

ANALISIS DE PLAGUICIDAS Y OTROS COMPUESTOS TOXICOS*

Betty Chung Tong

INTRODUCCION

¿Qué son los plaguicidas? ¿dónde se encuentran? ¿Cómo analizar plaguicidas? Estas son las preguntas comunes que una persona se hace al escuchar por primera vez el término "plaguicidas". La noción que se tiene de ellos y de lo que significa su presencia en el medio ambiente es muy vaga. Este artículo pretende dar una respuesta general a estas preguntas.

Como plaguicidas están considerados todas las sustancias químicas utilizadas para combatir plagas como insectos (insecticidas), malezas (herbicidas), nemátodos (nematicidas), ácaros (acaricidas), roedores (rodenticidas), etc. Estas sustancias pertenecen a diferentes grupos químicos con propiedades también distintas; están los plaguicidas organoclorados, organofosforados, los de tipo carbámico, los piretroides, fenoxiácidos, etc.

Los plaguicidas se utilizan desde tiempos remotos, pero es a partir de la Segunda Guerra Mundial que surgen los plaguicidas de tipo orgánico (organoclorados) y su uso se generaliza al actuar efectivamente para combatir

* Este artículo es un extracto del trabajo desarrollado en el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS), dentro del marco de Mejoramiento de la Capacidad Analítica de los Laboratorios, coordinado por la Quím. María Luisa Castro de Esparza, Oficial del Laboratorio del Cepis. La capacitación de profesionales y desarrollo estuvo a cargo del Dr. Kazuhiko Ikeda, Experto Asociado Senior de JICA.

plagas como la peste y la malaria. Actualmente se les utiliza en la agricultura para proteger los cultivos de las plagas que los afectan.

Los tipos de plaguicidas más usados son los organoclorados y los organofosforados. El problema con ellos es su toxicidad y su presencia cada vez mayor en el medio ambiente; los primeros son acumulativos y muy estables, por lo que permanecen en el suelo de 2 a 30 años en el caso del DDT, mientras que los segundos tienen una alta toxicidad aguda, aunque se degradan más rápidamente.

De este modo, residuos de plaguicidas, al igual que residuos de otros compuestos tóxicos provenientes de las actividades industriales y también domésticas, se encuentran presentes en el medio ambiente, tanto en suelo, agua, aire y alimentos, contaminándolo y poniendo en peligro la salud de las personas.

1. CLASIFICACION

Para analizar residuos de compuestos tóxicos en muestras ambientales, tenemos que tener en cuenta que se trata de compuestos específicos, por lo que el análisis debe determinar la presencia y la cantidad exacta de cada una de los compuestos presentes en una muestra.

El método más efectivo para medir trazas de compuestos orgánicos es el análisis instrumental, como por ejemplo la cromatografía de gases. Sin embargo, es el pretratamiento de las muestras, antes del análisis instrumental, el proceso clave del análisis.

Clasificamos las sustancias orgánicas que se encuentran en muestras ambientales, en 5 grupos [1], los 3 primeros se refieren a sustancias tóxicas :

1. Primer Grupo.

Sustancias difíciles de disolverse en el agua y que son volátiles. Comprende a los trihalometanos (THMs) como cloroformo, diclorobromometano, clorodibromometano, bromoformo; tetracloruro de carbono, hidrocarburos volátiles alifáticos y aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos).

2. Segundo Grupo.
Sustancias extraíbles con solventes orgánicos y que tienen alta presión de vapor para usar cromatografía de gases. Comprende a los bifenilos policlorados (PCB's) y a los plaguicidas organoclorados y organofosforados.
3. Tercer Grupo.
Sustancias extraíbles con solventes orgánicos, pero que no tienen alta presión de vapor para usar cromatografía de gases. Comprende a los herbicidas fenoxiácidos, clorofenoles y otros.
4. Cuarto Grupo.
Sustancias no extraíbles con solventes orgánicos, pero que tienen alta presión de vapor para usar cromatografía de gases. Comprende a compuestos polares como metanol, acetona, etc.
5. Quinto Grupo.
Sustancias no extraíbles con solventes orgánicos, y que no tienen alta presión de vapor para usar cromatografía de gases.
Comprende a los aminoácidos y a los azúcares.

2. CONSIDERACIONES BASICAS

Para efectuar un buen análisis de residuos orgánicos, es preciso considerar que todos los procesos nombrados a continuación van a tener enorme importancia en el resultado del análisis [2].

1. Preparación de material y reactivos
(problema de contaminación: reactivos grado plaguicida y lavado de material con ácido, ultrasonido y solventes)
2. Muestreo
(punto representativo, muestra representativa)
3. Preservación
(pérdida, contaminación, evaporación, adsorción, desorción, absorción)
4. Preparación de estándares
(estándares patrón y de trabajo, contaminación)
5. Filtración
(separación : líquido-sólido; gas-sólido, etc.)
6. Extracción
(muestra líquida o sólida; solventes, adsorbentes)

7. Concentración
(evaporación)
8. Destilación
(eliminación de interferencias como gas, destilación de compuestos objetivos)
9. Reacciones
(hidrólisis, esterificación, precipitación)
10. Análisis cuantitativo
Cromatografía de Gases
Cromatografía Líquida
Cromatografía de Capa Fina
UV-Visible

3. METODOS DE ANALISIS

Primer Grupo. Compuestos volátiles

Los compuestos pertenecientes al primer grupo tienen como característica principal el ser volátiles.

Para el muestreo se utiliza una botella de vidrio de boca angosta para evitar la volatilización de los compuestos, y con tapa de teflón o forrada con papel aluminio para reducir la absorción de algunos insolubles; se llena el recipiente de la muestra de agua evitando que se formen burbujas.

El pretratamiento de estos compuestos puede realizarse de la siguiente manera :

1. Extraer los compuestos volátiles de la muestra con un solvente orgánico, como p.e. n-pentano o éter de petróleo. Se inyecta la fase orgánica en el Cromatógrafo de Gases (GC).
2. Repartir los compuestos volátiles entre las fases gaseosa y líquida . Para ello se llena el recipiente de la muestra al 70%, se cierra y se pone a 25°C todo el día, se analiza la fase gaseosa inyectándola al cromatógrafo de gases.
3. Pasar un gas inactivo por la muestra para extraer los compuestos volátiles y luego atraparlas mediante un dispositivo de purga y trampa [3]. Se desorben los compuestos atrapados y se inyectan en el cromatógrafo de gases.
4. Dializar los compuestos volátiles. En este método se puede utilizar solventes que se mezclen con el agua. Después se analiza la solución por cromatografía de gases.

Segundo Grupo. Plaguicidas organoclorados, organofosforados y PCB's

Para el muestreo se utiliza botellas de vidrio con boca ancha con tapa de teflón o forrada con papel aluminio, la muestra se llena hasta el 75% de su capacidad. El volumen de muestra es de 1 litro.

El pretratamiento de la muestra se puede realizar de las siguiente maneras:

1. Extraer los compuestos con solventes orgánicos
2. Extraer los compuestos utilizando adsorbentes (extracción por fase sólida)
3. Dializar los compuestos de la muestra

Al momento de realizar el pretratamiento se combinan estos métodos. Los métodos de extracción con solventes y extracción por fase sólida se desarrollaron y aplicaron con buenos resultados en el análisis de los compuestos pertenecientes a este grupo y se aplican igualmente a los compuestos de los otros grupos, por lo que los procedimientos de extracción se detallan en el capítulo 4.

Tercer Grupo. Herbicidas fenoxiácidos y clorofenoles

El muestreo se realiza de manera similar al de los compuestos del segundo grupo.

Los compuestos de este tipo requieren tener un tratamiento específico para cuantificarlos con los procedimientos referidos anteriormente.

Herbicidas fenoxiácidos: para poder analizarlos por cromatografía de gases con detector ECD, se tiene que derivatizarlos mediante una esterificación. Clorofenoles: para extraerlos se tiene que realizar una destilación previa para poder atrapar los compuestos de interés antes de proceder con los métodos de extracción descritos.

Cuarto Grupo. Compuestos polares

Para el análisis de estos compuestos se puede utilizar resinas como XAD-2 y analizar las muestras por Cromatografía de Gases o por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC), o analizarlos directamente por las mismas técnicas.

Quinto Grupo. Aminoácidos y azúcares

Este tipo de compuestos se analizan directamente por Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

4. EXTRACCION CON SOLVENTES Y EXTRACCION POR FASE SOLIDA

Extracción con solventes

En la extracción con solventes, la muestra líquida se extrae con un solvente adecuado en el cual puedan disolverse los compuestos objetivos. La fase orgánica se pasa por columna de Na_2SO_4 para secar o eliminar el agua, de manera que no interfiera en el análisis por Cromatografía de Gases, p.e. en el caso de utilizar detector de captura de electrones (ECD).

El extracto se concentra y se inyecta al cromatógrafo de gases; si el cromatograma presentara muchas impurezas, se debe hacer una limpieza mediante cromatografía de columna, utilizando adsorbentes como sílica gel o florisil y sistemas de eluyentes adecuados. Los extractos que se obtienen se vuelven a concentrar para su análisis por Cromatografía de Gases; si el solvente final no es adecuado, para el detector que se utiliza se evapora hasta sequedad y se añade otro solvente.

Este método se aplica mayormente al análisis de plaguicidas organoclorados, herbicidas fenoxiácidos y para la extracción de trihalometanos, utilizando diclorometano/hexano o éter etílico: hexano, diclorometano y n-pentano respectivamente, como solventes de extracción.

El fundamento se basa en la solubilidad de los compuestos objetivos en el solvente de extracción. Se puede escoger toda una variedad de sistemas de extracción basándose en la polaridad de los solventes y su solubilidad en agua. Es de similar ayuda el conocimiento de los valores de coeficiente de partición octanol/agua ($\log K_{oc}$) de los compuestos a analizar, para optar por el solvente que reporte la mayor extracción de los compuestos objetivos. El $\log K_{oc}$ es un dato importante para predecir el destino de sustancias tóxicas en diferentes muestras ambientales [4].

Extracción por fase sólida

En el método de extracción por fase sólida, los compuestos objetivos se extraen por medio de un adsorbente o resina los que se acondicionan en columnas de vidrio o en cartuchos de plástico. La elección del tipo de adsorbente depende del tipo de compuestos que se quiere extraer (ver Tabla 1 . Tipos de adsorbentes).

Se utiliza un solvente de lavado para eluir los compuestos interferentes, pero no los compuestos de interés, éstos se eluyen en el paso siguiente añadiendo un volumen del solvente de elución.

El extracto eluido se pasa por columna de Na_2SO_4 anhidro para secarlo y se analiza por Cromatografía de Gases o por HPLC, según el tipo de compuesto que se analiza.

TABLA 1. TIPOS DE ADSORBENTES

1.	Sílica gel, óxido de aluminio, florisil
2.	Sílica gel modificada (fase reversa) C2- etil C8- octil C18- octadecil CH- ciclohexil PH- fenil
3.	Sílica gel fase normal : CN 3OH
4.	Intercambio iónico (base de sílica): CBA, P/S, SCX, NH ₂ , PSA, DEA, SAX
5.	Copolímero de estireno divinilbenceno: XAD-2 XAD-4
6.	Copolímero de éster acril: XAD-7 XAD-8
7.	Intercambio iónico (base de S)
8.	Tamiz molecular
9.	Carbón activado

Ventajas de la extracción por fase sólida [5]

Comparando ambos métodos, la extracción por fase sólida tiene la ventaja de ser más rápida y económica que la extracción con solventes. Para decidir el tipo de análisis, el analista debe hacer la última decisión.

Las ventajas son:

1. Simplifica la metodología de análisis
2. Reduce el uso de materiales (todos los procesos se pueden hacer con el mismo cartucho)
3. No hay formación de emulsión
4. Reduce el gasto de solventes
5. Puede eliminar el proceso de concentración
6. Acorta el tiempo de análisis
7. Reduce riesgos de salud y accidentes
8. No se necesita espacio muy amplio
9. Reduce el costo del análisis

5. PROCEDIMIENTOS DE EXTRACCION

Para realizar la extracción de compuestos hay que considerar una serie de factores como es el tipo de muestra, tanto para el procedimiento de la extracción como para la selección del disolvente.

Dependiendo del tipo de muestra y de los plaguicidas o compuestos involucrados la extracción puede ser llevada a cabo por los procedimientos indicados en la Tabla 2.

TABLA 2. PROCEDIMIENTOS DE EXTRACCION

TIPO DE MUESTRA	PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION
Residuos de superficie. Frutas, verduras y cultivos de cereal que no han sido absorbidos por los tejidos de la planta.	Enjuague de la muestra con un solvente en el cual es soluble el plaguicida.
Residuos de plaguicidas absorbidos por los tejidos de la planta	Se enjuaga la muestra con el solvente, hasta que esté homogénea
Muestras con alto contenido de aceite. Muestras secas y molidas	Extracción con Soxhlet
Muestras de suelo o muestras en polvo	Mezcla de la muestra con el solvente

Criterio de selección de solvente para extraer plaguicidas

1. Falta de reacción entre solvente y plaguicidas.
2. Polaridad de los plaguicidas (hidrófilo, lipófilo).
3. Disolubilidad de los plaguicidas en el solvente.
4. Tipo de muestra :
 - muestra que contiene gran cantidad de agua
 - muestra que contiene gran cantidad de grasa
 - muestra seca
5. Toxicidad del solvente.
6. Volatilidad del solvente.
7. Pureza del solvente.
8. Posibilidad y costo de limpieza del solvente.
9. Precio del solvente.
10. Tipo de método a aplicar :
 - multi (varios plaguicidas)
 - específico (un tipo de plaguicida)

En la Tabla 3 se indica los solventes utilizados para cada tipo de plaguicida.

6. REFERENCIAS

1. Kazuhiko, Ikeda (1987) Conferencia : “**Metodología para el Muestreo de Aguas Superficiales**”. Curso Taller sobre Control de Calidad Analítica. GEMS/AGUA , PRELAB. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, CEPIS y Dirección Técnica de Saneamiento Ambiental (DITESA). Lima, 28 Set- 9 Oct.
2. M.L. Castro, K. Ikeda, B. Chung, y colaboradores (1992) **Manual Métodos Analíticos en Compuestos Orgánicos Tóxicos**. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente. (En proceso de publicación)
3. **Annual Book of ASTM Standards. Water and Environmental Technology**. Standard Test Method for Low Molecular Weight Halogenated Hydrocarbons in Water (1986). Section 11, Vol 11.02, p. 185 - 190.
4. Veschuereen, K. (1983) **Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals**. New York, Van Nostrand Reinhold Cia., p.14-29.
5. B. Chung (1991) **Análisis de Plaguicidas utilizando el Método de Extracción por Fase Sólida**. Trabajo presentado en el XVII Congreso Peruano de Química.

TABLA 3. SOLVENTES PARA EXTRACCION DE PLAGUICIDAS

Tipo plaguicida	Tipo de muestra	Solventes
Organofosforados	Frutas y vegetales	Acetona, metanol, etanol, acetonitrilo, acetato de etilo
	Materias secas	Mezcla de cloroformo y metanol (9:1), n-hexano, acetonitrilo, diclorometano
	Muestra con alto contenido de grasa	éter de petróleo, acetonitrilo, mezcla de acetonitrilo y agua
	Suelos y aguas	Diclorometano, cloroformo
Organoclorados	Frutas y vegetales	Mezcla de acetona y éter petróleo (1:1), acetato de etilo
	Materias secas	Mezcla de éter de petróleo-acetato de etilo (8:2), acetonitrilo
	Muestra con alto contenido de aceite y grasa	Eter de petróleo, acetonitrilo, mezcla de hexano y acetona
	Suelos y aguas	Mezcla de éter de petróleo y acetona (1:1), éter de petróleo
Metil carbamatos		Diclorometano, acetona, metanol
Tiocarbamatos		Mezcla de isopropanol y hexano
Ureas	Frutas y vegetales	Acetona
	Materias secas y muestras con alto contenido de grasa	Acetonitrilo
	Suelos y aguas	Diclorometano
Derivados de nitrofenol	Muestra con agua	(bajo pH) acetona, metanol
	Materias secas	Diclorometano