

## **ESTUDIO DE DEGRADACIÓN DE LOS PESTICIDAS ETIOFENCARB Y MALATIÓN EN MUESTRAS DE MANZANAS POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA**

**María Plaza Medina  
Javier Galbán Bernal  
Jesús Sanz Asensio**

En el departamento de Química (Química Analítica) de la Universidad de La Rioja, se ha realizado el trabajo de investigación titulado “Estudios de degradación de los pesticidas Etiofencarb y Malatión en muestras de manzana por cromatografía gaseosa”.

El inicio del trabajo supone un estudio del método de tratamiento de la muestra sólida, optimizando el procedimiento de extracción y el disolvente idóneo para la misma. El método seleccionado ha sido el que comprende el uso de acetato de etilo como disolvente y el empleo de la técnica Soxhlet.

Para la determinación de los pesticidas, se ha empleado la cromatografía de gases con detección NPD. El método de calibración seleccionado ha sido el de patrón interno; siendo dicho patrón interno el pesticida Diazinón. La separación cromatográfica de los tres pesticidas se ha obtenido en base a la selección de las temperaturas de horno, detector e inyector, siendo dichas temperaturas:

- Temperatura del horno: 225 °C
- Temperatura de detector: 275 °C
- Temperatura de inyector: 265 °C

Bajo estas condiciones se han determinado, por medio de un análisis cualitativo, los siguientes tiempos de retención:

- Diazinón: 4,7 minutos.
- Etiofencarb: 5,4 minutos.
- Malatión: 6,58 minutos.

Una vez establecidas las condiciones para la detección de los pesticidas, se ha realizado la calibración de los mismos. Para ello se calculó la constante cromatográfica K existente entre la señal del patrón y la del analito.

$$K = (\text{Señal pest.} / \text{Señal patrón}) * (\text{Conc. patrón} / \text{Conc. pest}).$$

En base a dicha constante se calculará posteriormente la concentración del pesticida:

$$\text{Conc. pest.} = (1/K) * (\text{Señal pest.} / \text{Señal patrón}) * (\text{Conc. patrón})$$

Una vez puesto a punto el método de análisis (que comprende extracción y determinación de los pesticidas), se procedió a la realización del estudio de degradación de los mismos, en laboratorio y en campo.

Para el estudio de degradación en laboratorio se trataron 20 manzanas con los productos comerciales *Keythión* (Malation al 50% en peso) y *Cronetón* (Etiofencarb al 50% p/v). Las dosis fueron las indicadas por las casas comerciales (1,5 g/l de malatión y 0,5 g/l de etiofencarb). En cuanto al estudio de degradación en campo, éste se realizó en la Estación de Avisos de la Consejería de Agricultura de la Comunidad Autónoma de La Rioja, ubicada en Varea. Los pesticidas se aplicaron sobre un manzano, siendo los productos comerciales y las dosis las mismas que las indicadas para el ensayo de laboratorio.

Periodicamente, desde el día siguiente al tratamiento, se tomaron muestras de las manzanas tratadas y se sometieron al proceso de extracción. De cada muestra se obtuvieron cuatro fracciones:

1. *Fracción externa*, correspondiente al lavado de la manzana con 25 ml de acetato de etilo.

2. *Peladura*, se obtiene pelando la manzana y sometiendo a la peladura a la extracción con Soxhlet y Acetato de etilo como disolvente.

3. *Fracción interna*, correspondiente al lavado de la manzana sin piel con 25 ml de acetato de etilo.

4. *Superficie interior*, obtenida por la extracción con Soxhlet y acetato de etilo de un disco de aproximadamente 1 mm de espesor de la manzana sin piel.

A cada una de estas fracciones se le añadió  $\text{CaCl}_2$  como agente desecante, tomándose 5 ml de las mismas a los que se añadió una concentración conocida de patrón interno (4,84 ppm). Se inyectaron 2  $\mu\text{L}$  en el cromatógrafo a las condiciones previamente indicadas. Las pruebas se realizaron por duplicado para cada toma. Los resultados se expresan en  $\mu\text{gT}$  de pesticida/peso de manzana.

*1. MALATION:*

Ensayo de laboratorio.

<i>t (días)</i>	$\mu\text{g}$ <i>totales</i>	$\mu\text{gT/g}$ <i>manzana</i>
1	2334	24,6
5	643	6,47
8	463	4,95
11	1185	12,9
18	1270	12,18
25	737	7,21
34	526	4,21
48	193	1,98
64	280	2,66

Ensayo de campo

<i>t (días)</i>	$\mu\text{g}$ <i>totales</i>	$\mu\text{gT/g}$ <i>manzana</i>
1	298	2,105
3	210	1,54
7	125	1,2
13	29	0,23

*2. ETIOFENCARB*

En cuanto al Etiofencarb, los resultados obtenidos muestran una degradación muy rápida; tanto en campo como en laboratorio; no observándose su presencia el tercer día posterior al tratamiento (segunda toma de muestra).

**CONCLUSIONES**

Las conclusiones que se obtienen del presente trabajo son las siguientes:

1. La degradación del pesticida malatión depende de las condiciones ambientales en las que se encuentre. El estudio en laboratorio muestra que el pesticida permanece en la manzana mucho tiempo después de haberse superado el plazo de seguridad (21 días para el malatión), mientras que la degradación en campo es mucho más rápida y, a los 13 días del tratamiento sólo se detecta el pesticida a niveles de trazas.

2. El estudio de determinación e identificación del pesticida etiofencarb, presenta la peculiaridad de que su señal analítica disminuye vertiginosamente a los tres días de su aplicación. Ello lleva consigo el poder admitir dos posibles conclusiones:

a) Que dicho pesticida sufre un proceso muy rápido de degradación. Estudios más profundos implican la necesidad de disponer de instrumentación más sofisticada (Espectrometría de masas), que el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja no dispone.

b) Que sus niveles de persistencia, en función de las cantidades aplicadas, estén por debajo de límite de detección de la técnica analítica utilizada.

3. No se aprecia penetración de los pesticidas al interior del fruto (efecto sistémico y penetrante), detectándose sólo su presencia de forma significativa en las dos primeras fracciones (manzana exterior y peladura).

Este trabajo completado será objeto de una próxima publicación en una revista especializada de Química Analítica.

### **AGRADECIMIENTOS**

– Al Instituto de Estudios Riojanos, por la ayuda de investigación concedida para la realización de este trabajo.

– A la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICT), del Ministerio de Educación y Ciencia por el proyecto 541A.783 con el que se llevó a cabo la adquisición de la instrumentación utilizada.