

DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE VESTIGIOS DE NUEVE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN AGUA POTABLE POR MEDIO DE LA TECNOLOGÍA DE PRECOLUMNAS

Martha Patricia GARCÍA-DE-LLASERA, Yara Elizabeth LUNA-GONZÁLEZ
y María del Carmen DURÁN-DE-BAZÚA

Facultad de Química, UNAM, Laboratorio de Tecnologías más Limpias (201-B), Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510 D.F. México

(Recibido junio 1999, aceptado mayo 2000)

Palabras clave: agua potable, cromatografía de líquidos, precolumnas, plaguicidas organofosforados

RESUMEN

Se desarrolló un procedimiento analítico para la determinación simultánea de vestigios de nueve plaguicidas organofosforados tóxicos, comprendidos en un amplio intervalo de polaridades y que son muy utilizados en México: metidatión, metil paratión, paratión, malatión, fentión, fenitrotión, isofenfos, metil clorpirifos y clorpirifos. La preconcentración y el análisis se realizaron por cromatografía de líquidos en fase inversa y por detección espectrofotométrica, acoplando una precolumna de 13×4.5 mm d.i. y una columna analítica de 150×4.5 mm d.i. De esta manera, sin hacer uso de la extracción clásica lenta y laboriosa por disolventes y de una limpieza de la muestra, se logró un procedimiento rápido y simple para la determinación de estos compuestos a nivel de vestigios en diferentes muestras de agua para consumo humano. El límite de detección fue de 0.2-0.4 $\mu\text{g/L}$, con coeficientes de variación inferiores o iguales al 6.4 % para agua potable y 15.3 % para agua de pozo, utilizando volúmenes de muestra pequeños y tiempo total de análisis de aproximadamente dos horas.

Key words : drinking water, liquid chromatography, precolumns, organophosphorus pesticides

ABSTRACT

In this paper, the development of an analytical procedure for simultaneous determination of traces of nine toxic organophosphorous pesticides that are widely used in Mexico has been done: metidathion, parathion, parathion-methyl, malathion, fenthion, fenitrothion, isofenfos, chlorpyrifos-methyl and chlorpyrifos. Reversed phase on-line liquid chromatography with spectrophotometric detection and a 13×4.5 mm i.d. precolumn and a 150×4.5 mm i.d. analytical column was used to develop a quick simple method for determination of 0.2-0.4 $\mu\text{g/L}$ of these compounds in different drinking water samples, with coefficient of variation less than 6.4% for tap water and 15.3% for well water, using very small sample volumes, without a sample clean-up, and laborious time-consuming liquid-liquid extraction.

INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas organofosforados son compuestos que presentan efectos tóxicos muy agudos y por lo tanto son considerados como venenos muy potentes para los seres vivos. En México, la regulación sobre la aplicación de estos plaguicidas y el control de su presencia en el ambiente y en los alimentos, aún está en desarrollo, a pesar de que son muy usados desde hace varios años junto con los plaguicidas organoclorados. Actualmente se han encontrado estos compuestos en las diferentes matrices ambientales (Readman *et al.* 1992, Carvalho *et al.* 1996, Gao *et al.* 1997, Sarkar *et al.* 1997), así como en los alimentos (Albert *et al.* 1977, Carabias *et al.* 1992, Saad *et al.* 1993, Bentabol y Jodral 1995, Picó *et al.* 1995), provocando daño desde concentraciones muy bajas. En EUA y en países de Europa se ha descrito la presencia de plaguicidas en medios acuosos naturales (Barceló 1991, Legrand *et al.* 1991, Lacorte *et al.* 1998, Charizopoulos y Papadopoulou-Mourkidou 1999), así como en agua potable (Koester y Clement 1993, Huen *et al.* 1994). De esto se deriva la importancia de establecer métodos analíticos sensibles, rápidos y confiables que permitan la determinación de plaguicidas que sean contaminantes, particularmente de los cuerpos receptores de agua y de los alimentos de consumo humano.

La determinación de gran parte de los plaguicidas organofosforados se realiza regularmente por cromatografía de gases (CG) con un detector específico de nitrógeno fósforo (DNP), como por ejemplo el método de la Agencia Protectora del Ambiente de los Estados Unidos de América USEPA 507 (Mueller y Smith 1991, Barceló 1993). Sin embargo, la mayoría de estos métodos requiere de una preparación de la muestra por extracción líquido-líquido (ELL), lo que acarrea ciertos

inconvenientes prácticos como la posibilidad de la formación de emulsiones, la evaporación de grandes volúmenes de disolventes, generalmente tóxicos, el riesgo de contaminación y pérdidas durante los pasos de transferencia y evaporación, además del requerimiento de lapsos largos de manipulación. Por esta razón, en la búsqueda de nuevas alternativas para realizar el análisis de microcontaminantes, se puede hacer uso de la cromatografía de líquidos de alta eficiencia (CLAE), que es una técnica efectiva para determinar simultáneamente compuestos termolábiles y no volátiles comprendidos dentro de un rango amplio de polaridades, sin necesidad de realizar reacciones de derivación. En especial porque presenta la gran ventaja de ser compatible con la extracción en fase sólida (EFS) lo que permite un manejo más simple de las muestras acuosas y la realización de un acoplamiento en línea a la CLAE por medio de la tecnología de precolumnas, que elimina los inconvenientes de la ELL (Hennion y Scribe 1993). En su forma más simple, la metodología en línea consiste en colocar una precolumna en la posición del bucle de inyección de una válvula de seis puertos y dos posiciones. Después de acondicionar el adsorbente, de aplicar la muestra y de realizar una eventual limpieza con ayuda de una bomba de bajo costo en la posición de "carga", la precolumna se acopla a una columna analítica conectando la válvula en la posición de "inyectar". Entonces, los compuestos retenidos son eluidos directamente de la precolumna a la columna analítica con la fase móvil que permite la separación (el montaje se presenta en la Fig. 1). De esta manera, la manipulación de la muestra se reduce considerablemente evitándose las pérdidas y/o contaminaciones que comúnmente ocurren con los métodos en tiempo diferido. También presenta la gran ventaja de permitir el análisis de la cantidad total de las especies preconcentradas

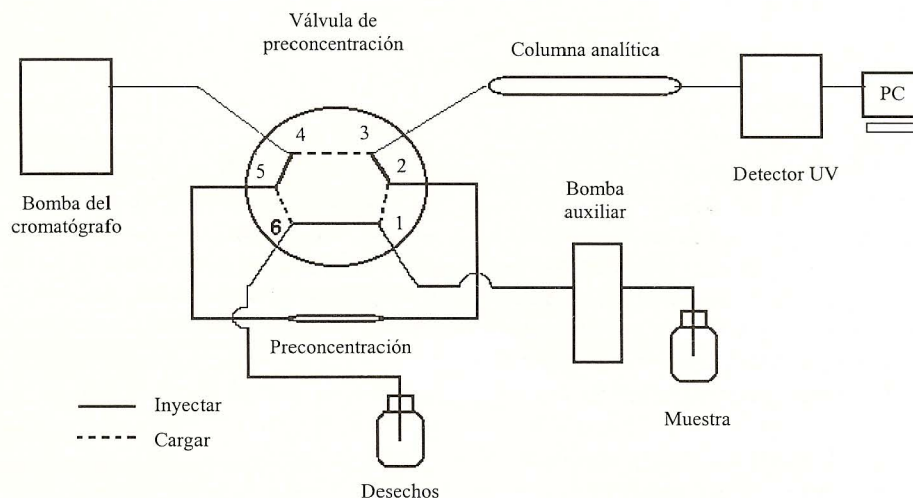


Fig. 1. Montaje experimental de la preconcentración acoplada al análisis cromatográfico

y no de una alícuota como en los otros casos, manejándose así volúmenes pequeños de muestra. Por otra parte, la versatilidad de esta metodología se ejemplifica claramente cuando se conectan diferentes adsorbentes en serie para efectuar preconcentraciones selectivas (Coquart y Hennion 1991a, b, Coquart *et al.* 1993, Vera-Avila *et al.* 1996).

Por otra parte, el control de la calidad del agua destinada al consumo humano debe considerarse como primordial y para asegurar su alta pureza es necesario contar con metodologías analíticas que proporcionen límites de detección cada vez más bajos. En los países de la Unión Europea, el control de los niveles de plaguicidas es muy estricto. Las normas para plaguicidas establecen un límite de 0.1 µg/L para compuestos individuales y de 0.5 µg/L para el total de ellos. En los EUA, los límites se establecen en función de los niveles de advertencia para la salud. Así por ejemplo, para el metil paratión se exige un límite de 2 µg/L (Barceló 1993). En México, las normas sólo controlan a los plaguicidas organoclorados y a ciertos fenoxiácidos (Diario Oficial 1996), por lo tanto, es urgente considerar a otros contaminantes que representen riesgos para la salud y esto sólo puede hacerse si se cuenta con las metodologías analíticas apropiadas. Por otra parte, también es muy importante que el control de contaminantes se efectúe en las aguas subterráneas, puesto que, en la mayoría de los casos, son usadas como fuentes directas de abastecimiento de agua potable para poblaciones rurales.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue establecer un procedimiento analítico basado en la cromatografía de líquidos realizando la preconcentración y el análisis en línea, para determinar simultáneamente nueve plaguicidas organofosforados a nivel de vestigios en agua destinada al consumo humano.

METODOLOGÍA

Aparatos

El análisis cromatográfico de las muestras de agua de la llave y comerciales se realizó en un equipo con bomba binaria Perkin Elmer modelo 250, un detector UV/Vis de longitud de onda variable Perkin Elmer modelo 785 A y un programa de control y procesamiento de datos PE Nelson 900, serie de la interfase 950/970. El análisis cromatográfico de las muestras de agua de pozo se realizó con un equipo con bomba terciaria Varian modelo 9010, un detector de longitud de onda programable UV-VIS Varian modelo 9050 y un programa de control y procesamiento de datos Varian Star versión 4.5. La precolumna y la columna analítica fueron conectadas por medio de válvulas Rheodyne (Cotati, California) y tubería capilar. El acondicionamiento de la precolumna y la aplicación de la muestra se efectuó con una bomba Eldex modelo CC-100-S (EUA).

Fases estacionarias y columnas

Se utilizó una columna analítica de acero inoxidable Hichrom de 150 × 4.5 mm d.i. empacada con sílice Nucleosil C18 de partículas esféricas de 5 µm (Phenomenex, California) y una columna analítica de acero inoxidable Varian, empacada con sílice RES ELUT C18 de partículas esféricas de 5 µm. Las muestras se preconcentraron en una precolumna de acero inoxidable Hichrom de 13 mm × 4.5 mm d.i. empacada con la misma fase estacionaria Nucleosil C18 (Phenomenex, California).

Reactivos y disolventes

Se usó como disolvente orgánico metanol grado cromatográfico (EM Science NJ. EUA). El agua grado cromatográfico se obtuvo de un sistema de ultrapurificación Modulab (EUA). También se utilizaron estándares de plaguicidas proporcionados por Chem Service (West Chester, EUA), con los cuales se prepararon soluciones patrón de cada uno y en mezcla a la concentración de 100 mg/L en metanol. Las muestras de agua utilizadas en los ensayos fueron adicionadas con estas soluciones para obtener concentraciones del orden del µg/L sin que se rebasara en la solución final el 0.5% de metanol. La filtración de las muestras acuosas se realizó con una membrana de nylon de 47 mm de diámetro y tamaño de poro de 0.45 µm acoplada a un sistema de filtración Sartorius.

Procedimiento

El estudio experimental se realizó en dos etapas básicas: la implementación de la separación analítica y la optimización de la preconcentración. Para desarrollar la primera etapa, se procedió a obtener los espectros de absorción en la región ultravioleta de cada plaguicida y así determinar la longitud de onda óptima de absorción para su detección simultánea. Después se seleccionó la composición de la fase móvil para realizar la separación; este estudio se apoyó en la elaboración de las curvas del factor de capacidad o retención (k') en función del porcentaje de metanol de la fase móvil (se trabajó con mezclas de metanol/agua) para cada uno de los plaguicidas estudiados. Para realizar esto, se inyectaron individualmente las soluciones estándar de cada uno de los plaguicidas con 20 µg/L, variando el porcentaje de metanol en el rango de 90-60 %. Una vez establecidas las condiciones para la separación analítica, se realizó el estudio de la linealidad, precisión y límite de detección.

La optimización de las condiciones de la preconcentración se basó en el estudio del rendimiento de extracción en función del volumen de muestra, aplicando a través de la precolumna de extracción diferentes volúmenes (50 a 500 mL) de agua grado cromatográfico y agua potable de la red de distribución de Ciudad Universitaria, adicionados con la cantidad constante de 1 µg de cada

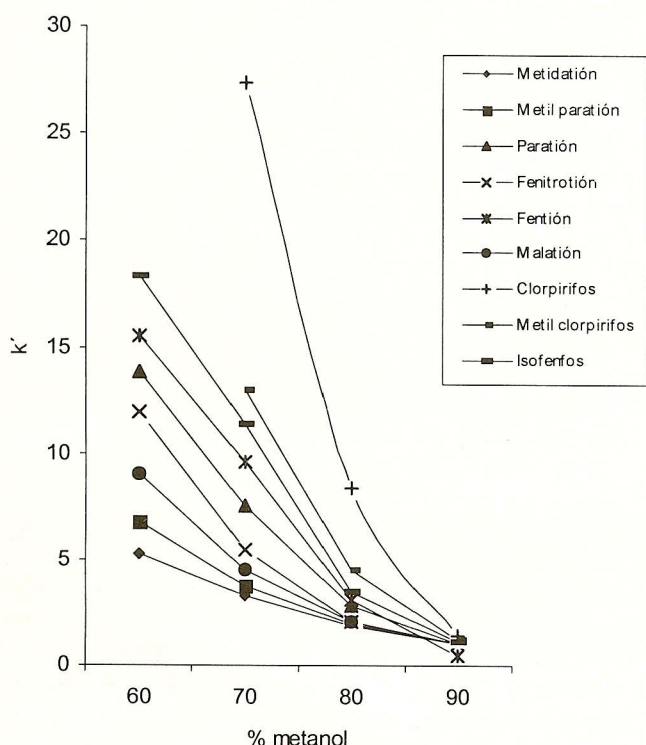


Fig. 2. Curva de k' en funci6n del porcentaje de metanol en la fase m6vil. Columna de 150 x 46 mm d.i. empacada con Nucleosil C18, tama1o de part6cula de 5 μ m, flujo: 1 mL/min, detecci6n UV a 220 nm, volumen de inyecci6n: 20 μ L

uno de los plaguicidas en estudio. El rendimiento de extracci6n tambi6n fue determinado con 200 mL de agua de pozo. El c6lculo de este par6metro se efectu6 comparando el 6rea del pico obtenido de la preconcentraci6n de una muestra de 50 mL, con el 6rea del pico logrado al aplicar los diferentes vol6menes a la precolumna. Para esto, se demostr6 experimentalmente que con un volumen de 50 mL no existe fuga de los analitos de inter6s, ya que al preconcentrar esta soluci6n el 6rea de los picos es comparable con la que se obtiene al hacer una inyecci6n directa de la misma cantidad de los plaguicidas. Se consider6 el 100 % de rendimiento cuando el 6rea del pico obtenido por la preconcentraci6n de los distintos vol6menes correspondi6 a la del volumen de 50 mL. El estudio de la linealidad y de la precisi6n del m6todo tambi6n se realiz6 utilizando la preconcentraci6n y el an6lisis acoplados. Finalmente, el protocolo completo se aplic6 a un total de 15 muestras reales diferentes (5 de agua comercial, 5 de agua de la llave y 5 de agua de pozo provenientes de una zona agr6cola), con la finalidad de evaluar el m6todo. Los ensayos se efectuaron con 200 mL de muestras sin adicionar y adicionadas con plaguicidas en concentraciones de 1 μ g/L 6 5 μ g/L. La separaci6n anal6tica se realiz6 con el siguiente gradiente para agua comercial y

agua de la llave: eluci6n isocr6tica 17 min con 60 % de metanol y 40 % de agua v/v, gradiente lineal de 60 % a 90 % de metanol en 35 min, con un flujo de 1 mL/min. En el caso de agua de pozo se utiliz6 el siguiente gradiente: eluci6n isocr6tica 20 min con 50 % de metanol y 50 % de agua v/v, gradiente lineal de 50 % a 90 % de metanol en 60 min, con un flujo de 1 mL/min.

RESULTADOS Y DISCUSI6N

Detecci6n

El espectro de absorpci6n en la regi6n ultravioleta de los plaguicidas en estudio, mostr6 que la mayor6a presentan m6s de un m6ximo y una longitud de onda m6xima de absorpci6n (λ_{max}) com6n alrededor de los 200 nm, sin embargo, esta regi6n no es muy selectiva, puesto que otros compuestos pueden absorber en esta regi6n, incluyendo el metanol que se emplea como fase m6vil. Por lo tanto, para realizar la determinaci6n simult6nea se eligi6 una longitud de onda intermedia de 220 nm, ya que en estas condiciones la mayor6a de los plaguicidas dan la misma respuesta, excepto el malati6n y el metanol que la tienen menor. Si se cuenta con un detector de arreglo de diodos, es posible seleccionar la λ_{max} para cada uno de los compuestos en una sola corrida y en esta forma mejorar los l6mites de detecci6n.

Separaci6n anal6tica

La variaci6n de k' en funci6n del porcentaje de metanol de la fase m6vil que se presenta en la **figura 2**, muestra claramente el orden de eluci6n de los plaguicidas en estudio. Se aprecia que a 60 % de disolvente org6nico se obtiene la separaci6n isocr6tica de todos los compuestos. Sin embargo, en estas condiciones los tiempos de retenci6n para los compuestos poco polares (clorpirifos y metil clorpirifos) son mayores a los 60 min, por ello no se recomienda realizar la separaci6n en estas condiciones y as6 se seleccionaron los gradientes mencionados en la secci6n anterior. En la **figura 3**, se presenta el cromatograma obtenido de la inyecci6n directa de 20 μ L de una soluci6n est6ndar de 30 ppm de los plaguicidas en estudio.

La respuesta del detector se evalu6 para cada uno de los plaguicidas mediante la construcci6n de curvas de respuesta del detector en funci6n de la concentraci6n en un intervalo de 5 a 30 mg/L, obteni6ndose coeficientes de correlaci6n alrededor de 0.99 para todos los plaguicidas (**Tabla I**). En cuanto a la precisi6n se obtuvieron coeficientes de variaci6n menores o iguales al 5.6 % (valores obtenidos con $n = 5$), con inyecciones de una soluci6n 20 mg/L (**Tabla II**), lo cual indica que este m6todo es confiable y preciso en el intervalo seleccionado de concentraciones. Los l6mites de detecci6n absolutos encontrados para los plaguicidas fueron

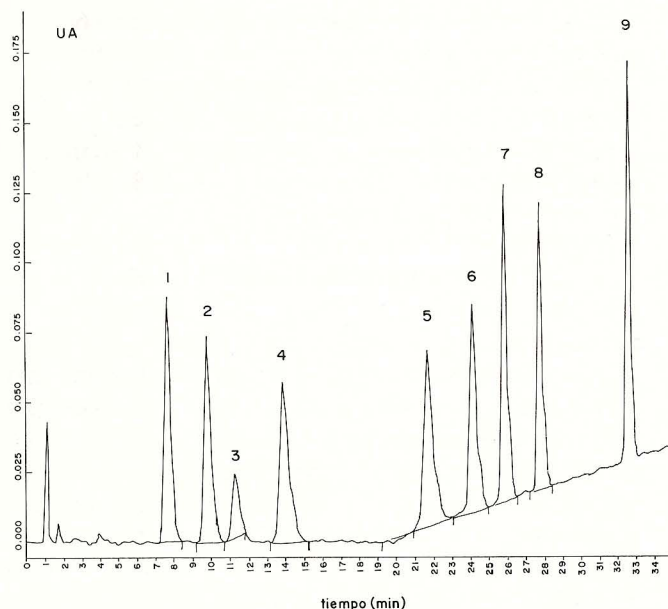


Fig. 3. Inyección directa de 20 μ L de una solución estándar de 30 mg/L de los plaguicidas en estudio. Condiciones de análisis: elución isocrática 17 min, 60 % metanol y 40 % agua, gradiente lineal de 60 % a 90 % metanol en 35 min; columna analítica de 150 $\times$ 4.5 mm d.i. empacada con sílice Nucleosil C18, con un tamaño de partícula 5 μ m; flujo: 1 mL/min; detección UV a 220 nm. Identificación de los picos: 1= metidatión, 2= metil paratión, 3= paratión, 4=fenitrotión, 5= paratión, 6= fentión, 7= isofenfos, 8= metil clorpirifos y 9= clorpirifos

de 100 ng inyectados y 200 ng para el malatión, que presenta absorbancia menor.

Preconcentración

Los resultados del estudio de la variación del rendimiento de extracción en función del volumen de muestra, en agua grado cromatográfico y en agua potable de la red de

TABLA II. PRECISIÓN DEL SISTEMA

Plaguicida	CV
Metidatión	1.4
Metil paratión	2.6
Malatión	5.6
Fenitrotión	3.6
Paratión	3.9
Fentión	3.4
Isofenfos	1.6
Metil clorpirifos	0.4
Clorpirifos	1.0

CV = coeficiente de variación (n=5)

Solución: 20 mg/L

distribución de Ciudad Universitaria se presentan en la **tabla III**. Estos indican que en la precolumna se pueden aplicar hasta 500 mL de agua grado cromatográfico con rendimientos muy cercanos al 100 % para todos los plaguicidas, incluyendo a los más polares como el metidatión y el metil paratión. Sin embargo, al utilizar agua potable, estos dos plaguicidas se fugaron con este volumen, aunque de todas maneras, los rendimientos obtenidos fueron aceptables. Entonces, al utilizar un volumen menor se tiene la seguridad de lograr rendimientos del 100 % para todo el grupo de plaguicidas estudiados. Así, un volumen de 200 mL es suficiente para determinar a todos los compuestos a concentraciones superiores o iguales a 0.5 μ g/L y 1 μ g/L para malatión. Cuando se aplicaron 200 mL del agua de pozo, también se obtuvieron rendimientos cercanos al 100% como puede verse en la **tabla IV**. Aplicando una muestra de 500 mL, se pueden detectar hasta 0.2 μ g/L de los plaguicidas que presentaron rendimientos cercanos al 100 % y 0.4 μ g/L para el malatión. La precolumna de extracción se regeneró con metanol después de cada uso lo que permitió su reutilización durante seis meses de uso diario. Después de ese tiempo se observó que los plaguicidas más polares del grupo se fugaban de la precolumna de extracción a partir de los 200 mL de agua potable. Por lo tanto, si la precolumna se utiliza diariamente, es aconsejable revisar los rendimientos de extracción periódicamente. Por otra parte, se puede remarcar que los rendimientos en agua potable fueron similares a los del agua grado cromatográfico gracias a que, previamente a la aplicación en la precolumna, la muestra se filtró en una membrana millipore de 0.45 μ m, a la cual se le realizó una posterior elución de los compuestos adsorbidos con un pequeño volumen de metanol (1 ó 2 mL). De no realizar esta operación, los rendimientos pueden disminuir hasta un 20 % con agua potable.

Los coeficientes de variación, calculados a partir de la preconcentración de 200 mL de una solución 1 μ g/L de agua potable (n= 5), fueron menores o iguales al 6.4 % y menores o iguales al 15.3% con el agua de pozo, como se puede observar en la **tabla V**. Es evidente que al aumentar

TABLA I. LINEALIDAD DEL SISTEMA

Plaguicida	r	a	b
Metidatión	0.9950	25797	7087
Metil paratión	0.9909	24088	11622
Malatión	0.9979	7078	789
Fenitrotión	0.9943	21035	3860
Paratión	0.9903	20215	42292
Fentión	0.9919	24895	49358
Isofenfos	0.9915	27850	8132
Metil clorpirifos	0.9979	23998	3957
Clorpirifos	0.9973	35330	29483

Ecuación de regresión $y = bx + a$; a= ordenada al origen; b= pendiente; r= coeficiente de correlación. La ecuación de regresión fue obtenida con los valores de área vs concentración (5, 10, 15, 20 y 30 mg/L) con n=3

TABLA III. RENDIMIENTO DE EXTRACCIÓN EN DIFERENTES VOLÚMENES DE AGUA GRADO CROMATOGRÁFICO Y POTABLE APLICADOS A LA PRECOLUMNA

Compuesto	Rendimiento (%) agua grado cromatográfico				Rendimiento (%) agua potable			
	100 mL	200 mL	300 mL	500 mL	100mL	200 mL	300 mL	500mL
Metidación	99	99	99	100	99	100	99	78
Metil paratión	97	100	102	101	102	100	100	82
Malatión	99	100	99	100	104	103	101	103
Fenitrotión	98	99	105	99	100	99	99	103
Paratión	100	102	103	102	100	101	102	101
Fentión	100	106	100	106	100	100	100	105
Isofenfos	99	100	103	100	99	100	99	100
Metil clorpirifos	100	100	107	100	101	100	100	99
Clorpirifos	105	106	99	106	104	99	101	104

Valores promedio de 3 mediciones. Cantidad adicionada: 1 µg

la complejidad de la muestra se incrementa el coeficiente de variación, por lo que se recomienda hacer la cuantificación por el método de adiciones estándar para eliminar el efecto de matriz. Las curvas de calibración fueron lineales para todos los compuestos, dando coeficientes de correlación con valores entre 0.99 y 0.97, utilizando 200 mL de muestra a concentraciones que variaron entre 1 y 3 µg/L para el malatión y de 0.5 y 3 µg/L para el resto de los plaguicidas (Tabla VI).

Aplicación a muestras de agua potable

El procedimiento completo fue aplicado a las muestras reales seleccionadas con la finalidad de demostrar la capacidad del método para determinar los plaguicidas estudiados a nivel de vestigios en matrices acuosas con diferentes características. Se utilizaron 200 mL de cada muestra y se adicionaron estándares a concentraciones de 1 µg/L ó 5 µg/L; también se realizó un blanco

sin adicionar. En todos los casos de agua potable, como el de la **figura 4**, se presentaron cromatogramas limpios, permitiendo la fácil detección y la cuantificación de los compuestos a los niveles mencionados, a pesar de que se observó una deriva de la línea de base ocasionada por el incremento de la proporción del metanol en el gradiente de elución, que todavía absorbe a 220 nm y se hace evidente a la baja sensibilidad utilizada. La misma deriva se obtiene con el blanco, así que ésta puede ser restada fácilmente con un integrador que lo permita. Afortunadamente, cuando se estudiaron las aguas de pozo, que son muestras más complejas, se contó con un equipo de esta naturaleza para realizar la sustracción (**Fig. 5**).

TABLA V. PRECISIÓN DEL MÉTODO EN TRES DIFERENTES MEDIOS

Plaguicida	CV		
	Agua grado cromatográfico	Agua potable	Agua de pozo
Metidación	1.8	3.3	12.0
Metil paratión	2.6	6.2	9.2
Malatión	4.3	5.9	9.1
Fenitrotión	3.8	6.4	6.2
Paratión	2.2	4.1	3.5
Fentión	3.5	4.5	7.6
Isofenfos	3.1	5.2	15.3
Metil clorpirifos	2.3	4.8	12.1
Clorpirifos	1.4	1.7	15.1

CV = coeficiente de variación (n=5). Preconcentración de 200 mL con 5 µg/L

TABLA IV. RENDIMIENTO DE EXTRACCIÓN (R) CON 200 mL DE AGUA DE POZO APLICADOS A LA PRECOLUMNA

Plaguicida	R (%)
Metidación	99
Metil paratión	102
Malatión	100
Fenitrotión	105
Paratión	98
Fentión	101
Isofenfos	106
Metil clorpirifos	107
Clorpirifos	103

Valores promedio de 3 mediciones
Cantidad adicionada: 1 µg

En los cromatogramas que se obtuvieron al realizar la preconcentración se observó el aumento de los tiem-

TABLA VI. LINEALIDAD DEL MÉTODO

Compuesto	r	a	b
Metidati3n	0.980	76571.06	9386.15
Metil parati3n	0.990	63612.75	6041.54
Malati3n	0.990	132798.39	13325.80
Fenitroti3n	0.998	88790.22	10783.52
Parati3n	0.980	49545.30	7268.06
Fenti3n	0.990	75535.04	8173.04
Isofenfos	0.960	17843.52	2151.40
Metil clorpirifos	0.998	46423.75	3251.41
Clorpirifos	0.994	149929.30	3376.71

Ecuaci3n de regi3n $y = bx + a$; a= ordenada al origen; b= pendiente; r= coeficiente de correlaci3n. La ecuaci3n de regi3n fue obtenida con los valores de 3rea vs concentraci3n (5, 10, 20 y 30 $\mu\text{g/L}$) con $n=3$

pos de retenci3n en comparaci3n con los de la inyecci3n directa, lo que es debido al retardo que sufren los compuestos al pasar por la precolumna y al incremento del volumen muerto causado por las tuberías de las conexiones. En el caso del agua subterr3nea, los tiempos de retenci3n est3n a3n m3s desplazados debido a que se utiliz3 otro gradiente que permiti3 alejar mejor los compuestos m3s polares de los compuestos interferentes que suelen eluir cerca del tiempo muerto. A este tipo de muestras se les adicionaron tres plaguicidas m3s, comprob3ndose que en el an3lisis multirresiduo se pueden incluir m3s plaguicidas.

CONCLUSIONES

El m3todo demostr3 ser exacto, preciso y lineal, con buenos coeficientes de correlaci3n, por lo que adem3s de su simplicidad y rapidez, tambi3n podría aplicarse a otros tipos de muestras acuosas como las superficiales donde los plaguicidas se presentan con mayor incidencia. Al contar con m3todos de an3lisis adecuados para la determinaci3n de vestigios facilita el control de la calidad del agua y de los programas de monitoreo ambiental necesarios para el control y el seguimiento de contaminantes en el ambiente. Tambi3n se podría utilizar como m3todo alterno cuando no se cuenta con un cromat3grafo de gases con detector específi3o de nitr3geno-f3sforo (DNP), ya que los l3mites de detecci3n son del mismo orden. Un factor de concentraci3n entre 100 y 500 unidades contrarresta la limitaci3n de la baja sensibilidad que tiene la detecci3n UV en comparaci3n con la del DNP. El m3todo presenta claramente las ventajas de los montajes en l3nea: la no manipulaci3n de la muestra y consecuente eliminaci3n de los riegos de contaminaci3n, el manejo

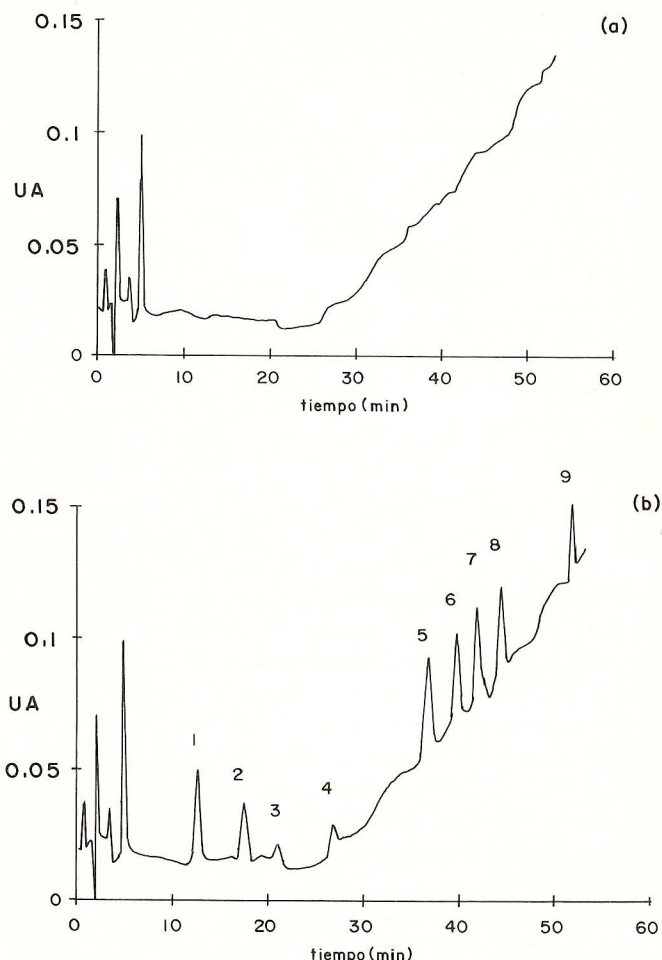


Fig. 4. Preconcentraci3n en l3nea de 200 mL de agua potable comercial (a) sin adicionar, (b) adicionada con est3ndares de plaguicidas a una concentraci3n de 1 $\mu\text{g/L}$. Precolumna de 13×4.5 mm d.i. empacada con sílice Nucleosil C-18. Condiciones de an3lisis e identificaci3n de picos igual que en la figura 3

de vol3menes pequeños de muestras para el enriquecimiento de vestigios y el bajo costo, ya que las precolumnas son reutilizables. Los l3mites de detecci3n obtenidos permiten controlar bien los niveles admisibles de estos compuestos en agua para consumo humano puesto que son inferiores a los correspondientes al plaguicida m3s t3xico, que es el metil parati3n (2 $\mu\text{g/L}$).

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen el apoyo de la UNAM por medio del proyecto IN101397 de la Direcci3n General de Asuntos del Personal Acad3mico (DGAPA) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por medio del proyecto 3038P-N9607.

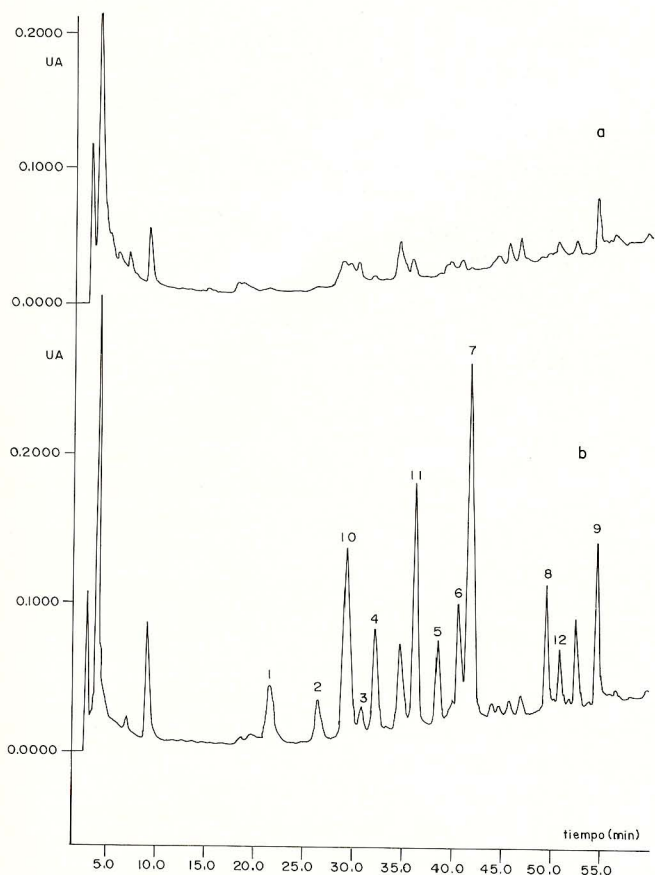


Fig. 5. Preconcentración en línea de 200 mL de agua de pozo. (a) sin adicionar, (b) adicionada con estándares de plaguicidas a concentraciones de 1 µg/L (1, 2, 3, 5, 6, 8, 9, 12) y 5 µg/L (4, 7, 10, 11). Precolumna de 13 × 4.5 mm d.i. empacada con sílice Nucleosil C18, con tamaño de partículas de 5 µm. Condiciones de análisis: elución isocrática 20 min con 50 % metanol y 50 % agua v/v, gradiente lineal de 50 % a 90 % de metanol en 60 minutos. Identificación de picos igual que en la figura 3, 10 = safrotin, 11 = gutión-etil, 12 = etión

REFERENCIAS

- Albert L., Martínez M. G. y González M. E. (1977) Plaguicidas organofosforados I. Residuos de insecticidas organofosforados en algunos alimentos mexicanos. *Rev. Soc. Quím. Mex.* 23, 189-196.
- Barceló D. (1991). Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment. *Analyst* 116, 691-689.
- Barceló D. (1993). Environmental protection agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water. *J. Chromatogr.* 643, 117-143.
- Bentabol A. y Jodral M. (1995). Determination of organochlorine pesticides in cheese. *J. AOAC International* 78, 94-98.
- Carabias R., Martínez, E., Rodríguez G, Amigo Morán M. J. y Hernández Méndez J. (1992). Sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in fruits and surface waters by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *J. Chromatogr.* 607, 37-45.
- Carvalho F. P., Fowler S.W., González-Farías F., Mee L. D. y Readman J. W. (1996). Agrochemical residues in the Altata-Ensenada del Pabellon coastal lagoon (Sinaloa, Mexico): a need for integrated coastal zone management. *Int. J. Environ. Health Res.* 6, 209-220.
- Charizopoulos E. y Papadopoulou-Mourkidou E. (1999). Occurrence of pesticides in rain of the Axios river basin, Greece. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2363-2368.
- Coquart V. y Hennion M.C. (1991a). Interference removal in the organic trace-level analysis of aqueous environmental samples by on-line liquid-chromatographic preconcentration techniques with two precolumns. *J. Chromatogr.* 553, 329-343.
- Coquart V. y Hennion M.C. (1991b). Determination of chlorotriazines in aqueous environmental samples at the ng/L level using preconcentration with a cation exchanger and on-line high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 585, 67-73.
- Coquart V., García-Camacho M. P. y Hennion M. C. (1993). Trace-level determination of hydroxyatrazine and dealkylated degradation products of atrazine in waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 52, 99-112.
- Diario Oficial de la Nación Mexicana (1996). Secretaría de Salud. Norma Oficial NOM-127-SSA1-1994
- Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P. y Kettrup A. (1997). Distribution of pesticides in the sediment of the small teufelsweiher pond (Southern Germany). *Water. Res.* 31, 2811-2819.
- Hennion M.C. y Scribe P. (1993). Sample handling strategies for the analysis of organic compounds from environmental water samples. En: *Environmental analysis: techniques, applications and quality assurance* (D. Barceló, Ed.). Elsevier, Amsterdam, capítulo 2, pp. 23-77.
- Huen J. M., Gillard R., Mayer A. G., Baltensperger B. y Kern H. (1994). Automatic measurement of pesticides in drinking water using on-line solid-phase extraction, HPLC and chemometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 348, 606-614.
- Koester C. J. y Clement R. E. (1993). Analysis of drinking water for trace organics. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 24, 263-316.
- Lacorte S., Vreus J. J., Salau J. S., Ventura F. y Barceló D. (1998). Monitoring of pesticides in river water using fully automated on-line solid phase extraction and liquid chromatography with diode array detection with a novel filtration device. *J. Chromatogr. A.* 795, 71-82.
- Légrand M. F., Costentin E. y Bruchet A. (1991). Occurrence of 38 pesticides in various french surface and ground waters. *Environ. Technol.* 12, 985-996.
- Mueller W. y Smith D. L. (1991). *Compilation of EPAs sampling and analysis methods* (L. H. Keith, Ed.). Lewis Publishers, Nueva York.

- Picó Y., Viana E., Font G. y Mañes J. (1995). Determination of organochlorine pesticide content in human milk and infant formulas using solid-phase extraction and capillary gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.* **43**, 1610-1615.
- Readman J. W., Liong Wee Kwong L., Mee L. D., Bartocci J., Nilve G., Rodríguez-Solano J.A. y González-Farías F. (1992). Persistent organophosphorus pesticides in tropical marine environments. *Mar. Pollut. Bull.* **24**, 398-402.
- Saad M., Ismail M., Hussein M. A. y Ramadan A. H. (1993). GC-ECD and GC-MS analyses of profenofos residues and its biochemical effects in tomatoes and tomato products. *J. Agric. Food Chem.* **41**, 610-615.
- Sarkar A., Nagarajan R., Chaphadkar S., Pal S. y Singball S.Y.S. (1997). Contamination of organochlorine pesticides in sediments from the arabian sea along the west coast of India. *Water Res.* **31**, 195-200.
- Vera-Avila L. E., Padilla P. C., Hernández M. G. y Meraz J. L. (1996). On-line preconcentration, cleanup and high-performance liquid chromatographic determination of chlorophenoxy acid herbicides in water. *J. Chromatogr. A.* **731**, 115-112.