

ESCUELA DE PREGRADO – FACULTAD DE CIENCIAS – UNIVERSIDAD DE CHILE



**INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO**

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la candidata:

**Consuelo del Pilar Castro García**

**“DETERMINACION MULTIRESIDUAL DE PLAGUICIDAS EN MUESTRA DE SUELO AGRICOLA MEDIANTE METODOLOGIA DE EXTRACCION QUECHERS”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

**COMISIÓN DE EVALUACIÓN**

*Dra. Adriana Nario Mouat*  
**Director Seminario de Título**

*M. Cs. Sylvia Copaja Castillo*  
**Profesor Patrocinante**

*Qco. Lab. Ana María Parada*  
**Corrector**

*Dr. Edwar Fuentes Pérez*  
**Corrector**



Santiago de Chile, Octubre de 2011



*A mi hermosa familia*



Consuelo nace el día 2 de diciembre de 1985 en la ciudad de Santiago. Realiza su educación media en el Saint Rose School, donde al egresar no tenía claro la profesión que quería ejercer, es por esto y debido a la buena formación académica de su colegio es que pudo ingresar en el año 2005 al programa académico de Bachillerato en Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Chile y luego seguir con la carrera de Química Ambiental en la misma Institución.

Su paso por la Facultad de Ciencias le permitió desarrollar lazos de amistad con sus compañeros y profesores, aprendiendo a valorarlos como persona, ya que eso es lo que se potencia en la Facultad, la persona como un ser social y cercano. Además de tener una formación profesional de excelencia en el área científica y ambiental, permitiéndole así terminar con todos sus ramos.

La carrera le otorgó una mirada objetiva y crítica sobre la realidad ambiental en nuestro país y las herramientas para poder desarrollarse como profesional en el área. Durante su período como estudiante se convierte en ayudante de los laboratorios de Química de Suelos, Contaminación de Suelos y Análisis Instrumental II.

Desarrolló su unidad de investigación en el laboratorio de Química Orgánica y Cromatografía, específicamente plaguicidas en el área de química de suelos, titulada “Estudio de la contribución de las arcillas de los suelos en el proceso de adsorción de un fungicida”, trabajo que fue presentado en el V Congreso Latinoamericano de Física y

Química Ambiental y VI Jornadas Chilenas de Física y Química Ambiental, en octubre del año 2009.

Siguiendo con la misma área investigativa, desarrolló este seminario de título en la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN), específicamente en el Centro de Estudios Nucleares de La Reina, donde su trabajo se centró en un proyecto regional, RLA5053 (2009-2011), “Implementación de un sistema de diagnóstico para estimar el impacto de contaminación de pesticidas en alimentos y compartimentos ambientales a nivel de cuencas en Latino América y el Caribe” y en un proyecto CRP 14084 (2008-2010), “Integración analítica para estimar indicadores de las prácticas de manejo de pesticidas a nivel de cuencas”.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quisiera agradecer a mis padres por todo el apoyo brindado y el sacrificio hecho para poder terminar mi carrera universitaria, por la paciencia en los momentos de estrés y de mal humor, por las facilidades entregadas para que todo se pudiera realizar de la mejor manera.

También agradezco al amor de mi vida, mi marido Eduardo, por ser tan maravilloso, por aguantarme en cada momento de mis años de estudiante, por amarme y ser mi apoyo en las buenas y malas, por hacerme ver que todo tiene solución y convencerme que cuando uno desea de todo corazón las cosas las puede lograr.

De igual manera agradecer a Felipe y Pilar por estar siempre para mí. A mis ahijados Tomás Felipe y Esteban Andrés por ser los más hermosos del planeta y hacerme ver que la vida es para disfrutarla siempre como niños.

Gracias a toda la sección de agricultura de la CCHEN, Adriana, Any, Xime y Marco, por confiar en mí y haberme permitido realizar mi seminario con ustedes, por lo acogedores y cercanos, realmente fue un agrado ir día a día a trabajar. Gracias también a las otras personas con que compartí todo ese tiempo de tesis en la comisión, realmente hicieron especiales los almuerzos y aprendí mucho de ustedes.

Agradezco a la profesora Sylvia Copaja por todo su apoyo, confianza, cariño y conocimiento todos estos años que estuve como su alumna y ayudante.

Gracias a todos mis profesores, compañeros y amigos por el aguante de todos los años y paciencia en los momentos de dificultad.

## INDICE DE CONTENIDOS

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1	Matriz Suelo .....	1
1.2	Plaguicidas y sus efectos medioambientales.....	2
1.3	Técnicas de Extracción .....	5
1.3.1	Métodos Clásicos .....	6
1.3.2	Métodos Nuevos.....	7
1.3.2.1	Método QUECHERS .....	8
1.4	Descripción y Clasificación de Plaguicidas en estudio.....	12
1.4.1	Organofosforados.....	13
1.4.1.1	Sulfotep .....	14
1.4.1.2	Diazinon .....	14
1.4.1.3	Clorpirifos .....	15
1.4.1.4	Azinfos Metil .....	15
1.4.1.5	Azinfos Etil .....	16
1.4.2	Triazoles.....	16
1.4.2.1	Tebuconazol .....	17
1.4.2.2	Flusilazol.....	17

1.4.2.3	Propiconazol.....	18
1.4.2.4	Penconazol .....	19
1.4.2.5	Triadimefon.....	19
1.4.3	Estrobilurinas .....	20
1.4.3.1	Kresoxim Metil .....	20
1.4.3.2	Azoxistrobin.....	21
1.4.4	Piretroides .....	21
1.4.4.1	Acrinatrin .....	22
1.4.4.2	Esfenvalerato.....	23
1.4.4.3	Fenpropatrin .....	23
1.4.5	Imidazoles .....	24
1.4.5.1	Triflumizol .....	24
1.4.6	Ftalimidas.....	24
1.4.6.1	Captan .....	25
1.4.7	Pirimidínicos .....	26
1.4.7.1	Fenarimol .....	26
1.4.7.2	Ciprodinil .....	26
1.4.8	Fenilpirroles .....	27

1.4.8.1	Fludioxonil .....	27
1.5	Técnica de Análisis .....	28
1.5.1	Cromatografía .....	28
1.5.2	Cromatografía de Gases .....	29
1.5.3	Detector de Captura de Electrones .....	30
1.5.4	Detector de Masas .....	31
1.6	Hipótesis.....	33
1.7	Objetivos .....	33
1.7.1	Objetivo General .....	33
1.7.2	Objetivos Específicos.....	33
<b>II.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>34</b>
2.1	Materiales.....	34
2.2	Procedimiento Experimental.....	36
2.2.1	Recolección de muestras agrícolas.....	36
2.2.2	Plaguicidas Estudiados.....	39
2.2.3	Lavado de Material .....	40
2.2.4	Preparación de Estándares de Plaguicidas .....	40
2.2.5	Condiciones de Análisis en Equipo de Cromatografía de Gases .....	41



2.2.6	Modo SCAN.....	42
2.2.7	Determinación de tiempos de retención.....	42
2.2.8	Modo SIM.....	42
2.2.9	Curvas de Calibración de Estándares de Plaguicidas.....	43
2.2.10	Determinación de Límites de Detección y Cuantificación Instrumental....	44
2.2.11	Método de Extracción QUECHERS.....	45
2.2.11.1	Curvas de Calibración aplicando el método de Extracción QUECHERS.....	45
2.2.11.2	Eficiencia del método de Extracción.....	46
2.2.11.3	Extracción de plaguicidas en muestras de suelos del predio.....	47
<b>III.</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>48</b>
3.1	Análisis Químico.....	48
3.2	Curvas de Calibración de Estándares de Plaguicidas.....	51
3.3	Límites de Detección y Cuantificación Instrumental.....	53
3.4	Determinación de las curvas de calibración con el método de extracción QUECHERS.....	55
3.5	Eficiencia del método de Extracción QUECHERS.....	58
3.6	Resultados muestras agrícolas.....	60
<b>IV.</b>	<b>DISCUSIÓN GENERAL.....</b>	<b>62</b>

VCH-Fc.  
Q. Ambiental  
C355  
c.1



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNIVERSIDAD DE CHILE

**“DETERMINACION MULTIRESIDUAL DE PLAGUICIDAS EN MUESTRA DE  
SUELO AGRICOLA MEDIANTE METODOLOGIA DE EXTRACCION  
QUECHERS”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de:

**Químico Ambiental**

**Consuelo del Pilar Castro García**

Director de Seminario de Título: Dra. Adriana Nario Mouat  
Profesor Patrocinante: M. Cs. Sylvia Copaja Castillo

Octubre de 2011  
Santiago – Chile

<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>65</b>
<b>VI.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>66</b>
<b>VII.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>70</b>

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Persistencia de plaguicidas según algunos grupos químicos.....	4
Tabla 2: Clasificación de plaguicidas según su toxicidad .....	12
Tabla 3: Características físico-químicas del suelo Asociación la Lajuela.....	37
Tabla 4: Concentración inicial de soluciones stock de Plaguicidas.....	40
Tabla 5: Rampa de temperatura utilizada en programa de GC.....	41
Tabla 6: Concentración de estándares curvas de calibración. ....	43
Tabla 7: Concentración de estándares para curvas de calibración aplicando el método de extracción QUECHERS.....	46
Tabla 8: Tiempos de retención de los plaguicidas estudiados. ....	48
Tabla 9: Porcentajes de coincidencia de estándares de plaguicidas inyectados con plaguicidas de la biblioteca del equipo .....	51
Tabla 10: Ecuaciones y coeficientes de regresión para cada estándar de plaguicida. ....	52
Tabla 11: Valores de límite de detección y límite de cuantificación de los plaguicidas estudiados.....	54
Tabla 12: Ecuaciones y coeficientes de regresión para cada plaguicida con método de extracción QUECHERS.....	57
Tabla 13: Concentraciones experimentales coincidentes en las curvas de calibración para los estándares de plaguicidas con y sin método de extracción. ....	59
Tabla 14: Porcentajes de recuperación obtenidos para los plaguicidas estudiados. ....	60

Tabla 15: Resultados muestras agrícolas .....61

## INDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1: Diagrama de la dinámica de plaguicidas .....	3
Figura 2: Esquema general del proceso de extracción sólido-líquido .....	6
Figura 3: Procedimiento de extracción QUECHERS.....	10
Figura 4: Estructura química general de plaguicidas organofosforados.....	13
Figura 5: Estructura química de Sulfotep .....	14
Figura 6: Estructura química de Diazinon .....	14
Figura 7: Estructura química de Clorpirifos .....	15
Figura 8: Estructura química de Azinfos Metil .....	15
Figura 9: Estructura química de Azinfos Etil .....	16
Figura 10: Estructura química general de plaguicidas triazoles .....	16
Figura 11: Estructura química de Tebuconazol .....	17
Figura 12 Estructura química de Flusilazol .....	18
Figura 13: Estructura química de Propiconazol.....	18
Figura 14: Estructura química de Penconazol .....	19
Figura 15: Estructura química de Triadimefon.....	19
Figura 16: Estructura química de Kresoxim Metil .....	20
Figura 17: Estructura química de Azoxistrobin.....	21

Figura 18: Estructura química general de los Piretroides .....	21
Figura 19: Estructura química de Acrinatrín .....	22
Figura 20: Estructura química de Esfenvalerato .....	23
Figura 21: Estructura química de Fenpropatrín .....	23
Figura 22: Estructura química de Triflumizol .....	24
Figura 23: Estructura química general de Ftalimidias .....	25
Figura 24: Estructura química de Captan .....	25
Figura 25: Estructura química de Fenarimol .....	26
Figura 26: Estructura química de Ciprodinil .....	27
Figura 27: Estructura química de Fludioxonil .....	28
Figura 28: Componentes de cromatógrafo de gases .....	29
Figura 29: Viña en período de aplicación fitosanitaria .....	37
Figura 30: Toma de muestra de suelos de la viña estudiada.....	38
Figura 31: Sitio de muestreo según pendientes .....	39
Figura 32: Cromatograma plaguicidas en múltiple.....	49
Figura 33: Espectro de masas comparado para Sulfotep .....	50
Figura 34: Curva de calibración zona baja estándar Sulfotep .....	53
Figura 35: Curva de concentración versus desviación estándar para estándar Sulfotep.....	53

Figura 36: Curva de Calibración con método de Extracción QUECHERS para Fenarimol..	55
Figura 37: Curva de Calibración con método de Extracción QUECHERS para Sulfotep	56
Figura 38: Curva de Calibración con método de Extracción QUECHERS para Penconazol	56



## ANEXOS

<b>ANEXO A</b> .....	<b>71</b>
A.1 Procedimiento de Lavado de Material .....	71
A.2 Preparación de Estándares de plaguicidas .....	71
A.2.1. Tabla de Preparación de Estándares de Plaguicidas .....	72
A.3 Datos curva de calibración de estándares de plaguicidas sin Extracción .....	72
A.3.1. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Sulfotep .....	73
A.3.2. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Diazinon.....	73
A.3.3. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Clorpirifos .....	74
A.3.4. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Triadimefon .....	74
A.3.5. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Ciprodinil .....	75
A.3.6. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Penconazol .....	75
A.3.7. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Captan .....	76
A.3.8. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Triflumizol.....	76
A.3.9. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Fludioxonil.....	77
A.3.10. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Flusilazol.....	77
A.3.11. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Kresoxim Metil.....	78

A.3.12. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Propiconazol.....	78
A.3.13. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Tebuconazol.....	79
A.3.14. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Fenpropatrin.....	79
A.3.15. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Azinfos Metil.....	80
A.3.16. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Fenarimol .....	80
A.3.17. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Azinfos Etil.....	81
A.3.18. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Acrinatrín .....	81
A.3.19. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Esfenvalerato.....	82
A.3.20. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Azoxistrobin.....	82
A.4 Datos Límite de Detección y Límite de Cuantificación de estándares de plaguicidas .....	83
A.4.1. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Sulfotep.....	83
A.4.2. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Diazinon.....	83

A.4.3. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Clorpirifos.....	84
A.4.4. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Triadimefon.....	84
A.4.5. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Ciprodinil.....	84
A.4.6. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Penconazol.....	85
A.4.7. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Captan .....	85
A.4.8. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Triflumizol.....	85
A.4.9. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Fludioxonil.....	86
A.4.10. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Flusilazol.....	86
A.4.11. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Kresoxim Metil.....	86
A.4.12. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Propiconazol.....	87
A.4.13. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Tebuconazol.....	87

A.4.14. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Fenpropatrin.....	87
A.4.15. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Azinfos Metil.....	88
A.4.16. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Fenarimol.....	88
A.4.17. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Azinfos Etil.....	88
A.4.18. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Acrinatrín.....	89
A.4.19. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Esfenvalerato.....	89
A.4.20. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Azoxistrobin.....	89
A.4.21. Tabla de Ecuaciones curva Concentración vs. Área para cada plaguicida para el cálculo de LD y LC. ....	90
A.4.22. Tabla de Ecuaciones curva Concentración vs. Desviación Estándar para cada plaguicida para el cálculo de LD y LC. ....	91
A.5 Datos curva de calibración de plaguicidas aplicando el método de extracción QUECHERS .....	91
A.5.1. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Sulfotep.....	92
A.5.2. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Diazinon .....	92

A.5.3. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Clorpirifos.....	93
A.5.4. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Triadimefon.....	93
A.5.5. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Ciprodinil.....	94
A.5.6. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Penconazol.....	94
A.5.7. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Captan.....	95
A.5.8. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Triflumizol.....	95
A.5.9. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Fludioxonil.....	96
A.5.10. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Flusilazol.....	96
A.5.11. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Kresoxim Metil.....	97
A.5.12. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Propiconazol.....	97
A.5.13. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Tebuconazol.....	98

A.5.14. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Fenpropatrin.....	98
A.5.15. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Azinfos Metil.....	99
A.5.16. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Fenarimol.....	99
A.5.17. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Azinfos Etil.....	100
A.5.18. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Acrinatrin.....	100
A.5.19. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Esfenvalerato.....	101
A.5.20. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Azoxistrobin.....	101
A.6 Datos eficiencia del método de extracción QUECHERS .....	101
A.6.1. Tabla de Datos eficiencia del método para Sulfotep.....	102
A.6.2. Tabla de Datos eficiencia del método para Diazinon.....	102
A.6.3. Tabla de Datos eficiencia del método para Clorpirifos.....	102
A.6.4. Tabla de Datos eficiencia del método para Triadimefon .....	103
A.6.5. Tabla de Datos eficiencia del método para Ciprodinil.....	103
A.6.6. Tabla de Datos eficiencia del método para Penconazol.....	103

A.6.7. Tabla de Datos eficiencia del método para Captan .....	103
A.6.8. Tabla de Datos eficiencia del método para Triflumizol.....	104
A.6.9. Tabla de Datos eficiencia del método para Fludioxonil.....	104
A.6.10. Tabla de Datos eficiencia del método para Flusilazol .....	104
A.6.11. Tabla de Datos eficiencia del método para Kresoxim Metil.....	105
A.6.12. Tabla de Datos eficiencia del método para Propiconazol .....	105
A.6.13. Tabla de Datos eficiencia del método para Tebuconazol.....	105
A.6.14. Tabla de Datos eficiencia del método para Fenpropatrin.....	105
A.6.15. Tabla de Datos eficiencia del método para Azinfos Metil.....	106
A.6.16. Tabla de Datos eficiencia del método para Fenarimol.....	106
A.6.17. Tabla de Datos eficiencia del método para Azinfos Etil.....	106
A.6.18. Tabla de Datos eficiencia del método para Acrinatrín.....	106
A.6.19. Tabla de Datos eficiencia del método para Esfenvalerato .....	107
A.6.20. Tabla de Datos eficiencia del método para Azoxistrobin .....	107
A.7 Datos utilizados para determinar la concentración de plaguicidas en las muestras de suelo del predio agrícola .....	107
A.7.1. Tabla de Áreas obtenidas para compuestos encontrados en suelo del predio agrícola V <sub>ARRIBA</sub> .....	108

A.7.2. Tabla de Áreas obtenidas para compuestos encontrados en suelo del predio agrícola $V_{\text{MEDIO}}$ .....	108
A.7.3. Tabla de Áreas obtenidas para compuestos encontrados en suelo del predio agrícola $V_{\text{ABAJO}}$ .....	108
<b>ANEXO B</b> .....	<b>109</b>
B.1 Ejemplo de cálculo de Límite de Detección y Límite de Cuantificación .....	109
B.2 Cálculo de Eficiencia del Método de Extracción QUECHERS.....	110
B.3 Cálculo de concentración de plaguicidas en muestras de suelo del predio agrícola.....	111



## RESUMEN

Para obtener una producción agrícola sustentable se utilizan diversos productos orgánicos e inorgánicos, dentro de ellos están los fertilizantes y plaguicidas. Cuando son utilizados, la mayoría del producto cae al suelo, generando importantes focos de contaminación en los sectores cercanos al de la aplicación y, dependiendo de la movilidad que tenga el plaguicida, es que puede alcanzar sectores más alejados.

Es por lo anterior que resulta de importancia determinar la presencia de residuos de plaguicidas en los suelos luego de la aplicación agrícola, donde la selección de la metodología de extracción es determinante en la posterior detección de trazas.

En este estudio se evaluó la técnica de extracción QUECHERS, que se utiliza en alimentos, modificada para una matriz diferente y compleja como el suelo, con el objetivo de lograr eficiencias aceptables en la extracción de multiresiduos de 20 plaguicidas y posterior determinación de ellos mediante cromatografía de gases con detectores de captura de electrones y masa. El método propuesto se aplicó para determinar multiresiduos de plaguicidas en tres muestras de suelo de diferentes pendientes obtenidas desde un mismo predio agrícola.

Dentro de los resultados obtenidos se encontró que el 75% de los plaguicidas analizados presentaron eficiencias aceptables con este método de extracción. Además, el fungicida Penconazol fue el único detectado en las tres muestras de suelo, siendo detectada la mayor concentración del plaguicida en la zona con menor pendiente ( $V_{\text{BAJO}}$ ).

## ABSTRACT

To achieve a sustainable agricultural production there are used different organic and inorganic products, among them we found the fertilizers and pesticides. When they are applied most of the product falls to the ground, generating significant sources of pollution in the areas near the application and depending on the mobility of the pesticide, it can reach more remote areas.

That is why it is important to determine the pesticide residues in soil after their application, being the selection of the extraction method crucial for the subsequent traces detection.

In the present work there was evaluated the QUECHERS extraction technique, a method used in food but modified for a different and complex matrix like soil in order to achieve acceptable efficiencies multi-residue extraction of 20 pesticides and their subsequent determination by gas chromatography with electron capture and mass detection. The method was applied for the determination of pesticides in three soil samples from an agricultural site with different slopes between them.

The Results indicated that 75% of the pesticides tested had acceptable efficiencies, thus meeting the objective of achieving multiresidue determination of pesticides in agricultural soil samples by extraction methodology QUECHERS. Besides, the presence of the fungicide penconazole was only detected in the three samples, being the highest concentration of pesticide found in the area with less slope ( $V_{\text{ABAJO}}$ ).

## **I. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Matriz Suelo**

El suelo ocupa gran parte de la superficie terrestre, es un cuerpo dinámico y complejo, está compuesto principalmente por materia orgánica, minerales y organismos. Todos los suelos son diferentes y sus características varían constantemente en función del clima, la topografía, los organismos vivos y el manejo que se tenga en los cultivos.

Como el suelo es la base de la cadena trófica, es que se hace necesario estudiar la presencia de agentes químicos, como lo son los fertilizantes y los plaguicidas. Estos últimos son utilizados para la protección de los cultivos y pueden llegar al suelo por diversas vías como son los tratamientos directos, aéreos o por residuos vegetales presentes después de la cosecha. Es por lo anterior que surge la necesidad de desarrollar e implementar metodologías confiables, rápidas y de bajo impacto ambiental para el análisis de residuos de plaguicidas presentes en el suelo (Dierkmeier, 2001).

Debido a la gran complejidad y variabilidad que tiene el suelo es que en el proceso de análisis de los residuos de plaguicidas es muy importante el tipo de extracción utilizado, ya que esta etapa es una de las más influyentes en los resultados que se obtienen, porque se ve afectado por las características propias del suelo, tales como contenido de materia orgánica, textura, humedad y pH, y otros factores independientes del suelo como lo son el tiempo transcurrido desde la aplicación y las propiedades de cada plaguicida (Toledo, 1999).

Actualmente para el análisis de plaguicidas en suelos existen diversos métodos de extracción, que incluyen tanto el uso de solventes como la implementación de técnicas novedosas. Cada uno de estos procedimientos tiene ventajas y desventajas, donde muchas de ellas están relacionadas con los costos asociados al proceso, la rapidez de la extracción en sí, la selectividad y el impacto ambiental generado (Dabrowska y col, 2003); (Lesueur y col, 2008).

## 1.2 Plaguicidas y sus efectos medioambientales

Los plaguicidas son sustancias de origen natural o sintético, capaces de eliminar o disminuir la población de hierbas, insectos, roedores, ácaros, hongos, entre otros, pudiendo generar efectos nocivos sobre la producción de alimentos o si se encuentran en concentraciones mayores a los límites máximos permitidos, pueden provocar daño a los seres humanos.

En Chile se utilizan 32,5 millones de kilogramos de plaguicidas (Nario, M.A., 2008) y 400 millones de toneladas de productos químicos en el mundo al año, estando en circulación 100.000 sustancias químicas diferentes, siendo muchas de ellas tóxicas y cancerígenas. Se puede ver que el uso continuo e indiscriminado de los plaguicidas, además de la ausencia de aplicación de la normativa de prevención, han determinado la aparición de una serie de problemas que al ahondar en ellas incide directa o indirectamente en la salud humana (Norma, 2011).

La evolución de los plaguicidas en los suelos se debe a diversos mecanismos: La descomposición química (procesos de oxidación, reducción, hidroxilación, dealquilación, rotura de anillos, hidrólisis e hidratación), descomposición fotoquímica (producido por efecto del espectro de luz UV), descomposición microbiana (los microorganismos, bacterias, algas y hongos, obtienen alimento y energía para su crecimiento por descomposición de estos compuestos orgánicos), volatilización (depende de su presión de vapor, estado físico en que se encuentre y temperatura ambiente), movimiento (por disolución o arrastre mecánico) y descomposición (por las plantas y organismos, como consecuencia de los procesos metabólicos que tienen lugar en las plantas) (Copaja S., 2009).

En definitiva la evolución de los plaguicidas en los suelos los podemos agrupar en diversos procesos, como lo son los de acumulación (adsorción), los de degradación

(descomposición química y degradación biológica) y los de transporte (difusión, lixiviación, volatilización) (Copaja S., 2009).

Debido a esta dinámica que tienen los plaguicidas, se ha podido observar efectos nocivos en todos los compartimentos del medio ambiente, agua, aire y suelo. La Figura 1 muestra un diagrama de la dinámica de los plaguicidas.

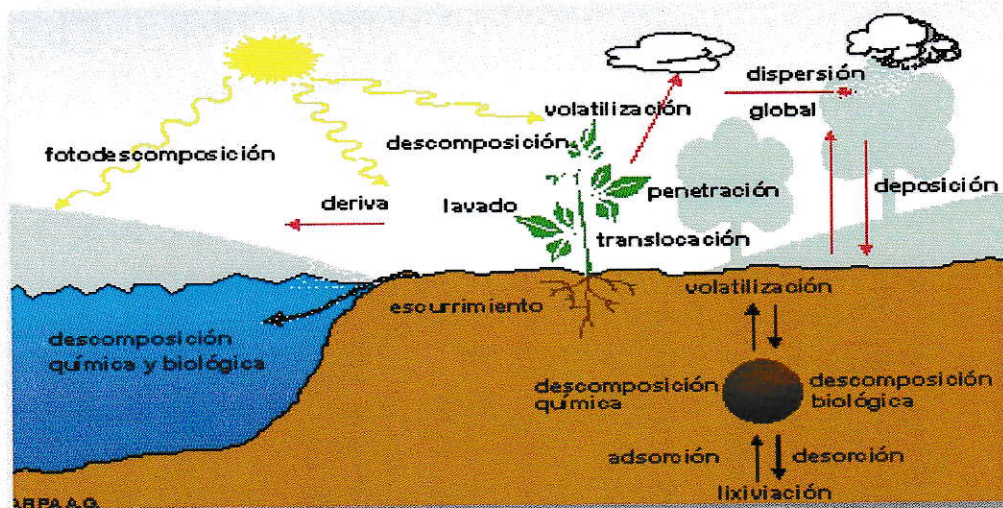


Figura 1: Diagrama de la dinámica de plaguicidas

Dentro de los problemas asociados al uso indiscriminado de plaguicidas, se encuentra la resistencia de la plaga a los plaguicidas, la intoxicación animal y humana, desechos de los envases y productos remanentes y degradación ambiental, donde en este último se encuentra la contaminación de los suelos.

Los plaguicidas pueden llegar al suelo de manera directa (aplicación directa al suelo de herbicidas o algunos insecticidas) o indirecta (goteo desde el vegetal, caída desde el equipo aplicador, arrastre por gotas de lluvia, etc.). Se sabe que el 60% del producto aplicado a la planta cae al suelo, siendo un foco importante de contaminación (Ambientum, 2011).

Según la composición química de los plaguicidas, una vez en el suelo, pueden ser adsorbidos por las arcillas o materia orgánica, provocando efectos negativos a nivel de flora, fauna y también pueden ser arrastrados llegando a contaminar los cuerpos de agua cercanos al sector.

A pesar de la gran cantidad de plaguicidas existentes, su aplicación y forma de actuar suele ser muy parecida, siendo la mayor diferencia su persistencia sobre el terreno. La toxicidad y biodisponibilidad del plaguicida dependen del tiempo que éste puede permanecer activo en el suelo, lo que a su vez depende de la estructura química del mismo. En la Tabla 1 se muestra la persistencia de los plaguicidas según su grupo químico.

Tabla 1: Persistencia de plaguicidas según algunos grupos químicos (Ambientum, 2011)

Categoría	Persistencia		
	Mínimo	Máximo	Unidad
Organoclorados	2	5	Año
Ureas	4	10	Mes
Ácidos Benzoicos	3	12	Mes
Amidas	2	10	Mes
Carbamatos	2	8	Semana
Ácidos Alifáticos	3	10	Semana
Organofosforados	7	8	Semana

La mayor cantidad de plaguicidas residuales se encuentra en la superficie del suelo (hasta 2,5 cm permanece el 50% del plaguicida). El resto puede llegar hasta una profundidad de unos 30 ó 40 centímetros. Esta concentración, según el tipo de plaguicida empleado causará un efecto determinado sobre el suelo y la agricultura: intoxicaciones de especies, perdurabilidad de efectos, toxicidad, etc. (Ambientum, 2011).

Por lo tanto es importante poder determinar residuos de los plaguicidas en los suelos luego de la aplicación agrícola, para esto se utilizan diversas técnicas para extraerlos.

### 1.3 Técnicas de Extracción

La extracción es una de las operaciones básicas utilizadas en los laboratorios y se define como la acción de separar una fracción específica de una muestra, dejando el resto lo más íntegro posible (Núñez, 2011).

Se puede realizar desde los 3 estados de la materia:

- Extracción Gas-Líquido: Corresponde al burbujeo de un gas que se quiere lavar o purificar por una fase líquida.
- Extracción Líquido-Líquido: Se utiliza cuando se quiere separar uno o alguno de los componentes de una reacción efectuada en fase líquida con un solvente específico.
- Extracción Sólido-Líquido: Este tipo de extracción es la más utilizada y está basada en la diferencia de concentración de la sustancia que deseamos extraer entre la mezcla y el disolvente.

La última técnica es utilizada para determinar compuestos orgánicos en muestras sólidas, el procedimiento consiste en poner en contacto la muestra con el disolvente adecuado, según tipo de analito y matriz que se tenga y someterlo a un proceso de extracción continuo (Marsopa, 2011).

En la Figura 2 se muestra un esquema simple del proceso de extracción sólido-líquido, donde la figura del lado izquierdo es antes de la extracción y la del lado derecho es después de la extracción.

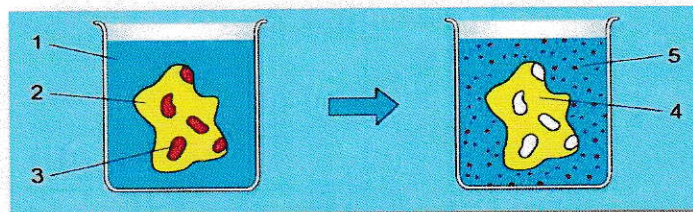


Figura 2: Esquema general del proceso de extracción sólido-líquido

El 1 corresponde al disolvente, el 2 es la fase portadora sólida con soluto (material de extracción), el 3 corresponde al soluto, el 4 corresponde a la fase portadora sólida lixiviada y finalmente el 5 corresponde al disolvente con el soluto de transición en él disuelto (Gunt, 2011).

### 1.3.1 Métodos Clásicos

Las técnicas tradicionales de extracción, entre ellas las aceptadas por la EPA, presentan ciertas desventajas para ser utilizadas en los tiempos actuales (Señoránz, 2011):

- La obtención de las muestras es lenta, llegando a utilizar 2/3 del tiempo del análisis y el proceso es laborioso.
- Implica la utilización de enormes cantidades de disolventes tóxicos, generando posibles focos de contaminación ambiental.
- Procesos poco selectivos.
- El rendimiento obtenido con las técnicas tradicionales es bajo.
- Debido a la gran manipulación de las muestras es que se induce a un aumento del error en el análisis, llegando a ser 1/3 del error total.
- Utilización de grandes cantidades de muestra (50 – 100 g)



Es por lo anterior que se hace necesario desarrollar nuevas técnicas para la preparación de las muestras, donde lo que se busca en ellas es que sean rápidas y fiables, idealmente más económicas, sencillas y sin disolventes tóxicos, que sean limpias y selectivas (Señoránz, 2011).

### 1.3.2 Métodos Nuevos

Dentro de las nuevas técnicas de extracción desarrolladas se encuentran (Señoránz, 2011):

- Extracción asistida por microondas: Se extrae la muestra aplicando energía de microondas en un disolvente adecuado.
  - Ventajas: Rápida (30 s a 15 min), utiliza baja cantidad de disolventes (1 – 15 mL), menor consumo de energía ya que está localizada, tamaño de la muestra variado, fácil de usar, robusta, extracción de varias muestras a la vez.
  - Desventajas: Problemas de seguridad, depende de la matriz, limita los disolventes que se pueden utilizar, el extracto necesita filtración o separación al término de la extracción, es difícil de automatizar y acoplar a otras técnicas, degrada compuestos térmicamente lábiles y es poco selectiva.
  
- Extracción acelerada con disolventes: Se extrae la muestra con disolventes habituales y utilizando presiones y temperaturas elevadas.
  - Ventajas: Rápida (< 15 min), utiliza poca cantidad de disolventes (< 15 mL para 10 g de muestra), es eficaz independiente de la matriz, es automatizable y puede extraer muestras secuencialmente.
  - Desventajas: Extracciones más completas, pero menos selectivas, requiere temperaturas muy altas, el equipo tiene un costo elevado.
  
- Extracción con fluidos supercríticos: Se extrae la muestra con un fluido a presiones y temperaturas mayores que las de su punto crítico.

- Ventajas: Rápida (10 - 60 min), se usa menor cantidad de disolvente (0 - 15 mL para 10 g de muestra), selectiva, es automatizable y se pueden extraer varias muestras a la vez, se puede acoplar a cromatografía gaseosa.
  - Desventajas: La técnica es compleja y difícil de optimizar, ya que hay más factores que controlar, el efecto de la matriz es importante y no siempre existe un método desarrollado, no es muy efectiva para extraer compuestos polares, el costo del equipo es elevado.
- Extracción en fase sólida: Se basa en la retención sobre un adsorbente sólido de los compuestos deseados disueltos en una muestra líquida.
- Ventajas: Sencilla y barata, existen numerosos adsorbentes disponibles en el mercado, se puede acoplar a otras técnicas de separación, emplean poco disolvente, efectiva para extraer compuestos polares y apolares.
  - Desventajas: Está limitada a muestras líquidas.

### 1.3.2.1 Método QUECHERS

Este método fue desarrollado por Michelangelo Anastassiades en los años 2001 y 2002, durante su visita en Pensylvania, Estados Unidos, en el grupo de investigación de Steven Lehotay. Inicialmente se desarrolló para el análisis de medicamentos veterinarios en los tejidos animales, pero al ver el gran potencial en la extracción de compuestos polares y básicos, es que fue probado en el análisis de residuos de plaguicidas en materiales vegetales con gran éxito.

El nuevo método para el análisis de residuos de plaguicidas en material vegetal fue presentado por primera vez en Junio del año 2002 en Roma y fue publicado por primera vez en el año 2003 (QUECHERS, 2011).

La palabra QUECHERS está compuesta por las iniciales de las características del método, rápido (Quick), fácil (Easy), barato (Cheap), eficaz (Effective), robusto (Rugged) y seguro (Safe) (Anastassiades, 2003).

Es un método de preparación de muestras que implica la extracción de los analitos desde muestras con variados contenidos de humedad, con acetato de etilo, acetonitrilo, o acetona, uso de sulfato de magnesio como desecante (solo o en combinación con otras sales), terminando con la limpieza con extracción en fase sólida dispersa.

El laboratorio de residuos de plaguicidas del CVUA de Stuttgart ha estado utilizando QUECHERS, en su versión original, para el análisis de plaguicidas en frutas y verduras desde comienzos del año 2002. El método original fue modificado en los años siguientes para aumentar tanto los pesticidas como el alcance de los productos básicos, donde se le han agregado sales buffer para mejorar la recuperación de los analitos dependientes del pH, agregando sales de acetato para lograr un valor de pH 6 para todas las muestras.

En los últimos años numerosos grupos de investigadores trabajaron con QUECHERS y debido a su gran flexibilidad es que ampliaron el ámbito de aplicación del método analítico, como por ejemplo, para contaminantes naturales, medicamentos veterinarios, micotoxinas, otros campos y matrices (QUECHERS, 2011).

En la Figura 3 se muestra el procedimiento de extracción QUECHERS

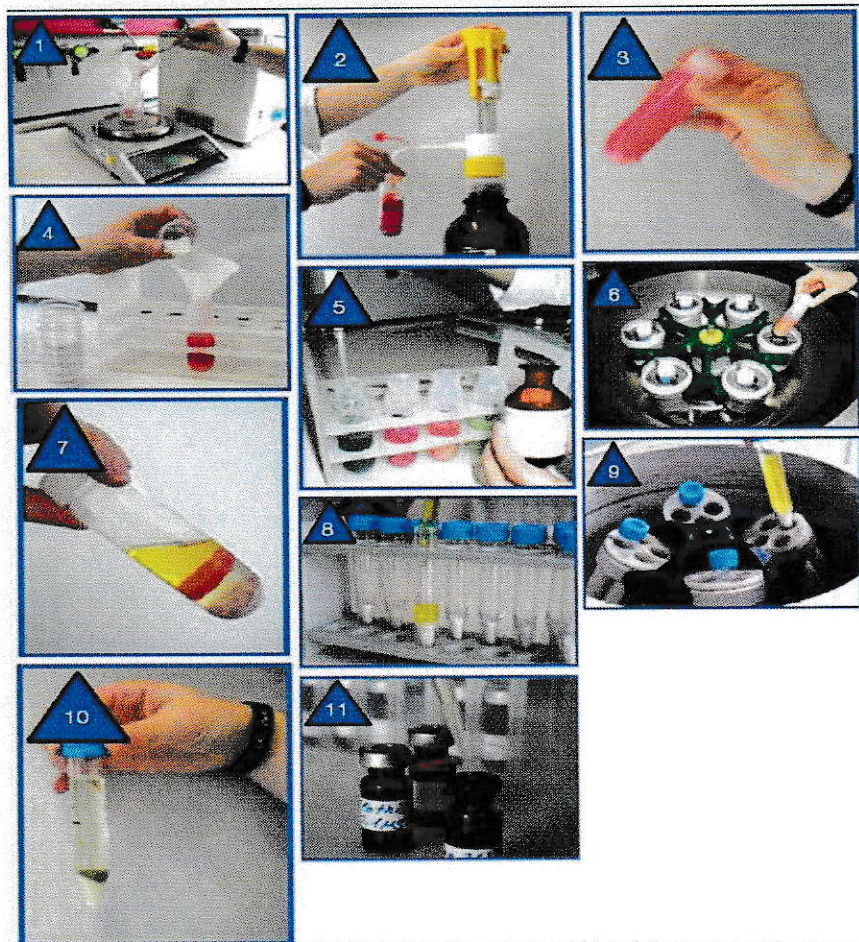


Figura 3: Procedimiento de extracción QUECHERS.

El procedimiento general funciona de la siguiente manera (Chromatography online, 2011):

La muestra se masa (paso 1) y luego se extrae con un disolvente miscible en agua, acetonitrilo (paso 2) en presencia de altas cantidades de sales, por ejemplo, cloruro de sodio y sulfato de magnesio y agentes amortiguadores, por ejemplo, citrato (paso 4) para inducir la separación de líquidos y estabilizar los plaguicidas lábil ácidos y básicos,

respectivamente. Se agita, se centrifuga y una alícuota de la fase orgánica se purifica usando extracción en fase sólida dispersa (pasos 5, 6, 7 y 8). Finalmente la mezcla se centrifuga (paso 9) y el sobrenadante resultante se puede analizar directamente (paso 10) o puede ser sometido a una operación de concentración y la actividad de cambio de disolvente si es necesario.

Para comprender de mejor manera el método de extracción, es que paso a paso se detallan los fundamentos del procedimiento (Chromatography online, 2011).

1.- Se utilizan de 10 – 15 g de muestra, pero por ser bajas cantidades con respecto a los métodos tradicionales es que se recomienda homogenizar la muestra antes de usarla, para así garantizar la eficiencia de la extracción. Se recomienda también el uso de hielo seco en el proceso antes mencionado para evitar perder ciertos plaguicidas más volátiles.

2.- Muestras que contienen baja o nula cantidad de agua (< 80%) deben ser humedecidas hasta llegar a este porcentaje en la muestra.

3.- Es recomendado utilizar acetonitrilo como disolvente para QUECHERS, esto porque sobre la adición de sales se separa más fácilmente del agua que la acetona y es menos volátil que la misma, evitando así las pérdidas de los analitos por evaporación.

4.- La adición de sales se utiliza para inducir la separación de fases, el sulfato de magnesio se usa como sal de secado, el cloruro de sodio se usa para controlar la polaridad de los disolventes de extracción y los citratos se usan para mantener el pH ácido (5,0 a 5,5) ya que la mayoría de los plaguicidas son estables a pH bajos.

5.- Se realiza una limpieza en fase sólida dispersa, esto es que una alícuota del extracto se agrega a un frasco que contiene una pequeña cantidad de adsorbente (amina primaria y secundaria, PSA), logrando así la limpieza del extracto para su posterior análisis. Se usa este adsorbente porque retiene componentes de la matriz y no los analitos, pero según el

caso, pueden utilizarse adsorbentes mixtos (por ejemplo para muestras con alto contenido de grasa el PSA se mezcla con C18, en cambio para muestras con alto contenido de clorofila o carotenoides el PSA se mezcla con carbón activado).

Esta metodología de extracción fue desarrollada para la matriz de alimentos, pero como es una técnica flexible se busca implementarla en la matriz suelo para determinar y cuantificar residuos de plaguicidas con una buena eficiencia y además poder realizarla para un gran número de plaguicidas que son aplicados en los predios agrícolas.

#### 1.4 Descripción y Clasificación de Plaguicidas en estudio

En la actualidad es difícil mantener una actividad agrícola sin el uso de productos fitosanitarios, ya que ayudan a mejorar la producción agrícola y así cumplir con los estándares internacionales de exportación.

Los plaguicidas pueden clasificarse según su naturaleza química, destino de su aplicación, tipo de plaga que controle, acción específica sobre la plaga y toxicidad. En la Tabla 2 se puede ver esta última clasificación (Plaguicidas, 2011).

Tabla 2: Clasificación de plaguicidas según su toxicidad (Ambientum, 2011)

Categoría	DL 50 (mg / kg)	
	Mínimo	Máximo
Supertóxicos	0	5
Extremadamente tóxicos	5	50
Muy tóxicos	50	500
Moderadamente tóxicos	500	5.000
Ligeramente tóxicos	5.000	15.000
Prácticamente no tóxicos	15.000	< 15.000
Nota: DL-50: Dosis letal media para causar la muerte al 50% de los individuos ensayados		

Los plaguicidas utilizados para el estudio son 20 y se detallan a continuación según el grupo químico al cual pertenecen y sus características propias:

#### 1.4.1 Organofosforados

Los plaguicidas organofosforados son compuestos orgánicos que contienen fósforo en su estructura (Figura 4) y se utilizan principalmente como insecticidas (GreenFacts, 2011).

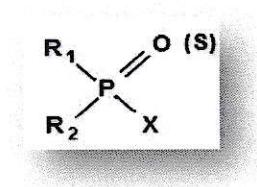


Figura 4: Estructura química general de plaguicidas organofosforados

En la Figura 4, R1 y R2 pueden ser alquenos, alcoxi, alquil, aril o amida, y el grupo X es generalmente un grupo carboxilante, cianuro, tiocianato, fosfato, haluro, fenoxi o tiofenoxido.

Inhibe la acetilcolinesterasa a nivel de la sinapsis, reaccionando con la enzima de manera similar a la acetilcolina, permitiéndole seguir ejerciendo su actividad. La enzima acetilcolinesterasa es la responsable de la destrucción y terminación de la actividad biológica del neurotransmisor acetilcolina, al estar esta enzima inhibida se acumula en el espacio sináptico alterando el funcionamiento normal del impulso nervioso. La acumulación de acetilcolina se produce, entre otros, en el sistema nervioso central (Milla, C. 2002).

Dentro del grupo se estudian los siguientes:

### 1.4.1.1 Sulfotep

Es insecticida, acaricida y su masa molar es  $322,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto no persistente (14 a 42 días), ligeramente móvil, Koc es  $740 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y extremadamente tóxico, LD 50 es  $5 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 5 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

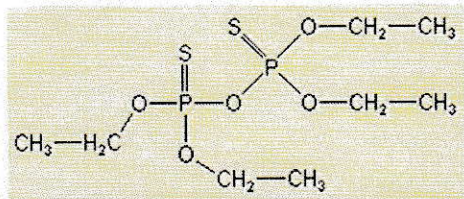


Figura 5: Estructura química de Sulfotep ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_2$ )

### 1.4.1.2 Diazinon

Es insecticida, acaricida, repelente y usado para tratamiento veterinario, su masa molar es  $304,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto no persistente (23,8 días), ligeramente móvil, Koc es  $643 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $1139 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 6 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

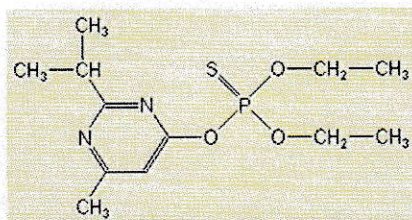


Figura 6: Estructura química de Diazinon ( $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ )



### 1.4.1.3 Clorpirifos

Es insecticida y su masa molar es  $350,89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto moderadamente persistente (11-141 días), no móvil, Koc es  $8151 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y muy tóxico, LD 50 es  $64 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 7 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

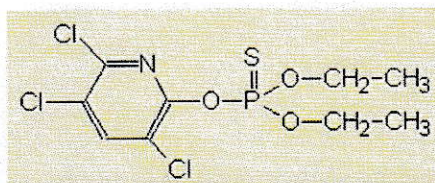


Figura 7: Estructura química de Clorpirifos ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$ )

### 1.4.1.4 Azinfos Metil

Es insecticida y su masa molar es  $317,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto no persistente, ligeramente móvil, Koc es  $1000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y extremadamente tóxico, LD 50 es  $9 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 8 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

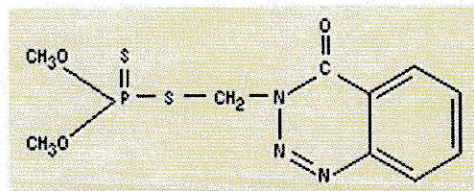


Figura 8: Estructura química de Azinfos Metil ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}_2$ )

### 1.4.1.5 Azinfos Etil

Es insecticida, acaricida y su masa molar es  $345,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto moderadamente persistente, ligeramente móvil, Koc es  $1500 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y extremadamente tóxico, LD 50 es  $12 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 9 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

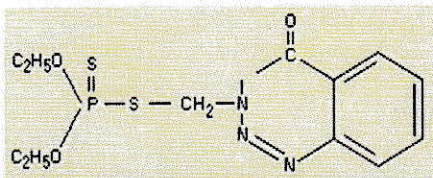


Figura 9: Estructura química de Azinfos Etil ( $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3\text{PS}_2$ )

### 1.4.2 Triazoles

Los plaguicidas del grupo de los triazoles son compuestos que contienen tres nitrógenos en su estructura (Figura 10), se utilizan principalmente como fungicidas (GreenFacts, 2011).

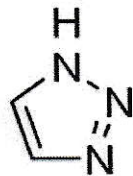


Figura 10: Estructura química general de plaguicidas triazoles

Inhiben la dimetilación, específicamente la enzima C14-desmetilaza, que desempeña un papel en la producción de esteroides, los cuales son necesarios para la estructura de la membrana y la función de la misma, son esenciales para el desarrollo de las paredes celulares funcionales, por lo tanto, el fungicida produce un crecimiento anormal del hongo y eventualmente la muerte (Mueller, D. 2006).

Dentro del grupo se estudian los siguientes plaguicidas:

#### 1.4.2.1 Tebuconazol

Es fungicida y su masa molar es  $307,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto moderadamente persistente (19,9 - 91,6 días), ligeramente móvil, Koc es  $769 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $1700 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 11 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

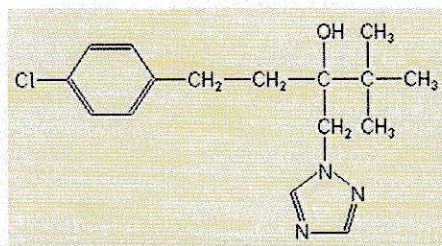


Figura 11: Estructura química de Tebuconazol ( $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}$ )

#### 1.4.2.2 Flusilazol

Es fungicida y su masa molar es  $315,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto persistente, ligeramente móvil, Koc es  $1664 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $674 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 12 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

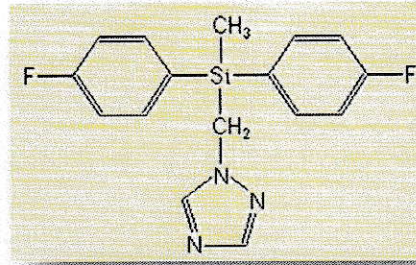


Figura 12 Estructura química de Flusilazol (C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Si)

#### 1.4.2.3 Propiconazol

Es fungicida y su masa molar es 342,22 g·mol<sup>-1</sup>. En suelos es un producto persistente (17- 411 días), ligeramente móvil, Koc es 1086 mL·g<sup>-1</sup> y moderadamente tóxico, LD 50 es 958 mg/Kg. La Figura 13 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

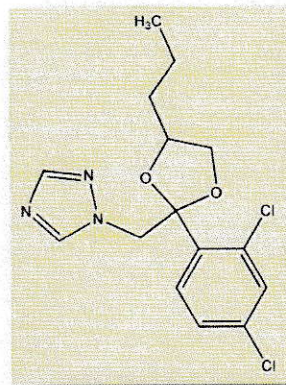


Figura 13: Estructura química de Propiconazol (C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)

#### 1.4.2.4 Penconazol

Es fungicida y su masa molar es  $284,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto persistente (55,3 - 207 días), ligeramente móvil, Koc es  $2205 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $>2000 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 14 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

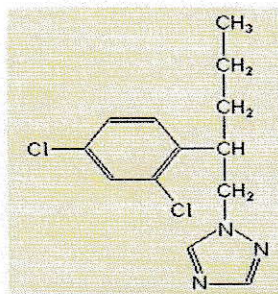


Figura 14: Estructura química de Penconazol ( $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_3$ )

#### 1.4.2.5 Triadimefon

Es fungicida y su masa molar es  $293,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto no persistente, moderadamente móvil, Koc es  $300 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y muy tóxico, LD 50 es  $300 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 15 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

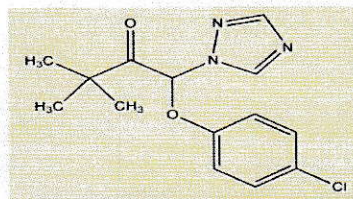


Figura 15: Estructura química de Triadimefon ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}_2$ )

### 1.4.3 Estrobilurinas

Los plaguicidas correspondientes al grupo son compuestos químicos extraídos de los hongos *tenacellus Strobilurus* y se utilizan en la agricultura principalmente como fungicidas.

Estos compuestos se encuentran entre el grupo de los inhibidores de la quinona, cuya toxicidad se deriva de la inhibición de la cadena respiratoria, la prevención de la transferencia de electrones en las mitocondrias, finalmente generando una detención de la producción de ATP (Terralia, 2011).

Dentro del grupo de plaguicidas se estudian los siguientes:

#### 1.4.3.1 Kresoxim Metil

Es fungicida, bactericida y su masa molar es  $313,35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto no persistente, moderadamente móvil, Koc es  $308 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $>5000 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 16 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

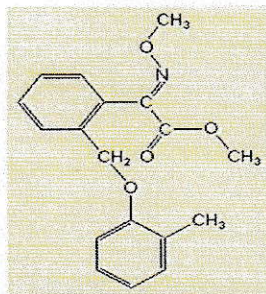


Figura 16: Estructura química de Kresoxim Metil ( $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ )

### 1.4.3.2 Azoxistrobin

Es fungicida y su masa molar es  $403,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto moderadamente persistente (35,2 - 248 días), moderadamente móvil, Koc es  $482 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $>5000 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 17 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

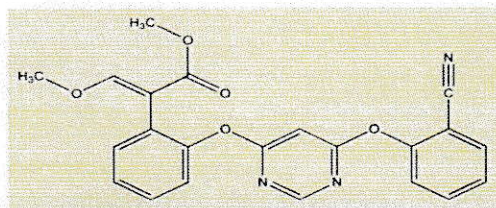


Figura 17: Estructura química de Azoxistrobin ( $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$ )

### 1.4.4 Piretroides

Los plaguicidas del tipo piretroides son compuestos artificiales que reemplazaron a las piretrinas, las cuales son de origen natural obtenidas de ciertas especies de crisantemos. Se utilizan principalmente como insecticidas (Quiminet, 2011). La Figura 18 muestra la estructura química general de estos compuestos:

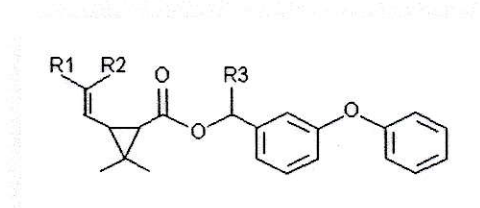


Figura 18: Estructura química general de los Piretroides

Donde los sustituyentes determinan el plaguicida que se tendrá (Lopes, M., s.a.):

- R1: Cl, R2: Cl y R3: CN, Cipermetrina.
- R1: Cl, R2: CF<sub>3</sub> y R3: CN, 1-cialotrina.
- R1: Br, R2: Br y R3: CN, Deltametrina.
- R1: Cl, R2: Cl y R3: H, Permetrina

Su modo de acción es a nivel del sistema nervioso, generando una alteración de la transmisión del impulso nervioso. Su efecto fundamental se debe a una modificación en el canal del sodio de la membrana nerviosa (Piretroides, 2011).

Dentro de este grupo de plaguicidas se estudian los siguientes:

#### 1.4.4.1 Acrinatrin

Es insecticida, acaricida y su masa molar es 541,44 g·mol<sup>-1</sup>. En suelos es un producto moderadamente persistente (8,5-111,4 días), no móvil, Koc es 48231 mL·g<sup>-1</sup> y moderadamente tóxico, LD 50 es >5000 mg/Kg. La Figura 19 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

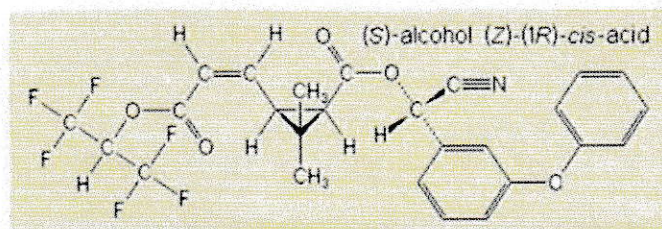


Figura 19: Estructura química de Acrinatrin (C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>5</sub>)



#### 1.4.4.2 Esfenvalerato

Es insecticida y su masa molar es  $419,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto moderadamente persistente, no móvil, Koc es  $5300 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y muy tóxico, LD 50 es  $88,5 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 20 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

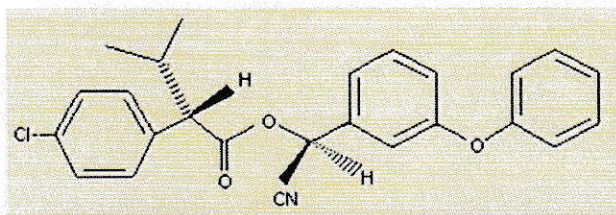


Figura 20: Estructura química de Esfenvalerato ( $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{ClNO}_3$ )

#### 1.4.4.3 Fenpropatrin

Es insecticida, acaricida y su masa molar es  $349,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto moderadamente persistente, no móvil, Koc es  $5000 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $870 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 21 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

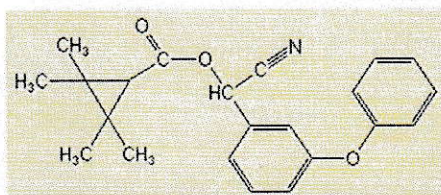


Figura 21: Estructura química de Fenpropatrin ( $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ )

### 1.4.5 Imidazoles

Los plaguicidas pertenecientes al grupo de los imidazoles son compuestos sistémicos con acción protectora y curativa. Se utilizan principalmente como fungicidas. Su modo de acción es inhibir la biosíntesis de quitina, uno de los componentes principales de las paredes celulares de los hongos (Casafe, 2011).

Dentro de este grupo de plaguicidas se estudia:

#### 1.4.5.1 Triflumizol

Es fungicida y su masa molar es  $345,75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto no persistente, ligeramente móvil, Koc es  $1373 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $1057 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 22 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

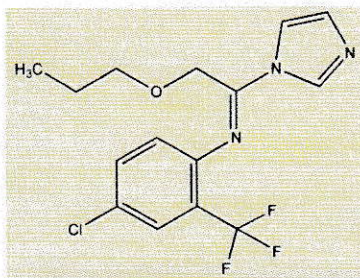


Figura 22: Estructura química de Triflumizol ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}$ )

### 1.4.6 Ftalimidas

Los plaguicidas pertenecientes a este grupo son derivados del ácido ftálico. Muy utilizados por su eficacia y baja toxicidad para animales como fungicidas. Actúan como tóxicos generales ya que reaccionan con grupos -tiol desnaturalizando proteínas y

provocando la muerte del hongo (Casafe, 2011). En la Figura 23 se observa la estructura química general de las Ftalimididas.

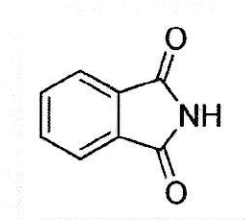


Figura 23: Estructura química general de Ftalimididas

Dentro de este grupo de plaguicidas se estudia:

#### 1.4.6.1 Captan

Es fungicida, bactericida y su masa molar es  $300,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto no persistente (0,44 - 1,09 días), moderadamente móvil, Koc es  $97 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $>2000 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 24 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

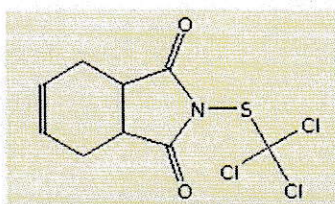


Figura 24: Estructura química de Captan ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{S}$ )

### 1.4.7 Pirimidínicos

Los plaguicidas del grupo pirimidínico son utilizados principalmente como fungicidas. El mecanismo de acción de este plaguicida se basa en la inhibición de la síntesis del ergosterol, componente importante de la membrana celular en los hongos (Becerra, V., 2011).

Dentro de este grupo de plaguicidas se estudian:

#### 1.4.7.1 Fenarimol

Es fungicida y su masa molar es  $331,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto persistente, ligeramente móvil, Koc es  $734 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $2500 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 25 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

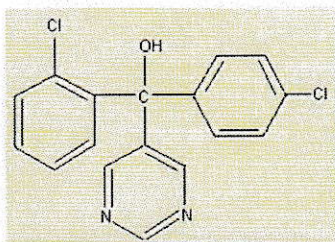


Figura 25: Estructura química de Fenarimol ( $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ )

#### 1.4.7.2 Ciprodinil

Es fungicida y su masa molar es  $225,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En suelos es un producto moderadamente persistente (31 - 41 días), ligeramente móvil, Koc es  $1706 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  y moderadamente tóxico, LD 50 es  $>2000 \text{ mg/Kg}$ . La Figura 26 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

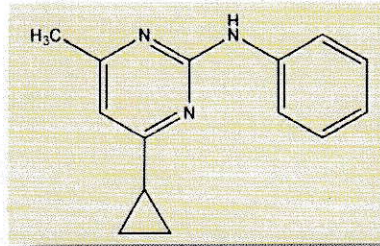


Figura 26: Estructura química de Ciprodinil (C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>)

### 1.4.8 Fenilpirroles

Los plaguicidas pertenecientes a este grupo se caracterizan por ser compuestos no sistémicos. Principalmente son fungicidas y su modo de acción es inhibir el transporte asociado a la fosforilación de la glucosa, reduciendo el crecimiento del micelio, filamentos cilíndricos que componen el cuerpo vegetativo de los hongos (Footprint, 2010).

Dentro de este grupo de plaguicidas se estudia:

#### 1.4.8.1 Fludioxonil

Es fungicida y su masa molar es 248,19 g·mol<sup>-1</sup>. En suelos es un producto persistente (119 - 365 días), no móvil, Koc es 75000 mL·g<sup>-1</sup> y moderadamente tóxico, LD 50 es >5000 mg/Kg. La Figura 27 muestra la estructura química del producto (Footprint, 2010).

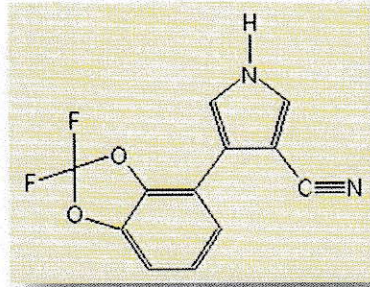


Figura 27: Estructura química de Fludioxonil ( $C_{12}H_6F_2N_2O_2$ )

## 1.5 Técnica de Análisis

### 1.5.1 Cromatografía

Es un método físico de separación utilizado para caracterizar mezclas complejas, estando basadas las técnicas en el principio de retención selectiva, buscando poder separar los distintos componentes que tiene una mezcla, logrando identificar y determinar las cantidades que se tienen de los componentes.

Las técnicas de cromatografía son muy variadas, pero todas tienen una fase móvil (gas, líquido o fluido supercrítico) que arrastra la muestra a través de una fase estacionaria (sólido o líquido fijado en un sólido). Los componentes de la mezcla atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando, pasan por un detector que genera una señal que puede depender de la concentración y del tipo de compuesto (Cromatografía, 2011).

La cromatografía se puede utilizar para diversas situaciones:

- Separar los componentes de la mezcla, para obtenerlos más puros y que puedan ser usados posteriormente.
- Medir la proporción de los componentes de la mezcla (finalidad analítica). Para esta situación, las cantidades utilizadas de material son pequeñas.

### 1.5.2 Cromatografía de Gases (GC)

El funcionamiento de esta técnica consiste en volatilizar la muestra e inyectarla en una columna cromatográfica, donde el proceso de elución es a través del flujo de una fase móvil de gas inerte. Se lleva a cabo en un cromatógrafo de gases, el cual consta de diversos componentes (Figura 28).

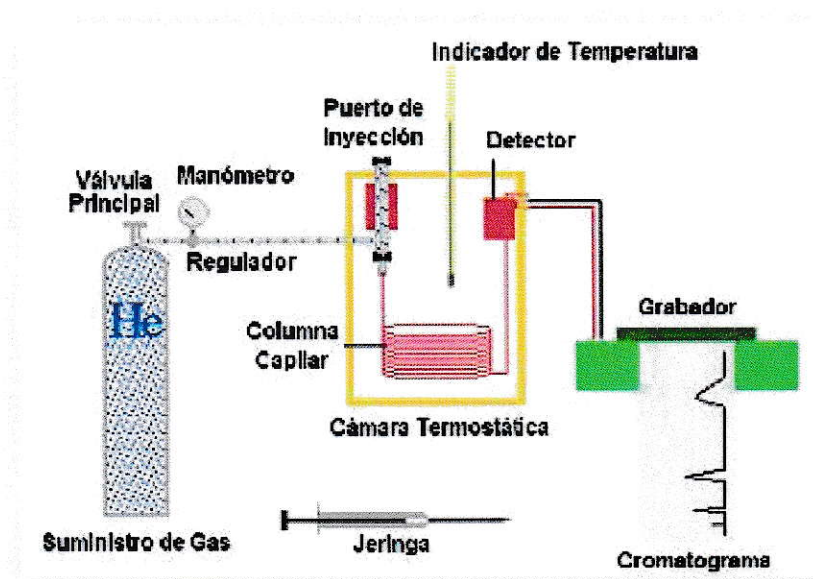


Figura 28: Componentes de cromatógrafo de gases

Todos ellos cumplen un rol fundamental para la posterior detección de los analitos, pero es el detector el que juega un papel importante, ya que es el responsable de indicar si el analito sale por el final de la columna del equipo, por lo que su elección es importante para identificar los analitos buscados. Las características de un detector ideal son (Dierksmeier, G., 2005):

- Sensibilidad: Es necesario que pueda determinar con precisión cuándo sale analito y cuando sale sólo el gas portador.
- Respuesta lineal al analito con un rango de varios órdenes de magnitud.
- Tiempo de respuesta corto, independiente del caudal de salida.
- Intervalo de temperatura de amplio trabajo.
- Estabilidad y reproducibilidad.
- Alta fiabilidad y manejo sencillo.
- Respuesta semejante para todos los analitos.
- Respuesta selectiva y altamente predecible para un reducido número de analitos.

Algunos detectores son:

Detector de ionización de llama (FID), Detector de conductividad térmica (TCD), Detector termoiónico (TID), Detector de emisión atómica (AED), Detector de fósforo y azufre (PFD), Detector de fotoionización (PID), Detector de Masas (MS) y Detector de captura de electrones (ECD), siendo los dos últimos los utilizados en este estudio.

### **1.5.3 Detector de Captura de Electrones (ECD)**

Su funcionamiento básico se basa en la emisión de un electrón por parte de átomos como Ni<sup>63</sup> o tritio adsorbido sobre una placa de platino o titanio. Dicho electrón ioniza el gas portador y se produce una ráfaga de electrones, donde si se aplica un campo eléctrico constante, mediante un par de electrodos, por ejemplo, se tendrá una corriente constante



entre ambos, sin embargo, si se tienen especies electrofílicas en el gas, éstas capturarán parte de los electrones, disminuyendo por tanto la intensidad de la corriente (ECD, 2011).

Este detector es muy selectivo, y sensible a la presencia de moléculas con grupos electronegativos como halógenos, peróxidos, quinonas y grupos nitro, grupos que contienen átomos de halógeno (cloro, bromo, yodo), oxígeno y nitrógeno. Otros grupos como el alcohol, amina e hidrocarburos no dan señal.

Ventajas:

- Simple y robusto.
- Bajo mantenimiento.
- No destructivo.
- Muy sensible, del orden de  $10^{-12}$  g/ml de gas portador.

Desventajas:

- Bajo rango dinámico lineal,  $10^2$  unidades.
- Precauciones de uso debido a la presencia de material radiactivo ( $^{63}\text{Ni}$  o tritio).

#### 1.5.4 Detector de Masas (MS)

Permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación masa-carga ( $m/z$ ). Se utiliza para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto y para confirmar los compuestos identificados con otro detector utilizado anteriormente mediante la superposición de espectros de masa de los compuestos buscados con los obtenidos en el análisis.

El espectrómetro de masas calienta un haz de material del compuesto a analizar hasta vaporizarlo e ionizar los diferentes átomos, el haz de iones produce un patrón específico en el detector, que permite analizar el compuesto (Espectrometría de masa, 2011).

Como moléculas diversas tienen masas diversas, a modo de ejemplo, se vaporiza una muestra determinada (KM) y se analizan los iones en la primera parte del espectrómetro de masa, produciendo iones del  $K^+$  e iones del  $M^+$  que tienen pesos moleculares específicos. Estos iones también tienen una carga, que significa que debido a ella tendrán movimiento bajo influencia de un determinado campo eléctrico.

Estos iones se envían a un compartimiento de aceleración y se pasan a través de una lámina metálica. Se aplica un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae a cada uno de los iones con la misma fuerza (suponiendo carga idéntica) y se los desvía sobre un detector. Los iones más ligeros se desviarán más que los iones pesados porque la fuerza aplicada a cada ion es igual. El detector mide exactamente cuán lejos se ha desviado cada ion y, a partir de esto se calcula el "cociente masa por unidad de carga". Así es posible determinar con un alto nivel de certeza la composición química de la muestra original (Espectrometría de masa, 2011).

Un espectrómetro de masas tiene tres componentes fundamentales:

- Fuente de ionización: Ioniza el analito, donde luego son transportados por los campos magnéticos o eléctricos al analizador total.

- Analizador de masa: Los iones incorporan un campo magnético o campo eléctrico que dobla las trayectorias del ion dependientes en su masa y carga, desviando más rápido los iones más ligeros. Actualmente existen diferentes métodos para "filtrar" los iones respecto a su relación Masa/carga. El más comúnmente usado es el denominado cuadrupolo. Se compone de 4 barras alargadas en formación cuadrada, conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos. A dichos polos se les aplica una tensión de

radiofrecuencia variable que sintoniza con un determinado ion. Cuando existe sintonía entre el ion que está pasando por ellas y la frecuencia aplicada, dicho ion continúa su camino sin impactar al detector (Espectrometría de masa, 2011).

- Detector: Registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie.

## **1.6 Hipótesis**

Con la aplicación del método de extracción QUECHERS, es posible determinar mediante cromatografía de gases con detectores de microcaptura de electrones (uECD) y masa (MS), multiresiduos de plaguicidas en un suelo agrícola de la VI Región de Chile.

## **1.7 Objetivos**

### **1.7.1 Objetivo General**

Estudiar, identificar y cuantificar plaguicidas en un suelo agrícola mediante cromatografía de gases con detector de microcaptura de electrones y masa, utilizando el método de extracción QUECHERS.

### **1.7.2 Objetivos Específicos**

- Optimizar las condiciones en el equipo de cromatografía gaseosa para la determinación de plaguicidas.
- Aplicar el método de extracción QUECHERS en muestra de suelo agrícola.
- Determinar residuos de plaguicidas en muestra de suelo agrícola mediante cromatografía de gases con detector de microcaptura de electrones y detector de masa.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Materiales

#### - Reactivos

- Sulfato de Magnesio Anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ) en polvo (Merck, p.a)
- Sulfato de Magnesio Anhidro ( $\text{MgSO}_4$ ) granulado (Fluka, p.a)
- Cloruro de Sodio ( $\text{NaCl}$ ) (Merck p.a)
- Citrato Trisódico dihidratado ( $\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck p.a)
- Citrato de Sodio Sesquihidratado ( $\text{Na}_2\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich p.a)
- Bondesil PSA 40um, 1090 GM (Varian, p.a)
- Hidróxido de Potasio ( $\text{KOH}$ ) en lentejas (Merck p.a)
- Acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{-CN}$ ) (Merck, Suprasolv)
- Acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) (Merck, Suprasolv)
- Agua Mili-Q (Millipore)
- Agua Destilada
- Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (Merck p.a)
- Gas Helio 5,0 UHP
- Gas Argón Metano P-5

#### - Estándares de Plaguicidas

- Azoxistrobin (Equilab, 99,5%)
- Triadimefon (Sigma-Aldrich, 99,7%)
- Fenarimol (Sigma-Aldrich)
- Fenpropatrin (Sigma-Aldrich)
- Tebuconazol (Sigma-Aldrich, 99,6%)
- Penconazol (Sigma-Aldrich, 99,1%)
- Clorpirifos (Sigma-Aldrich, 99,5%)
- Kresoxym Metil (Equilab, 99,3%)

- Azinfos Metil (Sigma-Aldrich, 99,5%)
  - Flusilazol (Sigma-Aldrich, 99,8%)
  - Triflumizol (Sigma-Aldrich, 99,8%)
  - Ciprodinil (Sigma-Aldrich, 99,8%)
  - Esfenvalerato (Sigma-Aldrich, 97%)
  - Fludioxonil (Sigma-Aldrich, 99,9%)
  - Captan (Sigma-Aldrich, 99,4%)
  - Acrinatrín (Sigma-Aldrich, 99,7%)
  - Azinfos Etil (Sigma-Aldrich, 99,1%)
  - Sulfotep (Dr. Ehrenstorfer, 94%)
  - Propiconazol (Sigma-Aldrich, 98,9%)
  - Diazinon (Sigma-Aldrich)
- **Material de Vidrio y Otros**
- Tubos de Centrifuga de vidrio con tapa 50 mL (Pyrex)
  - Tubos de Centrifuga de vidrio cónicos con tapa 10 mL (Kymble)
  - Matraces de Aforo 10 mL
  - Mascarilla (3M, N95)
  - Guantes de Vinilo (Health Touch)
  - Lentes de Seguridad (Uvex)
  - Pipetas Pasteur 9'' (VWR)
  - Viales con tapa para CG 2 mL (Chrom Tech, Inc)
  - Micropipetas 3 $\mu$ L a 1000  $\mu$ L con puntas (Microman Gibson)
  - Vasos de precipitado de 50 y 100 mL
  - Envase plástico para solución de lavado de material 10 L
  - Micropipetas 5 mL con puntas (Transferpette, Brand)
  - Espátulas
  - Papel aluminio
  - Frascos plásticos con tapa para homogenizar suelo capacidad de 2,5 Kg

## - Equipos

- Desionizador de Agua (Millipore)
- Balanza de precisión (Sartorius Laboratom)
- Balanza Analítica (Precisa 100A-380M)
- Cronómetro (VWR)
- Vórtex Maxi Mix II, Thermolyne (Equilab)
- Centrífuga termoregulada 5804R (Eppendorf)
- Tamices 2 mm
- Homogenizador de suelo
- Cromatógrafo de Gases 6890 N (Agilent)
- Detector Masa 5975 (Agilent)
- Detector Captura microelectrónica,  $\mu$ ECD (Agilent)
- Estufa de secado (Mettler)

## 2.2 Procedimiento Experimental

### 2.2.1 Recolección de muestras agrícolas

Las muestras de suelo fueron recolectadas en un predio de la VI Región-Chile, comuna de Santa Cruz, localidad de Apalta. Los suelos estudiados corresponden a un predio agrícola dedicado a la producción de vino (Figura 29).



Figura 29: Viña en período de aplicación fitosanitaria.

Las muestras de suelo fueron tomadas del horizonte Ap, de la Asociación La Lajuela, miembro de la Familia franca fina, mixta, térmica de los Ultic Haploxeralfs (CIREN-Chile, 1996) (Tabla 3).

El suelo perteneciente a esta clasificación tiene las siguientes características:

Tabla 3: Características físico-químicas del suelo Asociación la Lajuela (Seguel, 2010)

Textura superficial	Franco Arcillo Arenosa
Profundidad	0-15 cm
Horizonte Ap	Pardo oscuro (7.5YR3/4), franco arcillo arenosa, plástico, adhesivo, bloques subangulares, medios, moderados, raíces finas abundantes, medias comunes, poros finos abundantes, grava fina común, límite lineal claro.
Origen	Granito
Pendiente	10 al 30%
Densidad Aparente	1,37 Mg·m <sup>-3</sup>

Para realizar un estudio más completo del sector, la toma de muestra se realizó en sectores con diversas pendientes, donde se identificaron como sector con pendiente alta ( $V_{ARRIBA}$ ), media ( $V_{MEDIO}$ ) y baja ( $V_{ABAJO}$ ).

Los suelos fueron recolectados realizando un muestreo compuesto, donde se tomaron varias muestras de suelo en diversos sectores de la misma pendiente en un recipiente, se trasladaron al laboratorio, fueron secadas al aire, luego se tamizaron a 2 mm y homogenizaron durante 48 horas (Figura 30).



Figura 30: Toma de muestra de suelos de la viña estudiada

Los sitios escogidos para la toma de muestra fueron los siguientes:

$V_{REFERENCIAL}$ : El suelo de este sitio, de iguales características físico-químicas, está ubicado en un sector alto de la viña, el cual no ha recibido aplicaciones de agroquímicos.



$V_{ARRIBA}$ : Corresponde al punto con mayor pendiente (23%) dentro del cuartel muestreado donde se realizan aplicaciones de agroquímicos y manejo agrícola.

$V_{MEDIO}$ : Este sitio corresponde al punto con pendiente media (21%) del cuartel muestreado donde se realizan aplicaciones de agroquímicos y manejo agrícola.

$V_{ABAJO}$ : Este punto corresponde al que tiene menor pendiente (19%) del cuartel muestreado donde se realizan aplicaciones de agroquímicos y manejo agrícola (Figura 31).

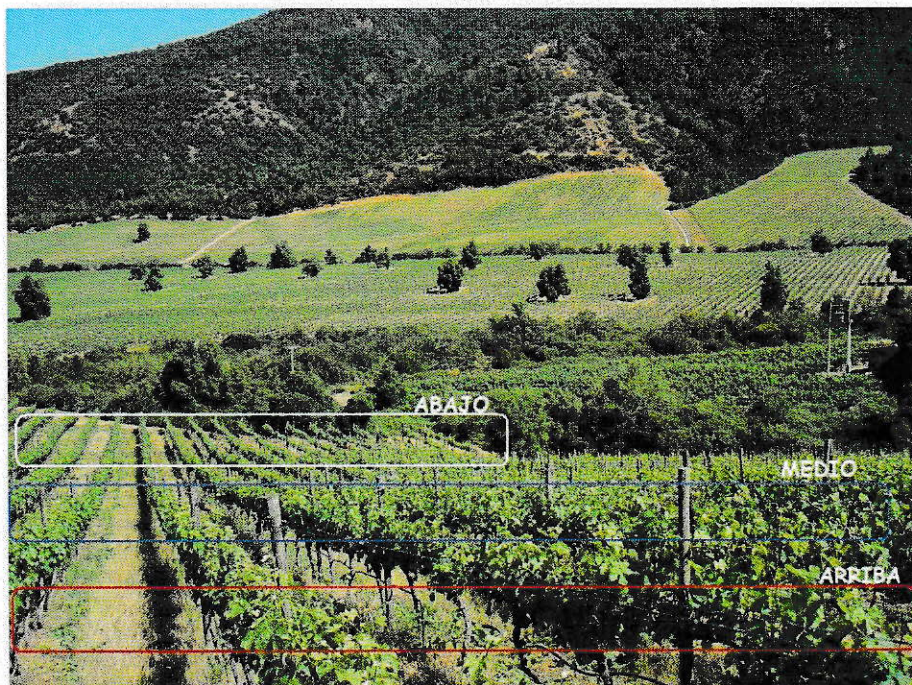


Figura 31: Sitio de muestreo según pendientes

### 2.2.2 Plaguicidas Estudiados

Los plaguicidas utilizados en este estudio son los siguientes:

Sulfotep, Diazinón, Clorpirifos, Triadimefón, Ciprodinil, Penconazol, Captan, Triflumizol, Fludioxonil, Flusilazol, Kresoxim Metil, Propiconazol, Tebuconazol, Fenpropatrín, Azinfos Metil, Fenarimol, Azinfos Etil, Acrinatrín, Esfenvalerato y Azoxistrobín, todos de una pureza entre 94 y 99,9 %.

### 2.2.3 Lavado de Material

Para el análisis de plaguicidas se procedió de acuerdo al protocolo de lavado de material de vidrio, ver Anexo A.1, Procedimiento de lavado (CICA, 2006).

### 2.2.4 Preparación de Estándares de Plaguicidas

Se preparó soluciones stock de plaguicidas de concentración alta para realizar todo el estudio de curvas de calibración y metodología de extracción (Anexo A.2).

Los 20 estándares de plaguicidas fueron disueltos en acetona (Footprint, 2010), se guardaron a menos de 5°C y las concentraciones iniciales preparadas se detallan en la Tabla 4.

Tabla 4: Concentración inicial de soluciones stock de Plaguicidas

Plaguicida	Concentración Inicial (mgL <sup>-1</sup> )	Plaguicida	Concentración Inicial (mgL <sup>-1</sup> )
Sulfotep	2000	Kresoxym Metil	2040
Diazinón	19990	Propiconazol	5000
Clorpirifos	2104	Tebuconazol	2032
Triadimefon	1972	Fenpropatrin	2008
Ciprodinil	2004	Azinfos Metil	2072
Penconazol	2008	Fenarimol	1968
Captan	2112	Azinfos Etil	2200
Triflumizol	2040	Acrinatrín	2052
Fludioxonil	2032	Esfenvalerato	2020
Flusilazol	1992	Azoxistrobín	1972

A partir de estas soluciones stock se prepararon estándares de plaguicidas de  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de concentración en acetonitrilo, de las cuales se prepararon las respectivas curvas de calibración de los plaguicidas para establecer las condiciones adecuadas en el CG con detectores  $\mu\text{ECD}$  y masa (método de determinación), los tiempos de retención de cada plaguicida en dicho método, confeccionar una librería específica para los plaguicidas en estudio en el software del equipo GC, determinar límites de detección, límites de cuantificación, y finalmente, las curvas de calibración.

### 2.2.5 Condiciones de Análisis en Equipo de Cromatografía de Gases

Para establecer las condiciones del equipo de cromatografía gaseosa, con detectores de microcaptura de electrones y de masa, se realizó un programa considerando presión, volúmenes inyectados y rampas de temperatura para la identificación de los plaguicidas.

El programa determinado considera las siguientes condiciones:

- Volumen de inyección  $1 \mu\text{L}$ .
- Inyección con Autosampler
- Helio como gas transportador.
- Inlet en modo Splitless,  $250^\circ\text{C}$ ; 23,99 psi; flujo total  $25 \text{ mL/min}$ .
- Columna: HP-5MS 5% fenilmetilsiloxano ( $30\text{m} \times 250\mu\text{m} \times 0,25\mu\text{m}$ ).
- Horno con rampa de temperaturas, donde la temperatura inicial (mínima) es  $60^\circ\text{C}$  y la final (máxima)  $290^\circ\text{C}$  (Tabla 5).

Tabla 5: Rampa de temperatura utilizada en programa de GC

Rampa de Horno	$^\circ\text{C/min}$	Siguiente Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Mantener (min)	Tiempo de ejecución (min)
Inicial		60	1,5	1,5
Rampa 1	10,0	110	-	6,5
Rampa 2	6,0	260	-	31,5
Rampa 3	8,0	280	2,75	36,75
Rampa 4	10,0	290	3,0	40,75
Después de ejecutar				40,75

### **2.2.6 Modo SCAN**

Se realiza un barrido general de cada solución múltiple con los 20 plaguicidas, donde se inyectó una concentración de estándares de  $5 \text{ mgL}^{-1}$ , para asegurar la identificación, verificar que no existía superposición de los picos cromatográficos, la buena resolución de los mismos y determinación del compuesto mediante el detector de masa.

### **2.2.7 Determinación de los tiempos de retención ( $t_R$ )**

Para la obtención de los tiempos de retención de cada estándar de plaguicida se trabajó en el método SCAN, donde se inyectó cada uno por separado, en concentraciones de  $1 \text{ mgL}^{-1}$  y  $5 \text{ mgL}^{-1}$ , para así tener absoluta certeza de la presencia de ellos y se obtuvieron en paralelo los cromatogramas de identificación de cada plaguicida.

La identificación de cada plaguicida se realizó con el detector de microcaptura de electrones ( $\mu\text{ECD}$ ) y la confirmación del mismo fue mediante el detector de masa (MS) mediante el espectro de masas de cada estándar obtenido de la biblioteca del software del equipo de cromatografía.

### **2.2.8 Modo SIM**

Este modo es un monitoreo de iones seleccionados, permite trabajar a una relación señal/ruido mayor, mejorando la sensibilidad y se utiliza para lograr un análisis más específico de cada plaguicida. Para trabajar con este modo se creó una biblioteca específica en el software del equipo GC, la cual contenía los 20 plaguicidas en estudio, donde para su creación fue necesario agregar las masas de los iones moleculares (Target Ion), las masas de los iones característicos (Qualifiers) y los tiempos aproximados donde se inicia el registro del pico cromatográfico de cada plaguicida a determinar.

## 2.2.9 Curvas de Calibración de Estándares de Plaguicidas

Para lograr obtener las curvas de calibración para cada uno de los plaguicidas, se realizaron pruebas con variadas concentraciones, comenzando desde una alta y en un múltiple con todos los plaguicidas juntos, esto para poder identificarlos a todos y así ajustar las concentraciones de acuerdo a su respuesta cromatográfica.

Se logra llegar a las concentraciones adecuadas para cada estándar de plaguicida, cuyas concentraciones usadas para realizar las curvas de calibración se presentan en la tabla 6.

Tabla 6: Concentración de estándares curvas de calibración.

Plaguicida	Punto 1 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 2 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 3 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 4 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 5 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 6 (mgL <sup>-1</sup> )
Sulfotep	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1	-
Diazinón	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Clorpirifos	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Triadimefón	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1	-
Ciprodinil	0,003	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
Penconazol	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	-
Captan	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,5
Triflumizol	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Fludioxonil	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	-
Flusilazol	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Kresoxim Metil	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Propiconazol	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	-
Tebuconazol	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,15
Fenpropatrín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Azinfos Metil	0,003	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
Fenarimol	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Azinfos Etil	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1	-
Acrinatrín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Esfenvalerato	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05
Azoxistrobín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05

### 2.2.10 Determinación de Límites de Detección (LD) y Cuantificación (LC) Instrumental

Para determinar los límites de detección y cuantificación de los plaguicidas se utilizaron las curvas de calibración realizadas con los estándares (Tabla 6), donde se realizó tres repeticiones por cada estándar y cada uno se leyó dos veces.

Se graficaron las concentraciones del analito versus el área del pico cromatográfico promedio, obteniéndose la ecuación de la recta. El valor de la pendiente de esta ecuación corresponde a b.

Luego, se realizó un segundo gráfico de concentración del analito versus desviación estándar de las áreas de los picos cromatográficos, determinándose la señal correspondiente a la desviación estándar del blanco (Sbl) siendo este valor el intercepto de la segunda ecuación de la recta (Suárez, Y. 2010).

Los límites de detección y cuantificación se calcularon según las siguientes ecuaciones (Torres, S. 2006):

$$LD = \frac{3 \cdot Sbl}{b} \qquad LC = \frac{10 \cdot Sbl}{b} \qquad LC = 3,3 LD$$

Donde,

Sbl: Corresponde al intercepto de la curva concentración del analito vs. desviación estándar de las áreas y representa un valor estimado de la desviación estándar del blanco.

b: Corresponde al valor de la pendiente de la curva de calibración.

3 y 10: Corresponden a los valores estadísticos que confidencian exactitud y excluyen error.

## 2.2.11 Método de Extracción QUECHERS

### 2.2.11.1 Curvas de Calibración aplicando el método de Extracción QUECHERS

Para lograr la cuantificación de los plaguicidas en las muestras de suelo en estudio, se realizaron curvas de calibración aplicando el método de extracción con la muestra de suelo referencial ( $V_{\text{REFERENCIAL}}$ ), esto se realizó para que el error asociado a la metodología de extracción sea el mismo que en las curvas de calibración y así considerar los errores como parte del proceso de cuantificación de los plaguicidas y no como un factor externo a considerar posteriormente.

Se masó 10 g de suelo en un tubo de centrifuga de vidrio, con tapa, de 50 mL. Se adicionó una concentración determinada de cada plaguicida, correspondiente a cada punto de concentración de la curva de calibración (Tabla 6), más 2,5 mL de agua grado miliQ, más 10 mL de Acetonitrilo y se agitó por 15 segundos con un vórtex.

A esta solución, se adicionó  $4 \text{ g} \pm 0,2 \text{ MgSO}_4$  anhidro;  $1 \text{ g} \pm 0,05 \text{ NaCl}$ ;  $0,5 \text{ g} \pm 0,03 \text{ Na}_2\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  y  $1 \text{ g} \pm 0,05 \text{ Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se agitó por 15 segundos con un vórtex y se centrifugó por 2 minutos a 2500 rpm a  $4^\circ\text{C}$ .

Se tomó 2 mL del sobrenadante en un tubo cónico de vidrio de 10 mL y se agregó 300 mg  $\text{MgSO}_4$  más 50 mg PSA. Se agitó con un vórtex durante 15 segundos y se centrifugó por 2 minutos a 1500 rpm a  $4^\circ\text{C}$ .

El sobrenadante se transfirió directamente a los viales del cromatógrafo de gases y se leyeron los respectivos cromatogramas (Protocolo de extracción QUECHERS para suelos CCHEN, 2010).

Las curvas de calibración utilizadas con el método de extracción se muestran en la Tabla 7, donde no todas las concentraciones coinciden con las de los estándares de los

plaguicidas sin extracción (Tabla 6), permitiendo de igual manera poder determinar la recuperación del método QUECHERS, en los puntos coincidentes de ambas tablas anteriormente nombradas.

Tabla 7: Concentración de estándares para curvas de calibración aplicando el método de extracción QUECHERS.

Plaguicida	Punto 1 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 2 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 3 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 4 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 5 (mgL <sup>-1</sup> )	Punto 6 (mgL <sup>-1</sup> )
Sulfotep	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Diazinón	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Clorpirifos	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04
Triadimefón	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Ciprodinil	0,003	0,005	0,01	0,025	0,05	0,08
Penconazol	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08
Captan	0,2	0,4	0,6	0,8	1,2	1,5
Triflumizol	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Fludioxonil	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12
Flusilazol	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Kresoxim Metil	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04
Propiconazol	0,005	0,01	0,025	0,05	0,08	-
Tebuconazol	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,12
Fenpropatrín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04
Azinfos Metil	0,003	0,01	0,025	0,05	0,08	-
Fenarimol	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04
Azinfos Etil	0,003	0,005	0,01	0,025	0,05	0,08
Acinatrín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04
Esfenvalerato	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04
Azoxistrobín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04

### 2.2.11.2 Determinación de la eficiencia del método de Extracción

Este paso se puede realizar una vez terminadas las curvas de calibración para todos los plaguicidas del estudio, ya que para calcular la eficiencia del método de extracción QUECHERS se utilizan las áreas asociadas a cada concentración de plaguicida utilizada en las curvas de calibración obtenidas de los estándares con el método de extracción (capítulo 2.2.11.1) con el valor de las áreas asociadas a cada concentración de plaguicida utilizada en



las curvas de calibración obtenidas de los estándares leídos directamente, sin realizar extracción (capítulo 2.2.9).

Se hace una relación de ambos valores de las áreas asociadas a las concentraciones de cada punto de las curvas de calibración de los plaguicidas con el método de extracción y las áreas de cada concentración en la curva de calibración de los plaguicidas sin el método de extracción, expresado esto en porcentaje, según la siguiente fórmula:

$$\text{Recuperación del método (\%)} = \left( \frac{\text{Área plaguicida con extracción}}{\text{Área plaguicida sin extracción}} \right) * 100$$

### 2.2.11.3 Extracción de plaguicidas en muestras de suelos del predio

Una vez desarrollado el método QUECHERS, se aplicó a las muestras de suelo del predio agrícola ( $V_{ARRIBA}$ ,  $V_{MEDIO}$  y  $V_{ABAJO}$ ) y determinar la presencia de plaguicidas, se realizó la extracción en triplicado. Para cada muestra y en cada repetición se masó 10 g de suelo en un tubo de centrifuga de vidrio de 50 mL, más 2,5 mL de agua miliQ, más 10 mL de Acetonitrilo y se mezcló bien por 15 segundos en vórtex.

Se adicionó  $4 \text{ g} \pm 0,2 \text{ MgSO}_4$  anhidro,  $1 \text{ g} \pm 0,05 \text{ NaCl}$ ,  $0,5 \text{ g} \pm 0,03 \text{ Na}_2\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  y  $1 \text{ g} \pm 0,05 \text{ Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se mezcló por 15 segundos en vórtex y se centrifugó por 2 minutos a 2500 rpm a 4°C.

Del sobrenadante se tomó 2 mL en un tubo cónico de vidrio de 10 mL y se agregó 300 mg  $\text{MgSO}_4$  más 50 mg PSA. Se mezcló con vórtex durante 15 segundos y se centrifugó por 2 minutos a 1500 rpm a 4°C. El sobrenadante se transfirió directamente a los viales del cromatógrafo de gases y se leyeron las muestras en el equipo (Protocolo de Extracción QUECHERS para suelos CCHEN, 2010).

Se cuantificarán los plaguicidas presentes en las muestras del predio con las curvas obtenidas en el capítulo 2.2.11.1.

### III. RESULTADOS

#### 3.1 Análisis Químico

Las determinaciones de los tiempos de retención obtenidas (capítulo 2.2.7) se muestran en la Tabla 8:

Tabla 8: Tiempos de retención de los plaguicidas estudiados.

<b>Plaguicida</b>	<b>t<sub>R</sub> (min)</b>
Sulfotep	17,178 ± 0,007
Diazinón	19,198 ± 0,007
Clorpirifos	22,201 ± 0,005
Triadimefón	22,300 ± 0,011
Ciprodinil	22,963 ± 0,012
Penconazol	23,229 ± 0,025
Captan	23,378 ± 0,002
Triflumizol	23,925 ± 0,020
Fludioxonil	25,052 ± 0,015
Flusilazol	25,442 ± 0,014
Kresoxim Metil	25,633 ± 0,007
Propiconazol	27,529 ± 0,013
Tebuconazol	27,819 ± 0,017
Fenpropatrín	29,317 ± 0,005
Azinfos Metil	29,981 ± 0,010
Fenarimol	30,780 ± 0,007
Azinfos Etil	31,038 ± 0,006
Acrinatrín	31,160 ± 0,002
Esfenvalerato	34,913 ± 0,008
Azoxistrobín	36,397 ± 0,018

Se puede observar que todos los plaguicidas presentan tiempos de retención diferentes y están suficientemente resueltos, por lo que no existe superposición de picos cromatográficos, como se muestra en la Figura 32.

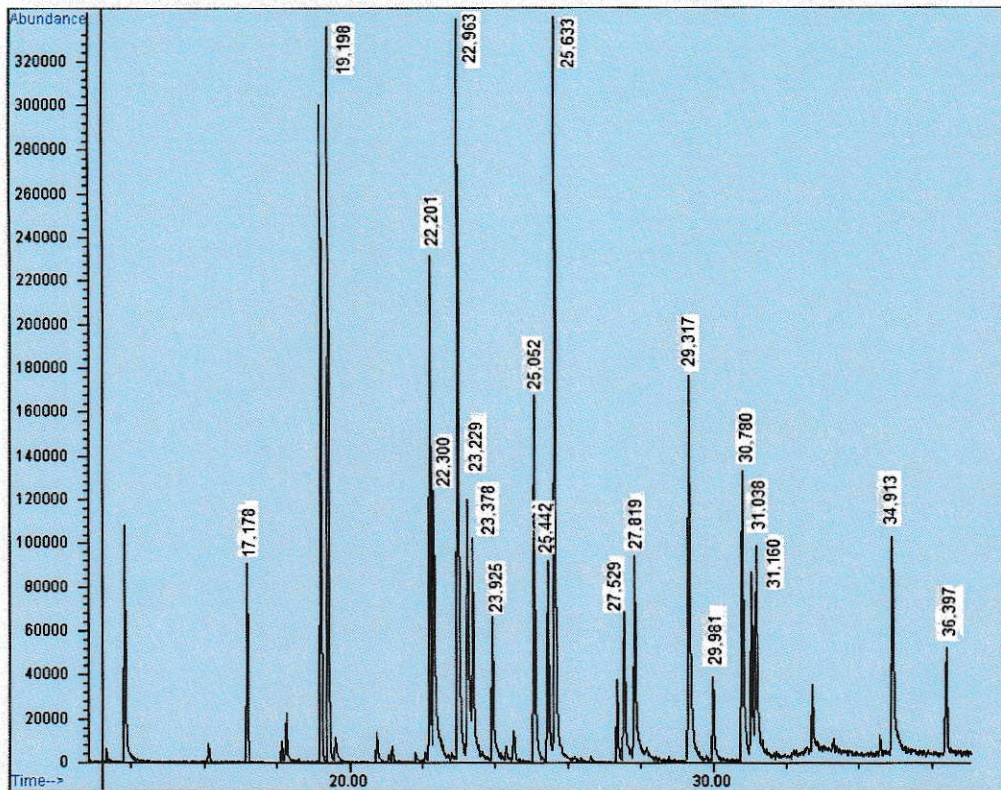


Figura 32: Cromatograma plaguicidas en múltiple de  $5 \text{ mgL}^{-1}$  de concentración

Con los espectros de masas, por comparación y porcentaje de coincidencia con los iones moleculares y característicos entregados por la biblioteca del equipo, se pudo verificar que la señal cromatográfica vista en los determinados tiempos de retención correspondía al compuesto buscado.

Se muestra a modo de ejemplo en la Figura 33 el espectro de masa del plaguicida Sulfotep (espectro superior) comparado con el espectro de referencia de la biblioteca de estándares del software del GC (espectro inferior), donde en rojo se encierra el ion molecular y en verde los iones característicos.

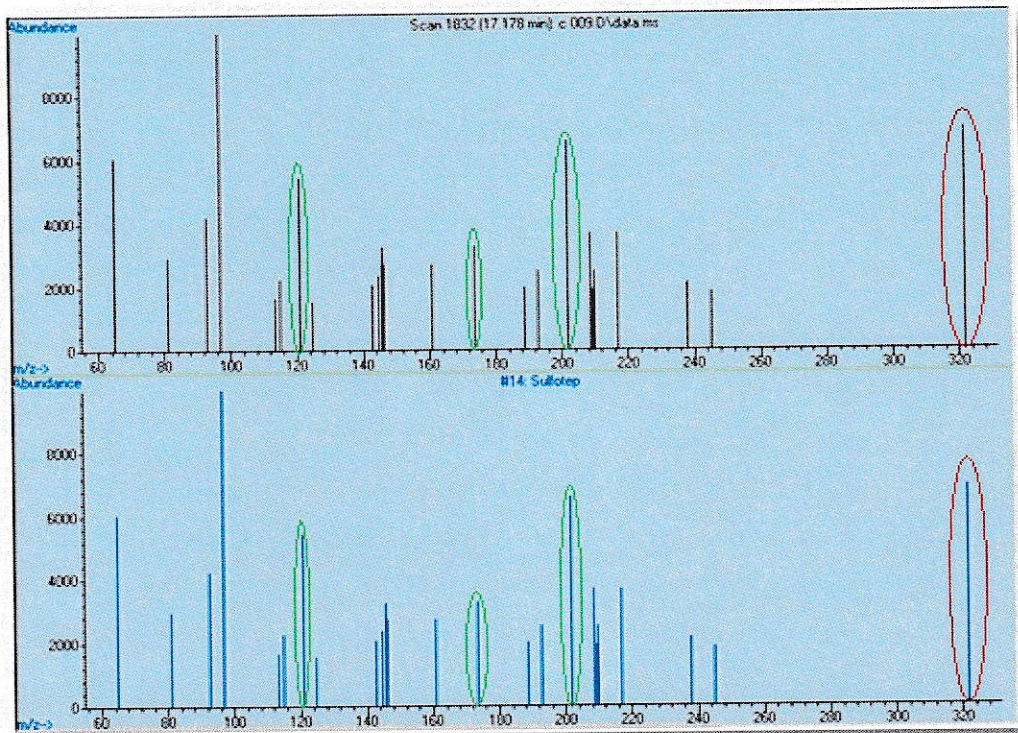


Figura 33: Espectro de masas comparado para Sulfotep

En la tabla 9 se muestran los porcentajes de coincidencia de todos los plaguicidas inyectados con los estándares de los plaguicidas de la biblioteca del software del equipo, los cuales sirvieron para confirmar que eran los analitos que se buscaban.

Tabla 9: Porcentajes de coincidencia de estándares de plaguicidas inyectados con plaguicidas de la biblioteca del equipo

Plaguicida	Coincidencia (%)
Sulfotep	99
Diazinón	99
Clorpirifos	95
Triadimefón	91
Ciprodinil	64
Penconazol	91
Captan	91
Triflumizol	83
Fludioxonil	91
Flusilazol	98
Kresoxim Metil	93
Propiconazol	91
Tebuconazol	91
Fenpropatrín	99
Azinfos Metil	95
Fenarimol	99
Azinfos Etil	91
Acrinatrín	86
Esfenvalerato	93
Azoxistrobín	99

Para todos los plaguicidas estudiados se observó que los espectros de masa tienen porcentajes de coincidencia confiables entre los estándares inyectados y los que contiene la biblioteca del GC, ya que van desde el 64% hasta el 99% (Tabla 9).

### 3.2 Curvas de Calibración de Estándares de Plaguicidas

Para construir las curvas de calibración de los estándares de plaguicidas se realizaron tres repeticiones por estándar y cada uno se leyó dos veces (Anexo A.3), obteniendo ecuación de la recta, coeficiente de regresión para cada uno de los plaguicidas en estudio y el detector utilizado para cuantificarlos (Tabla 10).

Tabla 10: Ecuaciones y coeficientes de regresión para cada estándar de plaguicida.

Plaguicida	Detector	Ecuación	Coefficiente de Regresión (R <sup>2</sup> )
Sulfotep	MS	$y = 47443x - 176,75$	R <sup>2</sup> = 0,9997
Diazinón	ECD	$y = 12690241x - 17984,68$	R <sup>2</sup> = 0,9985
Clorpirifos	ECD	$y = 64642144x + 77248,62$	R <sup>2</sup> = 0,9947
Triadimefón	MS	$y = 43347x - 64,13$	R <sup>2</sup> = 0,9999
Ciprodinil	MS	$y = 152455x - 475,37$	R <sup>2</sup> = 0,9991
Penconazol	MS	$y = 124048x - 356,12$	R <sup>2</sup> = 0,9996
Captan	ECD	$y = 28345885x - 6253862,07$	R <sup>2</sup> = 0,9921
Triflumizol	ECD	$y = 64659634x - 200454,13$	R <sup>2</sup> = 0,9941
Fludioxonil	ECD	$y = 602138x - 1747,28$	R <sup>2</sup> = 0,9961
Flusilazol	MS	$y = 110693x - 290,00$	R <sup>2</sup> = 0,9994
Kresoxim Metil	ECD	$y = 38813775x + 28123,57$	R <sup>2</sup> = 0,9974
Propiconazol	MS	$y = 79252x - 162,37$	R <sup>2</sup> = 0,9995
Tebuconazol	MS	$y = 56175x - 277,37$	R <sup>2</sup> = 0,9943
Fenpropatrín	ECD	$y = 49188192x + 34584,91$	R <sup>2</sup> = 0,9968
Azinfos Metil	ECD	$y = 3871550x + 5051,27$	R <sup>2</sup> = 0,9945
Fenarimol	ECD	$y = 141026578x + 5871,60$	R <sup>2</sup> = 0,9987
Azinfos Etil	ECD	$y = 8218329x + 9159,38$	R <sup>2</sup> = 0,9978
Acrinatrín	ECD	$y = 46635944x + 7689,37$	R <sup>2</sup> = 0,9965
Esfenvalerato	ECD	$y = 46506816x - 4539,93$	R <sup>2</sup> = 0,9990
Azoxistrobín	ECD	$y = 45385296x - 66377,39$	R <sup>2</sup> = 0,9971

De los resultados anteriores se puede decir que la mayoría de los plaguicidas analizados obtuvieron regresiones lineales consideradas aceptables, por el valor de R<sup>2</sup>, donde los valores aceptados van desde 0,995 hasta 1 (Harris, D., 2007).

Captan se destaca por presentar un valor de intercepto muy alto en número, pero con signo negativo, esto se debe a un problema que se presenta con este plaguicida, ya que su curva no resulta ser lineal para el rango de concentración considerado y ocurre un efecto conocido como “Incremento de señal inducido por matriz” que se verá detalladamente en la discusión general, punto IV.

### 3.3 Límites de Detección y Cuantificación Instrumental

Para la obtención de los límites de detección y cuantificación se realizó un gráfico de Concentración versus Área en la zona más baja de la curva de calibración y un gráfico de Concentración versus Desviación estándar de las áreas de cada concentración, obteniendo dos ecuaciones de la recta correspondiendo uno a cada gráfica realizada (Anexo A.4).

En la Figuras 34 y 35 se muestra como ejemplo el plaguicida Sulfotep y en la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos de LD y LC para todos los plaguicidas (Suárez, Y., 2010).

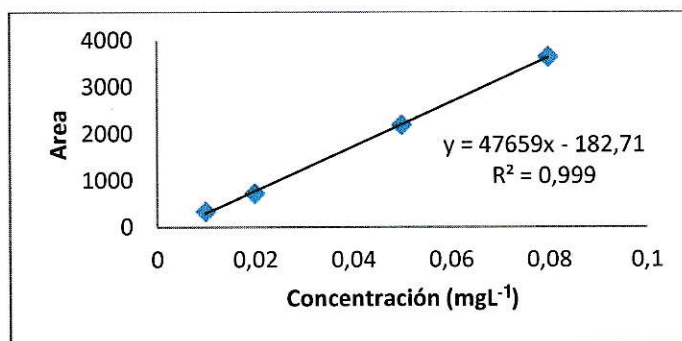


Figura 34: Curva de calibración zona baja estándar Sulfotep

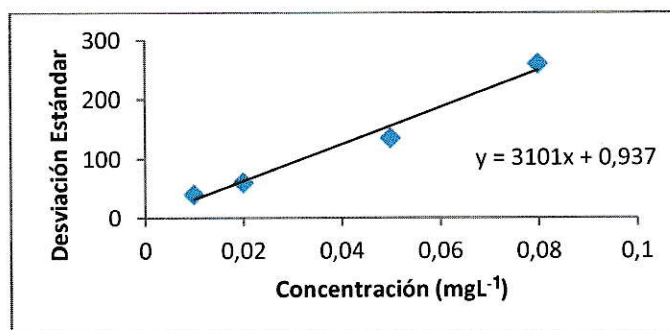


Figura 35: Curva de concentración versus desviación estándar para estándar Sulfotep

En la Figura 34 se observa el valor de la pendiente (b) de 47.659, mientras que en la Figura 35 se observa el valor de la desviación estándar del blanco (Sbl) que corresponde al intercepto con el eje y (0,937), ver anexo B.1.

Se calculó los valores de límite de detección y cuantificación para todos los plaguicidas en estudio (Tabla 11).

Tabla 11: Valores de límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) de los plaguicidas estudiados.

Plaguicida	Detector	LD ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	LC ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )
Sulfotep	MS	0,059	0,197
Diazinón	ECD	1,188	3,961
Clorpirifos	ECD	1,083	3,609
Triadimefón	MS	4,881	16,27
Ciprodinil	MS	0,045	0,150
Penconazol	MS	0,502	1,672
Captan	ECD	66,37	221,2
Triflumizol	ECD	0,154	0,514
Fludioxonil	ECD	7,058	23,53
Flusilazol	MS	0,257	0,857
Kresoxim Metil	ECD	0,223	0,745
Propiconazol	MS	0,075	0,251
Tebuconazol	MS	8,596	28,65
Fenpropatrín	ECD	0,470	1,568
Azinfos Metil	ECD	1,642	5,473
Fenarimol	ECD	0,075	0,251
Azinfos Etil	ECD	1,056	3,520
Acrinatrín	ECD	0,269	0,897
Esfenvalerato	ECD	0,101	0,338
Azoxistrobín	ECD	0,403	1,342

Se observa que los valores de los LD son pequeños y muy variables entre los plaguicidas estudiados, ya que van desde  $0,045 \mu\text{gL}^{-1}$  para Ciprodinil hasta  $66,37 \mu\text{gL}^{-1}$  para Captan, cumpliéndose la relación establecida entre ambos límites, siendo el Límite de Cuantificación aproximadamente 3,3 veces el Límite de Detección.



### 3.4 Determinación de las curvas de calibración con el método de extracción QUECHERS

De las concentraciones de la Tabla 7 se construyeron las curvas de calibración para cada plaguicida en estudio aplicando el método de extracción.

Para construir las curvas de calibración de los estándares de plaguicidas con el método de extracción QUECHERS se realizaron tres repeticiones por estándar y cada uno se leyó dos veces (Anexo A.5), los valores de coeficiente de variación son todos menores al 10%, indicando que las curvas de calibración realizadas con el método de extracción son confiables para la posterior cuantificación de plaguicidas.

A continuación se muestran ejemplos de los gráficos de las curvas de calibración de los estándares con el método de extracción QUECHERS, estas son las Figuras 36 hasta 38, donde se muestran las curvas de calibración de Fenarimol, Sulfotep y Penconazol.

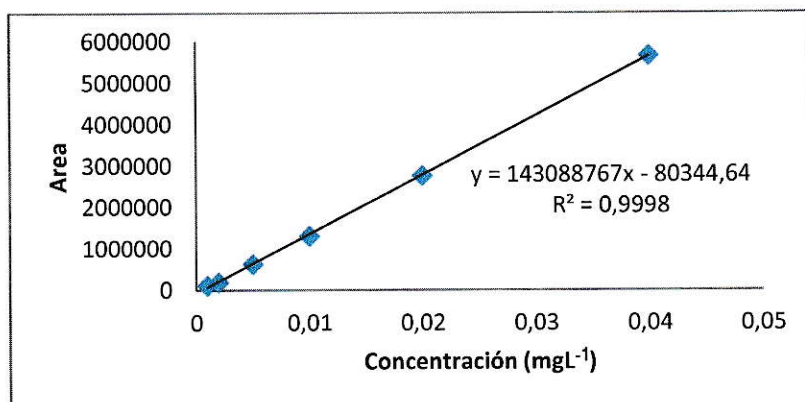


Figura 36: Curva de Calibración con método de Extracción QUECHERS para Fenarimol

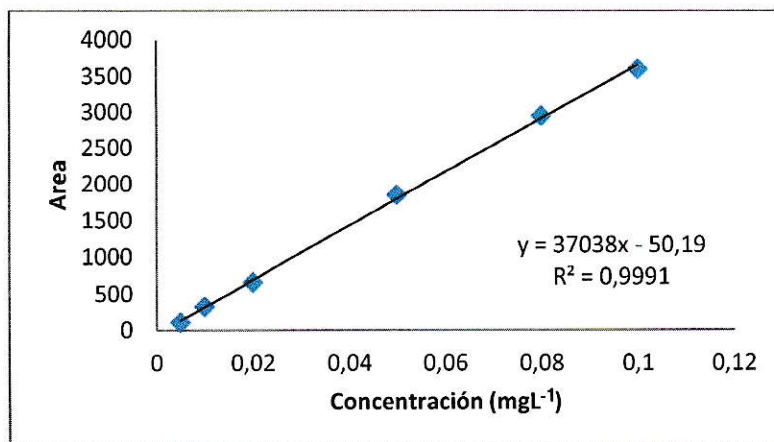


Figura 37: Curva de Calibración con método de Extracción QUECHERS para Sulfotep

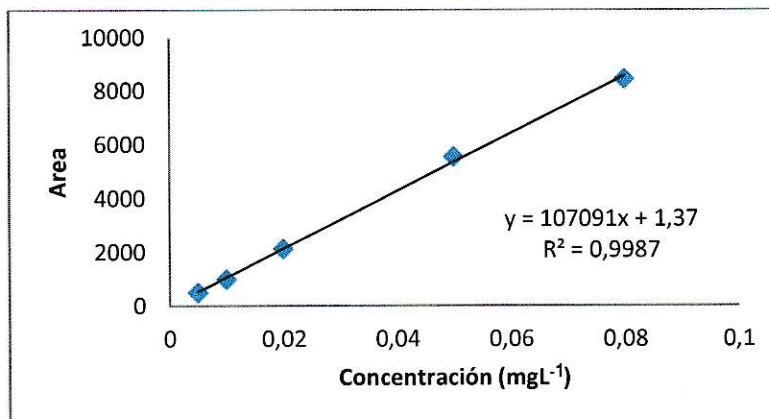


Figura 38: Curva de Calibración con método de Extracción QUECHERS para Penconazol

En la Tabla 12 se presentan las ecuaciones asociadas a las curvas de calibración y coeficiente de regresión para todos los plaguicidas aplicándoles el método de extracción QUECHERS.

Tabla 12: Ecuaciones y coeficientes de regresión para cada plaguicida con método de extracción QUECHERS.

Plaguicida	Detector	Ecuación	Coefficiente de Regresión (R <sup>2</sup> )
Sulfotep	MS	$y = 37038 x - 50,19$	R <sup>2</sup> = 0,9991
Diazinón	ECD	$y = 11548135 x + 16123,01$	R <sup>2</sup> = 0,9940
Clorpirifos	ECD	$y = 65389959 x + 137320,03$	R <sup>2</sup> = 0,9925
Triadimefón	MS	$y = 37208 x + 168,09$	R <sup>2</sup> = 0,9955
Ciprodinil	MS	$y = 139407 x - 118,36$	R <sup>2</sup> = 0,9995
Penconazol	MS	$y = 107091 x + 1,37$	R <sup>2</sup> = 0,9987
Captan	ECD	$y = 14189279 x - 2113756,69$	R <sup>2</sup> = 0,9689
Triflumizol	ECD	$y = 66396048 x - 254756,04$	R <sup>2</sup> = 0,9990
Fludioxonil	ECD	$y = 613405 x - 3481,95$	R <sup>2</sup> = 0,9973
Flusilazol	MS	$y = 86161 x + 44,61$	R <sup>2</sup> = 0,9945
Kresoxim Metil	ECD	$y = 45119337 x + 6836,48$	R <sup>2</sup> = 0,9940
Propiconazol	MS	$y = 73130 x - 36,32$	R <sup>2</sup> = 0,9987
Tebuconazol	MS	$y = 60510 x - 355,02$	R <sup>2</sup> = 0,9958
Fenpropatrín	ECD	$y = 47456656 x + 6925,47$	R <sup>2</sup> = 0,9980
Azinfos Metil	ECD	$y = 2648816 x - 5092,05$	R <sup>2</sup> = 0,9923
Fenarimol	ECD	$y = 143088767 x - 80344,64$	R <sup>2</sup> = 0,9998
Azinfos Etil	ECD	$y = 15039248 x - 57024,97$	R <sup>2</sup> = 0,9985
Acrinatrín	ECD	$y = 42927592 x + 39031,86$	R <sup>2</sup> = 0,9948
Esfenvalerato	ECD	$y = 45866751 x - 5242,34$	R <sup>2</sup> = 0,9998
Azoxistrobín	ECD	$y = 40188201 x + 11076,75$	R <sup>2</sup> = 0,9965

De los resultados anteriormente mostrados se puede decir que la mayoría de los plaguicidas analizados obtuvieron regresiones lineales buenas, viéndose esto en el valor expresado por el R<sup>2</sup>, donde los valores aceptados van desde 0,995 hasta 1 (Harris, D., 2007).

Captan presenta un valor de intercepto muy bajo, conocido este efecto como “Incremento de señal inducido por matriz” que será discutido en el punto IV.

### **3.5 Eficiencia del método de Extracción QUECHERS**

Para poder evaluar si el método de extracción QUECHERS es eficiente en la determinación de residuos de plaguicidas estudiados, se determinó el porcentaje de recuperación para las concentraciones utilizadas para cada plaguicida. Para esto se realiza la comparación del área del plaguicida obtenido al aplicar el método de extracción con el área de plaguicida obtenido en el estándar sin extracción (capítulo 2.2.11.2).

Se calcula la eficiencia del método de extracción para el resto de los puntos de la curva de calibración y así para todos los plaguicidas en estudio (Anexo A.6).

Como no todos los valores de concentración de los estándares de plaguicidas coinciden con las concentraciones utilizadas en los estándares aplicando el método de extracción QUECHERS, es que se muestran las concentraciones coincidentes de manera experimental, para así poder obtener la recuperación del método con valores experimentales de áreas y no teóricas calculadas con las ecuaciones de la recta de cada plaguicida (Tabla 13), por lo que el Punto 6 se excluye de los resultados por solo tener coincidencias de concentración en dos plaguicidas de los 20 estudiados, valores que no dan referencia alguna de la tendencia del punto a considerar y no logra ser representativo.

Tabla 13: Concentraciones experimentales coincidentes en las curvas de calibración para los estándares de plaguicidas con y sin método de extracción.

<b>Plaguicida</b>	<b>Punto 1 (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Punto 2 (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Punto 3 (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Punto 4 (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Punto 5 (mgL<sup>-1</sup>)</b>
Sulfotep	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Diazinón	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08
Clorpirifos	0,001	0,005	0,01	0,02	-
Triadimefón	0,01	0,02	0,05	0,08	0,1
Ciprodinil	0,003	0,005	0,01	0,025	0,05
Penconazol	0,005	0,01	0,02	0,05	-
Captan	0,2	0,4	0,6	0,8	-
Triflumizol	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08
Fludioxonil	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Flusilazol	0,005	0,01	0,02	0,05	0,08
Kresoxim Metil	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02
Propiconazol	0,005	0,01	0,025	0,05	-
Tebuconazol	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
Fenpropatrín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02
Azinfos Metil	0,003	0,01	0,025	0,05	-
Fenarimol	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02
Azinfos Etil	0,005	0,01	0,025	0,05	-
Acrinatrín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02
Esfenvalerato	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02
Azoxistrobín	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02

Según las concentraciones coincidentes de la tabla 13 es que se muestran los valores de recuperación obtenidos para cada punto de la curva de calibración de los plaguicidas estudiados (Tabla 14).

Tabla 14: Porcentajes de recuperación obtenidos para los plaguicidas estudiados.

Plaguicida	ST1%	ST2%	ST3%	ST4%	ST5%
Sulfotep	101	89	86	84	81
Diazinón	113	119	114	107	99
Clorpirifos	91	157	148	97	-
Triadimefón	160	104	102	98	91
Ciprodinil	256	149	117	113	94
Penconazol	173	108	109	94	-
Captan	252	68	73	58	-
Triflumizol	128	119	98	101	97
Fludioxonil	107	89	91	98	98
Flusilazol	114	84	93	89	83
Kresoxim Metil	131	148	95	108	101
Propiconazol	98	116	101	96	-
Tebuconazol	119	98	111	104	102
Fenpropatrín	77	94	87	90	91
Azinfos Metil	47	47	55	67	-
Fenarimol	115	82	93	91	92
Azinfos Etil	78	94	127	157	-
Acrinatrín	140	120	109	107	94
Esfenvalerato	97	99	104	101	95
Azoxistrobín	128	133	123	130	112

La Tabla 14 muestra los valores de eficiencia del método para cada punto de concentración de la curva de los plaguicidas estudiados y se observa que los valores de eficiencia presentan diferencias entre cada punto de la curva para cada plaguicida, siendo los valores más altos de recuperación, los de menor concentración en varios de los casos estudiados.

### 3.6 Resultados muestras agrícolas

Al aplicar el método de extracción QUECHERS a las muestras agrícolas,  $V_{ARRIBA}$ ,  $V_{MEDIO}$  y  $V_{ABAJO}$ , se obtuvieron dos señales, una correspondientes a Penconazol y Azinfos Metil, pudiendo cuantificar solamente el primero de ellos, ya que la eficiencia de Azinfos Metil estuvo bajo el rango considerado como aceptable, 70% - 120% y no fue posible cuantificarlo mediante la técnica de extracción propuesta.

Los resultados encontrados en las muestras del predio se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15: Resultados muestras agrícolas

Muestra Agrícola	Plaguicida	Concentración ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )
V <sub>ARRIBA</sub>	Penconazol	6,4
V <sub>MEDIO</sub>	Penconazol	7,8
V <sub>ABAJO</sub>	Penconazol	10,5

De los resultados anteriores se puede observar que se encontró la presencia de un plaguicida en las muestras agrícolas, coincidiendo en todas las pendientes analizadas el plaguicida encontrado, Penconazol, pero en concentraciones diferentes para cada pendiente (Anexo A.7).

#### IV. DISCUSIÓN GENERAL

En este seminario se aplicó una modificación al método de extracción QUECHERS para el análisis de multiresiduos de plaguicidas en alimentos, en muestras de suelo agrícola. Esto para poder desarrollarlo y ver la eficiencia que se lograba para una matriz distinta y compleja, además para lograr determinar multiresiduos de plaguicidas en estas muestras con buenas recuperaciones y con un proceso más eficiente que los utilizados en estos tiempos.

Al generar un programa para las condiciones de análisis químico, se observó que fue el adecuado, ya que los 20 plaguicidas en estudio se lograron separar de buena manera, sin coincidir en sus tiempos de retención y además se obtuvieron con buena resolución para la posterior determinación.

Se realizaron curvas de calibración para los estándares de los plaguicidas estudiados, esto para confirmar el correcto funcionamiento del equipo de cromatografía de gases y así se pudieron determinar los límites de detección y cuantificación de cada plaguicida. La diferencia observada en los valores de límite de detección para los plaguicidas, se explica por la sensibilidad de los detectores utilizados y las diferentes estructuras de los plaguicidas.

Para no considerar el error asociado a la metodología de extracción como factor externo al proceso, sino que como parte del proceso de cuantificación, es que se realizaron las curvas de calibración de los plaguicidas estudiados aplicándoles el método de extracción QUECHERS, utilizando el mismo suelo, pero muestreado en un sector sin aplicación de agroquímicos.

Del total de 20 plaguicidas estudiados solo 5 de ellos presentaron regresiones lineales bajo lo considerado como aceptable (Harris, D., 2007), Clorpirifos con  $R^2 = 0,9925$ ,



Kresoxim Metil con  $R^2 = 0,9940$ , Azinfos Metil con  $R^2 = 0,9923$ , Captan con  $R^2 = 0,9689$  y finalmente Diazinón con  $R^2 = 0,9940$ .

Se observan recuperaciones mayores al 100% para algunos puntos, particularmente los de menor concentración. A concentraciones mayores la recuperación es menor al 100%. Este comportamiento es variable de acuerdo al compuesto y lo esperado es que se encuentre en el rango aceptado de 70% - 120% (Rivers, R., 2010).

Clorpirifos, Triadimefon, Ciprodinil, Penconazol, Triflumizol, Kresoxim Metil y Acrinatrín, presentaron recuperaciones mayores al 100% en las concentraciones menores, conocido este comportamiento como incremento de señal inducido por matriz y se produce cuando se inyectan en el equipo ciertos compuestos en solvente en concentraciones bajas y éstos se adsorben sobre el inserto del inyector, llegando menor cantidad a la columna, detectando menor señal del analito (Mastovska, K., 2005).

El efecto antes nombrado puede solucionarse realizando las curvas de calibración que son en solvente, en la matriz que se va a utilizar, en este caso suelo, para así estar comparando cosas similares y no el efecto que tiene un método en solvente y en matriz. Es decir, el solvente utilizado para realizar las curvas en solvente, en este caso no debe ser acetonitrilo puro, sino que debe ser lo que se extraiga de pasar el solvente por el método de extracción con el suelo que se utilizará como blanco y así considerar todos los interferentes que tiene la matriz suelo también en las curvas “en solvente”.

Captan y Azinfos Metil presentaron recuperaciones bajo el rango aceptado (Rivers, R., 2010), siendo esto problema de la eficiencia en la extracción y no un efecto matriz como ocurrió para los plaguicidas anteriormente nombrados, siendo el método propuesto no apto para determinarlos.

Clorpirifos y Azinfos Etil, presentaron valores de recuperación altos en la mitad de la curva de calibración, obteniendo los valores bajos de concentraciones recuperaciones dentro del rango aceptado como bueno, por lo que se podría decir que el rango considerado

para la curva de calibración no fue el óptimo y podría considerarse puntos menores para probar si el método es válido para determinar estos plaguicidas.

Los 9 plaguicidas restantes, Sulfotep, Diazinon, Fludioxonil, Flusilazol, Propiconazol, Tebuconazol, Fenpropatrin, Fenarimol y Esfenvalerato, presentaron recuperaciones dentro del rango aceptado en todas las concentraciones experimentales probadas, siendo un buen indicador que el método de extracción sirve para determinar multiresiduos de los plaguicidas en muestras de suelos.

Dentro del análisis de las muestras de suelos del predio, se detectó en las tres pendientes estudiadas, señales correspondientes a Azinfos Metil y Penconazol, donde el primero no pudo cuantificarse debido a que el porcentaje de recuperación del método para ese plaguicida no fue aceptable.

En la muestra de suelo  $V_{ARRIBA}$ , se encontró  $6,4 \mu\text{gL}^{-1}$  de Penconazol, en  $V_{MEDIO}$ , se encontró  $7,8 \mu\text{gL}^{-1}$  de Penconazol y en  $V_{ABAJO}$ , se encontró  $10,5 \mu\text{gL}^{-1}$  de Penconazol. Esta gradiente de concentración está dentro de lo esperado, ya que mediante lixiviación, erosión o bien escorrentía superficial puede arrastrarse el producto y llegar hacia la pendiente más baja del cerro y ahí acumularse o seguir una trayectoria hacia otros sectores cercanos a la aplicación directa, siendo un foco de contaminación a considerar.

La presencia de este plaguicida en las muestras de suelo del predio está dentro de lo esperado, ya que fue utilizado en el sector (Temporada Octubre 2010 – Enero 2011, Comunicación Personal), según lo informado directamente por el personal de la viña, donde el fungicida fue aplicado específicamente de manera preventiva.

Penconazol es un producto persistente (55,3 - 207 días), ligeramente móvil (Koc es  $2205 \text{ mL}^{-1} \cdot \text{g}$ ), por lo que la probabilidad de encontrarlo en los suelos es alta y además es un producto moderadamente tóxico (Footprint, 2010), siendo así un foco importante de contaminación si llegara a estar presente en concentraciones más altas o llegar a ser consumido por algún ser vivo.

## V. CONCLUSIONES

El programa generado para las condiciones de análisis químico en el equipo de cromatografía gaseosa mostró una buena eficiencia en la separación y resolución de las señales analizadas y en la detección de los plaguicidas estudiados, siendo ambos detectores los adecuados.

Al aplicar el método de extracción QUECHERS a las muestras de suelo del predio, fue posible determinar Azinfos Metil y Penconazol, no siendo posible cuantificar el primero, ya que su porcentaje de recuperación se encuentra fuera del rango aceptable, 70% - 120% y el segundo presentó la menor concentración del plaguicida,  $6,4 \mu\text{gL}^{-1}$  en  $V_{\text{ARRIBA}}$  y la mayor concentración,  $10,5 \mu\text{gL}^{-1}$ , en  $V_{\text{ABAJO}}$ .

Se observa que debido a las características fisicoquímicas del fungicida Penconazol puede ser considerado como un foco de contaminación medioambiental en el predio, pero no por su baja lixiviación ( $\text{GUS} = 1,51$ ), sino que por erosión o escorrentía superficial puede llegar a cursos de agua, porque su  $K_{oc}$  lo define como ligeramente móvil y su  $\text{LD}_{50}$  como persistente, donde conjugando ambos factores, una vez aplicado y caído al suelo, puede permanecer adsorbido y moverse por los sectores cercanos a la aplicación.

La técnica de extracción QUECHERS es confiable y eficiente para lograr extraer los multiresiduos de plaguicidas utilizados en el suelo, ya que en base a los resultados obtenidos, 15 de los 20 plaguicidas utilizados en agricultura y que se estudiaron en este seminario, presentaron una eficiencia en el rango aceptado.

Con la aplicación de la técnica de extracción y con las condiciones de equipo propuestas se logró identificar los 20 plaguicidas en el suelo de la VI región de nuestro país y además la eficiencia fue aceptable para determinar el 75% de ellos, sirviendo el método propuesto para determinar plaguicidas en muestras de suelo agrícola de la VI región de Chile mediante el método de extracción QUECHERS.

## VI. REFERENCIAS

1. Ambientum, Plaguicidas en los suelos, [http://www.ambientum.com/revista/2001\\_47/2001\\_47\\_SUELOS/PLASUEL1.htm](http://www.ambientum.com/revista/2001_47/2001_47_SUELOS/PLASUEL1.htm), revisada el 6 de mayo de 2011.
2. Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D and Schenck FJ, Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce, 2003, JAOAC Int 86(2) 412-31.
3. Anastassiades, M., QuEChERS a mini-multiresidue method for the analysis of pesticide residues in low-fat products, 2005, p 1-12.
4. Becerra, V., Residuos de pesticidas en el cultivo de la vid, <http://www.inta.gov.ar/ediciones/idia/fruta/pdf/residuos.pdf>, revisada el 7 de mayo de 2011.
5. Casafe, Fungicidas, [www.casafe.org/usep/Fungicidas.pdf](http://www.casafe.org/usep/Fungicidas.pdf), revisada el 28 de mayo de 2011.
6. Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA), Universidad de Costa Rica, Procedimiento de Lavado, 2006. Comunicación personal.
7. Chromatography Online, A New Technique for Multiresidue Analysis of Pesticides in Foods and Agricultural Samples, <http://chromatographyonline.findanalytichem.com/lcgc/Sample+Prep+Perspectives/QuEChERS-mdash-A-New-Technique-for-Multiresidue-An/ArticleStandard/Article/detail/490102>, revisada el 5 de mayo de 2011.
8. CIREN. Centro de Información de Recursos Naturales. Estudio agrologico Región Metropolitana. Descripciones de suelos. Materiales y símbolos, 1996. <http://bibliotecadigital.ciren.cl>, revisada el 12 de abril de 2011.
9. Copaja, S., Curso Contaminación de Suelos, Evolución en el Suelo de los plaguicidas, Semestre Primavera, 2009, revisada el 22 de marzo de 2011.
10. Cromatografía, <http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa>, revisada el 29 de marzo de 2011.

11. Dabrowska, H., Dabrowski, L., Biziuk, M., Gaca, J., Namienik, J. Solidphase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run. *Journal of Chromatography A*. 2003. 1003 (1-2): 29-42.
12. Dierksmeier, G., *Métodos Cromatográficos*, Ed. Científica-Técnica, 2005. p 40-43.
13. Dierksmeier, G. *Plaguicidas*, residuos, efectos y su presencia en el medio, 1a. ed., 2001.
14. ECD, Detector de captura de electrones,  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Detector\\_de\\_captura\\_de\\_electrones](http://es.wikipedia.org/wiki/Detector_de_captura_de_electrones), revisado el 12 de mayo de 2011.
15. Espectrometría de masa,  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Espectrometr%C3%BAmetro\\_de\\_masas](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectrometr%C3%BAmetro_de_masas), revisado el 29 de mayo de 2011.
16. FOOTPRINT, Pesticide Properties Database.  
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>, revisada el 15 de septiembre de 2010.
17. Gas Chromatograph, <http://webs.uvigo.es/prosepav/cromatografia.htm>, revisado el 29 de mayo de 2011.
18. GreenFacts, Plaguicidas Organofosforados,  
<http://www.greenfacts.org/es/glosario/pqrs/plaguicidas-organofosforados.htm>, revisado el 20 de mayo de 2011.
19. Gunt, Ingeniería de procesos térmicos, Extracción sólido líquido  
[http://www.gunt.de/download/extraction\\_spanish.pdf](http://www.gunt.de/download/extraction_spanish.pdf), revisado el 17 de mayo de 2011.
20. Harris, D. Análisis químico cuantitativo, Editorial Reverté, 3º Edición, año 2007. P. 724.
21. Lesueur, C.; Gartner, M.; Mentler, A.; Fuerhacker, M. Comparison of four extraction methods for the analysis of 24 pesticides in soil samples with gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry. *Talanta*. 2008. 75 (1): 284.293.
22. Lopes, M., Programa de post-graduación en agroquímica,  
[http://www.posagroquimica.ufv.br/maria\\_eliana.php](http://www.posagroquimica.ufv.br/maria_eliana.php), revisada el 29 de mayo de 2011.
23. Marsopa, [www.marsopa.es/page3/assets/Tema2.pdf](http://www.marsopa.es/page3/assets/Tema2.pdf), revisado el 19 de mayo de 2011.

24. Mastovska, K, Lehotay, S. y Anastassiades, M. Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticide residues in food matrixes, *Analytical chemistry*, 2005, 77, 8129-8137.
25. Milla, C y col, Niveles de colinesterasa sérica en agricultores de la localidad de Carapongo (Perú) y determinación de residuos de plaguicidas inhibidores de la Acetilcolinesterasa en frutas y hortalizas cultivadas, SISBIB, 2002.
26. Mueller, D., Integrated Crop Management, Fungicidas Triazoles, <http://www.ipm.iastate.edu/ipm/icm/2006/5-30/fungicidas.html>, 2006.
27. Nario, M.A., Capri, E., Balderacchi, M., Pino, I., Parada, A.M., Videla, X., Modelling the environmental impact of pesticides and soil erosion in vineyards. Preliminary results for the Apalta region of Chile, La Gollardica Pavese, 2008.
28. Norma, L., Plaguicidas y Salud: una relación poco conocida, <http://www.leonismoargentino.com.ar/Eco2.htm>, revisada el 25 de mayo de 2011.
29. Núñez, C., Extracciones con equipo Soxhlet, [www.cenunez.com.ar/.../Extracción%20con%20equipo%20Soxhlet.pdf](http://www.cenunez.com.ar/.../Extracción%20con%20equipo%20Soxhlet.pdf), revisado el 9 de mayo de 2011.
30. Piretroides, <http://es.wikipedia.org/wiki/Piretroide>, revisada el 11 de mayo de 2011.
31. Plaguicidas, <http://es.wikipedia.org/wiki/Plaguicida>, revisada el 26 de mayo de 2011.
32. Protocolo de Extracción QUECHERS para suelo CCHEN, 2010. Comunicación Personal.
33. QUECHERS, Anastassiades, M., <http://quechers.cvua-stuttgart.de/>, revisado el 25 de mayo de 2011.
34. Quiminet, Piretroides, [http://www.quiminet.com/ar7/ar\\_hgsAAAsshgsA-los-insecticidas-piretroides.htm](http://www.quiminet.com/ar7/ar_hgsAAAsshgsA-los-insecticidas-piretroides.htm), revisada el 8 de mayo de 2011.
35. Rivers, R., Método de análisis de las micotoxinas y aseguramiento de la calidad analítica, <http://www.rlc.fao.org/es/inocuidad/pdf/rivers.pdf>, revisada el 26 de diciembre de 2010.
36. Señoránz, J., Nuevas técnicas de preparación de las muestras, [www.uam.es/personal\\_pdi/ciencias/.../PrepM-AAA-repro-oct04.pdf](http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/.../PrepM-AAA-repro-oct04.pdf), revisada el 25 de mayo de 2011.

37. Seguel, O. Universidad de Chile, Departamento de suelos, Facultad de Agronomía, 2010. Comunicación Personal.
38. Suárez, Y., Validación de un método cromatográfico para la cuantificación de mefenesina en tabletas de producción nacional, [http://bvs.sld.cu/revistas/far/vol43\\_2\\_09/far05209.htm](http://bvs.sld.cu/revistas/far/vol43_2_09/far05209.htm), revisado el 10 de octubre de 2010.
39. Tecnológico, [www.mitecnologico.com/iq/Main/SensibilidadYLimitesDeDeteccion](http://www.mitecnologico.com/iq/Main/SensibilidadYLimitesDeDeteccion), revisada el 10 de enero de 2011.
40. Terralia, Estrobilurinas, <http://www.terralia.com/revista7/pagina15.htm>, revisada el 28 de mayo de 2011.
41. Toledo, C. Dinámica de plaguicidas sobre el suelo. Contaminación de suelos y sedimentos. 1999. Laboratorio Químico de Monitoreo Ambiental, Laqma Ltda.
42. Torres, S., Gómez, C., Aragón, P., Marín, M., Parámetros de calidad de un método. Aplicación a la determinación turbidimétrica de sulfatos. Técnicas Instrumentales: Manual de Laboratorio, Universidad Politécnica de Valencia, p. 60, 2006.

## **VII. ANEXOS**



## ANEXO A

### A.1 Procedimiento de Lavado de Material

Para el análisis de los residuos de plaguicidas se siguió el siguiente protocolo de lavado para el material que iba a ser utilizado:

- Se preparó una solución de hidróxido de potasio etanólico al 5 %, la cual se obtiene disolviendo 50 g de hidróxido de potasio (KOH) en 1 L de etanol absoluto ( $C_2H_5OH$ ).
- El material se sumergió en la solución de KOH durante un período aproximado de 24 horas.
- Después de este período el material es enjuagó con abundante agua potable, luego con agua desionizada tres veces, finalmente con acetona y se dejó secar a temperatura ambiente.
- El material fue tapado con papel de aluminio y se guardó para su posterior utilización.

### A.2 Preparación de Estándares de plaguicidas

Para preparar los estándares de los plaguicidas se masó una cantidad conocida de cada uno y se disolvió en una cantidad determinada de acetona, preparando así concentraciones altas para cada plaguicida y estas soluciones se conocen como madres.

### A.2.1. Tabla de Preparación de Estándares de Plaguicidas

Plaguicida	Cantidad de plaguicida agregado (mg)	Acetona agregada (mL)	Concentración Inicial (mgL <sup>-1</sup> )
Sulfotep	100	50	2000
Diazinón	999,5	50	19990
Clorpirifos	52,6	25	2104
Triadimefon	49,3	25	1972
Ciprodinil	50,1	25	2004
Penconazol	50,2	25	2008
Captan	52,8	25	2112
Triflumizol	51,0	25	2040
Fludioxonil	50,8	25	2032
Flusilazol	49,8	25	1992
Kresoxym Metil	51,0	25	2040
Propiconazol	250	50	5000
Tebuconazol	50,8	25	2032
Fenpropatrin	50,2	25	2008
Azinfos Metil	51,8	25	2072
Fenarimol	49,2	25	1968
Azinfos Etil	55,0	25	2200
Acrinatrín	51,3	25	2052
Esfenvalerato	50,5	25	2020
Azoxistrobín	49,3	25	1972

### A.3 Datos curva de calibración de estándares de plaguicidas sin Extracción

Para el desarrollo experimental de las curvas de calibración se realizaron varias medidas, Tabla A.3.1 a A.3.20, donde:

Áreas: Corresponden a todas las áreas obtenidas mediante la integración en el GC, para cada punto de concentración.

Desv: Corresponde a la desviación estándar de todas las áreas obtenidas por la integración.

A.3.1. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Sulfotep

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,01	288	300	383	335	41
	306	373	359		
0,02	673	832	740	728	62
	661	714	746		
0,05	1989	2364	2135	2190	136
	2319	2197	2138		
0,08	3350	3936	3673	3642	260
	3718	3865	3309		
0,1	3936	5430	4031	4557	917
	3928	6002	4013		

A.3.2. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Diazinon

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	52524	55020	57332	53902	5205
	61258	46290	50989		
0,01	111290	107016	106225	105236	6735
	107015	107891	91977		
0,02	225388	242430	216682	218480	28415
	211156	247125	168097		
0,05	666554	640663	686747	638711	33009
	597694	621095	619511		
0,08	1046552	1111698	949864	987638	131224
	944963	1107743	765009		

A.3.3. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Clorpirifos

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	146745	100855	155998	141805	21040
	139031	153609	154593		
0,005	248693	322006	358559	325528	42222
	340279	365880	317752		
0,01	767038	662113	651104	689227	56730
	640449	658266	756389		
0,02	1448363	1015490	1672680	1528553	289104
	1682988	1502409	1849387		
0,05	2708407	3934191	3948890	3260355	611070
	3457287	2966542	2546812		

A.3.4. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Triadimefon

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,01	273	377	386	366	52
	411	405	341		
0,02	959	718	677	809	211
	1173	680	647		
0,05	2791	2027	2046	2111	377
	1729	2235	1835		
0,08	3657	3640	3565	3378	413
	3288	3538	2579		
0,1	4124	3952	3870	4287	723
	5747	4121	3906		

A.3.5. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Ciprodinil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,003	127	166	153	139	20
	116	133	-		
0,005	349	323	441	380	72
	350	319	497		
0,01	1003	907	933	924	42
	913	887	899		
0,025	3090	2764	3011	3062	215
	3425	2983	3098		
0,05	6908	7579	7485	7303	276
	7362	7014	7472		
0,1	12532	20154	12230	14764	3026
	12746	15837	15084		

A.3.6. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Penconazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	326	339	258	298	30
	283	296	287		
0,01	838	1040	936	935	94
	1055	842	901		
0,02	1680	2007	1964	1966	193
	2277	1890	1978		
0,05	5586	5852	6243	5944	358
	6507	5816	5660		
0,1	13182	10928	11387	12025	892
	12492	12135	-		

A.3.7. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Captan

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,2	427904	405242	302841	376493	59064
	435493	381957	305518		
0,4	4774746	5491580	4363389	4344229	762276
	4284644	3905489	3245524		
0,6	10305102	10103218	9487283	9855348	585250
	9148863	9434205	10653416		
0,8	16570955	15087917	18094330	16595566	2078769
	19907947	15564023	14348222		
1	24193513	19913624	23994687	22596709	1697265
	22838533	23435472	21204422		

A.3.8. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Triflumizol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	142160	193795	125809	142980	31995
	133461	161972	100680		
0,01	365593	482403	290408	366728	78794
	372660	418226	271079		
0,02	902870	1020515	899254	995515	108537
	917183	1166393	1066875		
0,05	3781025	3223482	2794862	3179448	339263
	3015012	3004560	3257746		
0,08	6179412	6389391	5559744	5255630	1081973
	5538650	4082948	3783635		
0,1	4684032	6286436	4889074	5991778	1048287
	6069685	6564072	7457368		

A.3.9. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Fludioxonil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,02	8314	12436	7658	9824	2344
	12877	9919	7741		
0,04	23254	21026	25616	23147	1673
	22425	23412	-		
0,06	35058	34128	32351	35055	2981
	33644	40094	-		
0,08	39030	33607	45427	44536	9090
	53036	57156	38959		
0,1	48863	55196	64982	59343	9116
	69924	67018	50077		

A.3.10. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Flusilazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	301	257	344	311	50
	392	305	269		
0,01	754	915	1004	925	96
	895	1004	980		
0,02	1891	1922	1842	1859	111
	2021	1715	1760		
0,05	5045	4757	4537	5073	360
	5353	5353	5392		
0,08	8907	8379	7597	8541	1027
	7375	8772	10216		
0,1	13116	13116	9067	10885	1889
	9277	9513	11218		

A.3.11. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Kresoxim Metil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	40374	49444	32200	39189	7195
	31959	45441	35717		
0,002	79288	61031	72588	75865	13638
	69179	97238	-		
0,005	257426	208610	232295	215460	24727
	193666	204620	196144		
0,01	447916	591931	407974	485571	76144
	426915	566865	471826		
0,02	731122	635633	993004	815225	166454
	635633	940781	955174		
0,05	1763641	2252471	2143288	1953044	201859
	1929380	1774757	1854726		

A.3.12. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Propiconazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	349	304	269	315	53
	287	273	405		
0,01	690	541	537	574	71
	521	636	521		
0,025	1690	1869	1853	1748	104
	1743	1589	1743		
0,05	4114	4007	4060	3854	345
	3412	4120	3412		
0,1	6443	8857	6459	7755	1507
	6308	9607	8857		



A.3.13. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Tebuconazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,02	765	794	920	800	147
	532	860	930		
0,04	2135	1835	1755	1956	380
	1357	2300	2351		
0,06	2685	3064	3141	2996	260
	3056	3340	2691		
0,08	3766	4322	4507	4176	354
	3796	4591	4073		
0,1	5758	5875	5778	5723	132
	5778	5495	5651		
0,15	7148	8298	6994	7965	1328
	6742	10307	8298		

A.3.14. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Fenpropatrin

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	46515	54740	47355	47828	5605
	38941	52971	46446		
0,002	103870	117481	95400	98813	15412
	98560	106112	71453		
0,005	286195	288110	266006	271057	18602
	266056	238603	281374		
0,01	545099	569218	535708	551337	21880
	574756	564574	518669		
0,02	1218017	1229020	1236904	1112739	185522
	1245393	878550	868550		
0,05	2325177	2643393	2373468	2454296	193097
	2252630	2676812	-		

A.3.15. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Azinfos Metil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,003	21801	19839	21956	20295	2077
	22280	17121	18775		
0,005	24407	32193	31133	28171	3347
	28481	28705	24107		
0,01	38563	38353	44065	40497	2915
	42873	42211	36915		
0,025	93336	89318	87090	93477	6131
	97911	89873	103336		
0,05	209786	218044	175339	202870	14501
	205721	202767	205564		

A.3.16. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Fenarimol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	99636	118751	88848	103342	10796
	96026	111308	105484		
0,002	222782	271183	206120	234191	26539
	212531	261663	230868		
0,005	658839	714291	652536	678220	45048
	609330	721132	713190		
0,01	1373849	1571342	1347467	1433887	124712
	1270301	1575609	1464754		
0,02	3292124	3521212	3100284	3009030	470084
	3094070	2893977	2152510		
0,05	7231421	6863574	6715886	6986899	602426
	6501059	8088330	6521124		

A.3.17. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Azinfos Etil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	43840	36796	32089	38938	4696
	36042	43414	41447		
0,01	78853	72746	70815	81603	9534
	94663	81918	90625		
0,025	217571	289442	222504	239935	29478
	213102	259059	237931		
0,05	311478	478536	416806	421126	63828
	423569	490387	405977		
0,1	834885	769388	750787	825678	85810
	749456	960162	889388		

A.3.18. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Acrinatrín

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	50357	47433	49073	45220	6008
	46867	43752	33840		
0,002	90552	81713	87191	85348	5139
	90304	84960	77370		
0,005	218269	221404	213499	216005	8702
	217795	224995	200067		
0,01	429664	450273	466666	453829	14056
	465642	461775	448955		
0,02	1111962	1057487	1040560	1044516	40054
	1048460	999798	1008831		
0,05	2189464	2441030	2067516	2305180	310610
	2035917	2229927	2867228		

A.3.19. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Esfenvalerato

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	36131	41289	39686	40289	2330
	41741	40083	42805		
0,002	74460	85355	69221	80604	8654
	75899	87158	91533		
0,005	207752	218930	191139	212392	27894
	186800	205629	264099		
0,01	414155	472832	436858	448488	49830
	407760	420897	538424		
0,02	977529	986449	903839	980386	113731
	909557	905229	1199711		
0,05	1918035	2285725	1877495	2303202	448639
	2034134	2820796	2883026		

A.3.20. Tabla de Datos curva de calibración para Estándar de Azoxistrobin

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	27006	29774	18261	26494	4889
	25813	32738	25373		
0,002	50086	67733	48373	56361	9676
	61505	65399	45070		
0,005	158545	166694	143171	163121	21153
	138002	178639	193677		
0,01	322760	321586	286953	327420	28365
	333925	324158	375135		
0,02	839102	720260	688136	788836	105569
	815219	705980	964316		
0,05	2141045	2297013	2178451	2233410	201815
	2330681	2525379	1927892		

#### A.4 Datos Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LC) de estándares de plaguicidas

Para el desarrollo experimental de los límites LD y LC, se realizaron varias medidas en la zona baja de la curva de calibración de cada plaguicida, Tabla A.4.1 a A.4.20, donde:

Áreas: Corresponden a todas las áreas obtenidas mediante la integración en el GC, para cada punto de concentración.

Desv: Corresponde a la desviación estándar de todas las áreas obtenidas por la integración.

A.4.1. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Sulfotep

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,01	288	300	383	335	41
	306	373	359		
0,02	673	832	740	728	62
	661	714	746		
0,05	1989	2364	2135	2190	136
	2319	2197	2138		
0,08	3350	3936	3673	3642	260
	3718	3865	3309		

A.4.2. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Diazinon

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	52524	55020	57332	53902	5205
	61258	46290	50989		
0,01	111290	107016	106225	105236	6735
	107015	107891	91977		
0,02	225388	242430	216682	218480	28415
	211156	247125	168097		
0,05	666554	640663	686747	638711	33009
	597694	621095	619511		

A.4.3. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Clorpirifos

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	146745	100855	155998	141805	21040
	139031	153609	154593		
0,005	248693	322006	358559	325528	42222
	340279	365880	317752		
0,01	767038	662113	651104	689227	56730
	640449	658266	756389		
0,02	1448363	1015490	1672680	1528553	289104
	1682988	1502409	1849387		

A.4.4. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Triadimefon

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,01	273	377	386	366	52
	411	405	341		
0,02	959	718	677	809	211
	1173	680	647		
0,05	2791	2027	2046	2111	377
	1729	2235	1835		
0,08	3657	3640	2579	3378	413
	3288	3538	3565		

A.4.5. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Ciprodinil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,003	127	166	153	139	20
	116	133	-		
0,005	349	323	441	380	72
	350	319	497		
0,01	1003	907	933	924	42
	913	887	899		
0,025	3090	2764	3011	3062	215
	3425	2983	3098		

A.4.6. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Penconazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	326	339	258	298	30
	283	296	287		
0,01	838	1040	936	935	94
	1055	842	901		
0,02	1680	2007	1964	1966	193
	2277	1890	1978		
0,05	5586	5852	6243	5944	358
	6507	5816	5660		

A.4.7. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Captan

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,2	427904	405242	302841	376493	59064
	435493	381957	305518		
0,4	4774746	5491580	4363389	4344229	762276
	4284644	3905489	3245524		
0,6	10305102	10103218	9487283	9855348	585250
	9148863	9434205	10653416		
0,8	16570955	15087917	18094330	16595566	2078769
	19907947	15564023	14348222		

A.4.8. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Triflumizol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	142160	193795	125809	142980	31995
	133461	161972	100680		
0,01	365593	482403	290408	366728	78794
	372660	418226	271079		
0,02	902870	1020515	899254	995515	108537
	917183	1166393	1066875		
0,05	3781025	3223482	2794862	3179448	339263
	3015012	3004560	3257746		

A.4.9. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Fludioxonil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,02	8314	12436	7658	9824	2344
	12877	9919	7741		
0,04	23254	21026	25616	23147	1673
	22425	23412	-		
0,06	35058	34128	32351	35055	2981
	33644	40094	-		
0,08	39030	33607	45427	44536	9090
	53036	57156	38959		

A.4.10. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Flusilazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	301	257	344	311	50
	392	305	269		
0,01	754	915	1004	925	96
	895	1004	980		
0,02	1891	1922	1842	1859	111
	2021	1715	1760		
0,05	5045	4757	4537	5073	360
	5353	5353	5392		

A.4.11. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Kresoxim Metil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	40374	49444	32200	39189	7195
	31959	45441	35717		
0,002	79288	61031	72588	75865	13638
	69179	97238	-		
0,005	257426	208610	232295	215460	24727
	193666	204620	196144		
0,01	447916	591931	407974	485571	76144
	426915	566865	471826		



A.4.12. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Propiconazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	349	304	269	315	53
	287	273	405		
0,01	690	541	537	574	71
	521	636	521		
0,025	1690	1869	1853	1748	104
	1743	1589	1743		
0,05	4114	4007	4060	3854	345
	3412	4120	3412		

A.4.13. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Tebuconazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,02	765	794	920	800	147
	532	860	930		
0,04	2135	1835	1755	1956	380
	1357	2300	2351		
0,06	2685	3064	3141	2996	260
	3056	3340	2691		
0,08	3766	4322	4507	4176	354
	3796	4591	4073		

A.4.14. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Fenpropatrin

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	46515	54740	47355	47828	5605
	46446	52971	38941		
0,002	103870	117481	95400	98813	15412
	98560	106112	71453		
0,005	286195	288110	266006	271057	18602
	266056	238603	281374		
0,01	545099	569218	535708	551337	21880
	574756	564574	518669		

A.4.15. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Azinfos Metil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,003	21801	19839	21956	20295	2077
	22280	17121	18775		
0,005	24407	32193	31133	28171	3347
	28481	28705	24107		
0,01	38563	38353	44065	40497	2915
	42873	42211	36915		
0,025	93336	89318	87090	93477	6131
	97911	89873	103336		

A.4.16. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Fenarimol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	99636	118751	88848	103342	10796
	96026	111308	105484		
0,002	222782	271183	206120	234191	26539
	212531	261663	230868		
0,005	658839	714291	652536	678220	45048
	609330	721132	713190		
0,01	1373849	1571342	1347467	1433887	124712
	1270301	1575609	1464754		

A.4.17. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Azinfos Etil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,005	43840	36796	32089	38938	4696
	36042	43414	41447		
0,01	78853	72746	70815	81603	9534
	94663	81918	90625		
0,025	217571	289442	222504	239935	29478
	213102	259059	237931		
0,05	311478	478536	416806	421126	63828
	423569	490387	405977		

A.4.18. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Acrinatrín

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	50357	47433	49073	45220	6008
	46867	43752	33840		
0,002	90552	81713	87191	85348	5139
	90304	84960	77370		
0,005	218269	221404	213499	216005	8702
	217795	224995	200067		
0,01	429664	450273	466666	453829	14056
	465642	461775	448955		

A.4.19. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Esfenvalerato

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	36131	41289	39686	40289	2330
	41741	40083	42805		
0,002	74460	85355	69221	80604	8654
	75899	87158	91533		
0,005	207752	218930	191139	212392	27894
	186800	205629	264099		
0,01	414155	472832	436858	448488	49830
	407760	420897	538424		

A.4.20. Tabla de Datos Límite de Detección y Cuantificación para Azoxistrobin

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.
0,001	27006	29774	18261	26494	4889
	25813	32738	25373		
0,002	50086	67733	48373	56361	9676
	61505	65399	45070		
0,005	158545	166694	143171	163121	21153
	138002	178639	193677		
0,01	322760	321586	286953	327420	28365
	333925	324158	375135		

De las curvas de calibración en la zona baja de cada plaguicida, se obtuvieron dos ecuaciones, una correspondiente a la gráfica de concentración versus área y otra correspondiente a la gráfica de concentración versus desviación estándar.

En las Tablas A.4.21 y A.4.22, se muestran las ecuaciones obtenidas para cada gráfica anteriormente explicada y así obtener los datos necesarios para realizar el cálculo de los LD y LC para los plaguicidas en estudio.

A.4.21. Tabla de Ecuaciones curva Concentración vs. Área para cada plaguicida para el cálculo de LD y LC.

Plaguicida	Ecuación Concentración vs. Área	b
Sulfotep	$y = 47659x - 182,71$	47659
Diazinón	$y = 13152837x - 25415,75$	13152837
Clorpirifos	$y = 74587889x - 12,84$	74587889
Triadimefón	$y = 43024x - 55,27$	43024
Ciprodinil	$y = 133705x - 311,25$	133705
Penconazol	$y = 125592x - 382,95$	125592
Captan	$y = 27084169x - 5749176,00$	27084169
Triflumizol	$y = 68689742x - 288489,39$	68689742
Fludioxonil	$y = 580217x - 870,45$	580217
Flusilazol	$y = 105068x - 190,70$	105068
Kresoxim Metil	$y = 50031580x - 21120,78$	50031580
Propiconazol	$y = 79.36x - 171,35$	79736
Tebuconazol	$y = 55838x - 310,00$	55838
Fenpropatrín	$y = 56192946x - 10609,42$	56192946
Azinfos Metil	$y = 3310556x + 10021,61$	3310556
Fenarimol	$y = 148536997x - 56006,49$	148536997
Azinfos Etil	$y = 8554556x + 2922,90$	8554556
Acrinatrín	$y = 45559609x - 4917,57$	45559609
Esfenvalerato	$y = 45517449x - 9385,35$	45517449
Azoxistrobín	$y = 33647670x - 8065,52$	33647670

A.4.22. Tabla de Ecuaciones curva Concentración vs. Desviación Estándar para cada plaguicida para el cálculo de LD y LC.

Plaguicida	Ecuación Concentración vs. Desv.	Sbl
Sulfotep	$y = 3101x + 0,937$	0,937
Diazinón	$y = 617953x + 5209,5$	5210
Clorpirifos	$y = 14354791x - 26919,25$	26919
Triadimefón	$y = 4840x + 69,76$	70
Ciprodinil	$y = 8296x - 1,78$	2
Penconazol	$y = 6974x + 20,54$	21
Captan	$y = 2941045x - 599183,17$	599183
Triflumizol	$y = 6737873x - 3532,57$	3533
Fludioxonil	$y = 107741x - 1364,97$	1365
Flusilazol	$y = 6820x + 9,23$	9
Kresoxim Metil	$y = 7589379x - 3726,13$	3726
Propiconazol	$y = 26473x - 2,27$	2
Tebuconazol	$y = 2505x + 159,78$	160
Fenpropatrín	$y = 1459135x + 8808,67$	8809
Azinfos Metil	$y = 167970x + 1811,75$	1812
Fenarimol	$y = 12332752x - 3723,72$	3724
Azinfos Etil	$y = 1328661x - 3011,24$	3011
Acrinatrín	$y = 975110x + 4088,25$	4088
Esfenvalerato	$y = 5269887x - 1537,79$	1538
Azoxistrobín	$y = 2556830x + 4515,06$	4515

#### A.5 Datos curva de calibración de plaguicidas aplicando el método de extracción QUECHERS

Para el desarrollo experimental de las curvas de calibración de los plaguicidas aplicándoles el método de extracción QUECHERS, se realizaron varias medidas, Tabla A.5.1 a A.5.20, donde:

Áreas: Corresponden a todas las áreas obtenidas mediante la integración en el GC, para cada punto de concentración.

Desv. Corresponde a la desviación estándar de todas las áreas obtenidas por la integración.

%CV: Corresponde al coeficiente de variación, el cual se obtiene al dividir el valor de la desviación estándar por el promedio respectivo, expresado en porcentaje.

A.5.1. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Sulfotep

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,005	124	108	108	110	10	9
	120	102	100			
0,01	363	305	372	333	31	9
	295	320	340			
0,02	632	729	693	662	68	10
	593	584	738			
0,05	1784	2173	1786	1856	168	9
	1744	1917	1734			
0,08	2732	3054	2614	2954	247	8
	3141	2922	3262			
0,1	3594	3772	3550	3599	99	3
	3646	3527	3505			

A.5.2. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Diazinon

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,005	49551	63159	57834	56802	5867	10
	50913	56018	63339			
0,01	119899	107429	116136	114753	5190	5
	114787	110017	120248			
0,02	218746	262338	264807	249774	17731	7
	262824	242859	247070			
0,05	596375	633900	652021	637400	23502	4
	666481	639622	636002			
0,08	956173	980710	971177	976419	22154	2
	949607	992454	1008391			
0,1	914485	1203583	1093784	1121846	113853	10
	1227171	1113758	1178295			

A.5.3. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Clorpirifos

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,001	128846	130053	129002	137519	14304	10
	125721	152932	158562			
0,002	180206	202802	179196	193072	19147	10
	194869	175567	225793			
0,005	484936	426399	478866	469779	30010	6
	497656	438080	492735			
0,01	873296	896026	973969	940842	45654	5
	984149	969578	948035			
0,02	1381267	1650871	1415307	1480720	145926	10
	1676377	1330851	1429644			
0,04	2710664	2781626	3049811	2702405	206594	8
	2678363	2523403	2470564			

A.5.4. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Triadimefon

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,005	367	360	313	347	28	8
	324	334	386			
0,01	618	515	615	585	49	8
	641	542	578			
0,02	953	885	885	838	82	10
	746	758	800			
0,05	2173	2079	1931	2014	117	6
	1969	2079	1854			
0,08	3460	3265	3233	3310	149	5
	3300	3500	3099			
0,1	3675	3501	3730	3775	215	6
	3777	4151	3816			

A.5.5. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Ciprodinil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,003	328	371	367	355	20	6
	341	378	346			
0,005	521	536	619	550	49	9
	600	494	527			
0,01	1032	1224	1246	1127	94	8
	1019	1111	1132			
0,025	3355	3551	3475	3474	74	2
	3507	3424	3534			
0,05	6893	6827	7029	6932	167	2
	6669	7082	7092			
0,08	12350	11206	10912	10969	912	8
	11168	9539	10638			

A.5.6. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Penconazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,005	484	470	481	515	42	8
	569	536	550			
0,01	822	1020	1016	1009	114	11
	1114	1131	951			
0,02	2169	2125	2254	2143	64	3
	2060	2129	2125			
0,05	5655	5803	5519	5559	174	3
	5357	5644	5357			
0,08	8270	8382	7846	8451	441	5
	9164	8684	8362			



A.5.7. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Captan

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,2	916062	942399	961171	948937	26879	3
	921612	968866	983511			
0,4	2612204	2909368	2915896	2945779	214354	7
	3274885	3033278	2929041			
0,6	7868478	7429876	6755130	7238748	687323	9
	6081502	7549593	7747911			
0,8	10371925	10533467	10258665	9643374	996279	10
	9782312	7995065	8918810			
1,2	13033925	14336745	11850877	12734933	1120924	9
	11320443	13552560	12315047			
1,5	22978198	17845997	22203151	20495302	2134762	10
	21838437	19653556	18452473			

A.5.8. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Triflumizol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,005	171436	192606	179655	183237	8052	4
	178854	186084	190785			
0,01	405223	443195	449213	436055	15801	4
	435987	438400	444313			
0,02	989212	949697	942369	939793	30130	3
	897379	931360	928743			
0,05	2887069	3116046	2887606	3011788	115610	4
	2952719	3132933	3094355			
0,08	4991054	5109490	5173415	5099176	98814	2
	4990724	5090902	5239471			
0,1	6170620	6802710	6291827	6396369	233655	4
	6236320	6530087	6346649			

A.5.9. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Fludioxonil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,02	8667	10754	11481	10556	1046	10
	10205	10749	11479			
0,04	20220	20252	20954	20549	303	1
	20721	20389	20755			
0,06	30977	33124	32220	32043	1164	4
	33626	31575	30734			
0,08	42126	41836	45070	43835	1917	4
	42364	45755	45857			
0,1	58864	58112	58471	58384	988	2
	57769	59981	57105			
0,12	62229	70226	79925	70750	7248	10
	78110	63585	70424			

A.5.10. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Flusilazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,005	327	363	328	355	24	7
	379	352	380			
0,01	830	849	791	811	24	3
	791	796	808			
0,02	1975	1707	1773	1793	117	7
	1881	1763	1657			
0,05	4674	4623	4577	4582	126	3
	4337	4669	4614			
0,08	7353	6951	7378	7266	163	2
	7224	7340	7350			
0,1	7993	8195	8292	8294	206	2
	8245	8585	8452			

A.5.11. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Kresoxim Metil

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Áreas</b>			<b>Promedio</b>	<b>Desv.</b>	<b>%CV</b>
0,001	47349	59691	53309	51273	4588	9
	48473	49315	49499			
0,002	118931	112146	118346	112443	9165	8
	116374	94453	114410			
0,005	250549	204053	202202	207800	21616	10
	188977	201674	199344			
0,01	526946	557803	506993	525741	22619	4
	540334	527623	494746			
0,02	820930	980911	811042	822898	81004	10
	754662	793721	776120			
0,04	1731208	1893196	1872926	1840173	67487	4
	1906180	1789257	1848270			

A.5.12. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Propiconazol

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Áreas</b>			<b>Promedio</b>	<b>Desv.</b>	<b>%CV</b>
0,005	321	325	342	324	16	5
	298	341	317			
0,01	668	634	646	668	36	5
	636	714	711			
0,025	1723	1796	1772	1757	30	2
	1769	1765	1719			
0,05	3608	3875	3780	3760	96	3
	3808	3800	3686			
0,08	5809	5603	5758	5742	200	3
	5560	5620	6099			

A.5.13. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Tebuconazol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,02	917	1054	895	954	80	8
	847	1010	1001			
0,04	1951	1810	1952	1912	90	5
	1918	2037	1805			
0,06	3419	3528	3165	3335	193	6
	3305	3063	3530			
0,08	4261	4194	4193	4350	164	4
	4527	4564	4361			
0,1	5963	5836	5848	5908	57	1
	5969	5934	5899			
0,12	6824	5549	6933	6825	661	10
	6997	7428	7218			

A.5.14. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Fenpropatrin

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,001	34828	35973	38193	36876	1379	4
	38122	36317	37824			
0,002	94277	93191	91576	93267	2757	3
	97755	89530	93273			
0,005	226794	232362	232939	232021	4419	2
	228239	239432	232359			
0,01	463212	504135	485511	489213	15145	3
	503614	493075	485733			
0,02	1011535	1034729	1010495	1016229	11229	1
	1024165	1003635	1012812			
0,04	1900096	1926378	1893836	1875566	66483	4
	1920179	1747126	1865782			

A.5.15. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Azinfos Metil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,003	9228	9938	8978	9601	947	10
	8784	11360	9317			
0,01	17480	16752	21433	18681	1932	10
	20731	17438	18253			
0,025	46567	46562	57411	50977	5154	10
	53988	46015	55315			
0,05	132038	118083	125351	134979	11856	9
	144034	148769	141599			
0,08	196073	209160	206762	205303	8202	4
	195639	217023	207160			

A.5.16. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Fenarimol

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,001	123140	119181	114784	118571	5349	5
	115448	126372	112499			
0,002	176673	190561	198400	192608	8383	4
	195870	194921	199221			
0,005	585437	644066	641718	628850	24686	4
	617542	654055	630279			
0,01	1355055	1399388	1286504	1311394	54866	4
	1292060	1250553	1284801			
0,02	2821636	2872439	2697053	2767358	70496	3
	2742178	2695148	2775695			
0,04	5767466	5718742	5553042	5660077	77193	1
	5603317	5650609	5667283			

A.5.17. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Azinfos Etil

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,003	9875	10816	9618	10119	1038	10
	8492	10437	11476			
0,005	30180	26933	31470	29528	2594	9
	25737	32187	30658			
0,01	69075	81233	74862	74498	6750	9
	64986	74429	82400			
0,025	308438	313778	303465	303719	7378	2
	305338	298446	292846			
0,05	723052	699532	651104	681979	38735	6
	652046	640317	725821			
0,08	1203546	1213323	1114706	1159799	50035	4
	1085906	1172827	1168485			

A.5.18. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Acrinatrín

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,001	61188	61491	64409	63446	2003	3
	65965	62470	65153			
0,002	101862	100510	103309	102450	2397	2
	106858	101666	100494			
0,005	234575	240913	239775	235660	3850	2
	232422	234751	231524			
0,01	472469	488477	480789	484317	8296	2
	480854	496864	486449			
0,02	957426	1039447	979871	983819	31385	3
	957481	969782	998907			
0,04	1643803	1721948	1706868	1712852	128098	7
	1959260	1631457	1613773			

A.5.19. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Esfenvalerato

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,001	38001	39134	37836	39170	1242	3
	38986	41173	39888			
0,002	74889	82655	81630	79903	3201	4
	77191	80321	82731			
0,005	233474	219409	212928	220964	8487	4
	210676	225995	223301			
0,01	433271	480237	437261	454767	19104	4
	445269	471391	461170			
0,02	917076	914270	914963	930909	19929	2
	945495	930329	963318			
0,04	1730634	1857069	1933493	1820441	184087	10
	2105661	1704276	1591514			

A.5.20. Tabla de Datos curva de calibración con Extracción para Azoxistrobin

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Áreas			Promedio	Desv.	%CV
0,001	31694	34499	35036	33844	1643	5
	31854	35458	34522			
0,002	73188	77476	76308	74940	1910	3
	73048	76086	73536			
0,005	186136	213365	201039	201049	9524	5
	204588	194819	206347			
0,01	418103	428177	424831	425095	7888	2
	436247	428814	414397			
0,02	875661	872178	902508	881178	12760	1
	890822	876046	869850			
0,04	1557946	1692773	1561411	1585035	64302	4
	1587352	1500555	1610171			

#### A.6 Datos eficiencia del método de extracción QUECHERS

Para el desarrollo experimental de la eficiencia del método de extracción QUECHERS, se realizaron varias medidas, Tabla A.6.1 a A.6.20, donde:

Área Estándares sin Extracción: Corresponden a las áreas promedio de las obtenidas mediante la integración en el GC, para cada punto de concentración de los estándares de plaguicidas sin aplicarles el método de extracción.

Área Estándares con Extracción: Corresponden a las áreas promedio de las obtenidas mediante la integración en el GC, para cada punto de concentración de los estándares de plaguicidas aplicándoles el método de extracción.

A.6.1. Tabla de Datos eficiencia del método para Sulfotep

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Área Estándares sin Extracción	Área Estándares con Extracción
0,01	330	333
0,02	746	662
0,05	2152	1856
0,08	3528	2954
0,1	4443	3599

A.6.2. Tabla de Datos eficiencia del método para Diazinon

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Área Estándares sin Extracción	Área Estándares con Extracción
0,005	50246	56802
0,01	96166	114753
0,02	218480	249774
0,05	596786	637400
0,08	987638	976419

A.6.3. Tabla de Datos eficiencia del método para Clorpirifos

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Área Estándares sin Extracción	Área Estándares con Extracción
0,001	150791	137519
0,005	299616	469779
0,01	634310	940842
0,02	1528553	1480720



A.6.4. Tabla de Datos eficiencia del método para Triadimefon

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,01	366	585
0,02	809	838
0,05	1970	2014
0,08	3378	3310
0,1	4137	3775

A.6.5. Tabla de Datos eficiencia del método para Ciprodinil

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,003	139	355
0,005	370	550
0,01	967	1127
0,025	3062	3474
0,05	7390	6932

A.6.6. Tabla de Datos eficiencia del método para Penconazol

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,005	298	515
0,01	935	1009
0,02	1966	2143
0,05	5944	5559

A.6.7. Tabla de Datos eficiencia del método para Captan

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,2	376493	948937
0,4	4344229	2945779
0,6	9855348	7238748
0,8	16595566	9643374

A.6.8. Tabla de Datos eficiencia del método para Triflumizol

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,005	142980	183237
0,01	366728	436055
0,02	959122	939793
0,05	2976629	3011788
0,08	5255630	5099176
0,1	5991778	6396369

A.6.9. Tabla de Datos eficiencia del método para Fludioxonil

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,02	9824	10556
0,04	23147	20549
0,06	35055	32043
0,08	44536	43835
0,1	59343	58384

A.6.10. Tabla de Datos eficiencia del método para Flusilazol

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,005	311	355
0,01	967	811
0,02	1935	1793
0,05	5172	4582
0,08	8780	7266
0,1	10513	8294

A.6.11. Tabla de Datos eficiencia del método para Kresoxim Metil

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,001	39189	51273
0,002	75865	112443
0,005	219815	207800
0,01	485571	525741
0,02	815225	822898

A.6.12. Tabla de Datos eficiencia del método para Propiconazol

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,005	330	324
0,01	574	668
0,025	1748	1757
0,05	3925	3760

A.6.13. Tabla de Datos eficiencia del método para Tebuconazol

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,02	800	954
0,04	1956	1912
0,06	2996	3335
0,08	4176	4350
0,1	5790	5908

A.6.14. Tabla de Datos eficiencia del método para Fenpropatrin

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,001	47828	36876
0,002	98813	93267
0,005	267706	232021
0,01	540845	489213
0,02	1112739	1016229

A.6.15. Tabla de Datos eficiencia del método para Azinfos Metil

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,003	20295	9601
0,01	39985	18681
0,025	92474	50977
0,05	202870	134979

A.6.16. Tabla de Datos eficiencia del método para Fenarimol

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,001	103342	118571
0,002	234191	192608
0,005	678220	628850
0,01	1433887	1311394
0,02	3009030	2767358

A.6.17. Tabla de Datos eficiencia del método para Azinfos Etil

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,005	37867	29528
0,01	79386	74498
0,025	239935	303719
0,05	435329	681979

A.6.18. Tabla de Datos eficiencia del método para Acrinatrín

<b>Concentración (mgL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Área Estándares sin Extracción</b>	<b>Área Estándares con Extracción</b>
0,001	45220	63446
0,002	85348	102450
0,005	216005	235660
0,01	453829	484317
0,02	1044516	983819

A.6.19. Tabla de Datos eficiencia del método para Esfenvalerato

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Área Estándares sin Extracción	Área Estándares con Extracción
0,001	40289	39170
0,002	80604	79903
0,005	212392	220964
0,01	448488	454767
0,02	980386	930909

A.6.20. Tabla de Datos eficiencia del método para Azoxistrobin

Concentración (mgL <sup>-1</sup> )	Área Estándares sin Extracción	Área Estándares con Extracción
0,001	26494	33844
0,002	56361	74940
0,005	163121	201049
0,01	327420	425095
0,02	788836	881178

#### A.7 Datos utilizados para determinar la concentración de plaguicidas en las muestras de suelo del predio agrícola

Para calcular las concentraciones de plaguicidas en las muestras de suelo del predio se utilizan las curvas de calibración determinadas en la Tabla 51, donde se agrega a esta el área encontrada del plaguicida, para esto se realizaron varias medidas, Tabla A.7.1 a A.7.3, donde:

Áreas: Corresponden a las áreas obtenidas mediante la integración en el GC de las muestras de suelo.

A.7.1. Tabla de Áreas obtenidas para compuestos encontrados en V<sub>ARRIBA</sub>

<b>Plaguicida</b>	<b>Áreas</b>			<b>Promedio</b>
Penconazol	720	605	728	687
	722	700	646	
Azinfos Metil	85499	85128	92956	88652
	93452	88327	86547	

A.7.2. Tabla de Áreas obtenidas para compuestos encontrados en V<sub>MEDIO</sub>

<b>Plaguicida</b>	<b>Áreas</b>			<b>Promedio</b>
Penconazol	805	784	870	833
	980	719	840	
Azinfos Metil	90752	69068	74508	76211
	61048	82775	79112	

A.7.3. Tabla de Áreas obtenidas para compuestos encontrados en V<sub>ABAJO</sub>

<b>Plaguicida</b>	<b>Áreas</b>			<b>Promedio</b>
Penconazol	1126	906	1167	1120
	1289	1137	1093	
Azinfos Metil	100178	80087	90859	91758
	82242	100199	96981	

## ANEXO B

### B.1 Ejemplo de cálculo de Límite de Detección (LD) y Límite de Cuantificación (LC)

Sbl: Corresponde al intercepto de la curva concentración del analito vs. desviación estándar de las áreas y representa un valor estimado de la desviación estándar del blanco.

b: Corresponde al valor de la pendiente de la curva de calibración.

Captan:

Ecuación concentración vs. área  $\rightarrow y = 27084169x - 5749176$

Ecuación concentración vs. desv. Estándar  $\rightarrow y = 2941045x - 599183$

$$LD = \frac{3S_{bl}}{b} = \frac{3 \cdot 599183}{27084169} = 0,066369 \text{ mgL}^{-1}$$

$$LC = \frac{10S_{bl}}{b} = \frac{10 \cdot 599183}{27084169} = 0,22123 \text{ mgL}^{-1}$$

Esfenvalerato:

Ecuación concentración vs. área  $\rightarrow y = 45517449x - 9385$

Ecuación concentración vs. desv. Estándar  $\rightarrow y = 5269887x - 1538$

$$LD = \frac{3S_{bl}}{b} = \frac{3 \cdot 1538}{45517449} = 0,000101 \text{ mgL}^{-1}$$

$$LC = \frac{10Sbl}{b} = \frac{10 \cdot 1538}{45517449} = 0,000338 \text{ mgL}^{-1}$$

## B.2 Cálculo de Eficiencia del Método de Extracción QUECHERS

### Flusilazol:

➤ Concentración 0,005 mgL<sup>-1</sup>:

$$\text{Recuperación del método (\%)} = \left( \frac{\text{Área plaguicida con extracción}}{\text{Área plaguicida sin extracción}} \right) * 100$$

$$\text{Recuperación del método} = \left( \frac{355}{311} \right) * 100 = 114 \%$$

➤ Concentración 0,02 mgL<sup>-1</sup>:

$$\text{Recuperación del método (\%)} = \left( \frac{\text{Área plaguicida con extracción}}{\text{Área plaguicida sin extracción}} \right) * 100$$

$$\text{Recuperación del método} = \left( \frac{1793}{1935} \right) * 100 = 93 \%$$

➤ Concentración 0,1 mgL<sup>-1</sup>:

$$\text{Recuperación del método (\%)} = \left( \frac{\text{Área plaguicida con extracción}}{\text{Área plaguicida sin extracción}} \right) * 100$$

$$\text{Recuperación del método} = \left( \frac{8294}{10513} \right) * 100 = 79 \%$$



Azinfos Metil:

➤ Concentración 0,003 mgL<sup>-1</sup>:

$$\text{Recuperación del método (\%)} = \left( \frac{\text{Área plaguicida con extracción}}{\text{Área plaguicida sin extracción}} \right) * 100$$

$$\text{Recuperación del método} = \left( \frac{9601}{20295} \right) * 100 = 47 \%$$

➤ Concentración 0,01 mgL<sup>-1</sup>:

$$\text{Recuperación del método (\%)} = \left( \frac{\text{Área plaguicida con extracción}}{\text{Área plaguicida sin extracción}} \right) * 100$$

$$\text{Recuperación del método} = \left( \frac{18681}{39985} \right) * 100 = 47 \%$$

➤ Concentración 0,05 mgL<sup>-1</sup>:

$$\text{Recuperación del método (\%)} = \left( \frac{\text{Área plaguicida con extracción}}{\text{Área plaguicida sin extracción}} \right) * 100$$

$$\text{Recuperación del método} = \left( \frac{134979}{202870} \right) * 100 = 67 \%$$

**B.3 Cálculo de concentración de plaguicidas en muestras de suelo del predio agrícola**

VARRIBA

Área promedio obtenida para Penconazol: 687

$$y = 107091 x - 1,367$$

$$x = \frac{687 + 1,367}{107091}$$

$$x = 0,0064 \text{ mgL}^{-1}$$

V<sub>MEDIO</sub>

Área promedio obtenida para Penconazol: 833

$$y = 107091 x - 1,367$$

$$x = \frac{833 + 1,367}{107091}$$

$$x = 0,0078 \text{ mgL}^{-1}$$

V<sub>ABAJO</sub>

Área promedio obtenida para Penconazol: 1120

$$y = 107091 x - 1,367$$

$$x = \frac{1120 + 1,367}{107091}$$

$$x = 0,0105 \text{ mgL}^{-1}$$