

ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA (EFS), PARA LA DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS EN AGUAS. APLICACIÓN A LAS CUENCAS RIOJANAS

**M.^a Elena Romero Melgosa
Cecilia Sáenz Barrio
Jesús Sanz Asensio**

En el departamento de Química (Química Analítica) de la Universidad de la Rioja se ha realizado el trabajo de investigación titulado: "Estudio de la extracción de pesticidas en fase sólida (EFS), para la determinación de pesticidas en aguas. Aplicación a las cuencas Riojanas."

Los pesticidas objeto de estudio han sido: Diazinón, Pirimicarb, Etiofencarb, Metalaxil, Fenitrotión, Malatión, Etilparatión y Clorfenvinfos; y como patrón interno se seleccionó el Metilparatión.

El trabajo para la determinación de pesticidas por cromatografía de gases se llevó a cabo partiendo de un estudio de las condiciones óptimas del cromatógrafo de gases, para poder determinar la mezcla de los ocho pesticidas sin que existieran interferencias entre ellos; se seleccionó las temperaturas de:

- temperatura de horno: 215 ° C
- temperatura de detector: 275 ° C
- temperatura del inyector: 265 ° C.

Se determinó, mediante un análisis cualitativo, el tiempo de retención de cada pesticida a las condiciones anteriores:

VARIA

<i>Pesticida</i>	<i>Tr(minutos)</i>
Diazinón(Dz)	5.65
Pirimicarb(Pc)	6.40
Etiofencarb(Etf)	6.75
Metalaxil(Mtx)	7.75
Fenitrotión(Ftr)	8.35
Malatión(Mton)	8.55
Etilparatión(Ep)	9.30
Clorfenvinfos(Clfv)	11.30
Metilparatión(Mp)	7.40

Establecidas las condiciones iniciales del sistema de detección, se eligió el método del patrón interno como método de calibración, para establecer la relación K existente entre la señal del patrón y de cada pesticida en todos los casos.

La K o constante cromatográfica se establece en base a estas relaciones, y los resultados posteriores han sido calculados en función de ella:

$$K = \frac{K \text{ (patrón)}}{K \text{ (pesticida)}} = \frac{\text{señal pesticida}}{\text{señal patrón}} * \frac{[\text{patrón}]}{[\text{pesticida}]}$$

$$[\text{pesticida}] = \frac{1}{K} * \frac{\text{señal pesticida}}{\text{señal patrón}} [\text{patrón}]$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{\mu\text{g pesticida en la extracción}}{\mu\text{g pesticida originales}} * 100 = \frac{\text{mi}}{\text{mo}} * 100$$

Se comenzó el estudio con la metilisobutilcetona (MIBK) como disolvente orgánico capaz de eluir los pesticidas de una matriz acuosa. Para poder establecer la relación entre el patrón y los pesticidas, se preparó en un matraz de 10 mL una mezcla de los ocho pesticidas disueltos en MIBK y de concentraciones perfectamente conocidas, y se inyectaron 2 µL en el cromatógrafo de gases a las temperaturas optimizadas anteriormente; estableciéndose la constante cromatográfica entre las señales de patrón y de pesticida.

Los resultados obtenidos figuran en la tabla 1 y son la media aritmética de seis pinchazos, calculados por áreas y por alturas en base a la relación establecida anteriormente:

Tabla I. Constantes cromatográficas en MIBK

	Dz	Pc	Etf	Mtx	Ftr	Mton	Ep	Clfv
Karea	0.85	0.69	0.30	0.11	0.71	0.83	0.77	0.61
Kaltura	1.11	0.80	0.34	0.10	0.63	0.71	0.57	0.40

Se preparó una disolución acuosa de los ocho pesticidas en agua, cuyas concentraciones variaban desde 4 a 8 ppm y eran perfectamente conocidas. Se tomó un volumen de muestra conocido (50 ó 100 mL) y se pasaron a través de un cartucho de fase sólida (C₁₈ o FS), previamente activado con 2 mL de metanol. Los pesticidas que quedan retenidos en el cartucho se eluyen con 5 mL de MIBK dos veces y las dos fracciones resultantes se tratan por separado, añadiéndoles CaCl₂ para eliminar posibles restos de agua; se llevan a un matraz de 5 mL, se les añade una concentración conocida de patrón interno (1.65 ppm) y se inyectan 2 µL en el cromatógrafo de gases a las temperaturas determinadas antes en los ensayos previos. Las pruebas se realizan por duplicado y en la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos, como rendimientos de extracción, para los dos volúmenes de muestra, los dos cartuchos y los ocho pesticidas, calculados por áreas y por alturas, obtenidos como media aritmética de seis pinchazos.

En la segunda fracción tratada no se ha observado ningún pesticida y los resultados corresponden sólo a la primera fracción

Tabla II. Rendimientos de extracción (%) para la MIBK

		50 C ₁₈	50 FS	100 C ₁₈	100 FS
Dz	Área	63	20	23	17
	Altura	52	24	26	18
Pc	Área	70	20	54	40
	Altura	73	22	67	39
Etf	Área	36	3	38	2
	Altura	50	5	43	2
Mtx	Área	79	22	67	28
	Altura	81	20	81	15
Ftr	Área	55	15	27	15
	Altura	49	14	29	13
Mton	Área	54	9	34	17
	Altura	50	10	39	14
Ep	Área	38	14	15	11
	Altura	29	14	18	10
Clfv	Área	49	8	27	22
	Altura	38	8	29	17

1. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se deducen de este trabajo se pueden resumir en los siguientes aspectos:

- se obtuvieron mejores resultados con 50 mL de muestra que con 100 mL.
- el cartucho de C₁₈ es mejor fase sólida que el cartucho de FS, ya que los rendimientos de extracción obtenidos superan, en la mayoría de los casos, el 50%.
- El Etilparatión es el pesticida que peor es retenido por los cartuchos de fase sólida.

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

2. BIBLIOGRAFÍA

- Barceló, D., Porte, C., Cid, J., Albaiges, J., 1990. Determination of organophosphorus compounds in Mediterranean coastal waters and biota samples using gas chromatography with nitrogen-phosphorus and chemical-ionization mass-spectrometric detection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 38(2), 199-209.
- Belashova, I.G., Klisenko, M.A., Khokhova, G.A., 1983. Determination of the levels in air of pesticides used for beet crops by thin-layer chromatography. *Gig. Sanit.* 9, 44-46.
- Brayan, J.G., Haddad, P.R., Sharp, G.J., Dilli, S., Desmarchelier, J.M., 1988. Determination of organophosphate pesticides and carbaryl on paddy rice by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, 447 (1), 249-255.
- Cabras, P., Meloni, M., Plumitallo, A., Gennari, M., 1989. Separation of pirimicarb and its metabolites by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, (462), 430-434.
- Girenko, D.B., Klisenko, M.A., Morau, L.E., 1988. Determination of traces of nitrogen-containing fungicides in foodstuffs and air. *Gig. Sanit.*, (9), 41-42.
- Di Corcia, A., Marchetti, M., 1991. Multi-residue method for pesticides in drinking water using a graphitized carbon black cartridge extraction and liquid-chromatographic analysis. *Anal. Chem.*, 63 (6), 580-585.
- Hernández Herandez, F., Grases, J.M., Beltrán, J., Sancho, J.V., 1990) Comparative study of different multi-residue methods for the determination of pesticides in fruit samples by gas chromatography. *Chromatographia*, 29 (9-10), 459-466.

- Holstege, D.M., Scharberg, D.L., Richardson, E.R., Moeller, G., 1991. Multiresidue screen for organophosphorus insecticides using gelpermeation chromatography-silica gel clean-up. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 74 (2), 394-399.
- Johnson, W.E., Fendinger, N.J., Plimmer, J.R., 1991. Solid-phase extraction of pesticides from water: possible interferences from dissolved organic material. *Anal. Chem.*, 63 (15), 1510-1513.
- Kandenezki, L., Arpad, Z., Gardi, I., Ambrus, A., Gyorf, L., Reese G., and Ebing, W. 1992. Column extraction of residues of several pesticides from fruit and vegetables: a simple multiresidue analysis method. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 75 (1), 51-61.
- Krause, A.A., 1990. Oxidative detection of coulometrically reduced organo-nitro-pesticides in reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Environ. Sci. Health. Part B.* B25 (3), 347-355.
- Kumaran, S., Transminh, C., 1992. Determination of organophosphorus and carbamate insecticides by flow-injection analysis. *Anal. Biochem.* 200 (1), 187-194.
- Lino, C. de M., De Silveira, M.I.N., 1989. Determination of organophosphorus and carbamate pesticides in potatoes. *Rev. Port. Farm.*, 39 (3), 123-128.
- Loconto P.R., Gáind A.K., 1989. Isolation and recovery of organophosphorus pesticides from water by solid-phase extraction with dual wide bore capillary gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, 27 (10), 569-573.
- Manes Vinuesa, J., Molto Cortes, J.C., Igualada Canas, C., Font Pérez, G., 1989. Isolation and concentration of organophosphorus pesticides from water using C₁₈ reversed phase. *J. Chromatogr.*, 472 (2), 365-370.
- Marotoiu, C., Vlassa, M., Sarbu, C., Nagy, S., 1987. Separation and identification of organophosphorus pesticides in water by HPLC (High performance TLC). *High. Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 10 (8), 465-466.
- Motohashi, N., Nagashima, H., Meyer, R., 1990. Simultaneous determination of fungicide residues in citrus. *J. Liq. Chromatogr.*, 13 (2), 345-355.
- Nash, R.G., 1990. Solid-phase extraction of carbofuran, atrazine, simazine, alachlor and cyanazine from shallow well water. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 73 (3), 438-439.
- Neicheva, A., Kovacheva, E., Marudov, G., 1988. Determination of organophosphorus pesticides in apples and water by gas-liquid chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr.*, (437), 249-253.
- Neicheva, A., Kovacheva, E., Karageorgiev, D., 1990. Simultaneous determination of insecticides, acaricides and fungicides by thin layer chromatography. *J. Chromatogr.*, 509 (1) 263-269.
- Sherma J., Bretschneider, W., 1990. Determination of organophosphorus insecticides in water by C18 solid-phase extraction and quantitative TLC. *J. Liq. Chromatogr.* 13 (10), 1983-1989.

Sherma, J., Shafik, T., 1975. Pesticides. *Archs. Environ. Contam. Toxic.* 3 (1), 55-71.

3. 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.