

# EN CAMINO HACIA LA DECLARACIÓN DE CAPACIDAD DE MEDICIÓN Y CALIBRACIÓN. NUEVO DESAFÍO EN LA METROLOGÍA QUÍMICA PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PESTICIDAS EN INTI

Téc. Nahuel Esteban Casá, Lic. M. Alejandra Rodríguez, Lic. Patricia Gatti

**INTI Lácteos**  
ncasa@inti.gov.ar

## **OBJETIVO**

El Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), siendo designado como el Instituto Nacional de Metrología (INM) en la Argentina, al cual según el decreto reglamentario 788/03 de la Ley 19511 (Ley de Metrología), le han sido asignadas, entre otras funciones, las de realizar, producir y mantener los patrones nacionales de medida y difundir su exactitud, forma parte del grupo de los INM's firmantes del *Acuerdo de Reconocimiento Mutuo de Patrones Nacionales de Medida y de Certificados de Calibración y Medición emitidos por INM's*.

En este marco, el Laboratorio de Cromatografía y Ensayos Especiales (LCyEE) de INTI Lácteos, siendo una de sus funciones la determinación de residuos de pesticidas, busca generar antecedentes técnicos en esa área con el objetivo de entrar al sistema de evaluación de pares (del que participan los INM's de mayor reconocimiento mundial) y declarar capacidades de medición ante el *Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM)*. Para lograr ese objetivo participa en las *Key Comparisons* organizadas por el CCQM entre otras intercomparaciones de importancia y relevancia internacional en la temática.

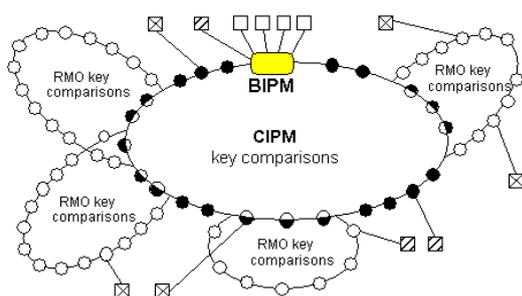


Figura 1: Esquema de organización de *Key Comparisons*

## **DESCRIPCIÓN**

Para alcanzar este objetivo, el LCyEE participó en 2011 de la *Key Comparison CCQM-K95*, organizada por el CCQM, en la cual se determinaron 2 pesticidas de media polaridad (Endosulfan Beta y Endosulfan Sulfato) en Green Tea.

Previamente a la participación en la *Key Comparison*, se desarrolló una metodología analítica específica para la determinación de estos dos compuestos en la matriz mencionada, llevando a cabo los ensayos y modificaciones pertinentes, a fin de optimizar su rendimiento.

Las metodologías ensayadas consistieron en extracciones con solventes de distintas polaridades seguidas de procesos de limpieza, de modo de extraer los pesticidas de la matriz y luego purificar los extractos, que luego fueron analizados por cromatografía gaseosa (GC), cuantificados con detector de micro-captura de electrones (GC- $\mu$ ECD) y la identidad de los compuestos fue confirmada, tanto por cambios de fase estacionaria y comparación contra patrones del *National Institute of Standards and Technology (NIST)*, como por análisis mediante cromatografía gaseosa con detector de masas (CG-MSD).

En forma simultánea a la participación en en el *CCQM-K95*, también se participó, del *Ensayo de Aptitud de Laboratorios de Referencia para Cereales y Piensos de la Unión Europea (EURL) EUPT-C6*, empleando la misma metodología analítica, incorporando otro equipamiento cromatográfico para la determinación y cuantificación un cromatógrafo gaseoso con detector de Nitrógeno-Fósforo (GC-NPD)

Este Ensayo de Aptitud se llevó a cabo en el marco de la Reg. 882/2004/CE, que establece que los Laboratorios de Referencia de la Unión Europea (EURLs) deben organizar ensayos de aptitud (EUPTs), así como también de la Leg. 396/2005/EC, que establece que todos los Laboratorios Oficiales de Control de la Unión Europea deben participar en los mismos.

## **Pasos previos: elección y desarrollo de la metodología analítica**

Dos metodologías fueron seleccionadas y ensayadas para comprobar su desempeño. La primera fue: AOAC. *Métodos oficiales de análisis (1990) Ed. 15. Método multiresiduo 970,52*, por ser una metodología empleada frecuentemente por el laboratorio para este tipo de matrices, debiendo ser modificada debido a la restricción impuesta por la cantidad de muestra recibida en la intercomparación. Luego

de ser adaptada, se comprobó su rendimiento mediante la realización de ensayos de recuperación. La metodología consistió en una extracción líquido-sólido con acetonitrilo-agua (65:35) seguido de una etapa de limpieza en columna de Florisil mediante la elución del extracto con solución de Éter de petróleo:Éter etílico (9:1). La alícuota fue de 4g de muestra y los resultados de recuperación se encontraron entre 91,7 y 108,6% para el endosulfán beta (n=6), con una desviación estándar (DS) de 6,3%, y entre 75,9 y 106,9% para el sulfato de endosulfán (n=6), con una DS de 11,8% (calculadas en ambos casos, en condiciones de reproducibilidad).

Para la segunda metodología ensayada la extracción líquido-sólido se efectuó con acetona-benceno (1:4) y la etapa de limpieza con columna de Florisil mediante la elución del extracto con solución de acetona-tolueno (5:95). La alícuota empleada fue también de 4g y los resultados de recuperación obtenidos fueron: 113,1 y 114,2% para el endosulfán beta (n=2), con una diferencia relativa porcentual de 0,8%, y 133,6 y 137,4% para el sulfato de endosulfán (n=2), con una diferencia relativa porcentual de 2,7% (calculadas ambas en condiciones de repetibilidad).

Luego de comparar los resultados obtenidos mediante ambas metodologías, se decidió utilizar la basada en los *Métodos oficiales de análisis* de la AOAC.

## RESULTADOS

Los resultados presentados por el INTI en la *Key Comparison CCQM-K95*, fueron:

Tabla 1: Resultados presentados en el CCQM-K95

Pesticida	Resultado
Endosulfan Beta (II)	(693 ± 57) µg/kg
Endosulfan Sulfato	(348 ± 43) µg/kg

Obteniéndose el valor de la incertidumbre expandida, por multiplicación de la incertidumbre combinada, por un factor  $k=2$ , suponiendo distribución normal, para un intervalo de confianza del 95%. Las fuentes de incertidumbre consideradas, fueron:

- *La repetibilidad de respuesta del GC-µECD en la determinación cuantitativa de la concentración de la muestra.*
- *La incertidumbre de pesada en la preparación y dilución de los patrones.*
- *La repetibilidad de respuesta del GC-MSD en la comparación de concentraciones entre los patrones del INTI y los patrones del NIST.*

Los resultados presentados por el INTI en el *EUPT-C6*, fueron:

Tabla 2: Resultados presentados en el EUPT-C6

Pesticida	Resultado
Clorpirifos	0,164 mg/kg

## Controles de calidad incorporados al método

Junto con la muestra del CCQM-K95 se procesó un control de recuperación del método para evaluar su rendimiento y controles de blancos de modo de identificar interferencias. La fortificación se llevó a cabo adicionando solución patrón que contenía tanto el Endosulfán beta y como el Endosulfan sulfato, directamente sobre la muestra de té.

El lote procesado consistió en: un control de blanco (sólo reactivos), dos muestras de Green Tea y dos muestras idénticas fortificadas, como control de recuperación. Los resultados de la recuperación obtenidos fueron aceptables para ambos pesticidas, encontrándose estos valores entre 93-108%.

## CONCLUSIONES

Los valores asignados y resultados obtenidos en ambas intercomparaciones se muestran a continuación:

Tabla 3: Resultados obtenidos en el CCQM-K95

Pesticida	Valor asignado	D <sub>i</sub> /U(D <sub>i</sub> )
Endosulfan Beta (II)	(730 ± 12) µg/kg	-0.61
Endosulfan Sulfato	(514 ± 15) µg/kg	-3.25

Tabla 4: Resultados obtenidos en el EUPT-C6

Pesticida	Valor asignado	Zscore
Clorpirifos	(0,173) mg/kg	-0,2

A pesar de evidenciar la necesidad de mejorar la capacidad de determinación del Endosulfan Sulfato, estos resultados serán de utilidad para el INTI, al momento de declarar CMC's en la determinación de residuos de pesticidas. Nuevamente la participación en Ensayos de Aptitud de reconocimiento internacional resultó favorable para el fortalecimiento de las capacidades analíticas del Laboratorio, tanto por marcar las posibilidades de mejora como por confirmar la aptitud de nuestras metodologías.

## Bibliografía:

AOAC. *Métodos oficiales de análisis* (1990) Ed. 15. Método multiresiduo 970,52  
 Xia, H., Ma X., & Tu Y. (2006) Comparison of the relative dissipation rates of endosulfan pesticide residues between oolong and green tea. *Food Additives and Contaminants*, January 2008; 25(1): 70-75.