

UTILIZACIÓN DE LA RESINA XAD-2 EN EL ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS EN AGUA

Maribel García , Cecilia Linares y Caridad Ricardo

Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal. Calle 110 no. 514 e/ 5a. B y 5a. F, Playa, Ciudad de La Habana, CP 11600

RESUMEN

Se empleó la extracción en fase sólida utilizando la resina XAD-2 para concentrar los plaguicidas presentes en muestras de agua. Se trabajó con plaguicidas que pueden constituir un riesgo de contaminación de las aguas. Los niveles de residuos se determinaron usando un cromatógrafo gaseoso provisto de un detector NPD y por cromatografía de capa delgada, para obtenerse buenas recuperaciones y reproducibilidades. Se demostró ser un método alternativo con el cual se logra un ahorro considerable de solventes.

Palabras claves: Plaguicidas, resina XAD-2, extracción en fase sólida

ABSTRACT

Solid phase extraction using XAD-2 resin to concentrate pesticides present in water samples was used. The work was done with pesticides, which can constitute a contamination risk for water. Residues level were determined using gas chromatography with a NPD detector and for thin layer chromatography, to obtain good recovery and reproducibility. Was demonstrating to be an alternative method and permit considerable economy of solvent.

Key words: Pesticides, solid-phase extraction, XAD-2 resin

INTRODUCCIÓN

La presencia de plaguicidas en el medio está dada por causas directas e indirectas. La forma directa más importante es la relacionada con la entrada de plaguicidas a través de aplicaciones para el control de malezas, algas e insectos presentes en agua y que es necesario su eliminación.

Generalmente los niveles de plaguicidas en agua son muy bajos, debido fundamentalmente a la gran dilución que tiene lugar, por lo que se necesitan técnicas analíticas que permiten la determinación de cantidades del orden de los $\mu\text{g/L}$, ya que existen restricciones en las aguas de consumo humano que no permiten su uso si se sobrepasan los niveles establecidos.

La contaminación ambiental es un tema muy debatido en los últimos años, y no se escatiman esfuerzos por parte de gobiernos, investigadores y hombres de diferentes esferas por conocer la situación que existe en el mundo en relación con esta problemática, para poder tomar medidas que contribuyan a la disminución de los efectos adversos que se producen por la entrada al ambiente de sustancias tóxicas que pueden afectar directa o indirectamente la salud del hombre.

Las investigaciones sobre la contaminación de las aguas es uno de los aspectos que más interés se le ha conferido en los últimos años, ya que en ella son vertidos innumerables desechos provenientes principalmente de la industria y la agricultura, que provocan el deterioro de su calidad, sin considerar que se han detectado también concentraciones significativas de plaguicidas en la atmósfera y en las aguas subterráneas según Lode *et al.* (1995) y Chiron *et al.* (1995).

Esto no ha constituido una tarea fácil si se tiene en cuenta la variedad de plaguicidas investigados que presentan en general características diferentes. Desde el punto de vista analítico es necesario disponer de un método que nos permita el aislamiento y purificación de un compuesto en un medio dado, y disponer de un equipamiento lo suficientemente sensible que nos posibilite la identificación y cuantificación de estos compuestos tóxicos.

El uso de los adsorbentes poliméricos como medio para concentrar compuestos orgánicos en las aguas ha sido muy extendido en los últimos años, pues presen-

tan las características de adsorber los plaguicidas que se encuentren presentes en el medio estudiado y no se ha comprobado en la mayoría de los casos una descomposición de los compuestos ni adsorción irreversible.

El objetivo de nuestro trabajo es probar la extracción de los plaguicidas en agua utilizando la resina XAD-2 como un método sencillo, poco costoso y rápido, que garantice la determinación de residuos de plaguicidas en agua acorde con las exigencias actuales.

MATERIALES Y MÉTODOS

Purificación de la resina

La purificación de la resina previo a su uso se llevó a cabo tomando 40 mL de ella, la que se trasvasó a un vaso de precipitado de 250 mL, se incorporó agua destilada y se dejó en reposo toda la noche. A continuación se lavó con abundante agua destilada de forma tal que las partículas finas formadas durante el proceso de fabricación se acumularan en la superficie del vaso de precipitado para su posterior eliminación por decantación.

En medio acuoso, la resina fue trasvasada hacia una columna de vidrio de 30 cm de longitud por 2,5 cm de diámetro interno provista de lana de vidrio. A continuación se lavó con 50 mL de metanol, acetonitrilo y acetona respectivamente, con el fin de eliminar algunos componentes utilizados como preservantes de la resina.

El extracto de acetona se pasó a través de sulfato de sodio anhidro hacia un balón de 250 mL y se llevó a sequedad en evaporador rotatorio a una temperatura del baño de 40°C. Posteriormente se procedió a la determinación del residuo de la evaporación de solvente en el cromatógrafo gaseoso, bajo las condiciones en que se analizarán los diferentes plaguicidas.

Etapa analítica

Para llevar a cabo el proceso se tomaron 40 mL de la resina purificada y se pasaron a una columna de vidrio de diámetro 2,5 cm y longitud 150 cm para garantizar la salida del agua por gravedad a un flujo de 300 mL/min.

Se prepararon los patrones concentrados a partir de patrones analíticos con una pureza de 99% en acetato de etilo, y los de contaminar en acetonitrilo.

En la investigación se contaminaron 2,5 y 4 L de agua con 10 µg de los plaguicidas diazinon, metil-paration, malation y clorpirifos, con 20 µg atrazina y 100 µg diuron. Las muestras se pasaron a través de la resina a un flujo de 300 mL/min.

Una vez drenada toda el agua de la resina, esta se pasó hacia un dedal y se sometió a una extracción en soxhlet con 200 mL de acetona por seis horas. Posteriormente esta acetona es llevada a residuo acuoso (aproximada-

mente 60 mL) en evaporador rotatorio a (40 °C). Después se trasvasa a un embudo separador de 250 mL y se le adiciona 6 g de NaCl; se agita hasta total disolución y es extraído tres veces con 75, 50 y 25 mL de cloroformo. El extracto orgánico se pasa a través de sulfato de sodio anhidro y se lleva a casi sequedad en evaporador rotatorio a una temperatura del baño de 40 °C para su posterior determinación final.

Para la determinación de los plaguicidas organofosforados, los extractos secos fueron diluidos e inyectados en un cromatógrafo gaseoso dotado de un detector termoiónico bajo las siguientes condiciones cromatográficas:

- Columna de vidrio empaquetada con 5% de OV-101 sobre Gas CHROM Q 100/120 mesh
- Temperatura de la columna: 210 °C
- Temperatura del detector: 220 °C
- Temperatura del inyector: 260 °C
- Gas portador: N₂, 0,5 kg/cm²
- Gases auxiliares: H₂: 0,9 kg/cm²
- Aire: 1,5 Kg/cm²

En el caso de la triazina se determinó con un cromatógrafo gaseoso provisto de un detector termoiónico con las siguientes condiciones cromatográficas:

- Columna capilar DB-5, longitud 30 metros, 0,53 mm di
- Temperatura del inyector: 250 °C
- Temperatura del horno programada:
 - Isoterma durante 3 min a 190 °C
 - Ascenso a 3 °C/min hasta 230 °C
- Temperatura del detector: 250 °C

Por cromatografía de capa delgada se determinaron los residuos de diuron, con el siguiente procedimiento analítico:

Se utilizan placas de sílica-gel G 0,25 mm de espesor, previamente activada a 130 °C, durante 30 min. Se corre en el sistema de solvente n-hexano:acetona (70:30). Cuando el frente de solvente haya alcanzado 12 cm se saca la placa y se seca al aire.

Revelado químico: Disolver 1 g de P-dimetil amino benzaldehído en 30 mL de etanol, añadir 3 mL de ácido clorhídrico concentrado y 180 mL de butanol.

La placa se atomiza después de la separación cromatográfica.

Seguidamente a la atomización, las placas se llevan a estufa 120 °C durante 30 min, con lo cual surgen las manchas de color amarillo sobre un fondo blanco.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La eficiencia del procedimiento analítico está dado por el recobrado de las muestras de agua contaminadas con cantidades conocidas de los plaguicidas seleccionados, los cuales representan en general compuestos de diferentes familias, que son muy utilizados en la agricultura

ra o que por su gran persistencia en agua los hacen de gran interés en nuestro estudio.

La gran cantidad de agua que es adsorbida en la resina nos lleva al uso de un solvente (acetona) que sea miscible con esta para extraer los plaguicidas de ella. Es preferible un solvente con un bajo punto de ebullición, ya que es más fácil evaporarlo antes de la extracción final con cloroformo.

Después de haber realizado todo el procedimiento experimental mostramos los siguientes resultados:

Tabla 1: Recobrados (%) de los plaguicidas para 2,5 L, con números de ensayos igual a (n) y sus respectivas desviaciones estándar (%)

Plaguicidas	Desv St	% (n)
Diazinón	12	43 (4)
Metil-paration	7	90 (4)
Malation	11	66 (4)
Clorpirifos	6	91 (4)
Diuron	0	100 (3)
Atrazina	9	84 (3)

Límite de determinación: 0,4 ppb.

Como se observa en la *Tabla 1* el diazinón presentó baja recuperación. Esto se debe a que no es completamente desorbido de la resina XAD-2, y en el proceso de extracción en Soxhlet puede que ocurra una descomposición del compuesto. Los resultados obtenidos de los demás plaguicidas son similares a los reportados en la literatura.

Tabla 2: Recobrados de los plaguicidas para 4 L de agua, con números de ensayos igual a (n) y sus respectivas desviaciones estándar (%)

Plaguicida	Desv St	% (n)
Metil-paration	10	81 (3)
Clorpirifos	8	89 (4)
Diuron	7	85 (2)
Atrazina	6	65 (2)

Límite de determinación: 0,025 ppb.

En líneas generales las recuperaciones para 4 L de agua son buenas para los plaguicidas investigados. Cuando

se comparan con los resultados para 2,5 L, vemos un ligero decrecimiento, debido a que no tenemos en cuenta el factor temperatura, ya que se trabajó a temperatura ambiente, y como se sabe la adsorción es un fenómeno que depende en gran medida de ella.

De los resultados de las *Tablas 1* y *2* se deduce que el uso de la resina XAD-2 para analizar plaguicidas en agua es un método alternativo que nos brinda buenas recuperaciones (>70%) en la mayoría de los compuestos con buenas reproducibilidades (<15%).

CONCLUSIONES

- La utilización de la resina XAD-2 para determinar residuos de plaguicidas en agua constituye un procedimiento analítico más avanzado, y se mejora sustancialmente los límites de determinación del método.
- Se logra un ahorro considerable de solventes, ya que se utiliza igual cantidad para mayor volumen de muestra, y por tanto el desecho de los solventes no constituye un problema para el ambiente.
- La resina XAD-2 fue utilizada en quince ocasiones sin que demostrara pérdidas de eficiencia.

REFERENCIAS

- Chirou, S.; A. Valverde; A. Fernández; D. Automatic Barceló: «Sample Preparation for Monitoring Ground Water Pollution by Carbamate Insecticides and they Transformation Products», *Journal of AOAC International* 78(6):1346-1352, 1995.
- Dierksmeier, G.: «Plaguicidas, residuos, efectos y presencia en el medio», Tesis de Doctorado, 1995.
- EEC 80/778. Pesticides: Drinking Water Regulations, 1980.
- Font, G.; J. J. C. Mañes; Y. Picó: «Solid-Phase Extraction in Muti Residue Pesticide Analysis of Water», *Journal of Chromatograph* 642: 135-161, 1993.
- IAEA: «Determination of Selected Organophosphorus Contaminants in Estuaries and Coastal Water», Training course on Pesticide Analysis of American Participants, IAEA-MEL/MESL, PPUNA, Costa Rica, 1-25, 1997.
- Liska, L.; J. Krupcik; P. A. Leclercq: «The Use of Solid Sorbents for Directs Accumulation of Organic Compounds from Water Matrices. A Review of Solid-phase Extraction Technique», *Journal of High Resolution Chromatography* 12: 577-590, 1989.
- Lista Oficial de Plaguicidas Autorizados: República de Cuba. Registro Central de Plaguicidas. 1995/96.
- Lode, O.; O. Eklo; B. Hole; A. Svensen; A. Johnsen: «Pesticides in Precipitation in Norway», *Science of the Total Environment* 161: 421-431, 1995.
- Tolosa I. J.; W. Readman; L. E. Mee: «Comparison of the Performance of Solid-Phase Extraction Techniques in Recovering Organophosphorous an Organochlorine Compounds from Water», *Journal of Chromatography A*, 725, 93-106, 1996.