

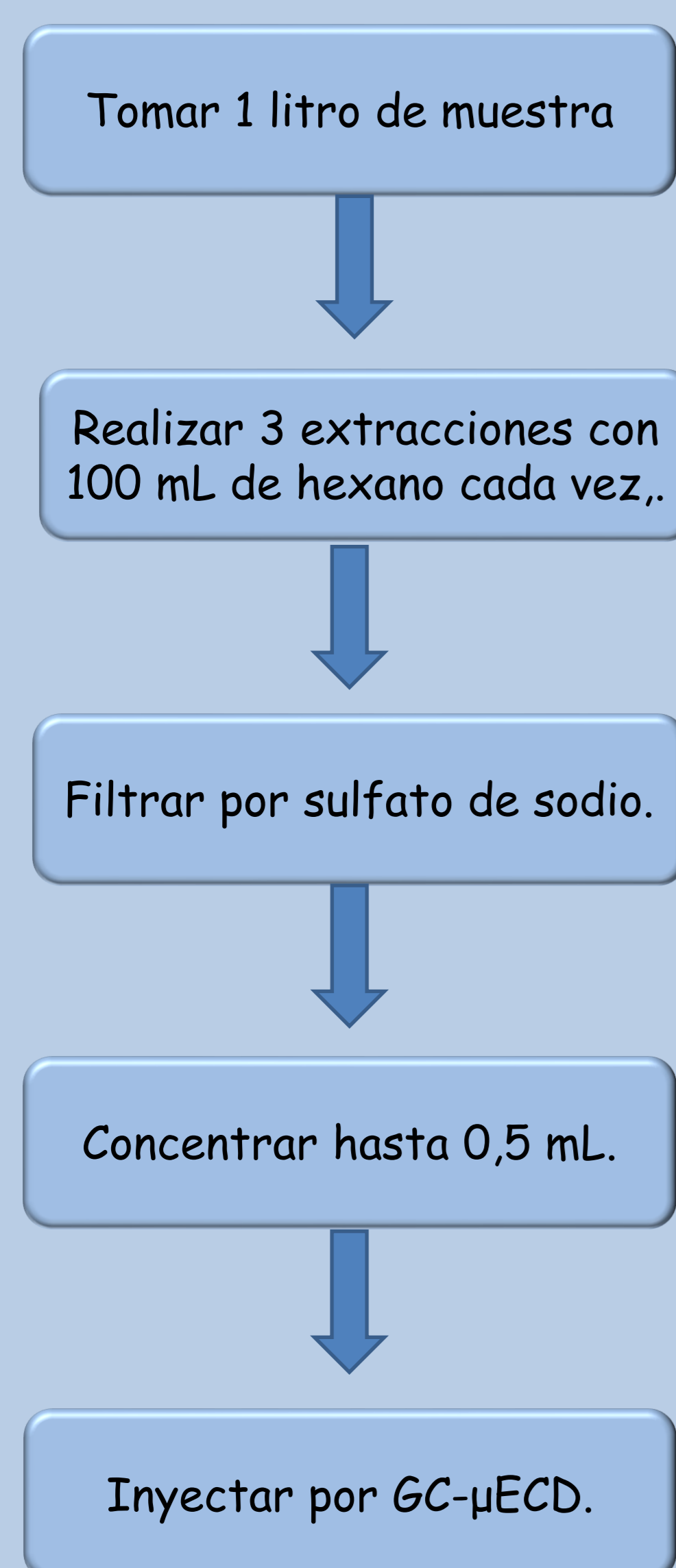
Desarrollo de una técnica analítica para la determinación de Permetrina en diferentes tipos de agua.

TORRES Marina (*), CAMPANELLA Agustín
(*): mtorres@latu.org.uy

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este estudio, fue desarrollar, validar e incorporar el análisis de Permetrina a una técnica multiresiduos utilizada de rutina en el Departamento de Desarrollo de Métodos Analíticos-LATU. El trabajo se realizó basado en la Norma Española 6468 (1997) "Calidad del agua. Determinación de ciertos insecticidas organoclorados, bifenilos y clorobencenos" y en la Guía Sanco 12571/2013 "Method Validation and Quality control Procedures for Pesticide Residue Analysis in Food and Feed". La importancia que tiene el análisis de este compuesto, radica en que es un requisito de la normativa nacional vigente. Se utiliza como insecticida para matar distintos tipos de insectos, arañas y orugas. Se trata de un plaguicida sintético de amplio espectro perteneciente al grupo químico de los piretroides, clasificándose como un piretroide de tercera generación. En agua, la Permetrina es un compuesto muy poco soluble y a la vez es de baja persistencia. Sin embargo, es un compuesto de alta toxicidad en medio acuático, especialmente para las especies marinas. La mayoría de los peces son más sensibles a los piretroides que a los compuestos organoclorados y organofosforados. De acuerdo a lo antedicho, se concluye que el desarrollo de una técnica confiable para el análisis de la Permetrina es de real importancia para nuestro país. Se toma como objetivo del límite de detección del método, el propuesto por la modificación del Decreto 253/79, "Normas reglamentarias para prevenir la contaminación ambiental mediante el control de las aguas", siendo el mismo 0,004 µg/L.

PARTE EXPERIMENTAL



Equipamiento.

Cromatógrafo de gases Agilent modelos 6890 y 7890 equipados con detector de microcaptura de electrones e inyector automático.

Condiciones de operación:

Columna: ZB5 Capillary GC
Dimensiones:
Largo 60 m
I.D 0,25 mm
Film 0,25 mm
Temperatura máxima 360°C

Flujo: 1 mL/min

Programa de temperatura:

Inicia en 40°C manteniendo 0 min
Aumenta a 50°C/min hasta 180°C manteniendo 0 min
Aumenta a 10°C/min hasta 230°C manteniendo 0 min
Aumenta a 5°C/min hasta 280°C manteniendo 30 min
Tiempo total de corrida 47,8 min

Temperatura del detector: 300°C

PARÁMETROS Y RESULTADOS DE VALIDACIÓN

PARÁMETRO	RESULTADOS		CRITERIO ACEPTACIÓN
	TRANS PERMETRINA	CIS PERMETRINA	
VERACIDAD	0,004 µg/L R= 102 % (n=3) 0,02 µg/L R= 77 % (n=2) 0,05 µg/L R= 65 % (n=6) 0,5 µg/L R= 69 % (n=1) 5 µg/L R= 70 % (n=1)	0,004 µg/L R=107 % (n=3) 0,02 µg/L R= 72 % (n=2) 0,05 µg/L R= 66 % (n=6) 0,5 µg/L R= 67 % (n=1) 5 µg/L R= 72 % (n=1)	70<recuperación<120% (*)
EXACTITUD	% recuperación promedio transpermetrina y cispermetrina=70		
PRECISIÓN: repetibilidad	0,004 µg/L RSDr= 17 % (n=3) 0,02 µg/L RSDr= 20 % (n=2) 0,05 µg/L RSDr= 3 % (n=6)	0,004 µg/L RSDr= 6 % (n=3) 0,02 µg/L RSDr= 20 % (n=2) 0,05 µg/L RSDr= 5 % (n=6)	RSDr< 20% (*)
PRECISIÓN: reproducibilidad intermedia	0,004 µg/L iRSDr= 16 % (n=3) 0,02 µg/L iRSDr= 18 % (n=2) 0,05 µg/L iRSDr= 3 % (n=6) iRSDr ponderada para el pool: 14%	0,004 µg/L iRSDr= 5 % (n=3) 0,02 µg/L iRSDr= 18 % (n=2) 0,05 µg/L iRSDr= 4 % (n=6) iRSDr ponderada para el pool: 13%	iRSDr< 20% (*)
LÍMITE DE DETECCIÓN	0,002 µg/L	0,002 µg/L	Relación señal/ruido>3 Cumplimiento de Límites Máximos de Residuos
LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN	0,004 µg/L	0,004 µg/L	%Recuperación=70-120% y %RSD<20% (*)
LINEALIDAD Y CURVA DE CALIBRACIÓN	Rango: 0,004 a 0,5 µg/L Cva en solvente: r ² = 0,99911 Cva en matriz: r ² =0,99990	Rango: 0,004 a 0,5 µg/L Cva en solvente: r ² = 0,99838 Cva en matriz: r ² =0,99936	r ² ≥ 0,994 residuales aleatorios
INCERTIDUMBRE	Incertidumbre expandida, calculada como la suma cuadrática de las componentes tipo A y Tipo B correspondiente a una probabilidad de 95 % k=2, Resultado 32 %		≤ 50% (*)

Donde n es el número de días que se realizó el análisis por duplicado

(*) Method Validation and Quality control Procedures for Pesticide Residue Analysis in Food and Feed Guía SANCO/12571/2013

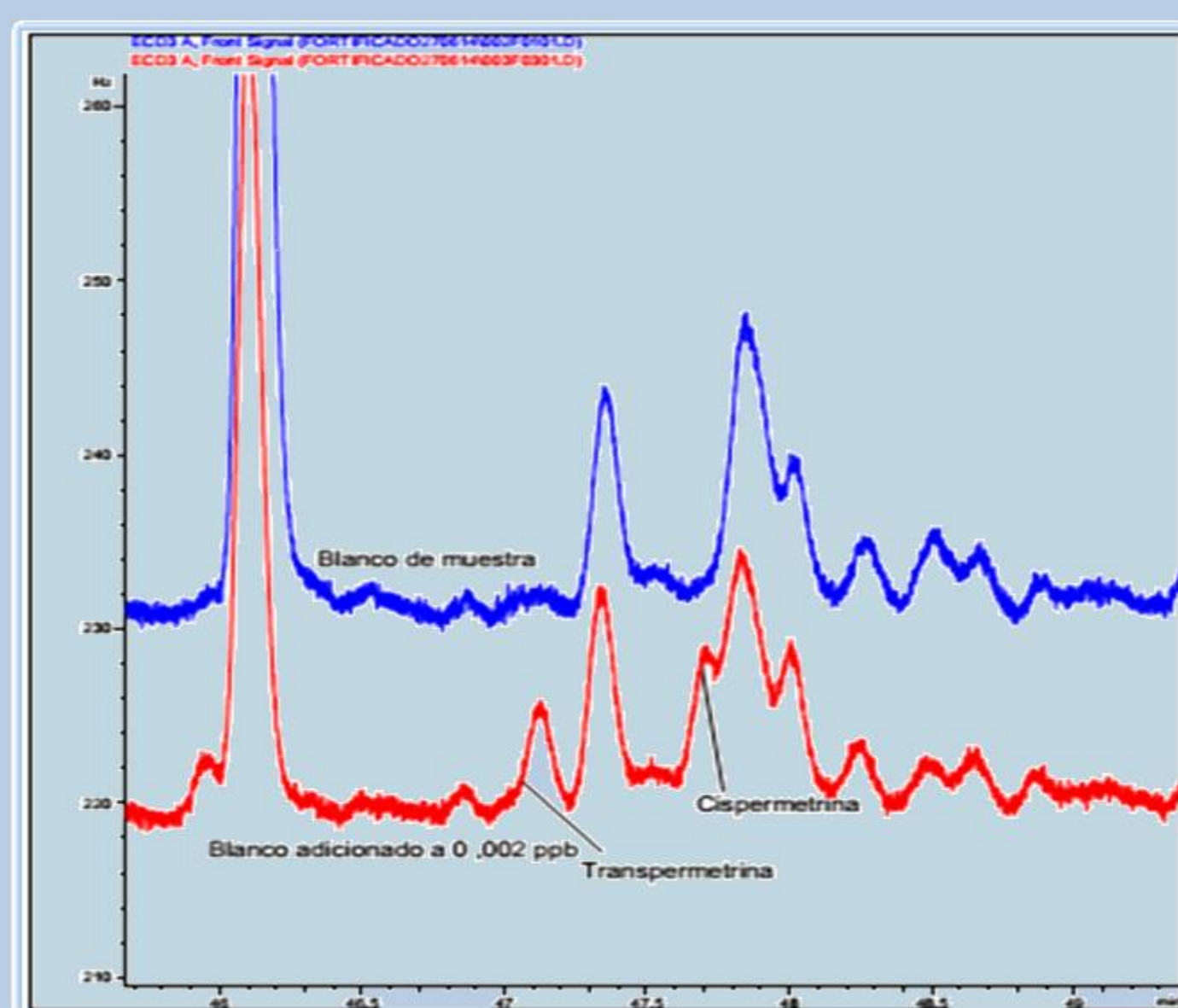


Figura 1-Comparación de una muestra blanco con una muestra fortificada a nivel del LD

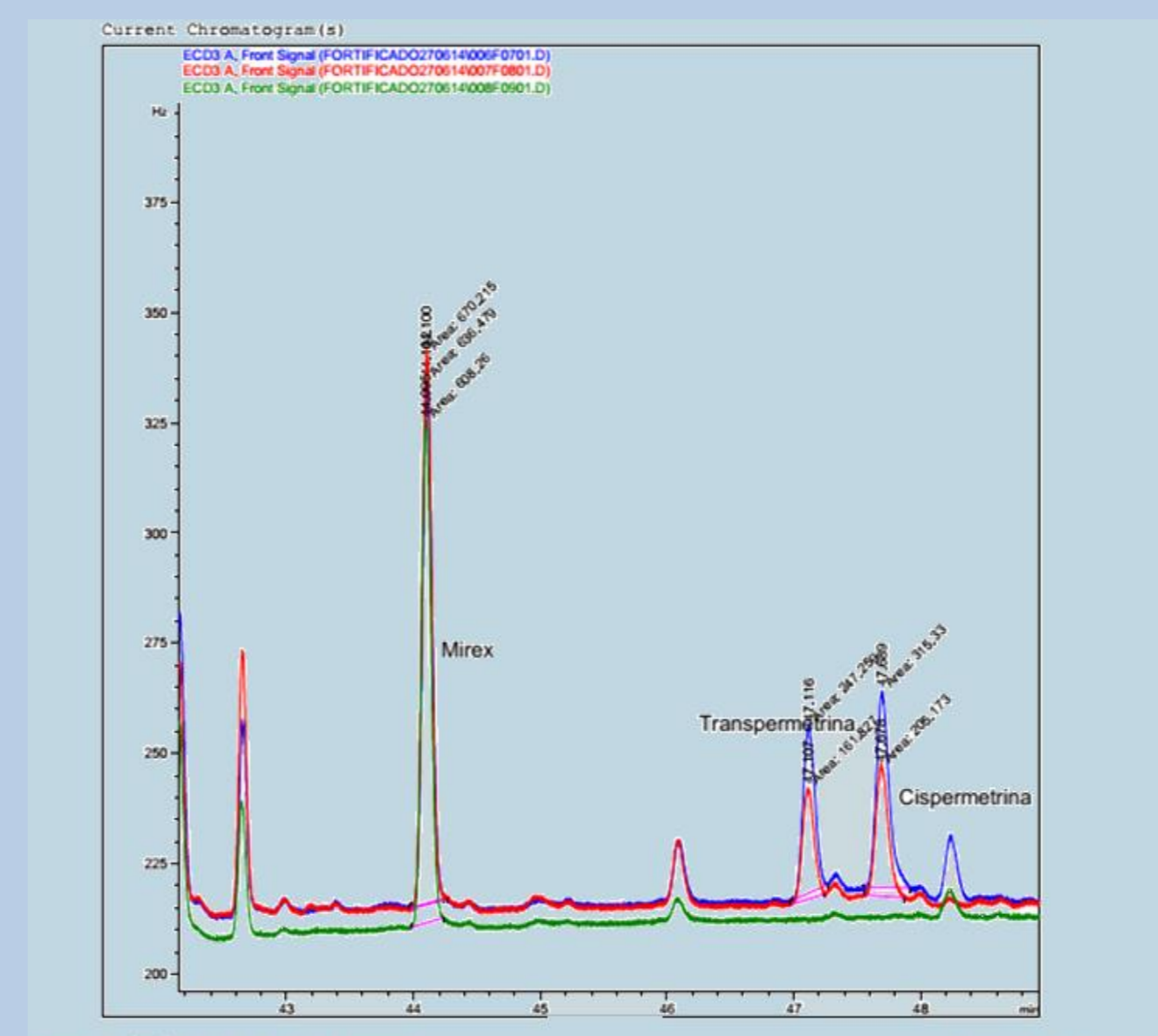


Figura 2-Comparación de muestra blanco con una muestra fortificada a nivel de 0,05 µg/L

Azul: punto equivalente al 100 % de recuperación en el nivel de 0,05 µg/L
Rojo: fortificado al nivel de 0,05 µg/L
Verde: muestra blanco

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de esta metodología se estudió el efecto matriz tomando en cuenta las pendientes de las curvas de calibración en matriz y en solvente. Al observarse un fuerte efecto matriz (cercano al 40%) se concluye que la cuantificación de muestras positivas debe realizarse con curvas de calibración preparadas en matriz blanco.

También se estudiaron las condiciones de almacenamiento de las muestras. Se fortificó una muestra de agua destilada con 0,05 µg/L de Permetrina y se almacenó en cámara de frío. Se realizaron extracciones a diferentes tiempos de forma de ver la curva de disipación. Este estudio se realizó guardando la muestra fortificada en envases de plástico y de vidrio. Si bien se observa una menor degradación en la muestra almacenada en envases de vidrio, la concentración de Permetrina en el mencionado tipo de envase a los 13 días es solo el 20% de la concentración original. Debido a esto se concluye que una vez recibida una muestra, esta debe ser extraída inmediatamente, guardando el extracto final de hexano en freezer hasta su posterior inyección en el GC.

Además se analizó el comportamiento de la Permetrina al llevar el extracto final a sequedad bajo corriente de nitrógeno. Para ello se llevaron a sequedad varios extractos finales los cuales se reconstituyeron a distintos tiempos, llegando hasta un máximo de 20 minutos. De acuerdo a los resultados obtenidos, se concluye que a diferencia de otros plaguicidas analizadas por esta técnica multiresiduo, la Permetrina no se ve afectada si el extracto permanece en sequedad hasta al menos 20 minutos.

Este trabajo muestra el desarrollo y validación de un método cromatográfico para la determinación de Permetrina en distintos tipos de agua. La técnica es adecuada para el propósito y cumple con los criterios de validación de la Guía SANCO/12571/2013.