

ORIGINAL

**MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE 16 AGROQUÍMICOS EN AGUAS SUBTERRÁNEAS POR CROMATOGRFÍA LÍQUIDA ACOPLADA A DETECTOR DE MASAS DE TRIPLE CUADRUPOLO. DESARROLLO Y VALIDACIÓN.**

METHOD FOR THE DETERMINATION OF 16 AGROCHEMICALS IN GROUNDWATER BY LIQUID CHROMATOGRAPHY COUPLED TO TRIPLE QUADRUPOLE MASS DETECTOR. DEVELOPMENT AND VALIDATION.

López Gastón M.M.<sup>1</sup>, Aristi M.E.<sup>1</sup>, Arriola F.A.<sup>1</sup>, Aragona L.A.<sup>1</sup>, Itten B.E.<sup>2</sup>, Villaamil Lepori E.C.<sup>1,3</sup><sup>1</sup>: Laboratorio de Toxicología Ambiental HCANK.<sup>2</sup>: Dirección de Salud y Educación Ambiental, Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo.<sup>3</sup>: Cátedra de Toxicología y Química Legal, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires.

Correspondencia: toxicologia@hospitalcuencaalta.org.ar

**RESUMEN**

El Laboratorio de Toxicología Ambiental del Hospital de Cuenca Alta Néstor Kirchner (HCANK) en conjunto con la Dirección de Salud y Educación Ambiental (DSyEA) de la Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo (ACUMAR), inició el desarrollo y optimización de metodologías analíticas en muestras ambientales, para estimar las posibles fuentes de exposición de la población a contaminantes de riesgo para la salud. Siendo la Cuenca Alta una zona de producción agrícola es posible la presencia de agroquímicos en aguas subterráneas. El objetivo de este trabajo fue desarrollar y validar un método cuantitativo para la determinación de Ametrina, Atrazina, Atrazina desetil, Atrazina desisopropil, Azoxistrobina, Carbendazim, Dimetoato, Epoxiconazol, Flurocloridona, Imazapir, Imazamox, Imidacloprid, Linurón, Metsulfurón-metil, Tebuconazol y Triasulfurón en muestras de aguas subterráneas. Se utilizó cromatografía líquida de ultra performance con detector de masas triple cuadrupolo (UHPLC-MS/MS) y columna de C18. Se inyectaron 10 µL de blancos de agua y aguas fortificadas post filtración. Siguiendo las directrices de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA) se determinaron los siguientes parámetros: linealidad, selectividad, efecto matriz, precisión, veracidad y límite de cuantificación. El comportamiento fue lineal entre 0,10 y 1,00 µg/L para todos los analitos, con ausencia de efecto matriz, porcentajes de recuperación entre 100 y 116%, desvíos estándares de 8 a 16% y límites de cuantificación de 0,10 µg/L. Se desarrolló y validó un método apto para los fines propuestos.

**ABSTRACT**

The Environmental Toxicology Laboratory of the Cuenca Alta Néstor Kirchner Hospital (HCANK) in conjunction with the Direction of Health and Environmental Education (DSyEA) of the Matanza Riachuelo Basin Authority (ACUMAR), began the development and optimization of analytical methodologies in environmental samples, to estimate possible sources of population exposure to health-risk contaminants. Since the Upper Basin is an area of agricultural production, the presence of agrochemicals in groundwater is expected. This work aimed to develop and validate a quantitative method for the determination of Atrazine, Atrazine, Desethyl Atrazine, Desisopropyl Atrazine, Azoxystrobin, Carbendazim, Dimethoate, Epoxiconazole, Flurochloridone, Imazapyr, Imazamox, Imidacloprid, Linuron, Metsulfuron-methyl, Tebuconazole and Triasulfuron in groundwater samples. Ultra-performance liquid chromatography with triple quadrupole mass detector (UHPLC-MS/MS) and C18 column was used. Post-filtration blank and fortified waters were injected (10 µL). Following the guidelines of the United States Environmental Protection Agency, the following parameters were determined: linearity,

Fuentes de financiamiento: Las autoras declaran no tener ninguna afiliación financiera ni participación en ninguna organización comercial que tenga un interés financiero directo en cualquier asunto incluido en este manuscrito.

Conflicto de intereses: Las autoras declaran no tener ningún conflicto de intereses.

selectivity, matrix effect, precision, veracity and limit of quantification. The behavior was linear between 0,10 and 1,00 µg/L for all analytes with no matrix effect, recovery percentages between 100 and 116%, standard deviations of 8 to 16%, and quantification limits of 0,10 µg /L. A method suitable for the proposed purposes was developed and validated.

## PALABRAS CLAVES

Agua subterránea, agroquímicos, Cuenca Matanza-Riachuelo, método cuantitativo, validación, cromatografía líquida, espectrometría de masas.

## KEYWORDS

Groundwater, agrochemicals, Matanza-Riachuelo Basin, quantitative research, validation studies as topic, Chromatography Liquid, Mass Spectrometry.

## INTRODUCCIÓN

Dentro de las problemáticas socio sanitario ambientales identificadas por la Dirección de Salud y Educación Ambiental de la Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo en los municipios de la Cuenca Alta (Cañuelas, Gral. Las Heras, Marcos Paz, Presidente Perón y San Vicente), mediante el trabajo en territorio de las Unidades Sanitarias Ambientales (USAm), se consideró la posible exposición por el uso de agroquímicos y el consumo de agua no segura de la población.<sup>1</sup> Esto se debe a que los municipios que componen la Cuenca Alta tienen un perfil productivo agropecuario y la mayoría de los productores de la zona aplican técnicas de cultivo de manera convencional.

Este modelo de producción hace uso de insumos agrícolas externos, como semillas, fertilizantes y agroquímicos para combatir las diferentes plagas, enfermedades y malezas.<sup>2,3</sup> Dentro de los plaguicidas se incluyen herbicidas, insecticidas, fungicidas, acaricidas, entre otros. Estos productos se descargan deliberadamente en el ambiente pudiendo permanecer en los suelos, se dispersan en el aire por deriva, se transportan por lixiviación a cursos acuáticos subterráneos desde suelos de alta infiltración, o por escorrentía llegando a los cursos de aguas superficiales.<sup>1,3,4</sup> La población rural es la mayormente expuesta a estos contaminantes pudiendo sufrir intoxicaciones agudas debido a un mal manejo o a accidentes, pero también existe la posibilidad de una exposición crónica, más difícil de identificar, que pueden provocar daños y efectos adversos en la salud humana tales como trastornos fisiológicos, comportamentales y reproductivos entre otros.<sup>3,5,6,7</sup> Como consecuencia de la aplicación a los cultivos, residuos de agroquímicos pueden estar presentes en aguas subterráneas y ser consumidos por la población general.<sup>6</sup>

El Laboratorio de Toxicología Ambiental del Hospital de Cuenca Alta Néstor Kirchner SAMIC, en el marco

del Plan Sanitario de Emergencia 2020-2023 de la Dirección de Salud y Educación Ambiental de ACUMAR, ha iniciado el proceso de desarrollo, optimización y validación de metodologías analíticas en muestras ambientales y en muestras biológicas con el objetivo de evaluar la exposición de la población a potenciales contaminantes asociados al uso de agroquímicos presentes en la Cuenca Matanza Riachuelo.

Actualmente, existe una gran preocupación por los riesgos asociados con el uso de agroquímicos y su posible impacto en la salud humana. Los niveles de agroquímicos en muestras de agua de consumo humano podrían utilizarse como marcador de la fuente de exposición. Los agroquímicos pueden estar presentes en el agua en niveles de trazas o ultratrazas, por lo que se requiere de metodologías de alta complejidad para su determinación cuantitativa. El Código Alimentario Argentino no establece valores límite para los agroquímicos seleccionados en este estudio, para aguas de consumo humano.<sup>8</sup> La Unión Europea establece un valor máximo de 0,5 µg/L para el total de plaguicidas y de 0,1 µg/L para cada plaguicida individual en base al principio de precaución.<sup>9</sup>

Algunos de los pesticidas más utilizados en la región de la Cuenca Alta son los siguientes: Herbicidas: Acetoclor, Ácido 2,4-D, Ácido 2,4-DB, Ametrina, AMPA (metabolito del Glifosato), Atrazina, Atrazina desetil y Atrazina desisopropil (ambos metabolitos de la Atrazina), Dicamba, Flurocloridona, Glifosato, Glufosinato de amonio, Imazamox, Imazapir, Linurón, Metolacolor, Metsulfurón-metil y Triasulfurón; Insecticidas: Abamectina, Cialotrina, Cipermetrina, Clorpirifós-etil, Clorpirifós-metil, pp'-DDD (metabolito del DDT), Deltametrina, Dimetoato, Endosulfán ( $\alpha$  y  $\beta$ ), Endosulfán sulfato (metabolito del Endosulfán), Fipronil e Imidacloprid; y Fungicidas: Azoxistrobina, Carbendazim, Epoxiconazol, Mancozeb, Tebuconazol, Triasulfurón y Zineb.

Las características fisicoquímicas de estos compuestos orgánicos no permiten su determinación en forma simultánea empleando un único método de análisis, razón por la cual se investigan aplicando diferentes métodos, la cromatografía líquida y la cromatografía gaseosa acopladas a espectrometría de masas.

## OBJETIVO

Desarrollar y validar un método cuantitativo para la determinación de los agroquímicos Ametrina, Atrazina, metabolitos de la Atrazina (Atrazina desetil y Atrazina desisopropil), Azoxistrobina, Carbendazim, Dimetoato, Epoxiconazol, Flurocloridona, Imazapir, Imazamox, Imidacloprid, Linurón, Metsulfurón-metil, Tebuconazol y Triasulfurón en muestras de aguas subterráneas utilizadas para consumo humano, por cromatografía líquida de ultra performance acoplada a espectrometría de masas de triple cuadrupolo (UHPLC-MS/MS).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Equipamiento

Se utilizó un Cromatógrafo líquido Waters modelo Aquity Class I, acoplado a un detector Xevo TQ- XS, provisto de una columna Waters™ ACQUITY UPLC BEH C18 1,7  $\mu\text{m}$  2,1 x 100, una balanza analítica Sartorius BCE2241-1SAR y un purificador de agua Heal Force Smart N15 UV.

### Reactivos y materiales

Se utilizaron los siguientes Materiales de Referencia Certificados (MRC) provistos por AccuStandard: Ametrina, Atrazina, Atrazina desetil, Atrazina desisopropil, Azoxistrobina, Carbendazim, Dimetoato, Epoxiconazol, Flurocloridona, Imazapir, Imazamox, Imidacloprid, Linurón, Metsulfurón-metil, Tebuconazol y Triasulfurón. Se utilizaron los siguientes reactivos químicos: metanol de grado HPLC provisto por Merck, ácido fórmico de pureza analítica provisto por Carlo Erba.

### Preparación de soluciones

Se elaboraron soluciones estándar de 1 mg/ml en metanol de cada uno de los 16 analitos. A partir de estas soluciones, se prepararon soluciones estándar combinadas de los 16 analitos de 10.000  $\mu\text{g/L}$  y de 100  $\mu\text{g/L}$  en metanol. Todas las soluciones se conservaron a  $T < -10$  °C, al resguardo de la luz. Los estándares de trabajo fueron preparados en agua tipo I (agua ultrapura), en 5 niveles de concentración (0,10; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00  $\mu\text{g/L}$ ) a partir de diluciones de la solución estándar de 100  $\mu\text{g/L}$  en metanol. Las soluciones se conservaron a  $T < 6$  °C, al resguardo de la luz durante 15 días.

Las muestras fortificadas en los mismos 5 niveles de concentración (0,10; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00  $\mu\text{g/L}$ ), fueron construidas a partir de la solución estándar de 100  $\mu\text{g/L}$  en metanol. Las soluciones se conservaron a  $T < 6$  °C, al resguardo de la luz durante 15 días.

Los controles de calidad fueron elaborados en 3 niveles de concentración: 0,10; 0,50 y 1,00  $\mu\text{g/L}$  en agua tipo I a partir de la solución estándar combinada de los 16 analitos en agua, de concentración 100  $\mu\text{g/L}$ , diferente a la utilizada para la curva de calibración. Las soluciones se conservaron a  $T < 6$  °C, al resguardo de la luz durante 15 días.

### Condiciones cromatográficas

La separación cromatográfica se realizó utilizando una fase móvil preparada con agua: metanol (98:2) y 0,1 % ácido fórmico (fase móvil A); y metanol y 0,1 % ácido fórmico (fase móvil B). Las soluciones se filtraron a través de membrana de nylon de 0,2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro y se trabajó con un flujo de 0,3 mL/min. Se evaluaron diferentes gradientes de elución, temperaturas de columna y volúmenes de inyección. La temperatura de la columna óptima fue de 40°C y el volumen de inyección óptimo fue de 10  $\mu\text{l}$  (Tabla 1).

**Tabla 1. Gradiente de elución del sistema cromatográfico utilizado para el análisis de los 16 compuestos.**

| Tiempo (min) | Flujo (ml/min) | Muerto | %B    |
|--------------|----------------|--------|-------|
| Inicial      | 0,3            | 95,0   | 5,0   |
| 0,50         | 0,3            | 95,0   | 5,0   |
| 7,75         | 0,3            | 0,0    | 100,0 |
| 8,50         | 0,3            | 0,0    | 100,0 |
| 8,51         | 0,3            | 95,0   | 5,0   |
| 12,00        | 0,3            | 95,0   | 5,0   |

### Condiciones del espectrómetro de masas

Se realizó la sintonía del detector empleando el software IntelliStart. Los parámetros del espectrómetro de masas utilizados en el método se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2. Parámetros de espectrómetro de masas.**

| Modo de ionización            | ESI Positivo |
|-------------------------------|--------------|
| Voltaje del capilar           | 3,05 kV      |
| Temperatura de desolvatación  | 450 °C       |
| Caudal de desolvatación       | 700 L/h      |
| Voltaje de cono               | 24 V         |
| Flujo del gas de nebulización | 7 bar        |

Se seleccionaron 2 transiciones para cada analito. Se utilizaron como trazas de cuantificación los iones producto con mayor sensibilidad y como traza de confirmación los iones producto con la segunda mayor sensibilidad. En la tabla 3 se muestran las transiciones MRM seleccionadas con su respectiva energía de cono y energía de colisión:

| Analito               | MRM          | Energía de cono (V) | Energía de colisión (eV) |
|-----------------------|--------------|---------------------|--------------------------|
| Ametrina              | 228,1>68,1   | 25                  | 35                       |
|                       | 228,1>186,1  | 25                  | 20                       |
| Atrazina              | 216,1>174,1  | 40                  | 40                       |
|                       | 216,1>96,1   | 25                  | 15                       |
| Atrazina desetil      | 188,06>146,9 | 15                  | 25                       |
|                       | 188,06>78,9  | 15                  | 15                       |
| Atrazina desisopropil | 174>96       | 35                  | 35                       |
|                       | 174>78,9     | 15                  | 15                       |
| Azoxistrobina         | 404,1>372,1  | 18                  | 18                       |
|                       | 404,1>344,1  | 30                  | 14                       |
| Carbendazim           | 192,1>160,1  | 25                  | 25                       |
|                       | 192,1>132,1  | 30                  | 15                       |
| Dimetoato             | 230>124,8    | 15                  | 10                       |
|                       | 230>198,8    | 15                  | 20                       |
| Epoconazol            | 330>121,04   | 40                  | 40                       |
|                       | 330>101      | 40                  | 20                       |
| Flurocloridona        | 312>292      | 20                  | 40                       |
|                       | 312>145      | 40                  | 20                       |
| Imazamox              | 306,2>193,05 | 30                  | 25                       |
|                       | 306,2>163,05 | 30                  | 0                        |
| Imazapir              | 262,2>69,2   | 30                  | 25                       |
|                       | 262,2>86,1   | 30                  | 25                       |
| Imidacloprid          | 256,1>175,1  | 30                  | 19                       |
|                       | 256,1>209,1  | 30                  | 16                       |
| Linurón               | 249,1>160,0  | 30                  | 18                       |
|                       | 249,10>182,0 | 30                  | 18                       |
| Metsulfurónmetil      | 382>167      | 15                  | 15                       |
|                       | 382>198,8    | 15                  | 20                       |
| Tebuconazol           | 382>198,8    | 25                  | 20                       |
|                       | 308,1>125    | 25                  | 40                       |
| Triasulfurón          | 402>167,1    | 35                  | 20                       |
|                       | 402>141      | 35                  | 15                       |

#### **Preparación de las muestras**

Se trabajó con una muestra de agua del grifo del laboratorio del HCANK, proveniente de napas subterráneas. La muestra se filtró con una membrana de nylon de 0,2 µm de tamaño de poro.

#### **Validación del método de análisis**

La validación del método se llevó a cabo siguiendo los criterios establecidos por el Organismo Argentino de

Acreditación y la USEPA.<sup>10,11</sup> Se evaluaron los siguientes parámetros de validación: linealidad, selectividad, efecto matriz, precisión, veracidad y límite de cuantificación.

La linealidad se determinó a partir del coeficiente de correlación  $r$  y la distribución de los residuales para la pendiente, utilizando el modelo de regresión lineal ponderada  $1/X$  para minimizar el impacto del intervalo de concentraciones relativo, a partir del análisis por triplicado de estándares de calibración preparados en agua tipo I, en 5 niveles de concentración (0,10; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 µg/L).

La selectividad se estudió mediante el análisis de blancos de reactivos, blancos de matriz, muestras fortificadas, soluciones estándar de analitos individuales y soluciones estándar de analitos combinados. Se determinó la concentración de los analitos de interés en agua tipo I (blancos) y agua de pozo (blancos de matriz), analizando por sextuplicado blancos y blancos de matriz.

La existencia de interferencia por la presencia de otros analitos se evaluó para la Atrazina y sus metabolitos, analizando por triplicado estándares individuales y combinados de Atrazina, Atrazina desetil y Atrazina desisopropil en 5 niveles de concentración (0,10; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 µg/L). Se evaluó si existen diferencias significativas entre las áreas obtenidas para cada analito en las soluciones individuales y las combinadas, mediante un test T de dos colas.

Se evaluó la selectividad del método por la Atrazina en presencia de otros analitos, analizando soluciones estándar combinadas de los 16 analitos preparados en agua tipo I y muestras fortificadas con los 16 analitos, en 3 niveles de concentración (0,10; 0,50 y 1,00 µg/L), por triplicado.

El efecto matriz se calculó a partir de las pendientes obtenidas al realizar las curvas de calibración en solvente y las pendientes obtenidas al realizar las curvas de calibración en la matriz, a partir de muestras fortificadas en 5 niveles de concentración (0,10; 0,25; 0,50; 0,75 y 1,00 µg/L) por duplicado alternando analistas. Para evaluar la precisión y la veracidad se analizaron muestras fortificadas en 3 niveles de concentración (0,10; 0,50 y 1,00 µg/L) por nonuplicado, en 4 días diferentes, alternando analistas. Se calcularon la desviación estándar relativa (RSD) y la recuperación (R), para cada analito en cada nivel de concentración.

Se adoptó como límite de cuantificación el primer punto de la curva analítica que cumple con los criterios establecidos de veracidad y precisión.

Los estadísticos utilizados y los criterios de aceptación se resumen en la Tabla 4.

**Tabla 4. Parámetros de validación, estadístico utilizado y criterios de aceptación.**

| Parámetros de validación                                     | Análisis estadístico   | Criterio de aceptación  |
|--|--|---|
| Linealidad   | Coeficiente de correlación   | $r > 0,995$   |
|  | Residuos   | Distribución aleatoria  |
| Selectividad frente a la presencia de impurezas en el blanco | Concentración de los analitos de interés en el blanco  | $< LC$  |
| Selectividad en presencia de los componentes de la matriz    | Concentración de los analitos de interés en el blanco de matriz  | $< LC$  |
|  | Test T de comparación de medias:<br>$t_{cal} = \frac{X1 - X2}{\sqrt{\frac{s1^2}{n1} + \frac{s2^2}{n2}}}$ | $t_{cal} < t_{tab}$ , no hay diferencia entre las señales obtenidas al analizar soluciones estándares y las muestras fortificadas |
| Selectividad frente a la presencia de otros analitos         | Test T de comparación de medias:<br>$t_{cal} = \frac{X1 - X2}{\sqrt{\frac{s1^2}{n1} + \frac{s2^2}{n2}}}$ | $t_{cal} < t_{tab}$ , no hay diferencia entre las señales obtenidas al analizar soluciones estándares y combinadas                |
| Efecto matriz  | $EM (\%) = \frac{m_{matriz}}{m_{estándares}} \cdot 100 - 100$  | $-20\% < EM < 20\%$ , ausencia de efecto matriz   |
| Precisión  | Desvío estándar relativo<br>$RSD = \frac{x}{SD} \cdot 100$<br>X = media<br>SD = desvío estándar          | $RSD < 20\%$  |
| Veracidad  | Recuperación %<br>$\%R = \frac{x}{c} \cdot 100$<br>X = media<br>C = valor esperado                       | $70\% > R < 130\%$  |

## RESULTADOS

El método desarrollado demostró ser lineal en el rango de concentraciones de 0,10 a 1,00  $\mu\text{g/L}$  para los 16 analitos, con un coeficiente de correlación  $r > 0,995$  y una distribución aleatoria de los residuales.

La concentración de los analitos de interés en el blanco (agua tipo I) y en el blanco de matriz (agua de pozo) resultó ser despreciable.

Se obtuvo un t calculado  $< t$  tabla ( $t$  tabla = 4,303 para  $\alpha = 0,05$  y  $n - 1 = 2$  grados de libertad) al comparar las señales obtenidas para cada analito en presencia y ausencia de matriz. No se encontraron diferencias significativas entre las señales obtenidas al analizar soluciones estándares y muestras fortificadas, en los 5 niveles de concentración evaluados para los 16 analitos. El efecto matriz obtenido fue menor a  $\pm 20\%$  para los 16 analitos.

Se obtuvo un valor t calculado  $< t$  tabla ( $t$  tabla = 4,303 para  $\alpha = 0,05$  y  $n - 1 = 2$  grados de libertad) al comparar las señales obtenidas para la Atrazina y sus 2 metabolitos en soluciones individuales y combinadas. No se encontraron diferencias significativas entre las áreas obtenidas para cada analito en las soluciones individuales y las combinadas, para los 5 niveles de concentración evaluados en los 3 analitos.

La veracidad medida como porcentaje de recuperación se encontró dentro del rango de aceptación establecido (70-130%) para todos los analitos, en los tres niveles de concentración evaluados.

La precisión del método medida como desviación estándar relativa resultó ser menor al 20% para todos los analitos, en los tres niveles de concentración evaluados.

En la Tabla 5 se muestran las cifras de mérito obtenidas para cada analito en la validación del método.

| Tabla 5. Cifras de mérito obtenidas para cada analito |                     |                      |       |         |                   |            |
|---|---------------------|----------------------|-------|---------|-------------------|------------|
| Analito   | Rango lineal (µg/L) | Concentración (µg/L) | R (%) | RSD (%) | Efecto matriz (%) | LoQ (µg/L) |
| Ametrina  | 0,10—1,00           | 0,10                 | 128   | 18      | -9                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 121   | 15      |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 123   | 14      |                   |            |
| Atrazina  | 0,10—1,00           | 0,10                 | 110   | 9       | 1                 | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 126   | 18      |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 124   | 14      |                   |            |
| Atrazina desetil                                      | 0,10—1,00           | 0,10                 | 106   | 8       | 3                 | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 112   | 9       |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 113   | 9       |                   |            |
| Atrazina desisopropil                                 | 0,10—1,00           | 0,10                 | 113   | 10      | 17                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 117   | 5       |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 120   | 6       |                   |            |
| Azoxistrobina   | 0,10—1,00           | 0,10                 | 121   | 20      | -1                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 112   | 14      |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 119   | 13      |                   |            |
| Carbendazim   | 0,10—1,00           | 0,10                 | 127   | 6       | 16                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 124   | 5       |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 129   | 7       |                   |            |
| Dimetoato   | 0,10—1,00           | 1,43                 | 109   | 8       | 17                | 0,1        |
|   |                     | 1,88                 | 116   | 7       |                   |            |
|   |                     | 2,33                 | 115   | 15      |                   |            |
| Epoiconazol   | 0,10—1,00           | 0,10                 | 121   | 20      | 0                 | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 112   | 13      |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 116   | 8       |                   |            |
| Flurocloridona  | 0,10—1,00           | 0,10                 | 124   | 16      | 7                 | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 120   | 16      |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 123   | 5       |                   |            |
| Imazamox  | 0,10—1,00           | 0,10                 | 114   | 11      | 14                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 117   | 6       |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 114   | 3       |                   |            |
| Imazapir  | 0,10—1,00           | 0,10                 | 125   | 12      | 12                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 118   | 7       |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 119   | 7       |                   |            |
| Imidacloprid  | 0,10—1,00           | 0,10                 | 114   | 17      | 4                 | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 116   | 14      |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 115   | 9       |                   |            |
| Linurón   | 0,10—1,00           | 0,10                 | 129   | 19      | -3                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 112   | 20      |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 113   | 11      |                   |            |
| Metsulfurón metil                                     | 0,10—1,00           | 1,43                 | 120   | 22      | 5                 | 0,1        |
|   |                     | 1,88                 | 120   | 8       |                   |            |
|   |                     | 2,33                 | 114   | 12      |                   |            |
| Tebuconazol   | 0,10—1,00           | 0,10                 | 118   | 22      | -6                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 113   | 6       |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 118   | 13      |                   |            |
| Triasulfurón  | 0,10—1,00           | 0,10                 | 117   | 13      | 10                | 0,1        |
|   |                     | 0,50                 | 113   | 3       |                   |            |
|   |                     | 1,00                 | 117   | 6       |                   |            |

## DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos demostraron adecuada linealidad, selectividad, veracidad y precisión en el rango de 0,10 a 1,00 µg/L y ausencia de efecto matriz para los 16 compuestos estudiados. Este método es el globalmente aceptado y recomendado para los estudios de monitoreo de contaminantes orgánicos en aguas, estando los parámetros obtenidos en la validación dentro de lo reportado en la bibliografía cuando se aplica UHPLC MS/MS.<sup>12</sup>

El método de análisis desarrollado por el Laboratorio de Toxicología Ambiental es el adecuado para la determinación en simultáneo de los 14 agroquímicos y 2 metabolitos de interés toxicológico en aguas subterráneas. Esta metodología permite evaluar de forma confiable los niveles de los agroquímicos antes mencionados, en concentraciones superiores a 0,10 µg/L para cada una de las sustancias, de acuerdo a los límites propuestos por la Directiva de la Unión Europea.<sup>9</sup> El alcance del método podría ser ampliado mediante la adquisición de nuevos Materiales de Referencia

Certificados de otros agroquímicos y metabolitos de interés y la evaluación de las cifras de mérito. Esto permitiría analizar un mayor número de plaguicidas en forma simultánea, optimizando la utilización de los recursos del laboratorio.

## CONCLUSIÓN

Se desarrolló y validó un método cuantitativo para la determinación de ciertos agroquímicos en muestras de aguas subterráneas por cromatografía líquida acoplada a detector de masas de triple cuadrupolo. El método resultó ser apto para la determinación en simultáneo de Ametrina, Atrazina, Atrazina desetil, Atrazina desisopropil, Azoxistrobina, Carbendazim, Dimetoato, Epoxiconazol, Flurocloridona, Imazapir, Imazamox, Imidacloprid, Linurón, Metsulfurón-metil, Tebuconazol y Triasulfurón en muestras de aguas subterráneas en concentraciones superiores a 0,10 µg/L.

9. Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de la Unión Europea, del 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Disponible en: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2020-81947>
- 10.OAA, 2019. GUI-LE-03 Guía para validación de métodos de ensayo.
- 11.US-EPA, 2018. SW-846 Test Method 8000D: Determinative Chromatographic Separations. Disponible en: <https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8000d-determinative-chromatographic-separations>
- 12.US-EPA, 2009. Method 538. Determination of selected organic contaminants in drinking water by direct aqueous injection-liquid chromatography/tandem mass spectrometry (DAI-LC/MS/MS). Disponible en: <https://www.epa.gov/esam/epa-method-538-determination-selected-organic-contaminants-drinking-water-direct-aqueous>

## BIBLIOGRAFÍA

1. ACUMAR, 2021. Plan Sanitario de Emergencia 2019-2023.
2. Landini F, Beramendi MR. ¿Agroecología o agricultura convencional moderna? Posicionamientos de extensionistas rurales argentinos. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Revista de Investigaciones Agropecuarias, 46(3), 2020: 352-61.
3. FAO, 1997. Ongley ED. Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. Estudio FAO Riego y Drenaje – 55. Disponible en: <https://www.fao.org/3/W2598S/w2598s00.htm#Contents>
4. Vázquez-Amabile G, Ricca AP, Rojas D, Cristos D, Ortiz de Zárate L, Pellisier G, et al. 2013. Análisis de agroquímicos y nitratos en cursos y aguas subterráneas de cuencas rurales del oeste y sudeste de Buenos Aires. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/266373262\\_Analisis\\_de\\_agroquimicos\\_y\\_nitratos\\_en\\_cursos\\_y\\_aguas\\_subterranea\\_de\\_cuencas\\_rurales\\_del\\_oeste\\_y\\_sudeste\\_de\\_Buenos\\_Aires](https://www.researchgate.net/publication/266373262_Analisis_de_agroquimicos_y_nitratos_en_cursos_y_aguas_subterranea_de_cuencas_rurales_del_oeste_y_sudeste_de_Buenos_Aires)
5. ONU, 2022. Efectos de plaguicidas y fertilizantes sobre el medio ambiente y la salud y formas de reducirlos. Disponible en: [https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/34463/JSUNEPPF\\_Sp.pdf](https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/34463/JSUNEPPF_Sp.pdf)
6. Pórfido, OD. Los Plaguicidas en la República Argentina. 2013. 1a ed. - Buenos Aires: Ministerio de Salud de la Nación. Disponible en: [https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/0000000341cnt-14-plaguicidas\\_argentina.pdf](https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/0000000341cnt-14-plaguicidas_argentina.pdf)
7. Agroquímicos. Disponible en: <https://www.argentina.gob.ar/ambiente/control/productos-quimicos/agroquimicos>
8. Código Alimentario Argentino. Capítulo XII. Art 982. Bebidas analcohólicas. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Agua Potable. Disponible en: [https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo\\_12.php](https://alimentosargentinos.magyp.gob.ar/contenido/marco/CAA/Capitulo_12.php)

**Citar este artículo como:** López Gastón M.M. Método para la determinación de 16 agroquímicos en aguas subterráneas por cromatografía líquida acoplada a detector de masas de triple cuadrupolo. Desarrollo y validación. PubHCANK. 2024; 2 (1): p22 - 28