

Del 2 al 5 de mayo de 2023

**CENTRO UNIVERSITARIO  
SANTA ANA  
ALMENDRALEJO**



Joaquín Sorolla Bastida. Comiendo uvas, 1898. Acuñera sobre papel. Museo Sorolla, nº inv. 00427

**XLV JORNADAS  
DE VITICULTURA Y ENOLOGÍA  
TIERRA DE BARROS  
V CONGRESO AGROALIMENTARIO  
DE EXTREMADURA**

XLV JORNADAS DE VITICULTURA Y ENOLOGÍA  
DE LA TIERRA DE BARROS  
V CONGRESO AGROALIMENTARIO DE EXTREMADURA

**Edita:**

Centro Universitario Santa Ana  
C/ IX Marqués de la Encomienda, nº 2  
Almendralejo  
Tel. 924 661 689  
[http//www.univsantana.com](http://www.univsantana.com)

**Colabora:** Cajalmendralejo

**Ilustración de portada:**

Joaquín Sorolla Bastida. "Comiendo uvas". 1898. Acuarela sobre papel.  
Museo Sorolla. n: inv. 00427. © Fundación Museo Sorolla

**Diseño original:**

Tecnigraf S.A.

**Maquetación:** María Sabater

ISBN: 84-7930-113-9

D.L.: BA-000169-2024

Imprime: Impresal

# Desarrollo y optimización de un método Novedoso para la determinación de compuestos organosulfurados volátiles y semivolátiles en cebollas

GONZÁLEZ-DE-PEREDO, A.V.

VÁZQUEZ-ÉSPINOSA, M.

FERREIRO-GONZÁLEZ, M.

CARRERA, C.

BARBERO, M. PALMA, G.F.

Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz.

## RESUMEN

Debido a la estrecha relación entre la alimentación y la salud en general, cada vez hay un mayor interés por parte de la población en cuidar y mejorar sus hábitos alimenticios. Las cebollas, uno de los cultivos hortícolas más abundantes a nivel mundial, son conocidas por sus propiedades beneficiosas para la salud. Los compuestos con azufre presentes en las cebollas tienen propiedades antioxidantes potentes y ayudan a reducir el riesgo de padecer diversas enfermedades. Para estudiar estos compuestos de manera efectiva, se requiere de métodos de extracción y análisis eficientes. Por ello, en este trabajo, se propone el desarrollo de un método de desorción térmica directa-cromatografía de gases-espectrometría de masas mediante el diseño Box-Behnken y la optimización

de múltiples respuestas. La desorción térmica directa es una técnica respetuosa con el medio ambiente que elimina el uso de disolventes y no requiere preparación previa. Además, esta metodología no se ha utilizado previamente para estudiar los compuestos azufrados en las cebollas. Las condiciones óptimas para la pre-extracción y el análisis posterior de los compuestos organosulfurados fueron las siguientes: 46 mg de cebolla en el tubo de desorción, una temperatura de desorción de 205 °C durante 16 minutos y una temperatura de trampa de 267 °C durante 3 minutos. Además, el método se validó y mostró una buena repetibilidad y precisión intermedia para todos los compuestos estudiados.

**Palabras claves:** *Allium cepa* L., Box-Behnken, cebolla, compuestos organosulfurados, cromatografía de gases, desorción térmica directa, espectrometría de masas.

#### SUMMARY

Due to the link between food and overall health, people are now more conscious of their diets. Onions, a widely available and locally grown food, are recognized for their health benefits due to the presence of organosulfur compounds, which have potent antioxidant properties and can help reduce the risk of certain diseases. To analyze these compounds effectively, an optimized method is necessary. The proposed methodology employs a direct thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry technique with a Box-Behnken design and a multi-response optimization. Direct thermal desorption is an eco-friendly approach that eliminates the need for solvents and preparation. This technique has not been previously utilized to analyze the organosulfur compounds in onions. Furthermore, the ideal conditions for pre-extraction and post-analysis of organosulfur compounds were established as follows: 46 mg of onion in the tube, a desorption temperature of 205 °C for 16 minutes, and a trap temperature of 267 °C for 3 minutes. The method was validated and demonstrated good repeatability and intermediate precision for all compounds studied.

**Keywords:** *Allium cepa* L., Box-Behnken, onion, organosulfur compounds, gas chromatography, direct thermal desorption, mass spectrometry.

## INTRODUCCIÓN

La cebolla, perteneciente al género *Allium*, es una hortaliza de gran importancia tanto económica como dietética [1]. Durante siglos, los bulbos de cebolla se han utilizado en las cocinas de casi todas las partes del mundo [2]. No obstante, los beneficios de la cebolla no se limitan al ámbito culinario, ya que se ha demostrado que su consumo tiene efectos positivos sobre la salud [3]. Diversos estudios han señalado que el consumo de cebolla ayuda a reducir el riesgo de padecer diversas enfermedades, como enfermedades inflamatorias [4], cáncer [5], diabetes [6] y trastornos neurológicos [7]. Estos efectos biológicos están asociados, en gran medida, a los componentes químicos presentes en la cebolla, especialmente a los compuestos con azufre [8]. Estos compuestos azufrados, que pueden alcanzar hasta el 5% del peso seco de la cebolla, son responsables además de su sabor y aroma y por tanto de su aceptación por parte de los consumidores [9,10].

Los principales compuestos azufrados inodoros y no volátiles de las cebollas son los sulfóxidos de cisteína (SCs), que se almacenan en el citoplasma de los bulbos intactos [11]. Cuando las cebollas son dañadas, al cortarlas, cocinarlas o masticarlas, el tejido celular se rompe y los SCs se liberan, entrando así en contacto con la enzima alinasa [12]. Esta liberación desencadena la hidrólisis enzimática de los SCs, dando lugar a una mezcla heterogénea de compuestos organosulfurados aromáticos y volátiles [13]. Por ejemplo, el S-trans-prop-1-enil cisteína sulfóxido (isoalina), el principal SC de la cebolla común, genera tras la hidrólisis el sulfóxido de tiopropanal, conocido como factor lacrimógeno por ser el responsable de la irritación ocular que se produce al cortar la cebolla [14]. Por tanto, los SCs son precursores de una extraordinaria variedad de compuestos sensorialmente activos y beneficiosos para la salud [15].

Dado que muchos de los compuestos orgánicos volátiles (VOC) y semivolátiles (SVOC) presentes en frutas y verduras suelen estar en niveles de traza, se requieren de técnicas de extracción eficaces y metodologías sensibles para caracterizarlos adecuadamente [16]. En cuanto a la metodología analítica, la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) es una herramienta útil para caracterizar la composición organosulfurada volátil y semivolátil de la cebolla [8,17-19]. En cuanto a las técnicas de extracción, la extracción convencional con disolventes suele ser en muchos casos laboriosa, lenta y costosa [20]. Como

consecuencia, se han desarrollado técnicas alternativas de preparación de muestras sin disolventes. Aunque la microextracción en fase sólida es una de las más utilizadas [21], la competencia por los sitios de adsorción/absorción causada por la baja capacidad superficial de la fibra y la fragilidad de esta, puede dificultar la extracción de algunos VOC y SVOC [22]. En este estudio, se propone utilizar la técnica de desorción térmica directa (DTD) como una alternativa novedosa para analizar el perfil de compuestos organosulfurados en cebollas. Esta técnica nunca se ha utilizado antes para este propósito, lo que la hace especialmente interesante. En la DTD en lugar de analizar muestras gaseosas como en la desorción térmica normal, se estudian directamente muestras sólidas. Concretamente, en lugar de utilizar sorbentes para absorber los analitos, el tubo de TD se llena directamente con el material sólido y los analitos se desorben directamente a la temperatura adecuada sin necesidad de un tratamiento previo de la muestra. Además, esta técnica se caracteriza por una mayor sensibilidad final y bajos límites de detección [23,24].

Aunque la DTD es una técnica versátil de preconcentración, varios parámetros pueden afectar a sus rendimientos. Por lo tanto, es crucial que el método DTD se aplique empleando las características más adecuadas para los compuestos que se van a analizar. Por este motivo, en este trabajo se propone el empleo de un diseño de experimento (DOE) junto con la metodología de la Superficie de Respuesta (RSM) como estrategia para desarrollar un **método de** análisis de compuestos organosulfurados en cebolla. En este trabajo se empleó el diseño de Box-Behnken (BBD) que combinado con la RSM permite modelar la relación de curvatura para encontrar los valores que deben tomar los factores para minimizar o maximizar la respuesta o para alcanzar un objetivo específico [25].

Por lo tanto, este estudio pretende desarrollar y validar un método de desorción térmica directa-cromatografía de gases-espectrometría de masas (DTD-GC-MS) para el análisis simultáneo de los compuestos organosulfurados aromáticos de cebollas utilizando BBD y RSM. El método DTD-GC-MS desarrollado podría ser utilizado por laboratorios, investigadores y empresas para conocer el perfil organosulfurado de distintas variedades de cebolla y así seleccionar los cultivares con mejor valor nutracéutico o características sensoriales.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Matriz natural

Las principales muestras de cebolla utilizadas en este estudio fueron cebollas rojas adquiridas en un supermercado local de la provincia de Cádiz (España): origen Austria, empresa Tara (formato malla 500 g; calibre 50/90 mm; envasado 12/02/2019). Para el análisis, los bulbos de cebolla roja (sin las capas externas del bulbo) fueron liofilizados (liofilizador LYOALFA, Azbil Telstar Technologies, Terrasa, España) y triturados (molino de cuchillas ZM200, Retsch GmbH, Haan, Alemania). La cebolla roja liofilizada y homogénea se conservó en un congelador a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta su posterior análisis.

### Procedimiento y condiciones de DTD-GC-MS

Para llevar a cabo la pre-extracción de los compuestos organosulfurados, se utilizó un sistema TD-20 (Shimadzu, Kyoto, Japón). Para ello, se colocó la muestra en un tubo de muestra con un diámetro exterior de 6,35 mm y una longitud de 90 mm, y se aseguró ambos extremos con lana de sílice para evitar fugas. El proceso se dividió en tres etapas. En la primera etapa, se calentó el tubo de muestras para desorber los VOC y SVOC de la matriz vegetal y liberarlos a una corriente de gas portador (helio) por desorción térmica, ajustando el caudal del gas a  $60\text{ mL min}^{-1}$ . En la segunda etapa, se condujeron los componentes desorbidos hacia una trampa fría ( $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) llena de un adsorbente que permite concentrar los analitos hasta un ancho de banda compatible con la columna capilar. Finalmente, se calentó la trampa para desorber de nuevo los VOC y SVOC e introducirlos en la GC-MS. Los compuestos se inyectaron en modo split con una relación de división de 1:50. La cantidad de muestra de cebolla colocada en el tubo, la temperatura y el tiempo de calentamiento del tubo de muestra dentro del boque de calentamiento, y la temperatura y el tiempo de calentamiento final de los compuestos antes de su entrada en GC, se eligieron según los resultados obtenidos en el diseño de experimentos.

La separación cromatográfica se realizó en una columna capilar Suprawax-280 (Teknokroma, Barcelona, España; 60 m de longitud  $\times$  0,25 mm de D.I. de columna  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de película). El programa



de temperatura del horno fue el siguiente: 5 min a 40 °C; primera rampa a 3 °C min<sup>-1</sup> hasta 200 °C; 5 min a 200 °C; segunda rampa a 40 °C min<sup>-1</sup> hasta 270 °C; 2 min a 270 °C. Además, el inyector se ajustó a 25 °C. Como gas portador se utilizó helio (99,999%) a una velocidad lineal constante de 35 cm sec<sup>-1</sup> y un caudal de 1,88 mL min<sup>-1</sup>. En cuanto a MS, el modo de ionización empleado fue el impacto de electrones con un voltaje de 70 eV y trabajando en modo full-scan en el rango de 40-400 *m/z*. La temperatura de la fuente de iones se ajustó a 200 °C.

Los compuestos se identificaron comparando sus espectros de masas con los de la librería Wiley (Wiley Registry of Mass Spectral Data, 7<sup>a</sup> edición, 2000) y el criterio de al menos un 80% de similitud [26]. El área de cada compuesto se obtuvo midiendo el área de la señal cromatográfica producida por ion de mayor abundancia relativa (pico base). Además, se utilizó el método de normalización para obtener la composición porcentual (%) a partir del área del pico de cada compuesto: área de la señal cromatográfica producida por el pico base/área total.

#### Diseño de Box-Behnken y metodología de superficie de respuesta

Los parámetros que afectaban al análisis de los compuestos organosulfurados mediante DTD-GC-MS se optimizaron empleando el BBD. Como se ha mencionado anteriormente, se estudiaron varios factores para determinar sus niveles óptimos: la cantidad de muestra de cebolla colocada en el tubo de muestra ( $X_1$ ), la temperatura de calentamiento del tubo de desorción ( $X_2$ ), el tiempo de calentamiento del tubo de desorción ( $X_3$ ), la temperatura de calentamiento de la trampa ( $X_4$ ) y el tiempo de calentamiento de la trampa ( $X_5$ ). En BBD cada factor se estudia en 3 niveles: un nivel inferior (-1), un nivel intermedio (0) y un nivel superior (1). Dado que hay escasez de bibliografía sobre la utilización de DTD para analizar compuestos organosulfurados en cebollas, el rango de trabajo para cada factor se definió llevando a cabo un estudio OFAT donde se evaluó el impacto individual de cada factor sobre la variable respuesta. Concretamente, se definieron dos variables respuesta: el área total de compuestos organosulfurados identificados ( $Y_{TA}$ ) y el área del sulfóxido de tiopropanal, ( $Y_{C_3H_6OS}$ ). Este último compuesto es de gran interés porque como se ha comentado se obtiene a partir del SC mayoritario de las cebollas y desempeña un papel como factor lacrimógeno. Ambas variables respuesta se expresaron como áreas relativas, es decir, en función de la masa exacta de cebolla pesada en cada experimento: área total por gramo de cebolla (g<sup>-1</sup>) y área del sulfóxido



de tiopropanal por gramo de cebolla ( $g^{-1}$ ), respectivamente. Finalmente, en base a cada variable respuesta, se llevaron a cabo dos BBD separados, cada uno con 5 factores y 1 variable de respuesta. Cada diseño constó de 46 tratamientos, incluidas 6 repeticiones en el punto central para calcular el error.

Una vez realizado el DOE, los resultados se analizaron mediante la RSM y el análisis de la varianza (ANOVA), para generar un modelo matemático que se ajustara lo mejor posible a las respuestas experimentales obtenidas en función de las condiciones utilizadas y para conocer la significancia estadística de dicho modelo. Finalmente, una vez llevada a cabo la optimización individual para cada una de las dos variables respuesta, se llevó a cabo una optimización multirrespuesta (MRO) para identificar las condiciones de los factores que optimizan de manera simultánea ambas variables respuesta. En concreto, se empleó la metodología de optimización de deseabilidad, que combina el análisis de la función de deseabilidad con el diseño de experimentos [27]. Para llevar a cabo todo el estudio se empleó el software Statgraphics Centurion XVI (Statgraphics Technologies, Inc., The Plains, VA, EU).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Primer Análisis Cualitativo

En primer lugar, se realizó un análisis cualitativo en condiciones de análisis no optimizadas. Las condiciones del método GC-MS se indican en la sección 2.2. Asimismo, las condiciones de DTD fueron las siguientes: la temperatura de calentamiento del tubo fue de 150 °C durante 10 min, y la temperatura de calentamiento de la trampa fue de 265 °C durante 3 min. Además, se colocaron 40 mg de la muestra de cebolla roja liofilizada en el tubo. La Tabla 1 recoge los compuestos identificados divididos en familias.

Se identificaron provisionalmente 51 VOCs y SVOCs según la librería Wiley, con un factor de similitud superior al 80%. Entre estos compuestos: 20 eran compuestos organosulfurados, y los restantes eran 8 aldehídos, 3 ácidos carboxílicos, 6 alcoholes, 5 cetonas, 5 ésteres, 2 furanos, 1 alcano y 1 dióxido de carbono. La distribución de los VOCs y SVOCs en la cebolla roja se representa gráficamente mediante un gráfico circular (Figura 1).

Los ácidos carboxílicos (35,7%), los organosulfuros (28,1%) y los aldehídos (13,9%) representaron más del 77,6% de la composición total de la cebolla roja. Esta información concuerda con la reportada por otros autores, quienes indicaron que la cebolla roja-morada se caracteriza principalmente por estas tres familias de compuestos [18].

Finalmente, este estudio se centró en los 20 compuestos organosulfurados identificados en las cebollas porque su papel es crucial para determinar el sabor y el aroma de estas. El objetivo fue analizar el impacto que las condiciones de DTD tenían en la extracción y posterior análisis de estos compuestos.

### **Diseños Individuales de Box-Behnken**

Para llevar a cabo el BBD, se debe determinar el intervalo de trabajo óptimo para cada factor. Para ello, el efecto individual de cada factor sobre cada variable de respuesta se estudió de uno en uno, mientras que los demás factores se mantuvieron en condiciones intermedias. Los experimentos preliminares llevados a cabo junto con los resultados obtenidos se han representado en la Figura 2. De acuerdo con estos resultados, se eligió el intervalo para cada factor con el objetivo no sólo de obtener las mayores áreas totales, sino también la mayor área posible del compuesto sulfóxido de tiopropanal. El intervalo de trabajo (-1, 0, 1) seleccionado para el análisis mediante BBD fue el siguiente: 40-50-30 mg de cantidad de muestra de cebolla colocada en el tubo de muestra ( $X_1$ ), 180-200-220 °C de temperatura de calentamiento del tubo de desorción ( $X_2$ ), 10-15-20 min de tiempo de calentamiento del tubo de desorción ( $X_3$ ), 250-265-280 °C de temperatura de calentamiento de la trampa ( $X_4$ ) y 2-3-4 min de tiempo de calentamiento de la trampa ( $X_5$ ).

Una vez obtenida la matriz experimental (Tabla 2) empleando los rangos de trabajo seccionados previamente, el ANOVA se aplicó a cada conjunto de datos. Los resultados del ANOVA se recogen en las Tablas 3 y 4. Ambos modelos demostraron ser eficaces para describir las variables de respuesta ( $Y_{TA}$ ,  $YC_{3H6OS}$ ) en función de los factores estudiados, explicando el 84,84% y el 76,35% de la variabilidad total, respectivamente. Además de aportar información sobre la validez del modelo, el ANOVA permite conocer la influencia de los factores sobre cada variable respuesta. Aquellos factores y/o interacciones con  $p$ -valores inferiores a 0,05 se consideraron influyentes al nivel de significación establecido (95%).

En base a los resultados, la cantidad de muestra de cebolla colocada en el tubo de desorción ( $X_1$ ) y la temperatura de calentamiento del tubo de desorción ( $X_2$ ) influyeron significativamente en la extracción previa y posterior análisis de los compuestos organosulfurados de las cebollas rojas ( $p$ -valor  $< 0,05$ ). La cantidad de muestra de cebolla utilizada afectó negativamente al área total de los compuestos organosulfurados ( $b_1 = -5,97 \times 108$ ). En el caso de la variable de respuesta área del sulfóxido de tiopropanal, este factor también mostró un efecto significativo ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) y negativo ( $b_1 = -1,16 \times 108$ ) en la preconcentración de este compuesto específico. Por otra parte, la temperatura de calentamiento del tubo de desorción afectó positivamente al área total de los compuestos organosulfurados, ya que a mayor temperatura mayor eficacia del proceso de pre-extracción ( $b_2 = 9,83 \times 108$ ). Sin embargo, cabe señalar que, si la temperatura de desorción es demasiado alta, el área del pico también podría mostrar una tendencia negativa debido a la degradación de los compuestos [28]. Esto se puede observar, por ejemplo, en el efecto que este factor tiene sobre el área del sulfóxido de tiopropanal: aunque el efecto no fue significativo, la influencia sobre la variable respuesta fue negativa. Por tanto, las condiciones en el bloque de calentamiento durante la etapa de desorción fueron cruciales para extraer eficazmente los compuestos [29]. Toda esta información se puede visualizar gráficamente en el diagrama de Pareto (Figura 3) el cual muestra los efectos e interacciones mediante una barra en orden decreciente de influencia.

### Optimización Múltiple

Por último, la RSM también proporciona información sobre los valores que deben adoptar cada uno de los factores para obtener una respuesta máxima. Concretamente, en la Tabla 5 se incluyen los valores idóneos para optimizar la extracción de compuestos de organosulfuro de manera general (mayor área total), por un lado, y la extracción del sulfóxido de tiopropanal (mayor área de este compuesto), por el otro.

No obstante, uno de los objetivos de este estudio era determinar las condiciones de DTD óptimas para extraer y analizar eficazmente los compuestos organosulfurados de manera simultánea, con especial atención en el sulfóxido de tiopropanal. Por ejemplo, el experimento 35 de BBD dio una de las mayores respuestas para el área total ( $7977411298$  área  $g^{-1}$ ), pero malos resultados para el área del sulfóxido de tiopropanal, dando así una

de las respuestas más pequeñas ( $5566851 \text{ área g}^{-1}$ ). Por lo tanto, se optó por un enfoque de MRO. La MRO permite determinar las condiciones idóneas para optimizar de manera simultánea ambas respuestas considerando todos los factores. Como muestra la Tabla 5, las condiciones óptimas obtenidas mediante experimentos individuales y MRO alcanzaron un valor de deseabilidad del 84,8%.

### **Precisión del método MRO DTD-GC-MS desarrollado**

Por último, se analizó la precisión del método desarrollado mediante MRO. Se realizaron un total de 27 experimentos durante 3 días consecutivos para evaluar la repetibilidad ( $n = 9$ ; experimentos en el mismo día) y la precisión intermedia ( $n = 9 + 9 + 9$ ; experimentos en días diferentes) del método. Los resultados se expresaron como coeficiente de variación (CV) de los datos. El método mostró una buena repetibilidad y precisión intermedia, con un CV inferior al 10% para todos los compuestos organosulfurados identificados en relación con su área. Se puede considerar por tanto que el método de DTD-GC-MS presenta buena precisión, ya que los CV están por debajo del umbral comúnmente aceptado del 10% [29].

Compuestos Organosulfurados Identificados en Cebolla Roja mediante el Método de MRO DTD-GC-MS Desarrollado

A continuación, se utilizó el método MRO para analizar la distribución de los 20 compuestos azufrados en la muestra de cebolla roja. Los resultados se muestran en la Figura 5 y la Tabla 6. Asimismo, en la Figura 4 se muestra el cromatograma iónico total (TIC) obtenido aplicando las condiciones de la MRO. La reacción entre la alinasa y los SCs da lugar a la producción de piruvato, amoníaco y varios ácidos sulfénicos. El principal sulfóxido de cisteína de la cebolla, es decir, el S-1-propenil-L-cisteína sulfóxido, da lugar a el ácido 1-propenil sulfénico, que a su vez general el sulfóxido de tiopropanal. Este compuesto organosulfurado, que se conoce como factor lacrimógeno de la cebolla (LF), corresponde al 4,5% de la composición de la cebolla roja estudiada.

Los otros productos de la reacción de condensación, es decir, los tiosulfatos, se degradaron durante la extracción y el análisis por cromatografía de gases, generando así la mayoría de los compuestos organoasulfurados identificados, es decir, los sulfuros [30], que participaron a su vez en otras reacciones y mostraron actividad biológica [15]. Los disulfuros se han encontrado en cebollas congeladas, mientras que el secado de las

cebollas aumentó el contenido en trisulfuros [31]. La mezcla resultante de monosulfuros, disulfuros y trisulfuros en la cebolla roja estudiada corresponde al 4,9%, 23,9% y 9,6% de su composición total. Por tanto, el contenido total de sulfuros de carbono (CS<sub>n</sub>) fue de un 38,4%. Además, el 1-propanotiol, que se ha identificado como una fuente significativa de sabor en las cebollas frescas [32], representó el 5,9% de la composición total de la cebolla roja estudiada.

Por otro lado, las altas temperaturas durante la desorción térmica podrían causar la termólisis de disulfuros de alquil 1-propenil y disulfuros de di(1-alquencil), formando así los tiofenos [33]. Esta familia de compuestos representa el 25,3% de la composición de la cebolla roja estudiada, por lo que es uno de los componentes con azufre principales.

## CONCLUSIONES

Se ha desarrollado una metodología DTD-GC-MS para la extracción previa y el análisis posterior de 20 compuestos organosulfurados presentes en cebolla roja. Se utilizó un BBD junto con MRO, para optimizar la separación simultánea de los 20 compuestos organosulfurados, con especial interés en el sulfóxido de tiopropanal. Las condiciones óptimas de MRO fueron: 46 mg de cebolla en el tubo de desorción, una temperatura de calentamiento del tubo de desorción de 205 °C durante 16 min y una temperatura de calentamiento de la trampa de 267 °C durante 3 min. Además, el método se ha validado con éxito mostrando valores adecuados tanto de repetibilidad como de precisión intermedia (CV < 10%) para todos los compuestos organosulfurados estudiados en relación con sus áreas.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al INIA (Instituto Nacional de Investigaciones Agronómicas) y FEDER (Fondo Europeo de Desarrollo Regional, en el marco del Programa Operativo de Inversión para Crecimiento 2014-2020) por su apoyo financiero (Proyecto RTA2015-00042-C02-01), y al Ministerio de Ciencia e Innovación de España (subvención FPU 2018-03811 a Ana Velasco González de Peredo).

## BIBLIOGRAFÍA

Böttcher, C.; Krähmer, A.; Stürtz, M.; Widder, S.; Schulz, H. "Comprehensive Metabolite Profiling of Onion Bulbs (*Allium Cepa*) Using Liquid Chromatography Coupled with Electrospray Ionization Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry". *Metabolomics* 2017, 13, 1–15, doi:10.1007/s11306-017-1175-1.

Martina, M.; Tomas, B.; David, Š.; Karel, V.; Petra, B. "Release of Volatile Compounds from Sliced Onion Analysed by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry and Its Antimicrobial Activity". *J. Food Nutr. Res.* 2019, 58, 393–400.

Goncharov, N. V.; Belinskaia, D.A.; Ukolov, A.I.; Jenkins, R.O.; Avdonin, P. V. "Chapter 41–Organosulfur Compounds as Nutraceuticals". In *Nutraceuticals: Efficacy, Safety and Toxicity*; Ramesh, C.G., Ed.; Elsevier Inc.: 2016; pp. 555-568, doi:10.1016/B978-0-12-821038-3.00054-9.

Tsai, T.-H.; Tsai, P.-J.; Ho, S.-C. "Antioxidant and Anti-Inflammatory Activities of Several Commonly Used Spices". *J. Food Sci.* 2005, 70, C93–C97, doi:10.1111/j.1365-2621.2005.tb09028.x.

Ichikawa, M.; Ide, N.; Ono, K. "Changes in Organosulfur Compounds in Garlic Cloves during Storage". *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 4849–4854, doi:10.1021/jf060083o.

Kusterer, J.; Vogt, A.; Keusgen, M. "Isolation and Identification of a New Cysteine Sulfoxide and Volatile Sulfur Compounds from *Allium* Subgenus *Melanocrommyum*". *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 520–526, doi:10.1021/jf902294c.

Feroli, F.; D'Antuono, L.F. "Evaluation of Phenolics and Cysteine Sulfoxides in Local Onion and Shallot Germplasm from Italy and Ukraine". *Genet. Resour. Crop Evol.* 2016, 63, 601–614, doi:10.1007/s10722-015-0270-2.

Fredotović, Ž.; Soldo, B.; Šprung, M.; Marijanović, Z.; Jerković, I.; Puizina, J. "Comparison of Organosulfur and Amino Acid Composition between Triploid Onion *Allium Cornutum Clementi* Ex Visiani, 1842, and Common Onion *Allium Cepa* L., and Evidences for Antiproliferative Activity of Their Extracts". *Plants* 2020, 9, doi:10.3390/plants9010098.

Higuchi, O.; Tateshita, K.; Nishimura, H. "Antioxidative Activity of Sulfur-Containing Compounds in *Allium* Species for Human Low-Density Lipoprotein (LDL) Oxidation in Vitro". *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 7208–7214, doi:10.1021/jf034294u.

Bernaert, N.; Goetghebeur, L.; De Clercq, H.; De Loose, M.; Daeseleire, E.; Van Pamel, E.; Van Bockstaele, E.; Van Droogenbroeck, B. "Influence of Cultivar and Harvest Time on the Amounts of Isoalliin and Methiin in Leek (*Allium Ampeloprasum* Var. *Porrum*)". *J. Agric. Food Chem.* 2012, 60, 10910–10919, doi:10.1021/jf302132a.

Horie, H.; Yamashita, K. Ichiro "Non-Derivatized Analysis of Methiin and Alliin in Vegetables by Capillary Electrophoresis". *J. Chromatogr. A* 2006, 1132, 337–339, doi:10.1016/j.chroma.2006.09.018.

Masamura, N.; Yaguchi, S.; Ono, Y.; Nakajima, T.; Masuzaki, S. ichi; Imai, S.; Yamauchi, N.; Shigyo, M. "Characterization of Amino Acid and S-Alk(En)Yl-L-Cysteine Sulfoxide Production in Japanese Bunching Onion Carrying an Extra Chromosome of Shallot". *J. Japanese Soc. Hortic. Sci.* 2011, 80, 322–333, doi:10.2503/jjshs1.80.322.

Mallor, C.; Thomas, B. "Resource Allocation and the Origin of Flavour Precursors in Onion Bulbs". *J. Hortic. Sci. Biotechnol.* 2008, 83, 191–198, doi:10.1080/14620316.2008.11512369.

Block, E. "The Organosulfur Chemistry of the Genus *Allium*—Implications for the Organic Chemistry of Sulfur". *Angew. Chemie Int. Ed. English* 1992, 31, 1135–1178, doi:10.1002/anie.199211351.

Kubec, R.; Dadáková, E. "Chromatographic Methods for Determination of S-Substituted Cysteine Derivatives—A Comparative Study". *J. Chromatogr. A* 2009, 1216, 6957–6963, doi:10.1016/j.chroma.2009.08.032.

Perestrelo, R.; Barros, A.S.; Rocha, S.M.; Câmara, J.S. "Optimisation of Solid-Phase Microextraction Combined with Gas Chromatography–Mass Spectrometry Based Methodology to Establish the Global Volatile Signature in Pulp and Skin of *Vitis Vinifera* L. Grape Varieties". *Talanta* 2011, 85, 1483–1493, doi:10.1016/J.TALANTA.2011.06.025.

Lee, S.N.; Kim, N.S.; Lee, D.S. "Comparative Study of Extraction Techniques for Determination of Garlic Flavor Components by Gas Chromatography–Mass Spectrometry". *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 377, 749–756, doi:10.1007/s00216-003-2163-z.



Aguiar, J.; Gonçalves, J.L.; Alves, V.L.; Câmara, J.S. "Relationship between Volatile Composition and Bioactive Potential of Vegetables and Fruits of Regular Consumption—An Integrative Approach". *Molecules* 2021, 26, 3653, doi:10.3390/molecules26123653.

Colina-Coca, C.; González-Peña, D.; Vega, E.; De Ancos, B.; Sánchez-Moreno, C. "Novel Approach for the Determination of Volatile Compounds in Processed Onion by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry (HS GC-MS)". *Talanta* 2013, 103, 137–144, doi:10.1016/j.talanta.2012.10.022.

Flores, R.M.; Mertoglu, E.; Durenne, B.; Blondel, A.; Druart, P.; Fauconnier, M.L.; Duan, Z.; Kjeldsen, P.; Scheutz, C. "Optimization of a Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method for Characterization of Semi-Volatile Organic Compounds in High Time Resolved PM<sub>2.5</sub>". *Atmos. Pollut. Res.* 2020, 11, 619–629, doi:10.1016/j.apr.2019.12.016.

Gouda, M.; Ma, M.; Sheng, L.; Xiang, X. "SPME-GC-MS & Metal Oxide E-Nose 18 Sensors to Validate the Possible Interactions between Bio-Active Terpenes and Egg Yolk Volatiles". *Food Res. Int.* 2019, 125, 108611, doi:10.1016/J.FOODRES.2019.108611.

Mondello, L.; Costa, R.; Tranchida, P.Q.; Chiofalo, B.; Zumbo, A.; Dugo, P.; Dugo, G. "Determination of Flavor Components in Sicilian Goat Cheese by Automated HS-SPME-GC". *Flavour Fragr. J.* 2005, 20, 659–665, doi:10.1002/FFJ.1529.

Van Drooge, B.L.; Nikolova, I.; Ballesta, P.P. "Thermal Desorption Gas Chromatography–Mass Spectrometry as an Enhanced Method for the Quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Ambient Air Particulate Matter". *J. Chromatogr. A* 2009, 1216, 4030–4039, doi:10.1016/J.CHROMA.2009.02.043.

Flores, R.M.; Mertoglu, E.; Durenne, B.; Blondel, A.; Druart, P.; Fauconnier, M.L.; Duan, Z.; Kjeldsen, P.; Scheutz, C.; Cheng, Z.; "Diurnal Variation of Particle-Bound PAHs in an Urban Area of Spain Using TD-GC/MS: Influence of Meteorological Parameters and Emission Sources". *Atmos. Environ.* 2021, 138, 87–98, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144692.

Lanzotti, V. "The Analysis of Onion and Garlic". *J. Chromatogr. A* 2006, 1112, 3–22, doi:10.1016/j.chroma.2005.12.016.

Machová, M.; Bajer, T.; Šilha, D.; Ventura, K.; Bajerová, P. "Release of Volatile Compounds from Sliced Onion Analysed by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry and Its Antimicrobial Activity". *J. Food Nutr. Res.* 2019, 58, 393–400.

Marinković, V. "A Novel Desirability Function for Multi-Response Optimization and Its Application in Chemical Engineering". *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 2020, 26, 309–319, doi:10.2298/CICEQ190715007M.

Gao, S.; Zuom, G.; Chen, J.; Zhou, J.; Liu, J. "Study on the TD-GC-MS to Detect HD in Exhaust Gas". In *Proceedings from the ICERP 2016*; De Gruyter: Poland, 2017; pp. 13-22, doi: 10.1515/9783110559040-006.

Elorduy, I.; Durana, N.; García, J.A.; Gómez, M.C.; Alonso, L. "Optimization and Validation of Thermal Desorption Gas Chromatography-Mass Spectrometry for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air". *J. Anal. Methods Chem.* 2018, 2018, doi:10.1155/2018/8734013.

Løkke, M.M.; Edelenbos, M.; Larsen, E.; Feilberg, A. "Investigation of Volatiles Emitted from Freshly Cut Onions (*Allium Cepa* L.) by Real Time Proton-Transfer Reaction-Mass Spectrometry (PTR-MS)". *Sensors (Switzerland)* 2012, 12, 16060–16076, doi:10.3390/s121216060.

Mondy, N.; Duplat, D.; Christides, J.P.; Arnault, I.; Auger, J. "Aroma Analysis of Fresh and Preserved Onions and Leek by Dual Solid-Phase Microextraction–Liquid Extraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry". *J. Chromatogr. A* 2002, 963, 89–93, doi:10.1016/S0021-9673(02)00221-2.

Taglienti, A.; Araniti, F.; Piscopo, A.; Tiberini, A. "Characterization of Volatile Organic Compounds in 'Rossa Di Tropea' Onion by Means of Headspace Solid-Phase Microextraction Gas Chromatography–Mass Spectrometry (Hs/Spme Gc–Ms) and Sensory Analysis". *Agronomy* 2021, 11, doi:10.3390/agronomy11050874.

Cecchi, L.; Ieri, F.; Vignolini, P.; Mulinacci, N.; Romani, A. "Characterization of Volatile and Flavonoid Composition of Different Cuts of Dried Onion (*Allium Cepa* L.) by HS-SPME-GC-MS, HS-SPME-GC×GC-TOF and HPLC-DAD". *Molecules* 2020, 25, 1–14, doi:10.3390/molecules25020408.

**Tabla 1.** Primer análisis cualitativo de la cebolla roja liofilizada mediante DTD-GC-MS.

Nombre	Fórmula	Nº CAS	Similitud (%)
Ácido carboxílico			
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	64-19-7	97
Ácido fórmico	$CH_2O_2$	64-18-6	98
Ácido propanoico	$C_3H_6O_2$	79-9-4	83
Éster			
Ester oxiranílico ácido 2-propanoico	$C_6H_8O_3$	106-90-1	90
Éster metílico ácido hexadecanoico	$C_{17}H_{34}O_2$	112-39-0	90
Éster etílico ácido 2-metil-3-oxo-butanoico	$C_7H_{12}O_3$	609-14-3	83
2-Hidroxi-gamma-butirolactona	$C_4H_6O_3$	19444-84-9	87
3,5-Dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one	$C_6H_6O_4$	1073-96-7	92
Alcano			
1-(1H-pirrol-2-il)- etanona	$C_6H_7NO$	1072-83-9	94
Alcohol			
Etanol	$C_2H_6O$	64-17-5	98
2,3-Butanodiol	$C_4H_{10}O_2$	513-85-9	92
3-Furanmetanol	$C_5H_6O_2$	4412-91-3	94
2-Furanmetanol	$C_5H_6O$	98-0-0	90
5-Metil-2-furan metanol	$C_6H_8O_2$	3857-25-8	95
3-Buteno-1,2-diol	$C_4H_8O_2$	497-6-3	88
Aldehído			
Acetaldehído	$C_2H_4O$	75-7-0	98
Propanal	$C_3H_6O$	123-38-6	96
2-Metil-propanal	$C_4H_8O$	78-84-2	98
2-Metil-butanal	$C_5H_{10}O$	96-17-3	96
2-Metil-2-butenal	$C_5H_{10}O$	590-86-3	93
2-Metil-2-pentenal	$C_6H_{10}O$	14250-96-5	96
Furfural	$C_5H_4O_2$	98-1-1	98
2,2-Dietilbutiraldehído	$C_8H_{16}O$	26254-89-7	85
Cetonas			
2-Butanone	$C_4H_8O$	78-93-3	86
2,3-Butanediona	$C_4H_6O_2$	431-03-8	96
Acetoína	$C_4H_8O_2$	513-86-0	90

1-Hidroxi-2-propanona	$C_3H_6O$	116-9-6	98
4,5-Dimetil-1,3-dioxol-2-one	$C_5H_6O_3$	37830-90-3	86
Furanos			
3-Metil-furano	$C_5H_6O$	930-27-8	95
2,4-Dimetilfurano	$C_6H_8O$	3710-43-8	95
Otros compuestos sin S			
Dióxido de carbono	$CO_2$	124-38-9	98
Compuestos organosulfurados			
Tioles			
Metanotiol	$CH_3S$	74-93-1	98
1-Propanotiol	$C_3H_8S$	107-3-9	95
Alil mercaptano	$C_3H_6S$	870-23-5	94
Monosulfuro			
Dimetil sulfuro	$C_2H_6S$	75-18-3	98
1,1'-Thiobis-1-propeno	$C_6H_{10}S$	33922-80-4	89
(Z)-Alil(prop-1-en-1-il) sulfano*	$C_6H_{10}S$	104324-69-8	87
(E)-Alil(prop-1-en-1-il) sulfano*	$C_6H_{10}S$	104324-36-9	85
Disulfuro			
Dimetil disulfuro	$C_2H_6S_2$	624-92-0	95
Metil propil disulfuro	$C_4H_{10}S_2$	2179-60-4	93
(Z)-1-Metil-2-(prop-1-en-1-il) disulfuro*	$C_4H_8S_2$	23838-19-9	96
(E)- 1-Metil-2-(prop-1-en-1-il) disulfuro*	$C_4H_8S_2$	23838-18-8	97
Trisulfuro			
Dimetil trisulfuro	$C_2H_6S_3$	3658-80-8	97
Episulfuro			
Metil-tirano	$C_3H_6S$	1072-43-1	94
Tiofeno			
2-Metil-tiofeno	$C_5H_6S$	554-14-3	93
3-Metil-tiofeno	$C_5H_6S$	616-44-4	96
2,5-Dimetil-tiofeno	$C_6H_8S$	638-02-8	91
3,4-Dimetil-tiofeno	$C_6H_8S$	638-0-6	94
2,4-Dimetil-tiofeno	$C_6H_8S$	638-00-6	95
Sulfina			
Sulfóxido de tiopropanal	$C_3H_6OS$	32157-29-2	96
Otros compuestos con azufre			
Dióxido de azufre	$SO_2$	7446-09-5	96

\* La identificación del isómero es tentativa.

**Tabla 2.** Resultados del BBD para el área total y el área del sulfóxido de tiopropanal.

Exp.	Factores					Variables respuesta			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y <sub>TA</sub> (g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>		Y <sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub></sub> (g <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	
						Experi-mentales	Previstos	Experi-mentales	Previstos
1	0	0	-1	-1	0	5700758557	5921550000	208087000	163298000
2	0	-1	0	-1	0	5459456362	5246040000	465027000	376045000
3	-1	0	0	0	1	6369343674	6627880000	472342000	487506000
4	1	0	0	0	-1	5748567354	5444020000	277923000	321193000
5	1	0	-1	0	0	5379234697	5210200000	103919000	123818000
6	-1	-1	0	0	0	5570291851	5748390000	354968000	504579000
7	0	0	0	-1	1	6003523314	5742940000	275995000	288482000
8	0	0	-1	1	0	6263649848	6342950000	294816000	354773000
9	0	0	1	0	-1	4646925618	5787740000	490594000	475916000
10	0	0	1	-1	0	6083576444	6290360000	515258000	414081000
11	0	1	-1	0	0	6561076355	6735150000	2072160	130086000
12	1	0	0	0	1	5100749952	5362460000	38951400	168134000
13	0	0	0	1	-1	6097817085	5951090000	322888000	389114000
14	1	0	1	0	0	6058741987	5732190000	281449000	278997000
15	1	0	0	-1	0	4839520917	5450790000	52343600	147766000
16	-1	0	1	0	0	6874299904	6549620000	524642000	450071000
17	0	0	0	1	1	6693685615	6521570000	321305000	344494000
18	0	0	0	-1	-1	6568249040	6333060000	319884000	375409000
19	1	-1	0	0	0	4960655161	4814890000	92315700	29258400
20	-1	1	0	0	0	7585769027	7974550000	144624000	169264000
21	1	0	0	1	0	5613682276	5621690000	176685000	142450000
22	1	1	0	0	0	6455777940	6520690000	368441000	180412000
23	-1	0	-1	0	0	6947300901	6780140000	469137000	416917000
24	-1	0	0	1	0	7157352145	6842800000	475477000	414710000
25	-1	0	0	0	-1	6873691619	6565960000	536742000	465994000
26	0	-1	1	0	0	5245591315	4914910000	272543000	316333000
27	0	0	-1	0	1	6408739923	5632180000	377210000	315976000
28	0	1	0	0	1	6590342313	7082100000	269495000	175921000
29	0	-1	0	0	1	5403231460	5445500000	318080000	376509000
30	0	1	0	0	-1	7374498495	7421300000	469866000	350201000
31	0	0	1	0	1	6347258681	6502230000	513241000	429599000
32	0	1	0	1	0	7372405556	7410350000	301990000	318822000
33	0	1	1	0	0	8490075966	7904160000	80363600	309524000

34	0	1	0	-1	0	7977411298	7359060000	5566850	8189770
35	0	-1	0	0	-1	5528621525	5125940000	301437000	333776000
36	0	0	-1	0	-1	6157041198	6366320000	393476000	401206000
37	0	0	1	1	0	6200332000	6265610000	288752000	292322000
38	-1	0	0	-1	0	6328354614	6617050000	270788000	339679000
39	0	-1	0	1	0	5148525854	5591400000	209902000	135129000
40	0	-1	-1	0	0	5363140936	5792450000	364796000	307439000
41	0	0	0	0	0	7151686643	7358460000	585730000	525513000
42	0	0	0	0	0	7364662539	7358460000	437871000	525513000
43	0	0	0	0	0	7478579340	7358460000	581186000	525513000
44	0	0	0	0	0	7042831764	7358460000	538516000	525513000
45	0	0	0	0	0	7752440218	7358460000	515661000	525513000
46	0	0	0	0	0	7360558822	7358460000	494112000	525513000

<sup>1</sup>Los valores de área son relativos, expresados en función de la masa exacta de cebolla pesada en cada experimento.

**Tabla 3.** ANOVA del modelo cuadrático para la variable respuesta área total.

Factor	Codigo factor	Coefficientes	Suma de cuadrados	DF	Cuadrado medio	F-valor	p-Valor
A: Cantidad de cebolla	X <sub>1</sub>	-5,97 × 10 <sup>8</sup>	5,70 × 10 <sup>18</sup>	1	5,70 × 10 <sup>18</sup>	91,32	< 0,001
B: Temperatura calentamiento tubo desorción	X <sub>2</sub>	9,83 × 10 <sup>8</sup>	1,55 × 10 <sup>19</sup>	1	1,55 × 10 <sup>19</sup>	247,71	< 0,001
C: Tiempo calentamiento tubo desorción	X <sub>3</sub>	7,29 × 10 <sup>7</sup>	8,50 × 10 <sup>16</sup>	1	8,50 × 10 <sup>16</sup>	1,36	0,296
D: Temperatura calentamiento trampa	X <sub>4</sub>	9,92 × 10 <sup>7</sup>	1,57 × 10 <sup>17</sup>	1	1,57 × 10 <sup>17</sup>	2,52	0,173
E: Tiempo calentamiento trampa	X <sub>5</sub>	-4,91 × 10 <sup>6</sup>	3,86 × 10 <sup>14</sup>	1	3,86 × 10 <sup>14</sup>	0,01	0,940
AA	X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-6,81 × 10 <sup>8</sup>	4,05 × 10 <sup>18</sup>	1	4,05 × 10 <sup>18</sup>	64,89	< 0,001
AB	X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	-1,30 × 10 <sup>8</sup>	6,77 × 10 <sup>16</sup>	1	6,77 × 10 <sup>16</sup>	1,08	0,345
AC	X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	1,88 × 10 <sup>8</sup>	1,42 × 10 <sup>17</sup>	1	1,42 × 10 <sup>17</sup>	2,27	0,192
AD	X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	-1,37 × 10 <sup>7</sup>	7,52 × 10 <sup>14</sup>	1	7,52 × 10 <sup>14</sup>	0,01	0,917
AE	X <sub>1</sub> X <sub>5</sub>	-3,59 × 10 <sup>7</sup>	5,15 × 10 <sup>15</sup>	1	5,15 × 10 <sup>15</sup>	0,08	0,786
BB	X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-4,13 × 10 <sup>8</sup>	1,49 × 10 <sup>18</sup>	1	1,49 × 10 <sup>18</sup>	23,8	0,00460
BC	X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	5,12 × 10 <sup>8</sup>	1,05 × 10 <sup>18</sup>	1	1,05 × 10 <sup>18</sup>	16,78	0,00940
BD	X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	-7,35 × 10 <sup>7</sup>	2,16 × 10 <sup>16</sup>	1	2,16 × 10 <sup>16</sup>	0,35	0,582
BE	X <sub>2</sub> X <sub>5</sub>	-1,65 × 10 <sup>8</sup>	1,08 × 10 <sup>17</sup>	1	1,08 × 10 <sup>17</sup>	1,74	0,245
CC	X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	-6,09 × 10 <sup>8</sup>	3,24 × 10 <sup>18</sup>	1	3,24 × 10 <sup>18</sup>	51,89	< 0,001
CD	X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	-1,12 × 10 <sup>8</sup>	4,98 × 10 <sup>16</sup>	1	4,98 × 10 <sup>16</sup>	0,8	0,413
CE	X <sub>3</sub> X <sub>5</sub>	3,62 × 10 <sup>8</sup>	5,25 × 10 <sup>17</sup>	1	5,25 × 10 <sup>17</sup>	8,41	0,0338
DD	X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	-5,44 × 10 <sup>8</sup>	2,58 × 10 <sup>18</sup>	1	2,58 × 10 <sup>18</sup>	41,4	0,00130
DE	X <sub>4</sub> X <sub>5</sub>	2,90 × 10 <sup>8</sup>	3,37 × 10 <sup>17</sup>	1	3,37 × 10 <sup>17</sup>	5,4	0,0678
EE	X <sub>5</sub> <sup>2</sup>	-6,77 × 10 <sup>8</sup>	4,00 × 10 <sup>18</sup>	1	4,00 × 10 <sup>18</sup>	64,12	< 0,001
Falta de ajuste			5,31 × 10 <sup>18</sup>	20	2,65 × 10 <sup>17</sup>	4,25	0,0577
Residual			5,62 × 10 <sup>18</sup>	25	2,25 × 10 <sup>17</sup>		
Error puro			3,12 × 10 <sup>17</sup>	5	6,24 × 10 <sup>16</sup>		
Cor Total			3,71 × 10 <sup>19</sup>	45			
Modelo		7,36 × 1009					



**Tabla 4.** ANOVA del modelo cuadrático para la variable respuesta área del sulfóxido de tiopropanal.

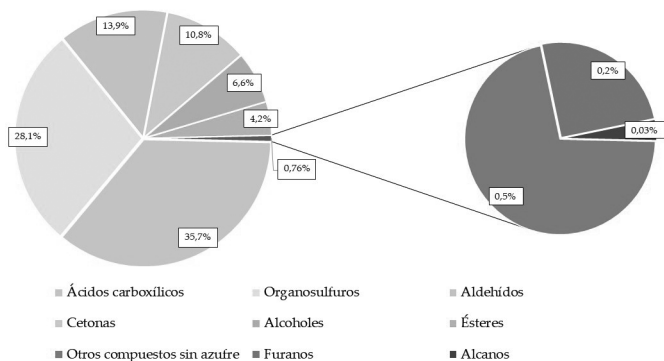
Factor	Código factor	Coefficientes	Suma de cuadrados	DF	Cuadrado medio	F-valor	p-Valor
A: Cantidad de cebolla	$X_1$	$-1,16 \times 10^8$	$2,15 \times 10^{17}$	1	$2,15 \times 10^{17}$	68,8	0,0004
B: Temperatura calentamiento tubo desorción	$X_2$	$-4,60 \times 10^7$	$3,39 \times 10^{16}$	1	$3,39 \times 10^{16}$	10,83	0,0217
C: Tiempo calentamiento tubo desorción	$X_3$	$4,71 \times 10^7$	$3,55 \times 10^{16}$	1	$3,55 \times 10^{16}$	11,33	0,0200
D: Temperatura calentamiento trampa	$X_4$	$1,74 \times 10^7$	$4,86 \times 10^{15}$	1	$4,86 \times 10^{15}$	1,55	0,268
E: Tiempo calentamiento trampa	$X_5$	$-3,29 \times 10^7$	$1,73 \times 10^{16}$	1	$1,73 \times 10^{16}$	5,53	0,0655
AA	$X_1^2$	$-1,27 \times 10^8$	$1,40 \times 10^{17}$	1	$1,40 \times 10^{17}$	44,6	0,00110
AB	$X_1X_2$	$1,22 \times 10^8$	$5,92 \times 10^{16}$	1	$5,92 \times 10^{16}$	18,89	0,00740
AC	$X_1X_3$	$3,05 \times 10^7$	$3,72 \times 10^{15}$	1	$3,72 \times 10^{15}$	1,19	0,325
AD	$X_1X_4$	$-2,01 \times 10^7$	$1,61 \times 10^{15}$	1	$1,61 \times 10^{15}$	0,52	0,505
AE	$X_1X_5$	$-4,36 \times 10^7$	$7,62 \times 10^{15}$	1	$7,62 \times 10^{15}$	2,43	0,180
BB	$X_2^2$	$-1,78 \times 10^8$	$2,77 \times 10^{17}$	1	$2,77 \times 10^{17}$	88,41	< 0,001
BC	$X_2X_3$	$4,26 \times 10^7$	$7,27 \times 10^{15}$	1	$7,27 \times 10^{15}$	2,32	0,188
BD	$X_2X_4$	$1,38 \times 10^8$	$7,61 \times 10^{16}$	1	$7,61 \times 10^{16}$	24,28	0,00440
BE	$X_2X_5$	$-5,43 \times 10^7$	$1,18 \times 10^{16}$	1	$1,18 \times 10^{16}$	3,76	0,110
CC	$X_3^2$	$-8,15 \times 10^7$	$5,80 \times 10^{16}$	1	$5,80 \times 10^{16}$	18,53	0,00770
CD	$X_3X_4$	$-7,83 \times 10^7$	$2,45 \times 10^{16}$	1	$2,45 \times 10^{16}$	7,83	0,0381
CE	$X_3X_5$	$9,73 \times 10^6$	$3,79 \times 10^{14}$	1	$3,79 \times 10^{14}$	0,12	0,742
DD	$X_4^2$	$-1,38 \times 10^8$	$1,66 \times 10^{17}$	1	$1,66 \times 10^{17}$	52,95	< 0,001
DE	$X_4X_5$	$1,06 \times 10^7$	$4,47 \times 10^{14}$	1	$4,47 \times 10^{14}$	0,14	0,721
EE	$X_5^2$	$-3,83 \times 10^7$	$1,28 \times 10^{16}$	1	$1,28 \times 10^{16}$	4,09	0,0992
Falta de ajuste			$2,64 \times 10^{17}$	20	$1,32 \times 10^{16}$	4,21	0,0586
Residual			$2,80 \times 10^{17}$	25	$1,12 \times 10^{16}$		
Error puro			$1,57 \times 10^{16}$	5	$3,13 \times 10^{15}$		
Cor Total				45			
Modelo		$5,26 \times 10^8$	$1,18 \times 10^{18}$				

**Tabla 5.** Resultados de la optimización individual, así como de la MRO.

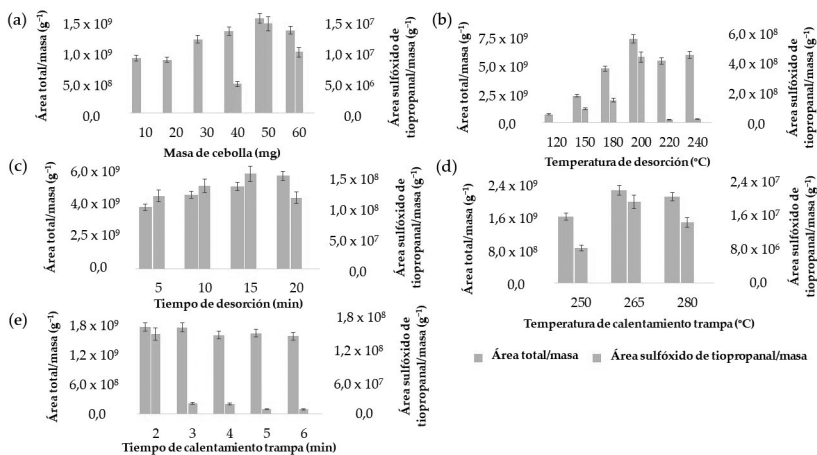
Factores	Optimización Individual		MRO
	Y <sub>TA</sub>	Y <sub>C3H6OS</sub>	
X <sub>1</sub> : Cantidad de muestra (mg)	46	47	46
X <sub>2</sub> : Temperatura de calentamiento del tubo de desorción (°C)	211	189	205
X <sub>3</sub> : Tiempo de calentamiento del tubo de desorción (min)	16	9	16
X <sub>4</sub> : Temperatura de calentamiento de la trampa (°C)	265	w252	267
X <sub>5</sub> : Tiempo de calentamiento de la trampa (min)	3	2	3

**Tabla 6.** Compuestos organosulfurados extraídos y analizados mediante el método MRO DTD-GC-MS MRO desarrollado.

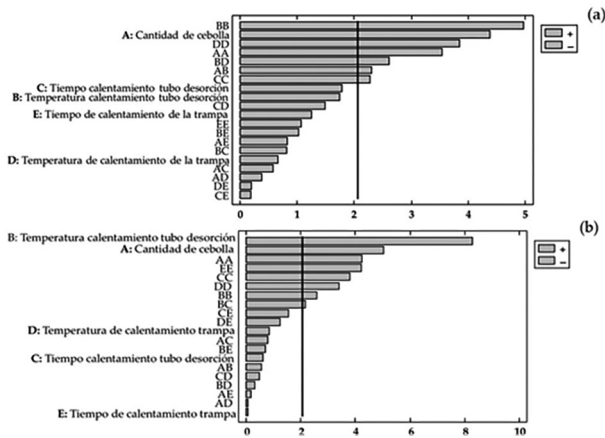
Número	Compuestos	Área relativa individual (g <sup>-1</sup> )	Porcentaje de composición (%)
1	Metanotiol	79946258 ± 5037254	0,8 ± 0,1
2	Dimetil sulfuro	368819241 ± 26379719	3,9 ± 0,3
3	1-Propanotiol	520814238 ± 25833947	5,9 ± 1,2
4	Dióxido de azufre	741589894 ± 68150056	8,1 ± 0,3
5	Metil-tirano	356083962 ± 6570787	3,8 ± 0,2
6	Alil mercaptano	925374280 ± 53675232	10,7 ± 0,6
7	Dimetil disulfuro	734818197 ± 68447885	7,0 ± 0,4
8	2-Metil-tiofeno	79399050 ± 7255625	0,7 ± 0,04
9	3-Metil-tiofeno	161784317 ± 15999654	1,6 ± 0,1
10	2,5-Dimetil-tiofeno	46771965 ± 4109263	0,4 ± 0,3
11	3,4-Dimetil-tiofeno	266951634 ± 26402475	3,2 ± 0,3
12	1,1'-Thiobis-1-propeno	12137629 ± 982646	0,1 ± 0,01
13	(Z)-Alil (prop-1-en-1-il) sulfano	47080601 ± 3942928	0,5 ± 0,03
14	(E)-Alil (prop-1-en-1-il) sulfano	34336629 ± 1522835	0,4 ± 0,03
15	Metil propil disulfuro	127532708 ± 1832161	1,4 ± 0,1
16	Sulfóxido de tiopropanal	385303062 ± 14922610	4,5 ± 0,3
17	2,4-Dimetil-tiofeno	1728974335 ± 94208493	19,4 ± 0,1
18	(Z)-1-Metil-2-(prop-1-en-1-il) disulfane	457771521 ± 11134133	5,2 ± 0,5
19	(E)-1-Metil-2-(prop-1-en-1-il) disulfane	983648059 ± 82014566	10,3 ± 0,4
20	Dimetil trisulfuro	839379417 ± 73906935	9,6 ± 1,0
	Total	9389028511 ± 908282182	-



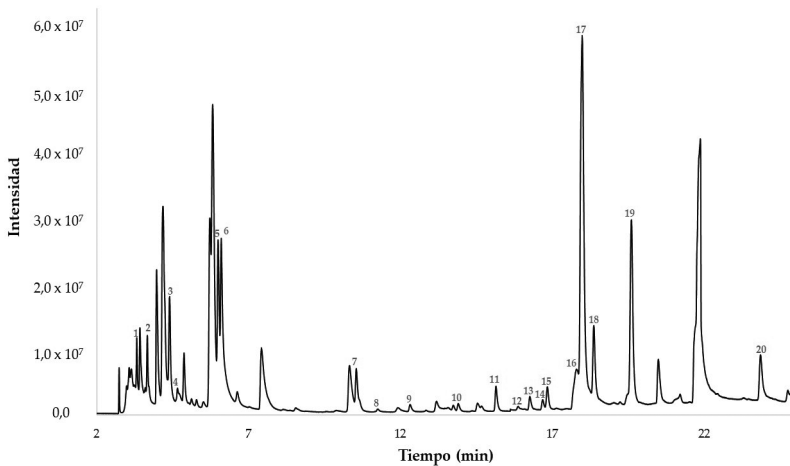
**Figura 1.** Distribución de los 51 compuestos identificados en la muestra de cebolla roja.



**Figura 2.** Selección del rango de trabajo de cada factor en función tanto del área total relativa ( $g^{-1}$ ) como del área relativa del sulfóxido de tiopropanal ( $g^{-1}$ ).



**Figura 3.** Diagrama de Pareto para: (a) área del sulfóxido de tiopropanal; (b) el área total.



**Figura 4.** Cromatograma de los compuestos organosulfurados presentes en cebolla roja obtenido empleando el método de MRO DTD-GC-MS. Los números de los picos corresponden con los compuestos indicados en la Tabla 6.

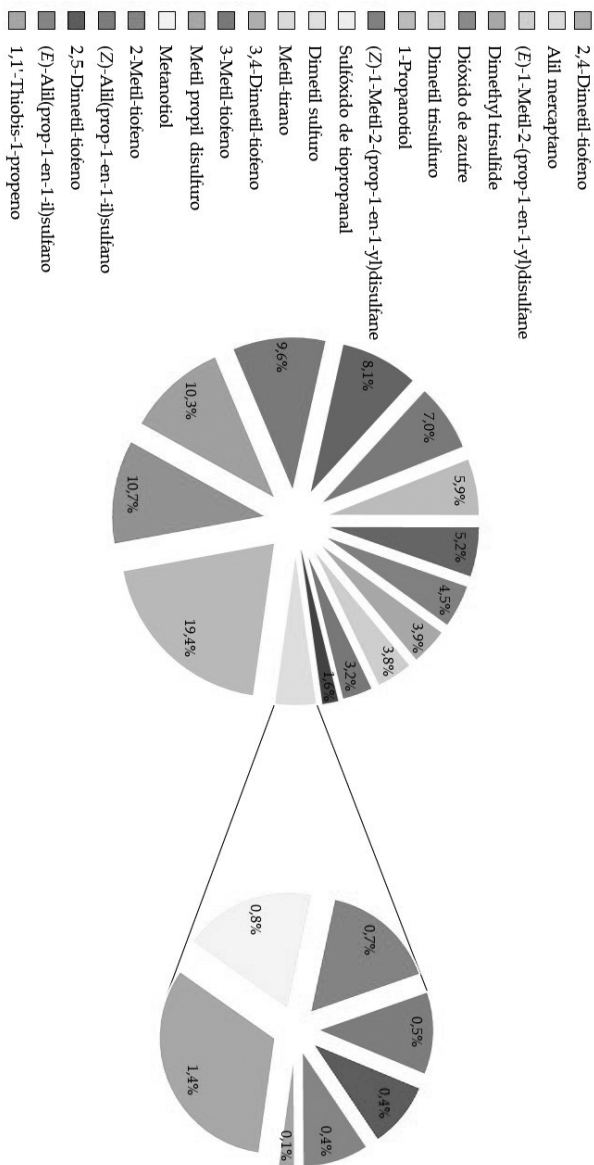


Figura 5. Distribución de los 20 compuestos organosulfurados identificados.