sintetică

Metoda	Avantaj principal	Limitare principală
SPE	Versatilitate și concentrare eficientă	Consumabile și optimizarea sorbentului
SPME	Consum redus de solvenți	Selectivitate dependentă de fibră
LLE	Simplitate conceptuală	Consum de solvent și separare laborioasă
DLLME	Extracție rapidă, volume mici	Sensibilitate la alegerea solvenților
MSPE	Separare magnetică rapidă	Necesită sorbenți magnetici adecvați
MIP	Recunoaștere moleculară selectivă	Sinteză și validare mai complexe

Etapele generale ale unei analize

Indiferent de metoda aleasă, fluxul analitic cuprinde, de regulă:

1. Prelevarea și conservarea probei – în condiții care limitează degradarea sau transformarea substanțelor.
2. Filtrarea, dacă este necesară, pentru separarea particulelor în suspensie; trebuie precizat dacă se analizează doar fracția dizolvată sau și cea asociată particulelor.
3. Extracția și concentrarea reziduurilor farmaceutice.
4. Eluția sau desorbția analiților și, eventual, reconstituirea extractului.
5. Analiza instrumentală, de preferat prin LC-MS/MS pentru numeroase medicamente polare, nevolatile sau termolabile.
6. Validarea metodei, prin evaluarea recuperării, efectului de matrice, preciziei, limitei de detecție și limitei de cuantificare.

Recomandare pentru analiza reziduurilor farmaceutice din apele de suprafață: extracția SPE cu sorbenți polimerici de tip HLB reprezintă un punct de plecare practic pentru un spectru larg de medicamente, urmată de analiza LC-MS/MS. Pentru cercetări orientate spre dezvoltarea unor materiale noi, extracția MSPE cu particule magnetice funcționalizate este o alternativă promițătoare, dar trebuie evaluată experimental pentru fiecare clasă de compuși.