

ANÁLISIS DE PIRETROIDES EN SUELO Y AGUA DE ZONAS AGRÍCOLAS Y URBANAS DE LOS VALLES DEL YAQUI Y MAYO

Elsa D. MORENO-VILLA¹, María L. ALDANA-MADRID^{1*}, María I. SILVEIRA-GRAMONT¹,
Guillermo RODRÍGUEZ-OLIBARRÍA¹, Ana I. VALENZUELA-QUINTANAR² y
Mercedes MEZA-MONTENEGRO³

¹ Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos, Universidad de Sonora. Rosales y Blvd. Luis Encinas s/n Col. Centro, C.P. 83000. Hermosillo, Sonora, México

² Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo A.C., Hermosillo, Sonora, México

³ Instituto Tecnológico de Sonora, Ciudad Obregón, Sonora, México

*Autora responsable; laldana@guayacan.uson.mx

(Recibido noviembre 2010, aceptado junio 2012)

Palabras clave: plaguicidas, insecticidas, muestras ambientales

RESUMEN

Los insecticidas piretroides han incrementado su uso en el último decenio a nivel mundial, se utilizan mezclados con insecticidas organofosforados, potenciando su acción y permanencia en el ambiente. El objetivo del presente estudio fue evaluar la presencia de cialotrina, ciflutrina, cipermetrina, fenvalerato y deltametrina en agua y suelo de los valles del Yaqui y Mayo, Sonora. Para el análisis de piretroides se empleó el método de dispersión de matriz en fase sólida (DMFS) y de cromatografía de gases con detector de captura de electrones. Se recolectaron un total de 194 muestras (123 de suelo y 71 de agua). Se obtuvieron 14 muestras con residuos de piretroides (11 de agua y 3 de suelo). La mayor concentración detectada fue en suelo con 65.6 µg/kg de cialotrina, mientras que en agua fue de 29.4 µg/L de cipermetrina, las cuales sobrepasan los límites reportados previamente por otros estudios.

Key words: pesticides, insecticides, environmental samples

ABSTRACT

Globally, there has been a steep increase in the use of pyrethroid pesticides in the last decade; when they are used blended with organophosphates, pyrethroids become more potent, and their action and permanency in the environment is increased. The objective of the present study was to evaluate the presence of cyhalothrin, cyfluthrin, cypermethrin, fenvalerate and deltamethrin in water and soil from Yaqui and Mayo valleys in Sonora, Mexico. For the pyrethroids analysis the method of matrix solid-phase dispersion (MSPD) was used for extraction, and gas chromatography with detecting of capture of electrons for the determination. There were 194 samples (123 of soil and 71 of water), of which 14 positive samples were found (11 of water and 3 of soil). The largest detected concentration was found in soil with 65.6 µg/kg of cyhalothrin, while in water it was of 29.4 µg/L of cypermethrin, both surpassing the limits previously reported by other studies.

INTRODUCCIÓN

México cuenta con regiones agrícolas muy productivas como el estado de Sonora. Al sur de dicho estado se localizan los valles del Yaqui y Mayo, abarcando tres distritos de riego con aproximadamente 380 mil hectáreas. Las grandes extensiones de tierra y la diversidad de cultivos han hecho necesaria la aplicación de plaguicidas en cantidades considerables. El uso de dichos compuestos es sistemático a niveles agrícola, industrial, doméstico, jardinería y veterinario (Kolaczinski y Curtis 2004). Los beneficios obtenidos son sin duda numerosos, pero el empleo de grandes cantidades de estos compuestos en el entorno ha dado origen a problemas que afectan tanto al ambiente, como a la salud pública. Actualmente se utilizan compuestos menos persistentes como los piretroides, pero al ser mezclados con otros compuestos como los organofosforados, se potencia su acción y permanencia en el ambiente (CICOPLAFEST 2004). Estos agroquímicos se utilizan en granos almacenados (Aldana *et al.* 2008a) y en el cultivo de algunas hortalizas (Aldana *et al.* 2008b).

Los plaguicidas suelen encontrarse a niveles traza en muestras tanto biológicas, como ambientales, por lo que se requieren metodologías sensibles y de bajo costo para su análisis. El objetivo en esta investigación fue determinar la presencia de insecticidas piretroides en muestras de agua y suelo de los valles del Yaqui y Mayo, para conocer el grado de contaminación en estas zonas donde la actividad agrícola es constante.

MATERIALES Y MÉTODOS

Selección de los piretroides

El listado de los principales plaguicidas utilizados en los valles del Yaqui y Mayo (incluyendo genéricos y no genéricos) en los ciclos otoño-invierno 2006 y primavera-verano 2007, se obtuvo a través de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) de Ciudad Obregón y de Navojoa, y de encuestas realizadas a los encargados de los principales comercios dedicados a su distribución en el sur de Sonora. La información recabada mostró que los piretroides de mayor uso fueron: cialotrina, ciflutrina, cipermetrina, fenvalerato y deltametrina, por lo que se incluyeron para su estudio en la presente investigación.

Selección de las áreas de estudio

Se realizó con base en una lista de los poblados de los valles del Yaqui y Mayo y con información de

las cartas topográficas México-Norte y el programa del INEGI, Science 2000, ubicando las comunidades urbanas con una población mayor a 2500 habitantes. Se incluyeron en total nueve comunidades urbanas y una rural (menos de 2500 habitantes) del Valle del Yaqui y cinco comunidades urbanas del Valle del Mayo.

Selección y preparación de las muestras de suelo

En cada comunidad se ubicaron al azar diez sitios de muestreo apoyados en mapas obtenidos del programa Google Earth 2007. Los sitios se seleccionaron en los mapas y con la ayuda del programa, se obtuvieron las coordenadas geográficas en latitud norte y longitud oeste.

Los lugares de muestreo en los pueblos se ubicaron con la ayuda de un equipo GPS (Global Positioning System). Las muestras de suelo (urbano y agrícola) se recolectaron siguiendo la metodología de la Norma Mexicana NMX-132-SCFI-2006 (SCFI 2006). Esta consiste en dibujar un triángulo de aproximadamente 15 centímetros y coleccionar la muestra de la capa superficial del suelo (con base en el criterio de que es la parte con la que los niños tienen contacto directo), apoyados con una pala de jardín y palas de plástico para obtener la muestra de aproximadamente 500 gramos. La muestra de suelo se depositó en bolsas de papel de 1 kg, con los datos de identificación correspondientes. Posteriormente se realizó el traslado de éstas a temperatura ambiente, para su almacenamiento en el laboratorio a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, por un período no mayor a una semana.

Selección y preparación de las muestras de agua

Para la selección de las muestras de agua se siguió la metodología de la NMX-AA-051-SCFI-2001 (SCFI 2001), por lo cual primero se localizó el hogar más cercano al punto ubicado dentro del mapa y se coleccionaron las muestras de agua de pozo directamente de la llave del patio en recipientes de plástico, dejando correr previamente el agua por 2 minutos. De la misma forma, se tomaron las muestras de fuentes de agua superficiales (canales de riego de campos agrícolas). Posteriormente las muestras fueron transportadas en hielo al laboratorio para su almacenamiento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, por un período no mayor a una semana.

El muestreo se realizó en época de verano, se coleccionaron 194 muestras, 123 de suelo (22 de uso agrícola y 101 urbano) y 71 de agua (21 fueron de empleo agrícola y 50 urbano) de un total de 15 poblados de los cuales diez pertenecen al Valle del Yaqui y cinco al Valle del Mayo.

Preparación de las soluciones estándar

Se emplearon estándares marca Sigma Aldrich de alta pureza (96-99 %) para cada insecticida (cialotrina, ciflutrina, cipermetrina, fenvalerato y deltametrina), se preparó la solución madre (1000 µg/mL) en hexano (J.T. Baker, grado plaguicida) y se almacenaron en refrigeración a 4 °C. Se prepararon soluciones de trabajo de 1, 25, 50, 100 y 200 µg/L para la obtención de las curvas de calibración de los piretroides en estudio.

Porcentaje de recuperación

El porcentaje de recuperación es la proporción del elemento o compuesto de interés (analito) obtenido de la muestra fortificada (MF), calculado en función a la cantidad real adicionada (CA) (Calonge *et al.* 2002). Para obtener el porcentaje de recuperación (R) se utilizó la siguiente fórmula:

$$R = MF \times 100/CA$$

Preparación de reactivos

Alúmina

La preparación de la alúmina para la extracción de insecticidas piretroides se realizó siguiendo el procedimiento de la Norma Oficial Mexicana NOM-028-ZOO-1995 (SAGARPA 1995). Se pesó la cantidad necesaria en un crisol y se sometió a incineración a 1000 °C en una mufia Vulcan™, modelo M3-550, por un periodo de 17-20 horas, dejando enfriar en un desecador, agregando posteriormente el 9 % de su peso de agua destilada para su inactivación. La alúmina se almacenó en un desecador hasta su utilización.

Extracción de insecticidas piretroides en agua

La metodología empleada para el proceso de extracción y purificación de insecticidas piretroides fue la dispersión de matriz en fase sólida (DMFS) validada y establecida por Valenzuela *et al.* (2006), con algunas modificaciones. Se realizó empleando la siguiente combinación de parámetros: 0.5 mL de agua y 0.5 g sílice (60 Å, poro 70-230 EM Science, Gibbstwn, N.J., EUA), en un mortero de 1 onza para llevar a cabo la dispersión durante 5 min, con la finalidad de obtener una mezcla homogénea y seca. Una vez homogénea la muestra se pasó a una jeringa previamente empacada con un filtro de fibra de vidrio (Millipore tipo AP con tamaño de poro prefiltro) y se eluyó con 20 mL de diclorometano (J.T. Baker, grado HPLC). El eluato se secó con aire en un evaporador N-Evap 112 y una vez evaporadas las muestras hasta sequedad se reconstituyeron con 100 µL de hexano y posteriormente se inyectó 1 µL en el cromatógrafo de gases.

Extracción de insecticidas piretroides en suelo

Para suelo agrícola se utilizó 0.5 g de muestra y 0.6 g de alúmina como fase de extracción, se colocaron en un mortero de 1 onza para llevar a cabo la dispersión, durante 3 min, con la finalidad de obtener una mezcla homogénea y seca, posteriormente se pasó a una jeringa previamente empacada con filtro de fibra de vidrio (marca Millipore tipo AP con tamaño de poro prefiltro) y 1.6 g de alúmina para llevar a cabo la purificación, eluyendo con 40 mL de una mezcla de acetato de etilo:hexano (33 % v/v). Para suelo urbano se modificó la cantidad de alúmina utilizada en la extracción (0.6 a 0.5 g), debido a que el contenido de materia orgánica es menor. Una vez realizada la elución se llevó a sequedad en un evaporador N-Evap 112. Posteriormente se reconstituyeron con 100 µL de hexano y se inyectó 1 µL en el cromatógrafo de gases.

Condiciones del cromatógrafo de gases (CG)

Se utilizó un cromatógrafo de gases marca Varian modelo CP-3800 equipado con un detector de captura de electrones (ECD). Los analitos fueron separados empleando una columna capilar *Factor Four* Varian de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno, empacada con 35 % de fenil y 65 % de dimetil siloxano con un grosor de empaque de 0.50 µm. El procesamiento de los datos se realizó con el programa Star Chromatography Workstation, versión 5.51.

Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: se utilizó nitrógeno con ultra alta pureza (UAP 99.999 %) como gas acarreador con una velocidad de flujo de 4 mL/min., la temperatura del puerto de inyección fue de 220 °C y la del detector de 300 °C, el volumen de inyección de la muestra fue de 1 µL en modo *splitless*. Las temperaturas del horno fueron programadas de la siguiente manera: una temperatura inicial del horno de 220 °C durante el primer minuto y se elevó hasta 300 °C a razón de 15 °C/min y que se mantuvo por 5 minutos, para tener un tiempo de corrida de 11.33 minutos. Los límites mínimos de detección se determinaron considerando tres veces la señal de ruido del detector.

Determinación cualitativa y cuantitativa

Para la determinación cualitativa de los insecticidas piretroides se utilizó la técnica de Hammarstrand (1976), que consiste en comparar los tiempos de retención de los picos en donde se eluye cada uno de los estándares, con los picos que se presentan en las muestras. Para establecer los tiempos de retención de los insecticidas se llevaron a cabo inyecciones de cada uno de los estándares preparados previamente en solución con hexano.

CUADRO I. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN EN AGUA

Muestra (mL)	Fase extracción (g)			Fase purificación (g)			Volumen disolvente (mL)			Recuperaciones de piretroides (%)						
	Al	C ₁₈	Sil	Al	Hex	DCM	Cia	CV	Cif	CV	Cip	CV	Fen	CV	Del	CV
0.5	0.5			1.6	40		150	12	161	11	144	20	127	20	1.3	16
0.5	0.5			Filtro	40		81	14	109	12	160	11	121	17	32	13
0.5	0.6			Filtro	40		191	15	94	17	89	15	77	16	41	20
0.5		0.5		Filtro	20	20	120	15	130	17	150	16	131	13	137	12
0.5		0.5		Filtro		30	83	6	90	7	120	5	94	6	82	6
0.5		0.5		Filtro		20	92	5	83	10.3	84	11	89	5	97	3

Al = Alúmina, Sil = Silica, Hex = Hexano, DCM = Diclorometano, Cia = Cialotrina, Cif = Ciflutrina, Cip = Cipermetrina, Fen = Fenvalerato, Del = Deltametrina, CV = Coeficiente de variación

Para la cuantificación en muestras de agua y de suelo se adicionaron 100 µL de la mezcla de estándares a concentración de 100 µg/L para agua y de 100 µg/kg para suelo, para obtener los porcentajes de recuperación. La determinación cuantitativa se realizó considerando el área bajo la curva de los picos de cada uno de los estándares con los picos de piretroides detectados en las muestras.

Determinación de la materia orgánica

El contenido de materia orgánica se determinó de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-021-2000 (SEMARNAT 2000).

Aseguramiento de la calidad de los datos

En todos los análisis realizados en las muestras de agua y suelo, se incluyó una muestra blanco o testigo negativo (tejido libre de piretroides), dos muestras adicionadas o testigo positivo (tejido blanco adicionado con la solución de trabajo), un blanco reactivo y la solución de trabajo.

Análisis estadístico

Los residuos de piretroides se analizaron usando estadísticas descriptivas (media, desviación estándar, coeficientes de variación y porcentajes de muestras positivas).

RESULTADOS

Para la optimización del método DMFS, para el análisis de piretroides en las matrices de agua y suelo, se utilizó como base el método empleado por Valenzuela *et al.* (2006), se establecieron las condiciones de trabajo del cromatógrafo de gases y del método de extracción y purificación. Se probaron diferentes fases sólidas (C₁₈, alúmina y sílice), distintos disolventes (hexano y diclorometano) y varios volúmenes de elución (20, 30 y 40 mL), como se muestra en los cuadros I y II. En donde las recuperaciones mayores se obtuvieron con los siguientes parámetros: para el caso de la matriz agua

CUADRO II. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN EN SUELO

Muestra (g)	Fase extracción (g)			Fase purificación (g)			Volumen disolvente (mL)			Recuperaciones de piretroides (%)							
	Al	C ₁₈	Sil	Al	Hex	DCM	AceEtil:Hex	Cia	CV	Cif	CV	Cip	CV	Fen	CV	Del	CV
0.5	0.5			Filtro	40			55	62	63	49	329	42	77	32	314	68
0.5				Filtro +1.6		20		160	48	162	24	238	39	147	47	134	6.8
0.5	0.5	0.5		Filtro + 1.6 + Cu		20		17	57.6	34	47.9	91	45	40	52	27	46
0.5*	0.5			Filtro + 2.6		40		194	14	138	14	120	7	265	32	212	28
0.5	0.5			Filtro + 2.6		40		58	3.6	49	49	57	6.1	172	113	132	110
0.5*	0.6			Filtro + 1.6			40	82	12	83	17	92	13	84	19	83	15
0.5	0.5			Filtro + 1.6			40	91	11	88	11	85	5	80	11	83	15

Al = Alúmina, Sil = Silica, Hex = Hexano, DCM = Diclorometano, Ace Etil = Acetato de etilo, Cia = Cialotrina, Cif = Ciflutrina, Cip = Cipermetrina, Fen = Fenvalerato, Del = Deltametrina, CV = Coeficiente de variación
 *=Muestra de suelo agrícola

se utilizaron 0.5 mL de agua y 0.5 g de sílice para la extracción, adicionada con 100 μ L de la mezcla preparada con base en los LMP, y se eluyeron con 20 mL de diclorometano. Los porcentajes de recuperación obtenidos estuvieron en el rango del 83 al 97 % con coeficiente de variación menor al 11 %, como puede observarse en la **cuadro I**.

Para la matriz suelo en el **cuadro II**, se muestra que cuando se utilizó 0.5 g de suelo y 0.5 g sílice para la extracción y 1.8 g de alúmina para la purificación, adicionado con 100 μ L de la mezcla de piretroides a la concentración de los LMP y eluidos con 40 mL acetato de etilo:hexano (33 % v/v), esta última con base en lo propuesto por Esteve (2004). Se obtuvieron porcentajes de recuperación del 80 al 92 % con coeficientes de variación menores al 20 %. En ambos casos se cumple con lo establecido por USDA (1991). Además estas condiciones de trabajo mostraron menor interferencia y color en los extractos.

En lo que respecta a la linealidad del sistema cromatográfico, la respuesta del detector fue lineal en el rango de 50, 100 y 200 μ g/kg con un coeficiente de determinación para cialotrina de 0.9740, ciflutrina 0.9970, cipermetrina 0.9458, fenvalerato 0.9506 y deltametrina 0.9579. Estos resultados muestran un comportamiento lineal y son directamente proporcionales a la concentración del analito como lo describe Jenke (1996).

Una vez optimizado el método de extracción y establecidas las condiciones cromatográficas, se procedió al análisis de las muestras. Se analizaron un total de 71 muestras de agua (50 de uso urbano y 21 de uso agrícola), de las cuales el 77.5 % (55 de 71) pertenecen al Valle del Yaqui y 22.5 % (16 de 71) al Valle del Mayo. Únicamente 11 muestras presentaron residuos de piretroides, donde 18.1 % (10 de 11) corresponden al Valle del Yaqui y 6.25 % (1 de 11) al Valle del Mayo, de las cuales diez fueron de uso urbano y una de empleo agrícola. Lo anterior debido a que probablemente se realizaron aplicaciones recientes de estos productos. El límite mínimo de extracción en agua para cialotrina fue de 3.0 μ g/L para ciflutrina, cipermetrina y deltametrina fue de 6 μ g/L, mientras que para fenvalerato de 2 μ g/L.

En cuanto al suelo fueron analizadas un total de 123 muestras, de las cuales 102 corresponden a suelo urbano y 21 a suelo agrícola. El 85 % de las muestras analizadas fueron colectadas en el Valle de Yaqui (104 de 123) y 15 % (19 de 123) en el Valle del Mayo. Los resultados obtenidos de los análisis mostraron que tres muestras presentaron residuos de piretroides. El límite mínimo de extracción en suelo

para cialotrina y ciflutrina fue de 3 μ g/kg y para cipermetrina, fenvalerato y deltametrina de 3 μ g/kg.

DISCUSIÓN

Extracción de insecticidas piretroides en agua por el método de dispersión de matriz en fase sólida

Los porcentajes de recuperación en las muestras de agua se encontraron entre 83 y 97 % con coeficientes de variación menores al 10 %. Estos resultados son comparables con los reportados por Bogialli y Di Corsia (2007) en piretroides y por Valenzuela *et al.* (2006) en organofosforados, donde se utilizó el método de DMFS para la extracción de diversas muestras de alimentos. Sin embargo, en los estudios realizados por Hladick *et al.* (2008), al utilizar la técnica de extracción en fase sólida (EFS) en muestras de agua, obtuvieron un rango más amplio (70 a 107 %) en la recuperación de piretroides, con una menor precisión del obtenido por este grupo de trabajo. Por lo que se considera al método de DMFS como reproducible, exacto, económico y ecológico (por su consumo mínimo de disolventes) y puede ser utilizado en análisis rutinario de plaguicidas organofosforados en hortalizas como lo menciona Valenzuela *et al.* (2006), además de la posibilidad de emplearse para el análisis de piretroides en muestras ambientales.

Extracción de insecticidas piretroides en suelo por el método de dispersión de matriz en fase sólida

Este método ha sido utilizado de igual manera en diversas matrices, pero no específicamente para la identificación de piretroides en muestras de suelo. Sin embargo, se han utilizado otros métodos, como los reportados por Hernández *et al.* (2007), quienes emplearon la técnica de superficie de respuesta y el método de extracción asistida por microondas para la determinación de dos insecticidas piretroides (deltametrina y cipermetrina) y tres insecticidas organofosforados (dimetoato, diazinon y malatión) en suelo de uso agrícola, con recuperaciones mayores al 85 % para piretroides. Otro método aplicado para la determinación de insecticidas piretroides en suelo es el propuesto por Fernández *et al.* (2008), que usaron el método de microextracción en fase sólida obteniendo recuperaciones para cialotrina del 75 %, ciflutrina 97 %, cipermetrina 98 %, fenvalerato 94 % y deltametrina 81 %. Mientras que Rissato *et al.* (2005), emplearon la extracción por fluidos supercríticos (EFS) para la determinación de plaguicidas organoclorados, halogenados, organonitrogenados, organofosforados y piretroides en suelo agrícola,

CUADRO III. MUESTRAS POSITIVAS CON PIRETROIDES EN AGUA EN DIFERENTES POBLADOS DE LOS VALLES DEL YAQUI Y MAYO

Piretroide	Tipo de agua	Sitio	Número de muestras positivas	Concentración promedio ($\mu\text{g/L}$)
Cipermetrina	U,A	Valle del Yaqui	8-1	16.1
	U	Valle del Mayo	1	
Ciflutrina	U	Valle del Yaqui	4	9.3
Fenvalerato	U	Valle del Yaqui	1	16.9
Total (71)	U	Valle del Yaqui Valle del Mayo	11	2.8-29.4

A = Agrícola, U = Urbano

cuantificados por cromatografía de gases con detector de captura de electrones y recuperaciones mayores al 80 %. Todos los resultados anteriormente mencionados pueden ser comparables con los obtenidos en este estudio, donde las recuperaciones fueron del 82 al 92 % con coeficientes de variación menores al 19 % para suelo agrícola, mientras que para suelo urbano fueron del 80 al 91 % con coeficientes de variación menores al 15 %.

Análisis de muestras de agua

El piretroide que se detectó en todas las muestras que presentaron residuos fue cipermetrina, la concentración más alta de 29.4 $\mu\text{g/L}$ y la concentración mínima de 2.8 $\mu\text{g/L}$, seguido de ciflutrina con una concentración máxima de 24.4 $\mu\text{g/L}$ y mínima de 6.2 $\mu\text{g/L}$ por último el fenvalerato donde la concentración mayor fue de 10.6 $\mu\text{g/L}$ y la menor de 8.7 $\mu\text{g/L}$ (**Cuadro III**). Cabe mencionar que la mayoría de las muestras fueron de agua de uso urbano y una de empleo agrícola, ambas pertenecen al Valle del Yaqui. Lo anterior puede explicarse por la capacidad de descomposición que presentan los insecticidas piretroides en agua. En soluciones acuosas neutras o ácidas, la cipermetrina se hidroliza lentamente, mientras que a pH 9 (solución básica) la hidrólisis es más rápida (Kamrin 1997). Por lo anterior, se realizó la valoración del pH a las muestras positivas, las que estuvieron en el rango

de 8.3 a 9.8, permitiendo explicar la persistencia del analito. Actualmente no se cuenta con estudios previos sobre residuos de piretroides en muestras ambientales en Sonora, excepto los realizados por Burgos *et al.* (2005) sobre residuos de insecticidas organofosforados en camarón cultivado en granjas acuícolas en Sonora.

En lo que se refiere al Valle del Mayo se analizaron 16 muestras de las cuales 14 fueron de agua de uso urbano y 2 de uso agrícola, donde sólo una resultó positiva a cipermetrina con una concentración de 29.4 $\mu\text{g/L}$ y pH de 9.3 (**Cuadro III**).

Análisis de muestras de suelo

Del análisis de las muestras una resultó con cipermetrina (11.6 $\mu\text{g/kg}$) y dos con cialotrina (44.3 y 65.6 $\mu\text{g/kg}$) (**Cuadro IV**), observando que estas concentraciones son superiores a las reportadas por Esteve *et al.* (2004), quienes encontraron residuos de cipermetrina y deltametrina en suelo que van de 4.8 a 8.9 ng/g y de 29.0 a 52.5 ng/g, respectivamente, aunque es importante mencionar que en su caso ellos utilizaron un método de extracción diferente. En otro estudio reportado por Fernández *et al.* (2008), se determinaron residuos de 36 plaguicidas (incluyendo piretroides) en suelo de jardín, suelo agrícola y suelo industrial, el método empleado fue el de microextracción en fase sólida y detectaron residuos de piretroides en suelo de origen industrial en concentraciones de

CUADRO IV. MUESTRAS POSITIVAS CON PIRETROIDES EN SUELO EN DIFERENTES POBLADOS DEL VALLE DEL YAQUI

Piretroide	Tipo de agua	Sitio	Número de muestras positivas	Concentración promedio ($\mu\text{g/kg}$)
Cipermetrina	U	Valle del Yaqui	1	11.6
	U	Valle del Mayo		
Cialotrina	U	Valle del Yaqui	2	55.0
Total (123)	U	Valle del Yaqui Valle del Mayo	3	11.6-65.6

U = Urbano

51.6 ng/g para tetrametrina, 12.4 ng/g para ciflutrina y 4.2 ng/g para cifenotrin, mientras que para los otros tipos de suelo no reportaron residuos de piretroides, debido a que las características del suelo influyen en la eficiencia del método de extracción, principalmente por el contenido de materia orgánica (a mayor contenido de materia, mayor absorción de plaguicidas), ya que se considera un factor determinante en la descomposición de los plaguicidas y específicamente en los piretroides como la cipermetrina que es considerada menos persistente en suelos con bajo material orgánico (Kamrin 1997, Wadhwa *et al.* 2010). Por lo anterior se realizó una evaluación de materia orgánica en las muestras positivas, detectándose concentraciones de 7.7 a 11.1 en suelo de tipo urbano, valores mayores a los indicados en la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000 (SEMARNAT 2000) (mayores a 6.0) son considerados suelos con un alto contenido de materia orgánica.

El método de dispersión de matriz en fase sólida empleado en el presente estudio puede compararse con otros métodos de extracción ya que por primera vez se reporta para este tipo de matrices (suelo y agua). Considerando que los métodos más empleados para extracción de plaguicidas en suelo son el de fase sólida, por Soxhlet y asistida por microondas para residuos de piretroides. Se demuestra que el método analítico desarrollado en este estudio es comparable con otros métodos en cuanto a su confiabilidad (porcentajes de recuperación), y además es de fácil manejo con las matrices empleadas.

CONCLUSIONES

El método de dispersión de matriz en fase sólida (DMFS) utilizado resultó ser sencillo y rápido, ya que se emplean pequeñas cantidades de muestra y de disolvente. Siendo aplicable a un alto número de muestras ya que reduce su costo. Del total de muestras que presentaron residuos de piretroides el 93 % correspondieron a muestras de poblados localizados en el Valle del Yaqui.

Los residuos de cipermetrina detectados superan la CL_{50} (8.2-0.2 $\mu\text{g/L}$) para peces, invertebrados acuáticos y crustáceos y pueden ser una fuente de contaminación de acuíferos.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por Fondos Mixtos CONACyT-Gobierno del Estado de Sonora, proyecto

No. SON-2005-C01-22879. Los autores agradecen a la M. C. Patricia Grajeda Cota, por el apoyo técnico en la optimización del método de análisis de residuos de insecticidas piretroides.

REFERENCIAS

- Aldana-Madrid M.L., Valdez-Hurtado S., Vargas-Valdez N.D., Salazar-Lopez N.J., Silveira M.I., Loarca-Piña F.G., Rodríguez-Olibarria G., Wong-Corral F., Borboa-Flores J. y Burgos-Hernández A. (2008a). Insecticide residues in stored grains in Sonora, Mexico: Quantification and Toxicity Testing. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80, 93-96.
- Aldana-Madrid M.L., Miller-Sears M. y Valenzuela-Quintanar A.I. (2008b). Preliminary research for the establishment of a monitoring program for pesticide residues of Mexico's foods focusing on those with irreversible chronic effects. UC MEXUS-CONACyT. Grant number: CN-07-55.
- Bogialli S. y Di Corsia A. (2007). Matrix solid-phase dispersion as a valuable tool for extracting contaminants from foodstuffs. *J. Biochem. Biophys. Meth.* 70, 163-179.
- Burgos-Hernández A., García-Sifuentes C.O., Aldana-Madrid M.L. y Meza-Montenegro M.M. (2005). Detection and quantification of insecticides in shrimp grown in a coastal farm in Sonora, Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74, 335-341.
- Calonge M., Pérez Y., Ordóñez C., Reguera R., Balaña R. y Ordóñez D. (2002). Determinación de residuos de siete insecticidas organofosforados en frutas mediante cromatografía de gases con detector de nitrógeno-fósforo y confirmación por espectrometría de masas. *Rev. Toxicol.* 19, 55-60.
- CICOPLAFEST (2004). Catálogo Oficial de Plaguicidas. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. México, D.F. I-XI pp.
- Esteve F., Aman C., Pastor A. y de la Guardia M. (2004). Microwave-assisted extraction of pyrethroids from soil. *Anal. Chem. Acta* 522, 73-78.
- Fernández M., Llompart M., Lamas P., Lores M., García C., Cela R. y Dagnac T. (2008). Simultaneous determination of pyrethroids, organochlorines and other main pest protection agents in agricultural soil by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography. *J. Chrom.* 1188, 154-163.
- Hammarstrand K. (1976). *Gas Chromatography of Pesticide*. Varian. California, 31 pp.
- Hernández M., Peña M. y Mingorance D. (2007). Response surface methodology for the microwave-assisted

- extraction of insecticides from soil samples. *Anal. Bioanal. Chem.* 389, 619-630.
- Hladick M.L., Smalling K.L. y Kuivila K.M. (2008). A multi-residue method for the analysis of pesticides and pesticide degradates in water using hlb solid-phase extraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80, 139-144.
- Jenke D. R. (1996). Chromatographic method validation a review of current practices and procedures. *J. Liq. Chrom. Relat. Tech.* 719-736.
- Kamrin M. A. (1997). *Pesticides profiles: Toxicity, Environmental impact, and fate. Pyrethroids and other botanicals.* CRC Lewis Publishers, New York, 22 pp.
- Kolaczinski J.H. y Curtis C.F. (2004). Chronic illness as a result of low-level exposure to synthetic pyrethroid insecticides: a review of the debate. *Food Chem. Toxicol.* 42, 697-706.
- Rissato R.S., Galhiane S.M., Apon M.B. y Arruda P.S.M. (2005). Multiresidue analysis of pesticides in soil by supercritical fluid extraction/gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by chromatography-mass spectrometry. *J. Agr. Food. Chem.* 53, 62-69.
- SAGARPA (1995). Norma Oficial Mexicana NOM-028-ZOO-1995. Determinación de residuos de plaguicidas organofosforados, en hígado y músculo de bovinos, equinos, porcinos, ovinos, caprinos, cérvidos y aves, por cromatografía de gases. Secretaría de Agricultura Ganadería y Desarrollo Rural. Diario Oficial de la Federación. 24 de enero de 1996.
- SCFI (2006). Norma Mexicana NMX-132-SCFI-2006. Muestreo de Suelos para la Identificación y la Cuantificación de Metales y Metaloides y Manejo de la Muestra. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Diario oficial de la Federación. 5 de septiembre de 2006.
- SCFI (2001). Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de Agua – Determinación de Metales por Absorción Atómica en Agua Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas Método de Prueba (Cancela a la NMX-AA-051-1981). Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. Diario Oficial de la Federación. 25 de Marzo de 1980.
- SEMARNAT (2000). Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. 31 de Diciembre de 2002.
- USDA (1991). Pesticide Chemical News Guide. Unites States Department of Agriculture Washington, DC. 45 pp.
- Valenzuela-Quintanar A.I., Armenta-Corral R., Moreno-Villa E., Gutiérrez-Coronado L. y Grajeda-Cota P. (2006). Optimización y validación de un método de dispersión de matriz en fase sólida para la extracción de plaguicidas organofosforados en hortalizas. *Rev. Fac. Agron.* 23, 464-474.
- Wadhwa B.K., Singh P., Arora S. y Sharma V. (2010). Analysis of pesticide residues in soils. En: *Handbook of pesticide.* (L. M. L. Nollet, H. S. Rathore, Eds.). CRC Press, Boca Raton, Florida, 583 pp.