

Desarrollo y validación de un método para el tratamiento de muestra de suelo, posterior separación y detección de OCPs por GC

Avendaño, Mara¹ e-mail avendano.mc@gmail.com; Roque, Pablo²; Filippini, Edith³; Palacios, Ezequiel²; Estrabou, Cecilia³; Palomeque, Miriam¹

¹ CICTERRA. FCEfYN, Universidad Nac. de Córdoba. Av. Velez Sarsfield 1611, X5016GCA - Córdoba, Argentina.

² CEQUIMAP (Centro de Química Aplicada), FCQ – Universidad Nacional de Córdoba – Argentina Medina Allende y Haya de la Torre, X5000HUA- Córdoba - Argentina.

³ IIBYT-CERNAR. Universidad Nacional de Córdoba. Av. Velez Sarsfield 1611, X5016GCA – Córdoba, Argentina.

INTRODUCCIÓN

En la agricultura, muchas de las especies químicas utilizadas como plaguicidas, como los compuestos organoclorados (OCPs), tienen alta persistencia en el ambiente y representan una amenaza para distintos sistemas biológicos [1]. Por ello, realizar una detección temprana, conocer las consecuencias y realizar un monitoreo de dichas especies es de vital importancia en evaluaciones de riesgo ambiental [2]. Actualmente existen diversas metodologías que permiten la extracción y posterior detección de residuos de OCPs en diferentes matrices. En suelos, la técnica de extracción comúnmente empleada es la propuesta por la EPA 3540C [3]. Dicho método de rutina requiere mucho tiempo y uso de cantidades considerables de solventes tóxicos.

El objetivo de este trabajo es presentar los resultados parciales del desarrollo y validación de un método de tratamiento de muestras de suelo, posterior separación y detección de OCPs mediante cromatografía gaseosa (CG) con detección de captura electrónica (ECD), más simple, económico y menos agresivo con el ambiente.

METODOLOGÍA

El método propuesto se desarrolló para el tratamiento de muestras de suelo y determinación de 19 OCPs de interés. Se seleccionaron 5 muestras compuestas de la fracción fina (<63µm) de suelo superficial que forman parte de un estudio temporal-espacial realizado en una zona de importante productividad agrícola entre Córdoba Capital e Inrville, al sureste de la provincia de Córdoba.

Se tomaron 10g de dos muestras de suelo y dos analistas del laboratorio realizan la extracción de los analitos utilizando 45mL de una mezcla extractante hexano-acetona 1:1 y sometiéndola a ultrasonido durante 15min a 25°C en un tubo tipo Falcón. El "clean-up" de la muestra se realiza con una columna con 0,7g de Florisil activado y Na₂SO₄. La solución extraída es insertada en el cromatógrafo (GC Thermo Finnigan, columna HP-5, 50mx0, 25; 0,25µm) con inyector automático para obtener la señal correspondiente.

RESULTADOS PARCIALES

La exactitud del método fue evaluada por la adición de un grupo de dos mix (PA y PBR) de OCPs estándar (Fig 1 y 2) a la muestra en estudio y en concentraciones intermedias (100 y 150 µg/L) dentro del rango de linealidad (Tabla 1).

No se encontraron diferencias significativas entre la fracción extraída de OCPs obtenidos por los dos analistas.

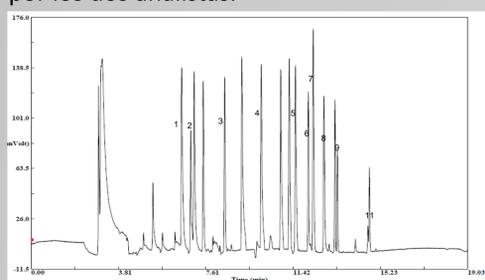


Fig. 1. Cromatograma representativo del mix PA de OCPs de 160 µg/L constituido por 1, β-BHC; 2, δ-BHC; 3, Heptachlor; 4, Heptachlor; 5, Epoxide (isomer B); 6, Endrin; 7, Endosulfan II; 8, p,p'-DDD; 9, Endrin aldehyde; 9, Endosulfan sulfate; 10, p,p'-DDT; 11, Methoichlor.

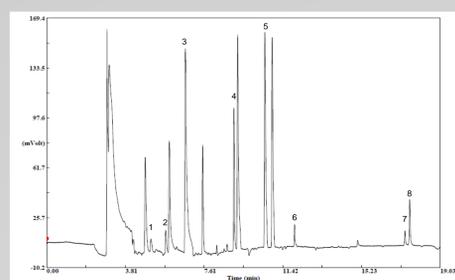


Fig. 2. Cromatograma representativo del mix PBR de OCPs de 160 µg/L constituido por 1, Propanochlor; 2, Trifluralin; 3, Hexachlorobenzene; 4, Chlorpyrifos; 5, γ-Chlordane; 6, Chlorbenzilate; 7, trans-Permethrin; 8, cis-Permethrin

Tabla 1
Parámetros de Calibración, LOD y LOQ calculados según IUPAC

Pesticida	r ²	Rango lineal	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Propanochlor	0,9918	8-160	2,84	8,52
Trifluralin	0,9839	8-160	7,87	23,60
Hexachlorobenzene	0,9879	8-160	3,90	11,71
Chlorpyrifos	0,9959	8-160	5,61	16,84
γ-Chlordane	0,9967	8-160	3,17	9,52
Chlorbenzilate	0,9925	8-160	2,10	6,31
trans-Permethrin	0,9916	8-160	5,03	15,10
cis-Permethrin	0,9982	16-160	3,57	10,71
β-BHC	0,9851	8-160	2,66	7,97
δ-BHC	0,9962	8-160	4,43	13,29
Heptachlor	0,9886	8-160	3,72	11,17
Heptachlor Epoxide (isomer B)	0,9998	8-160	2,23	6,69
Endrin	0,9998	8-160	3,86	11,58
Endosulfan II	0,9987	8-160	5,61	16,84
p,p'-DDD	0,9938	8-160	1,92	5,77
Endrin aldehyde	0,9989	8-160	3,34	10,02
Endosulfan sulfate	0,9985	8-160	4,45	13,35
p,p'-DDT	0,9951	8-160	1,33	4,00
Methoichlor	0,9965	8-160	1,44	4,32

Las curvas de calibración fueron obtenidas a partir de tres replicados de 10 concentraciones diferentes de estándares de pesticidas OCPs (AccuStandard M-508P-A y AccuStandard M-508P-B-R). Los parámetros de linealidad fueron evaluados por InfoStat.

Se obtuvieron valores de r²>0,9839>1

Los límites de detección fueron calculados como tres veces la desviación estándar de 9 muestras contaminadas con 8 µg/L de acuerdo con la recomendación de IUPAC [4]

Los porcentajes de recuperación varían, en general y según el OCP, de un 45,50% a 102,75%. Mientras que los valores de precisión intermedia (%RSD) oscilan entre 6,34% y 25,85 %

Tabla 2
Parámetros de Validación: precisión intermedia y porcentajes de medias de recuperación

Pesticida	%RSD		%Recuperación	
	100(µg/L)	150(µg/L)	100(µg/L)	150(µg/L)
Propanochlor	18,95	24,97	45,50	16,99
Trifluralin	26,84	15,43	52,98	61,96
Hexachlorobenzene	16,65	16,43	57,51	52,77
Chlorpyrifos	8,20	5,52	107,63	99,59
γ-Chlordane	10,38	9,04	65,11	66,32
Chlorbenzilate	22,85	24,91	49,21	32,81
trans-Permethrin	6,34	15,85	85,83	73,02
cis-Permethrin	11,49	19,35	106,95	87,47
β-BHC	15,25	10,83	71,27	66,67
δ-BHC	11,52	9,91	79,66	70,97
Heptachlor	16,20	6,45	90,77	77,72
Heptachlor Epoxide (isomer B)	25,74	22,31	93,28	84,80
Endrin	12,37	26,22	84,84	72,11
Endosulfan II	18,04	10,36	81,08	68,51
p,p'-DDD	15,22	13,30	95,71	77,52
Endrin aldehyde	19,89	14,55	122,75	88,64
Endosulfan sulfate	17,54	17,54	67,02	61,13
p,p'-DDT	16,47	10,20	68,67	51,95
Methoichlor	9,75	6,54	86,69	63,11

DISCUSIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS HASTA EL MOMENTO

Se desarrolló un tratamiento de muestras para la extracción de OCPs que resulta sencillo, utiliza poca cantidad de solventes, no requiere equipamiento complejo y demanda tiempos relativamente cortos. Esta metodología resulta ser una buena alternativa frente a las empleadas actualmente.

Los valores obtenidos en cuanto a porcentajes de recuperación son comparables con otras técnicas existentes para la extracción de OCPs en suelos [1;5]. Lo mismo ocurre con los valores de precisión intermedia, aunque es necesario evaluar los mismos durante un periodo mayor de tiempo (20 días).

Se continuará realizando la validación y las estimación de la incertidumbre de la metodología con el análisis de los datos que se obtendrán de la extracción de los analitos en las 3 muestras restantes propuestas inicialmente.