

VALIDACIÓN DE METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA ANÁLISIS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS Y PCB's EN AGUA DE POZO

J. E. Vajda⁽¹⁾, F. F. Raco⁽¹⁾, M. A. Rodríguez⁽¹⁾

ivajda@inti.gov.ar

⁽¹⁾Dto. Red de Laboratorios Lácteos-DT Metrología Química-SOMCel-GOMyC – INTI.

Palabras Clave: Validación; Plaguicidas; PCB; Organoclorados; Cromatografía; Agua de pozo.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP's) son sustancias químicas orgánicas tóxicas, estables, persistentes, y de alta movilidad en el ambiente. Debido a su naturaleza liposoluble se acumulan en el tejido graso de los organismos vivos, de manera que pueden manifestarse los fenómenos de bioacumulación y biomagnificación representando, a través de la cadena alimentaria, un riesgo para la salud de la población. Dentro de este grupo de compuestos se encuentran los plaguicidas organoclorados, prohibidos a nivel mundial pero utilizados ampliamente en el pasado para el control de plagas, y los bifenilos policlorados (PCB's), utilizados en la industria principalmente en transformadores eléctricos.

OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo fue validar una metodología analítica para el análisis de residuos de plaguicidas organoclorados y PCB's en agua de pozo utilizando equipamiento simple, de costo relativamente bajo.

DESARROLLO

Para llevar a cabo el estudio de validación y la evaluación de las características de desempeño del método, se tomaron como referencia las guías SANTE/11813/2017 [1] y Eurachem [2] vigentes al momento de realizar el estudio.

El método de preparación de muestras se basa en el AOAC Official Method 990.06: 10.2.03 [3], y consiste en una extracción de la muestra con cloruro de metileno y solución saturada de cloruro de sodio. Los extractos obtenidos se concentran, se lleva a volumen final con isoctano y se realiza la determinación por Cromatografía gaseosa utilizando un equipo

Agilent Technologies 7890A con detector μ ECD. Se trabajó con modo de inyección splitless a una temperatura de 250°C, se utilizó un gradiente de temperatura en el horno, un flujo de columna de 1 ml/min, y una temperatura de detector de 320°C. La cuantificación se llevó a cabo por curva de calibración externa con estándar interno, y la confirmación se realizó por una segunda columna de distinta polaridad.

Los parámetros estudiados durante la validación fueron: selectividad, límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), repetibilidad, linealidad, veracidad y cálculo de incertidumbre.

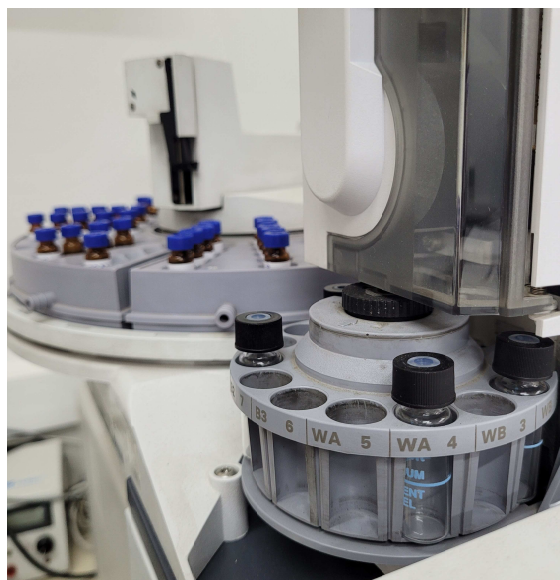


Figura 1: Extractos listos para inyección en cromatógrafo.

Para el estudio de selectividad [1] se analizaron seis muestras de agua de pozo y se calculó el porcentaje que representa el área de las mismas respecto al límite de cuantificación para cada analito.

Para estimar los LOD y LOQ se utilizaron tres métodos diferentes propuestos por EPA [4] y por la Unión Europea [5][6], basados en la probabilidad de cometer falsos positivos y negativos y en la desviación estándar del blanco. Para el LOQ se consideró también el criterio SANTE [1].

Para evaluar los parámetros de veracidad y repetibilidad se realizaron fortificados por triplicado en tres niveles y se analizaron por dos columnas cromatográficas de distinta polaridad. El criterio de aceptación fue una recuperación entre 70 y 120% y un desvío estándar relativo porcentual (RSD) menor a 20% [1].

El parámetro de linealidad fue estudiado analizando una curva de calibración en cinco niveles de concentración inyectada por triplicado. Se evaluaron los resultados de acuerdo a los criterios internos del laboratorio para R² y residuos, y al establecido por la guía SANTE [1].

La estimación de incertidumbre se llevó a cabo tomando como referencia la guía NORDTEST NT TR 537 [7], donde se combinaron los aportes de incertidumbre del sesgo ó error sistemático y la repetibilidad ó error aleatorio, ya que estos factores se consideraron los de mayor aporte.

RESULTADOS

Para todos los analitos estudiados se cumplió con el criterio de selectividad establecido, se obtuvo un R² entre 0.997-0.999, un LOD de 0.025 ng/ml y un LOQ de 0.05 ng/ml; el 92% de los analitos presentaron un porcentaje de recuperación entre 80-114% y un RSD entre 5-13%; mientras que la incertidumbre relativa fue entre 14-50% para el 88% de los compuestos.

Compuesto	Repetibilidad [RSD]	Linealidad [R ²]	Rango lineal [ng/ml]	Selectividad (1)	Incertidumbre (2)
alfa clordano	0.08	0.998	5-50	1.0	0.40
alfa HCH	0.12	0.997	2.5-75	4.0	0.41
beta HCH	0.06	0.999	2.5-75	8.9	0.36
delta HCH	0.10	0.999	2.5-75	0.0	0.36
Dieldrin	0.09	0.998	2.5-50	6.5	0.37
Endosulfán alfa	0.13	0.999	2.5-75	8.0	0.34
Endosulfán beta	0.09	0.998	2.5-75	2.5	0.34
Endosulfán sulfato	0.08	0.999	2.5-75	0.0	0.29
gamma clordano	0.06	0.999	2.5-75	4.2	0.23
gamma HCH	0.10	0.999	2.5-75	4.0	0.27
Hexaclorobenceno	0.08	0.999	2.5-75	0.0	0.45
HTX cis	0.05	0.999	2.5-75	0.0	0.14
HTX trans	0.08	0.999	2.5-75	0.6	0.31
Mirex	0.24	0.998	2.5-75	0.0	0.85
op DDD	0.08	0.999	2.5-75	1.9	0.26
op DDE	0.07	0.998	2.5-75	3.1	0.39
pp DDD	0.07	0.999	2.5-75	5.1	0.20
pp DDE	0.08	0.999	2.5-75	5.5	0.22
PCB 28	0.21	0.999	5-75	0.0	0.48
PCB 52	0.09	0.998	5-75	0.0	0.55
PCB 101	0.08	0.999	5-75	0.0	0.64
PCB 118	0.09	0.999	5-75	0.0	0.50
PCB 153	0.09	0.997	5-75	1.6	0.54
PCB 138	0.10	0.999	5-75	0.0	0.49
PCB 180	0.13	0.999	5-75	0.0	0.41

Tabla 1: Resultados de los parámetros de validación estudiados para cada analito.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se concluye que se logró validar una metodología analítica simple, utilizando equipamiento económico y de fácil acceso para los laboratorios de la región, que cumple con los criterios de evaluación establecidos para la mayoría de los analitos estudiados en muestras de agua de pozo en concentraciones del orden de los pg/ml (partes por trillón).

Se prevé una futura ampliación del alcance de la metodología para el agregado de nuevas familias de compuestos. En conjunto con este estudio se evaluarán posibles modificaciones metodológicas a fin de mejorar la performance de los analitos que no cumplieron con todos los criterios establecidos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Guía SANTE/11813/2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed. Directorate general for health and food safety, European Commission.
- [2] Eurolab España. P.P. Morillas y colaboradores. Guia Eurachem: La adecuación al uso de los métodos analíticos – Una Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1° ed. 2016).
- [3] AOAC INTERNATIONAL (1993). AOAC Official Method Organochlorine pesticide un water. Gas Chromatographic method (990.06-1993).
- [4] US Environmental Protection Agency. (2000). Assigning values to non-detected/non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessments.
- [5] Wenzl, T., Haedrich, J., Schaechtele, A., Robouch, P., Stroka, J., Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food; EUR 28099, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2016, ISBN 978-92-79-61768-3; doi:10.2787/8931.
- [6] Comisión de las comunidades europeas. (2002). Decisión de la comisión 2002/657/CE.
- [7] B. Magnusson, T. Näykkí, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017.