

00578



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“DESARROLLO DE UN METODO MULTIRESIDUO  
PARA LA DETERMINACION DE PLAGUICIDAS  
ORGANOFOSFORADOS EN AGUA UTILIZANDO LA  
EXTRACCION Y EL ANALISIS EN LINEA POR  
CROMATOGRAFIA DE LIQUIDOS”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS  
(QUIMICA AMBIENTAL)  
P R E S E N T A :  
Q.A. ERIKA ALEJANDRA POLANCO FRIAS

DIRECTOR DE TESIS: DRA. M. PATRICIA GARCIA CAMACHO



MEXICO, D. F.

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

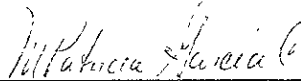
## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dra. MARÍA LETICIA T. ROSALES HOZ
VOCAL	Dr. RAFAEL NAVARRO GONZÁLEZ
SECRETARIO	M. en C. FRANCISCO ROJO CALLEJAS
PRIMER SUPLENTE	Dra. LUZ ELENA VERA ÁVILA
SEGUNDO SUPLENTE	Dra. MA DEL PILAR CAÑIZARES M

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio 201 de Tecnologías más Limpias, edificio "B", Facultad de Química,  
UNAM

DIRECTOR DE TESIS



---

DRA. MARTHA P. GARCÍA CAMACHO

SUSTENTANTE



---

Q.A. ERIKA ALEJANDRA POLANCO FRÍAS

# DEDICATORIA

A mi hermosísima **FAMILIA**,  
por su amor y apoyo incondicional

A **HUBER**, por su amor y compañía

A mis **AMIGOS** y a toda la gente que  
me ayudó en la realización de esta tesis

*Cuando el camino se muestra incierto  
es de sabios evitarlo,  
de hombres observarlo  
y de locos recorrerlo...*

*Victor A. Polanco Frías*

# AGRADECIMIENTOS

A CONACYT, proyecto 3038P-N9607, por los recursos y beca otorgada

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), proyecto IN-101397, por los recursos e insumos aportados

Al TEMAL y PIQAYQA, por el uso de instalaciones, equipos y reactivos

A la Dra. Martha Patricia García Camacho, por su dirección y apoyo

Al M. en Ing. Rodrigo González del Instituto Tecnológico de Sonora, por las facilidades y ayuda otorgadas en el muestreo del Valle del Yaqui, Sonora, México

Al jurado, por su tiempo y dedicación en la revisión de esta tesis, en especial, al M. en C. Francisco Rojo Callejas, por la orientación en la parte estadística

A la Dra. Carmen Durán de Bazúa, por el apoyo en la revisión de esta tesis

A la UNAM, por seguir contribuyendo a mi formación académica

# ÍNDICE

Página

RESUMEN

ABSTRACT

INTRODUCCIÓN

i

OBJETIVOS

iv

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Características de los plaguicidas organofosforados

i

1.2 Contaminación del agua

4

1.3 Preparación de muestras

6

1.3.1 Extracción líquido-sólido (ELS) o en fase sólida (EFS) vs extracción líquido-líquido (ELL)

6

1.3.2 Tecnología de precolumnas (EFS- CLAR)

7

1.3.3 Principios básicos de la extracción en fase sólida (EFS)

10

1.3.4 Selección de adsorbentes

14

1.4 Métodos de análisis

15

1.4.1 Otros métodos

18

1.5 Detección por UV-VIS con arreglo de diodos (DAD)

19

1.6 Estudios realizados en México

21

ZONA DE ESTUDIO

1.7 Valle del Yaqui, Sonora

24

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

30

2.1.1 Sistema cromatográfico

30

2.1.2 Sistema de preconcentración

30

2.1.3 Otros equipos y accesorios utilizados

31

2.1.4 Disolventes y reactivos

31

2.1.5 Preparación de soluciones estándar de plaguicidas	32
2.2 Métodos	32
2.2.1 Implementación de la separación analítica	33
2.2.1.1 Selección de la longitud de onda óptima para la detección	33
2.2.1.2 Comportamiento cromatográfico en sílice C-18	34
2.2.1.2.1 Variación del factor de capacidad ( $k'$ ) en función del porcentaje de metanol en la fase móvil	34
2.2.1.2.2 Influencia del pH en $k'$	35
2.2.1.2.3 Selección de la fase móvil para la separación	35
2.2.1.2.4 Linealidad, precisión y límite de detección del sistema cromatográfico sin preconcentración	35
2.2.2 Optimización de la preconcentración	36
2.2.2.1 Montaje experimental de preconcentración	36
2.2.2.2 Recuperación de los plaguicidas después de pasar a través de una membrana de "Nylon" como método de eliminación de partículas en suspensión presentes en las muestras acuosas	38
2.2.2.3 Rendimiento de extracción en una precolumna empacada con sílice C-18, con agua grado cromatográfico y agua potable	40
2.2.2.4 Linealidad y precisión del método con agua grado cromatográfico para la preconcentración	40
2.2.3 Aplicación de la metodología desarrollada a muestras de aguas naturales	41
2.3 Disposición de residuos	43

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Implementación de la separación analítica	44
3.1.1 Selección de la longitud de onda óptima para la detección	44
3.1.2 Comportamiento cromatográfico en sílice C-18	45
3.1.2.1 Variación del factor de capacidad ( $k'$ ) en función del porcentaje de metanol en la fase móvil	45
3.1.2.2 Influencia del pH en $k'$	52
3.1.2.3 Selección de la fase móvil para la separación	55
3.1.2.4 Linealidad, precisión y límite de detección del sistema cromatográfico sin preconcentración	59
3.2 Optimización de la preconcentración en línea	60

3.2.1 Recuperación de los plaguicidas después de pasar a través de una membrana de "Nylon" como método de eliminación de partículas en suspensión presentes en las muestras acuosas	60
3.2.2 Rendimiento de extracción en una precolumna empacada con sílice C18, con agua grado cromatográfico y agua potable	62
3.2.3 Linealidad y precisión del método en agua grado cromatográfico para la preconcentración	64
3.3 Aplicación de la metodología desarrollada a muestras de aguas naturales	67

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 76

## BIBLIOGRAFÍA 78

APÉNDICE A. Características de los plaguicidas en estudio

APÉNDICE B. Espectros de absorción de los plaguicidas en estudio en la región UV

APÉNDICE C. Curvas de calibración

APÉNDICE D. Cromatogramas de las otras muestras analizadas: Valle del Yaqui, sin contaminación detectable de plaguicidas OF's



# LISTA DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
CAPÍTULO 1	
1.1. Características físicoquímicas de los plaguicidas OF en estudio	2
1.2. Estudios reportados en la literatura que utilizan la tecnología de precolumnas	9
1.3. Adsorbentes utilizados en la extracción en fase sólida, EFS	15
1.4. Características de algunos de los métodos de análisis reportados en la literatura	16
1.5. Otros métodos para la determinación de plaguicidas en agua	18
1.6. Localización de los pozos estudiados en el Valle del Yaqui	29
CAPÍTULO 2	
2.1. Descripción de las operaciones que se pueden realizar con el montaje de preconcentración	38
CAPÍTULO 3	
3.1. Longitudes de onda máxima absorción en la región UV de los plaguicidas en estudio	45
3.2. Linealidad del sistema cromatográfico, curva de calibración sin preconcentración	53
3.3. Precisión del sistema cromatográfico	59
3.4. Porcentaje de recuperación de los plaguicidas en agua grado cromatográfico, al atravesar la membrana de "Nylon" con y sin tratamiento	61
3.5. Rendimiento de extracción de los 13 plaguicidas en estudio, en agua grado cromatográfico y agua potable, a diferentes volúmenes de agua preconcentrada	62
3.6. Datos de curva de respuesta del detector en función de la concentración con preconcentración	64
3.7. Precisión con la preconcentración de 20 mL de agua grado cromatográfico adicionados a una concentración de 25 ng/mL	65
3.8. Características iniciales de las muestras	67

## LISTA DE FIGURAS

	FIGURA	PÁGINA
<b>CAPÍTULO 1</b>		
1.1. Esquema típico de un procedimiento de extracción en fase sólida (EFS) en línea		8
1.2 Curva de un frente de elución		11
1.3 Volumen de retención		12
1.4 Esquema simple de un detector de arreglo de diodos		20
1.5 Recorrido del agua en el distrito de riego del Valle del Yaqui. Impactos sobre la calidad del agua		25
1.6 Localización de los pozos estudiados en el Valle del Yaqui, Sonora, México		28
<b>CAPÍTULO 2</b>		
2.1 Diagrama general de la metodología		32
2.2 Montaje experimental de preconcentración de una muestra		36
2.3 Montaje experimental de elución de una muestra		37
2.4 Protocolo de filtración para las muestras acuosas		39
2.5 Tratamiento aplicado a los frascos de recolección de muestra		41
2.6 Metodología para el análisis y preconcentración en línea de muestras acuosas		42
<b>CAPÍTULO 3</b>		
3.1 Variación del log de $k'$ en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas con log de $P$ de 2.89 a 2.99		46
3.2 Variación del log de $k'$ en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas con log de $P$ de 2.42 a 3.38		47
3.3 Variación del log de $k'$ en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas con log de $P$ de 3.41 a 3.83		48
3.4 Variación del log de $k'$ en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas con log de $P$ de 3.95 a 4.44		49
3.5 Variación del log de $k'$ en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas con log de $P$ de 4.31 a 5.11		50
3.6 Curva del log de $k'$ en función del pH en la fase móvil. Plaguicidas con log de $k'$ en un intervalo de 3.38 a 4.84		53

3.7 Curva del log de $k'$ en función del pH en la fase móvil. Plaguicidas con log de $k'$ en un intervalo de 2.15 a 3.83	53
3.8 Curva del log de $k'$ en función del pH en la fase móvil. Plaguicidas con log de $k'$ en un intervalo de 0.60 a 3.42	54
3.9 Perfil del gradiente de elución para la determinación simultánea	55
3.10 Cromatograma correspondiente a la inyección directa de 20 $\mu$ L de la mezcla de 13 plaguicidas a una concentración de 30 mg/L	56
3.11 Cromatogramas obtenidos por inyección directa de 20 $\mu$ L de la mezcla de 13 plaguicidas a una concentración de 30 mg/L, detección UV a diferentes longitudes de onda	58
3.12 Rendimientos de extracción promedio, obtenidos al preconcentrar diferentes volúmenes de agua grado cromatográfico adicionados con una cantidad constante	63
3.13 Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua grado cromatográfico adicionado con 25 ng/mL	66
3.14 Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de pozo 872, mejor conocido como Villa Juárez	69
3.15 Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de pozo 164, mejor conocido como Gpe. Victoria	70
3.16 Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de pozo 326, mejor conocido como Tovarito	71
3.17 Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de pozo 130	72
3.18 Curvas de adiciones patrón para la muestra de pozo 130	74

## RESUMEN

En este trabajo, se aborda uno de los problemas de contaminación ambiental que se presenta en el agua con compuestos orgánicos como los plaguicidas organofosforados (OF's), los cuales ocasionan grandes daños a corto y mediano plazo en la salud de la población expuesta. De lo anterior, surge la necesidad de controlar su presencia recordando la dificultad que esto representa, pues se encuentran a niveles de trazas (<0.01%). Para llevar a cabo este control, es necesario contar con metodologías analíticas altamente sensibles y reproducibles, como las que ya están montadas en los EEUU y la Comunidad Económica Europea. En el caso de los OF's, el análisis se realiza en muestras acuosas por cromatografía de gases (CG) con el detector específico de nitrógeno- fósforo (NFD). Este método, presenta alta sensibilidad y especificidad en el análisis, pero la preparación de muestra que se realiza por extracción líquido- líquido conlleva inconvenientes como: considerable tiempo de trabajo, formación de emulsiones, pérdidas y/o contaminaciones, etc. Por otro lado, la imposibilidad de determinar directamente compuestos no volátiles y grupos de compuestos comprendidos en un amplio intervalo de polaridad, puede ser superada con el uso de la cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) como método alternativo, sin realizar reacciones de derivación. Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se desarrolló un procedimiento analítico que permitió determinar simultáneamente a 13 OF's de los más utilizados en México como el *clorpirifos*, *paratión-metil*, *clorfenvinfos*, *edtsenfos*, *etiön*, *fentión*, *fentrotión*, *gutiön-etil*, *isofenfos*, *metdatión*, *paratión*, *profenfos*, y *safratun*, en muestras acuosas en concentraciones del orden de los ng/mL, utilizando la tecnología de precolumnas, la cual consiste en un acoplamiento en línea de la preconcentración y el análisis, con un detector espectrofotométrico UV-VIS de arreglo de diodos. El método desarrollado fue lineal con coeficientes de correlación de 0.999-0.980 y coeficientes de variación inferiores al 12%. El límite de detección del método fue de 0.1 a 0.5 ng/mL dependiendo del plaguicida; la preparación y análisis de la muestra se realizaron en un tiempo aproximado de 2 horas. Se trabajó con 200 mL de muestra obteniendo rendimientos de extracción de casi el 100%. Posteriormente, este protocolo fue aplicado a 7 muestras de agua de pozo, provenientes del Valle del Yaqui, Cd. Obregón, Sonora, zona de gran actividad agrícola. En el cromatograma de una de estas muestras, se encontraron picos con tiempos de retención y espectros de absorción semejantes a los del *gunon-etil* y *clorfenvinfos*, por lo cual se cuantificaron con el método de adiciones patrón, encontrándose concentraciones de 2.1 ng/mL con un coeficiente de correlación  $r = 0.987$  para *gutiön-etil* y 8.9 ng/mL con un  $r = 0.999$  para *clorfenvinfos*. La comparación de espectros de los compuestos encontrados en la muestra con los de los estándares correspondientes señala una similitud mayor al 96%.

## ABSTRACT

This work deals with one of the water pollution problems caused by presence of organophosphorus pesticides (OP's). These compounds are highly toxic and harmful to human's health in amounts of ng/mL. That's why, USA and the European Economic Community (EEC), have developed analytical methodologies with great accuracy and sensitivity for traces (<0.01%). In these countries, OP's are analyzed by gas chromatography (GC), with a specific nitrogen-phosphorus detector (NPD) and a sample preparation by liquid-liquid extraction. This technique is very time consuming, and besides there are possibilities of emulsion formation, losses, and samples contamination. An alternative to GC is HPLC, a technique that analyzes non volatile compounds and high polarity range compounds without derivatization reactions. For this reason, the aim of this work was to develop an analytical procedure with HPLC as an alternative to GC for the analysis of 13 OP's pesticides, the most utilized in Mexico: Metidathion, fenitrothion, parathion-methyl, parathion, azfrotin, guthion-ethyl, fenfthion, edifenphos, isofenphos, clorfenvinphos, clorpyrifos, ethion, and profenophos in water samples at ng/mL concentrations, using the precolumn technology, which consists in an on-line procedure for preconcentration and analysis, using a UV diode array detector (DAD). The procedure used was lineal at concentrations range of 4-50 ng/mL, with correlation coefficients of 0.999-0.980, and variation coefficients (VC) <12%. The method's detection limit was around of 0.1 to 0.5 ng/mL depending upon the pesticide. Time preparation and analysis was about 2 hours with 200 mL of water sample, and recovery yields around 100%. The methodology was applied to seven ground water samples of Yaqui's Valley, Obregon City, Sonora, Mexico, a zone with important agriculture activity. In the chromatogram of one of the samples, peaks with retention times and absorption spectra similar to guthion-ethyl and clorfenvinphos were found. Quantification with spiked samples by standard addition gave present concentrations of 2.1 ng/mL with correlation coefficient ( $r$ ) equal to 0.987 for guthion-ethyl and 8.9 ng/mL with  $r=0.999$  for clorfenvinphos. The spectra comparison with the purity parameter (PuP) were higher than 96%.

# INTRODUCCIÓN

Hablar sobre los plaguicidas en la actualidad reviste de gran importancia, ya que desde la segunda Guerra Mundial, el avance tecnológico registrado para transformar la agricultura de manera favorable, se hizo a través del uso de plaguicidas o agroquímicos, que combaten a hongos, insectos y hierbas nocivas a las cosechas, entre otros. Desafortunadamente, el tiempo de experimentación científica con muchos de estos compuestos, no fue suficiente para conocer los efectos primarios y secundarios que su aplicación pudiera causar en el ambiente y en el hombre, lo cual se puso de manifiesto con aspectos negativos como su acumulación a lo largo de las cadenas tróficas, daños en la salud del hombre al presentarse diversos envenenamientos, y la creciente resistencia de los insectos a las aplicaciones de agroquímicos (Restrepo, 1988). Entre los medios más afectados se encuentran los suelos y el agua de los ríos y lagos, la persistencia de los plaguicidas en el suelo, aunado a los fenómenos de filtración, han provocado que incluso las aguas subterráneas, anteriormente consideradas como químicamente puras, se encuentren contaminadas con plaguicidas (Waliszewski *et al.*, 1995, Slobodnik *et al.*, 1997).

Los plaguicidas son de naturaleza química muy diversa, por lo que pueden clasificarse de acuerdo a: a) su estructura y composición, como plaguicidas organoclorados, organofosforados, carbamatos, bupiridilos, fenil-ureas, derivados de triazina, etc.; b) el tipo de organismo que se desee controlar, como insecticidas, fungicidas, acaricidas, herbicidas, nematocidas, rodenticidas, etc. y c) por su toxicidad aguda, como extremadamente, altamente, moderadamente y ligeramente peligrosos (CICOPLAFEST, 1997).

En nuestro país, los plaguicidas organofosforados (OF'S) y carbamatos son los más utilizados en la agricultura, en conjunto con los organoclorados (OC), los cuales se utilizan principalmente para campañas sanitarias. Los OC tienen características

físicoquímicas que influyen en su gran persistencia en el ambiente y en su alta tasa de bioacumulación. Entre estas características se encuentran su baja solubilidad en agua y elevada solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, su baja presión de vapor, alta estabilidad química y su notable resistencia al ataque de microorganismos (Cai *et al.*, 1991). A causa de sus propiedades, se ha disminuido su uso y actualmente han sido reemplazados por otras sustancias como los derivados orgánicos del ácido fosfórico y carbámico (organofosforados y carbamatos), plaguicidas más fácilmente degradables, con una persistencia menor, sin ser bioacumulables; sin embargo, la desventaja que presentan es una toxicidad aguda mucho mayor. Por lo anterior, la acción nociva de estos plaguicidas se manifiesta desde concentraciones muy bajas, siendo de vital importancia contar con metodologías analíticas muy sensibles y reproducibles para determinar de forma rápida y confiable a los plaguicidas en medios, tales como agua, alimentos y tejidos biológicos. Con ellas, pueden ser establecidas las normas de control de la presencia de estos contaminantes, las cuales deben ser muy estrictas para lograr evitar daños ecológicos irreversibles o daños a la salud humana. En EE.UU., se cuenta con una agencia protectora del ambiente, mejor conocida como EPA (Environmental Protection Agency) para el establecimiento de las normas, las cuales en el caso del agua potable, se basan en los niveles admisibles para la salud de cada plaguicida en particular. Por otro lado, en la Comunidad Europea se tienen niveles fijos para todos los plaguicidas, sin marcar distinción por su diferente toxicidad, así sus normas de potabilidad indican concentraciones máximas admisibles para los plaguicidas de 0.1 µg/L en productos individuales y de 0.5 µg/L para el total de plaguicidas (Barceló, 1993).

El problema de los países en "vías de desarrollo", es la carencia de un control similar al de los casos anteriores. La creación de normas está muy limitada por la lentitud en las publicaciones y la laxitud que presentan las autoridades correspondientes. En nuestro país, por ejemplo, para el agua potable, la norma existente sólo considera la presencia de plaguicidas organoclorados, junto con algunos herbicidas (NOM-127-SSA1-1994). Estos OC, que ya se encuentran en su mayoría prohibidos en los países



desarrollados. todavía se utilizan en México en campañas sanitarias, junto con los OF'S y carbamatos que la legislación no considera. Aunado a lo anterior, en México es difícil encontrar laboratorios que tengan montados métodos de análisis de plaguicidas y, mucho menos, que se dediquen al desarrollo de nuevas metodologías analíticas tan necesarias, ya que en este campo se crean e introducen nuevos productos constantemente

En la literatura se reporta el método 8140 y 507 de la EPA, en donde se determinan simultáneamente varios compuestos OF'S por cromatografía de gases con un detector fotométrico de flama (FPD) o un detector de nitrógeno-fósforo (NPD). De esta manera, se obtiene una muy buena sensibilidad y especificidad en el análisis, aunque la preparación de la muestra se realice por extracción líquido-líquido (ELL), técnica que requiere un tiempo considerable de trabajo, además de acarrear inconvenientes como el uso de grandes volúmenes de disolventes orgánicos generalmente tóxicos, alto riesgo de contaminación y pérdida de la muestra, y formación de emulsiones.

Por otro lado, el enriquecimiento de trazas puede realizarse también por extracción en fase sólida (EFS), técnica que ha demostrado ser una buena alternativa a la laboriosa ELL. Además, es compatible con la cromatografía de líquidos por lo que el acoplamiento en línea puede realizarse muy fácilmente, evitando el riesgo de contaminación y permitiendo su automatización.

De tal manera que, para evitar la utilización de la ELL en la preparación de la muestra, contar a la vez con un método analítico en línea de una sensibilidad parecida a los métodos de la EPA, con tiempos de análisis menores a 70 minutos para aguas naturales y tener un estudio que determine simultáneamente a más de 9 de los principales OF's que se utilizan en México, se plantearon en esta investigación los siguientes objetivos:

## OBJETIVOS

- ❖ Desarrollar un procedimiento analítico para determinar a varios plaguicidas OF's de manera simultánea, entre ellos los más utilizados en México, en muestras acuosas en concentraciones del orden de los ng/mL, utilizando la preconcentración y el análisis en línea, con un tiempo de análisis inferior a 70 minutos
  
- ❖ Aplicar el procedimiento desarrollado a muestras acuosas naturales provenientes de una zona de nuestro país con alta posibilidad de contaminación con plaguicidas OF'S

# CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

## CAPÍTULO I MARCC TEÓRICO

---

### 1.1 Características de los plaguicidas organofosforados

Los plaguicidas organofosforados (OF'S), son compuestos sintéticos derivados del ácido fosfórico, en donde uno o más de los oxígenos del ácido pueden encontrarse sustituidos por azufre, y sus radicales oxhidrilos por diferentes radicales orgánicos, encontrándose diversas combinaciones. Los sustituyentes de este ácido pueden ser grupos alquilo, alcoxi, o alquilitio de cadena corta, o bien, grupos amida o átomos de azufre. La mayoría son insecticidas genéricos, aunque también hay acaricidas. En su mayor parte actúan contra los insectos y los ácaros por contacto y por ingestión, otros son sistémicos y algunos tienen acción fumigante. La mayoría de ellos son tóxicos a los peces, abejas y a la vida silvestre. Son menos persistentes que los organoclorados (OC) en el suelo y en los alimentos, muchos de ellos son combustibles, tienen baja volatilidad y son solubles en agua (CICOPLAFEST, 1997, Corey y Henao, 1991).

Estos compuestos son degradados con relativa facilidad en el ambiente por hidrólisis. Los compuestos con una solubilidad en el agua mayor a 500 ppm son muy móviles en los suelos y en otros elementos del ecosistema; su mayor concentración se encuentra en los medios acuáticos. Por otro lado, los compuestos con una solubilidad en agua mayor de 25 ppm no son persistentes en los seres vivos, en tanto que aquéllos con una solubilidad en agua menor a 25 ppm tienden a inmovilizarse en los suelos y a concentrarse en los organismos como lo hacen los plaguicidas organoclorados (Cremlyn y Wiley, 1980, Valle, 1991)

Otra de las ventajas que presentan los plaguicidas OF'S sobre los OC, es su no-acumulación en el organismo y su bajo potencial de carcinogenicidad; sin embargo, su toxicidad aguda es mucho mayor y está en función de su estructura química, que como se había mencionado anteriormente, puede ser muy variada. Los OF'S se absorben bien por inhalación, ingestión y vía cutánea; además, su mecanismo de acción es por

inhibición de la actividad de la acetilcolinesterasa, fenómeno que ocurre al nivel de las sinapsis nerviosas. En una explicación más detallada, los OF'S actúan inhibiendo la actividad de la acetilcolinesterasa en el sitio preciso en donde rompe la molécula de acetilcolina generando una gran cantidad de impulsos a las células efectoras, causando diversas manifestaciones de intoxicación

Todos los plaguicidas OF'S se degradan por hidrólisis en el hígado y en otros tejidos, generalmente durante las primeras horas en las que ocurre la absorción. Su biotransformación se hace mediante enzimas oxidasas, hidrolasas y transferasas, principalmente hepáticas. Los productos de la degradación o metabolitos son de baja toxicidad y se excretan en su mayoría en la orina y en menor cantidad en heces y aire expirado. Su máxima excreción se alcanza a los 2 días y luego disminuye rápidamente. Sin embargo, algunos se convierten en productos intermedios que son, inclusive, más tóxicos que el compuesto original (CICOPLAFEST, 1997; Corey y Henao, 1991).

A continuación, en la Tabla 1.1, se presentan resumidas las propiedades fisicoquímicas de los 30 plaguicidas en estudio (para mayor detalle referirse al apéndice A).

Tabla 1.1. Características fisicoquímicas de los plaguicidas OF'S en estudio (Cremlyn y Wiley, 1980; Richardson, 1982; CICOPLAFEST, 1997)

Compuesto	Log P	Toxicidad (grado)	Solubilidad en agua	IDA (mg/kg)	DL <sub>50</sub> (mg/kg)	Densidad (g/L)	Estabilidad
Clorfeninfos*	3.85(E) y 4.22(Z)	II	145 mg/L (25°C)	0.002	24-39	1.36	700 h (pH= 11)
Clorpirifos*	5.110	III	2 mg/L (25°C)	0.01	135-163	1.11	Se hidroliza al aumentar el pH, la T y con metales
Clorpirifos-metil *	4.31	IV	4 mg/L	0.01	630-2140	-	Se hidroliza en ácidos y álcalis
Demeton-S*§	-	-	2 g/L	-	10	1.132	-

Compuesto	Log P	Toxicidad (grado)	Solubilidad en agua	IDA (mg/kg)	DL <sub>50</sub> (mg/kg)	Densidad (g/L)	Estabilidad
Diazinon*	3.83	III	60 mg/L (20°C)	0.002	300-400	1.116	Estable en pH neutro. hidrólisis en ácidos y álcalis
Dibrom* <sup>2</sup>	1.580	II	Poco soluble	0.009	430	1.970	-
Diclorvos* <sup>2</sup>	1.9	II	8 g/L	0.004	25	1.425	Se hidrolizan en agua. ácidos y álcalis
Dimetoato*	0.79	III	2.5 g/100 mL	0.01	215	1.281	Estable en agua y pH 2-7
Disulfotón* <sup>2</sup>	3.95	I	12 mg/L	0.003	2.3-12	1.144	Se hidroliza en álcalis
Edifenfos* <sup>2</sup>	3.30	II	56 mg/L	0.003	100-260	1.251	Se degrada con luz ac. y alc fuertes
Etión*	3.25 y 5.073	III	2 mg/L	0.002	208	1.220	Hidrólisis ácidos y álcalis
Fenrotión*	3.38	III	21 mg/L	0.005	250-800	1.328	Relativamente estable
Fenitión*	4.091 y 4.84	III	4.2 mg/L	0.001	245-615	1.246	Relativamente estable
Gutión* <sup>2</sup>	2.96	I	28 mg/L	0.005	>7.5	1.518	Fotodegradable
Gutión-etil*	3.418	-	4-5 mg/L	-	7.2-15.2	1.284	Hidrólisis en álcalis
Isazofos	2.991 y 3.820	III	168 mg/L	-	40-60	1.220	Hidrólisis en ácidos y álcalis
Isofenfos* <sup>2</sup>	4.041 y 4.121	I	18 mg/L	0.001	28-38	1.131	Hidrólisis en agua
Malatión*	2.89	IV	145 mg/L	0.02	2800	1.230	-
Metamidofos* <sup>2</sup>	-0.80	II	>200 g/L	0.004	10-60	1.131	Estable pH 3-8
Metidatión*	2.42	II	250 mg/L	0.001	25-54	1.495	Rápidamente hidrólisis en agua
Monocrotofos* <sup>2</sup>	0.60	I	100%	0.0006	20	1.330	96d (pH 5), 17d (pH 9)
Paratión*	2.15 y 3.83	-	11 mg/L	-	3.6-13	1.265	Hidrólisis en ácidos y álcalis
Paratión-metil* <sup>2</sup>	2.942	I	55-60	0.02	14-24	1.358	Hidrólisis en álcalis
Forato* <sup>2</sup>	3.67 y 3.826	I	50 mg/L	0.0005	2-4	1.167	Hidrólisis en álcalis
Fosdrin	-	-	Miscible	-	3	1.24	13 días en medios ácidos
Pirimfos-metil*	4.199 y 4.32	III	5 mg/L	0.03	1840-2260	1.157	Descomposición a 100°C
Profenofos	4.440	III	28 mg/L	0.01	3300	1.455	Hidrólisis en álcalis

Compuesto	Log P	Toxicidad (grado)	Solubilidad en agua	IDA (mg/kg)	DL <sub>50</sub> (mg/kg)	Densidad (g/l.)	Estabilidad
Safrotin	-	-	Muy poco soluble	-	75	1.25	-
Terbufos* &	4.377	I	15 mg/L	0.0002	15	1.105	Hidrólisis en tampones
Tetraclorvinfos* &	2.36 y 3.530	IV	11 mg/L	-	1100-1125	1.52	Vida media >2 años a 20°C

I Extremadamente tóxico= máximo 5 mg/kg (sólido). II Altamente tóxico= de 5-50 mg/kg (sólido). III Moderadamente tóxico= de 50-500 mg/kg (sólido). IV Ligeramente tóxico= de 500 mg/kg (sólido) en adelante. \* Contemplados por el CICOPLAST (1997). Log P= Coeficiente de reparto agua/octanol, el cual caracteriza la hidrofobicidad de cada compuesto. IDA (mg/kg)=Ingesta Diaria Admisible, es una estimación de la dosis de exposición diaria donde es poco probable que se produzca un efecto nocivo aún cuando la exposición sea de por vida. DL<sub>50</sub> (mg/kg)=Dosis Letal 50, es la dosis que mata al 50% de la población de prueba, es una medida de la toxicidad de los compuestos. En este caso es para ratas en forma oral. &= Extremadamente peligroso

## 1.2 Contaminación del agua

En la naturaleza, los plaguicidas son transferidos a través de ciclos biogeoquímicos por diferentes procesos de transformación como la hidrólisis, biodegradaciones, oxidaciones, fotólisis, biotransformaciones, reacciones metabólicas en diferentes organismos, etc. En el caso del agua superficial y subterránea, la presencia de plaguicidas representa un serio peligro. La cantidad y tipo de plaguicidas en el agua, depende de la producción de alimentos en la región, del tipo de cultivos, época del año, precipitación y flujo del agua. La precipitación atmosférica, es una ruta importante de transporte de los plaguicidas, que da como resultado una contaminación de los reservorios de agua alejados de las áreas agrícolas, como por ejemplo, los lagos de las montañas o hasta las regiones polares (Biziuk *et al*, 1996). Por esto, no es de sorprenderse que desde 1970, cuando se detectó por primera vez la presencia de plaguicidas en agua del río Rin, se desarrollaran varios programas de monitoreo con el propósito de controlar la calidad del agua. El programa de la cuenca del Rin fue uno de los programas creados más importantes, el cual empezó a trabajar en 1977 con el



objetivo de proteger a las aguas provenientes del río Rin de contaminantes químicos. Los participantes de este proyecto fueron Alemania, Francia, Luxemburgo, Suiza y los Países Bajos, los cuales estuvieron de acuerdo en instalar equipos y estaciones experimentales para el control y seguimiento en la evolución de la calidad del agua a través de la cuenca (Lacorte *et al.*, 1998).

Desde entonces, los plaguicidas han sido monitoreados en aguas superficiales y subterráneas alrededor del mundo: ejemplos donde se ha reportado la presencia de estos contaminantes son: i) en aguas superficiales, suelos y sedimentos de EEUUA contaminados con OF'S como diazinon y terbufos, entre otros, en concentraciones de 0.1- 5 µg/L (Keith *et al.* 1991); ii) en estaciones de monitoreo de EEUUA donde se detectó a diazinon, etión, malatión y paratión-metil en concentraciones de 0.04- 0.8 µg/L (Water Encyclopedia, 1997); iii) en áreas estuarinas como las del río Rhône, Francia donde se detectaron varios herbicidas como las clorotriazinas en concentraciones de 1- 17 ng/L; iv) en el Delta del Ebro, Tarragona, España, con concentraciones de herbicidas de alrededor de 14-1400 ng/L (Barceló, 1993), v) en el río Nitra, Slovakia, con un programa de monitoreo continuo durante dos años donde se detectaron concentraciones de 0.05 µg/L de atrazina y 0.1 µg/L de isoproturon, entre otros (Slobodnik *et al.*, 1997); vi) en aguas potables y superficiales de los ríos Sena y Marne de los alrededores de París, con detección de la atrazina a una concentración de 0.1 µg/L (Pichon *et al.*, 1998), entre muchos más.

Es importante hacer notar que las muestras de aguas naturales representan matrices muy complejas, ya que contienen contaminantes orgánicos muy diversos comprendidos en un amplio intervalo de polaridad desde el punto de vista químico. Por esta razón, deben tomarse en cuenta varias consideraciones para su análisis, como el utilizar un sistema de alta resolución cromatográfica y un tratamiento de la muestra que incluya una limpieza de compuestos interferentes, junto con el enriquecimiento de trazas; además, es indispensable el uso de un detector adecuado para los compuestos de interés presentes (Nielen *et al.*, 1985, Marvin *et al.*, 1990).

### 1.3 Preparación de muestras

#### 1.3.1 Extracción líquido-sólido (ELS) o en fase sólida (EFS) vs extracción líquido-líquido (ELL)

Recientemente, ha crecido el interés en las técnicas de enriquecimiento de trazas basadas en la extracción en fase sólida (EFS) como una alternativa para la laboriosa y lenta extracción líquido-líquido (ELL), donde las recuperaciones de varios analitos polares son bajos debido a su relativamente alta solubilidad parcial en el agua.

La ELL, la cual se basa en la distribución de los compuestos orgánicos entre dos fases, comúnmente una fase acuosa y un disolvente orgánico inmiscible, tiene como ventajas su simplicidad y fácil montaje en el laboratorio. Sin embargo, presenta problemas como el uso de grandes volúmenes de disolventes orgánicos, generalmente tóxicos para el analista e inflamables. Se corre un alto riesgo de contaminación y pérdida de los compuestos de interés por la manipulación de la muestra y el riesgo de formación de emulsiones. Aún así, esta técnica es de las más utilizadas para la extracción de plaguicidas con las técnicas de la EPA (ejemplo, métodos 8140 y 507).

La EFS tiene como principio la distribución de los compuestos entre una fase sólida (adsorbente) y una fase móvil (el agua en la muestra acuosa) y puede ser considerada como un proceso simple de cromatografía líquida. La muestra acuosa se hace pasar a través de un adsorbente afin a los solutos de interés, empacado en cartuchos, membranas o precolumnas de extracción. Así, los compuestos orgánicos que no son eluidos con el agua, son atrapados para posteriormente ser recuperados con un disolvente orgánico adecuado.

La EFS puede ser utilizada de forma discontinua (en inglés "*off-line*"), donde la preparación de muestra es completamente separada del subsecuente análisis cromatográfico, o en línea (en inglés "*on-line*") donde es conectada directamente al sistema cromatográfico. En las metodologías discontinuas, las muestras son percoladas a través de un adsorbente empacado en un cartucho desechable o inmerso en una matriz de una membrana-base de disco de extracción.

Si se compara la EFS discontinua con la ELL, la primera es mucho más rápida y economiza una cantidad sustancial de disolvente. Las muestras pueden ser percoladas a través de un adsorbente en el campo evitando el transporte y almacenamiento de muestras voluminosas, donde los analitos adsorbidos son generalmente bien almacenados (Lacorte *et al*, 1995). Aún así, los procesos discontinuos tienen desventajas inherentes de pérdidas durante el paso de evaporación y el de inyección de una alícuota al perder el factor de enriquecimiento. En adición, las unidades en línea automatizadas reducen el riesgo de contaminación de la muestra, se pueden esperar resultados cuantitativos más precisos debido a que no se manipula la muestra entre los pasos de preconcentración y análisis y el volumen de muestra puede ser más pequeño que en los métodos EFS discontinuos porque toda la muestra es transferida y analizada (Hennion y Pichon, 1993).

### 1.3.2 Tecnología de precolumnas (EFS- CLAR)

Se conoce como tecnología de precolumnas al acoplamiento de la EFS al análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). Los solutos son retenidos en el soporte sólido de la precolumna para después ser eluidos directamente hacia la columna analítica donde sucede la separación y el análisis. Es fácil de montar en laboratorio, es rápida, elimina los riesgos de contaminación y es fácil su automatización (Jonson y Stephenson, 1978, Zinder y Kirkland, 1979, Supelco Manual, 1996)

El acoplamiento en línea de la ELS a la CLAR se lleva a cabo a través de precolumnas conectadas entre sí por válvulas conmutadas y tubería capilar. En un esquema simple, la precolumna de extracción se coloca en el lugar del bucle en una válvula de seis puertos que presenta dos posiciones (carga e inyección). Durante el paso de preconcentración la válvula se encuentra en la posición "cargar", de esta forma, se introduce la muestra a la precolumna a través de la bomba auxiliar, mientras la bomba

del cromatógrafo envía la fase móvil a la columna analítica. Una vez finalizada la aplicación de la muestra, se realiza una eventual limpieza con un pequeño volumen de agua grado cromatográfico (u otro disolvente orgánico), eliminando residuos de muestra de la precolumna y de la tubería capilar. Posteriormente, cuando se cambia la válvula a la posición "inyectar", los componentes adsorbidos son eluidos por la fase móvil de la precolumna a la columna analítica donde se realiza la separación (Figura 1.1)

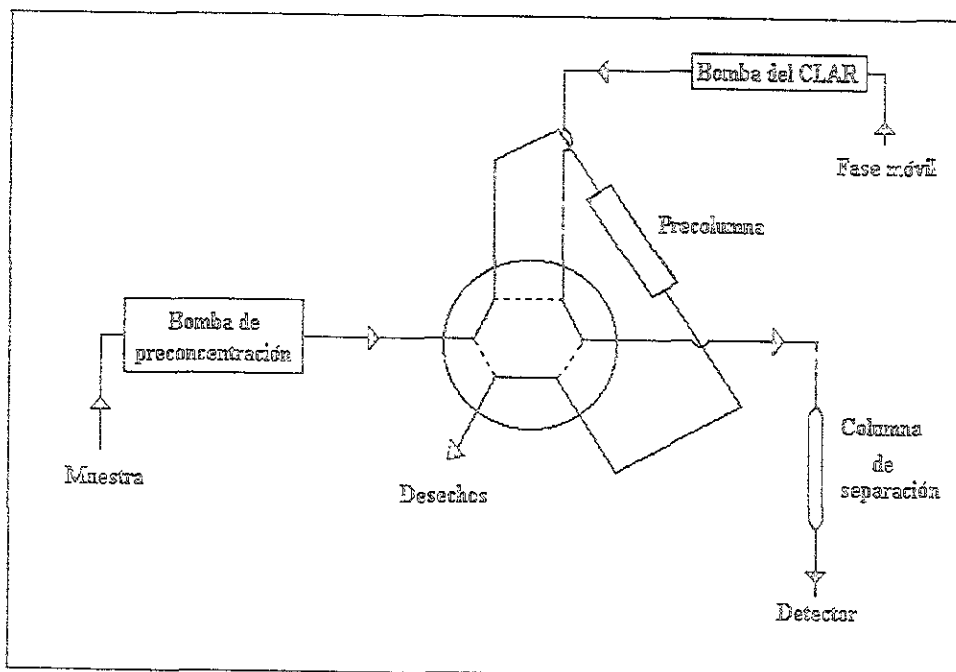


Figura 1.1. Esquema típico de un procedimiento de extracción en fase sólida (EFS) en línea. El cambio de válvula a alta presión es en la posición 1 (—) para el paso de preconcentración y en la posición 2 (---) para el paso de separación y elución.

Debido a las grandes ventajas que presenta este acoplamiento, diversos autores han reportado trabajos con la preconcentración en línea de varios compuestos, donde los límites de detección en agua grado cromatográfico son generalmente inferiores a 1 µg/L para plaguicidas como malatión, atrazina, isoproturon, entre otros. Las determinaciones a este nivel de detección en aguas de río son difíciles debido a la coextracción de interferentes (Slobodnik *et al.*, 1992). Por tal razón, otros estudios, enlistados en la Tabla 1.2, han tratado de minimizar errores y mejorar límites de detección con el uso de 2 o 3 precolumnas en serie, disponibles en sílice C18 y/o materiales poliméricos, donde generalmente la percolación de un volumen de 100-200 mL de muestra acuosa es suficiente para atrapar de manera eficiente a compuestos de diversas polaridades incluyendo a plaguicidas, fenoles y fenoxiacidos, lo cual permite excelentes niveles de selectividad y límites de detección (30- 100 ng/L) (Lacorte *et al.*, 1998).

Tabla 1.2. Estudios reportados en la literatura que utilizan la tecnología de precolumnas

Compuestos analizados	Tipo de muestra	# y tipo de precolumnas utilizadas	Volumen de prec. (mL)	Análisis y detección	LD (µg/L)	Referencia
Herbicidas polares (clorotrazinas y fenilureas)	Agua de río	2: una C18 u C8, y otra PRP-1	500	CL-UV λ= 254 nm o con un detector electroquímico	0.05-0.1	Coquart y Hennion, 1991 (a)
Anilinas y sus derivados	Agua de desechos industriales	3: una C18 (retiene a los analitos apolares) otra PRP-1 (a los de polaridad media) y una intercambiadora de cationes (a comp. catiónicos)	100	CL-DAD	<10	Hennion y Scribe, 1993
Azinfos metil, Azinfos-etil, Diaznon, Fenitrotión, Paratión, Metil-paratión, Fosmet y Carbaril	Agua potable	1 C18 o PRP-1	200	CLAR-UV λ= 254 nm	0.03-0.2	Driss <i>et al.</i> , 1993
Fenitrotión, Paratión	Agua de río	1 PLRP-S o C18	150	CL-DAD	0.1	Pichon y Hennion

Fenamifos. Atrazinas con sus productos de degradación, fenil ureas						1994
Fenitrotión. Paratión-etil. Vamidotión, 3 triazinas, Isoproturon, 1 clorofenoxiaci- do y 2 comp. fenólicos	Agua de drenaje y de río	1 PLRP-S	200	CL-DAD-PB- MS	0.05-0.5	Aguilar <i>et al.</i> , 1996
Compuestos fosforados, plaguicidas y sus prod. de degradación, otros	Agua de río	1 intercambiadora	200	CL-DAD  CG-MS	0.05-0.8  0.01-0.1	Stobodnik <i>et al.</i> , 1997
Diazinon, Fenitrotión, Fentión, Paratión, Metil-paratión, Metil-tritión, Etilión y Triazofos	Agua	Membranas de poliacriato	2	CG con NPD	0.06- 0.136	Vaior <i>et al.</i> , 1997
Diazinon, Fenitrotión, Metil-paratión, Clorpirifos y 4 triazinas más	Agua de río	1 precolumna C18	100	CL-DAD	0.03-0.1	Lacorte <i>et al.</i> , 1998

CL= Cromatografía de líquidos; CG= Cromatografía de gases; UV= Ultravioleta; DAD= Detector de arreglo de diodos; PROSPEKT= Por sus siglas en inglés Programable On line Solid Phase E(k)straction Technique; R= Rendimiento de extracción; LD= Límite de detección; C18= Sílice C18; PLRP-S= Copolímero de estireno divinilbenceno; NPD= Detector de nitrógeno-fósforo; PB-MS= Detector de masas con rayo de partículas

### 1.3.3 Principios básicos de la extracción en fase sólida (EFS)

Los parámetros fundamentales de la EFS son el volumen de fuga simbolizado como  $V_b$  por sus siglas en inglés (breakthrough volume), y el rendimiento de extracción simbolizado como R.

### Volumen de fuga ( $V_b$ )

El volumen de fuga ocurre cuando los solutos empiezan a no ser retenidos por el adsorbente o cuando la capacidad del adsorbente ha sido sobrepasada, lo cual es improbable que ocurra en la práctica de análisis ambientales donde las concentraciones son típicamente del orden de los  $\text{ng/mL}$ . Este volumen de fuga es más bien causado por retención insuficiente. Puede ser medido a través de una señal de UV de la muestra acuosa adicionada con trazas de soluto ( $S$ ), el cual tiene una absorbancia inicial  $A_0$ . La muestra adicionada es percolada a través de una precolumna conectada a su vez con el detector. Inicialmente, si el compuesto es retenido por el adsorbente, el efluente estará libre de él con una absorbancia UV de cero. Cuando el compuesto sale de la precolumna, la absorción aumenta y el frente de elución registrado y presentado en la Figura 1.2, bajo condiciones ideales, tiene forma bilogarítmica, donde el punto de inflexión es identificado como el volumen de retención  $V_r$  del analito.

El volumen  $V_b$ , es usualmente definido como el 1% de  $A_0$ , arriba de este volumen se encuentra  $V_m$ , definido como el 99% de  $A_0$ , donde el efluente tiene la misma composición que la muestra adicionada.

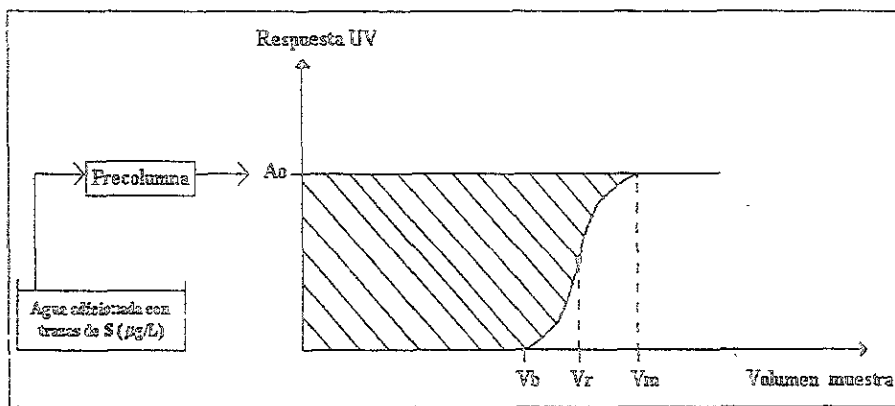


Figura 1.2. Curva de un frente de elución obtenida por el registro de la señal UV del efluente de una precolumna cuando se percola una muestra acuosa adicionada con trazas de un soluto  $S$ . El área sombreada representa la máxima cantidad que puede ser preconcentrada

## Relación entre $V_b$ y $V_r$

La inyección de 10 o 20  $\mu\text{L}$  de una solución concentrada del compuesto S, cuando se usa la misma precolumna en un modo de elución cromatográfica con agua como fase móvil al mismo flujo, generará un pico que presenta el mismo volumen de retención ( $V_r$ ) que en el caso anterior (Figura 1.3), si y solo si ambos procesos se realizan bajo condiciones (concentración de analito) que correspondan a la parte lineal de la isoterma en la curva de capacidad lineal en CL. De esta forma se demuestra de una manera muy simple que la EFS es un proceso cromatográfico simple y cumple con los mismos principios

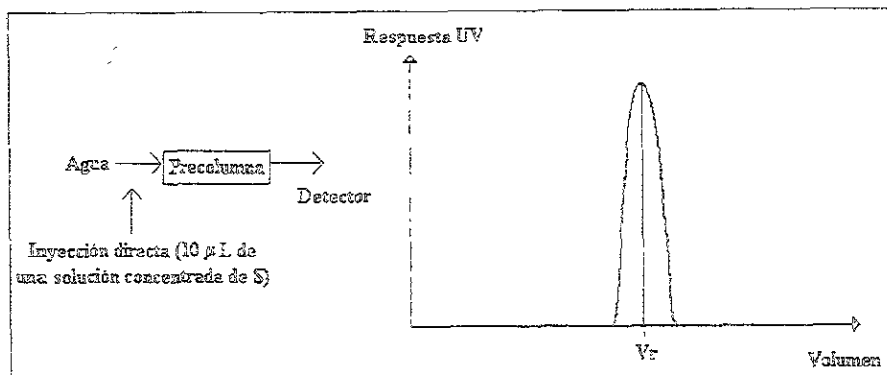


Figura 1.3. El pico de elución es obtenido por la inyección de 10  $\mu\text{L}$  de una solución concentrada de S en la precolumna y eluido con una fase móvil constituida por agua. El flujo fue el mismo que en la Figura 1.2 y el volumen de retención del pico es  $V_r$

El volumen de fuga ( $V_b$ ) es el parámetro clave para poder concentrar a los analitos y puede ser estimado a partir de  $V_r$ . Las similitudes entre EFS y CL indican que la generación de datos por CL para medir o estimar  $V_r$  son muy útiles para conocer el comportamiento de retención de los analitos en las precolumnas o cartuchos de extracción



La adsorción de un analito por EFS puede ser descrita por un modelo de análisis frontal. Cuando se define al volumen de fuga,  $V_b$ , bajo las condiciones de la Figura 1 2 (1% de  $A_0$ ), el volumen de retención  $V_r$  es relacionado a  $V_b$  por la ecuación.

$$V_b = V_r - 2 \sigma v \dots \dots \dots (1)$$

(Hennion y Pichon, 1993)

donde  $\sigma v$  es la desviación estándar que depende de la dispersión axial del analito a lo largo del lecho de partículas en la precolumna o cartucho y puede ser calculada si se conoce el número de platos teóricos ( $N$ ) de la precolumna o cartucho. El volumen de retención ( $V_r$ ) se puede calcular por medio de la siguiente relación fundamental:

$$V_r = V_0 (1 + k'w) \dots \dots \dots (2)$$

$V_0$  puede ser calculado de dos formas, la primera y la más usual es a través de la inyección de un soluto que no interacciona con la fase y la segunda se calcula con el producto del volumen geométrico de la precolumna y la porosidad ( $\epsilon$ ) (la cual presenta valores de entre 0.65 y 0.70 para las sílices C18 utilizadas) del adsorbente. Los valores de  $k'w$  son estimados con medidas cromatográficas, utilizando columnas analíticas empacadas con adsorbentes de fase inversa como las sílices C18 (al igual que la precolumna), las cuales son eluidas con fases móviles compuestas de mezclas metanol-agua. En este método los datos experimentales son obtenidos por la medida del factor de capacidad  $k'$  del analito con cada mezcla, donde la ordenada al origen de la recta es  $k'w$  (Hennion y Scribe, 1993).

#### Determinación y predicción de $V_b$

Registrar las curvas de análisis frontal es muy laborioso y tardado, además de que la lectura de  $V_b$  al 1% de  $A_0$  es difícil. Más aún, la muestra debe ser adicionada a niveles de traza en orden de no sobrepasar la capacidad del adsorbente y la absorbancia

en UV del efluente debe ser monitoreada a muy alta sensibilidad (lo cual puede provocar problemas con la estabilidad en la línea base o ruido) Por otro lado, varios compuestos son difíciles y a veces imposibles de registrar porque tienen pobre absorción en el UV. Afortunadamente, existe un método más rápido y fácil de llevar a cabo usando una metodología en línea que consiste en preconcentrar volúmenes crecientes de muestras acuosas, cada uno con una cantidad constante de los analitos y después medir el área o altura del pico eluido en línea desde la precolumna. Así, al mismo tiempo que el volumen de muestra aumenta, la concentración del analito disminuye. Considerando que el  $V_b$  no ocurra, la cantidad preconcentrada permanece constante y el área del pico es constante. Cuando el  $V_b$  ocurre, la cantidad extraída disminuye al igual que el área del pico de elución.

### Recuperaciones (R)

Son definidas como el ratio entre la cantidad extraída y la cantidad total percolada; además, es teóricamente 100% sólo para una muestra cuyo volumen es igual o menor a  $V_b$ . La máxima cantidad preconcentrada es alcanzada al volumen de muestra  $V_m$  (área sombreada en la Figura 1.2) y no corresponde al 100% de recuperación. Por lo tanto, la recuperación en el EFS depende del volumen de muestra y el  $V_b$  (el  $V_b$  relaciona la cantidad y naturaleza del adsorbente, además depende de otros procesos como la adsorción irreversible en sitios activos de la precolumna y de la degradación en la precolumna).

#### 1.3.4 Selección de adsorbentes

La selección del adsorbente se da en función de las características fisicoquímicas y polaridad de los analitos de interés (Tabla 1.3) aún cuando la frontera entre lo polar y lo apolar está indefinida.

Tabla 1.3. Adsorbentes utilizados en la ZFS (Hennion y Scriba, 1992)

ADSORBENTE	MECANISMO	FASE de ELUCIÓN	COMPUESTOS
Sílice enlazada a grupos alquilo (C8 y C18)	Fase inversa	Disolventes orgánicos (MEOH y ACN)	No polares y débilmente polares
Copolímeros apolares de estireno-divinil-benceno	Fase inversa	Disolventes orgánicos (MEOH y ACN)	Aromáticos apolares a moderadamente polares
Carbón grafito	Fase inversa	Disolventes orgánicos (MEOH, ACN y THF)	Apolares a relativamente polares
Intercambiadores iónicos	Intercambio iónico	Agua (pH ajustado)	Comp orgánicos catiónicos y aniónicos (ajustar pH de la muestra)
Adsorbentes cargados con metales	Intercambio de ligantes	Solución acuosa complejante	Comp. orgánicos formadores de complejos con metales

MEOH= metanol; ACN= acetonitrilo; THF= tetrahidrofurano

Los adsorbentes más utilizados en la ZFS son los de sílice C8 y C18, tanto en cromatografía analítica como preparativa, pues tienen como características: Resistencia a presión, reproducibilidad en la retención de los solutos, rápido equilibrio con la fase móvil y estabilidad en un intervalo de pH de 2-7

#### 1.4 Métodos de análisis

Existen varios métodos para el análisis de plaguicidas organofosforados, entre ellos los siguientes (Tabla 1.4):

Tabla 1.4. Características de algunos de los métodos de análisis reportados en la literatura

Plaguicidas estudiados	Tipo de muestra	Método de extracción	Análisis y detección	R (%)	LD ( $\mu\text{g/L}$ )	Referencia
Azinfos-etil, Fenitrotión, Metil-paratión, Clorpirifos, más 17 plaguicidas OF'S (USEPA 8140)	Agua superficial, suelo y sedimentos	ELL con DCM	CG con detector fotométrico de flama y termiónico	70- 130	0.3	Keith <i>et al</i> , 1991, Barceló, 1993
Plaguicidas con nitrógeno y fósforo como Diazinon, Terbufos entre otros (USEPA 507)	Agua	ELL con DCM	CG con detector de nitrógeno-fósforo (NPD)	70- 130	0.1- 4.5	Barceló, 1993
Paratión, Metil-paratión, Fenitrotión, Gutión, Paraoxón	Agua potable y superficial	EFS (en diferido) con cartuchos C18	CL (fase inversa) UV 260 nm	>80	0.26- 0.57	Carabia y Rodríguez, 1992
Azinfos-etil, Azinfos-metil, Fenitrotion, Paratión, Metil-paratión, Carbaril	Agua potable	EFS (en línea) con precolumnas C18 y PRP-1	CL (fase inversa) UV 254 nm	81- 100	0.03- 0.2	Driss <i>et al</i> , 1993
Fenitrotión, Metidatión, Dimetoato, y 4 OC's	Agua potable	EFS (en diferido) con cartuchos y membranas de C18	CG con detector de captura de electrones y NPD	68- 113 para cartucho y 73- 115 para membrana	<0.1	Beltrán <i>et al</i> , 1993
Fenitrotión, Paratión, Linuron, Simazina, Carbaril, Isoproturon	Agua potable y superficial	EFS (en línea) con precolumnas C18	CL (fase inversa) UV DAD	100	0.1	Pichon y Hennion, 1994
Fenitión, Isofenfos, Mevinfos, Atrazina, Simazina	Agua potable y superficial	EFS (en diferido) con cartuchos C18 y XAD-2	CG con NPD	75- 95	0.08- 0.6	Psatnaki <i>et al</i> , 1994
Diclorvos, azinfos-metil y etil, paratión-metil y etil, malatión, fenitrotión, clorfenvinfos, fenitión, clorpirifos y 10 plag más	Agua subterránea	EFS (en línea) con precolumnas C18	CL-DAD	98-114	1-15	Lacorte <i>et al</i> , 1995
Clorfenvinfos, Diazinon, Fenitión, Fenitrotión, Malatión, Paratión, Metil- paratión, Mevinfos	Agua potable y superficial	EFS (en línea) con precolumnas C18	CL (fase inversa) UV DAD	100	0.03- 0.6	Lacorte y Barceló, 1996

Plaguicidas estudiados	Tipo de muestra	Método de extracción	Análisis y detección	R (%)	LD (µg/L)	Referencia
Malatión, Atrazina, Isoproturon, otros	Agua superficial	EFS (en línea) con precolumna - PRP-1	CL (fase inversa) UV DAD, entre otros	100	0.05-0.8	Siebođnik <i>et al.</i> , 1997
Diazinon, Fenitión, Fenitrotión, Metilparatión, Etión, Isumitión, Metiltritión, Triazofos	Aguas de drenaje, mar y residuales	MEFS (en diferido) con membranas de poliacrilato	CG con detector de nitrógeno-fósforo	77-122	0.06-0.135	Valor <i>et al.</i> , 1997
Clorpirifos, Diazinon, Fenitrotión, Metilparatión, Atrazina, Propazina	Agua superficial	EFS (en línea) con precolumnas C18, PROSPEKT	CL (fase inversa) UV DAD	99	0.03-0.1	Lacorte <i>et al.</i> , 1998
Clorpirifos, Atrazina, Diuron, Lindano, Isoproturon, Zimazina, otros	Agua potable y superficial	EFS (en diferido) con membranas de C18, PROSPEKT	CL (fase inversa) UV DAD	79-100	0.01-0.05	Pichon <i>et al.</i> , 1998

EPA= Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos; ELL= Extracción líquido-líquido; EFS= Extracción en fase sólida (líquido-sólida); MEFS= Microextracción en fase sólida; DCM= diclorometano; CL= Cromatografía de líquidos; CG= Cromatografía de gases; UV= Ultravioleta; DAD= Detector de arreglo de diodos; PROSPEKT= Por sus siglas en inglés Programable On line Solid Phase Extraction Technique; R= Rendimiento de extracción; LD= Límite de detección

Como se puede observar en la tabla anterior, la EFS con la CL es de las más utilizadas en la actualidad, ya sea en línea o en diferido, con una detección UV-DAD, lo cual se puede realizar de manera automatizada con el sistema PROSPEKT ( explicación en la Tabla 1.5). De esta manera, se obtienen rendimientos de extracción y límites de detección similares a los presentados por la CG, demostrando el gran avance que ha tenido la CL en los últimos años

En el presente trabajo, se partió del método de Driss *et al.*, 1993, al realizar la EFS sobre una precolumna de fase inversa de sílice C18, con un volumen de muestra y LD similar (200 mL y LD de 0.03 a 0.2 ng/ mL). El método se mejoró al superar la resolución, en este caso para los plaguicidas gutión-metil, fenitrotión paratión y diazinon; el porcentaje de recuperación en la precolumna (de 90 a un 100%) y el número de plaguicidas analizados (de 7 a 13 analizados en el presente trabajo), con la innovación de haber sido aplicado a muestras de aguas mexicanas

#### 1.4.1 Otros métodos

En la actualidad se han desarrollado nuevas metodologías analíticas para la determinación de plaguicidas en agua, las más importantes y robustas se encuentran en la Tabla 1.5:

Tabla 1.5. Otros métodos para la determinación de plaguicidas en agua

Método	Principio	Referencia
Immunoquímico	Reacción entre el analito de interés y un anticuerpo específico donde la cuantificación puede llevarse a cabo por el monitoreo en el cambio de color o por la medición de radiactividad o fluorescencia	Van Emon y López-Ávila, 1992. Johnson <i>et al.</i> , 1998
Sistema CG-Masas	Sistema típico de cromatografía de gases acoplado a un detector de masas, con este detector se fragmenta en forma iónica a los compuestos separados cromatográficamente	Vreuls <i>et al.</i> , 1995
Sistema PROSPEKT -CG o CL	Sistema típico de preconcentración en línea. La (s) precolumna (s) es (son) secada (s) con nitrógeno (en el caso de CG) para eliminar el exceso de agua de la muestra. Posteriormente, se desorben los analitos de interés con un disolvente adecuado o por la fase móvil (en el caso CL) para ser separados y analizados. Todo el procedimiento es en línea, se pueden utilizar diferentes tipos de columnas y detectores	Vreuls <i>et al.</i> , 1995
Determinación de Malatión por CL a través de la formación de un complejo basado en cobre	El método se basa en la hidrólisis alcalina del malatión al DDTP el cual es complejado con cobre y extraído con cloroformo. El complejo es inyectado en una columna de sílice y eluido con mezclas de acetonitrilo: agua: metanol o con cloroformo. La detección es a 245 o 260 nm con límites de detección de 2.4-4.8 ng de DDTP por inyección.	Kuhawar <i>et al.</i> , 1996
CL acoplado a un detector de masas con interfase de termospray (TS), o ionización química atmosférica (API), o ion spray (ISP), o ionización química a presión atmosférica (APCI)	Una cromatografía típica con el detector acoplado el cual genera iones del compuesto (1 o 2), siendo necesario el uso de un detector de masas	Lacorte <i>et al.</i> , 1997

## 1.5 Detección por UV-VIS con arreglo de diodos (DAD)

La CLAR puede utilizar varios tipos de detectores para el análisis de plaguicidas. Entre ellos se encuentran el de espectrometría de absorción UV, el de fluorometría, conductividad y electroquímico. El detector de espectrometría de absorción UV es muy utilizado por ser considerado como un detector "universal" con infinidad de aplicaciones y fácil uso. El más frecuentemente utilizado es de longitud de onda ( $\lambda$ ) fija, debido a que muchos plaguicidas absorben la luz de UV en la  $\lambda$  de descarga de mercurio (a 254 nm) donde se pueden detectar muy pequeñas cantidades. Desafortunadamente, existen compuestos coextraídos que absorben a las mismas  $\lambda$  de los analitos de interés, por lo tanto una alternativa es el detector de  $\lambda$  variable, en el cual se puede hacer un cambio a la  $\lambda$  donde no absorben los compuestos coextraídos.

Una nueva versión de este tipo de detector es el detector de arreglo de diodos (DAD), capaz de realizar una identificación molecular para el plaguicida sospechoso pues registra el espectro de absorción completo sobre los picos cromatográficos durante la corrida (Lancaster, 1990).

En los análisis ambientales, se utiliza a la detección UV-VIS-DAD como técnica alternativa para la búsqueda de contaminantes particulares en las muestras, pues provee la identificación de las sustancias presentes a partir de la comparación de espectros de absorción de los picos de la muestra, con los espectros de los estándares guardados en una "biblioteca" (Barceló, 1993). Lo anterior, requiere un tiempo extra de trabajo, pues es necesario obtener primero los espectros de absorción de los estándares por separado.

El método está limitado por el ruido y las no-idealidades (i.e. las desviaciones a la ley de Beer), lo cual se mejora si: (a) Se miden los compuestos de interés en su máximo de absorción; (b) Se reduce el ruido matemáticamente; (c) Se realiza un análisis de la pureza en el espectro de absorción del pico, conocido como parámetro de pureza o PuP (i.e. el porcentaje de similitud entre espectros obtenido a través de un modelo matemático) y (d) Si se comparan los radios de absorción a diferentes longitudes de

onda, proporcionados en la actualidad por el software del equipo (Gillard y Ritter, 1997)

El DAD Varian modelo 9065, ofrece un intervalo de detección de 190-380 nm, donde la luz proviene de una fuente de deuterio. Está constituido principalmente por un arreglo de 32 diodos, una celda de flujo, un sistema acromático de lentes y una rejilla de difracción (Figura 1.4).

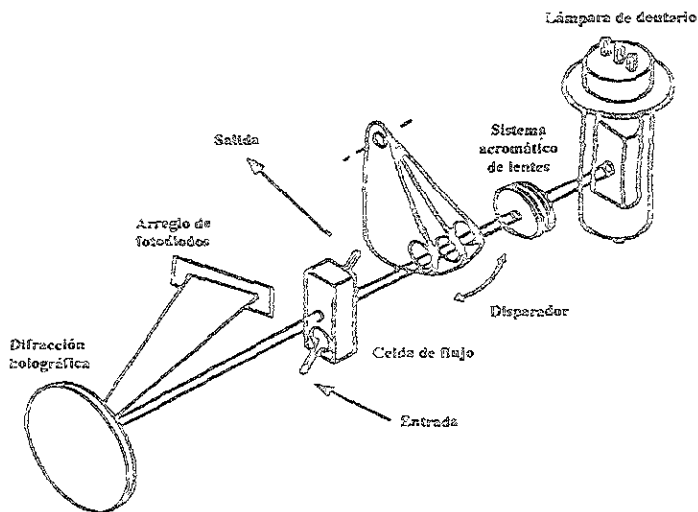


Figura 1.4. Esquema simple de un detector de arreglo de diodos (Gillard y Ritter, 1997)

La radiación policromática (todas las  $\lambda$ ), pasa a través de la celda de flujo donde es absorbida. La radiación emergente es difractada por la rejilla de difracción de tal manera



que ésta incide sobre el arreglo de fotodiodos, donde cada fotodiodo recibe una banda estrecha de diferentes  $\lambda$ . El arreglo de diodos es barrido por un microprocesador varias veces en un segundo, lo cual proporciona un espectro de cada componente revelando además su  $\lambda$  máxima, siendo esto utilizado en favor del desarrollo de la metodología analítica propuesta en este trabajo.

## 1.6 Estudios realizados en México

En México, solo existen normas recomendadas para regular a los plaguicidas (NOM-AA-3-1981, NOM-AA-14-1981, NOM-AA-71-1981, NOM-Y-203-1986, NOM-127-SSAI-1994, NOM-K-431-1997, entre otras). Desafortunadamente, estas normas no toman en cuenta a los compuestos organofosforados, tanto en agua, como en alimentos y suelos. Aún así, en todos los niveles, tanto campesinos, consumidores, científicos, universidades y gobierno, se está tomando conciencia día con día sobre los efectos dañinos que éstos producen en el ambiente y al hombre. En nuestro país, ya existen estudios realizados al respecto, en especial, por las universidades, entidades gubernamentales y por investigadores en el campo de los alimentos. Por ejemplo, Albert *et al* (1980) y Albert y Martínez (1982), analizaron residuos de plaguicidas OF's (los más comúnmente utilizados en México como carbofentión, dimetoato, diazinon, diclorvos, dicrotofos, dioxatión, etión, EPN, fentión, forato, fosdrin, fosfamidon, gutión, leptofos, malatión, metamidofos, metil-paratión, monocrotofos, dibrom, paratión, fonel y triclorfon), en algunos alimentos de origen vegetal por cromatografía de gas-líquido (CGL) y cromatografía en capa fina con dos diferentes métodos de revelado, encontrando residuos de los plaguicidas anteriores en el 82% de las muestras analizadas. El número de plaguicidas por muestra varió con la clase de alimento estudiado, pero en aquellos alimentos con residuos, el mínimo fue de dos y el máximo de cinco plaguicidas por muestra. Los compuestos encontrados más frecuentemente fueron gutión, paratión, paratión-metil y malatión; también se encontraron, aunque con menor frecuencia,

residuos de diazinon, etión y forato. En algunas muestras las concentraciones de residuos excedieron los límites de tolerancia recomendados por la Organización Mundial de la Salud, de acuerdo a los autores.

Por otro lado, a principios de 1982 (Restrepo, 1988), se dio a conocer que en cualquier mercado del D.F. es posible comprar pescados de agua dulce con concentraciones de plaguicidas hasta cien veces más altas que las consideradas como máximas aceptables. En mantequilla mexicana, se determinaron a varios plaguicidas organoclorados (Waliszewski *et al*, 1996) y en tejido graso de cadáveres en la Universidad Veracruzana, con altas concentraciones (ppm) (Waliszewski *et al*, 1995).

En cuanto a los estudios de los medios acuosos, los ríos Nazas y Aguanaval en la Comarca Lagunera, las lagunas y bahías de Sonora y Sinaloa, están contaminadas por los escurrimientos de aguas provenientes de las tierras tratadas con plaguicidas (Restrepo, 1988). El efecto de la introducción de estos compuestos en el agua es notorio y sólo se le da importancia cuando se causa mortandad de peces y aves; sin embargo, los insectos, los pequeños crustáceos y el zooplancton (alimento de los peces) mueren también en grandes cantidades, sin despertar la mínima atención pública. Otro claro ejemplo de lo que ocurre en el agua se tuvo en julio de 1987, en Tepatitlán, Jalisco, donde se intoxicaron más de 200 personas por ingerir agua "potable" contaminada con plaguicidas y fertilizantes. Tal líquido provenía de la presa "El Chiquihuite", que abastece a la planta de tratamiento de agua potable. Debido a las lluvias, los residuos de agentes agroquímicos fueron arrastrados hasta la presa, luego a la planta de tratamiento y posteriormente a la red de distribución. Por fortuna no hubo muertes, pero sí se demostró que los contaminantes no se eliminan con el proceso normal de potabilización del agua y pueden llegar a los hogares (Restrepo, 1988).

En el Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON), se han realizado varios estudios sobre la contaminación ambiental producida en el Valle del Yaqui, Sonora, a causa de su alta actividad agrícola; entre estos, existe uno donde se encontró contaminación con metales pesados (los cuales no rebasaron las normas de calidad del agua) y plaguicidas (se detectaron tres tipos, un isómero del DDT que es el pp'DDE con una concentración de  $2.2 \times 10^{-5}$  mg/L; endrín con  $2.5 \times 10^{-4}$  mg/L; y paratión-metil con  $6.1 \times 10^{-5}$  mg/L,

rebasando esta última la norma establecida por la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología de 1989 ( $4 \times 10^{-5}$  mg/L) (Cámara, 1994; González *et al*, 1997)

Por otro lado, en la UNAM también se han realizado diversos estudios que abordan este problema, como por ejemplo el estudio realizado por Hernández en 1998 para la determinación de metidatión en agua potable; el de Luna (1999), donde se analizaron muestras de aguas embotelladas comerciales de la Ciudad de México, en busca de nueve plaguicidas OF'S el cual dio como resultado una ausencia de los mismos en las muestras acuosas; o el de Polanco (1998), en cereales procesados para bebés, determinando trazas del plaguicida OF ciorpirifos por CG en concentraciones por arriba de su Ingesta Diaria Admisible (IDA) ( $>0.1$  mg/kg)

Todavía son pocos los estudios considerando la magnitud del problema, por lo que con el presente trabajo aportó una técnica analítica multiresiduos para determinar simultáneamente a los plaguicidas OF'S más utilizados en México, en muestras acuosas, con el fin de tener una herramienta más para ayudar a la implementación de programas de monitoreo ambiental en aguas naturales en nuestro país.

ZONA DE ESTUDIO

### 17 Valle del Yaqui, Sonora

El Valle del Yaqui, localizado en el noroeste de México, situado entre los paralelos 26° 45' y 27° 33' de latitud norte y los meridianos 109° 30' y 110° 37' de longitud oeste. Es ampliamente reconocido como una de las regiones más modernas en materia de agricultura bajo riego (220,000 hectáreas), por su gran empuje económico. El clima predominante de la región es muy seco y cálido, con una temperatura media anual de 23°C, alcanzando máxima extrema de 47°C en verano y mínima extrema de 0 a 5°C en el invierno, y humedad deficiente en todas las estaciones del año, con 58% de humedad relativa media anual. La precipitación media anual es de 300 mm, variando de menos de 200 mm en la costa a aproximadamente 400 mm en el pie de las montañas, mientras que la evaporación media anual alcanza los 2,600 mm. Los suelos son de origen aluvial y de textura variable, con grupos de textura bien definidos en la parte central y en la porción conocida como "Río Muerto". Los suelos de la parte central y oriente del valle son de textura pesada y media (arcilla y migajón arcilloso), mientras que en el poniente son de textura predominante de migajón y franco (Encinas-Yepis, 1998).

Esta región ha sido capaz de competir a la par con los países más desarrollados en materia agrícola, ya que en ella se emplea tecnología de punta, aunque en los últimos años la situación difícil por la que atraviesa la agricultura nacional ha mermado significativamente la economía de los agricultores. A diferencia de los países desarrollados, la agricultura bajo riego en nuestro país se enfrenta a una marcada desigualdad en materia de aplicación de reglamentos ambientales que aseguren una eficaz protección de los recursos naturales disponibles y de las alteraciones ecológicas. Ello ha acarreado como resultado, numerosos problemas de degradación de la calidad, tanto de las aguas superficiales como de las subterráneas. En términos generales, el uso ineficiente del agua por la agricultura genera grandes volúmenes de escurrimiento que

son desperdiciados (cargados de sedimentos, agroquímicos, sales, etc) y que desembocan a los sistemas estuarinos junto con aguas residuales de tipo industrial y municipal, sin ningún tratamiento previo. La Figura 1.5 muestra el recorrido del agua desde la presa de almacenamiento hasta la desembocadura de las aguas residuales a los sistemas estuarinos y denota algunos de los problemas producidos durante su trayecto, entre los cuales se encuentra la posible contaminación de aguas subterráneas y superficiales con plaguicidas OF's (Cámara, 1994)

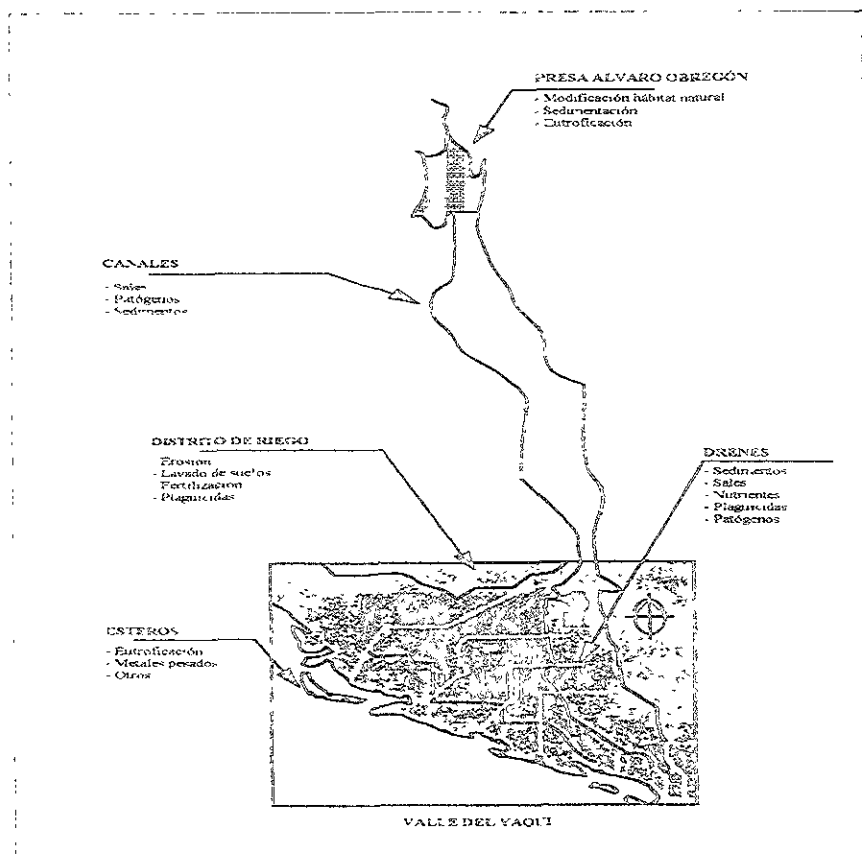


Figura 1.5. Recorrido del agua en el distrito de riego del Valle del Yaqui. Impactos sobre la calidad del agua (Cámara, 1994)

## Aguas superficiales: Presa de almacenamiento Álvaro Obregón

La cuenca del río Yaqui (superficie total de 71,452 km<sup>2</sup>) no cuenta con actividades industriales, agrícolas o pecuarias importantes que degraden significativamente la calidad del agua, tal y como sucede en otras cuencas hidrográficas. Por ello, cuando el río descarga sus aguas (escurrimiento anual medio de 650 millones de metros cúbicos) es de esperarse que los principales cambios en la calidad del agua sean el aporte de sedimentos y turbiedad; sin embargo, un estudio realizado durante siete estaciones (Ibarra, 1991), demostró que la transparencia disminuye considerablemente con el aporte de sedimentos durante las avenidas más importantes del río. No existe contaminación de tipo fecal, pero existe contaminación con metales pesados (los cuales no rebasan las normas establecidas de calidad del agua) y con plaguicidas como el pp'DDE ( $2.2 \times 10^{-5}$  mg/L), endrín (de  $2.5 \times 10^{-6}$  mg/L) y paratión-metil (de  $6.1 \times 10^{-5}$  mg/L, concentración que rebasa la norma establecida de  $4 \times 10^{-5}$  mg/L), lo cual es importante si se toma en cuenta que de esta presa se toma el agua para riego y consumo del ganado entre otros, en épocas de sequía.

## Aguas subterráneas

Las actividades agrícolas, tales como las constantes aplicaciones de plaguicidas y fertilizantes en los campos de cultivo, han sido ampliamente reconocidas como fuentes de contaminación no-puntual de las aguas superficiales y subterráneas. La contaminación de las aguas subterráneas aparece cuando las sustancias químicas sintéticas fabricadas por el hombre se disuelven en el agua que alimenta a las reservas del subsuelo. Este problema se agrava en las regiones áridas del país, ya que su suministro en agua depende en forma casi exclusiva de las reservas subterráneas. En el Valle del Yaqui, el uso intenso de productos agroquímicos ha causado que sean dos los contaminantes que más preocupen, los

nitritos provenientes de los fertilizantes nitrogenados utilizados para la nutrición vegetal, y los plaguicidas para el control de las plagas y las enfermedades. La aplicación irresponsable de plaguicidas altamente solubles en el agua y las inadecuadas prácticas agrícolas, son algunas de las causas que más contribuyen a la presencia de agroquímicos en los mantos acuíferos del valle. Tan solo en el sur de Sonora fueron expendidos 163 diferentes tipos de plaguicidas, sumando un total de 1,500 toneladas de ingrediente activo. Dentro de los estudios realizados en los últimos años por el Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON), se encuentra el realizado por González, en 1991, quien detectó lindano, dieldrín y endrín con sus respectivos isómeros, en seis de los ocho pozos del valle, los cuales suministran el agua potable de comunidades rurales. Las concentraciones encontradas rebasaron las normas mexicanas de calidad del agua para consumo humano. El período de muestreo correspondió de enero a julio de 1990, teniendo en cuenta que la mayor concentración de plaguicidas se presenta de diciembre a marzo cuando se lleva a cabo el período de máxima superficie cultivada en el Distrito. Cabe subrayar el caso del Ejido 19 de Noviembre, donde consumir agua representa un grave peligro para la salud por la presencia notable de endrín y DDT.

Por todo lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo se utilizaron muestras acuosas provenientes de agua natural (i.e., antes de ser potabilizada con cloro) de varios pozos del Valle del Yaqui, Sonora, para determinar la efectividad del protocolo desarrollado y verificar la posible contaminación de estas aguas con plaguicidas OP's. El muestreo fue realizado a finales del mes de marzo cuando se supone no debería existir una gran concentración de estos contaminantes en el agua, pues el período de cultivo ha casi terminado y la presencia de residuos de los plaguicidas, se encuentran en los suelos hasta la época de lluvias o la siguiente temporada de riego, donde puede existir lixiviación hacia los mantos acuíferos.

Los pozos estudiados se presentan en la Figura 1.6 (Cámara, 1994)



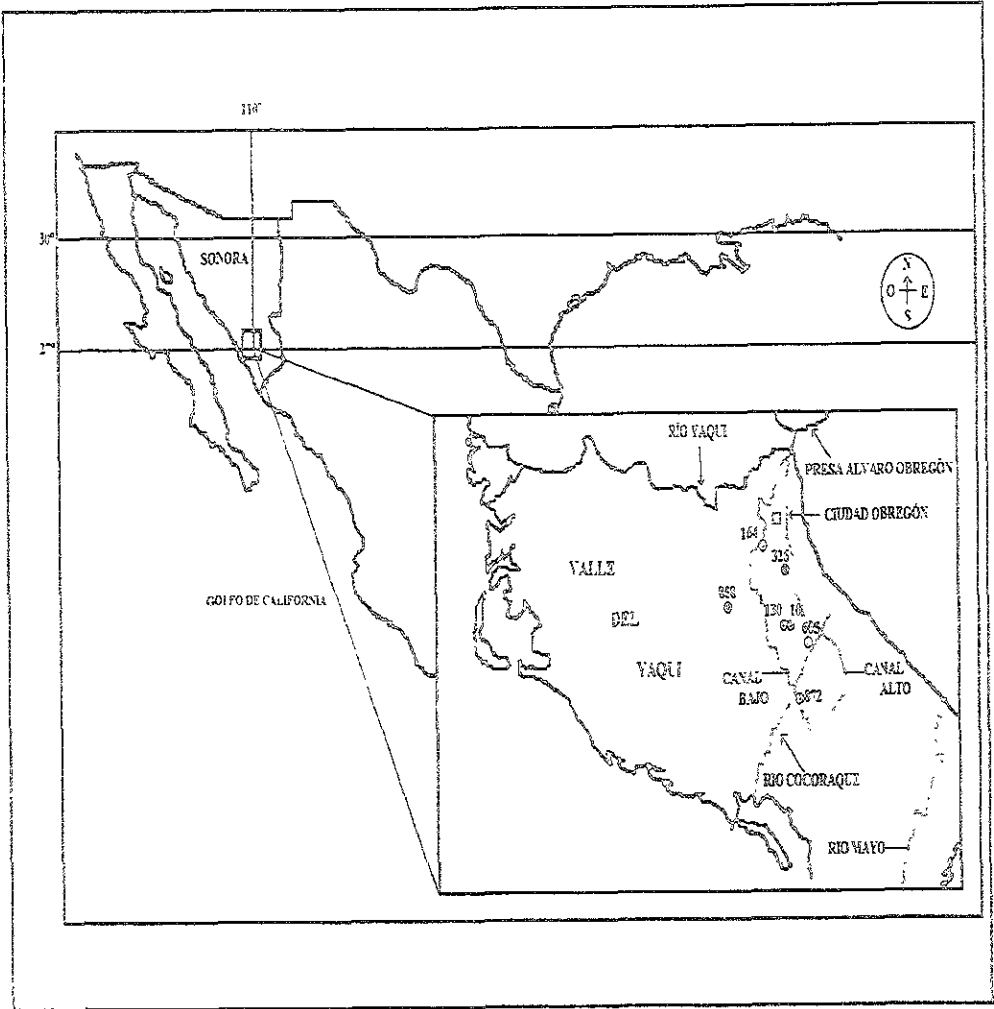


Figura 1.6. Localización de los pozos estudiados en el Valle del Yaqui, Sonora, México

Tabla 1.6 Localización de los pozos estudiados en el Valle de Yaqui

POZO	Latitud este	Latitud norte	Tipo de usuario
10	613702	3017924	riego y agua potable
130	611788	3017892	riego y agua potable
605	616389	3015992	riego y agua potable
164 Gpe. Victoria	601410	3033473	riego y agua potable
326 Tobarito	609552	3028047	riego y agua potable
858 Pueblo Yaqui	613896	3005850	riego y agua potable
872 Villa Juárez	613896	3005850	riego y agua potable

# CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

## CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental

---

### 2.1 Materiales

#### 2.1.1 Sistema cromatográfico

- ❖ Cromatógrafo de líquidos de alta resolución *VARIAN* con bomba ternaria modelo 9010
- ❖ Automuestreador *VARIAN* modelo 9100, loop 20  $\mu\text{L}$
- ❖ Detector UV-Vis de arreglo de diodos *VARIAN* modelo 9065
- ❖ Software de control y procesamiento de datos "Star Workstation" *VARIAN* versión 4.5 1989-1996
- ❖ Columna analítica de acero inoxidable *VARIAN*, de 150 x 4.60 mm d.i., empacada con sílice fase inversa RES ELUT C-18, tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$
- ❖ Precolumna de guardia de acero inoxidable *Hichrom*, de 13 x 4.5 mm d.i., empacada con sílice fase inversa *Nucleosil* C-18, tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$
- ❖ Válvula *Rheodyne* 7012, 20  $\mu\text{L}$

#### 2.1.2 Sistema de preconcentración

El sistema de preconcentración fue acoplado en línea con el sistema cromatográfico con la ayuda de una válvula de seis puertos. Las conexiones se realizaron con tubería capilar de acero inoxidable. El sistema constó de los siguientes accesorios

- ❖ Válvula *Rheodyne* (Cotati, California), modelo 7000 de seis puertos o entradas y dos vías
- ❖ Bomba isocrática *Eldex* modelo CC-100-S

- ❖ Precolumna de extracción de acero inoxidable *Hichrom*, de 13 x 4.5 mm d.i. empacada con sílice *Nucelosil C-18*, tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$ .

### 2.1.3 Otros equipos y accesorios utilizados

- ❖ Sistema de filtración por vacío *Supelco*
- ❖ Membranas de "Nylon" (*Cole Parmer, USA*) de 47 mm diámetro y tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$
- ❖ Baño de ultrasonido para desgasificación de soluciones y fase móvil *Bransonic* modelo 1210
- ❖ Jeringa de vidrio *Hamilton* de 0-100  $\mu\text{L}$
- ❖ Micropipeta de volumen variable de 1-5 mL, *Supelco*
- ❖ Micropipeta de volumen variable de 100-1000  $\mu\text{L}$ , *Supelco*
- ❖ Micropipeta de volumen variable de 10-200  $\mu\text{L}$ , *Supelco*
- ❖ Microbalanza analítica, *Mettler Toledo*
- ❖ Para la estimación de la influencia del pH en log de  $k'$ : Columna *Hamilton* empacada con fase inversa PRP-1 de 250 x 4.1 mm, tamaño de partícula 10  $\mu\text{m}$

### 2.1.4 Disolventes y reactivos

- ❖ Metanol grado cromatográfico *Omnisolv*
- ❖ Agua grado cromatográfico *Omnisolv*
- ❖ Estándares de plaguicidas (azinfos-metil, azinfos-etil, clorpirifos, metil-clorpirifos, clorfenvinfos, demeton-s, dimetoato, diazinon, diclorvos, edifenfos, etión, fenitrotión, fentión, fosdrin, forato, gutión, gutión-etil, isazofos, isofenfos, malatión, metamidofos, monocrotofos, metidatión, metil-paratión, paratión, pirimifos-metil,

profenofos, safrotin, terbufos y tetraclorvinfos) *Chemservice* con pureza del 95-99.9%

- ❖ Acetonitrilo grado HPLC *Omnisolv*
- ❖ Acido perclórico, ácido acético/acetato y sosa *MERCK*

### 2.1.5 Preparación de soluciones estándar de plaguicidas

Para los estudios del log de  $k'$  en función del porcentaje de metanol y pH, se preparó una solución madre de cada plaguicida a una concentración de 100 mg/L con los estándares utilizando metanol como disolvente. A su vez, se preparó una solución madre de la mezcla de los 13 plaguicidas seleccionados a 100 mg/L. Las demás soluciones de trabajo, fueron preparadas a partir de esta solución madre por medio de diluciones. Todas las soluciones fueron almacenadas a una temperatura de 4° C

## 2.2 Métodos

El estudio experimental consistió de tres etapas básicas: 1) Implementación de la separación analítica, 2) Optimización de la preconcentración, y 3) Aplicación de la metodología desarrollada a muestras de agua potable, de pozo y superficiales, de Ciudad Obregón, Sonora. Los estudios realizados en cada una de las etapas se presentan en la Figura 2.1.

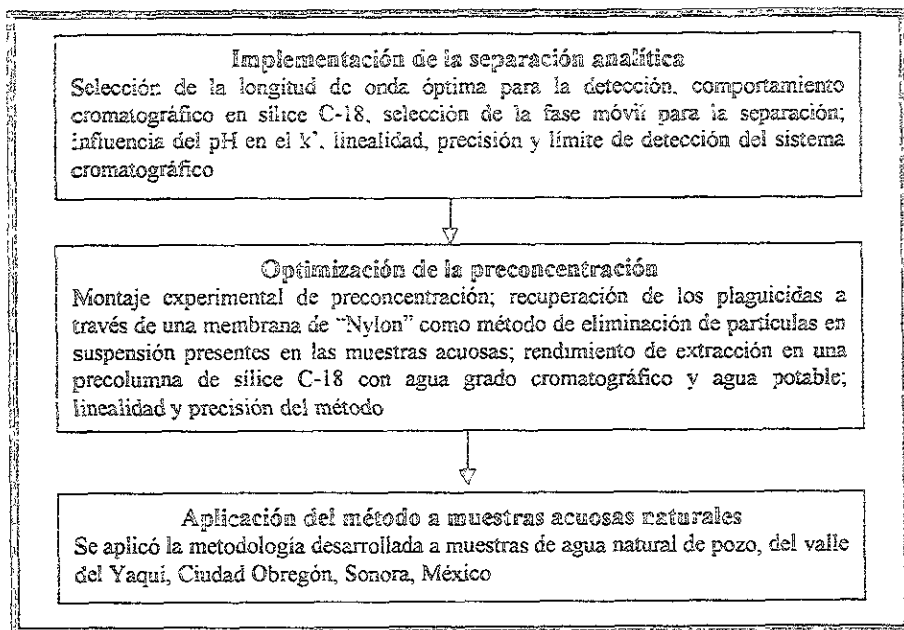


Figura 2.1. Diagrama general de la metodología

## 2.2.1 Implementación de la separación analítica

Antes de estudiar el comportamiento cromatográfico de los plaguicidas se establecieron las condiciones óptimas para la detección simultánea. Posteriormente, se determinaron los parámetros del sistema cromatográfico como linealidad, precisión y límite de detección.

### 2.2.1.1 Selección de la longitud de onda óptima para la detección

La selección se realizó con la ayuda del detector UV-VIS de arreglo de diodos y el software "Star Workstation" de VARIAN, a través de la inyección de soluciones

estándar de cada uno de los treinta plaguicidas a una concentración de 30 mg/L. La longitud de onda de 220 nm, fue elegida por ser la longitud donde la mayoría de los plaguicidas presentaban máximos o muy buenas absorciones de la luz UV para una detección simultánea, aún así, la ventaja del detector de arreglo de diodos es el poder detectar a cada plaguicida en sus máximos de absorbancia en la misma corrida

### 2.2.1.2 Comportamiento cromatográfico en sílice C-18

#### 2.2.1.2.1 Variación del factor de capacidad ( $k'$ ) en función del porcentaje de metanol en la fase móvil

Se elaboraron curvas del logaritmo de  $k'$  en función del porcentaje de metanol para los 30 OF's, inyectando individualmente soluciones estándar de cada plaguicida, en mezclas metanol:agua en un intervalo de 50-85%, con lo cual se obtuvo información acerca del orden de retención de los plaguicidas

#### 2.2.1.2.2 Influencia del pH en $k'$

Se determinó la influencia del pH en  $k'$  de los plaguicidas en estudio, ya que cuando existe una variación en la acidez o basicidad del medio, los compuestos que tienen propiedades ácido-base tienden a ionizarse disminuyendo su retención. Se determinó el  $k'$  para cada plaguicida preseleccionado a diferentes valores de pH, entre los cuales se encuentran valores de pH muy ácido (=2) ajustado con ácido perclórico puro, de pH ligeramente ácido (=5) ajustado con una solución amortiguadora de ácido acético/acetato y valor de pH neutro (=7) ajustado con acetato de amonio. Se utilizó una columna polimérica HAMILTON PRP-1, a la cual se le realizó la prueba de eficiencia correspondiente con uracilo.



### 2.2.1.2.3 Selección de la fase móvil para la separación

De acuerdo a los resultados obtenidos en los puntos anteriores, se seleccionó de entre los 30 plaguicidas en estudio, a 13 de ellos con la suficiente retención para realizar el análisis simultáneo en sílice C-18 (i.e se eliminaron a aquellos plaguicidas con tiempos de retención ( $t_r$ ) inferiores a 5 min., por la posible presencia de ácidos húmicos y fúlvicos en las muestras acuosas. Por otro lado, también se eliminaron a los que presentaron coelución). Lo anterior, se llevó a cabo a través de pruebas de gradientes de elución, escogiendo al que permitió la máxima resolución y el menor tiempo de análisis (condiciones: Elución isocrática de 0-20 min., composición 60:40 (MEOH:  $H_2O_{pH7}$ ) (v/v); gradiente lineal de 20-60 min ; composición 60 40 a 90.10 (MEOH.  $H_2O_{pH7}$ ) (v/v). Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu m$ , flujo 1 mL/min., volumen de inyección 20  $\mu L$ )

### 2.2.1.2.4 Linealidad, precisión y límite de detección del sistema cromatográfico sin preconcentración

Una vez optimizada la separación analítica de la mezcla anterior, se realizó el estudio de linealidad correspondiente a través de la realización de una curva de calibración con soluciones estándar en concentraciones de 3, 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L, inyectando cada concentración por triplicado, a través de las cuales por medio del área, se calculó el coeficiente de correlación ( $r$ ). La precisión del sistema obtenida al analizar varias alícuotas de una solución homogénea, se evaluó con la inyección directa de 20  $\mu l$  (por quintuplicado) de la solución de la mezcla con los 13 plaguicidas a una concentración de 30 mg/L, i.e inyección de 600 ng, obteniendo la precisión expresada en términos de coeficiente de variación (CV). El límite de detección respecto al integrador del sistema cromatográfico, fue considerado como la concentración a la cual se obtuvo una respuesta (altura de pico) tres veces mayor al ruido de la línea base.

## 2.2.2 Optimización de la preconcentración

### 2.2.2.1 Montaje experimental de preconcentración

El montaje de preconcentración consistió en un acoplamiento de la válvula correspondiente al inyector manual del cromatógrafo de líquidos (válvula de seis puertos), con otra similar que se denomina válvula de preconcentración (Figura 2.2) utilizando tubería capilar.

A continuación, en las Figuras 2.2. 2.3 y Tabla 2.1 se describen las diferentes operaciones que se realizaron con el montaje de preconcentración, especificando la posición de la válvula del cromatógrafo y la válvula de preconcentración.

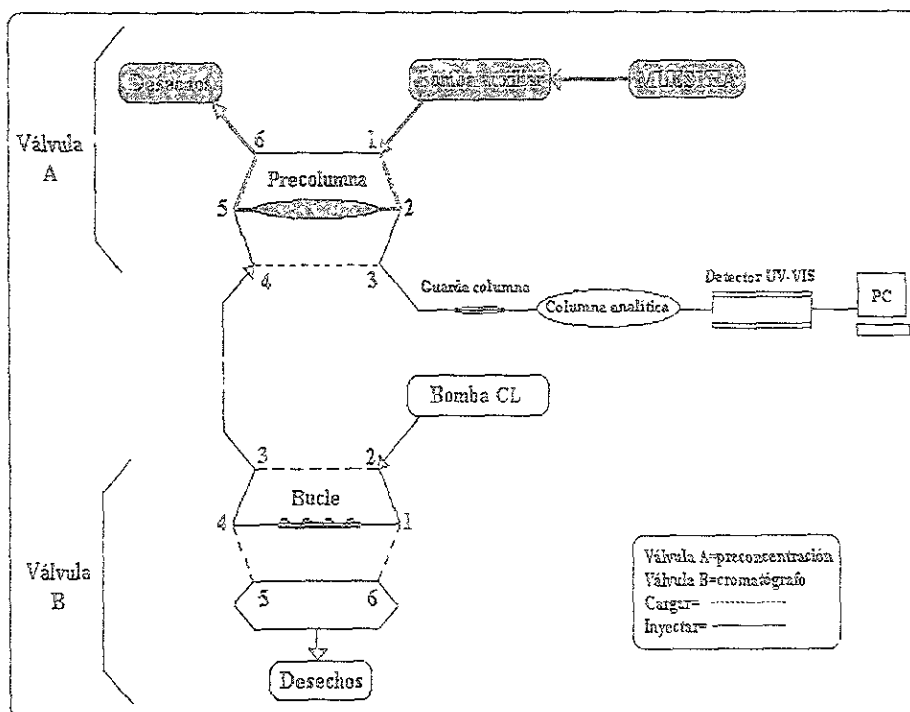


Figura 2.2. Montaje experimental de preconcentración de una muestra

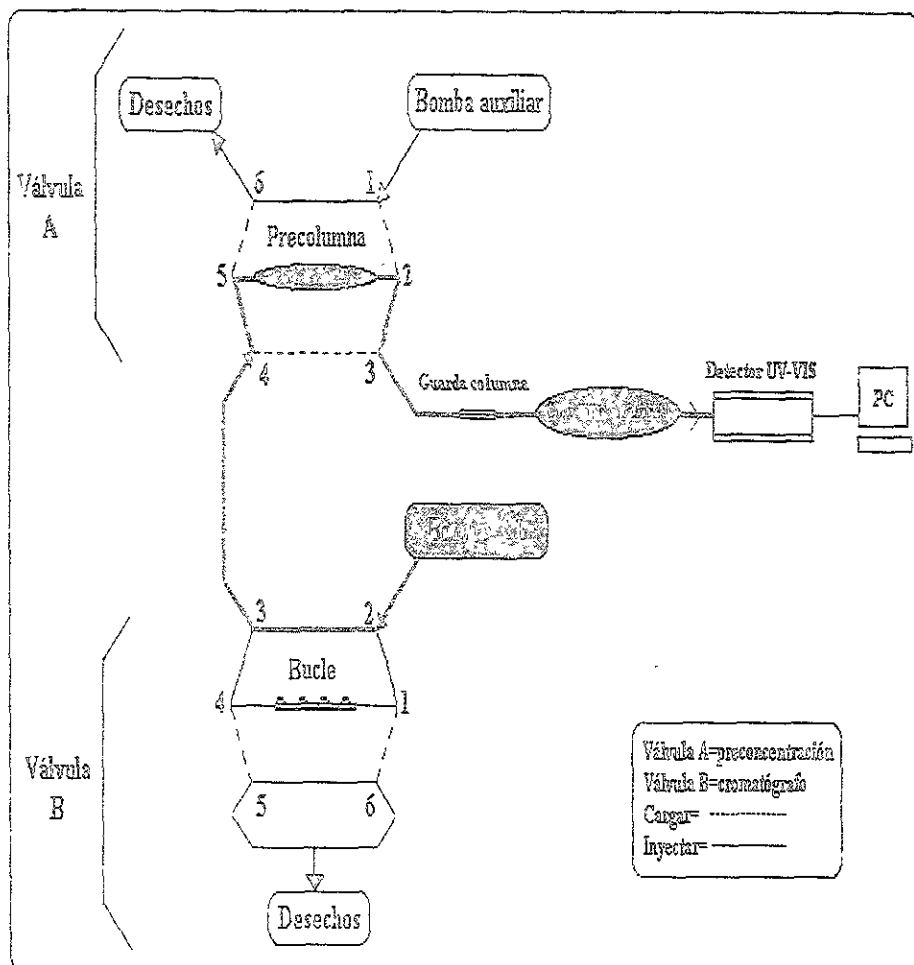


Figura 2.3. Montaje experimental de elución de una muestra

Tabla 2.1. Descripción de las operaciones que se pueden realizar con el montaje de preconcentración

Paso	Operación	Bomba	Válvula	
			Preconcentración	Cromatógrafo
1	Acondicionamiento de la precolumna de extracción (1)	Preconcentración	Cargar	Cargar o Inyectar
2	Acondicionamiento de la columna analítica (2)	Cromatógrafo	Cargar	Cargar
3	Preconcentración de la muestra	Preconcentración	Cargar	Cargar
4	Elución y análisis (3)	Cromatógrafo	Inyectar	Inyectar o Cargar
5	Inyección Directa	Cromatógrafo	Cargar	Inyectar

(1) Acondicionamiento con 5 mL de metanol (MeOH) seguido por 10 mL de agua grado cromatográfico. (2) Acondicionamiento con MeOH seguido por la composición inicial del gradiente de elución (60:40 MeOH/H<sub>2</sub>O<sub>pH 7</sub>). (3) Gradiente de elución MeOH/H<sub>2</sub>O<sub>pH 7</sub>.

#### 2.2.2.2 Recuperación de los plaguicidas después de pasar a través de una membrana de Nylon como método de eliminación de partículas en suspensión presentes en las muestras acuosas

El agua natural contiene sustancias húmicas y fúlvicas, además de partículas en suspensión, razón por la cual al analizarla por CLAR, se le realiza previamente una filtración con una membrana de diámetro de poro microscópico como las de Nylon. Por lo anterior, para analizar muestras acuosas, se determinó el porcentaje de plaguicidas que permanecen atrapados sobre la membrana de Nylon al aplicar agua grado cromatográfico adicionada con la mezcla de estándares de los 13 plaguicidas en estudio

Se compararon las áreas de los picos de interés sin y con filtración, observándose que la membrana retenía un porcentaje de los analitos de interés, lo cual se evitó dándole un tratamiento que consistió en sumergir a la membrana en metanol por 24 horas y después enjuagarla con agua grado cromatográfico por 5-10 minutos antes de usar. Posteriormente, se siguió el siguiente protocolo (Figura 2.4)

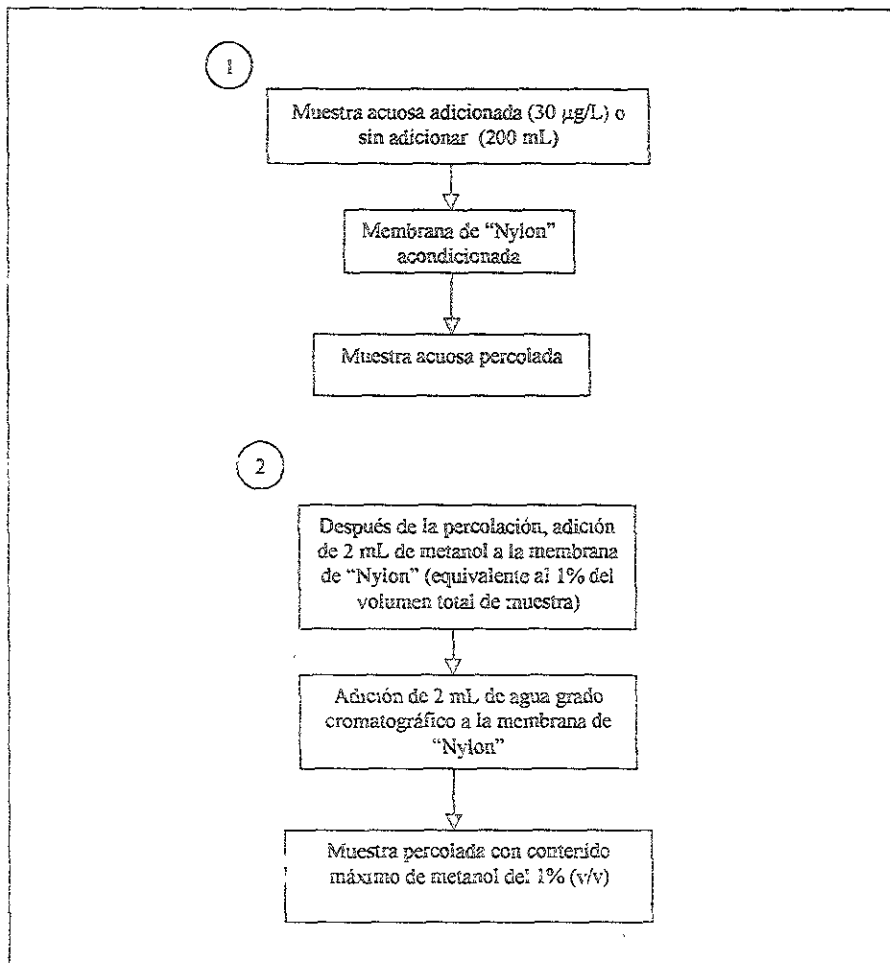


Figura 2.4. Protocolo de filtración para las muestras acuosas

### 2.2.2.3 Rendimiento de extracción en una precolumna empacada con sílice C-18, con agua grado cromatográfico y agua potable

Se determinó el rendimiento de extracción en la precolumna de sílice C-18 Nucleosil de 13 x 4.5 mm di, preconcentrando diferentes volúmenes de 20 a 500 mL de agua grado cromatográfico y agua potable de la red de distribución de Ciudad Universitaria. Cada volumen fue adicionado con una cantidad constante de 0.5 ng/mL de la solución madre de la mezcla de los 13 plaguicidas en estudio. El rendimiento de extracción se calculó comparando el área de los picos de interés obtenidos a partir de la preconcentración de 20 mL de muestra acuosa, volumen en el cual, según trabajos como los de Hernández (1998) y Luna (1999), se demostró que no existe fuga de los analitos de interés ya que su área es comparable con la obtenida por inyección directa de la misma cantidad.

### 2.2.2.4 Linealidad y precisión del método con agua grado cromatográfico para la preconcentración

Se realizó el estudio de linealidad (considerando la preconcentración y la detección acoplados) a través de la curva de calibración, en donde se preconcentraron 20 mL de agua grado cromatográfico adicionada con la mezcla de estándares de los 13 plaguicidas en concentraciones de 4, 6.25, 12.5, 25 y 50 ng/mL, por triplicado, midiendo el área de los picos y obteniendo el coeficiente de correlación. La precisión del sistema de preconcentración, se evaluó mediante el coeficiente de variación (CV) al analizar por quintuplicado, una concentración de 25 ng/mL de la mezcla con los 13 plaguicidas disuelta en agua grado cromatográfico.

### 2.2.3 Aplicación de la metodología desarrollada a muestras de aguas naturales

Se aplicó la metodología desarrollada, a muestras de agua natural de pozos del valle del Yaqui, Ciudad Obregón, Sonora, México, con la finalidad de corroborar el buen funcionamiento de la metodología desarrollada y conocer el grado de contaminación del lugar.

Las muestras fueron recolectadas en frascos color ámbar de 1 L, los cuales fueron previamente tratados bajo el siguiente esquema (Figura 2.5):

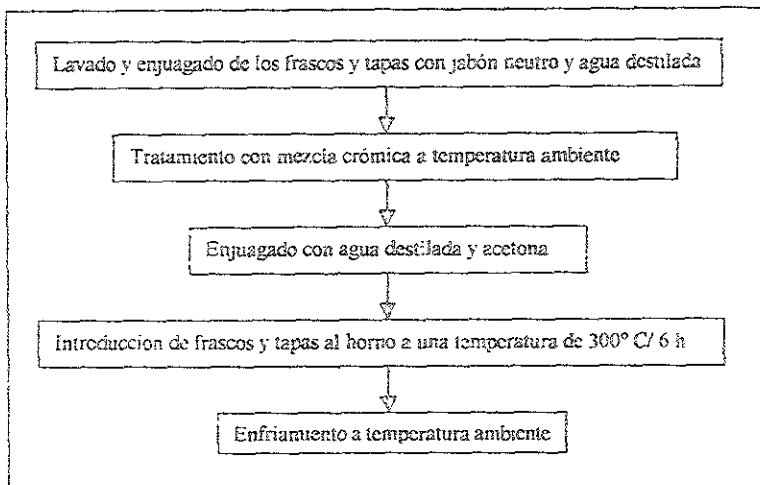


Figura 2.5 Tratamiento aplicado a los frascos de recolección de muestra

Posteriormente, los frascos fueron colocados en hieleras, con bolsas de gel a una temperatura aproximada de 4° C, para su almacenamiento y transporte.

La toma de muestra se realizó sumergiendo el frasco tratado en el agua de los pozos, antes de pasar a la potabilización con cloro, la cual era extraída a través de bombas (se permitió fluir el agua alrededor de 5 min para eliminar residuos de óxidos y tierra).

El análisis de laboratorio se realizó de 3 a 5 días después. Se utilizaron 200 mL de cada una de las muestras sin adición y 200 mL con adición de plaguicidas en concentración de 5 ppb, utilizando los pasos que se observan en el diagrama presentado en la Figura 2.6.

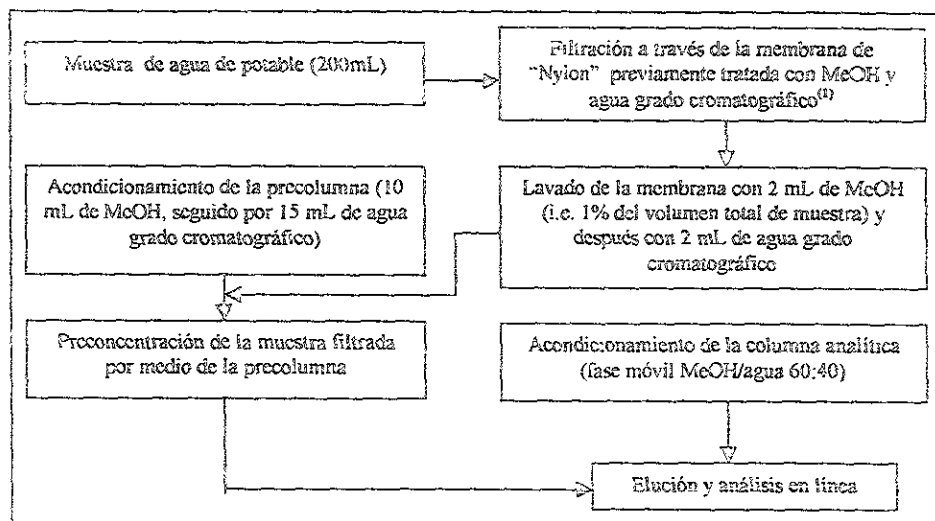


Figura 2.6. Metodología para el análisis y preconcentración en línea de muestras acuosas. MeOH= metanol; (1) Tratamiento de la membrana de filtración: a) 24 h en MeOH, b) 10 min en agua grado cromatográfico antes de usar

La aplicación de la metodología completa se llevó a cabo en dos horas aproximadamente para cada muestra. Posteriormente, se compararon con estándares los tiempos de retención y espectros de absorción de los picos sospechosos de cada muestra. Dichos picos a su vez, fueron cuantificados con el método de adiciones patrón adicionando a las muestras la cantidad necesaria de solución madre de la mezcla de los 13 plaguicidas en estudio para obtener las concentraciones de 1.25 y 5 ng/mL.



## 2.3 Disposición de residuos

Dado que en este trabajo de investigación, se generó un volumen aproximado de 4-5 galones de residuos de disolventes con plaguicidas OF's, en concentraciones del orden de mg/L, además de 2 cajas de guantes de latex y otros residuos sólidos como puntas de micropipeta y membranas de "Nylon", su disposición es un punto muy importante. La metodología seguida se observa a continuación (figura 2.7):

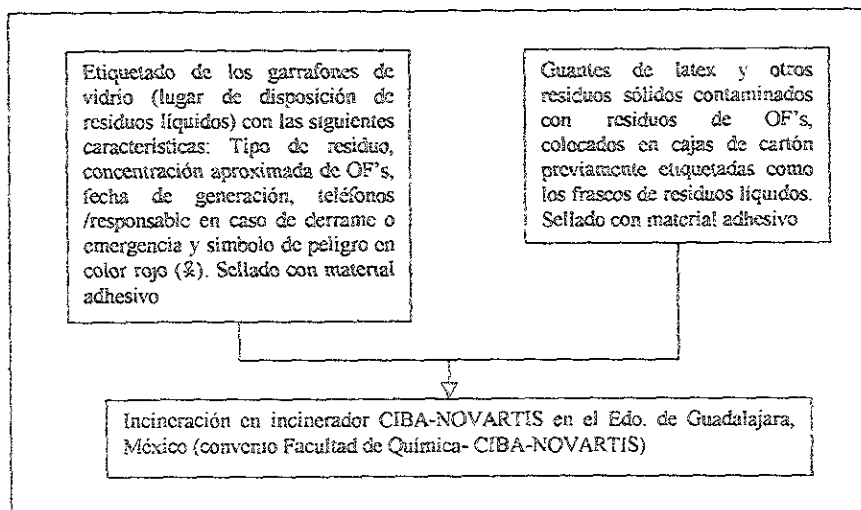


Figura 2.7. Disposición de residuos líquidos y sólidos de plaguicidas OF's

El proceso de incineración, se llevó a cabo para garantizar la eliminación de dichos residuos en un 99.9% (para mayor información referirse a [www.epa/pesticides/disposal.com](http://www.epa/pesticides/disposal.com)) Por otro lado, todo el material usado reutilizable (material de vidrio, espátulas, tapones, etc), fue lavado con una solución de ácido nítrico diluido al 3%, enjuagado con agua, lavado con jabón neutro y enjuagado finalmente con agua destilada

# CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPÍTULO 3. Resultados y Discusión

---

### 3.1 Implementación de la separación analítica

#### 3.1.1 Selección de la longitud de onda óptima para la detección

Se obtuvieron los espectros de absorción en la región UV para los 30 plaguicidas en estudio (Apéndice B), en los cuales se denotó una longitud de onda común alrededor de los 200-220 nm (Tabla 3.1).

La longitud de 220 nm fue seleccionada para la detección simultánea, tomando en cuenta que la mayoría de los plaguicidas presentaron muy buena absorción (a excepción del malatión, metamidofos, isazofos, dibrom, demeton-s, dimetoato y terbufos, cuya absorción es muy pobre hasta en una concentración de 40 mg/L) y donde el metanol empleado en la fase móvil casi no absorbe

Por otro lado, el detector de arreglo de diodos permitió verificar sus máximos de absorción en la misma corrida, de tal forma, que cuando existió la evidencia de presencia de los plaguicidas en estudio en la muestra analizada, se realizó un barrido a diferentes longitudes verificando a los compuestos de interés, así como de otros compuestos que coeluyeron

Tabla 3.1. Longitudes de onda de máxima absorción en la región UV de los plaguicidas en estudio

Plaguicida	Longitud de onda máxima (nm)	Plaguicida	Longitud de onda máxima (nm)
Clorfenvinfos	201, 244	Gutión	220, 285
Clorpirifos	198, 228, 289	Gutión-etil	220, 285
Clorpirifos-metil	198, 228, 289	Isazofos	195
Demeton-S	195	Isofenfos	198, 277
Diazinon	199, 246	Malatión	198
Dibrom	197	Metamidofos	195
Diclorvos	No UV	Metidatión	202, 213
Dimetoato	195	Monocrotofos	214
Disulfoton	195	Paratión	199, 273
Edifenfos	197, 222	Paratión-metil	199, 272
Etión	198	Pirimifos-metil	196, 246, 301
Fenitrotión	201, 213	Profenofos	199
Fentión	201, 251	Safrotin	220
Fosdrin	214	Terbufos	197
Forato	199	Tetraclorvinfos	207

### 3.1.2 Comportamiento cromatográfico en sílice C-18

#### 3.1.2.1 Variación del factor de capacidad ( $k'$ ) en función del porcentaje de metanol en la fase móvil

Se realizó esta determinación para conocer las condiciones de elución de los plaguicidas en estudio (Figuras 3.1, 3.2 y 3.3), sirviendo como base para optimizar una separación simultánea.

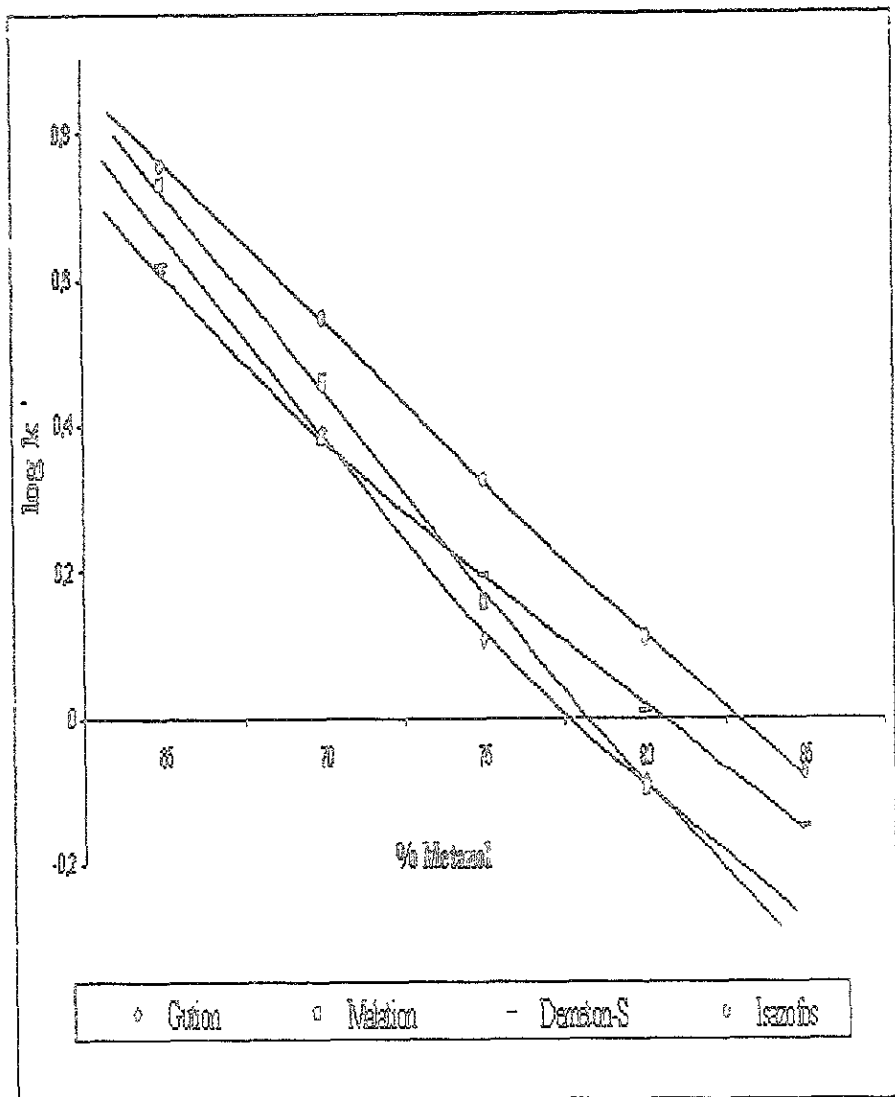


Figura 3.1. Variación del log de  $k'$  en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas en estudio con log de P de 2.89 a 2.99. Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L con una concentración de 30 mg/L, detección UV a 220 nm

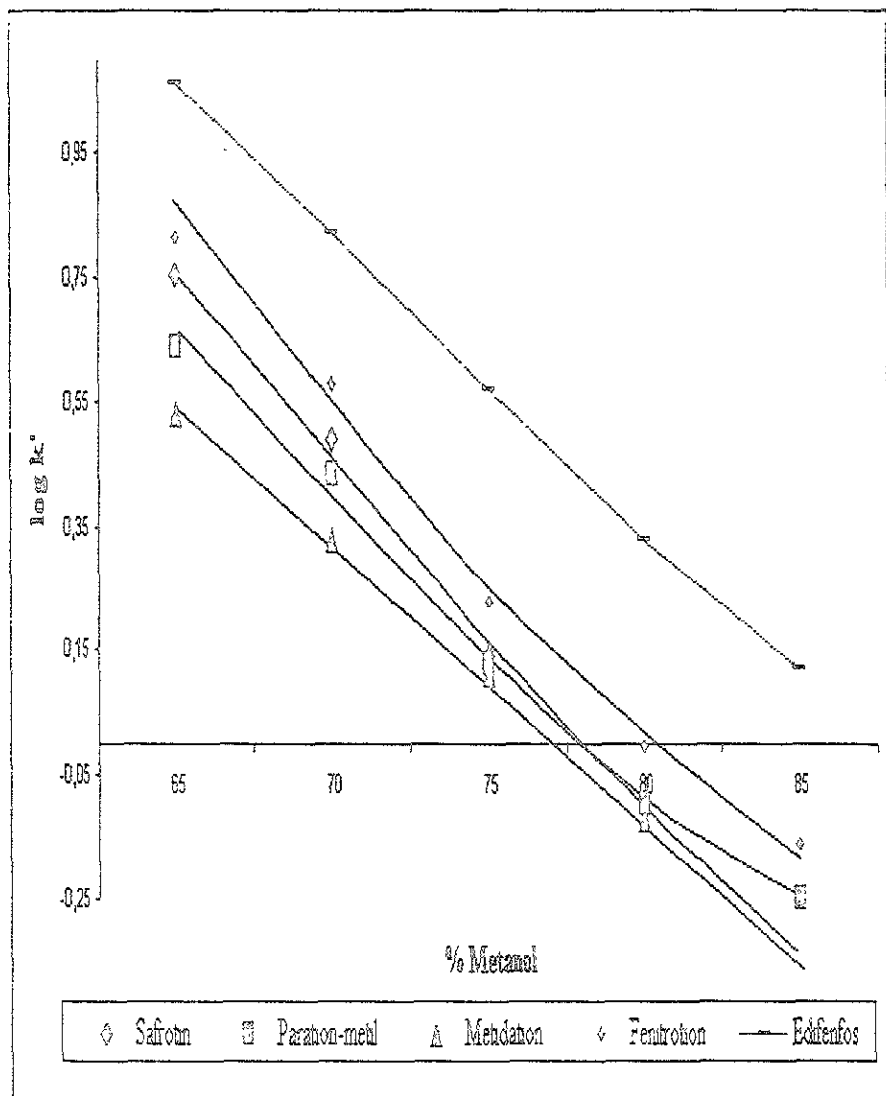


Figura 3.2. Variación del log de  $k'$  en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas en estudio con log de P de 2.42 a 3.38. Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, a una concentración de 30 mg/L, detección UV a 220 nm

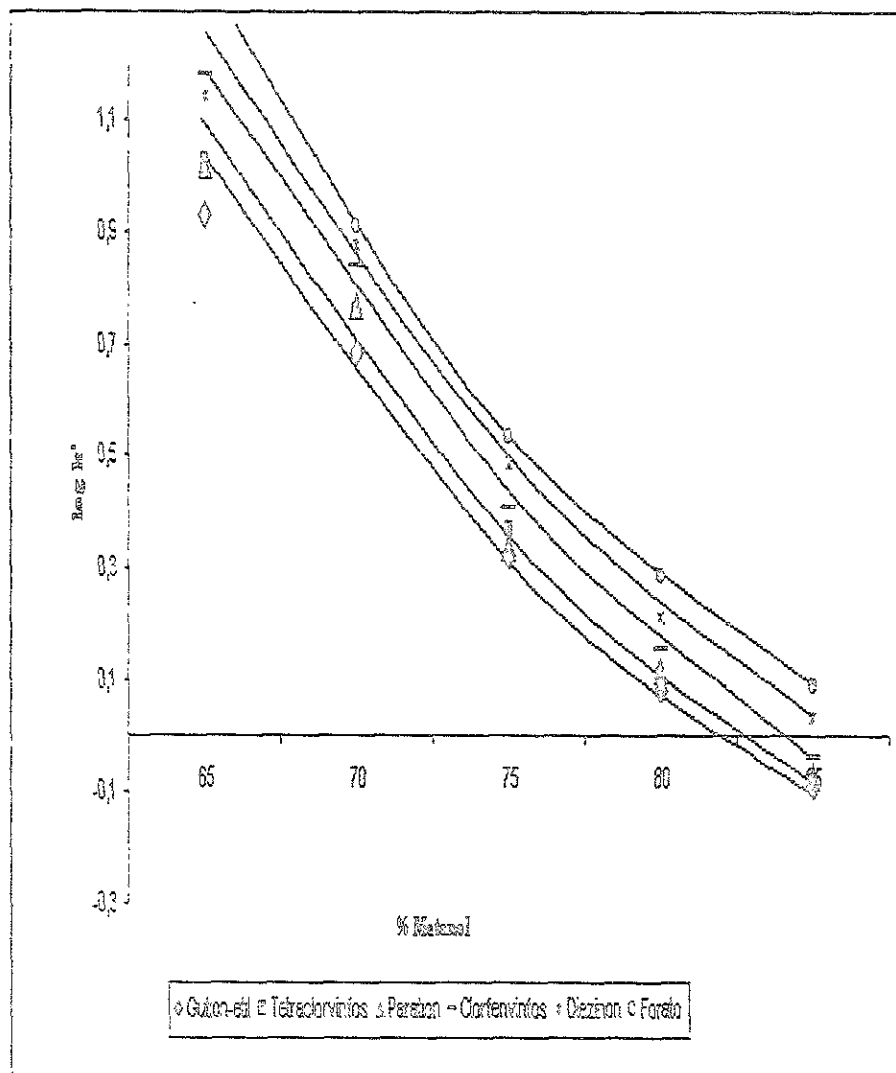


Figura 3.3. Variación del log de  $k'$  en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas en estudio con log de P de 3.418 a 3.83. Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, a una concentración de 30 mg/L, detección UV a 220 nm

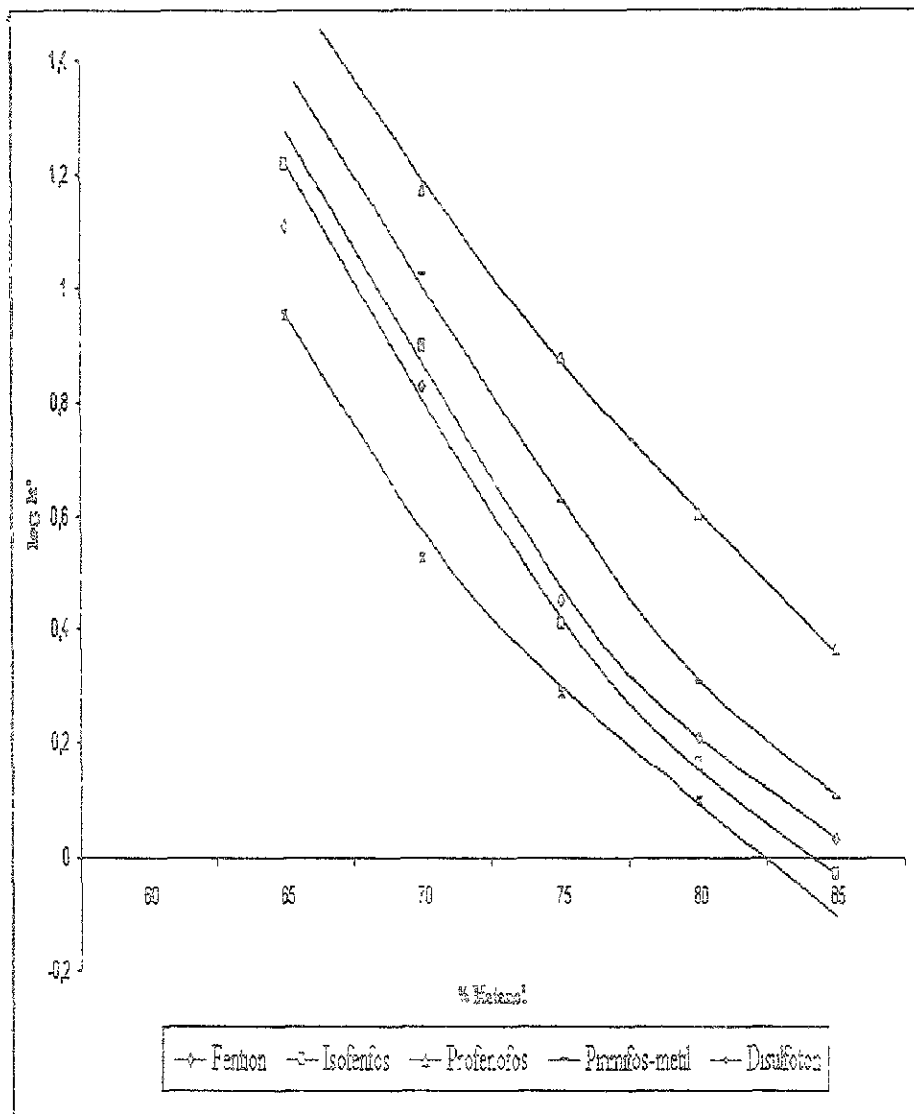


Figura 3.4. Variación del  $\log k'$  en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas en estudio con  $\log k'$  de 3.95 a 4.44. Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m. flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, a una concentración de 30 mg/L, detección UV a 220 nm



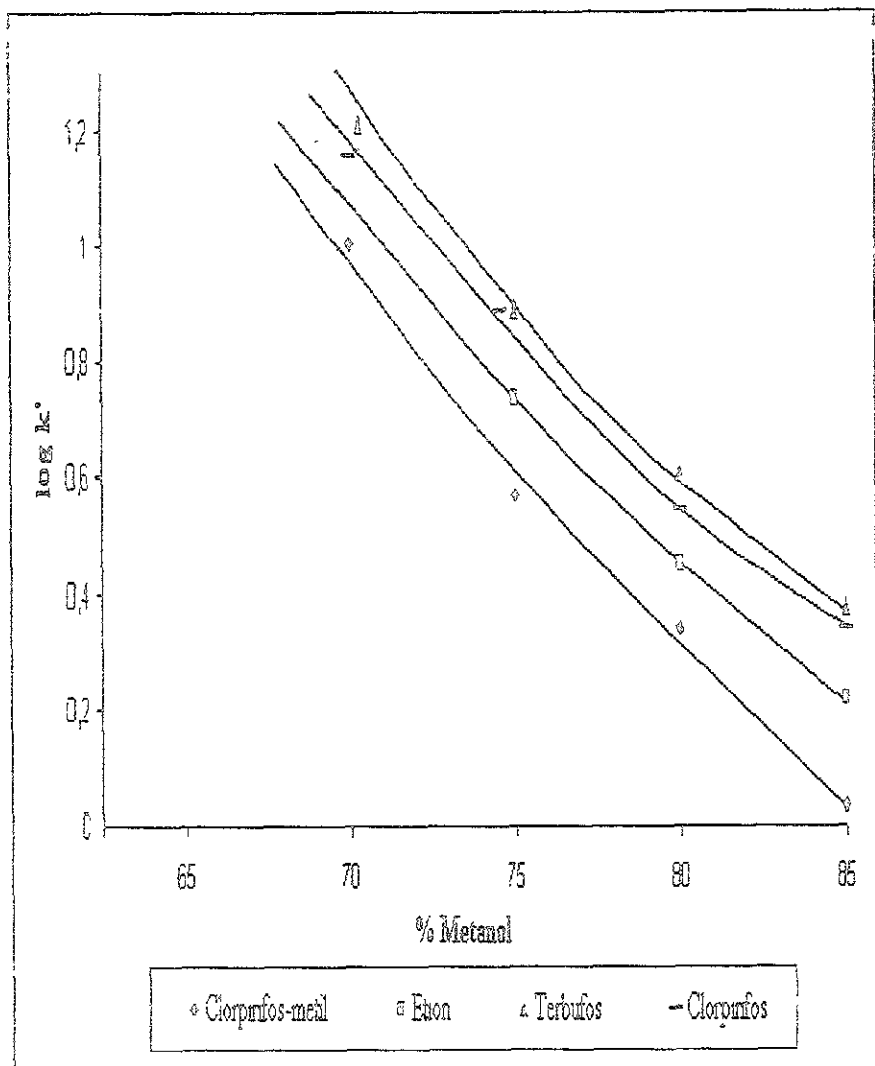


Figura 3.5. Variación del log de  $k'$  en función del % de metanol en la fase móvil. Plaguicidas en estudio con log de  $P$  de 4.31 a 5.11. Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L a una concentración de 30 mg/L, detección UV a 220 nm

De las figuras anteriores se observó que los plaguicidas presentaron el siguiente orden de retención, el cual refleja su polaridad

#### PLAGUICIDA

- 1 metidatión
- 2 demeton-s
- 3 paratión-metil
- 4 safrotin
- 5 gutión
- 6 malatión
- 7 isazofos
- 8 fenitrotión
- 9 gutión-etil
- 10 paratión
- 11 tetraclorvinfos
- 12 fentión
- 13 disulfotón
- 14 edifenfos
- 15 clorfenvinfos
- 16 diazinon
- 17 isofenfos
- 18 forato
- 19 pirimifos-metil
- 20 clorpirifos-metil
- 21 terbufos
- 22 profenfos
- 23 etión
- 24 clorpirifos

Para dibrom, diclorvos, dimetoato, fosdrin, metamidofos y monocrotofos (plaguicidas con log de P inferior a 1.38), no se presentan las curvas correspondientes, debido a su baja retención en la columna analítica.

Con los resultados anteriores, se pudo observar que algunos de los plaguicidas presentaron comportamientos de retención muy similares, lo cual dificultó un análisis simultáneo, como se observará más adelante. Los compuestos que presentaron dicho problema fueron demeton-s, guthión, isazofos, diazinon, disulfotón, forato, malatión, pirimifos-metil, clorpirifos-metil y terbufos.

Por otro lado, plaguicidas con coeficientes de reparto agua/octanol (log P) muy bajos (Apéndice A), i.e. los de mayor polaridad como dibrom (log P = 1.38), dimetoato (log P = 0.775), metamidofos (log P = -0.8), monocrotofos (log P = 0.60) y fosdrín (log P = no reportado), tuvieron tiempos de retención similares o muy cercanos al tiempo muerto en la columna C18 (intervalo de 55-85% de metanol), por lo que fueron eliminados del análisis simultáneo, al igual que diclorvos el cual no cuenta con propiedades UV.

### 3.1.2.2 Influencia del pH en $k'$

Los valores de  $k'$  de los plaguicidas en estudio, presentaron una ligera tendencia al aumento conforme aumentó el pH, debiéndose esto solamente a que presentan mayor estabilidad a valores de pH neutro, pues de tener propiedades ácido-base se observarían curvas sigmoidales con un punto de inflexión cercano al valor de pKa (Sýkora et al. 1997) y no rectas como las presentadas (Figuras 3.6, 3.7, 3.8).

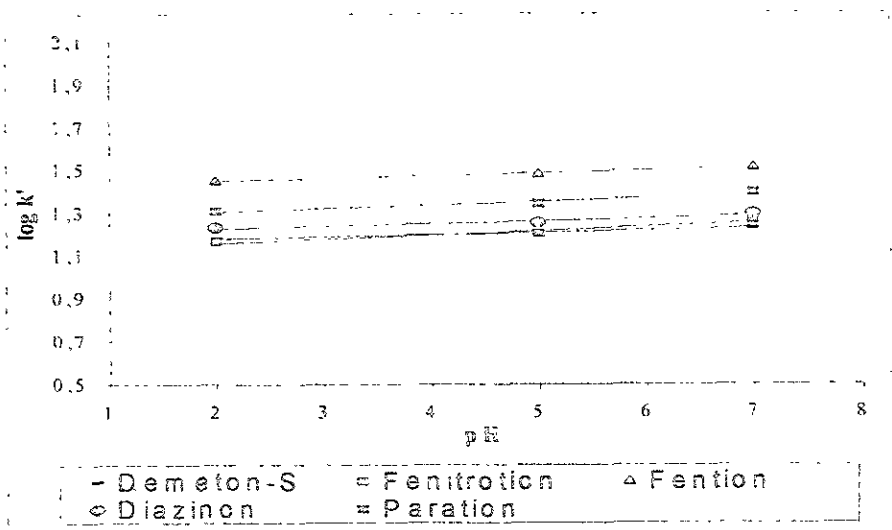


Figura 3.6. Curva del log de  $k'$  en función del pH en la fase móvil. Plaguicidas con log de  $k'$  en un intervalo de 3.38 a 4.84. Columna marca HAMILTON de 250 x 4.1 mm empacada con fase inversa PRP-1, tamaño de partícula 10  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, fase móvil 60:40 (metanol: agua), volumen de inyección 20  $\mu$ L a 30 mg/L, detección UV a 220 nm

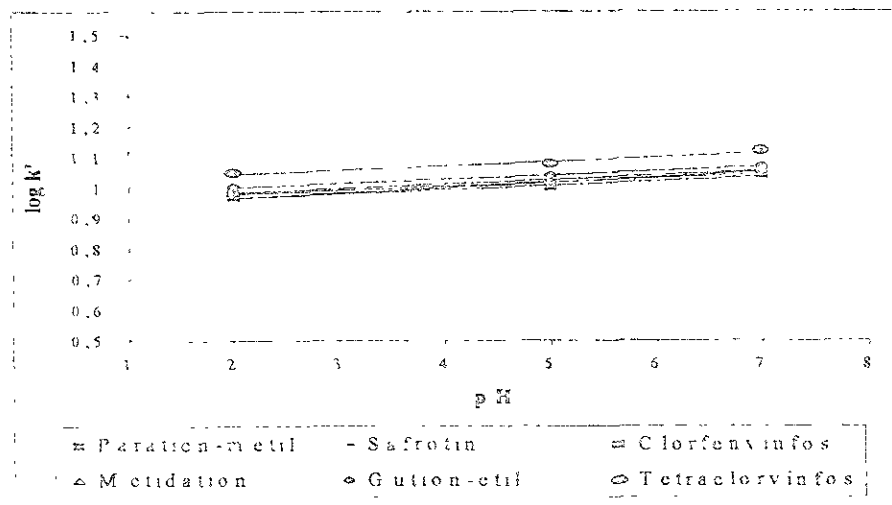


Figura 3.7. Curva del log de  $k'$  en función del pH en la fase móvil. Plaguicidas con log de  $k'$  en un intervalo de 2.15 a 3.83. Columna marca HAMILTON de 250 x 4.1 mm empacada con fase inversa PRP-1, tamaño de partícula 10  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, fase móvil 60:40 (metanol: agua), volumen de inyección 20  $\mu$ L a 30 mg/L, detección UV a 220 nm

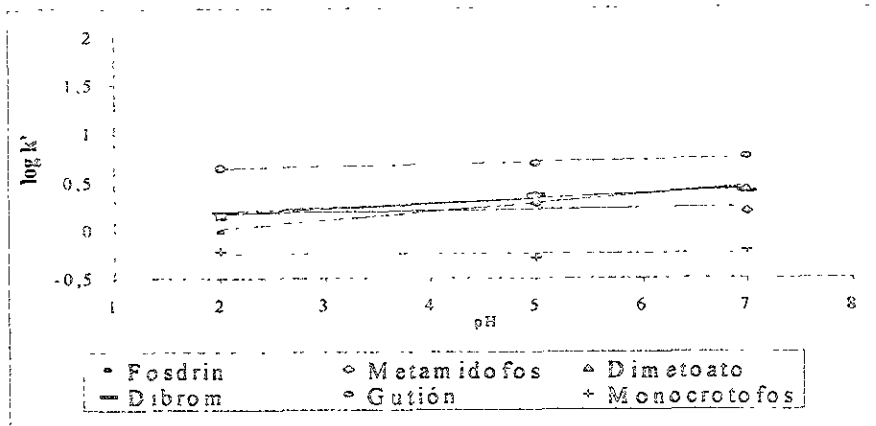


Figura 3.8. Curva del  $\log$  de  $k'$  en función del pH en la fase móvil. Plaguicidas con  $\log$  de  $k'$  en un intervalo de 0.60 a 3.42. Columna marca HAMILTON de 250 x 4.1 mm empacada con fase inversa PRP-1, tamaño de partícula 10  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, fase móvil 60:40 (metanol: agua), volumen de inyección 20  $\mu$ L, a 30 mg/L, detección UV a 220 nm

En la Figura 3.8 se observan los plaguicidas con  $\log P$  más bajos ( $<1.38$ ), los cuales son más susceptibles a interactuar con la fase móvil, siendo esto causa probable de variaciones más pronunciadas.

Al utilizar la columna PRP-1 (copolímero poroso de divinilbenceno), se obtuvo mayor retención en algunos de los solutos en comparación con la columna de sílice C-18. Dicho aumento en la retención se pudo deber principalmente a que existen interacciones más fuertes con los anillos del copolímero al presentar interacciones electrón-donadoras ( $\pi-\pi$ ) con los anillos aromáticos de los solutos, además de que es más sensible a los cambios de densidad electrónica de los solutos (Hennion y Scribe, 1993), prueba de ello es el tiempo de retención de los solutos más apolares ( $\log P >2$ ), como edifenfos, isofenfos, profenfos, etion, clorpirifos, clorpirifos-metil y terbufos (no mostrados en las figuras anteriores), que fue mayor a 35 min, comparado con los tiempos de retención presentados en la sílice C18. También es importante resaltar que el tiempo de retención de los solutos más polares ( $\log P <1$ ) como dibrom, dimetoato, fosdrin, metamidofos y monocrotofos (Figura 3.8), fueron mayores al "tiempo muerto"

Coquart y Hennion (a, 1991) reporta que con esta fase estacionaria, la retención de los solutos es 20 veces mayor al de la sílice C18. Por otro lado, este estudio indicó que es mejor tamponar la fase móvil a pH 7, pues se presenta mayor estabilidad de los solutos, menor variación en  $\log k'$  y mejor forma de los picos y por lo tanto, mejora la reproducibilidad en la integración de las áreas.

### 3.1.2.3 Selección de la fase móvil para la separación

Sobre la base de los resultados anteriores, se optimizó un gradiente de elución con el perfil observado en la Figura 3.9, donde se fijó el pH en 7 con acetato de amonio.

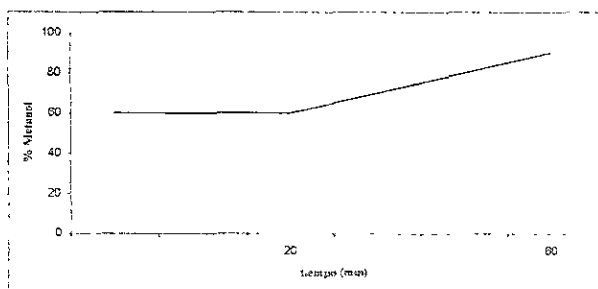


Figura 3.9. Perfil del gradiente de elución empleado para la determinación simultánea de los plaguicidas en estudio. Condiciones: Elución isocrática de 0-20 min, composición 60:40 (MEOH:  $H_2O_{pH7}$ ) (v/v); gradiente lineal de 20-60 min; composición 60:40 a 90:10 (MEOH:  $H_2O_{pH7}$ ) (v/v). Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu m$ , flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu L$  a 30 mg/L, detección UV a 220 nm.

Este gradiente permitió el análisis de 13 de los plaguicidas estudiados de manera simultánea en el siguiente orden de retención (Figura 3.10) Metidatión, paratión-metil, safrotin, fenitrotión, gutiión-etil, paratión, fention, edifenfos, clorfenvinfos, isofenfos, profenofos, etión y clorpirifos, con un tiempo total de análisis de aproximadamente 45 min.

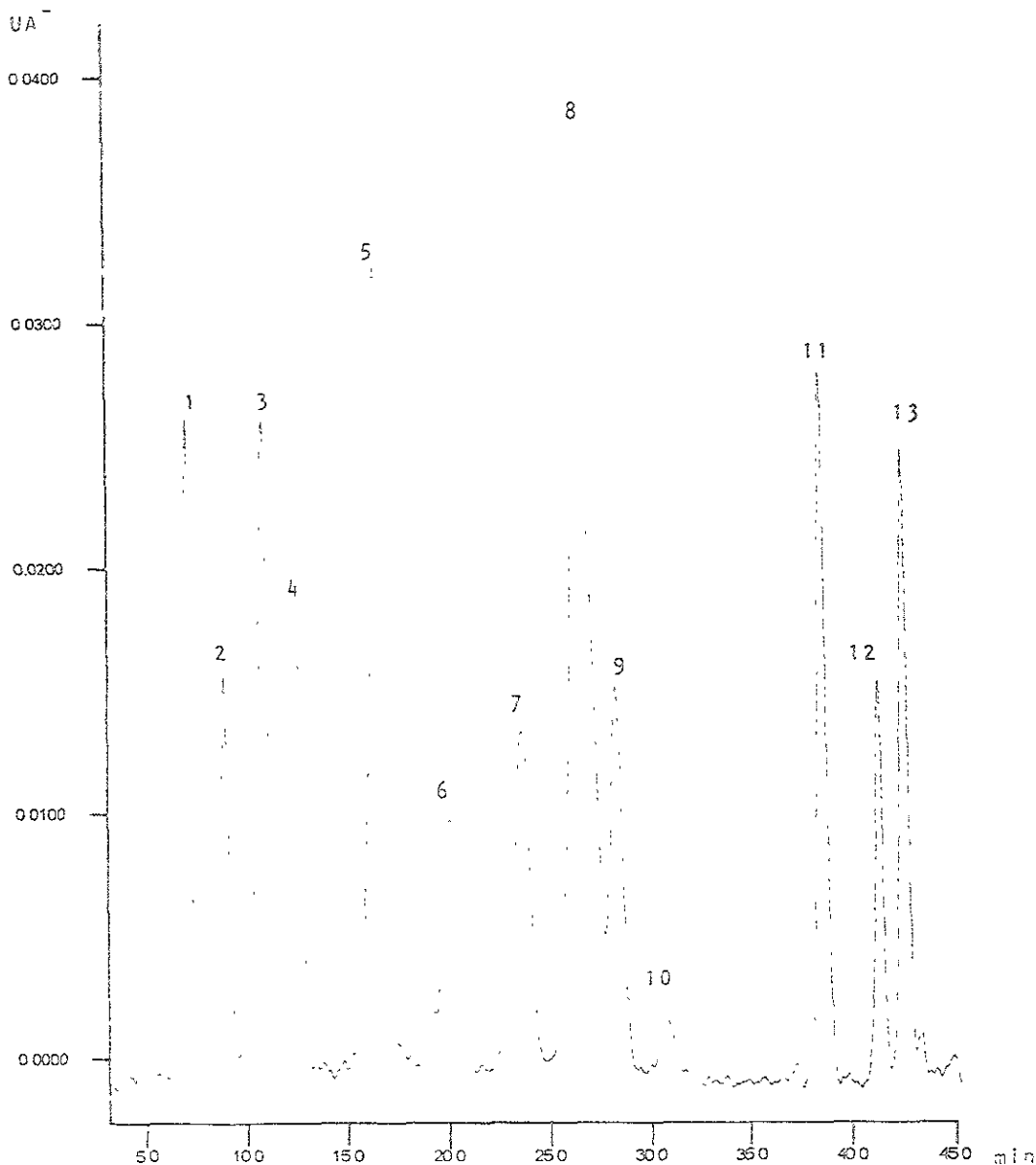
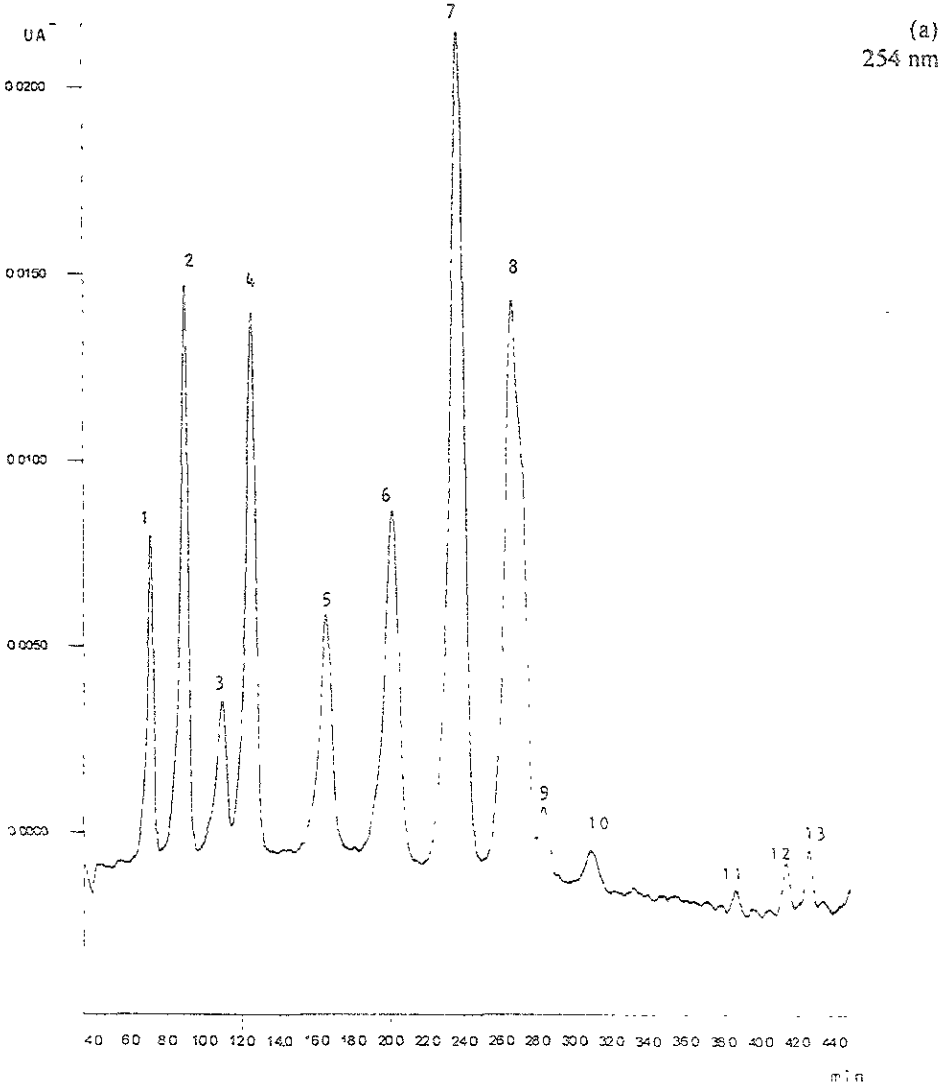


Figura 3.10. Cromatograma correspondiente a la inyección directa de 20  $\mu$ L de una solución estándar de la mezcla de 13 plaguicidas con una concentración 30 mg/L. Condiciones: Elución isocrática de 0-20 min, composición 60:40 (MEOH:  $H_2O_{pH7}$ ) (v/v); gradiente lineal de 20-60 min; composición 60:40 a 90:10 (MEOH:  $H_2O_{pH7}$ ) (v/v). Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa R2S ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, detección UV a 220 nm. 1=metidatión, 2=paratión-metil, 3=safrotín, 4=fenitrotión, 5=guthión-cál, 6=paratión, 7=entión, 8=edifenfos, 9=ciorfenvinfos, 10=isofenfos, 11=profenofos, 12=etión, 13=ciorpirifos

Al variar la longitud de onda con ayuda del DAD, se pudieron establecer dos longitudes más (254 y 273 nm), en las que se obtienen buenas absorbancias para algunos de los plaguicidas. Ejemplo los picos 5 y 7 (Figura 3.11 a) y, 2 y 6 (Figura 3.11.b).





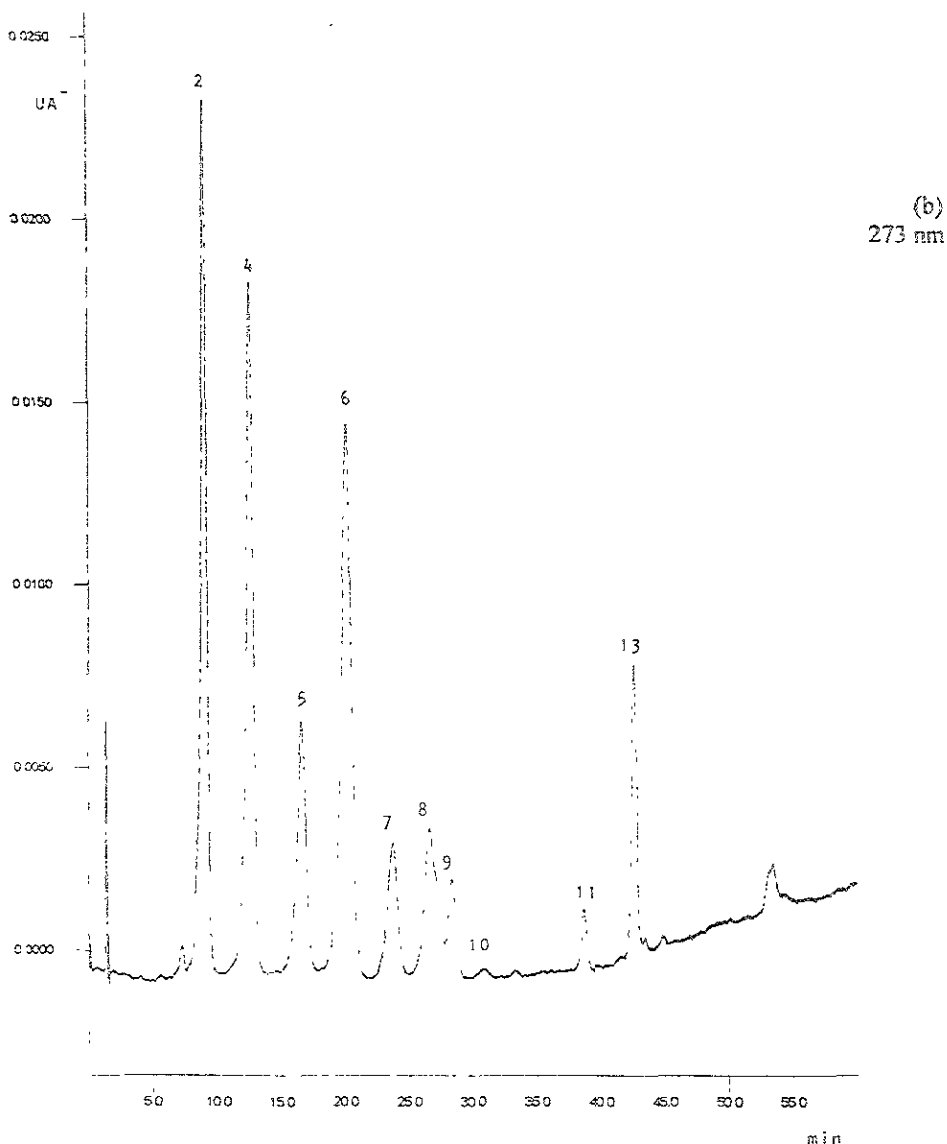


Figura 3.11. Cromatogramas obtenidos por inyección directa de 20  $\mu\text{L}$  de una solución estándar de la mezcla de 13 plaguicidas a una concentración de 30 mg/L de los plaguicidas en estudio; detección UV con arreglo de diodos, (a) 254 nm y (b) 273 nm. Condiciones: Elución isocrática de 0-20 min, composición 60:40 (MEOH:  $\text{H}_2\text{O}$ ) (v/v); gradiente lineal de 20-60 min; composición 60:40 a 90:10 (MEOH:  $\text{H}_2\text{O}$ ) (v/v). Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$ , flujo 1 mL/min 1=metidatión, 2=paratión-metil, 3=sefrotín, 4=fenitrotión, 5=gutiión-etil, 6=paratión, 7=fentión, 8=edifenfos, 9=clorfenvinfos, 10=isofenfos, 11=profenfos, 12=ctión, 13=clorpirifós

En la Figura 3.11, también se observa de manera evidente que 220 nm es la longitud de onda óptima para la detección simultánea y es posible mejorar la absorción de los picos 2 y 6 a 273 nm.

### 3.1.2.3 Linealidad, precisión y límite de detección de sistema cromatográfico sin preconcentración

Con los datos de la curva de calibración (Tabla 3.2, Apéndice C), se observó que el método es lineal dentro del intervalo de concentraciones seleccionadas, con coeficientes de correlación ( $r$ ) comprendidos en un intervalo de 0.999-0.993

Tabla 3.2. Linealidad del sistema cromatográfico, curva de calibración sin preconcentración

Compuesto	Coficiente de correlación ( $r$ )	A (ordenada al origen)	Intervalo de confianza al 95% para A	B (pendiente)	Intervalo de confianza al 95% para B
Metidatión	0.998	373	+/- 8194.0	3659	+/- 364.4
Paratión-metil	0.999	928	+/- 4208.1	2594	+/- 187.1
Safrotín	0.999	3362	+/- 9342.1	5454	+/- 407.0
Fenitrotión	0.999	5150	+/- 1662.3	3781	+/- 72.4
Gutión-clil	0.999	13512	+/- 7275.2	8754	+/- 317.0
Paratión	0.999	5035	+/- 2281.3	2765	+/- 99.3
Fentión	0.999	7356	+/- 10893.2	4556	+/- 484.4
Edifenfos	0.999	23857	+/- 1725.5	14003	+/- 752.0
Clorfenavifos	0.999	5870	+/- 2276.0	3552	+/- 99.2
Isufenfos	0.993	951	+/- 3035.4	581	+/- 132.2
Profenofos	0.999	15289	+/- 11044.4	4575	+/- 481.2
Etión	0.992	12246	+/- 12181.0	2192	+/- 531.0
Clorpirifos	0.995	16970	+/- 16835.2	3766	+/- 733.5

El sistema fue preciso con coeficientes de variación iguales o menores al 1.79% (con el uso del automuestreador) para los trece plaguicidas, a una concentración de 30 mg/L, con límites de detección (LD) de 1 a 5 mg/L dependiendo del plaguicida, como se observa en la Tabla 3.3

Tabla 3.3. Precisión del sistema cromatográfico

Compuesto	Coefficiente de variación (CV) (%)	Límite de detección (LD) a 220 nm (mg/L)*	Límite de detección (LD) a 254 nm (mg/L)*	Límite de detección (LD) a 273 nm (mg/L)*
Metidatión	1.79	1	1	(-)
Paratión-metil	1.23	1	1	1
Safrotin	1.33	1	3	(-)
Fenitrotión	0.15	1	1	1
Gutión-etil	0.08	1	3	1
Paratión	0.28	1	1	1
Fentión	0.33	1	1	3
Edifenfos	0.07	1	3	(-)
Clorfenvinfos	0.29	3	3	(-)
Isofenfos	1.68	3	5	3
Profenofos	0.17	3	3	3
Etión	0.29	3	3	(-)
Clorpirifos	0.01	1	1	1

Coefficiente de variación =  $s/\lambda$  (100); (-) = poca o nula absorción a esa longitud de onda; \* buche de 20  $\mu$ L

El límite de detección (LD) fue considerado como una respuesta en altura del pico 3 veces mayor al ruido de la línea base, de tal forma que el límite de detección absoluto para una inyección de 20  $\mu$ L es igual a 20 ng para los plaguicidas con un LD de 1 mg/L, de 60 ng para los plaguicidas con un LD de 3 mg/L y de 100 ng para los plaguicidas con LD igual a 5 mg/L

### 3.2 Optimización de la preconcentración en línea

#### 3.2.1 Recuperación de los plaguicidas después de pasar a través de una membrana de "Nylon" como método de eliminación de partículas en suspensión presentes en las muestras acuosas

Se determinó el grado de recuperación de los plaguicidas en agua grado cromatográfico al pasar a través de una membrana de "Nylon" (se utilizó este tipo de

membrana por su resistencia al disolvente orgánico agregado en las muestras, aunque en un porcentaje muy débil) con y sin tratamiento previo como se observa en la Tabla 3.4. Las muestras reales adicionadas, siempre contuvieron un porcentaje de metanol menor al 1%, para evitar una variación en el factor de capacidad ( $k'$ ) de los plaguicidas en estudio

Tabla 3.4. Porcentaje de recuperación de los plaguicidas en agua grado cromatográfico, al atravesar la membrana de "Nylon" con y sin tratamiento

Compuesto	Sin tratamiento (%)	Con tratamiento (%)
Metidati3n	116	99.7
Parati3n-metil	123	99.3
Safrotin	136	99.5
Fentroti3n	139	101
Guti3n-eti	130	101
Parati3n	114	103
Fenti3n	116	102
Edifenfos	118	101
Clorfenvinfos	116	103
Isofenfos	78	100
Profenofos	112	102
Eti3n	129	102
Clorpirifos	124	101

Como se puede observar en la Tabla 3.4, las recuperaciones de los plaguicidas a trav3s de la membrana sin tratamiento previo son de m3s del 100%, en comparaci3n con la membrana previamente tratada (24 h) donde la recuperaci3n es de 100% aproximadamente, indicando que efectivamente se remueven compuestos que suelta la membrana con el disolvente orgánico y, adem3s, se recupera la fracci3n de plaguicidas apolares que pudieran quedar atrapados.

### 3.2.2 Rendimiento de extracción en una precolumna empacada con sílice C18, con agua grado cromatográfico y agua potable

Al estudiar el rendimiento de extracción con agua grado cromatográfico y agua de la red de distribución de Ciudad Universitaria en función del volumen aplicado (Tabla 3.5, Figura 3.12), se obtuvo que la mayor parte de los plaguicidas pueden ser preconcentrados en agua grado cromatográfico hasta con 500 mL y hasta 300 mL con agua potable sin mostrar pérdidas (es decir, con rendimientos cercanos al 100%), con excepción de los plaguicidas menos retenidos como el metidatión a partir de los 300 mL y el paratión-metil a partir de los 400 mL, en agua grado cromatográfico. Por lo tanto, 200 mL es un volumen adecuado para la preconcentración de todos los compuestos con rendimientos cercanos al 100% (no se llega al volumen de fuga  $V_b$ ), tanto en agua potable como grado cromatográfico.

Tabla 3.5. Rendimiento de extracción de los 13 plaguicidas en estudio, en agua grado cromatográfico y agua potable, a diferentes volúmenes de agua preconcentrada

Compuesto	Rendimiento con agua grado cromatográfico (%)				Rendimiento con agua potable (%)		
	200 mL	300 mL	400 mL	500 mL	100 mL	200 mL	300 mL
Metidatión	101	97	81	78	100	99	99
Paratión-metil	100	102	100	82	101	100	103
Saftrotín	105	110	93	109	100	101	101
Fenitrotión	103	102	109	103	102	104	101
Gutió-n-etil	105	105	108	109	103	99	103
Paratión	102	105	100	101	102	109	100
Fentión	104	111	107	109	100	104	104
Edifenfos	106	105	101	109	103	107	102
Clorfenvinfos	103	102	102	103	101	105	100
Isofenfos	100	105	100	107	100	100	101
Profenofos	106	111	108	108	103	102	104
Etión	104	101	109	105	105	105	106
Clorpirifos	104	104	106	105	101	99	99

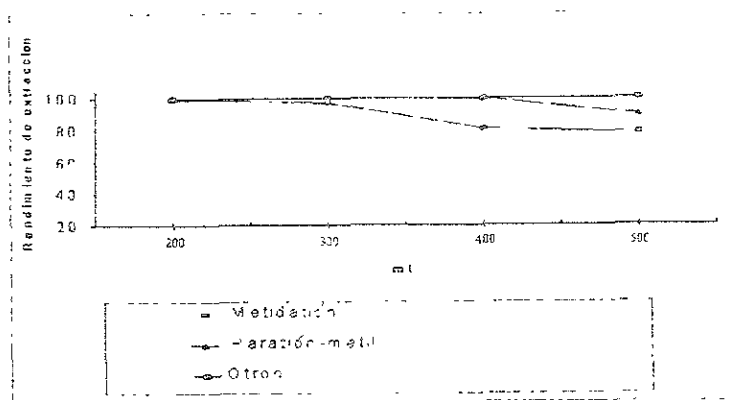


Figura 3.12. Rendimientos de extracción promedio, obtenidos al preconcentrar diferentes volúmenes de agua grado cromatográfico adicionados con una cantidad constante de 0.5 µg de cada soluto. Precolumna de 13 x 4.50 mm d.i, Nucleosil C18, tamaño de partícula 5 µm, flujo 3 mL/min

Dado que el límite de detección absoluto fue igual a 20, 60 y 100 ng para los plaguicidas en estudio, entonces el límite de detección para el método con la preconcentración es de 0.1 ng/ mL para los plaguicidas con LD de 20 ng (20 ng/ 200 mL = 0.1 ng/ mL), de 0.3 ng/ mL para los plaguicidas con LD de 60 ng (60 ng/ 200 mL = 0.3 ng/ mL) y de 0.5 ng/ mL para los plaguicidas con LD de 100 ng (100 ng/ 200 mL = 0.5 ng/ mL), lo cual es adecuado para determinar a los 13 plaguicidas en estudio a los límites o niveles admisibles para la salud (NAS) recomendados por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de EEUA para cada plaguicida, los cuales son por ejemplo, para los plaguicidas más tóxicos de los que están en estudio El isofenfos = 1ng/ mL y para el paration-metil = 2 ng/ mL (Barceló, 1993).

### 3 2 3 Linealidad y precisión del método en agua grado cromatográfico para la preconcentración

La linealidad y la precisión del método, fueron evaluadas para cada uno de los 13 plaguicidas en estudio por medio de la realización de la curva de respuesta del detector en función de la concentración utilizando la preconcentración y el análisis acoplado. Las ecuaciones se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Datos de curva de respuesta del detector en función de la concentración con preconcentración

Compuesto	Coefficiente de correlación (r)	A (ordenada al origen)	Intervalo de confianza al 95% de A	B (pendiente)	Intervalo de confianza al 95% de B
Metidatión	0.980	93896	+/- 97412.0	9055	+/- 3772.0
Paratión-metil	0.999	76424	+/- 11829.0	6053	+/- 454.3
Safroín	0.999	158611	+/- 7915.4	13280	+/- 304.0
Fenitrotión	0.996	104711	+/- 44437.4	10462	+/- 1720.3
Gutión-etil	0.994	218098	+/- 101648.3	19359	+/- 3935.1
Paratión	0.999	75710	+/- 14037.0	7113	+/- 539.2
Fenitión	0.988	97174	+/- 52591.1	7019	+/- 2036.0
Edifenfos	0.980	212185	+/- 33288.0	29937	+/- 12864.0
Clorfenvinfos	0.986	83614	+/- 65594.1	7982	+/- 2539.3
Isofenfos	0.970	16170	+/- 28064.0	2181	+/- 1086.4
Profenfos	0.980	86365	+/- 87239.2	8409	+/- 3377.2
Etión	0.995	44320	+/- 16942.4	3277	+/- 656.0
Clorpirifos	0.995	161946	+/- 26288.5	2863	+/- 922.3

Los coeficientes de correlación obtenidos se encuentran en un intervalo de 0.999-0.980 a excepción del isofenfos con 0.97 (debido a su bajo coeficiente de absorbancia), lo cual indica que el método es lineal dentro del rango de concentraciones seleccionadas.

Se evaluó la precisión del método con los coeficientes de variación (CV), los cuales fueron inferiores o iguales al 12.06% (Tabla 3.7), con excepción de isofenfos y etión cuyos CV son de 17 y 22.10%.

Tabla 3.7. Precisión con la preconcentración de 20 mL de agua grado cromatográfico adicionados a una concentración de 25 ng/ mL

Compuesto	CV %
Metidatión	12,05
Paratión-metil	9,22
Safrotín	7,15
Fenitrotión	6,18
Gutión-etil	6,07
Paratión	3,45
Fentión	1,61
Edifenfos	2,39
Clorfenvinfos	1,59
Isofenfos	17,88
Profenofos	1,39
Etión	22,10
Clorpirifos	15,09

$$\text{Coeficiente de variación (CV)} = s/x (100)$$

Con el procedimiento completo de preconcentración y análisis, se obtuvo el cromatograma de la Figura 3 13, para una muestra de 200 mL adicionada a una concentración de 25 ng/ mL



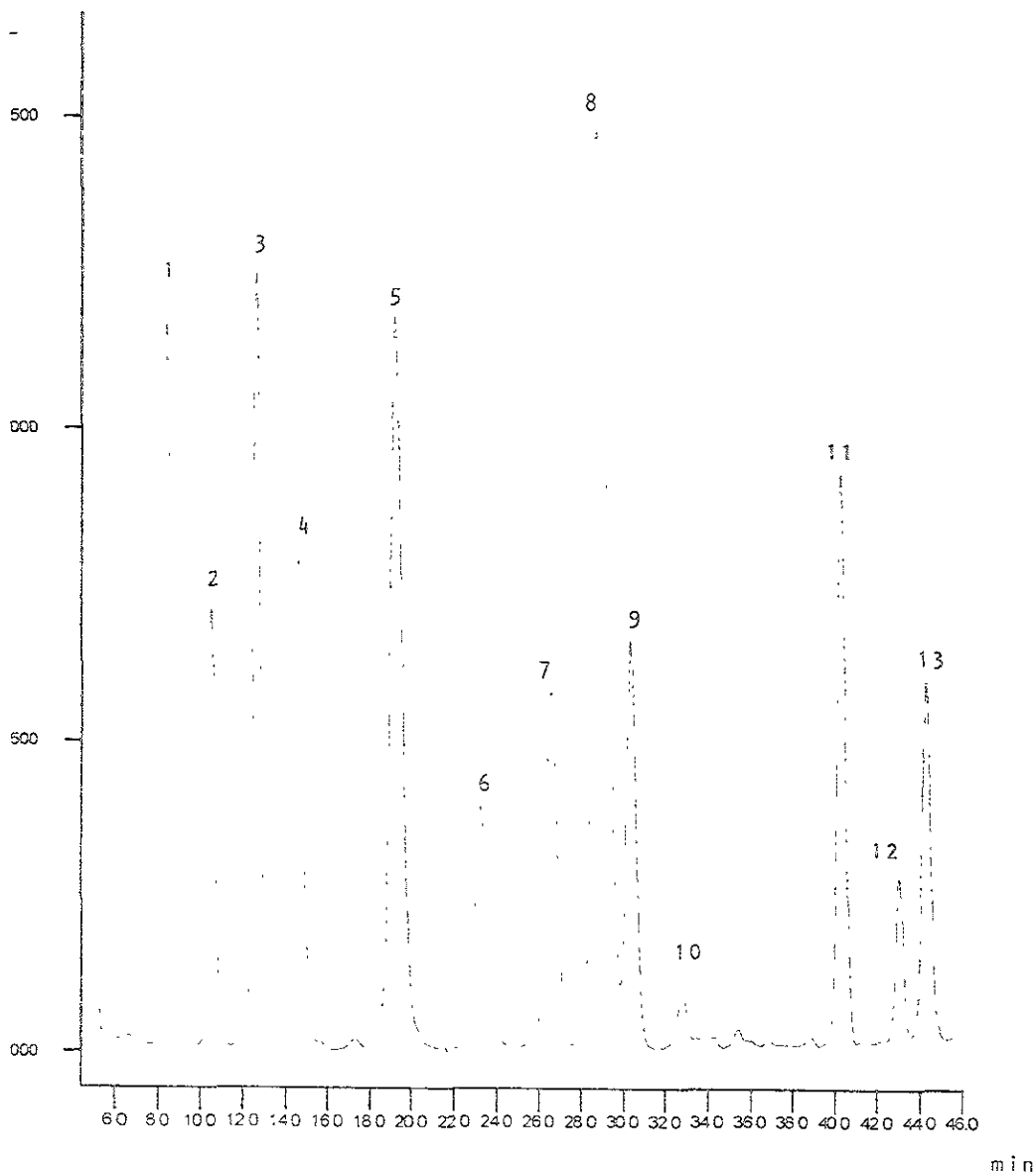


Figura 3.13. Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua grado cromatográfico adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 25 ng/mL. Precolumna Nucleosil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5 µm, flujo 3 mL/min. Condiciones: 0-20 min, 60:40 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>pH7</sub>) (v/v); de 20-60 min; 60:40 a 90:10 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>pH7</sub>) (v/v). Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5 µm, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20 µL, detección UV a 220 nm. Plaguicidas 1=metidatión, 2=paratión-metil 3=safrotión, 4=fenitrotión, 5=gutión-etil, 6=paratión, 7=fentión, 8=edifenfos, 9=clorfervinfos, 10=isofenfos, 11=profenfos, 12=etión, 13=clorpirifos

En la figura anterior se observa un diferencia en los tiempos de retención de alrededor 7 minutos en comparación con la inyección directa (Figura 3.10), lo cual se debe al aumento en el volumen muerto debido a la tubería, precolumna y válvula, en el sistema de preconcentración, sin embargo, se observa una mejor resolución en los picos

### 3.3 Aplicación de la metodología desarrollada a muestras de aguas naturales

Las muestras de agua fueron caracterizadas fisicoquímicamente a través de la cantidad de sólidos disueltos (cantidad de materia orgánica) y de la conductividad (cantidad de sales disueltas) antes de empezar el análisis, para contar con una referencia en próximos estudios. Los resultados se muestran en la Tabla 3.8

Tabla 3.8. Características iniciales de las muestras

Muestra	pH	Sólidos disueltos (mg/L)	Conductividad ( $\mu\text{mho/cm}$ )
Pozo 164	7.451	6	800
Pozo 10	7	-	-
Pozo 605	7	-	-
Pozo 130	7	-	-
Tobarito	7.495	5	800
Pueblo Yaqui	7.181	15	1700
Villa Juárez	8.119	2	300
Blanco	7	-	-

Posteriormente, se les aplicó a las muestras la metodología desarrollada en este estudio, obteniéndose sus respectivos cromatogramas. En las muestras de: (1) Pozo 872, mejor conocido como Villa Juárez (Figura 3.14), (2) Pozo 130 (Figura 3.15), (3) Pozo 326, mejor conocido como Tobarito (Figura 3.16) y (4) Pozo 164, mejor conocido como Gpe. Victoria (Figura 3.17), se observaron picos que podían corresponder a plaguicidas y que se consideran como "picos sospechosos". Posteriormente, estos picos fueron comparados con los respectivos espectros de absorción de los estándares por medio del

software "Poliview" de la marca Varian versión 4.5. A dichas muestras, se les realizaron adiciones patrón en concentraciones de 1, 25 y 5 ng/ mL. Los cromatogramas de las muestras restantes junto con sus adiciones, son presentados en el apéndice D.

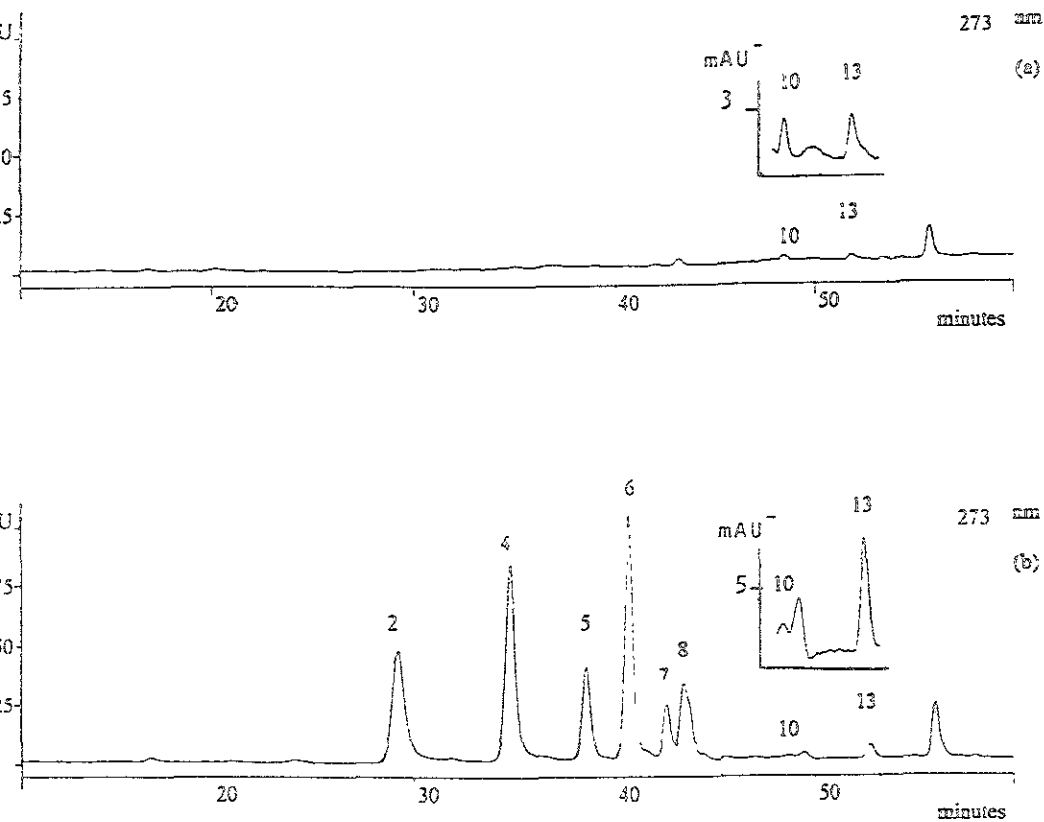


Figura 3.14. Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de *pozo 872, conocido como Villa Juárez*: (a) Muestra sin adición. (b) Muestra adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 1.25  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . Precolumna de preconcentración Nucleosil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$ , flujo 3 mL/min. Condiciones: 0-20 min., 60:40 (MECH:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}7}$ ) (v/v); de 20-60 min.; 60:40 a 90:10 (MEOH:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}7}$ ) (v/v). Columna analítica marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$ , flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu\text{L}$ , detección UV a 220 nm. Pizguicidas 1=metidación, 2=paratión-metil, 3=safrotin, 4=fenitrotión, 5=gutión-etil, 6=paratión, 7=fenitión, 8=edifenfos, 9=clorfenvinfos, 10=isofenfos, 11=profenfos, 12=etión, 13=clorpirifos

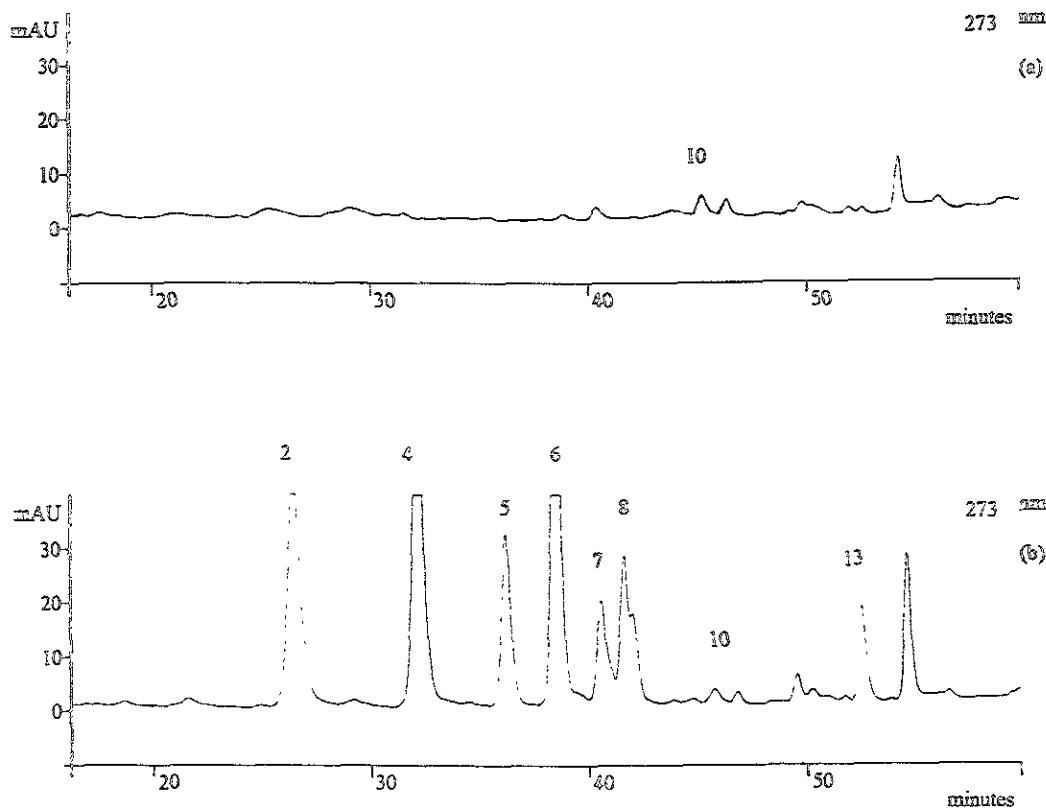


Figura 3.15. Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de *pozo 164, conocido como Gpe. Victoria*: (a) Muestra sin adición. (b) Muestra adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 1.25 ng/ mL. Precolumna de preconcentración Nucleosil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 3 mL/ min. Condiciones: 0-20 min., 60:40 (MEOH: H<sub>2</sub>O<sub>pH7</sub>) (v/v); de 20-60 min.; 60:40 a 90:10 (MEOH: H<sub>2</sub>O<sub>pH7</sub>) (v/v). Columna analítica marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, detección UV a 220 nm. Plaguicidas 1=metidatión, 2=paratión-metil 3=safrotín, 4=fenitrotión, 5=gutiión-etil, 6=paratión, 7=fenitión, 8=edifenfos, 9=clorfenvinfos, 10=isofenfos, 11=profenofos, 12=ctión, 13=clorpirifos

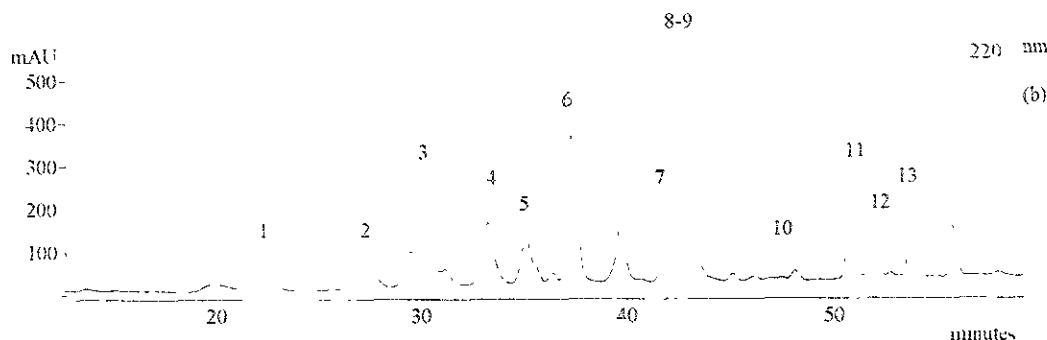
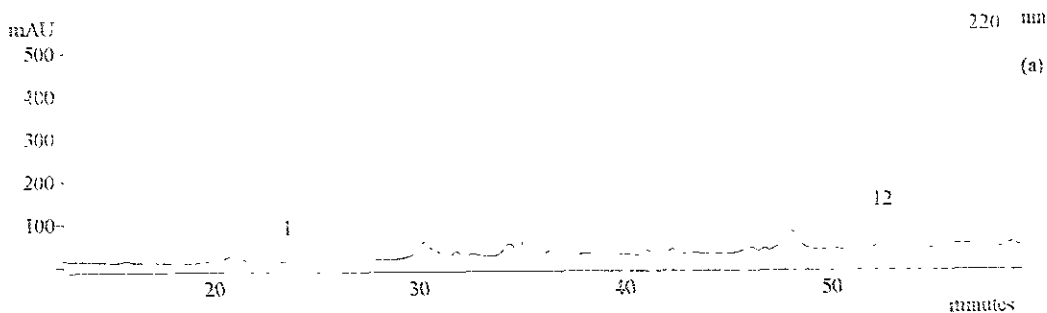


Figura 3.16. Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de pozo 326, conocido como Tobarito: (a) Muestra sin adición. (b) Muestra adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 1.25ng/mL. Precolumna de preconcentración Hipersil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 3 mL/min. Condiciones: 0-20 min, 60:40 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>0.1M</sub>) (v/v); de 20-60 min; 60:40 a 90:10 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>0.1M</sub>) (v/v). Columna analítica marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, detección UV a 220 nm. Plaguicidas 1=metidatión, 2=paratión-metil, 3=safrotin, 4=fenitrotión, 5=guión-etil, 6=paratión, 7=fontión, 8=edifenfos, 9=clorfenfos, 10=isofenfos, 11=profenfos, 12=actión, 13=clorpirifos

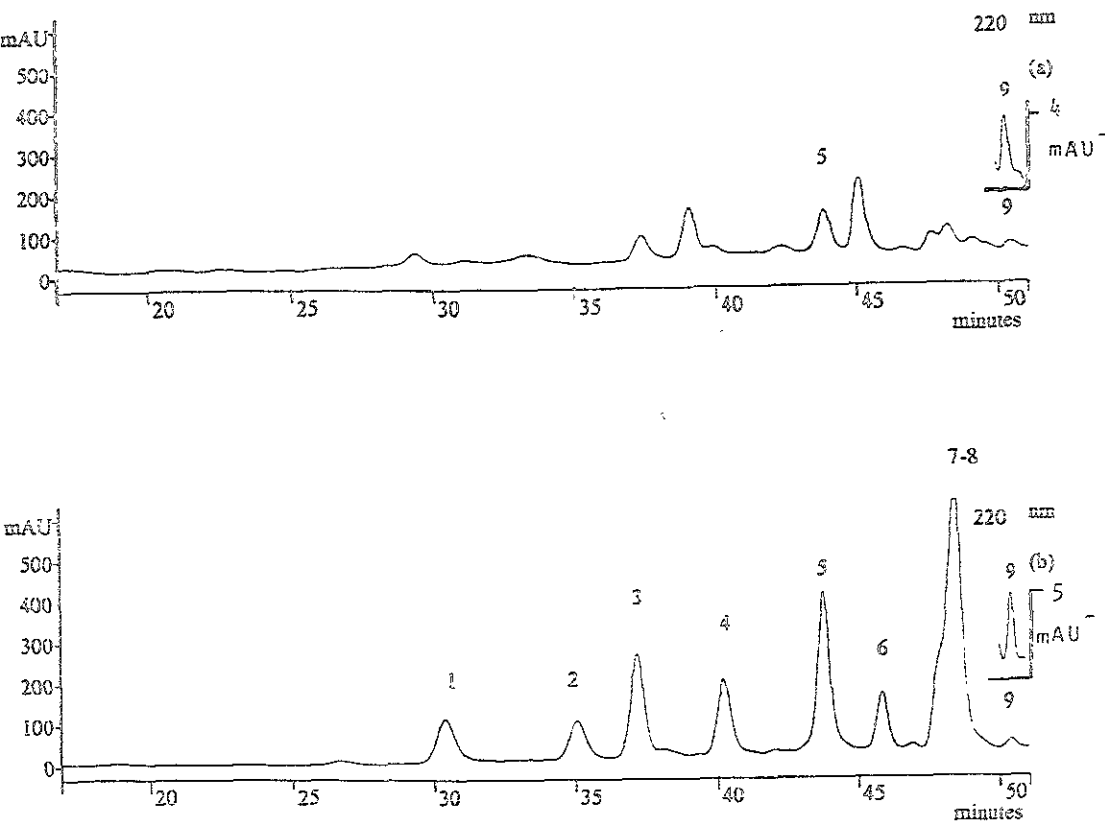


Figura 3.17. Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de *pozo 130*: (a) Muestra sin adición. (b) Muestra adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 1.25 ng/ mL. Precolumna de preconcentración HiperSil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 3 mL/ min. Condiciones: 0-20 min, 60:40 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>997</sub>) (v/v); de 20-60 min; 60:40 a 90:10 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>997</sub>) (v/v). Columna analítica marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/ min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, detección UV a 220 nm. Plaguicidas 1=mesidatión, 2=paratión-metil 3=safrotin, 4=fenitrotión, 5=gutión-etil, 6=paratión, 7=fentión, 8=edifentós, 9=clorfenvinfos, 10=isofentós, 11=profenofos, 12=ctión, 13=clorpirifos

Los cromatogramas anteriores, muestran la existencia de compuestos que interfieren con algunos de los plaguicidas en estudio, lo cual se refleja en la forma de los picos. Por otro lado, con la ayuda del DAD se pudieron descartar algunos de los picos coeluidos al variar la longitud de onda. También se observa que el cambio de precolumna de Nucleosil a Hipersil afecta en los tiempos de retención, siendo esto de esperarse pues cada tipo de adsorbente tiene diferente empaque y porcentaje de recubrimiento con grupos C18.

Al realizar el análisis de los espectros de absorción de cada muestra con el parámetro de pureza (PuP) de los picos sospechosos se obtuvo lo siguiente:

- a) Pozo 872, conocido como *Villa Juárez*, con picos con tiempos de retención semejantes a los del isofenfos (PuP= 99.23%) y clorpirifos (PuP= 98.15%);
- b) Pozo 164, conocido como *Gpe. Victoria*, con un pico con tiempo de retención semejante a isofenfos (PuP= 99.60%);
- c) Pozo 326, conocido como *Tovarito* con picos con tiempos de retención semejantes a metidatión (PuP= 98.40%) y etión (PuP= 98.03%); y
- d) Pozo 130 picos con tiempos de retención semejantes al del gutión-etil (PuP= 96.77%) y clorfenvinfos (96.74%).

lo cual indica que los espectros obtenidos de los picos sospechosos de las muestras anteriores, son muy parecidos a los espectros de absorción de los estándares.

Por otro lado, después de realizar las adiciones patrón únicamente la muestra del pozo 130 presentó buenos coeficientes de correlación en los picos con tiempos de retención semejantes al del gutión-etil ( $r = 0.987$ ) y clorfenvinfos ( $r = 0.999$ ) (Figura 3.18). Probablemente las muestras de aguas naturales de pozo como las de pozo *Villa Juárez*, pozo 164 y pozo *Tovarito*, se encuentren en concentraciones muy bajas, cercanas o por debajo de los límites de cuantificación, lo que se reflejó en los malos coeficientes de correlación.



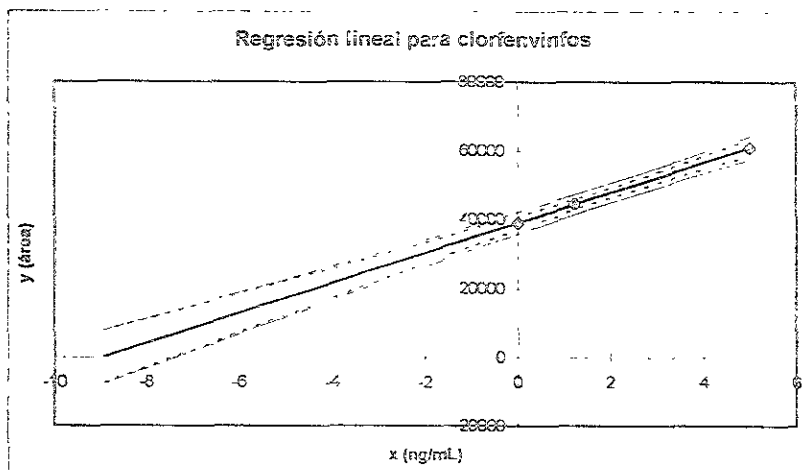
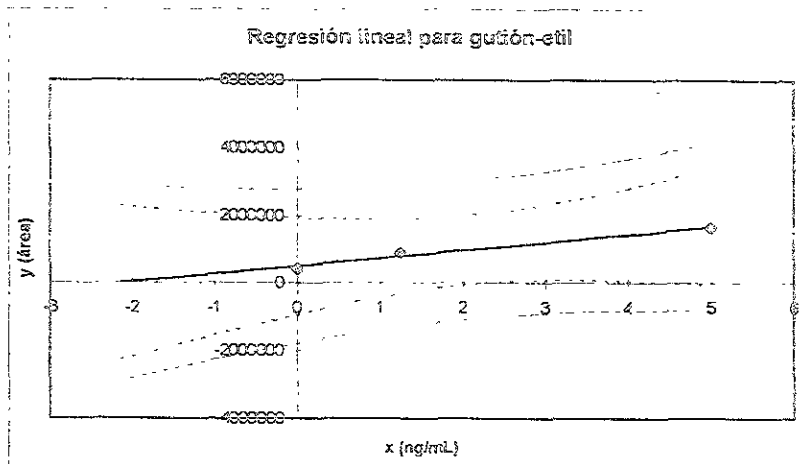


Figura 3.18. Curvas de adiciones patrón obtenidas a partir de la preconcentración en línea de 200 mL de agua de pozo 130 sin adición y con adición a una concentración de 1.25 y 5 ng/mL de mezcla de estándares. Precolumna Nucleosil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5µm, flujo 3 mL/min. Condiciones: 0-20 min, 50:40 (MEOH: H<sub>2</sub>O<sub>DE7</sub>) (v/v); de 20-50 min; 60:40 a 90:10 (MEOH: H<sub>2</sub>O<sub>DE7</sub>) (v/v). Columna marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5 µm, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20 µL, detección UV a 220 nm

De lo anterior se puede decir que.

- a) Es posible la existencia de una baja contaminación en esta muestra con los plaguicidas guthión-etil, con coeficiente de correlación ( $r$ ) igual 0.987 a una concentración extrapolada de 2.13 +/- 12.4 ng/ mL con una desviación total ( $\sigma_r^2$ ), calculada con la siguiente fórmula:  $\sigma_r^2 = (\sigma_c / c)^2 = (\sigma_{\text{microbalanza} / w})^2 + (\sigma_{\text{matraz aforado} / V})^2 + (\sigma_{\text{matraz aforado} / V})^2$  ..., igual a  $7 \times 10^{-6}$ , utilizando el método de adiciones patrón y clorfenvinfos con un  $r = 0.999$  y una concentración aproximada de 8 92 +/- 1.8 ng/ mL con una ( $\sigma_r^2$ ) =  $7 \times 10^{-6}$ , utilizando el mismo método,
- b) Se esperaba dicha contaminación, aún cuando el muestreo se realizó en marzo cuando ya no hay superficies cultivadas, debido a las grandes cantidades de OF que se agregan a los cultivos existentes en la región (melón, tabaco, soya, algodón, maíz, sandía, trigo, algodón, entre otros). Dichos OF se utilizan, solos o en mezcla, incluyendo a los mencionados en el punto anterior,
- c) Es necesario realizar más pruebas a esta agua en diferentes épocas del año, para corroborar la posibilidad de que exista contaminación.

CONCLUSIONES Y  
RECOMENDACIONES

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

- ❖ Con el método desarrollado en este trabajo, fue posible analizar cantidades traza (<0.01%) de 13 plaguicidas organofosforados en muestras acuosas de manera simultánea, utilizando cromatografía de líquidos de alta resolución con detector UV-VIS y arreglo de diodos; se corroboró que la preconcentración puede contrarrestar la limitante de la baja sensibilidad del detector
  
- ❖ El uso de la tecnología de precolumnas permitió minimizar la manipulación, pérdida y contaminación de las muestras
  
- ❖ El método desarrollado fue lineal dentro del intervalo de concentraciones estudiadas (4 -50 ng/ mL), con coeficientes de correlación en un intervalo de 0.999-0.980, rendimientos de extracción aproximados al 100% utilizando un volumen de muestra de 200 mL y coeficientes de variación inferiores al 12%. El método resultó ser rápido y simple (preconcentración y análisis en dos horas aproximadamente), con límites de detección de 0.1 a 0.5 ng/ mL dependiendo del plaguicida, lo cual es comparable al reportado por el método 8140 de la EPA (0.3 ng/ mL)
  
- ❖ Del estudio realizado en 7 muestras de agua potable de pozo del Valle del Yaqui, Cd Obregón, Sonora, México, se encontró evidencia de una posible contaminación en la muestra de agua de pozo llamada "pozo 130", la cual presentó picos con tiempos de retención y espectros de absorción semejantes a los del plaguicida glutión-etil con 2.13 +/- 12.4 ng/ mL y clorfenvinfos con 8.9 +/- 1.8 ng/ mL
  
- ❖ Este método analítico puede fácilmente ayudar a realizar programas de monitoreo ambiental beneficiando directamente a las comunidades afectadas con este tipo de contaminación

- ❖ Se recomienda realizar un estudio más completo que incluya diferentes muestreos durante el año para verificar la posible contaminación detectada en este estudio y, por otro lado, hacer un estudio comparativo entre la cantidad de plaguicidas OF's antes y después de pasar por el proceso de potabilización con cloro
  
- ❖ Se recomienda utilizar como método de confirmación un análisis de espectrometría de masas, el cual presenta la fragmentación única de cada compuesto, y/o utilizar una columna diferente verificando la existencia de una retención similar

## BIBLIOGRAFÍA

## CITAS

### -A-

- Aguilar C., Borrull F. y Marcé R. 1996. Determination of pesticides by on-line trace enrichment reversed-phase liquid chromatography diode-array detection and confirmation by particle-beam mass Chromatographia 43 (11/12) 592-598
- Albert L., Martínez M. y González M. 1980. Plaguicidas organofosforados I Residuos de insecticidas organofosforados en algunos alimentos mexicanos Rev Soc Quim. Méx., 23 (4). 189-190
- Albert L. y Martínez M. 1982. Plaguicidas organofosforados II Optimización del análisis de plaguicidas organofosforados por cromatografía gas-líquido Rev. Soc Quim Méx., 26 (1). 35-48

### -B-

- Barceló D. 1993. Review Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water J Chrom., 643: 117-143
- Beitrán J., López F. y Hernández F. 1993. Solid-phase extraction of pesticide residues from ground water. Comparison between extraction cartridges and extraction discs. Anal Chim Acta, 283, 297-303
- Biziuk M., Przyjazny A. y Czerwinski J. 1996. Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. J Chrom A. 754 103-123

### -C-

- Cai, C. y Liang M. 1995. Chromatographia, 40 (7/8) 417-420
- Carabia R. y Rodríguez E. 1992. Sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in fruits and surface waters by high-performance liquid chromatography with UV detection J Chrom , 606 37-45
- Cámara D.A. 1994. Impacto de la agricultura bajo riego sobre la calidad del agua. Caso del Valle del Yaqui, Sonora Ingeniería Hidráulica en México. IX (3) 57-71
- CICLOPLAFEST. 1997. Catálogo oficial de plaguicidas Sagar México D F, México
- Corey G. y Henzo S. 1991. Plaguicidas inhibidores de colinesterasas, Centro de Ecodesarrollo, ECO México D F, México
- Coquart V. y Hennion M.C. 1991. (a) Interference removal in the organic trace level analysis of aqueous environmental samples by on-line liquid chromatographic preconcentration techniques with two precolumns J Chrom , 553 329-343

Coquart V. y Hennion M.C. 1991. (b) 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 Chrom.* , 585: 67-73.  
Cremlyn R. y Wiley J. 1980. Pesticide preparation and mode of action Pp 80-96 California, USA

-D-

Driss M.R., Hennion MC. y Bouguerra M.L. 1993. Determination of carbaryl and some organophosphorus pesticides in drinking water using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques. *J. Chrom.* , 639 352-358

-E-

Encinas-Yepis D. 1998. Vulnerabilidad a la contaminación del agua subterránea del Valle del Yaqui, Sonora, México Instituto Tecnológico de Sonora Tesis de maestría. Sonora, México

-G-

Gillard J. y Ritter C. 1997. Use of simulated liquid chromatography-diode array detection data for the definition of a guide curve in peak purity assessment by spectral comparison *J Chrom A*, 786 1-11.

González R. 1991. Contaminación por agroquímicos en el Valle del Yaqui. Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON) Tesis de maestría en Ingeniería en Admon. de Recursos Hidráulicos Cd Obregón, Sonora, México.

González R., Marín L., Córdova G. 1997. Hydrogeology and groundwater pollution of Yaqui valley, Sonora, México *Geofísica Internacional*, 36 (1). 49-54.

-H-

Hennion M.C. y Pichon V. 1993. Solid-phase extraction of polar organic pollutants from water. *J. Chrom.* 642 211-214

Hennion M. C. y Scribe P. 1993. Environmental analysis techniques, applications and quality assurance Editor Barceló D Ed. Elsevier. Vol. 13, capítulo 2: 23-77.

Hernández R. M. 1998. Determinación de trazas de plaguicidas organofosforados (metidation) en agua potable Facultad de Química, UNAM. Tesis de licenciatura México, D F, México

-I-

Ibarra C. 1991. "Caracterización de algunos parámetros fisicoquímicos y biológicos del agua de la presa Álvaro Obregón (Oviachic) Cajeme". Informe técnico ITSON-DIEP, Cd Obregón, Son , México

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA



-J-

Johnson J., Van Emon M., Pullman D. y Keeper K. 1998. Development and evaluation of antisera for detection of the o,o-diethyl phosphorothiate and phosphorothionofthiolate organophosphorus pesticides by immunoassay *J. Agric Food Chem.*, 46 3116-3123

-K-

Keith L., Mueller W. y Smith D. 1991. Compilation of EPA's sampling and analysis methods. Método 8140 Azinphos-methyl, Pp 498-500 Método 8140 Diazinon, Pp. 527-528. Método 8140 Dieldorvos, Pp 533-534. Método 8140. Phorate, Pp 582-584 Lewis publishers Pp. 487-611 USA

Kuhawar M.Y., Channar A.H. y Lanjwami S.N. 1996. Indirect liquid chromatographic determination of malathion based on Cooper (II) dimethyl dithiophosphate complex formation. *Chromatographia*, 42 (11/12) 123-129

-L-

Lacorte S., Ekresman N. y Barceló D. 1995. Stability of organophosphorus pesticides on disposable solid-phase extraction precolumns *Env Sci & Tech*. 29 (11) 2834-2841

Lacorte S., Vreuis J.J., Salvay 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 Chrom. A*, 795 71-82

Lancaster B. 1990. Pesticide residues in food Technologies for detection. Technomic Publishing Co. Pp. 25-31. Pennsylvania, USA.

Luna Y. 1999. Determinación simultánea de nueve plaguicidas organofosforados en muestras acuosas por medio de la tecnología de precolumnas. Tesis de licenciatura Facultad de Química, UNAM Mexico D.F, México

-M-

Marvin H., Brindle L., Rall C. y Chiba M. 1990 Automated high-performance liquid chromatography for the determination of pesticides in water using solid phase extraction *Anal Chem.*, 62. 1495

-N-

Nielen M., Brinkman U.A. Th. y Frei R.W. 1985. Industrial wastewaters analysis by liquid chromatography with precolumn technology and diode array detection. *Anal. Chem*, 57 806-810

Noble A. 1993. Partition coefficients (n-octanol-water) for pesticides *J Chrom*, 642: 3-14

NOM-AA-3-1981. Aguas residuales, muestreo *Diario Oficial* Martes 17 de febrero de 1981 México D F México

NOM-AA-14-1981. Cuerpos receptores, muestreo. Diario Oficial. Martes 17 de febrero de 1981. México D.F. México.

NOM-AA-71-1981. Análisis de agua Determinación de plaguicidas organoclorados- método cromatográfico. Diario Oficial. Martes 17 de febrero de 1981. México D.F. México.

NOM-Y-203-1986. Secretaría de patrimonio y fomento industrial. Plaguicidas agropecuarios- determinación del contenido de paratión etílico- método cromatográfico. Diario Oficial. México D.F. México.

NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Diario Oficial México D.F. México.

NOM-K-431-1997. Procedimiento de muestreo para plaguicidas agropecuarios. Diario Oficial. México D.F. México.

-P-

Psathaki M., Manoussaridou E. y Stephanaou G. 1994. Determination of organophosphorus and triazine pesticides in ground and drinking waters by solid-phase extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. J. Chrom. A, 667: 241-248.

Pichon V. y Hennion M. C. 1994. Determination of pesticides in environmental waters by automated on-line trace-enrichment and liquid chromatography. J. Chrom. A, 665: 269 -281.

Pichon V., Charpak M. y Hennion M.C. 1998. Multiresidue analysis of pesticides using new laminar extraction discs and liquid chromatography and application to the French priority list. J. Chrom. A, 795. 83-92.

Polanco, E. 1998. Estandarización de la técnica de extracción y cuantificación del plaguicida clorpirifos en algunos cereales procesados para bebés. Facultad de Química, UNAM. Tesis de licenciatura. México D.F. México.

-R-

Restrepo, I. 1988. Naturaleza muerta Los plaguicidas en México. Comisión Nacional de Derechos Humanos. México, D.F. México.

Richardson M. 1982. Dictionary of substances and their effects. Associate Ed Gangoli. Cambridge: Royal Society of chemistry. USA.

-S-

Snyder, L. y Kirkland, J. 1979. Introduction to modern liquid chromatography. Ed. John Wiley and Sons. 2ª ed. Pp 16-18, 27-34. N.Y. USA

Subra, M., Hennion, M.C. y Rosset, R. 1998. Recovery of organic compounds from large volume aqueous samples using on-line liquid chromatographic preconcentration techniques J. Chrom., 456: 121-141

SUPELCO Manual. 1996. Chromatography products. SUPELCO: 359. USA.

Słobodnik J., Broerwer E.R., Geerdink R.B, Mulder W.H., Lingeman H. y Brinkman U.A.Th. 1992. Anal. Chim Acta, 268: 55-65

Slobodnik J., Louter A., Liska I. y Brinkman J.A.Th. 1997. Monitoring of organic micropollutants in surface water by automated on-line trace-enrichment liquid and gas chromatographic systems with UV diode-array and mass spectrometric detection J Chrom A, 768 239-258

Sýkora D., Tesárová E. y Popl M. 1997. Interactions of basic compounds in reversed-phase high-performance liquid chromatography. Influence of sorbent character, mobile phase composition, and pH on retention of basic compounds J Chrom A, 758 37-51

-V-

Valle-Vega P. 1991. Toxicología de alimentos. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud (ECO) 2ª ed. Pp 79-92 México D F México.

Valor I., Moltó J., Apraiz D. y Font G. 1997. Matrix effects on solid-phase microextraction of organophosphorus pesticides from water. J Chrom. A, 767 195-203.

Van Emon J. y López-Avila V. 1992. Immunochemical methods for environmental analysis. Anal. Chem , 64 (2) 79 A-89 A.

Vreuls J., Louter A. y Brinkman U. A. Th. 1995. Capillary GC with selective detection using on-line solid phase extraction and liquid chromatography techniques Chemistry of plant protection, vol 12 1-29 Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, RFA.

-W-

Waliszewski S., Pardío V., Chantiri J., Infanzón R. y Rivera J. 1995. Evaluación de los niveles de DDT y HCH en el tejido adiposo de algunas personas fallecidas en el Estado de Veracruz, México. Rev Int. Cont Ambient., 11 (2) 87-93

Waliszewski S., Pardío V., Waliszewski K., Chantiri J. e Infanzón R. 1996. Levels of organochlorine pesticides in Mexican butter. J AOAC International, 79 (3). 521-527

Water Encyclopedia. 1997. Pp. 808 Michigan. USA.

## CONSULTAS

-A-

AOAC Methods. 1980. Multiple residue methods for organophosphorus pesticides, American Official Association of Chemists Pp. 476-481. Washington, D.C USA.

AOAC Methods. 1995. Multiple residue methods for organophosphorus pesticides, American Official Association of Chemists. Pp. 7.705 a 7.81 y 10-1 a 10-6 Washington, D C. USA

-B-

Bidlingmeyer B. 1992 Practical HPLC methodology and applications John Wiley & Sons NY, 1ª Ed Pp. 85-94, 224-242, 252-257 USA

-F-

Frei R.W., Jong G.J. y Brinkman U. Th. 1987. The hunt of traces by liquid chromatography. *Analysis*, 15 (2) 59-68

-J-

Johnson E. y Stephenson R. 1978. *Basic Liquid Chromatography*. Varian California, USA

-L-

Lacorte S. y Barceló D. 1994. Validation of an automated precolumn exchange system (PROSPEKT) coupled to liquid chromatography with diode array detection. Application to the determination of pesticides in natural water. *Anal. Chim. Acta*, 296: 223-234

Lacorte S. y Barceló D. 1996. Improvement in the determination of pesticides in ground and wastewater samples from interlaboratory studies by automated on-line liquid solid extraction followed by liquid chromatography with diode array detection. *J Chrom A*, 725: 85-92.

Lacorte S., Jeanty G., Marty J. y Barceló D. 1997. Identification of fenthion and temephos and their transformation products in water by high-performance liquid chromatography with diode array detection and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometric detection *J Chrom. A*, 777 99-104.

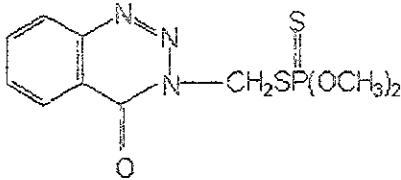
-W-

Waliszewski S. y Parafío V. 1995. Neurotoxicidad tardía de los compuestos organofosforados. *Ciencia*, 46: 103-112

## APÉNDICE A. Características de los plaguicidas en estudio

## APÉNDICE A. Características de los plaguicidas en estudio

### 1.) AZINFOS-METIL (Guti6n)



Nombre com6n: Azinfos- metil, metiltiazoti6n

Nombre IUPAC: S-(3,4-dihidro-4-oxobenzo[d]-[1,2,3]-triazin-3-yl)metil) O, O-dimetil-fosforoditioato

#### Propiedades f6sicoqu6micas

Peso molecular: 317.3

F6rmula molecular: C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>

Forma: Cristales coloridos

Punto de fusi6n: 72.4° C

Presi6n de vapor: 0.18 mPa (20 °C)

SG/densidad: 1.518 (20 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 2.96

Absorbancia m6xima UV: 220, 225, 285 nm

Solubilidad en agua: 28 mg/L (20 °C)

Solubilidad en otros disolventes: En hexano < 1%; en isopropanol 1-10 g/L a 20°C

Estabilidad: R6pidamente hidrolizados en medios alcalinos y 6cidos

DT<sub>50</sub>(20°C) 11.77 h (pH=3.1), 185 d (pH=7.4), 6 d (pH=10.4)

Observaciones: Se fotodegrada en superficies terrosas y muy r6pidamente en agua, se descompone alrededor de los 120 °C

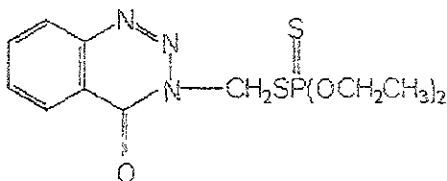
Compatibilidad: Con otros plaguicidas, pero incompatible con compuestos que contengan cobre

An6lisis: Por cromatograf6a gases-l6quidos (CGL) con detector de ionizaci6n de flama (FID) y residuos por CGL con detector termoi6nico (TID)

Modo de acci6n: Insecticida no sist6mico y acaricida, acci6n estomacal y por contacto; inhibidor de la colinesterasa, controla a los insectos del orden de los cole6pteros, dipteros, hom6pteros, lepid6pteros etc

Toxicolog6a: DL<sub>50 oral</sub> para ratas: > 7.5 mg/kg

## 2.) AZINFOS-ETIL (Gusfón-etil)



Nombre común: Azinfos- etil, triazotión, gusatión

Nombre IUPAC: S-(3,4-dihidro-4-oxobenzo[d]-[1,2,3]-triazin-3-ylmetil) O, O-dietil-fosforoditioato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 345.4

Fórmula molecular: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>

Forma: Agujas poco coloridas

Punto de fusión: 50 °C

Punto de ebullición: 147 °C/1.3 Pa

Presión de vapor: 0.32 mPa (20 °C)

SG/densidad: 1.284 (20°C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 3.18

Solubilidad en agua: 4-5 mg/L (20 °C)

Solubilidad en otros disolventes: En hexano 2-5%, en isopropanol 20-50 g/L a 20°C; diclorometano >1000, tolueno >1000 (todo en g/L, 20 °C)

Estabilidad: Rápidamente hidrolizado en medios alcalinos, relativamente estable en medios ácidos

DT<sub>50</sub> (22 °C) con 3 h (pH=4), 270 d (pH=7), 11 d (pH=9)

Observaciones: Se fotodegrada en superficies terrosas y muy rápidamente en agua, se descompone alrededor de los 200 °C

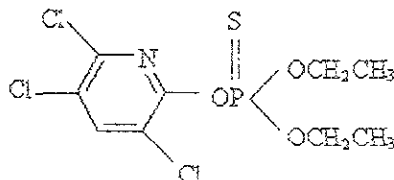
Compatibilidad: Con otros plaguicidas, pero incompatible con materiales alcalinos

Análisis: Por CLAR, espectrometría, o medida colorimétrica del complejo fosforoditioato

Modo de acción: Insecticida no sistémico y acaricida, acción estomacal y por contacto, inhibidor de la colinesterasa, controla a los insectos del orden de los coleópteros, dípteros, homópteros, lepidópteros, etc

Toxicología: DL<sub>50 oral</sub> para ratas 7.2-15.2 mg/kg

## 3.) CLORPIRIFOS



Nombre común: Clorpirifos, dursban

Nombre IUPAC: O, O-dietil O-3,5,6 triclora-2-piridil fosforoditioato

#### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 350.58

Fórmula molecular:  $C_8H_7Cl_3NO_3PS$

Forma: Cristales incoloros, con un olor a mercaptanos

Punto de fusión: 42-43.5 °C

Presión de vapor: 2.5 mPa (25 °C)

SG/densidad: 1.116-1.118 (20 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 5.11

Absorbancia máxima en UV: 204,229,289 nm

Solubilidad en agua: 2 mg/L (25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: 6.5 g/kg de acetona; 7.9 g/kg de benceno; 450 g/kg de metanol

Estabilidad: La velocidad de hidrólisis en agua incrementa con el pH, la temperatura, la presencia de cobre y posiblemente con otros metales puede formar quelatos

Observaciones: Usado para el control de moscas, mosquitos (larvas y adultos), persistencia en suelo de 60-120 días

Análisis: Por CLAR con detección UV y CGL

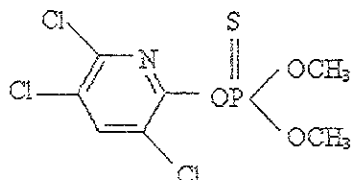
Modo de acción: Insecticida no sistémico y acaricida. acción en el sistema respiratorio, estomacal y por contacto. Inhibidor de la colinesterasa

Toxicología:  $DL_{50}$  oral para ratas: 135-163 mg/kg

Formulaciones: "Dursban", "Iorsban", "Spannit" (Pan Britannica)

Mezclas: "Twinspan", GR (40g clorpirifos + 60g disulfoton /kg)

#### 4.) CLORPIRIFOS-METIL



Nombre común: Metil-clorpirifos, pieldan

Nombre IUPAC: O, O-dimecil O-3,5,6 tricloro-2-piridil fosforotioato

#### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 322.53

Fórmula molecular:  $C_7H_7Cl_3NO_3PS$

Forma: Cristales incoloros, con un ligero olor a mercaptanos

Punto de fusión: 45.5-46.5 °C

Presión de vapor: 5.6 mPa (25 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 4.31

Absorbancia máxima en UV: 205,229,289 nm

Solubilidad en agua: 4 mg/L (24 °C)

Solubilidad en otros disolventes: 6.5 g/kg de acetona; 5.2 g/kg de benceno; 300 g/kg de metanol



Estabilidad: Estable bajo condiciones normales de temperatura, hidrolizado en condiciones ácidas (pH= 4-6) y en alcalinas (pH= 8-10). Degradado inicialmente a 3,5,6-tricloropiridin-2-ol, el cual es subsecuentemente convertido a compuestos clorados y dióxido de carbono

Observaciones: Tiene un amplio rango de uso como insecticida. Tiene acción efectiva por contacto, ingestión y por acción del vapor. Usado contra larvas acuáticas, moscas, mosquitos. No persistente en suelos

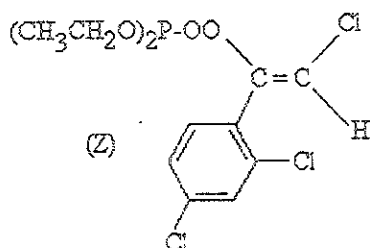
Análisis: Por CLAR con detección UV y por CGL

Modo de acción: insecticida no sistémico y acaricida, acción en el sistema respiratorio, estomacal y por contacto. Inhibidor de la colinesterasa

Toxicología: DL<sub>50 oral</sub> para ratas 1630-2140 mg/kg

Formulaciones: "Reidan" EC, "EC (240g/L)", UL (25g/L) para el tratamiento del grano almacenado

### 5.) CLORFENVINFOS



Nombre común: Clorfenvinphos

Nombre IUPAC: isómero cis (o β) del 2-cloro-1(2,4-diclorofenil)vinildifosfato

Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 359.57

Fórmula molecular: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P

Forma: Líquido color ámbar con un olor suave.

Punto de ebullición: 167-170 °C

Presión de vapor: 4 x 10<sup>-6</sup> mmHg (20 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 3.85 (Z), 4.22 (E)

Absorbancia máxima UV: 208,230,254,290 nm

Solubilidad en agua: 145 mg/L (23 °C)

Estabilidad en otros disolventes: Miscible con acetona, etanol, metanol, propileno glicol, keroseno y xileno

Estabilidad: Estable bajo condiciones normales de temperatura en recipientes de vidrio, hidrolizado lentamente en agua. Tiene una vida media a 38 °C de más de 400 h a pH=9 y más de 700 h a pH=1 l

Observaciones: Insecticida y acaricida. Altamente tóxico para peces y abejas. Uso veterinario en pecuario, bovino, porcino, equino y leches

Análisis: Por CLAR con detección UV y por CGL

Modo de acción: Insecticida no sistémico y acaricida, acción en el sistema respiratorio, estomacal y por contacto. Inhibidor de la colinesterasa

Toxicología: DL<sub>50 oral</sub> para ratas. 24-39 mg/kg

Formulaciones: "Dermaton", concentrado emulsificable del 24% y gránulos del 10%

## 6.) DEMETON-S



Nombre común: Demeton-s

Nombre IUPAC: O,O-dietilS-(2-(etilio)etil)fosforotioato

Propiedades físicoquímicas

Peso molecular 258.34

Fórmula molecular  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3\text{PS}_2$

Forma: Líquido poco colorido (color ámbar)

Punto de ebullición: 132-134 °C

Vapor de presión:  $2.6 \times 10^{-4}$  mmHg (20 °C)

SG/densidad 1.132 (21 °C)

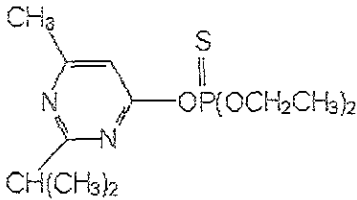
Solubilidad en agua: 2 g/L (25°C). Se ha encontrado en aguas de río y potables

Modo de acción: Insecticida y acaricida

DL<sub>50</sub> oral ratas: 10 mg/kg

Toxicología Concentración máxima admisible: 0.1 µg/kg ALTAMENTE TÓXICO y TERATOGENICO

## 7.) DIAZINON



Nombre común: Diazinon, dimphato

Nombre IUPAC: O, O-dietil O-2-isopropil-6-metilpirimidin-4-yl fosforotioato

Propiedades físicoquímicas

Composición: Técnicamente es 95% puro

Peso molecular: 304.3

Fórmula molecular  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$

Forma: Aceite poco colorido

Punto de ebullición: 83-84 °C/ 0.0002 mmHg, 125 °C/L mmHg

Vapor de presión:  $1.2 \times 10^{-2}$  Pa (25 °C)

SG/densidad: 1.116-1.118 (20 °C)

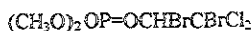
Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 3.30

Absorbancia máxima en UV: 248, 254, 288 nm

Solubilidad en agua: 60 mg/L (20 °C)

Solubilidad en otros disolventes. Completamente miscible en disolventes orgánicos comunes, ejemplo éteres, alcoholes, benceno, tolueno, hexano, ciclohexano, diclorometano, acetona, aceite de petróleo  
Estabilidad: Susceptible de oxidación a 100 °C. Estable en medios neutros, pero lentamente hidrolizado en medios alcalinos y más rápidamente en medios ácidos  
DT<sub>50</sub> (22 °C) 87 d (pH=4), 50 d (pH=7), 4 d (pH=9)  
Observaciones: Se fotodegrada en superficies terrosas y muy rápidamente en agua. Se descompone alrededor de los 200 °C  
Compatibilidad: Con otros plaguicidas, pero incompatible con materiales alcalinos  
Análisis: Por CLAR, espectrometría, o medida colorimétrica del complejo fosforoditioato  
Modo de acción: Insecticida no sistémico y acaricida, acción en el sistema respiratorio, estomacal y por contacto. Inhibidor de la colinesterasa  
Toxicología. DL<sub>50</sub> oral para ratas 300-400 mg/kg

### 8.) DIBROMO ⚡



Nombre común: Naled

Nombre IUPAC: 1,2-dibromo-2,2-dicloroetil dimetilfosfato

Propiedades físicoquímicas

Fórmula molecular: C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PBr<sub>2</sub>

Forma: Líquido poco colorido (técnicamente color ámbar y con olor parecido a los aromáticos)

Punto de fusión: 27 °C

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 1.38

Solubilidad en agua: Poco soluble

Solubilidad en otros disolventes: Completamente miscible en disolventes aromáticos y alifáticos

Altamente tóxico

Forma: Líquido amarillo

SG/densidad: 1.97

Vapor de presión: 1.4 x 10<sup>-4</sup> (20 °C)

Solubilidad en agua: Insoluble

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas. 430 mg/kg

### 9.) DICLORVOS ⚡



Nombre común: Diclorvos, diclorfos

Nombre IUPAC: 2,2 diclorovinil dimetil fosfato

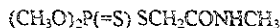
Propiedades físicoquímicas

Peso molecular: 221.0

Fórmula molecular: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P

Forma: Líquido poco colorido (técnicamente color ámbar y con olor parecido a los aromáticos)  
Punto de ebullición: 234.1 °C  
Vapor de presión: 2.1 Pa (25 °C)  
SG/densidad: 1.425 (20 °C)  
Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 1.9  
Absorbancia máxima en UV: No UV  
Solubilidad en agua: 8 g/L (25 °C)  
Solubilidad en otros disolventes: Completamente miscible en disolventes aromáticos hidrocarbonados, hidrocarburos clorados y alcoholes; moderadamente soluble en diesel, keroseno, hidrocarburos isoparafínicos, y aceites minerales  
Estabilidad: Estable al calor. Lentamente hidrolizado en agua y medios ácidos, rápidamente hidrolizado en medios alcalinos. en dimetil fosfato y dicloroacetaldehído  
DT<sub>50</sub>: 31.9 d (pH=4), 2.9 d (pH=7), 2.0 d (pH=9) (22 °C).  
Compatibilidad: Con la mayoría de los otros plaguicidas, pero incompatible con medios alcalinos, clorometionato, y diclofluanid  
Modo de acción: Insecticida y acaricida, acción en el sistema respiratorio, estomacal y por contacto. Inhibidor de la colinesterasa. Sirve para controlar insectos plaga en hogares y los que actúan contra la salud pública  
Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas: 25 mg/kg

## 10.) DIMETOATO



Nombre común: Dimetoato, fosfamida

Nombre IUPAC: O,O-dimetil S-2(metil amino)-2-oxoetil fosforoditioato

Propiedades físicoquímicas

Peso molecular: 229.28

Fórmula molecular: C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>

Forma: Cristales incoloros de olor parecido al alcanfor

Punto de fusión: 51-52 °C

Presión de vapor: 8.5 x 10<sup>-6</sup> mmHg (25 °C)

SG/densidad: 1.281

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 0.79

Absorbancia máxima en UV: 254 nm

Solubilidad en agua: 2.5 g/100 mL (25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: Completamente miscible en disolventes orgánicos, excepto hidrocarburos saturados como el hexano

Estabilidad: Estable en agua, hidrolizado en medios alcalinos

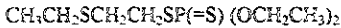
Modo de acción: Insecticida y acaricida sistémico y de contacto. Tóxico para peces y abejas

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas: 215 mg/kg

IDA: 0.01 mg/kg

Formulaciones: Contienen disolventes Cellosolve para estabilización. Disponible en concentrados emulsificantes de 20, 240 y 50 % dimetoato técnico

## 11.) DISULFOTON E



Nombre común: Disulfoton, tiodemeton, diositox, disiston

Nombre IUPAC: O,O-dietil S-(2(etiltio)etil)ditioatfosfato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 274,41

Fórmula molecular:  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_2\text{PS}_3$

Forma: Líquido poco colorido

Punto de fusión:  $-25^\circ\text{C}$

Punto de ebullición:  $132-133^\circ\text{C}$

Presión de vapor:  $1,8 \times 10^{-4}$  mmHg ( $20^\circ\text{C}$ )

SG/densidad: 1,144

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 3,95

Absorbancia máxima en UV: 220 nm

Solubilidad en agua: 12 mg/L ( $22^\circ\text{C}$ ). Se ha encontrado en aguas de río y potables

Solubilidad en otros disolventes: Miscible en disolventes orgánicos

Modo de acción: Insecticida

Toxicología  $\text{DL}_{50}$  oral para ratas: 2,3-12 mg/kg ALTAMENTE TÓXICO

## 12.) EDIFENFOS



Nombre común: Edifenfos, EDDP

Nombre IUPAC: O-etil S, S-difenil fosforoditioato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 310,4

Fórmula molecular:  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}_2$

Forma: Líquido amarillo o ligeramente café con olor característico

Punto de ebullición:  $154^\circ\text{C}/1\text{ Pa}$

Punto de fusión:  $-25^\circ\text{C}$

Vapor de presión: 13 mPa ( $20^\circ\text{C}$ )

SG/densidad: 1,251 g/cm<sup>3</sup> ( $20^\circ\text{C}$ )

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 3,30

Solubilidad en agua: 56 mg/L ( $20^\circ\text{C}$ )

Solubilidad en otros disolventes: En hexano 20-50, diclorometano, isopropanol, tolueno 200 (todo en g/1,  $20^\circ\text{C}$ ). Soluble en metanol, acetona, benceno, xileno, tetracloruro de carbono y dioxano. Poco soluble en heptano

Estabilidad: Estable en medios neutrales. Hidrolizado por ácidos y álcalis fuertes susceptible de oxidación a  $100^\circ\text{C}$ . Estable en medios neutros, pero lentamente hidrolizado en medios alcalinos y más rápidamente en medios ácidos

$\text{DT}_{50}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) 19 d (pH=7), 2 d (pH=9). Observaciones. Degradable en presencia de luz Flash point  $115^\circ\text{C}$

Compatibilidad: Con otros plaguicidas, pero incompatible con medios alcalinos

Análisis: Por CGL con TTD

Modo de acción: Fungicida foliar con acción protectora y curativa. Controla al biasto del arroz.  
 Toxicología: DL<sub>50</sub> oral para ratas 100-260 mg/kg  
 Formulaciones: Ec, DP, "Kinosan" (Bayer, Nihon Bayer), me/clas (edifenos + ) fialdehído, penicurón, varios insecticidas

### 13.) ETIÓN



Nombre común: Etión

Nombre IUPAC: O,O',O',O'-tetractil S,S'-metilén bis (fosforoditioato)

Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 384.5

Fórmula molecular: C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>1</sub>

Forma: Líquido amarillo o ligeramente café o ambar

Punto de fusión: -15 a -12 °C

Vapor de presión: 0.2 mPa (25 °C)

SG/densidad: 1.22 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 3.25 y 5.073

Solubilidad en agua: 2 mg/L (25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: Miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos ej. metanol, acetona, benceno, xileno

Estabilidad: Hidrolizado por ácidos y álcalis fuertes. No almacenar a temperaturas por debajo de los 0 y 20 °F

DT<sub>50</sub>: 390 d (pH=9). Oxidado poco a poco por el aire

Observaciones: Útil en el control de moscas, larvas que se alimentan de follaje

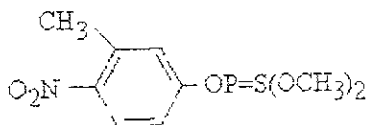
Compatibilidad: Con otros plaguicidas, pero incompatible con medios alcalinos

Análisis: Por CGL con TID

Toxicología: DL<sub>50</sub> oral para ratas 208 mg/kg

Formulaciones: Polvo humectable 25%, concentrados emulsificables, gránulos 5%

### 14.) FENITROTIÓN



Nombre común: Fenitrotion, metilnitrofos

Nombre IUPAC: O,O'-dimetil O-(3-metil-4-nitrofenil)fosforoditioato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular 277.23

Fórmula molecular:  $C_9H_{12}NO_4P_2S$

Forma: Líquido amarillo o ligeramente café o ambar

Punto de ebullición: 140-145 °C/0.1 mmHg

Vapor de presión: 18 mPa (20 °C)

SG/densidad: 1.32-1.34 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 3.38

Absorbancia máxima en UV: 208, 254, 268 nm.

Solubilidad en agua: 14 mg/L (20-25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: >1 g/kg de diclorometano, metanol, xileno; 42 g/kg hexano

Estabilidad: Estable por dos años si se almacena a temperaturas entre los 20-25 °C. Hidrolizado en álcalis, a 30 °C 50% de la pérdida ocurre en 4.5 h en una solución 10 M de hidróxido de sodio

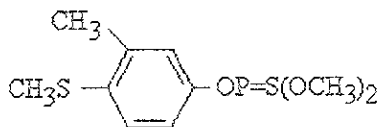
Observaciones: Insecticida patente por contacto, efectivo contra una amplia variedad de plagas como insectos chupadores y masticadores (del café o trigo). Efectivo contra la malaria

Análisis: Por OGL con TID

Toxicología: DL<sub>50</sub> oral para ratas 250-800 mg/kg

Formulaciones: Dicofen, Novathion; mezclas Anthomix, Sandothion, Danitol-S, Sumimik

### 15.) FENTIÓN



Nombre común: Fenitión

Nombre IUPAC: O,O-dimetil-O-4-metiltio-m-toilfosforotionato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 278.32

Fórmula molecular:  $C_{10}H_{15}O_3PS_2$

Forma: líquido incoloro

Punto de ebullición: 87 °C

Vapor de presión: 4 mPa (20 °C)

SG/densidad: 1.250 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)

Absorbancia máxima en UV: 220, 254 nm

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 4.09, 4.84

Solubilidad en agua: 4.2 mg/L (20 °C)

Solubilidad en otros disolventes: > 1g/kg de diclorometano, 2-propanol

Estabilidad: Estable <=210 °C, a la luz y a los álcalis fuertes

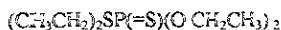
Observaciones: Insecticida de contacto y el estómago con acción persistente y penetrante. Efectivo contra las moscas de la fruta, insectos de los cereales

Análisis: Colorimetría

Toxicología: DL<sub>50</sub> oral para ratas 245-615 mg/kg

Formulaciones: Baytex, WP (400 g/kg), HN (600 g/L), icbaycid con uso doméstico, EC (500-1000g/L) para uso agrícola, Quelotox contra pájaros tejedores, Tiguvon contra parásitos

## 16.) FORATO



Nombre común: Forato

Nombre IUPAC: O, O-dietil-S-(cúltiometil) fosforoditroato

Propiedades físicoquímicas

Peso molecular: 260.40

Fórmula molecular:  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}_2\text{PS}_3$

Forma: Líquido claro

Punto de ebullición: 118-120 °C (0.8 mmHg)

Vapor de presión:  $5.4 \times 10^{-4}$  mmHg (20 °C)

SG/densidad: 99% de pureza, 1.167 (25 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol ( $\log P$ ) = 3.67-3.826

Solubilidad en agua: 50mg/L (temperatura ambiente)

Solubilidad en otros disolventes: Miscible en tetracloruro de carbono, dioxan, aceites vegetales, alcoholes, éteres y ésteres

Estabilidad: Estable a temperatura ambiente, pero hidrolizado en medios alcalinos

Toxicología  $\text{DL}_{50}$  oral para ratas: 2-4 mg/kg

Análisis: Productos con CGL, y residuos con CGL y TID

## 17.) FOSDRÍN



Nombre común: Fosdrin, mevinfos

Nombre IUPAC: O,O-dimetil-1-carbometoxi-1-propen-2il fosfato

Propiedades físicoquímicas

Peso molecular: 224.15

Fórmula molecular:  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{P}$

Forma: Líquido ligeramente amarillo

Punto de ebullición: 99-103 °C

Vapor de presión:  $1.28 \times 10^{-4}$  mmHg (20 °C)



SG/densidad: 1.24 (20 °C)

Solubilidad en agua: Miscible

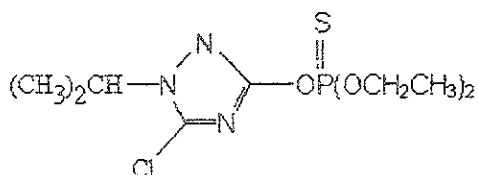
Solubilidad en otros disolventes: Miscible en disolventes orgánicos como acetona, benceno, cloroformo, tetracloruro de carbono

Estabilidad: Duración de 13 d en medios ácidos y suelos neutrales. Degradación intervalo de 164 d en muestras de aguas superficiales de 50-0.1 µg/L

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas: 3 mg/kg. Altamente tóxico

Análisis: Productos con CGL, y residuos con CGL y TID

## 18.) ISAZOFOS



Nombre común: isazofos

Nombre IUPAC: O-5-cloro-1-isopropil-1H-1,2,4-triazol-3-yl O, O-diethyl fosforotioato

### Propiedades físicoquímicas

Peso molecular: 313.7

Fórmula molecular: C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS

Forma: Líquido amarillo

Punto de ebullición: 120 °C (36 Pa)

Vapor de presión: 7.5 x 10<sup>-3</sup> Pa (20 °C)

SG/densidad: 1.23 (20 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 2.99-3.82

Solubilidad en agua: 168 mg/L (20 °C)

Solubilidad en otros disolventes: Miscible en disolventes orgánicos, ejemplo cloroformo, metanol, benceno

Estabilidad: Hidrolizado más rápidamente en medios alcalinos que en ácidos. Se descompone a los 200 °C. DT<sub>50</sub>: 85 d (pH=5), 48 d (pH=7), 19 d (pH=9) (20 °C)

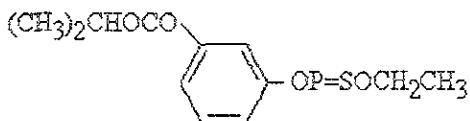
Modo de acción: Insecticida y nematocida, sistémico por contacto y acción en el sistema estomacal

Inhibidor de la colinesterasa. Se usa en cultivos de plátanos, cítricos, algodón, vegetales, etc

Análisis: Productos con CGL, y residuos con CGL y TID

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas: 40-60mg/kg

## 19.) ISOFENFOS



Nombre común: Isofenfos

Nombre IUPAC: Isopropil O-(etoxi(isopropilamino fosfinatoil))

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 345.39

Forma: Aceite incoloro

Vapor de presión: 0.53 mPa (20 °C)

SG/densidad: 1.13 (20 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 4.01-4.121

Solubilidad en agua: 18 mg/kg (20 °C)

Solubilidad en otros disolventes: Miscible > 600 g/kg de ciclohexano, diclorometano

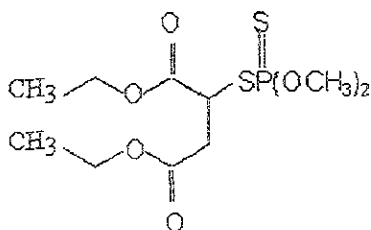
Modo de acción: Insecticida por contacto y acción en el sistema estomacal. Efectivo contra insectos que residen en los suelo y raíces

Análisis: Con CGL y FID

Toxicología DL<sub>50</sub> para ratas orales: 28-38 mg/kg

Formulaciones: EC(500 g/L); WP (400 g/kg), GR, tratamiento de semillas

## 20.) MALATTON



Nombre común: Maldison, malation, mercaption

Nombre IUPAC: Dietil (dimetoxifosfinotiolto) succinato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 330.35

Forma: Líquido translúcido, color ambar

Punto de ebullición: 156-157 °C / 0.7 mmHg

Presión de vapor: 5.3 mPa (30 °C)

SG/densidad: 1.23 (25 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 2.89

Absorbancia máxima en UV: 205 nm

Solubilidad en agua: 145 mg/L (20-25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: 350 g petróleo/L

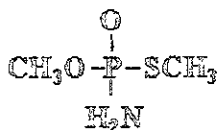
Modo de acción: Insecticida no sistémico y acaricida de baja toxicidad para mamíferos

Análisis: con CG y colorimetría

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas 2800 mg/kg

Formulaciones: EC(25-1000 g/L); WP (250-500 g/kg); Pyfanon. Malatox

## 21.) METAMIDOFOS 2



Nombre común: Metamidofos, Tamaron

Nombre TUPAC: O,S-dimetil fosoroamidato

Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 141.13

Forma: líquido incoloro

Fórmula molecular: C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>2</sub>PS

Punto de fusión: 46.1 °C

Presión de vapor: 1.7 x 10<sup>-5</sup> mmHg (20 °C)

SG/densidad 1.131 (25 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = -0.8

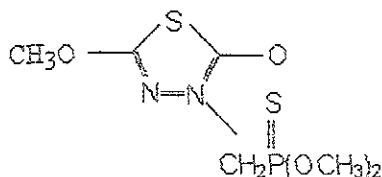
Solubilidad en agua: >200 g/L

Solubilidad en otros disolventes: En disolventes orgánicos como benceno, diclorometano, etanol, dietil éter, n-hexano, isopropanol, keroseno, xileno

Modo de acción: Insecticida

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas. 10-60 mg/kg

## 22.) METIDATION



Nombre común: Metidation

Nombre TUPAC: S-2,3-dihidro-5-metoxi-2-oxo-1,3,4-tiofiazol-3-il-metil O,O-dimetil fosforoditioato

Propiedades físicoquímicas

Peso molecular: 302.31

Forma cristales.

Punto de fusión: 39-40 °C

Presión de vapor: 0.186 mPa (20 °C)

SG/densidad: 1.495 (25 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 2.32

Absorbancia: 216 nm

Solubilidad en agua: 250 mg/L (20-25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: 690 g/kg de acetona; 850 g/kg ciclohexanona, 260 g/kg de etanol

Estabilidad: Relativamente estable a la hidrólisis en medio ligeramente ácido y neutro, menos estable en pH muy ácidos y alcalinos

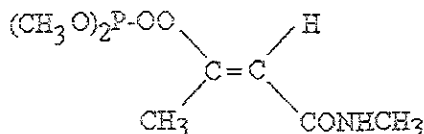
Modo de acción: Insecticida no sistémico que controla un amplio rango de insectos chupadores y come hojas. Uso específico contra insectos con escamas

Análisis: con CGL y CCF

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas: 25-54 mg/kg

Formulaciones: Supracide, Ultracide Ciba Geigy, EC(200-400 g/L), Ultracide Ulvair

### 23.) MONOCROTOFOS



Nombre común: Monocrotopfos, azodin, nuvacron

Nombre IUPAC: Dimetil(E)-1-metil-2-(metilcarbamoi)vinilfosfato

Propiedades físicoquímicas

Peso molecular: 223.16

Forma: Cristales

Punto de fusión: 54-55 °C

Presión de vapor: 7 x 10<sup>-5</sup> mmHg (20 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 0.6

Solubilidad en agua: 100%

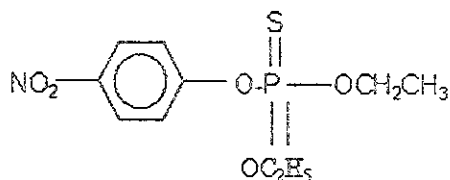
Solubilidad en otros disolventes: Acetona; etanol, poco soluble en aceites minerales

Estabilidad: Inestable en alcoholes de bajo peso molecular y glicoles. Estable en cetonas y alcoholes de alto peso molecular. A pH= 7 y 38 °C es de 23 días si su concentración es de 2 ppm

Modo de acción: Insecticida y acaricida sistémico y de contacto. Poco persistente. Altamente tóxico a peces y abejas

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas: 20 mg/kg ALTAMENTE PELIGROSO

## 24.) PARATIÓN



Nombre común: Paratión, tiofos

Nombre químico (IUPAC): O,O-diethyl O-4-nitrofenil fosforotioato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 291.25

Punto de ebullición: 157-162 °C

Presión de vapor: 5 mPa (20 °C)

Absorbancia máxima en UV: 205, 235 nm

SD/densidad: 1.265

Viscosidad: 1.537 (25 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 3.83

Solubilidad (25 °C): 24 mg/L de agua. Ligeramente soluble en petróleo

Características En grado técnico es un líquido de color café con olor a ajo. Es hidrolizado en medio alcalino y se isomeriza al análogo O,S-diethyl

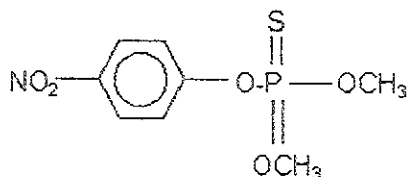
Usos: Como insecticida y acaricida con acción fumigante

Toxicología DL50 oral (agudo) en ratas macho: 13 mg/kg, en hembras. 3.6 mg/kg

Formulaciones: Fostox E, EC (200g/kg), Geofos, Kris, Penncap-E

Análisis: CGL y CLAR

## 25.) PARATIÓN METÍLICO



Nombre común: Metil paratión, Metafos

Nombre químico (IUPAC): O,O-dimetil O-4-nitrofenil fosforotioato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 263.20

Punto de fusión: 35-36 °C

Presión de vapor: 1.3 mPa (20 °C)

SD/densidad: 1.358

Viscosidad: 1.5515 (25 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) 2.04

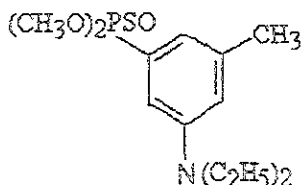
Solubilidad (25 °C): 55-60 mg/L de agua Ligeramente soluble en petróleo

Características: En grado técnico es un líquido de color claro a oscuro roquemado. Es hidrolizado en medio alcalino y se isomeriza al análogo O,S-dimetil

Usos: Como insecticida con acción fumigante, es generalmente recomendado de 15-25g/100 L. No persistente

Toxicología DL<sub>50</sub> oral (agudo) en ratas macho. 14 mg/kg, en hembras 24 mg/kg

## 26.) PIRIMIFOS-METIL



Nombre común: Pirimifos-metil

Nombre IUPAC: O-O-dimetil O-(2-dietilamino-6-metilpirimidin-4-yl) fosforotioato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 305.3

Fórmula molecular: C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS

Forma: Material colorido inodoro

Punto de fusión: 15-18 °C (36 Pa)

Vapor de presión:  $1.1 \times 10^{-4}$  mmHg (30 °C)

SG/densidad: 1.157 (30 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 4.19-4.32

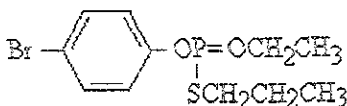
Solubilidad en agua: 5mg/L (30 °C)

Solubilidad en otros disolventes: Miscible en disolventes orgánicos, e hidrolizado por álcalis y ácido fuertes

Estabilidad: Se descompone alrededor de los 100 °C

Toxicología DL<sub>50</sub> oral para ratas hembra: 1840-2260 mg/kg

## 27.) PROFENOFOS



Nombre común: Profenofos

Nombre IUPAC: O-4-bromo-2-clorofenil O-etil S-propil fosforotioato

### Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 373.6

Fórmula molecular:  $C_{11}H_{15}BrClO_3PS$

Forma: Líquido amarillo pálido

Punto de ebullición: 100 °C

SG/densidad: 1.455 (20 °C)

Solubilidad en agua: 28 mg/L (25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: Miscible en disolventes orgánicos

Estabilidad: Relativamente estable bajo condiciones neutras

Usos: Insecticida no sistémico y acaricida de contacto

Toxicología  $LD_{50}$  oral para ratas: 3300 mg/kg

## 28.) TERBUFOS



Nombre común: Terbufos

Nombre IUPAC: S-tert-butiltiometil O,O-dietilfosforoditioato

Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 288,41

Forma: Líquido

Punto de ebullición: 69 °C

SG/densidad: 1.105 (24 °C)

Solubilidad en agua: 15 mg/L (25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: miscible en disolventes orgánicos

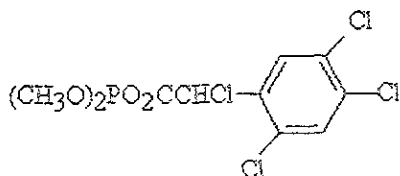
Estabilidad: Se hidroliza rápidamente en soluciones amortiguadoras

Usos: Insecticida de contacto e ingestión, poco persistente, olor desagradable

Toxicología  $LD_{50}$  en codorniz: 15 mg/kg

Análisis: Por CGL

## 29.) TETRACLORVINFOS &



Nombre común: Tetraclorvinfos, rabón

Propiedades fisicoquímicas

Peso molecular: 365,96

Fórmula molecular:  $C_{10}H_9Cl_4O_2P$

Punto de fusión: 97-98 °C

Vapor de presión:  $4,2 \times 10^{-8}$  (20 °C)

Forma. Líquido color amarillento

SG/densidad: 1.52 (30 °C)

Logaritmo del coeficiente de reparto agua/octanol (log P) = 2.36-3.530

Solubilidad en agua 11 mg/L (25 °C)

Solubilidad en otros disolventes: Xileno <5%, 40-50% en cloroformo a temperatura ambiente

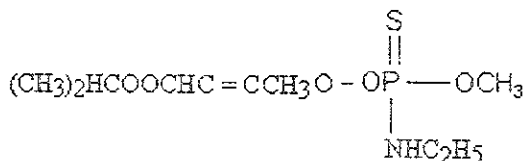
Estabilidad: Estable durante el almacenamiento (vida media)  $\geq$  2 años a 20 °C y a la luz

DT<sub>50</sub> 11 d (pH=3), 1 año (pH=6), 41 d (pH=9) (20 °C)

Observaciones: Estable en soluciones neutras, e inestable en condiciones alcalinas

Toxicología DL<sub>50 oral</sub> para ratas 1100-1125 (mg/kg)

### 30.) SAFROTIN



Nombre común Safrotin, propetamfos

Nombre UIPAC: (E)-O-2-isopropoxycarbonil-1-metilvinil-O-metil-etilfosforamidato

Propiedades fisicoquímicas

Fórmula molecular C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>PS

Líquido poco colorido

SD/densidad 1.25 (25 °C)

Poco soluble en agua

DL<sub>50 oral</sub> para ratas 75 (mg/kg)



APÉNDICE B. Espectros de absorción  
de los plaguicidas en estudio en la  
región UV

Spectrum Plot Report

#7 of plaguicid lib

File: c:\respaldolcume016.run

CR: 2.562 min PuP (190->367 nm) = 206.453 nm

Name: Clorfenvíncos

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 4-JUN-98 3:47 PM

Scan Rate: 10.651 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

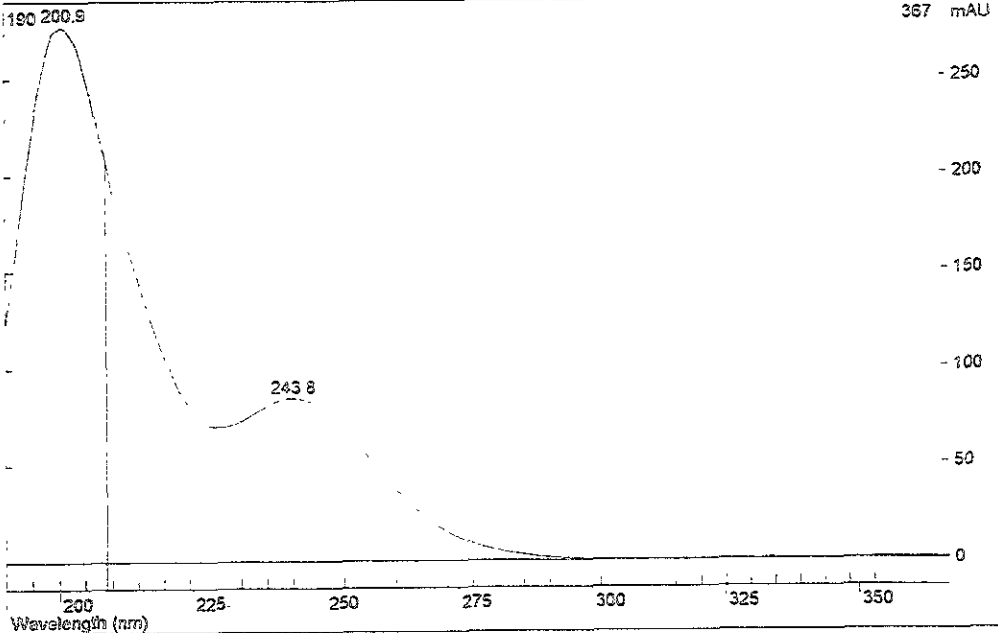
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	122.780	229	69.817	268	23.808	306	0.328
195	221.092	234	72.575	273	14.763	311	0.317
200	276.089	239	80.311	278	8.776	316	0.359
205	253.498	244	84.099	282	5.203	320	0.382
210	190.990	249	79.735	287	2.953	325	0.347
215	145.485	254	67.921	292	1.549	330	0.401
220	106.899	258	52.269	297	0.793	334	0.448
224	80.070	263	36.713	302	0.481	339	0.431

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.3166 to 277.78 mAU

Max Wavelength (nm): 200.92 243.83  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 39.3%

Peak Apex at 2.562 min PuP = 206.45 nm



Print Date: 24 Mar 2000 11:59:14

Spectrum Plot Report

#33 of plaguici.lib

File: c:\vspaldotcume013.run

W: 4.233 min PuP (190->367 nm) = 209.219 nm

Name: Chlorpirifos

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Enka

Run Date: 4-JUN-98 5:24 PM

Scan Rate: 10.951 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.718 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

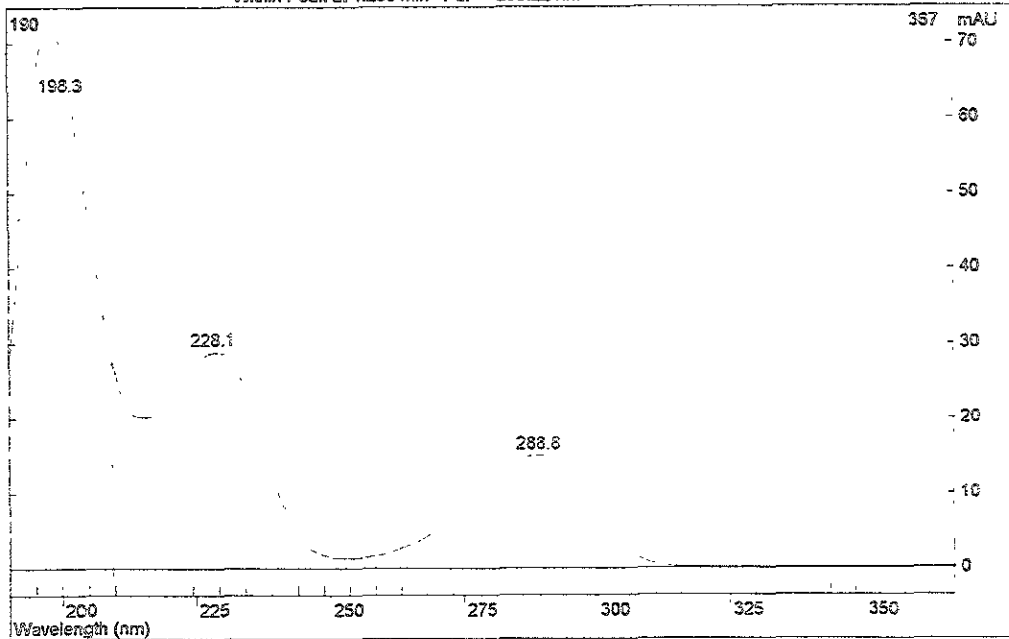
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	27.660	229	26.685	266	4.301	306	2.229	344	0.105
195	64.729	234	23.399	273	6.779	311	0.549	348	0.148
200	69.672	239	12.534	276	9.933	316	0.163	353	0.128
205	46.364	244	4.156	282	13.005	320	0.095	358	0.110
210	26.027	249	1.720	287	14.903	325	0.085	362	0.188
215	20.129	254	1.331	292	14.484	330	0.124	367	0.192
220	22.054	258	1.662	297	11.615	334	0.087		
224	26.799	263	2.634	302	6.674	338	0.127		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.0854 to 71.164 mAU

Max Wavelength (nm):	196.31	228.14	288.83
Percent of Max Abs.:	100.0%	40.6%	21.1%

Within Peak at 4.233 min PuP = 209.22 nm



Print Date: 24 Mar 2000 13:16:46

Spectrum Plot Report

#5 of plaguici.lib

File: c:\vespaid\cuma010.run  
 IR: 3.250 min PuP (190->367 nm) = 208.719 nm  
 Name: Cloprinioc-metil  
 85:15 % MECH C18

Instrument: Diode Array Detect  
 Method: EAPF1.MTH  
 Operator: Erika  
 Run Date: 4-JUN-95 3:02 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz  
 Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm  
 Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

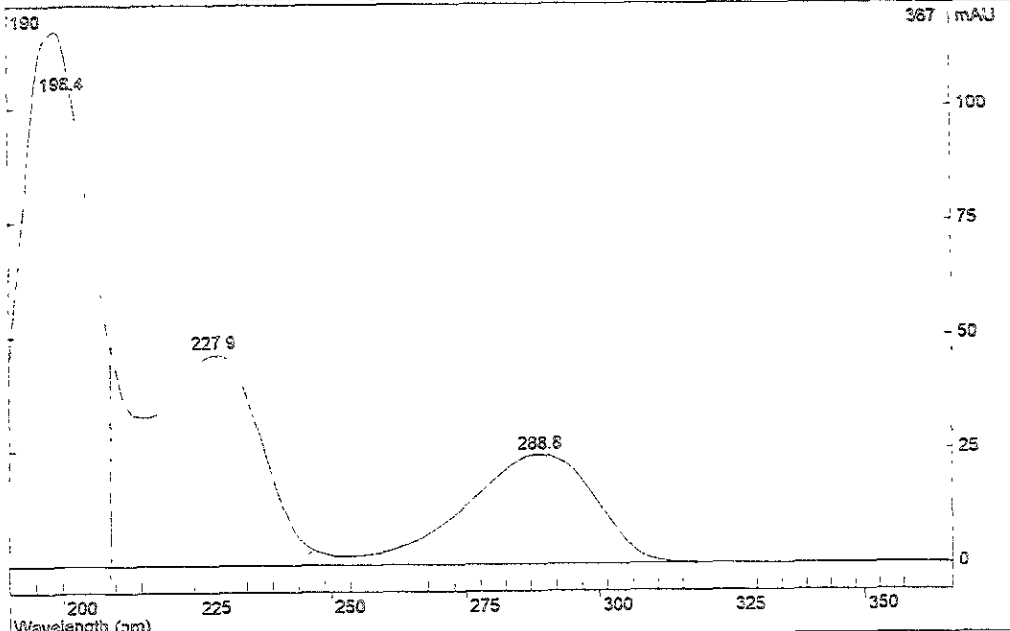
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	44.865	229	45.714	268	6.758	306	3.331	344	0.098
195	105.370	234	36.662	273	10.789	311	0.734	348	0.113
200	114.232	239	18.826	278	15.736	316	0.140	353	0.104
205	75.993	244	5.934	282	20.595	320	0.058	358	0.128
210	42.360	249	2.397	287	23.602	325	0.055	362	0.142
215	32.455	254	1.874	292	22.874	330	0.059	367	0.151
220	35.495	258	2.456	297	18.175	334	0.047		
224	43.111	263	4.026	302	10.295	338	0.047		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.0473 to 116.52 mAU

Max Wavelength (nm): 198.37 227.95 288.76  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 39.6% 20.4%

Within Peak at 3.250 min PuP = 208.72 nm



Print Date: 24 Mar 2000 11:51:54

Spectrum Plot Report

#28 of pleguiid.lbr

File: c:\respaldol\cume329.run

CR: 1.413 min PuP (190->367 nm) = 197.636 nm

Name: Demeton-s

85:15 MECH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 7-JUL-98 2:49 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table

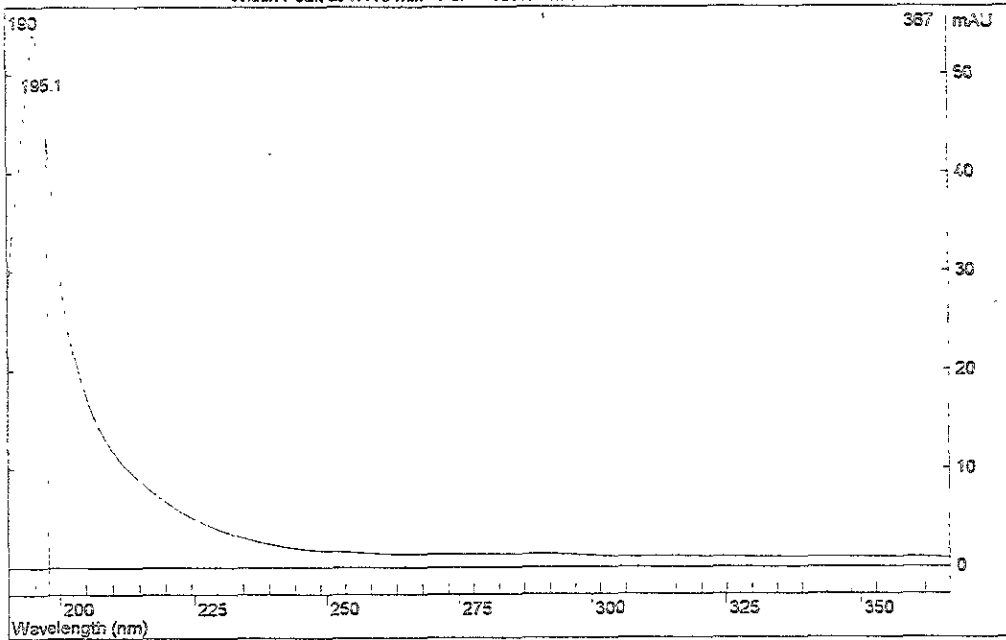
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	28.292	229	3.894	268	1.266	306	1.048	344	1.000
195	54.187	234	3.005	273	1.300	311	1.062	348	0.980
200	30.864	239	2.380	278	1.292	316	1.111	353	0.987
205	17.516	244	1.940	282	1.317	320	1.063	358	0.971
210	11.815	249	1.696	287	1.323	325	1.033	362	0.972
215	8.789	254	1.580	292	1.352	330	1.011	367	0.866
220	6.668	258	1.422	297	1.254	334	0.988		
224	5.073	263	1.320	302	1.120	338	0.992		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.8665 to 54.204 mAU

Max Wavelength (nm): 195.13

Percent of Max Abs.: 100.0%

Within Peak at 1.413 min PuP = 197.64 nm



Print Date: 24 Mar 2000 13:13:46

Spectrum Plot Report

#10 of plaguici.lbr

File: c:\respaldotcume028.run

IR: 2.759 min PuP (190->367 nm) = 210.204 nm

Name: Diazinon

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 4-JUN-96 5 15 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table

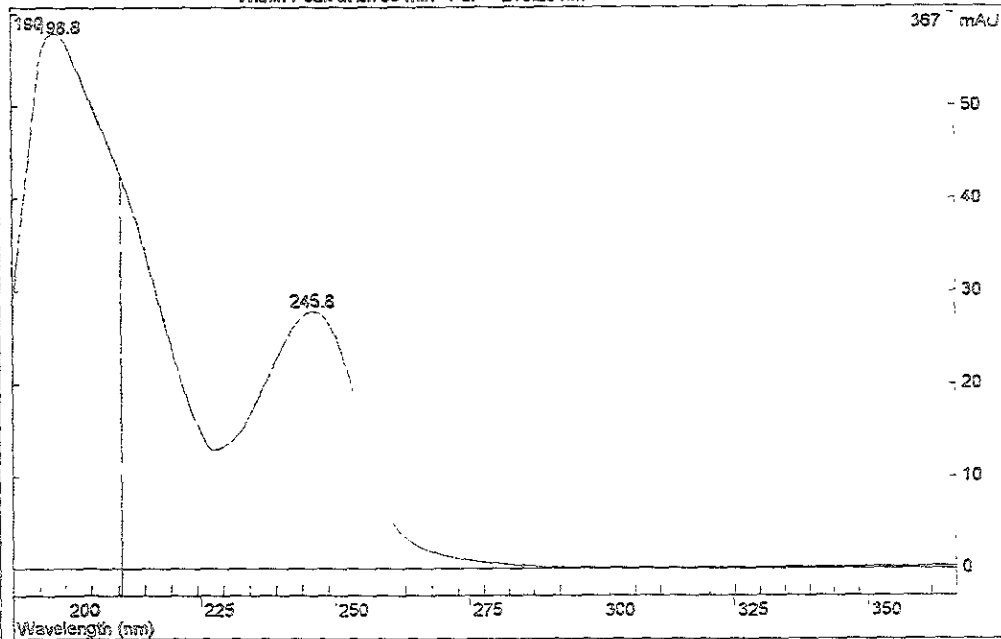
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	29.013	229	13.191	268	1.759	306	0.104	344	0.132
195	54.397	234	16.509	273	1.065	311	0.097	348	0.170
200	57.052	239	22.469	278	0.669	316	0.124	353	0.211
205	50.329	244	27.240	282	0.412	320	0.142	358	0.158
210	43.162	249	26.525	287	0.231	325	0.132	362	0.234
215	34.435	254	18.748	292	0.132	330	0.126	367	0.247
220	23.975	258	8.270	297	0.114	334	0.140		
224	15.547	263	3.303	302	0.122	339	0.163		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.0969 to 57.272 mAU

Max Wavelength (nm): 198.84 245.77

Percent of Max Abs.: 100.0% 48.2%

Within Peak at 2.759 min PuP = 210.20 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:17:32

Spectrum Plot Report

#21 of plaguici.lbr

File: c:\respaldo\curme273.run

IR: 2.046 min PuP (190->367 nm) = 203.620 nm

Name: Dibrom

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 30-JUN-98 9:08 AM

Scan Rate: 10.351 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

Absorbance Table

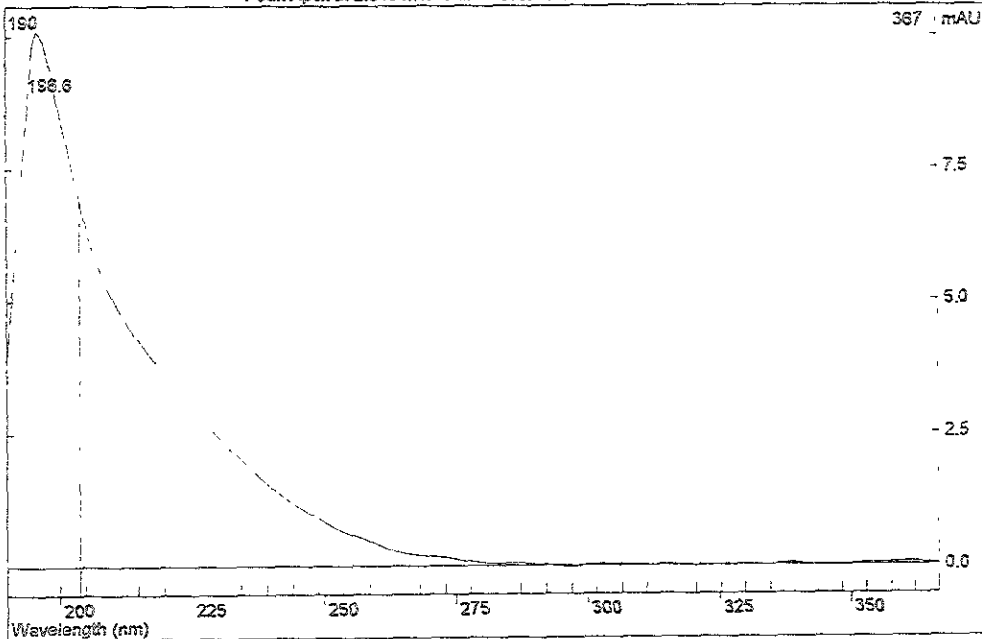
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	3.937	220	2.496	268	0.197	306	0.012	344	-0.012
195	9.853	234	2.008	273	0.150	311	0.002	348	-0.017
200	8.536	239	1.556	278	0.078	316	0.012	353	0.032
205	6.415	244	1.161	282	0.035	320	-0.015	358	0.034
210	5.077	249	0.897	287	0.047	325	0.008	362	0.055
215	4.269	254	0.642	292	0.012	330	0.000	367	0.008
220	3.648	258	0.464	297	-0.024	334	0.005		
224	3.078	263	0.281	302	0.027	339	0.037		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: -0.0244 to 10.218 mAU

Max Wavelength (nm): 193.56

Percent of Max Abs.: 100.0%

Peak Apex at 2.046 min PuP = 202.62 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:45:31

Spectrum Plot Report

(20 of plaguici.lbr

File: c:\respaidd\cume203.run

W: 1.352 min PuP (190->367 nm) = 193.149 nm

Name: Disulfoton

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Enka

Run Date: 18-JUN-98 3:19 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table

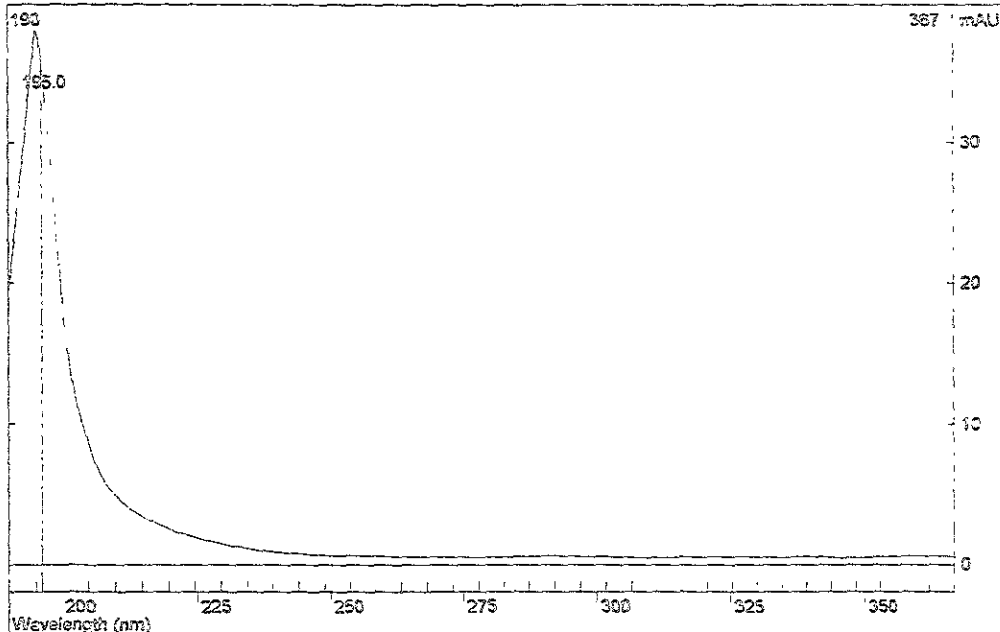
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	19.335	229	1.479	268	0.553	306	0.506	344	0.536
195	37.950	234	1.144	273	0.543	311	0.501	348	0.510
200	19.065	239	0.909	278	0.507	316	0.574	353	0.570
205	6.672	244	0.769	282	0.590	320	0.565	358	0.619
210	4.926	249	0.646	287	0.590	325	0.563	362	0.619
215	3.426	254	0.643	292	0.627	330	0.562	367	0.585
220	2.585	258	0.613	297	0.576	334	0.523		
224	1.946	263	0.546	302	0.567	339	0.602		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.5067 to 37.950 mAU

Max Wavelength (nm): 194.96

Percent of Max Abs.: 100.0%

Within Peak at 1.352 min PuP = 193.15 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:43:24



Spectrum Plot Report

#24 of plaguicid1.br

File: c:\respaldol\cuma282.run

W: 3.066 min PuP (190->367 nm) = 207.212 nm

Name: Edifenfos

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erka

Run Date: 30-JUN-98 10:22 AM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.715 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

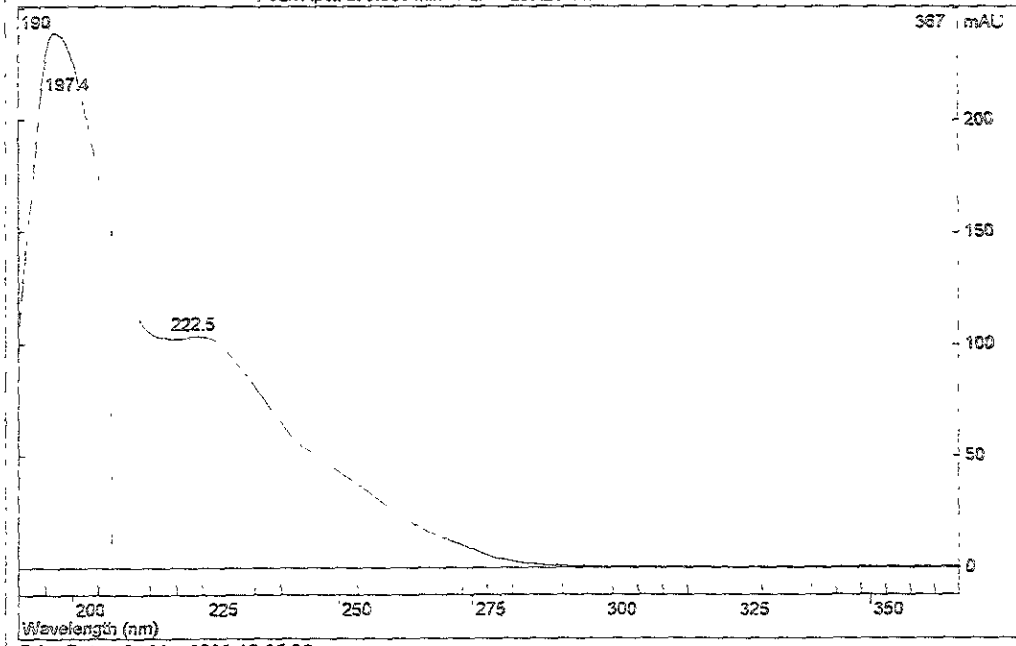
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	107.028	229	95.696	266	14.553	306	0.397	344	0.341
195	227.805	234	80.914	273	10.114	311	0.361	348	0.411
200	226.784	239	64.871	278	5.548	316	0.358	353	0.440
205	174.588	244	52.475	282	2.893	320	0.346	358	0.508
210	129.861	249	44.461	287	1.490	325	0.312	362	0.508
215	104.953	254	36.873	292	0.846	330	0.358	367	0.541
220	102.030	258	28.307	297	0.571	334	0.379		
224	102.966	263	20.845	302	0.445	339	0.356		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.3119 to 242.52 mAU

Max Wavelength (nm): 197.41 222.51  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 42.7%

Peak Apex at 3.066 min PuP = 207.21 nm



Print Date: 24 Mar 2000 13:05:32

Spectrum Plot Report

#15 of plaguici.lbr

File: c:\respaldocorne044.run

tR: 3.502 min PuP (190->367 nm) = 205.871 nm

Name: Etion

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Ericz

Run Date: 4-JUN-98 7:12 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	22.305	229	13.491	268	0.251	306	0.086	344	0.078
195	40.181	234	9.585	273	0.144	311	0.066	348	0.137
200	41.133	239	6.620	278	0.124	316	0.058	353	0.116
205	38.714	244	4.781	282	0.104	320	0.061	358	0.132
210	33.664	249	3.128	287	0.093	325	0.104	362	0.099
215	30.008	254	1.866	292	0.076	330	0.094	367	0.168
220	24.737	258	0.991	297	0.071	334	0.128		
224	18.709	263	0.506	302	0.066	339	0.085		

Channel Range: 193 to 367 nm Absorbance Range: 0.0583 to 41.413 mAU

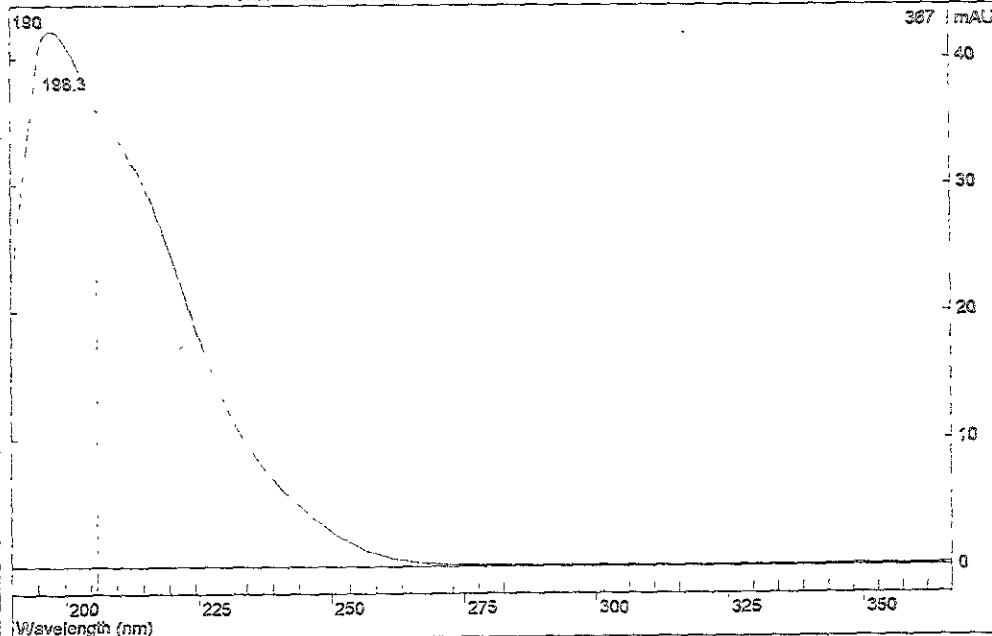
Max Wavelength (nm):

198.32

Percent of Max Abs.:

100.0%

Within Peak at 3.502 min PuP = 205.87 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:29:04

Spectrum Plot Report

#2 of plaguici.lbr

File: c:\vespa\delcume004.run

tR: 2.242 min PuP (190->367 nm) = 224.974 nm

Name: Fenitrocion

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Enks

Run Date: 4-JUN-98 2:22 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

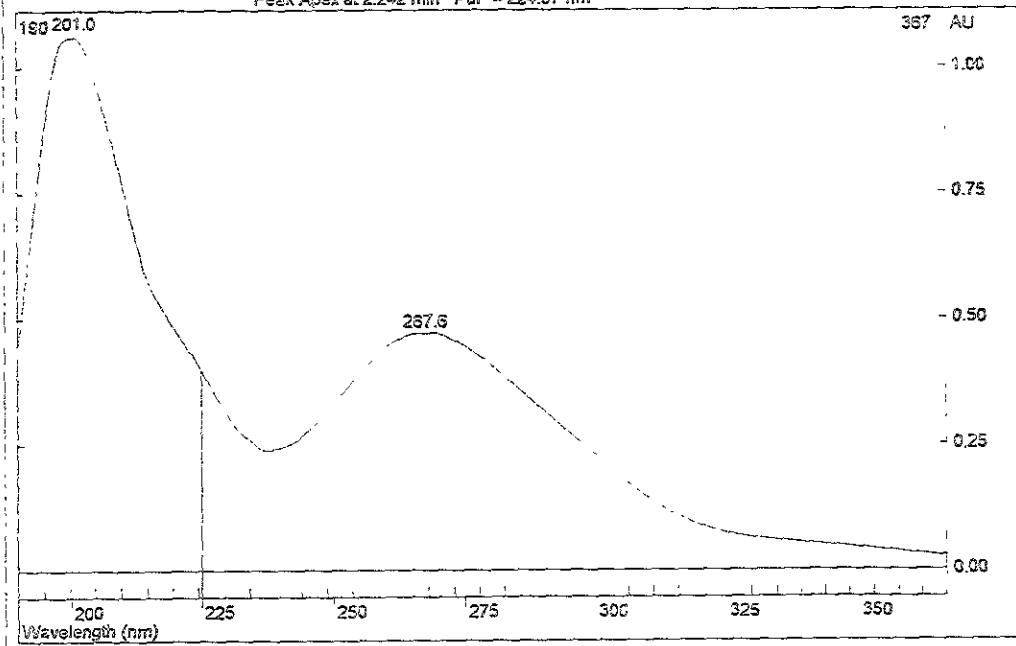
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
180	445.169	229	319.317	268	470.146	306	171.696	344	49.638
195	866.089	234	257.422	273	455.372	311	136.145	348	45.174
200	1060.875	239	240.807	278	423.853	316	107.528	353	40.554
205	984.025	244	265.467	282	384.106	320	86.680	358	35.872
210	783.189	249	315.838	287	341.535	325	73.293	362	31.095
215	577.161	254	374.874	292	296.353	330	64.731	367	26.444
220	485.332	258	427.584	297	255.167	334	58.820		
224	408.655	263	461.517	302	212.313	338	54.130		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.0264 to 1.0673 AU

Max Wavelength (nm): 200.96 267.56  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 44.1%

Peak Apex at 2.242 min PuP = 224.97 nm



Print Date: 24 Mar 2000 11:44:14

Spectrum Plot Report

51 of plaguicid.lbr

File: c:\respaldolcume002.run

IR: 2.765 min PuP (190->367 nm) = 211.346 nm

Name: Fenitro

85:15 MEOH:H2O C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: ZAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 4-JUN-98 2:09 PM

Scan Rate: 10.651 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

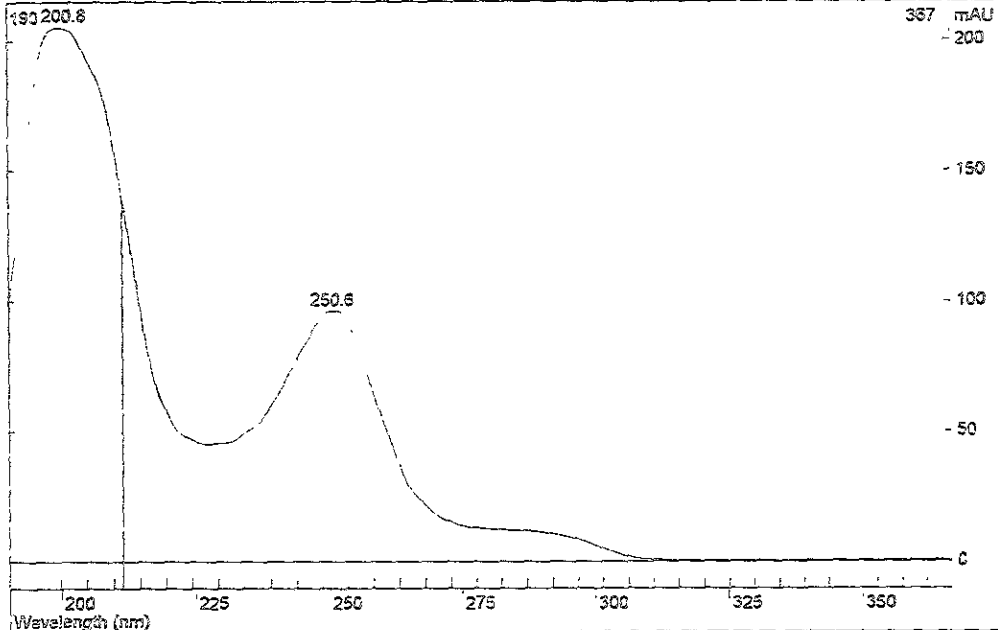
Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table									
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	99.072	229	45.236	268	21.469	306	1.881	344	0.441
195	181.577	234	49.094	273	15.026	311	0.729	348	0.428
200	204.830	239	59.575	278	12.825	316	0.391	353	0.465
205	193.623	244	77.838	282	12.199	320	0.296	358	0.527
210	159.708	249	64.453	287	11.761	325	0.308	362	0.552
215	97.045	254	91.864	292	10.520	330	0.352	367	0.545
220	57.644	258	63.731	297	8.291	334	0.312		
224	46.563	263	36.367	302	4.826	339	0.369		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.2956 to 205.36 mAU

Max Wavelength (nm): 200.76 250.55  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 46.6%

Within Peak at 2.765 min PuP = 211.34 nm



Print Date: 24 Mar 2000 11:35:50

Spectrum Plot Report

#16 of plaguici.lbr

File: c:\respaidd\cume046.run

SR: 2.943 min PuP (190->367 nm) = 205.331 nm

Name: Forato

85:15 MECH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 4-JUN-98 7:26 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

Absorbance Table

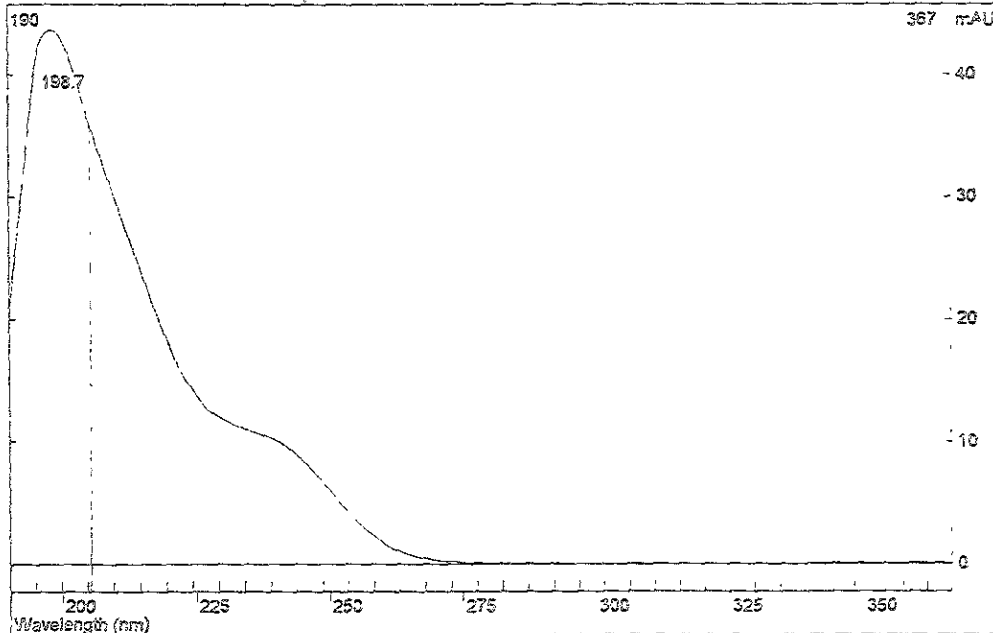
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	20.938	229	11.975	268	0.445	306	0.031	344	0.073
195	40.738	234	11.025	273	0.187	311	0.038	348	0.035
200	42.861	239	10.242	278	0.080	316	0.030	353	0.062
205	36.513	244	8.835	282	0.048	320	0.013	358	0.070
210	30.195	249	6.643	287	0.045	325	0.023	362	0.111
215	24.050	254	4.218	292	0.038	330	0.029	367	0.058
220	18.350	259	2.281	297	0.031	334	-0.029		
224	14.188	263	1.021	302	-0.012	339	0.015		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: -0.0291 to 43.218 mAU

Max Wavelength (nm): 196.71

Percent of Max Abs.: 100.0%

Peak Apex at 2.943 min PuP = 205.33 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:33:48

Spectrum Plot Report

#18 of plaguci.lbr

File: c:\vespa\aida\cume131.run

IR: 1.837 min PuP (190->367 nm) = 213.043 nm

Name: Foscin

85:15 MECH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 12-JUN-98 9:55 AM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

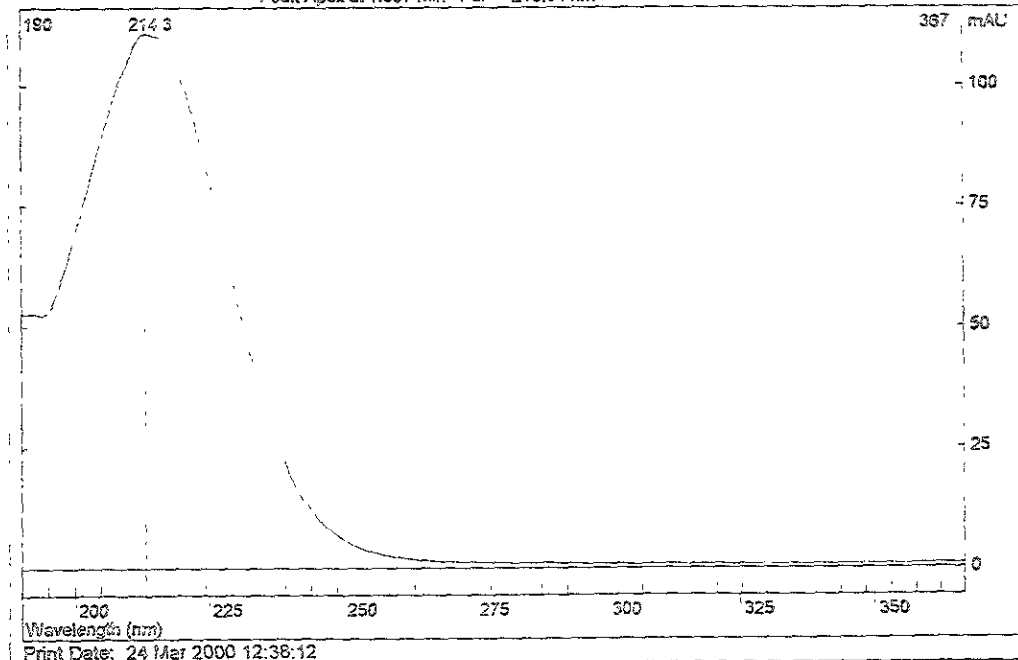
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	52.498	229	59.658	266	1.317	306	0.783	344	0.767
195	52.855	234	37.881	273	1.136	311	0.824	348	0.723
200	68.508	239	21.952	278	1.079	316	0.793	353	0.727
205	68.146	244	12.133	282	0.972	320	0.810	358	0.757
210	104.376	249	6.780	287	0.989	325	0.758	362	0.837
215	110.323	254	3.953	292	0.852	330	0.769	367	0.851
220	102.702	258	2.461	297	0.833	334	0.749		
224	83.591	263	1.746	302	0.809	339	0.724		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.7234 to 110.35 mAU

Max Wavelength (nm): 214.30  
Percent of Max Abs.: 100.0%

Peak Apex at 1.837 min PuP = 213.04 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:38:12

Spectrum Plot Report

#13 of pleguici.fbr

File: c:\vsspald\cume038.run

SR: 2.101 min PuP (190->367 nm) = 221.762 nm

Name: Gufon

85:15 MECH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPFI MTH

Operator: Enka

Run Date: 4-JUN-86 6:28 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

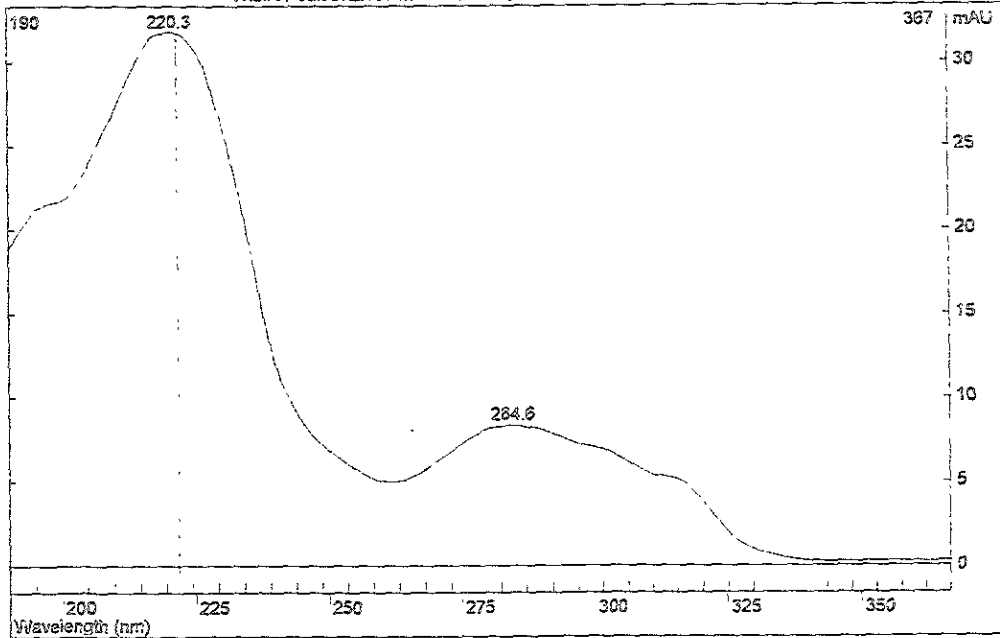
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	18.896	229	26.993	268	5.737	308	6.167	344	0.249
195	21.205	234	20.579	273	6.808	311	5.374	348	0.231
200	21.700	239	13.039	278	7.774	316	5.107	353	0.275
205	23.732	244	9.163	282	8.265	320	3.774	358	0.269
210	27.011	249	7.169	287	8.232	325	1.958	362	0.219
215	30.299	254	6.035	292	7.828	330	0.974	367	0.285
220	31.708	258	5.155	297	7.227	334	0.559		
224	30.988	263	5.020	302	6.907	339	0.320		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.2185 to 31.736 mAU

Max Wavelength (nm): 220.29 284.60  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 26.2%

Within Peak at 2.101 min PuP = 221.76 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:24:33

Spectrum Plot Report

#12 of plaguici.lbr

File: c:\vespa\dolcume036.run

tR: 2.415 min PuP (190->367 nm) = 221.768 nm

Name: Guñon-est

85 15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Enke

Run Date: 4-JUN-98 6:14 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

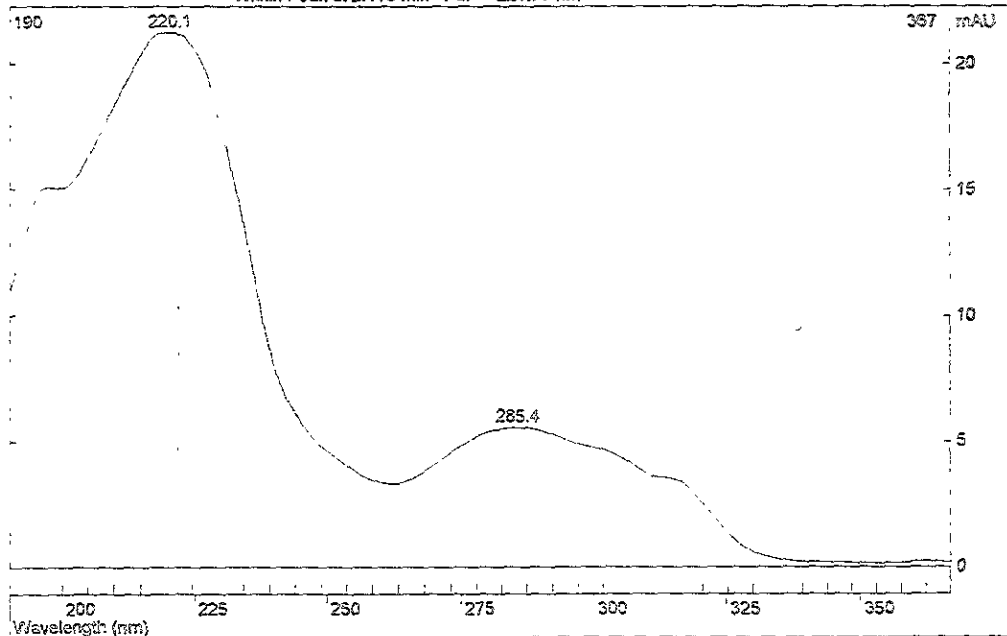
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	10.985	229	17.987	268	3.820	306	4.181	344	0.193
195	14.802	234	13.596	273	4.547	311	3.595	348	0.159
200	15.045	239	8.658	278	5.166	316	3.456	353	0.143
205	16.289	244	6.105	282	5.471	320	2.543	358	0.157
210	18.365	249	4.809	287	5.501	325	1.368	362	0.231
215	20.357	254	4.038	292	5.254	330	0.824	367	0.173
220	21.232	258	3.462	297	4.881	334	0.531		
224	20.688	263	3.331	302	4.666	338	0.214		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.1433 to 21.242 mAU

Max Wavelength (nm): 220.07 285.42  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 26.0%

Within Peak at 2.415 min PuP = 221.77 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:23:20



Spectrum Plot Report

#27 of plaguici.lbr

File: c:\respa\d\cume326.run

IR: 1.413 min PLP (190->367 nm) = 197.577 nm

Name: Isazofos

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Enka

Run Date: 7-JUL-98 2:18 PM

Scan Rate: 10,851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	26.816	229	3.476	268	1.117	308	1.034	344	1.027
195	51.276	234	2.623	273	1.087	311	1.097	348	1.056
200	29.141	239	2.054	278	1.129	313	1.088	353	1.028
205	16.352	244	1.839	282	1.139	320	1.124	358	1.032
210	10.861	249	1.434	287	1.179	325	1.093	362	1.037
215	8.102	254	1.297	292	1.222	330	1.085	367	0.978
220	6.089	258	1.196	297	1.141	334	1.057		
224	4.578	263	1.114	302	1.071	338	1.080		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.9778 to 51.290 mAU

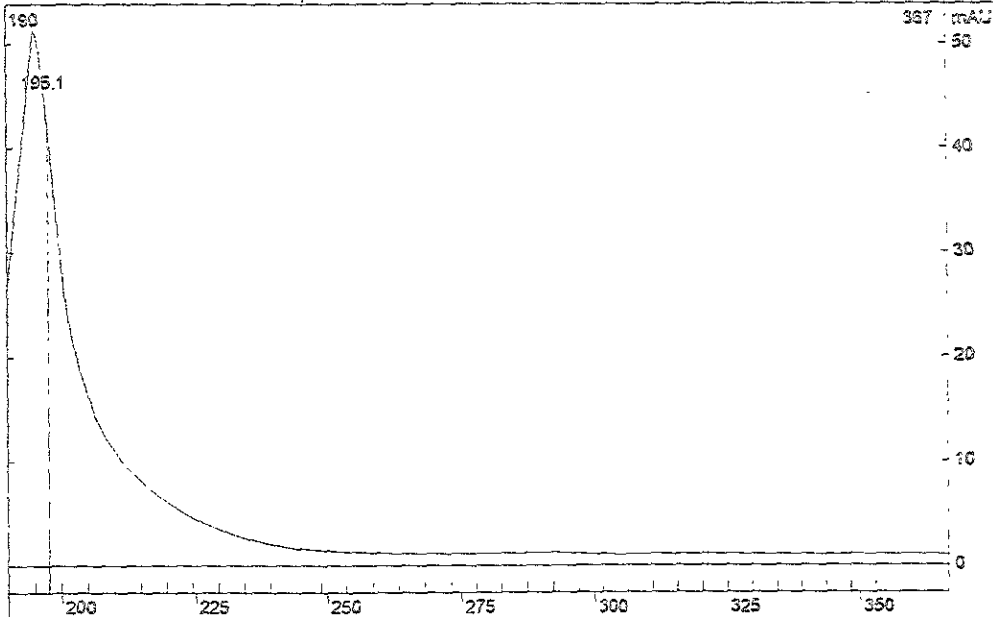
Max Wavelength (nm):

195.12

Percent of Max Abs.:

100.0%

Peak Apex at 1.413 min PLP = 197.58 nm



Print Date: 24 Mar 2000 13:08:52

Spectrum Plot Report

#6 of plaguici.lib

File: c:\respaldolcume015.run

tR: 2.566 min PuP (190->367 nm) = 202.823 nm

Name: Isofenfos

85:15 % MECH C16

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Enka

Run Date: 4-JUN-88 3:39 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

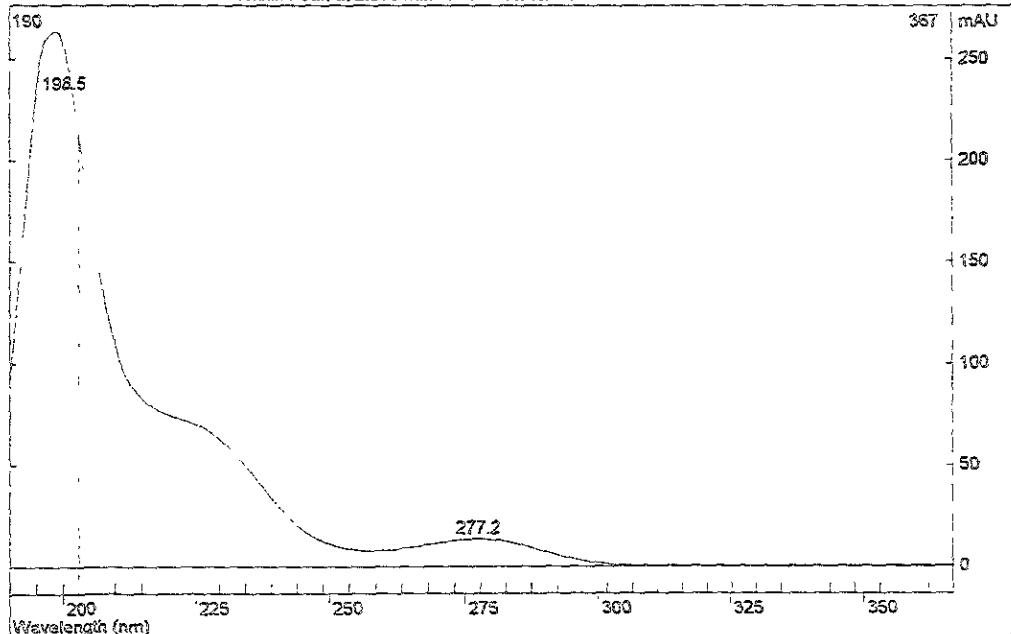
Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table							
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	91.093	229	62.585	268	10.659	306	0.510
195	235.866	234	49.388	273	12.685	311	0.342
200	257.571	239	33.771	278	13.452	316	0.355
205	174.270	244	20.320	282	12.225	320	0.308
210	109.255	249	12.339	287	9.217	325	0.318
215	82.890	254	8.667	292	5.719	330	0.290
220	74.756	258	7.702	297	2.826	334	0.342
224	70.426	263	6.878	302	1.146	338	0.384

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.2902 to 262.11 mAU

Max Wavelength (nm): 198.46 277.25  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 5.1%

Within Peak at 2.566 min PuP = 202.82 nm



Print Date: 24 Mar 2000 11:55:21

Spectrum Plot Report

#26 of piaguidl.lbr

File: c:\respaldolcume319.run

tR: 1.395 min PuP (190->367 nm) = 198.685 nm

Name: Metamidofos

85.15% MeOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 7-JUL-98 11:08 AM

Scan Rate: 10.651 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

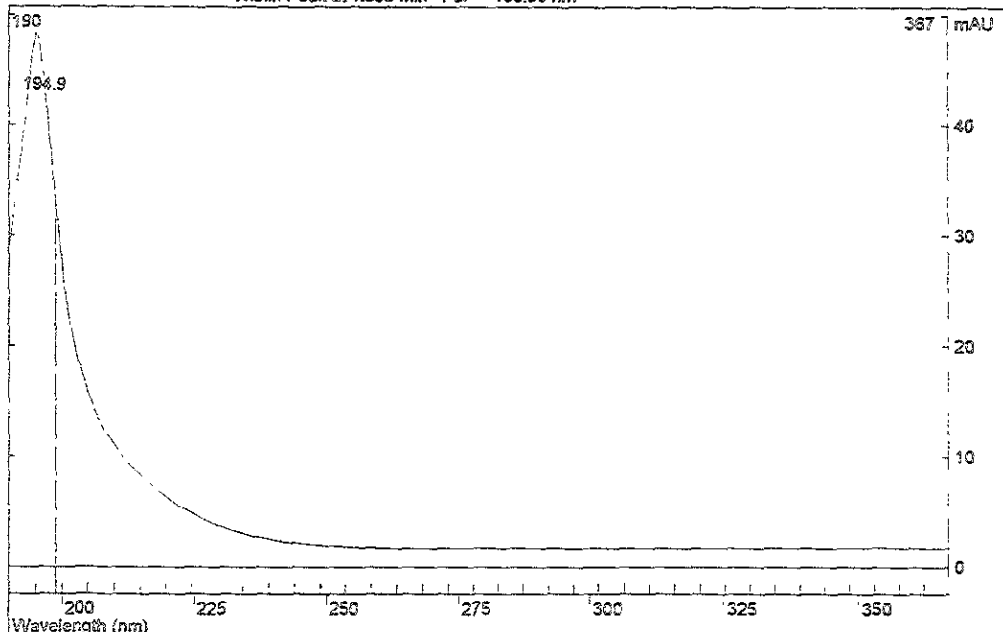
Absorbance Table									
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	28.844	229	3.791	268	1.624	308	1.679	344	1.589
195	48.347	234	3.025	273	1.648	311	1.674	348	1.705
200	27.569	239	2.513	278	1.662	316	1.678	353	1.755
205	15.951	244	2.151	282	1.663	320	1.681	358	1.718
210	10.993	249	1.950	287	1.673	325	1.715	362	1.702
215	8.261	254	1.807	292	1.674	330	1.680	367	1.711
220	6.350	258	1.718	297	1.659	334	1.726		
224	4.895	263	1.669	302	1.670	338	1.727		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 1.6242 to 48.352 mAU

Max Wavelength (nm): 194.92

Percent of Max Abs.: 100.0%

Within Peak at 1.395 min PuP = 198.68 nm



Print Date: 24 Mar 2000 13:08:33

Spectrum Plot Report

#19 of plaguici.lbr

File: c:\respaldolcume159.run

tR: 1.610 min PuP (190->367 nm) = 217.323 nm

Name: Monocrotafos

85.15 MEOH C13

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPP1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 16-JUN-98 2:45 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

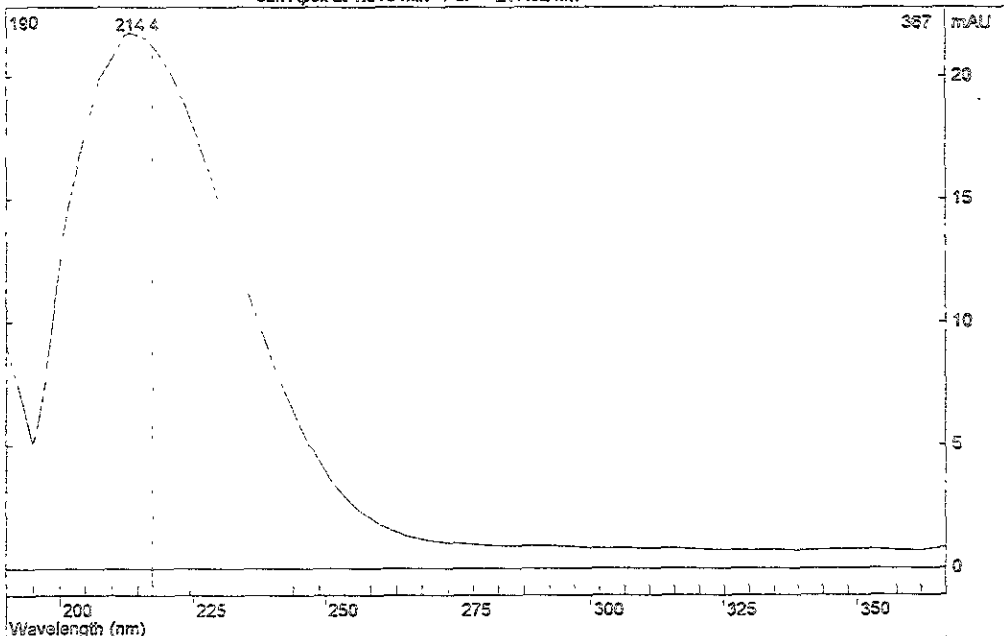
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	9.038	229	15.132	268	1.189	306	0.631
195	5.050	234	11.914	273	1.037	311	0.807
200	12.243	239	8.914	278	0.975	316	0.821
205	17.688	244	6.354	282	0.914	320	0.774
210	20.736	249	4.368	287	0.825	325	0.757
215	21.630	254	2.938	292	0.915	330	0.736
220	20.583	258	2.032	297	0.881	334	0.767
224	18.214	263	1.481	302	0.814	339	0.724

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.7243 to 21.632 mAU

Max Wavelength (nm): 214.41  
Percent of Max Abs: 100.0%

Peak Apex at 1.610 min PuP = 217.32 nm



Spectrum Plot Report

#4 of plaguici.lib

File: c:\respaldo\cume008.run

IR: 2.077 min PuP (190->367 nm) = 207.147 nm

Name: Malation

85:15 % MeOH: C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPP1.MTH

Operator: Enka

Run Date: 4-JUN-98 2:48 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

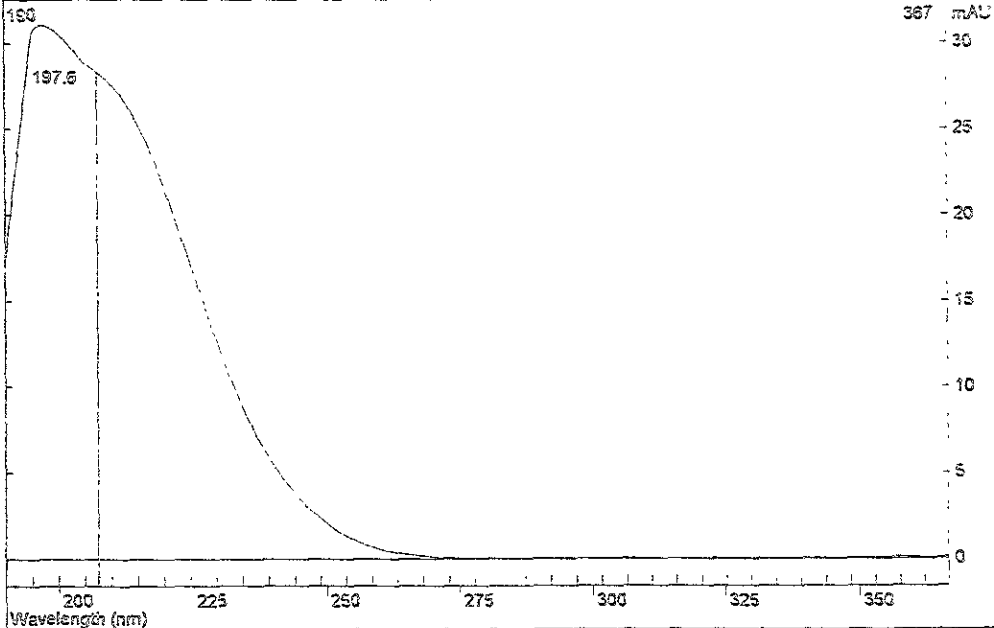
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	17.412	229	12.845	268	0.156	306	0.023	344	0.030
195	30.505	234	8.853	273	0.034	311	0.015	348	0.027
200	30.578	239	5.946	278	0.030	316	-0.019	353	0.050
205	28.865	244	3.810	282	0.016	320	0.023	358	0.089
210	27.894	249	2.311	287	-0.004	325	0.011	362	0.045
215	25.801	254	1.304	292	0.015	330	0.015	367	0.068
220	21.639	258	0.971	297	0.000	334	0.019		
224	17.142	263	0.332	302	0.004	339	0.041		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: -0.0185 to 30.765 mAU

Max Wavelength (nm): 197.64  
Percent of Max Abs.: 100.6%

Within Peak at 2.077 min PuP = 207.15 nm



Print Date: 24 Mar 2000 11:52:12

Spectrum Plot Report

#3 of plaguici.lbr

File: c:\respaldolcume006.run

IR: 2.077 min PuP (190->367 nm) = 214.577 nm

Name: Metidation

85:15 %MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 4-JUN-98 2:35 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 6 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

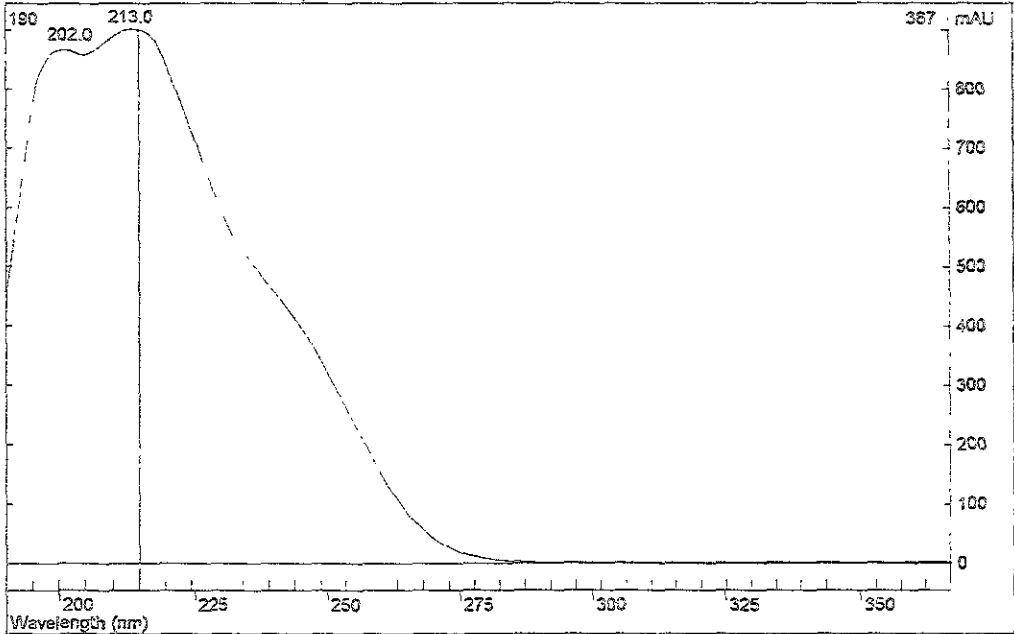
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	454.270	229	610.395	268	66.490	306	1.148	344	1.568
195	777.250	234	525.613	273	26.395	311	1.153	348	1.678
200	863.942	239	468.464	278	11.510	316	1.190	353	1.865
205	857.001	244	412.185	282	5.109	320	1.213	358	2.046
210	887.302	249	342.126	287	2.565	325	1.271	362	2.260
215	899.647	254	280.268	292	1.642	330	1.238	367	2.367
220	844.737	258	177.729	297	1.282	334	1.336		
224	729.845	263	107.229	302	1.202	338	1.484		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 1.1478 to 903.01 mAU

Max Wavelength (nm): 201.99 213.05  
Percent of Max Abs.: 96.6% 100.0%

Peak Apex at 2.077 min PuP = 214.58 nm



Print Date: 24 Mar 2000 11:46:41

Spectrum Plot Report

#8 of plagicilibr

File: c:\respaldo\cume018.run

IR: 2.458 min PuP (190->367 nm) = 239.651 nm

Name: Paration

85-15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erke

Run Date: 4-JUN-98 4:01 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

Absorbance Table

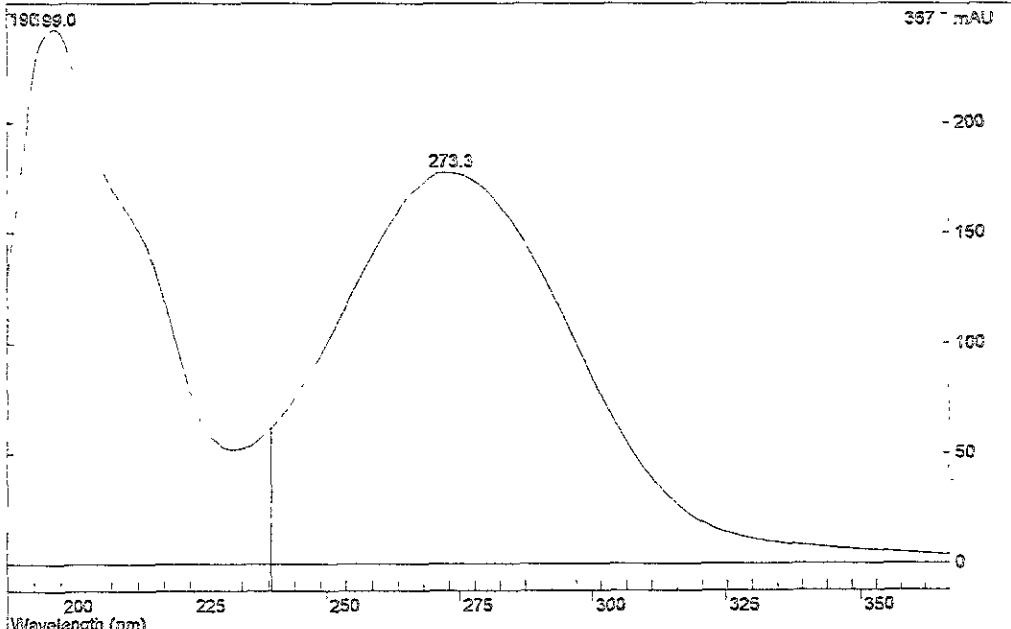
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	129.838	229	55.617	268	172.412	306	55.684
195	223.179	234	52.322	273	177.268	311	39.150
200	240.604	239	60.483	278	173.456	316	27.113
205	201.712	244	75.092	282	162.372	320	19.124
210	170.475	249	94.228	287	145.378	325	14.284
215	151.470	254	116.551	292	123.958	330	11.406
220	120.092	258	139.651	297	100.273	334	9.586
224	76.354	263	159.284	302	76.685	339	8.378

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 3.2598 to 241.83 mAU

Max Wavelength (nm): 196.97 273.29

Percent of Max Abs.: 100.0% 73.4%

Within Peak at 2.458 min PuP = 239.65 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:00:59

Spectrum Plot Report

#9 of plaguici.lib

File: c:\respa\dol\cume020.run

IR: 2.070 min PuP (190->367 nm) = 238.213 nm

Name: Parañon-medi

85:15 MEOH C16

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Enke

Run Date: 4-JUN-98 4:16 PM

Scan Rate: 10 851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

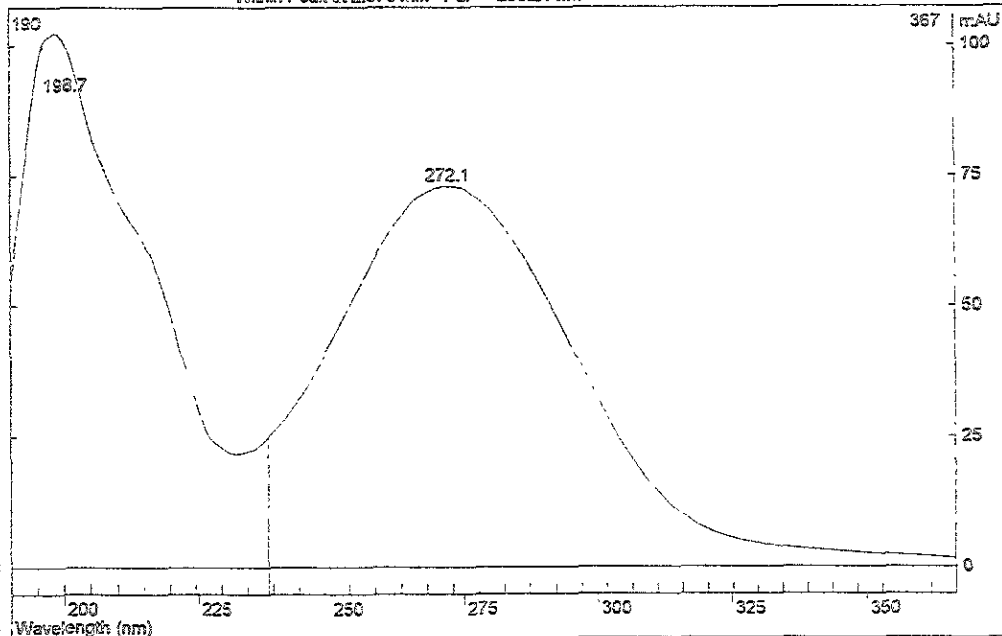
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	54.771	229	22.960	268	71.570	308	20.871	344	3.024
195	95.092	234	22.088	273	72.731	311	14.500	348	2.673
200	101.041	239	25.751	278	70.297	316	10.072	353	2.419
205	84.125	244	31.899	282	65.071	320	7.213	358	2.208
210	70.401	249	40.185	287	57.498	325	5.477	362	1.974
215	62.361	254	49.541	292	48.370	330	4.484	367	1.668
220	48.991	258	58.978	297	38.552	334	3.847		
224	31.797	263	68.754	302	28.088	338	3.384		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 1.6683 to 101.70 mAU

Max Wavelength (nm): 196.72 272.15  
 Percent of Max Abs.: 100.0% 71.6%

Within Peak at 2.070 min PuP = 238.21 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:17:16



Spectrum Plot Report

#17 of plaguico.lib

File: c:\trespa\dol\cumeC69.run

IR: 4.048 min PuP (190->367 nm) = 240.243 nm

Name: Pttrimfos-methl

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 5-JUN-98 2:10 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

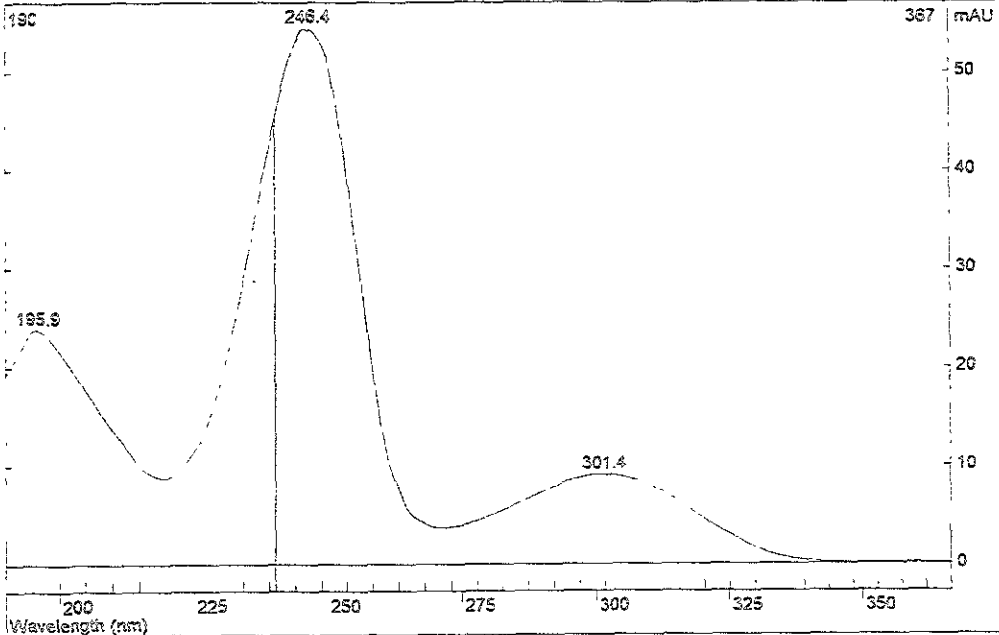
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	19.246	229	17.365	268	4.088	306	8.626	344	0.147
195	23.744	234	28.473	273	3.744	311	7.635	348	0.098
200	21.629	239	42.302	278	4.361	316	6.223	353	0.046
205	17.626	244	52.811	282	5.449	320	4.530	358	0.085
210	13.639	249	52.875	287	6.620	325	2.962	362	3.081
215	10.071	254	39.736	292	7.823	330	1.652	367	0.112
220	8.729	258	19.748	297	6.688	334	0.768		
224	10.973	263	7.579	302	9.009	339	0.372		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.0456 to 54.494 mAU

Max Wavelength (nm): 195.86 246.42 301.40  
 Percent of Max Abs.: 43.8% 100.0% 18.5%

Within Peak at 4.048 min PuP = 240.24 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:35:11

Spectrum Plot Report

#23 of pieguici.txt

File: c:\respaldo\cume278 run

IR: 4.424 min PuP (190->367 nm) = 201.525 nm

Name: Profenicos

85 15 MECH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Enka

Run Date: 30-JUN-98 9:46 AM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

Absorbance Table

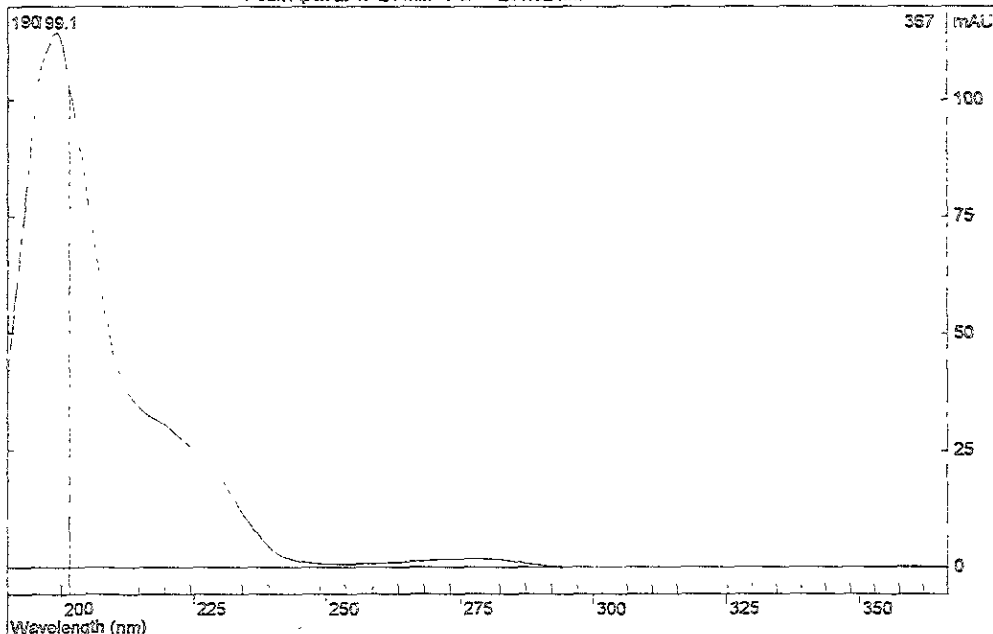
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	41.429	229	20.229	266	1.307	306	-0.033	344	0.020
195	97.607	234	11.725	273	1.685	311	0.006	348	-0.012
200	113.375	239	4.358	278	1.695	316	0.001	353	0.072
205	80.880	244	1.520	282	1.556	320	-0.002	358	0.053
210	45.888	249	0.671	287	0.783	325	0.003	362	0.065
215	34.198	254	0.524	292	0.132	330	-0.011	367	0.076
220	30.447	258	0.666	297	-0.006	334	-0.021		
224	25.443	263	0.825	302	-0.024	339	0.032		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: -0.0334 to 114.10 mAU

Max Wavelength (nm): 199.05

Percent of Max Abs.: 100.0%

Peak Apex at 4.424 min PuP = 201.52 nm



Print Date: 24 Mar 2000 13:05 18

Spectrum Plot Report

#11 of piaguid.lib

File: c:\respa\dc\cume034.run

IR: 2.058 min PuP (190->367 nm) = 216.204 nm

Name: Saffron

85:15 MEOH: C16

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 4-JUN-98 5:59 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

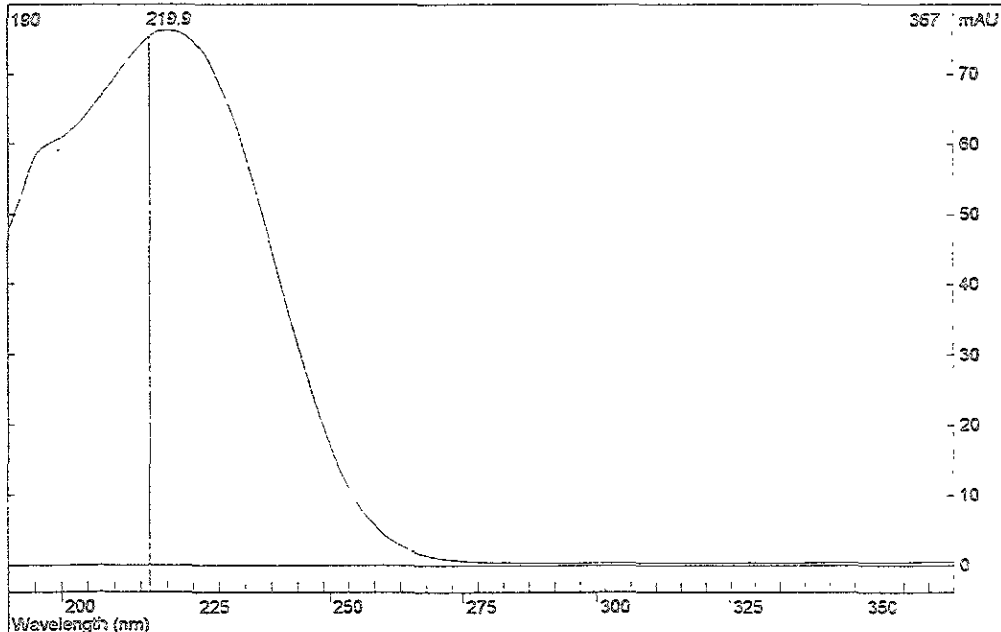
Absorbance Table							
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	47.863	229	68.530	268	1.354	306	0.338
195	58.243	234	58.180	273	0.737	311	0.318
200	60.811	239	44.933	278	0.476	316	0.333
205	64.398	244	31.252	282	0.381	320	0.320
210	69.482	249	19.516	287	0.337	325	0.351
215	74.072	254	11.068	292	0.335	330	0.363
220	76.186	259	5.720	297	0.299	334	0.346
224	74.615	263	2.816	302	0.320	339	0.363

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.2892 to 76.186 mAU

Max Wavelength (nm): 219.86

Percent of Max Abs.: 100.0%

Within Peak at 2.058 min PuP = 216.20 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:21:14

Spectrum Plot Report

%22 of piaguidi.lib

File: c:\respaldo\sume276.run

tR: 4.460 min PuP (190->367 nm) = 204.767 nm

Name: Terbufos

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erikc

Run Date: 30-JUN-98 8:31 AM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Peak Apex Correction Type: Baseline

Absorbance Table

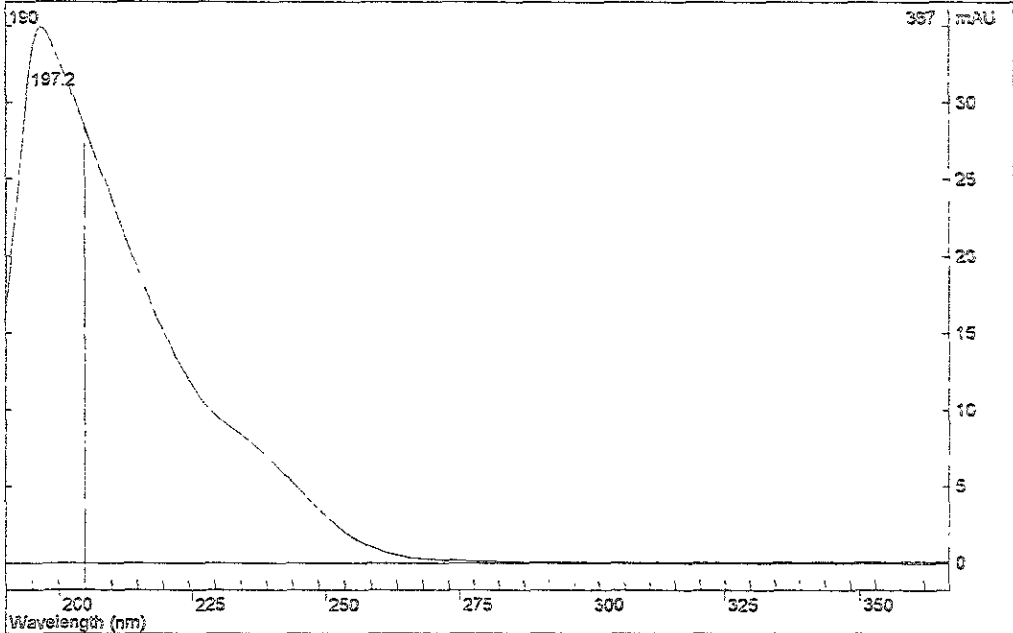
nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	16.587	228	9.680	268	0.279	308	0.037	344	0.098
195	33.755	234	8.319	273	0.186	311	0.043	348	0.095
200	32.721	239	6.931	278	0.119	316	0.070	353	0.104
205	26.307	244	5.251	282	0.109	320	0.034	358	0.109
210	23.636	249	3.475	287	0.078	325	0.065	362	0.115
215	19.056	254	2.001	292	0.072	330	0.054	367	0.098
220	15.111	258	1.076	297	0.066	334	0.104		
224	11.957	263	0.528	302	0.042	338	0.066		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.0236 to 35.545 mAU

Max Wavelength (nm): 197.17

Percent of Max Abs.: 100.0%

Peak Apex at 4.460 min PuP = 204.77 nm



Print Date: 24 Mar 2000 12:45:45

Spectrum Plot Report

#14 of plaguici.lbr

File: c:\respald\cume042.r.n

IR: 2.427 min PuP (190->367 nm) = 211.754 nm

Name: Tetraclorvinfos

85:15 MEOH C18

Instrument: Diode Array Detect

Method: EAPF1.MTH

Operator: Erika

Run Date: 4-JUN-98 6:57 PM

Scan Rate: 10.851 Hz Bunch: 4 Data Rate: 2.713 Hz

Detector Range: 190->367 nm Valid Range: 190->367 nm

Spectrum Type: Within Peak Correction Type: Baseline

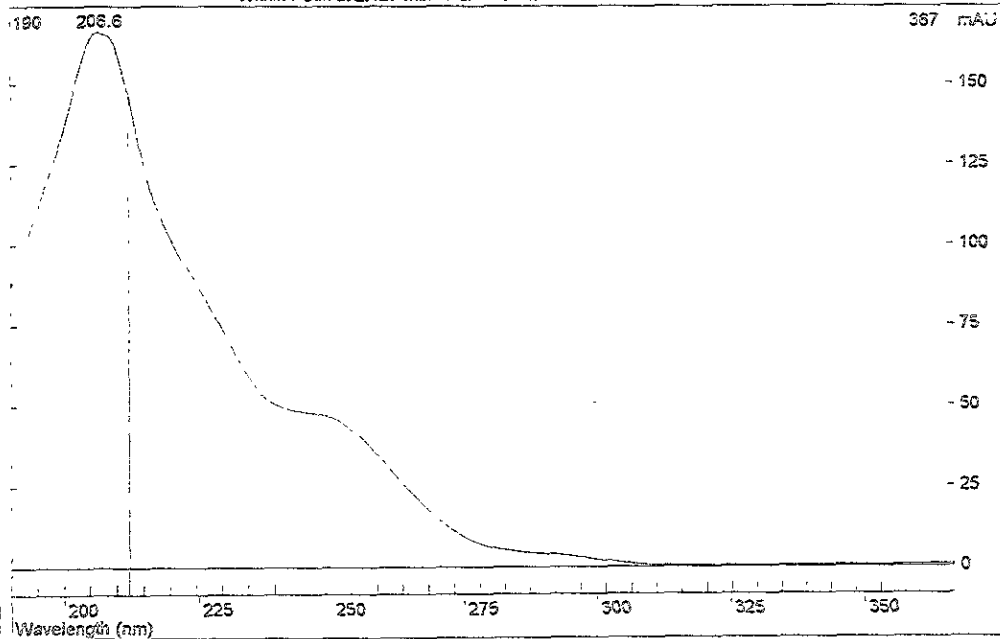
Absorbance Table

nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU	nm	mAU
190	87.207	229	73.860	268	17.482	306	1.011	344	0.429
195	110.791	234	59.339	273	11.193	311	0.530	348	0.393
200	135.827	239	50.606	278	7.263	316	0.346	353	0.465
205	163.892	244	48.219	282	5.367	320	0.285	358	0.533
210	159.663	249	46.890	287	4.453	325	0.303	362	0.653
215	125.208	254	42.593	292	3.968	330	0.308	367	0.647
220	102.335	258	34.919	297	2.979	334	0.314		
224	88.348	263	25.869	302	1.865	339	0.402		

Channel Range: 190 to 367 nm Absorbance Range: 0.2853 to 165.95 mAU

Max Wavelength (nm): 206.64  
 Percent of Max Abs.: 100.0%

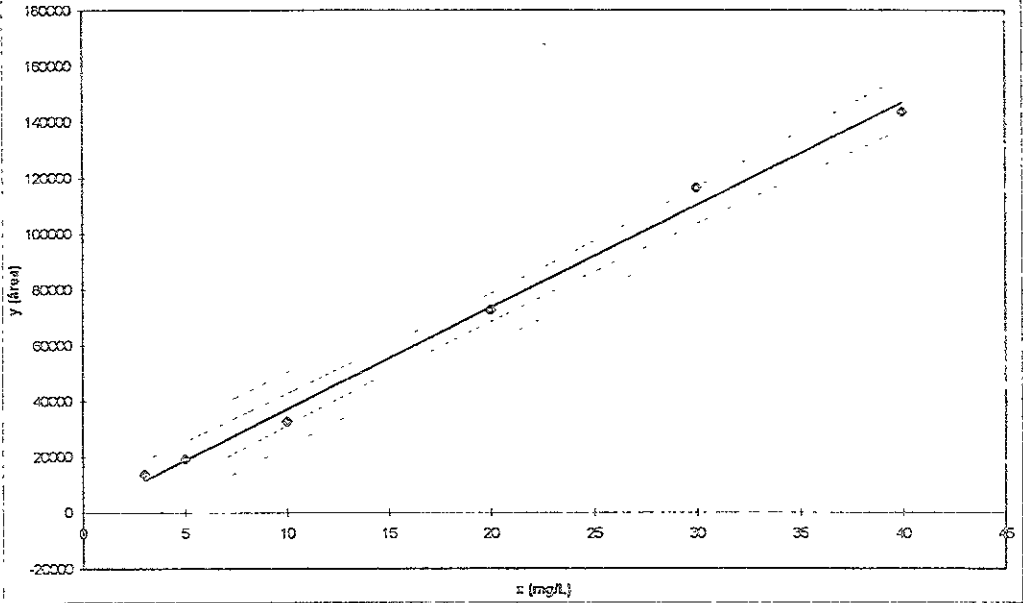
Within Peak at 2.427 min PuP = 211.75 nm



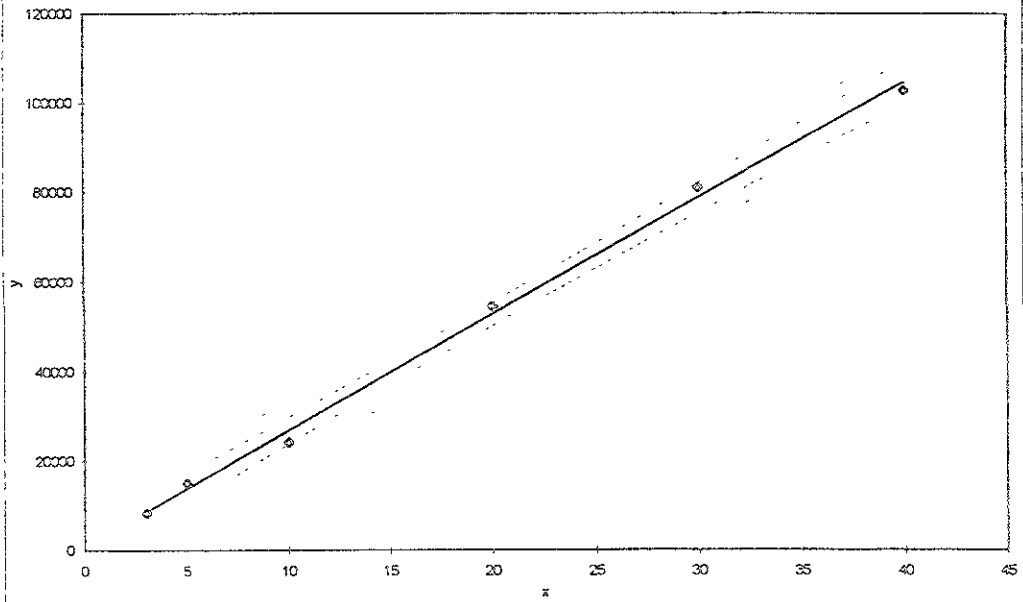
Print Date: 24 Mar 2000 12:26:55

## APÉNDICE C. Curvas de calibración

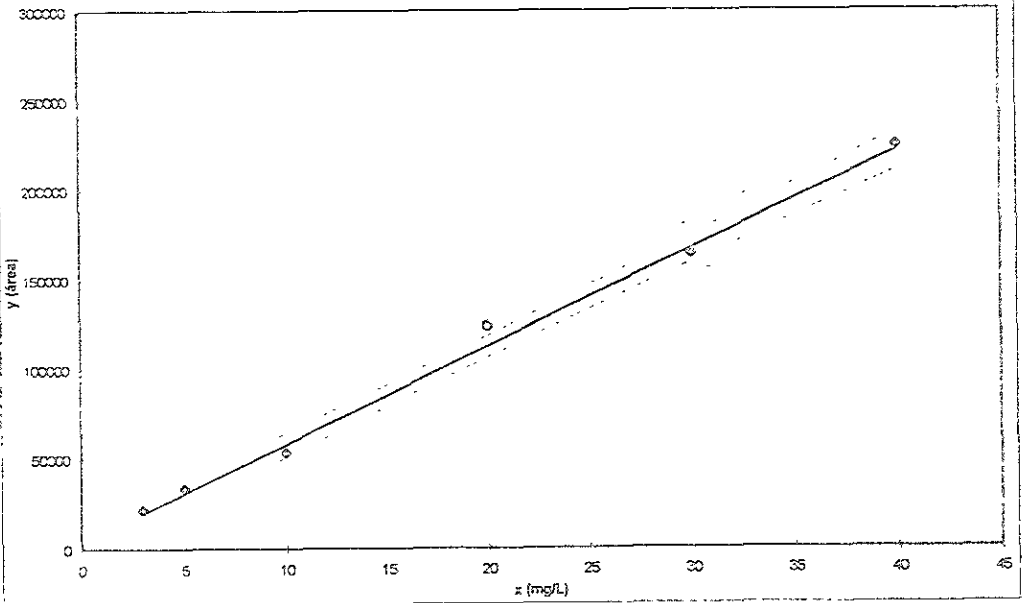
Recta de calibración en inyección directa para metidatión



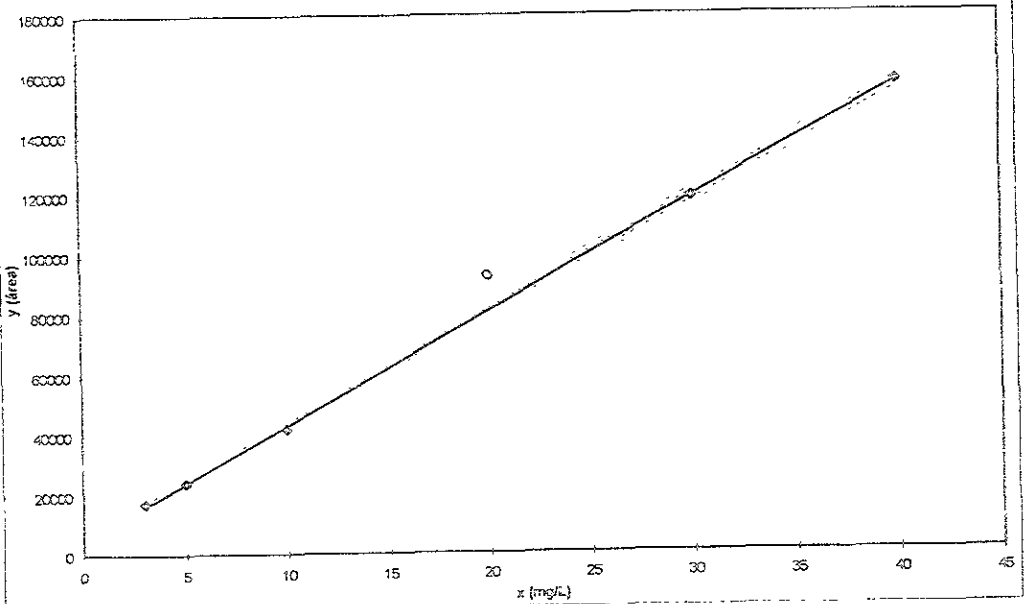
Recta de calibración en inyección directa para paratión-metil



Recta de calibración en inyección directa para salbutamol

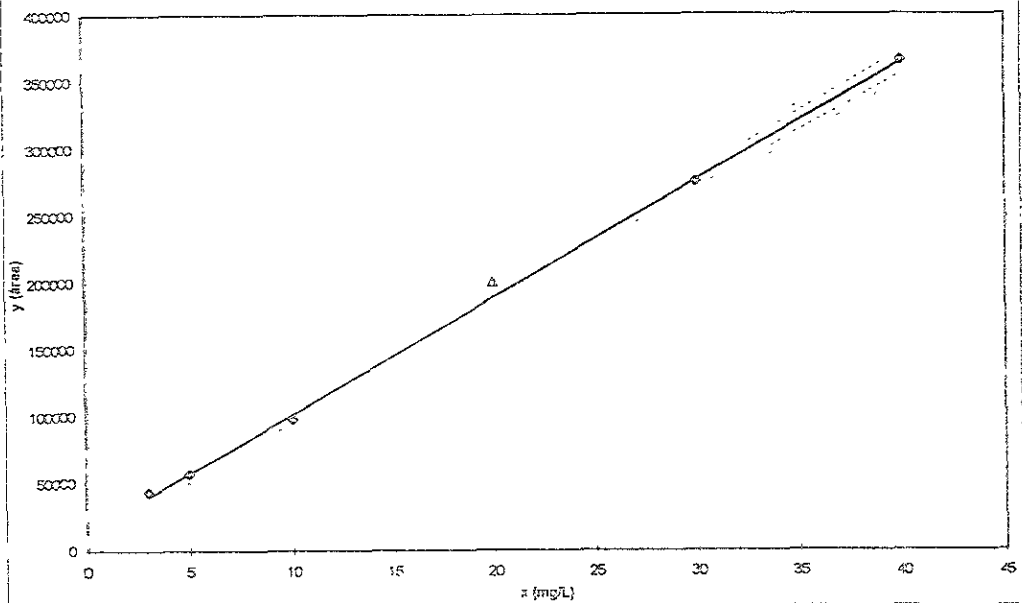


Recta de calibración en inyección directa para fenitroína

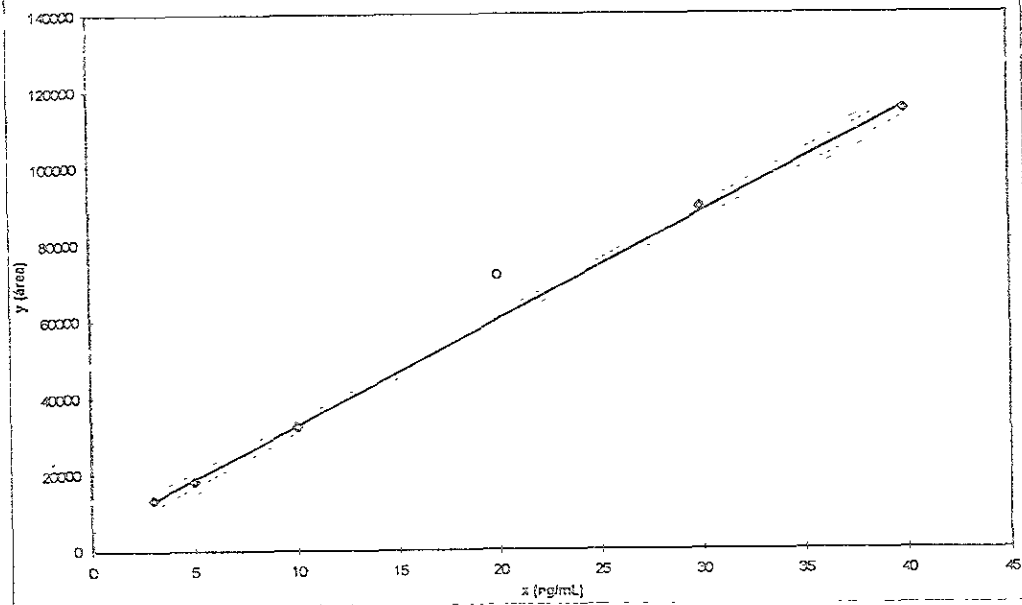




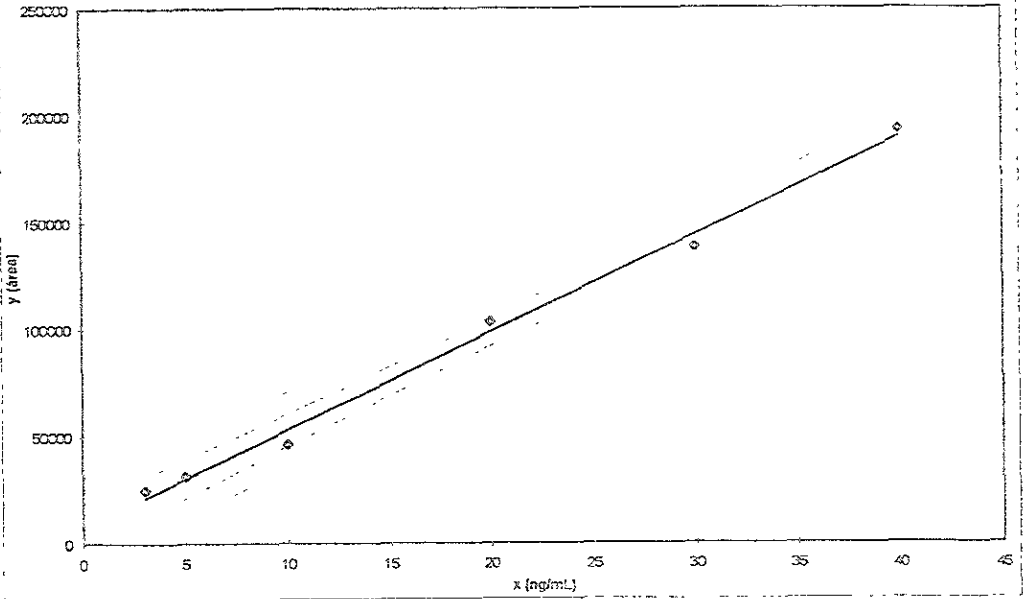
Recta de calibración en inyección directa para gutión-etil



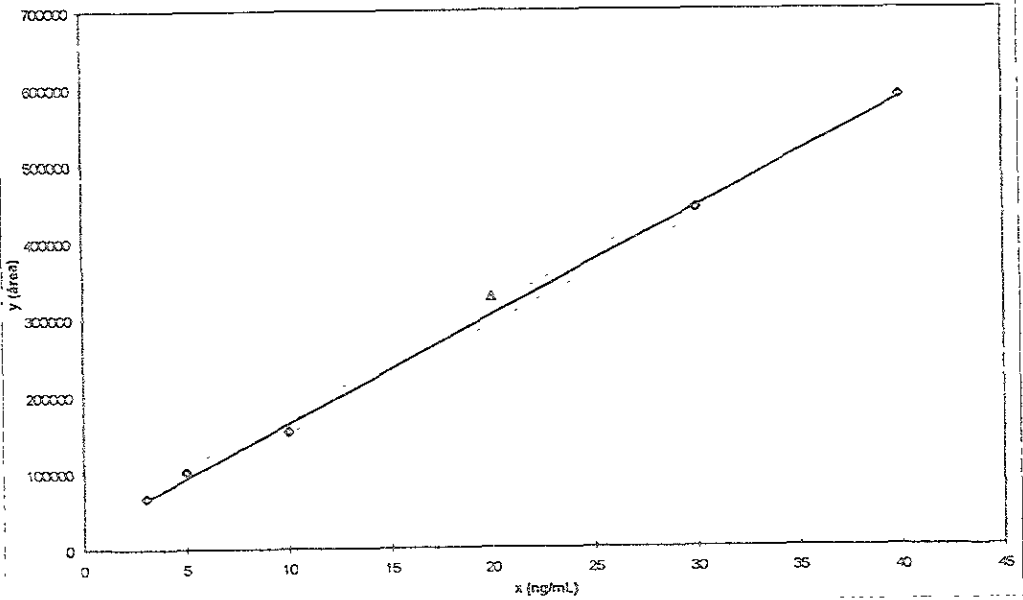
Recta de calibración en inyección directa para paratión



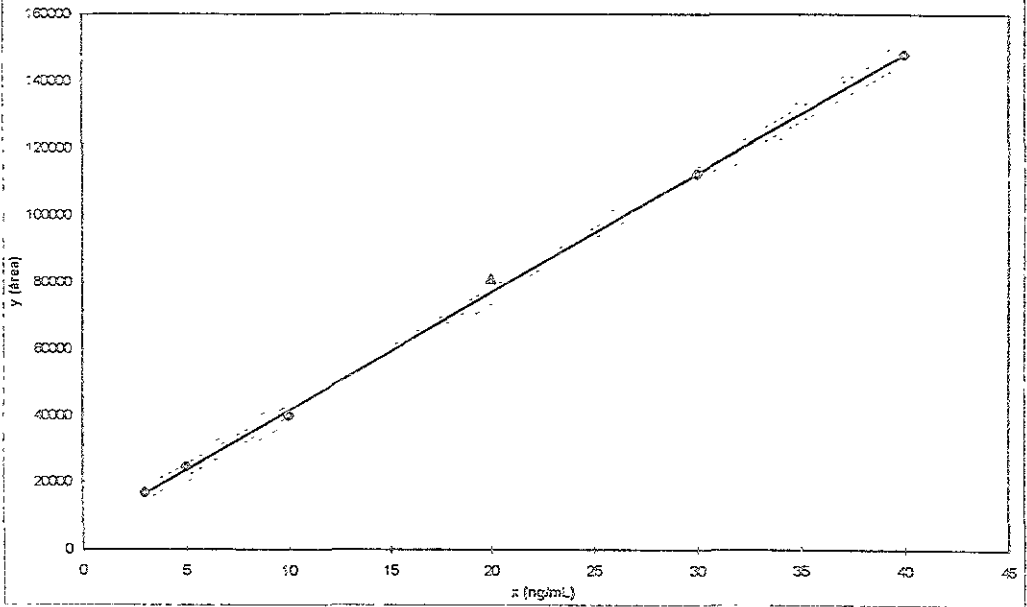
Recta de calibración en inyección directa para fentión



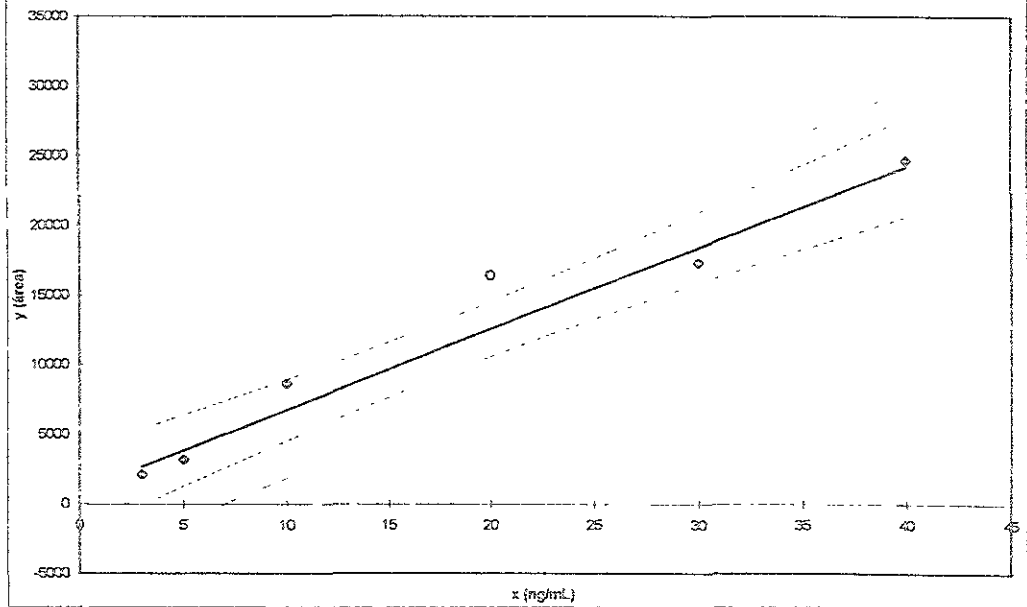
Recta de calibración en inyección directa para edifenfos



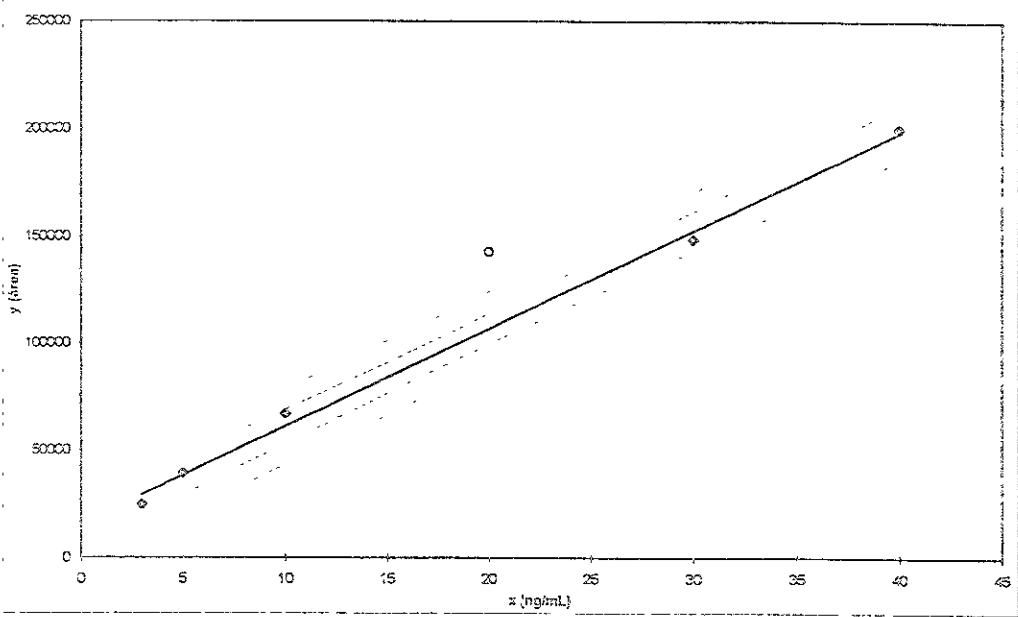
Recta de calibración en inyección directa para clorfeniramina



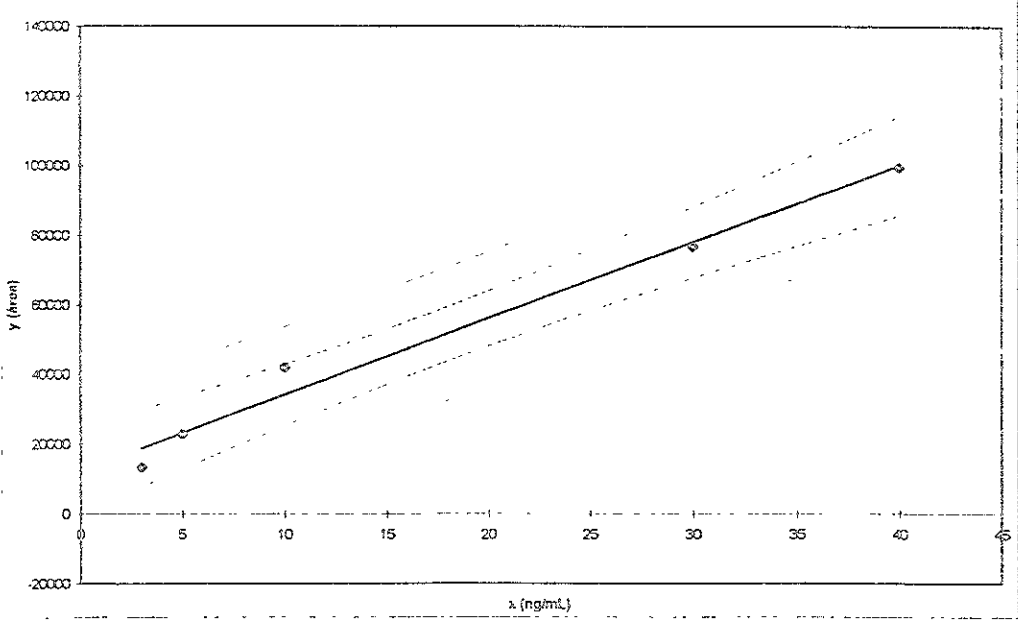
Recta de calibración en inyección directa para isofenón



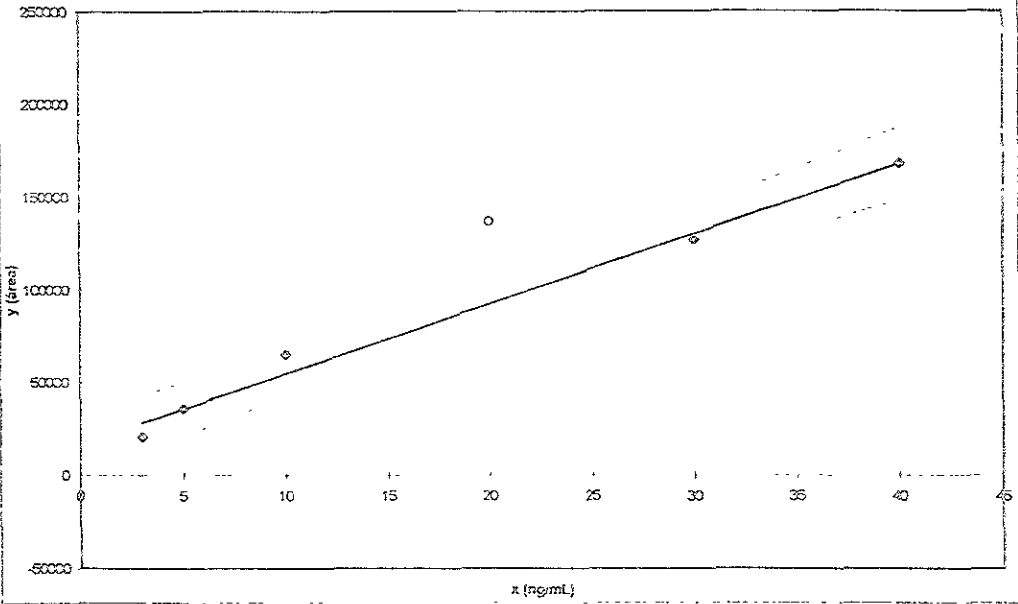
Recta de calibración en inyección directa para profenofos



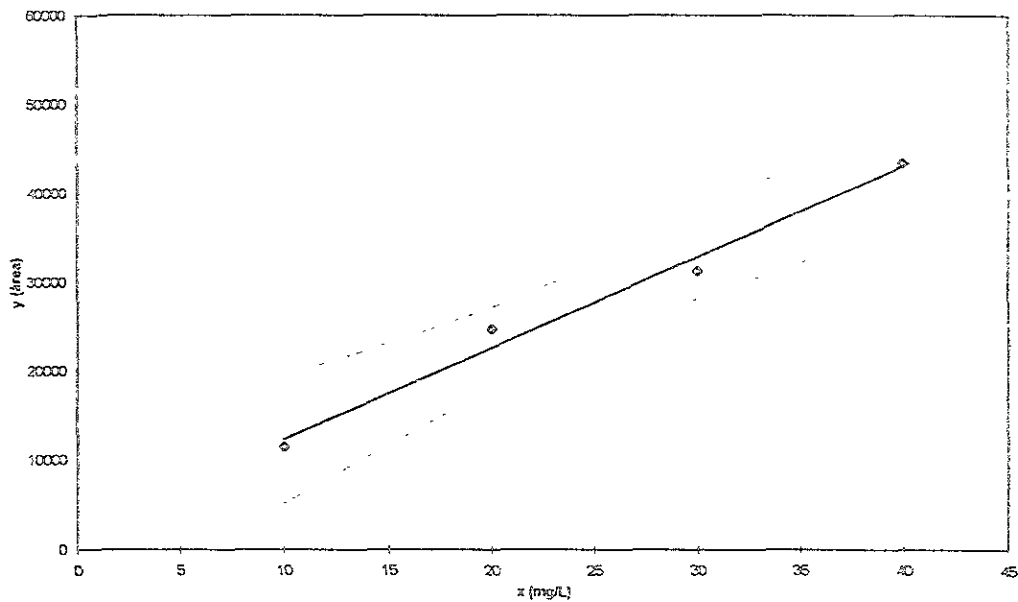
Recta de calibración en inyección directa para etión



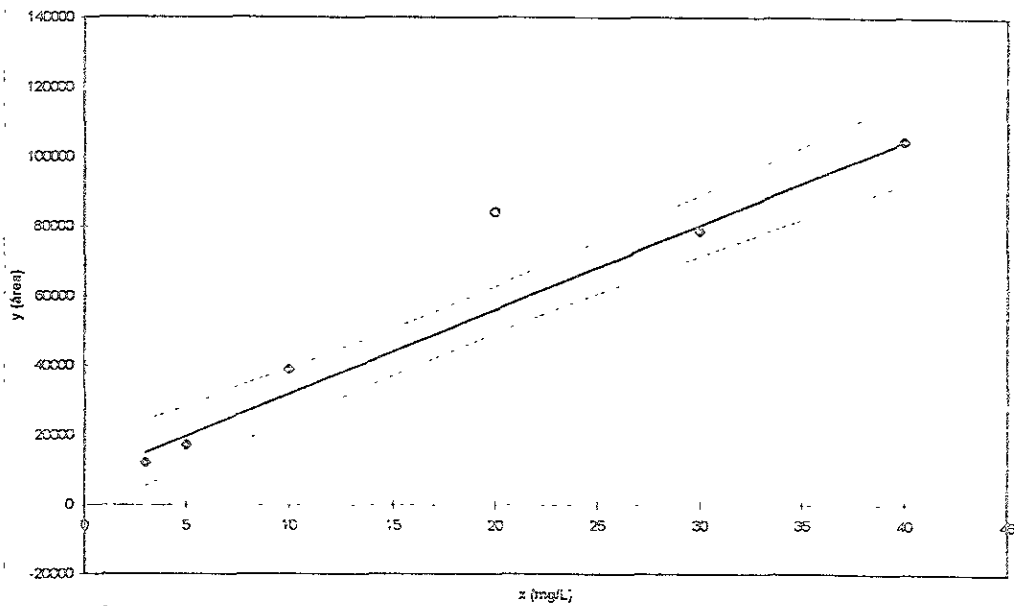
Recta de calibración en inyección directa para clorpirifos



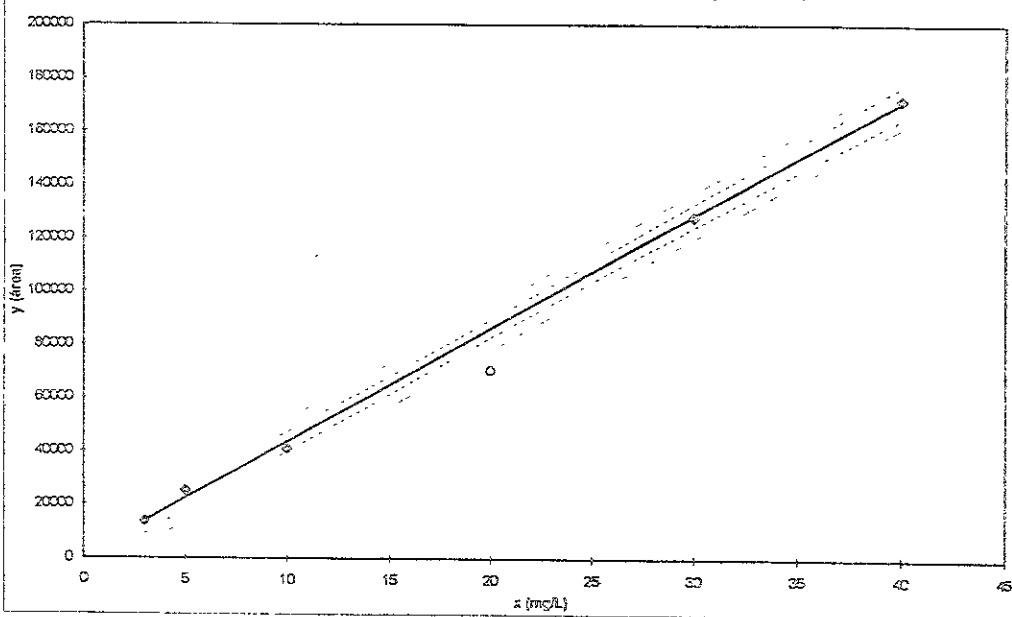
Recta de calibración en inyección directa para clorfenvinfos ( $\lambda=266$  nm)



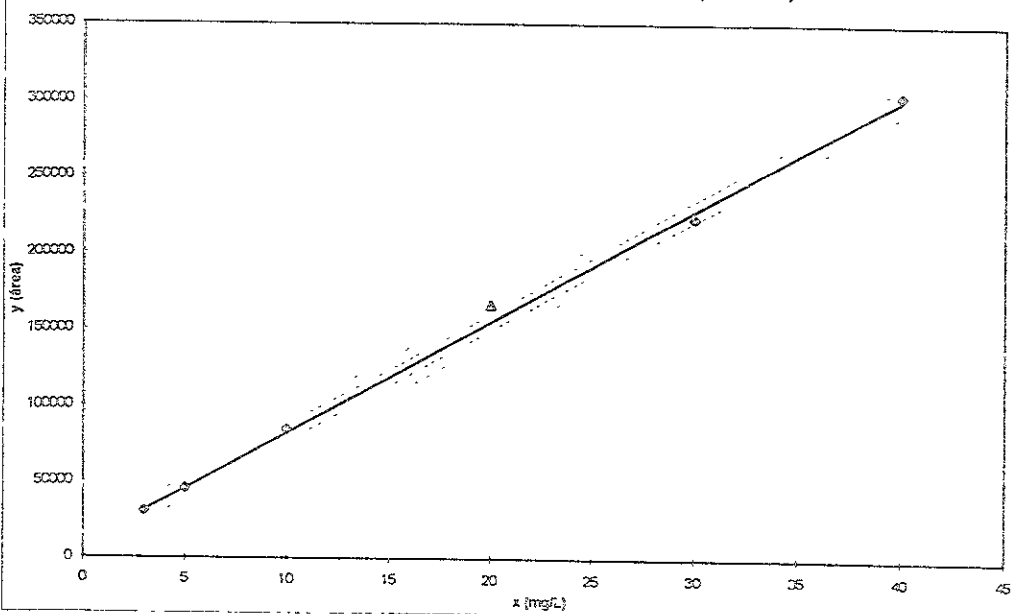
Recta de calibración en inyección directa para clorpirifos ( $\lambda=287$  nm)



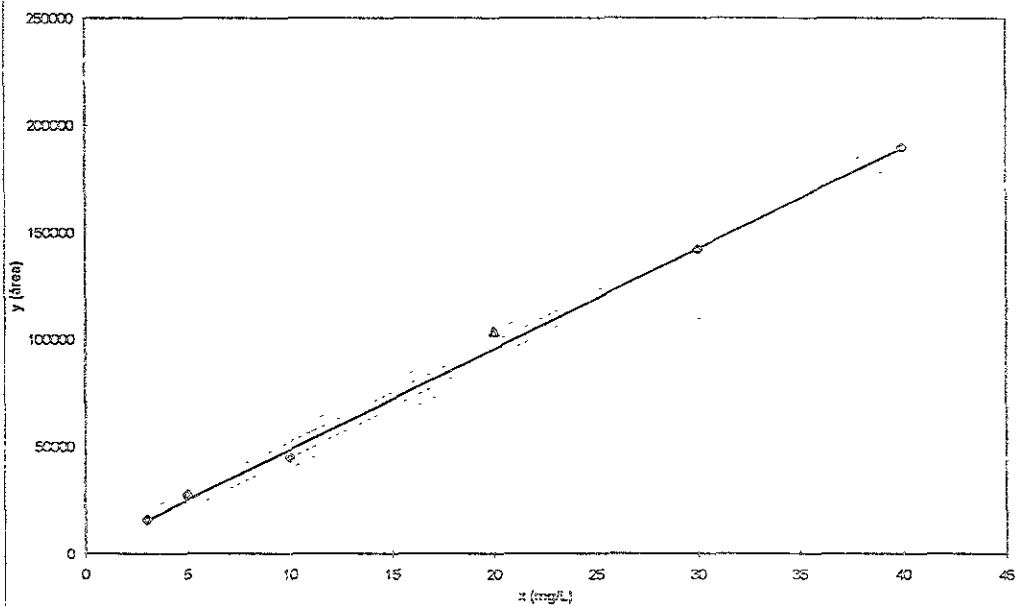
Recta de calibración en inyección directa para fenitrofón ( $\lambda=262$  nm)



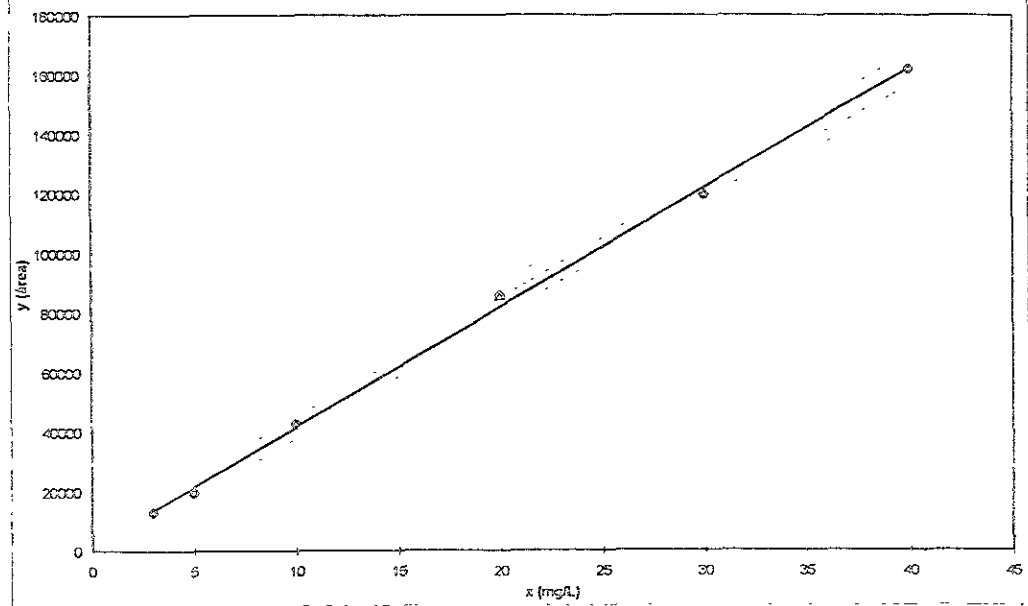
Recta de calibración en inyección directa para fenitrofón ( $\lambda=249$  nm)



Recta de calibración en inyección directa para paratión ( $\lambda=273$  nm)

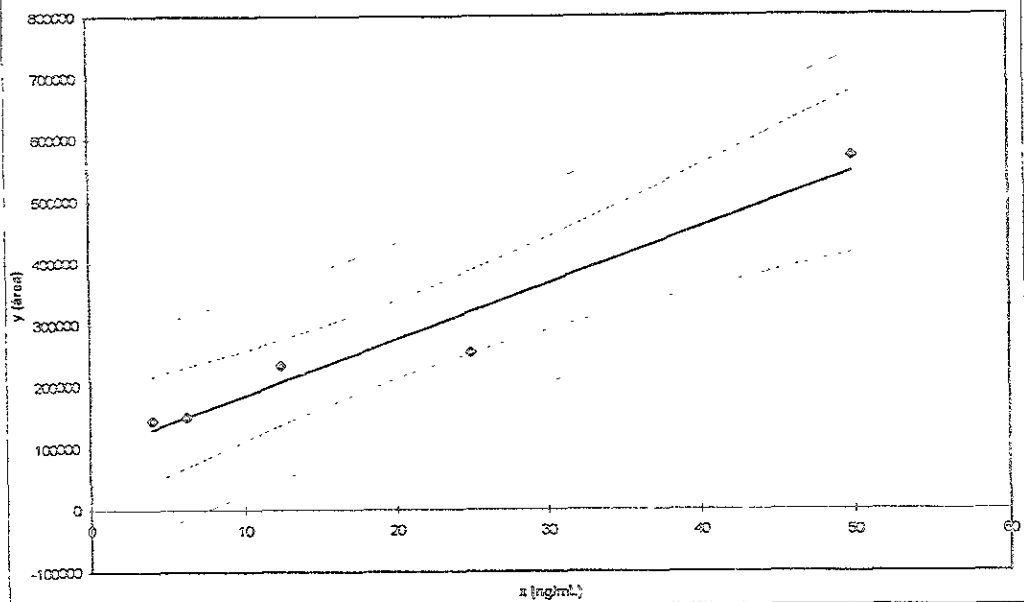


Recta de calibración en inyección directa para paratión-metil ( $\lambda=273$  nm)

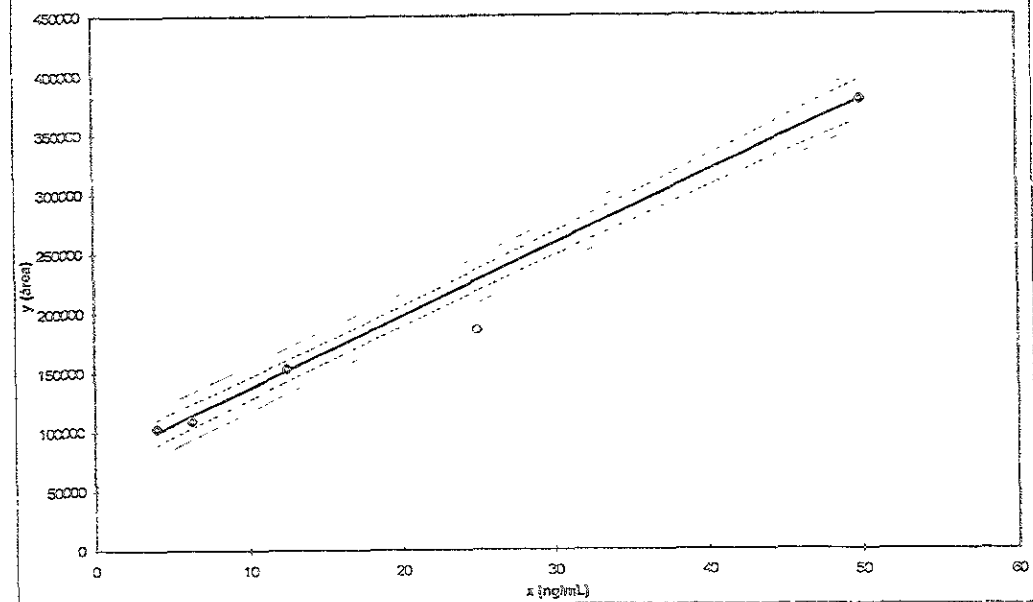




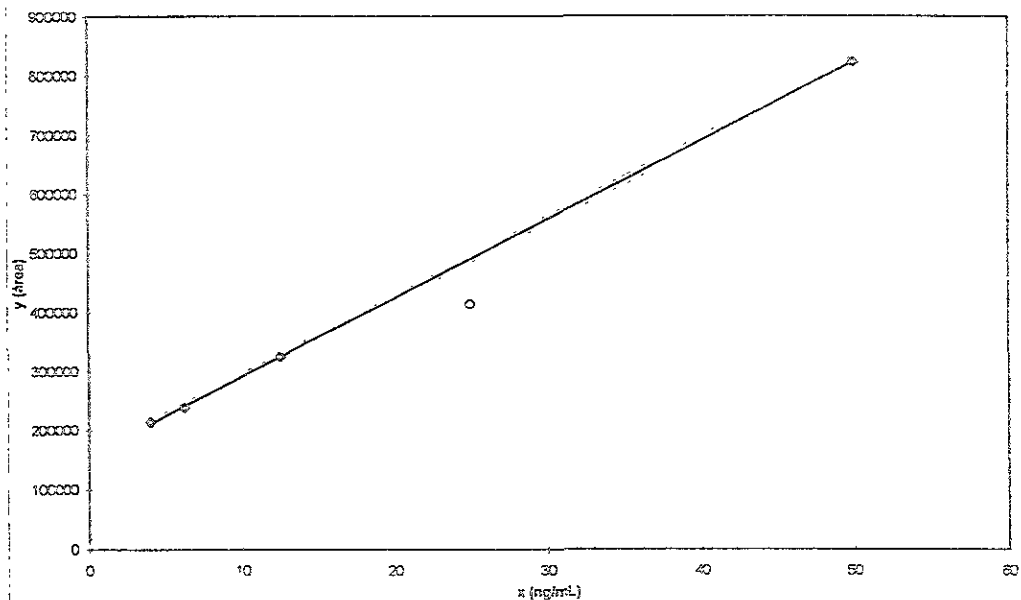
Recta de calibración en preconcentración para metidatión



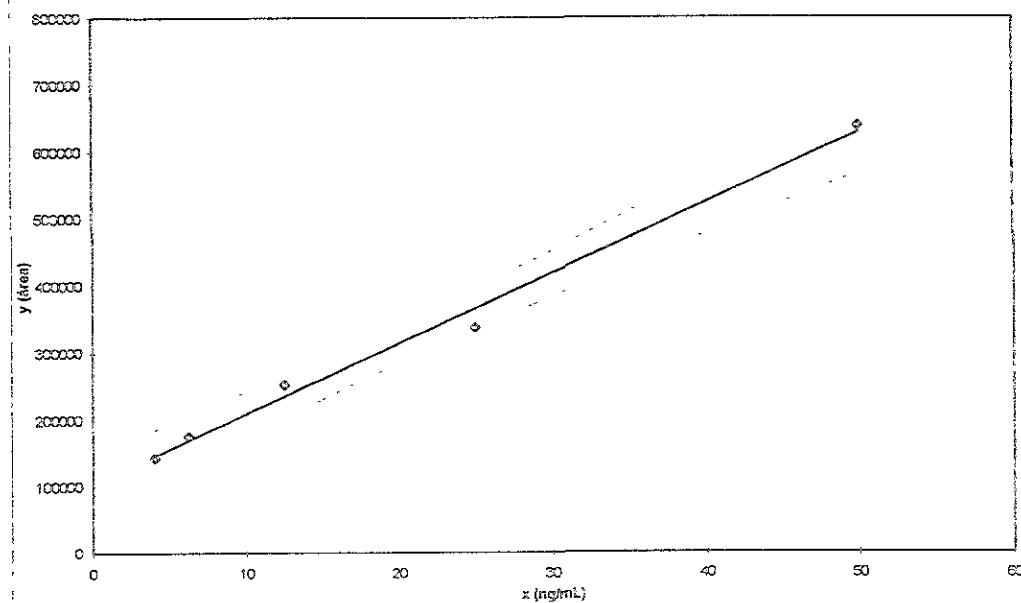
Recta de calibración en preconcentración para paraatón-metil



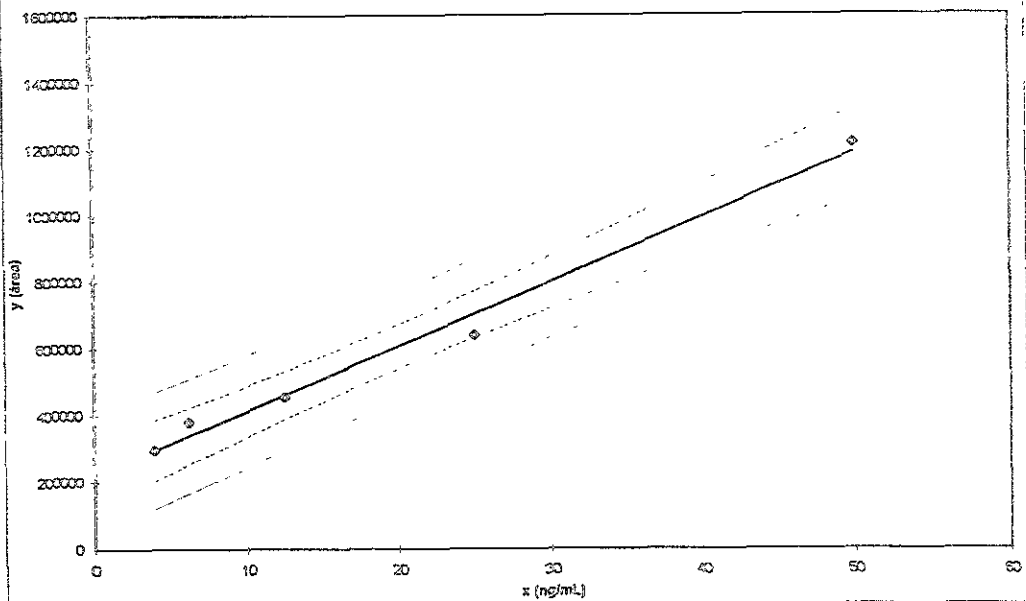
Recta de Calibración en preconcentración para saftrotin



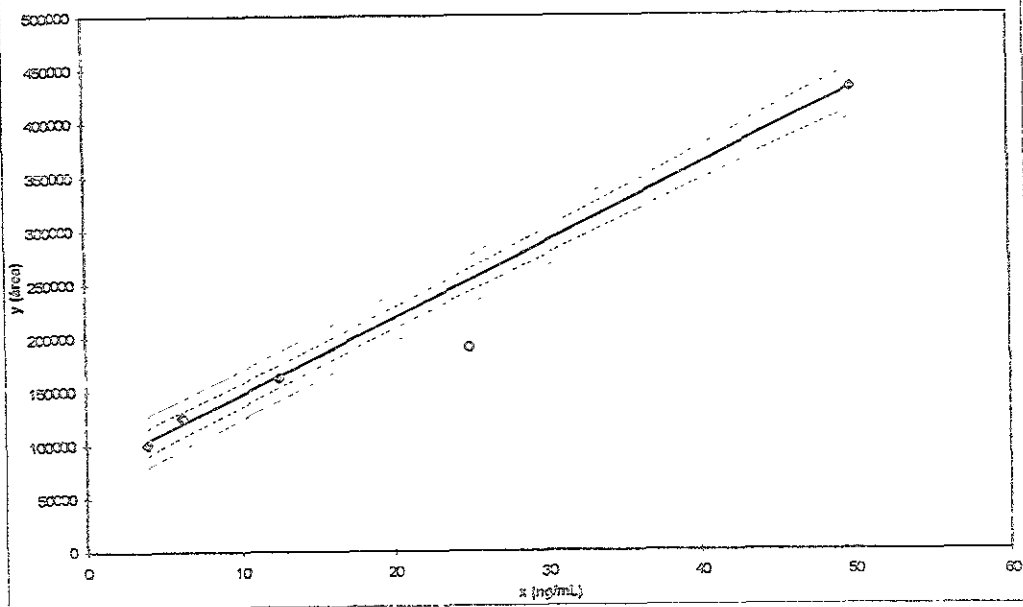
Recta de calibración en preconcentración para fenitrotin



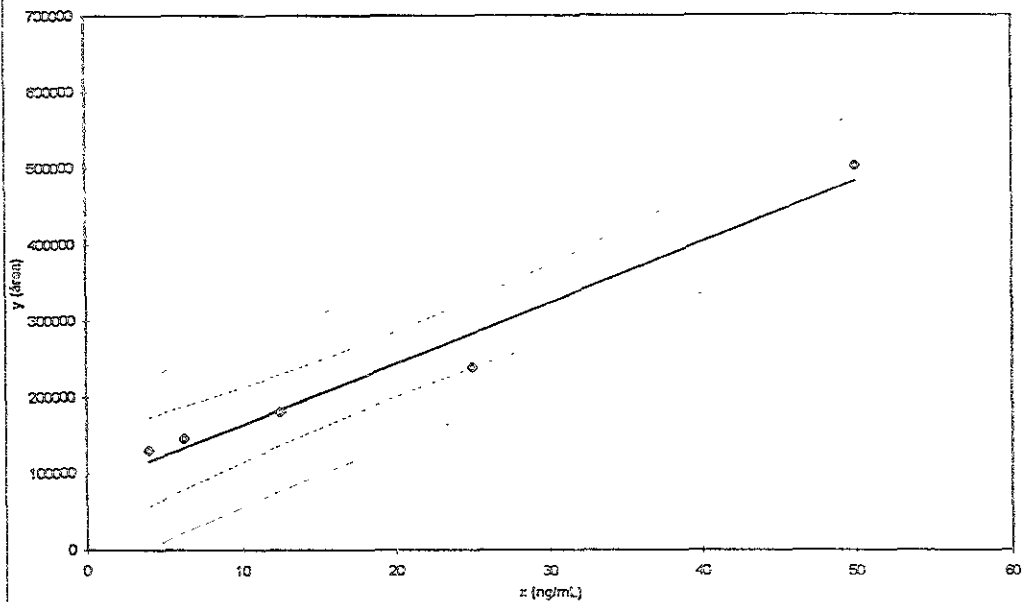
Recta de calibración en preconcentración para gutión-etil



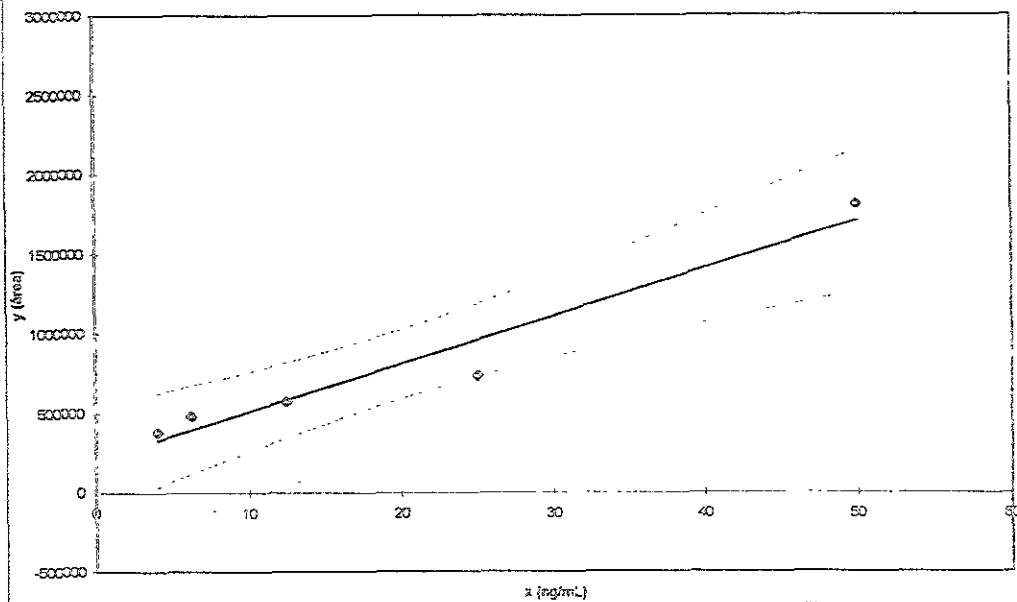
Recta de calibración en preconcentración para paratión



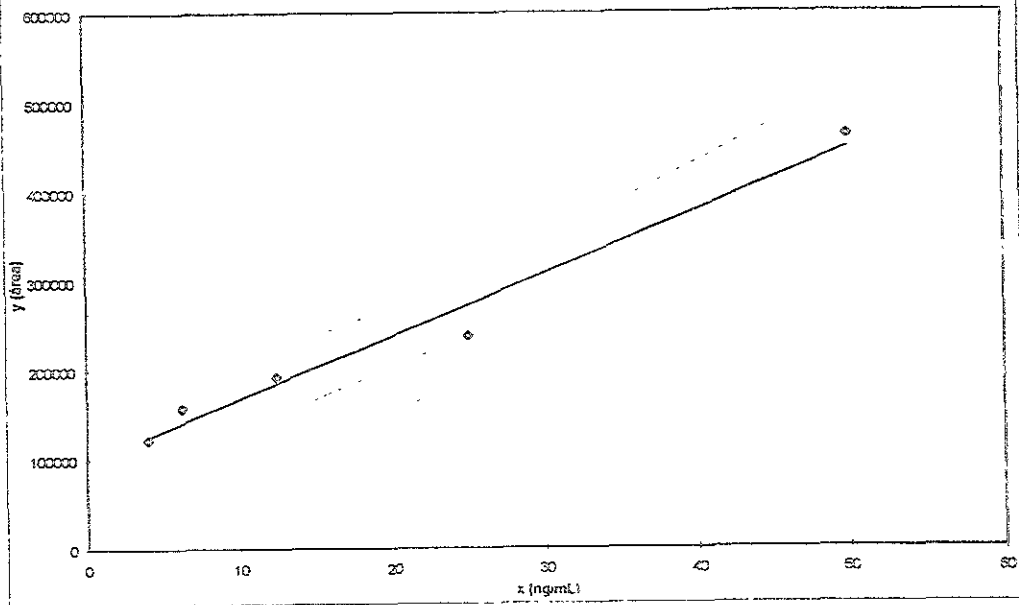
Recta de calibración en preconcentración para fenitión



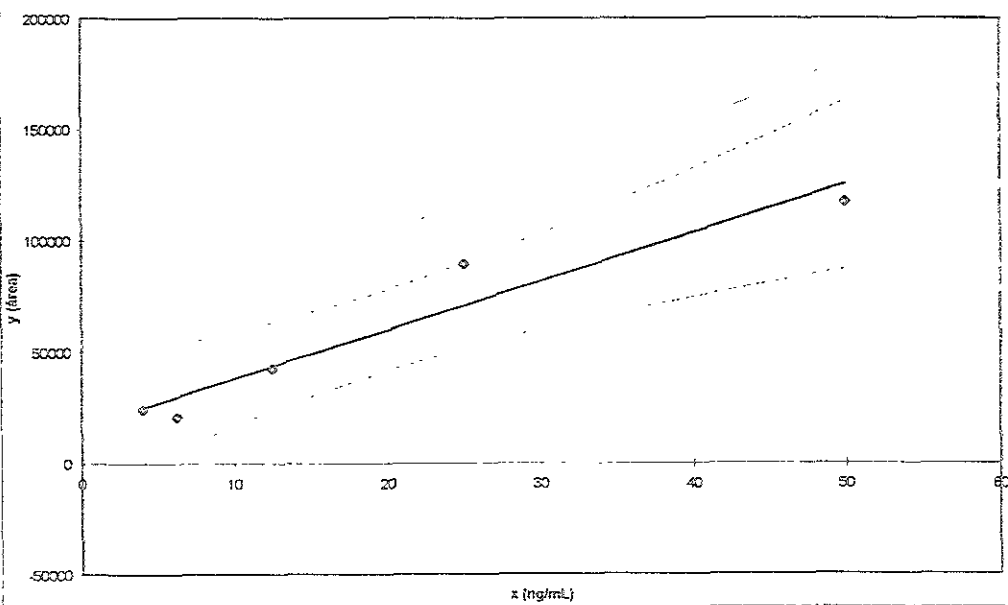
Recta de calibración en preconcentración para edifenfos



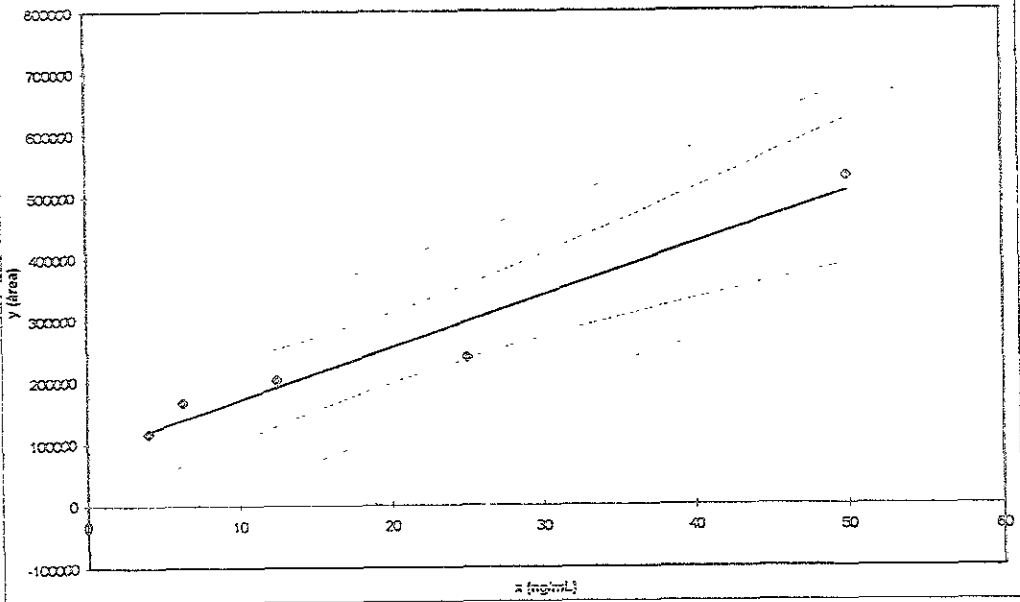
Recta de calibración en preconcentración para clorfenvinfos



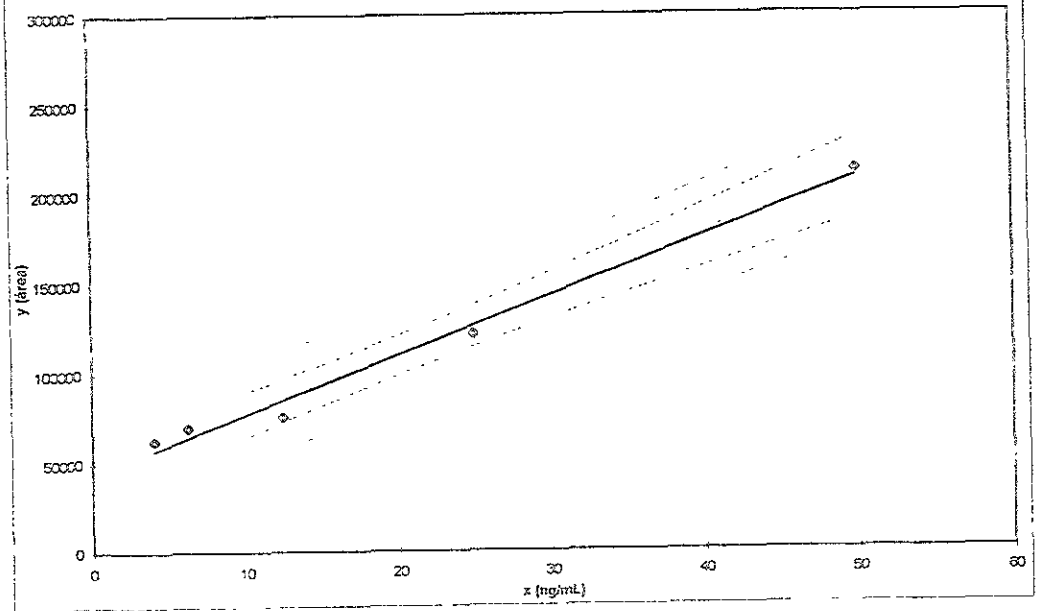
Recta de calibración en preconcentración para isofenós



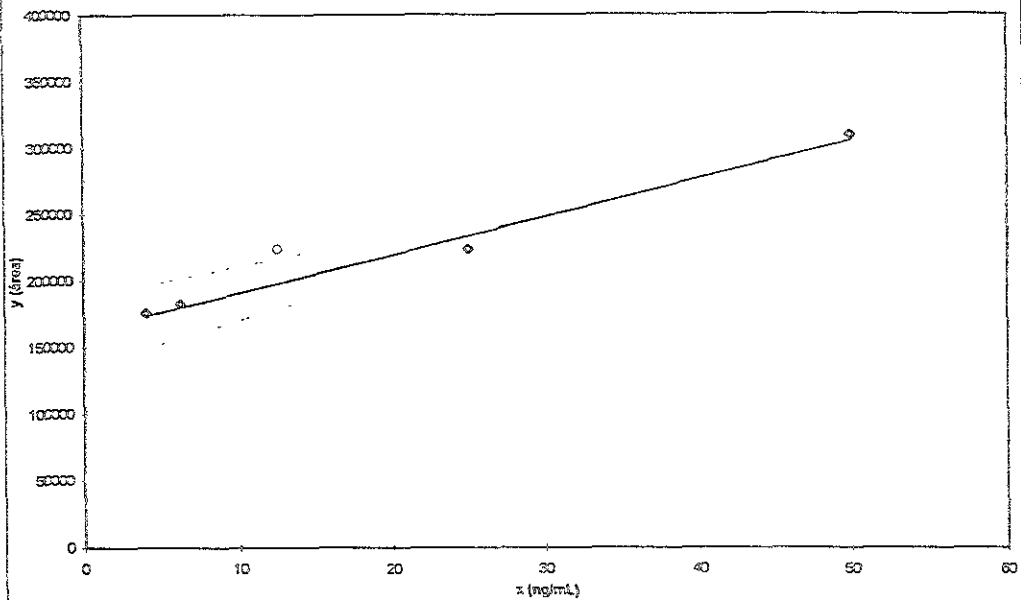
Recta de calibración en preconcentración para profenofos



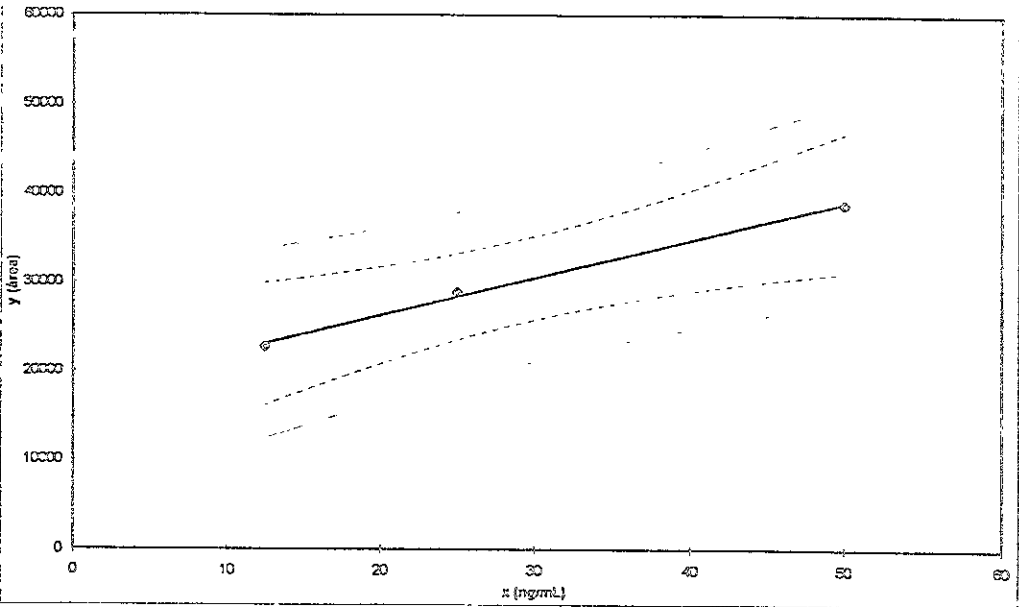
Recta de calibración en preconcentración para etión



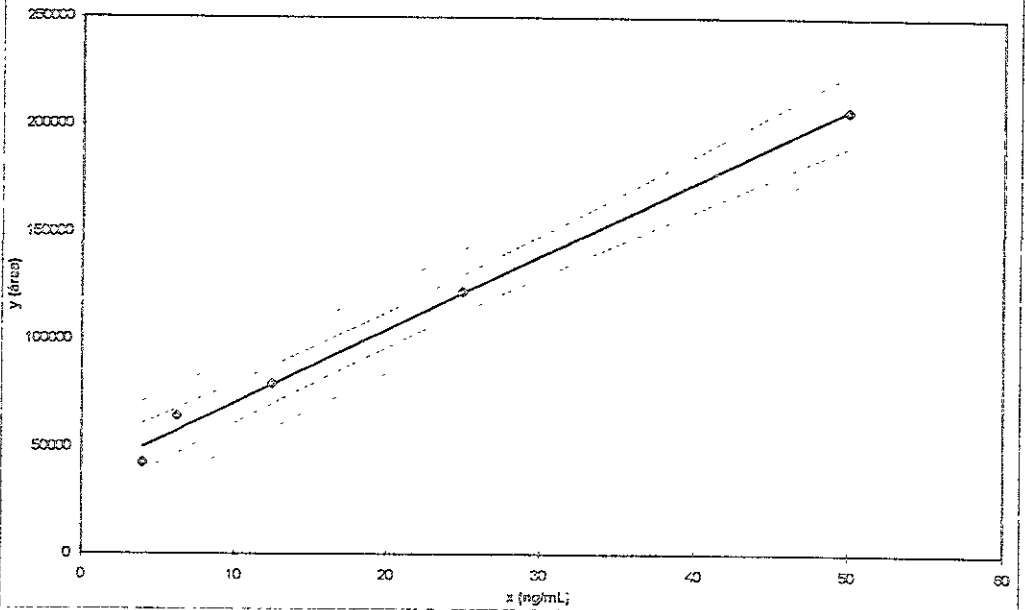
Recta de calibración en preconcentración para clorpirifos



Recta de calibración en preconcentración para clorfenvírios ( $\lambda=248$  nm)

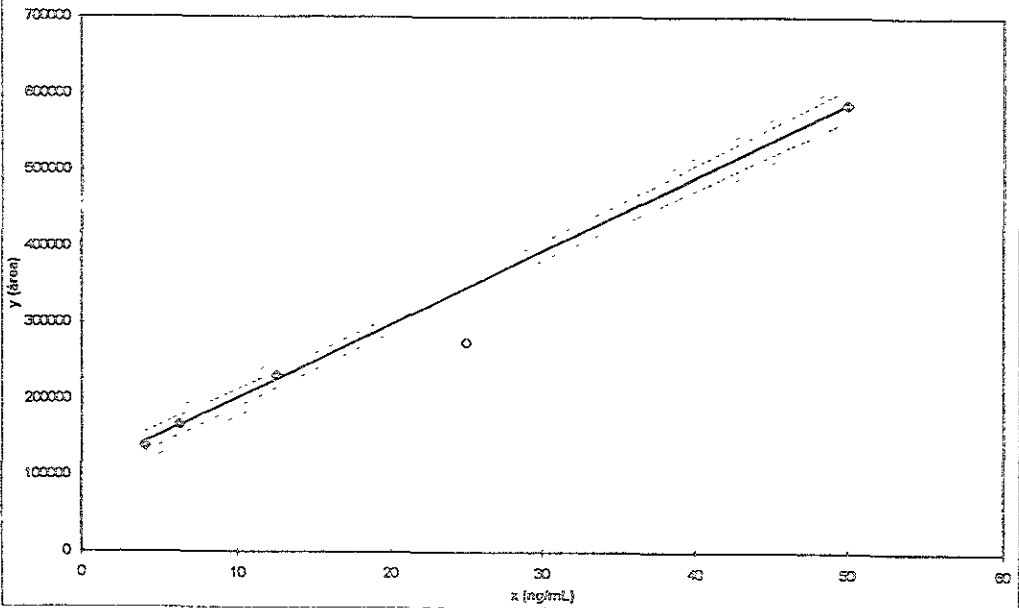


Recta de calibración en preconcentración para clorpirifos ( $\lambda=287$  nm)

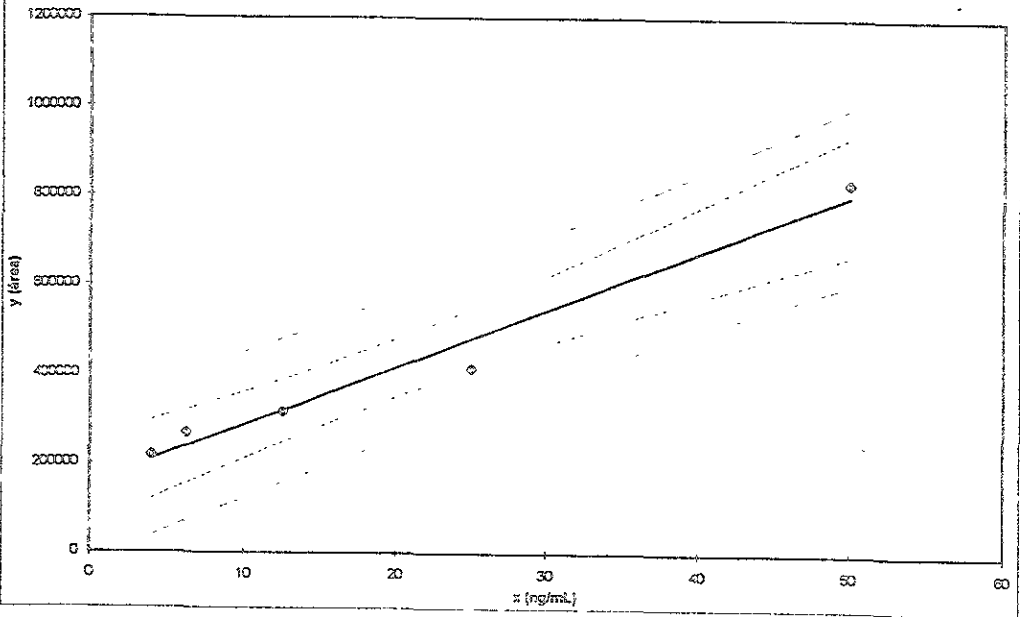




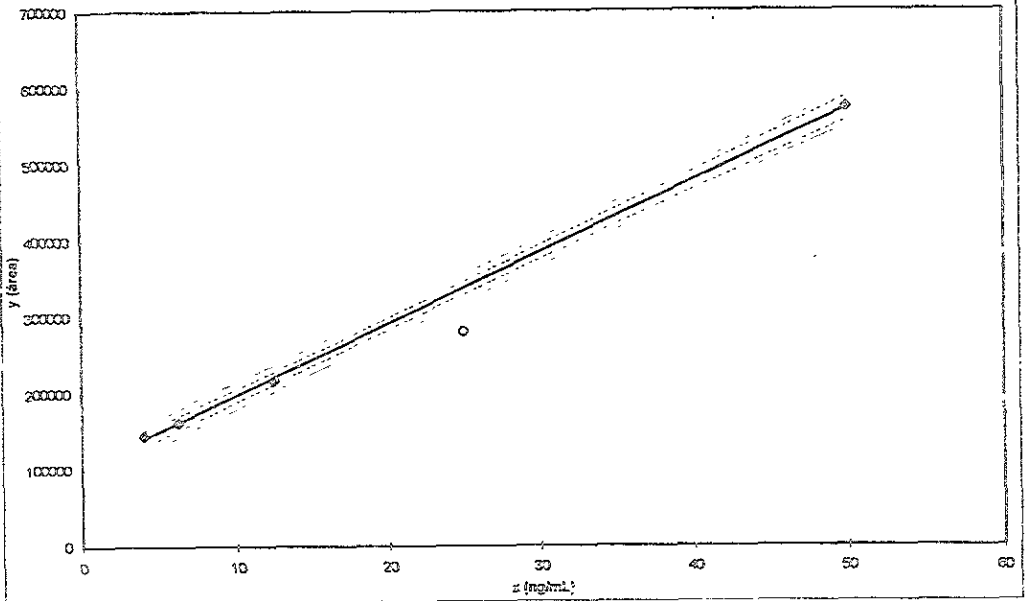
Recta de calibración en preconcentración para fenitrofón ( $\lambda=266 \text{ nm}$ )



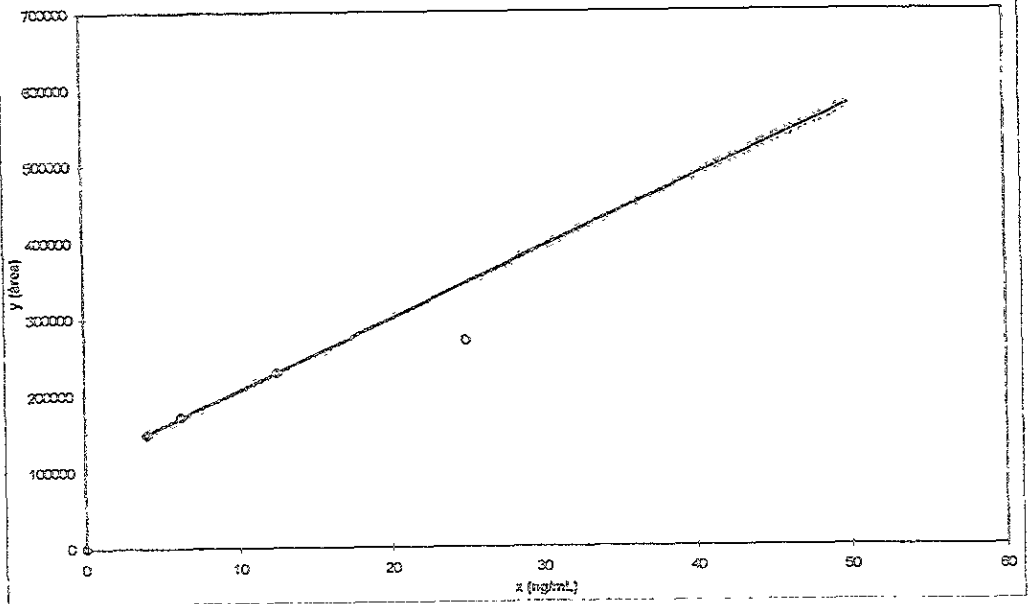
Recta de calibración en preconcentración para fenitrofón ( $\lambda=246 \text{ nm}$ )



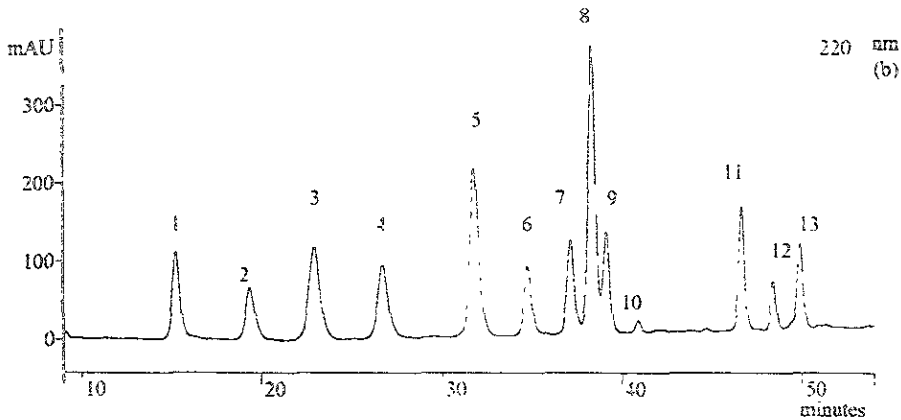
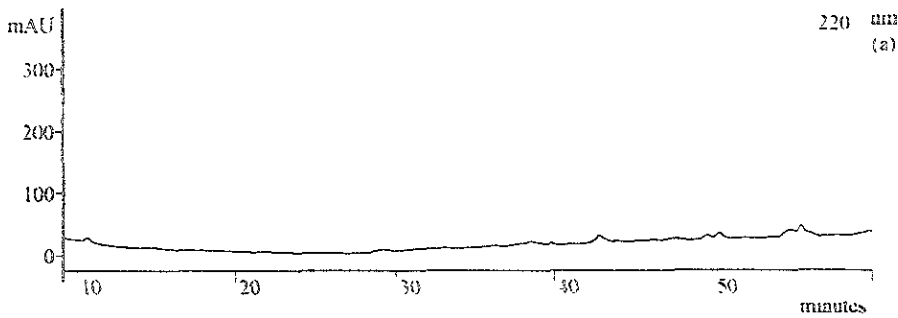
Recta de calibración en preconcentración para paratión ( $\lambda=273$  nm)



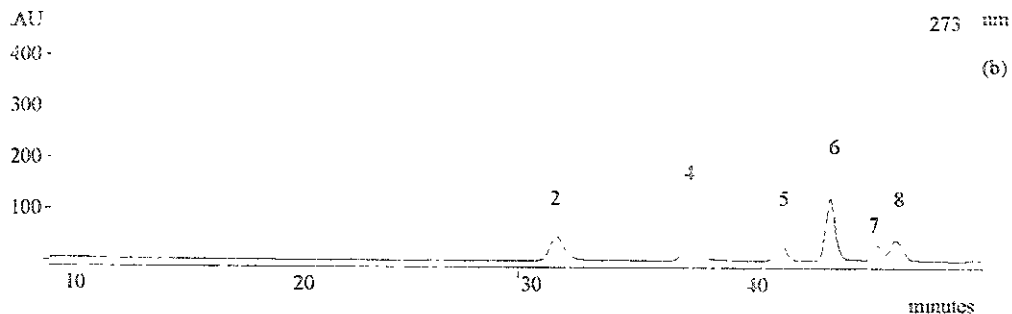
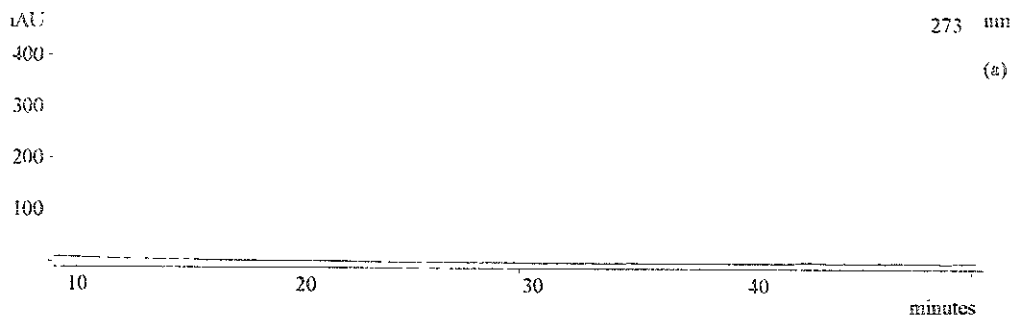
Recta de calibración en preconcentración para paratión-metil ( $\lambda=273$  nm)



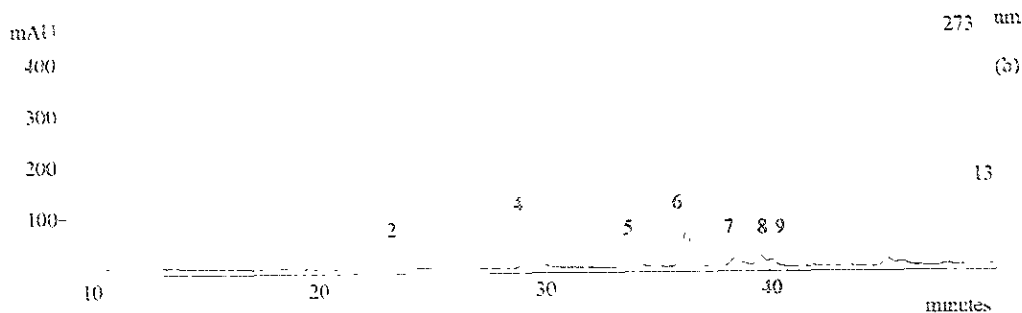
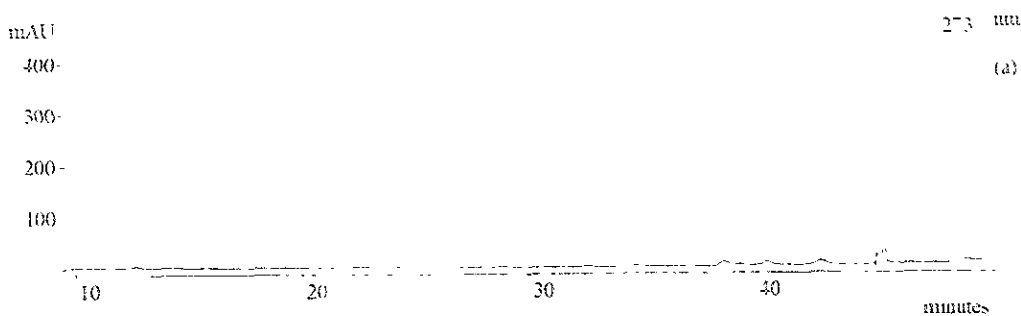
APÉNDICE D. Cromatogramas de las  
muestras del valle del Yaqui sin  
contaminación detectable por OF's



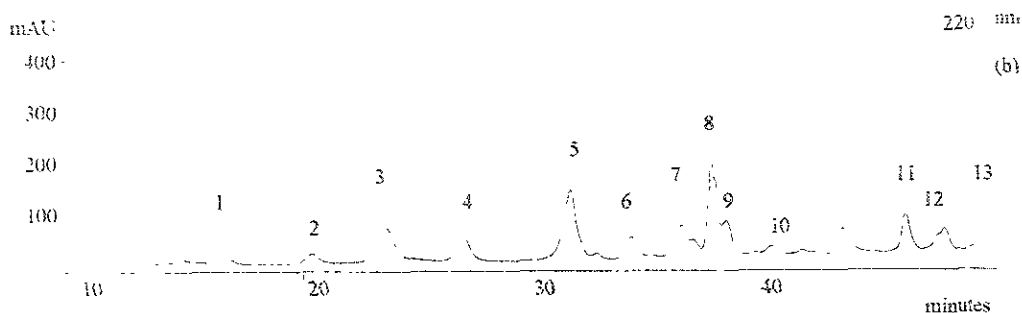
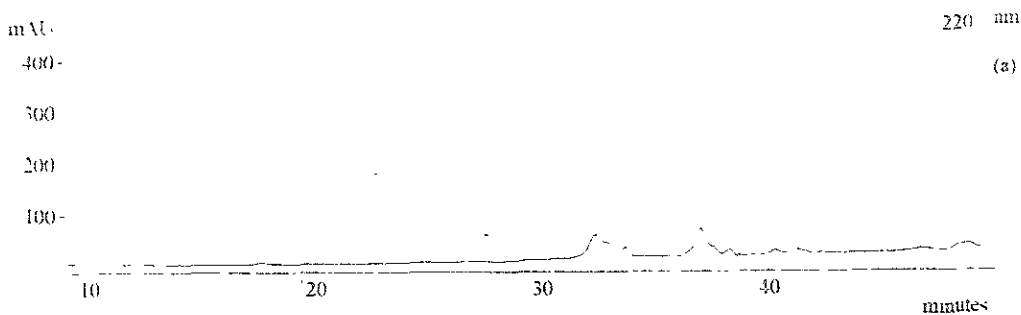
Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de *agua blanco*. (a) muestra sin adición. (b) muestra adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 1.25 ng/mL. Precolumna de preconcentración Nucleosil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 3 mL/min. Condiciones: 0-20 min, 60:40 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>pH7</sub>) (v/v); de 20-60 min; 60:40 a 90:10 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>pH7</sub>) (v/v). Columna analítica marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, detección UV a 220 nm. Plaguicidas 1=metidatión, 2=paratión-metil 3=afrotin, 4=fenitrotión, 5=gatión-etil, 6=paratión, 7=fentión, 8=edifenfos, 9=clorfeninfos, 10=isofenfos, 11=profenfos, 12=etión, 13=clorpirifos



Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de *pozo 10*. (a) muestra sin adición. (b) muestra adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 1.25  $\mu\text{g/mL}$ . Precolumna de preconcentración Hypersil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$ , flujo 3 mL/min. Condiciones: 0-20 min, 60:40 (MeOH:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}7}$ ) (v/v); de 20-60 min; 60:40 a 90:10 (MeOH:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{pH}7}$ ) (v/v). Columna analítica marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu\text{m}$ , flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu\text{L}$ , detección UV a 220 nm. Plaguicidas 1=metidación, 2=paratión-metil, 3=safrotin, 4=fenitrotión, 5=guatión-etil, 6=paratión, 7=fentión, 8=edifenfos, 9=clorfenvinfos, 10=isocfenfos, 11=profenfos, 12=etión, 13=clorpirifos



Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de *pozo 605*. (a) muestra sin adición. (b) muestra adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 1.25 ng/mL. Precolumna de preconcentración Nucleosil C18 de 13 x 4.50 mm d.L., tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 3 mL/min. Condiciones: 0-20 min, 60:40 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>pH7</sub>) (v/v); de 20-60 min; 60:40 a 90:10 (MeOH: H<sub>2</sub>O<sub>pH7</sub>) (v/v). Columna analítica marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, detección UV a 220 nm. Plaguicidas 1=metidatión, 2=paratión-metil 3=safrotín, 4=fenitrotión, 5=gutión-etil, 6=paratión, 7=fentím, 8=edifenfos, 9=clorfenvinfos, 10=isofenfos, 11=profenofos, 12=etián, 13=clorpirifos



Preconcentración y análisis en línea de 200 mL de agua de *pozo Pueblo Yaqui*. (a) muestra sin adición. (b) muestra adicionada con mezcla de estándares a una concentración de 1.25 ng/mL. Precolumna de preconcentración Nucleosil C18 de 13 x 4.50 mm d.i., tamaño de partícula 5  $\mu$ m. Flujo 3 mL/min. Condiciones: 0-20 min; 60:40 (MEOH:  $H_2O_{pH7}$ ) (v/v); de 20-60 min; 60:40 a 90:10 (MEOH:  $H_2O_{pH7}$ ) (v/v). Columna analítica marca VARIAN de 150 x 4.60 mm empacada con fase inversa RES ELUT C18, tamaño de partícula 5  $\mu$ m, flujo 1 mL/min, volumen de inyección 20  $\mu$ L, detección UV a 220 nm. Pizguicidas 1=metidatión, 2=paratión-metil 3=safrotín, 4=fenitrotión, 5=gutión-etil, 6=paratión, 7=fentión, 8=edifenfos, 9=clorfenvinfos, 10=isofenfos, 11=profenofos, 12=etiión, 13=clorpirifos