

PRIMER USO DE UN MATERIAL MESOPOROSO EN UN MÉTODO MULTIRRESIDUO PARA PRECONCENTRAR 218 PESTICIDAS EN AGUAS. CORRECCIÓN DEL EFECTO MATRIZ Y DE LAS PÉRDIDAS QUE TIENEN LUGAR EN EL PROCESO DE PRECONCENTRACIÓN

M. Martínez Galera^a, M.D. Gil García^{a,b}

^a Departamento de Química y Física, Campus Agroalimentario de Excelencia Internacional (Ceia3). Universidad de Almería 04120 Almería.

^b Laboratorio de Referencia de la Unión Europea para Residuos de Pesticidas en Frutas y Hortalizas, 04120 Almería.

RESUMEN

Se utilizó un material mesoporoso (MSU-1), preparado en el laboratorio, como sorbente en fase sólida para preconcentrar 218 pesticidas multiclase en aguas ambientales. Los pesticidas presentes en los extractos de las muestras se determinaron mediante cromatografía líquida de ultra alta resolución acoplada a espectrometría de masas en tándem. El ion más intenso se seleccionó como ion precursor. Tras la fragmentación en la cámara de colisión, se utilizó la transición más intensa (SRM1) para la cuantificación y tres puntos para la identificación y confirmación, tal como establece la Directiva 96/23/CE. Se realizó un estudio exhaustivo de las principales variables que afectan a la sorción/desorción de los pesticidas en el MSU-1 utilizando metodologías paso a paso (disolvente de elución, pH de la muestra y contenido en sales) y de superficie multi-respuesta (cantidad de sorbente, volumen de agua y volumen del disolvente de elución), siendo los valores óptimos sin adición de NaCl, 100 mg de sorbente MSU-1, 50 mL de muestra de agua a pH=6.0 y elución de los pesticidas con 5 mL de acetonitrilo. El efecto matriz se comprobó comparando las pendientes de las gráficas de calibración construidas en disolvente y en extracto blanco de matriz. El 80% de los pesticidas mostraron un efecto matriz bajo y el 20% mostraron un efecto matriz medio o alto. Se probaron dos estrategias de calibración para corregir el efecto matriz añadiendo los patrones de los pesticidas antes o después de la etapa de preconcentración. La primera estrategia corregía los errores sistemáticos debidos a la baja adsorción de los pesticidas en el MSU-1 así como el efecto matriz. El método se validó utilizando blancos de agua subterránea fortificados con 0,1, 0,25 y 0,5 µg/L de todos los pesticidas. Se obtuvieron recuperaciones comprendidas entre 54 y 130% (DER≤20%) para la mayoría de los pesticidas (90%), mientras que se obtuvieron recuperaciones ≥130% para 22, 10 y 5 pesticidas a 0,1, 0,25 µg/L y 0,5 µg/L, respectivamente. Se realizó un estudio de seguimiento de trece muestras de aguas subterráneas recogidas en Almería (sur de España) aplicando la metodología propuesta, encontrando 38 plaguicidas diferentes en las muestras analizadas. Sin embargo, la mayoría de ellos se encontraron en concentraciones inferiores a 0,1 µg/L, siendo imidacloprid, hexaflumuron y oxadixyl los más frecuentemente detectados en 7, 6 y 5 muestras, respectivamente. Sólo en 5 muestras, methiocarb (tres

muestras), pyrethrin I y pyrethrin II (una muestra) y hexaflumuron (una muestra) se encontraron a niveles superiores a 0,1 µg/L. El perfil ecológico del método se evaluó utilizando el National Environmental Methods Index (NEMI) y Analytical Eco-scale (AES).

Palabras claves: Material mesoporoso, MSU-1; Pesticidas multiclase; UPLC-MS/MS; Adición de patrón; Efecto matriz

1. Introducción

Para evitar pérdidas económicas e incrementar la actividad agrícola, en el control de plagas en la agricultura intensiva se llevan a cabo tratamientos de los cultivos con diferentes pesticidas [1]. Los pesticidas afectan a los organismos objetivo y a la totalidad del medioambiente, contaminando el ecosistema [2]. Los pesticidas ejercen efectos adversos sobre los ecosistemas y son considerados altamente tóxicos porque persisten en el medioambiente y se acumulan en los organismos [2]. Muchos pesticidas no son biodegradables y no pueden ser eliminados en las plantas de tratamiento de aguas residuales (WWTPs), de tal manera que entran como contaminantes en las aguas medioambientales. Además, los pesticidas pueden evaporarse, filtrarse a través del suelo o fluir hacia los ríos y pueden ser transportados a grandes distancias, impactando el medioambiente en regiones distantes [2]. Por eso, su presencia y efectos adversos sobre organismos no objetivo en diferentes compartimentos medioambientales son de gran preocupación y han sido estudiados en profundidad. Así, estas cuestiones han sido ampliamente revisadas [2,3]. Los datos publicados por la Comisión Europea en 2019 [4] mostraron 1331 tipos de pesticidas, entre los cuales 463 estaban aprobados, 667 no aprobados y 48 se encontraban bajo revisión por la Unión Europea (UE). En consecuencia, es posible usar muchos pesticidas con diferentes mecanismos de acción y efectos adversos y son necesarias estrategias analíticas para su determinación, principalmente en aguas medioambientales.

A tal fin, se han propuestos muchos métodos multirresiduo para mejorar la sensibilidad y selectividad de los existentes, eliminando especies interferentes presentes en la matriz de la muestra y

mejorando la preconcentración [5-9].

En un método multirresiduo, el tratamiento de la muestra es la primera etapa, que normalmente es la más tediosa y la que consume más tiempo. Sin embargo, a pesar de los avances conseguidos en las técnicas de separación y detección, el tratamiento de la muestra es crítico para conseguir resultados fiables. Se han desarrollado numerosas estrategias de preconcentración para aislar y concentrar analitos [10]. Por ejemplo, M.A. Farajzadeh y col. desarrollaron diferentes procedimientos de extracción que implicaban la microextracción en fase sólida dispersiva basada en la formación de eutécticos más ligeros que el agua [11], así como un método de extracción basado en el uso de nanopartículas de carbono amorfo preparadas por ellos y usadas para la extracción en fase sólida dispersiva (DSPE) acoplada a microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) [12] y un método de extracción sólido-líquido dispersivo (DSPE) usando polímeros orgánicos seguida de la elución con disolventes eutécticos [13]. Estos métodos se aplicaron a la extracción de pesticidas de muestras de jugo de frutas y leche, con recuperaciones próximas al 100%. La extracción en fase sólida (SPE) es uno de los métodos de extracción más ampliamente utilizados en el tratamiento de muestras medioambientales [14-16], siendo más versátiles aquellos que utilizan Oasis HLB. Este sorbente ha sido desarrollado para extraer un amplio rango de analitos debido a su equilibrio hidrofílico-lipofílico único [14,16]. Además, se han utilizado los sorbentes poliméricos de intercambio iónico en modo mixto, diseñados para extraer selectivamente analitos con propiedades ácidas o básicas débiles [15]. Aparte de los sorbentes mencionados, un gran número de nuevos sorbentes están siendo estudiados en estrategias de extracción y limpieza, incluyendo los materiales mesoporosos. Estos sorbentes combinan una superficie uniformemente ordenada, elevado volumen de poro, elevada área superficial, tamaño de poro bien definido, composición de las paredes controlable y canales moporosos y propiedades superficiales modificables [17,18]. Estos materiales se han utilizado con éxito en la preparación de muestras de alimentos para determinar xenobióticos [18], pero han sido escasamente aplicados al tratamiento de muestras para la determinación de pesticidas. Además, el número de pesticidas preconcentrados utilizando estos sorbentes es bajo, estando comprendido entre 2 y 13 [19-28]

Este trabajo trata del uso de un material mesoporoso tipo MSU-1 para preconcentrar 218 pesticidas en aguas subterráneas y superficiales y su determinación por cromatografía líquida de ultra-alta resolución y espectrometría de masas en tándem (UPLC-MS/MS). Para corregir el error sistemático debido a la preconcentración con SPE y el efecto matriz, se aplicó la metodología de la adición de patrón para cuantificar los pesticidas. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que ambos errores pueden corregirse

usando la adición de patrón antes de la preconcentración mediante SPE.

2. Experimental

2.1. Compuestos químicos y reactivos

Todos los patrones analíticos (pureza >98%) de los 218 pesticidas (**Tabla S1**, ver [ESM](#)) y patrones internos marcados isotópicamente (SIL) (carbendazim-d3, dichlorvos-d6, anthraquinone-d8 and malathion-d10) se compraron en LGC (Teddington, UK), Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) y Riedel de Hæn (Seelze, Germany).

Las disoluciones madre de los pesticidas individuales con concentraciones entre 900 y 1200 mg/L se prepararon en acetonitrilo y se almacenaron, protegidas de la luz, a -20°C, siendo estables durante al menos tres meses; las disoluciones de trabajo se prepararon diariamente por dilución de estas, en acetonitrilo:agua ultrapura (20:80, v/v).

Los disolventes orgánicos de grado LC (metanol, acetonitrilo, diclorometano, acetato de etilo, n-hexano y ácido fórmico) se compraron en Fluka Analytical (Steinheim, Germany) y el agua ultrapura de grado LC se compró en Fisher Chemical (Waltham, Ma, USA).

El surfactante Brij® S100 (Polioxietileno (100) estearil éter) y tetraetil ortosilicato (TEOS) se compraron en Sigma-Aldrich. Para preparar los cartuchos SPE se utilizaron jeringas de polipropileno (3 mL) y sus correspondientes frits de polietileno proporcionados por Supelco (España).

2.2. Procedimiento UPLC-MS/MS

Para analizar los pesticidas en muestras de agua se utilizó un UPLC 1290 acoplado a un Triple Quadrupolo (QqQ) 6490 de Agilent Technologies (USA). La separación cromatográfica se realizó en una columna Zorbax Eclipse Plus C8 (1.8 µm × 2.1 mm × 100 mm) de Agilent, mantenida 35°C en un horno. Para el control instrumental y el análisis de datos se utilizó un software Agilent MassHunter QQQ Acquisition and Quantification Analysis B.07.00 provisto de un software Dynamic MRM con una ventana de tiempo de retención de 0.8 min.

El volumen de muestra inyectada fue 5 µL, y todos los pesticidas se separaron en 15 min usando un programa de gradiente binario de fase móvil a un flujo constante de 0.3 mL/min. Después de cada inyección se lavó la columna analítica con un 100% de disolvente B durante 3 min.

El Sistema UPLC-MS incluía una fuente de ionización mediante electrospray (ESI), configurada como sigue: gas de secado a 120°C y 13 L/min, gas super-calentado a 375°C y 10 L/min, y una presión en el nebulizador de 45 psi. Como gas de nebulización y gas de colisión se utilizó N₂ de alta pureza.

El QqQ-MS/MS trabajaba en modo MRM, usando

ionización positiva (PI) and negativa (NI), dependiendo del pesticida. El voltaje de fragmentación fue 400 V y el voltaje del capilar fue 3000 V.

La optimización de la señal MS de cada pesticida (rango de masas de 50–800 m/z) se realizó utilizando disoluciones patrón individuales de cada uno (100 ng/mL en metanol:agua ultrapura 1:1, v/v). Como ion precursor para cada analito se seleccionó el más intenso en Q1 y, después, se seleccionaron las energías de colisión óptimas para las dos transiciones más intensas de cada analito seleccionando el modo ion producto en Q3, siendo la transición más intensa el ion de cuantificación (SRM1) y la menos intensa el ion de confirmación (SRM2).

2.3. Síntesis del sorbente MSU-1, caracterización y estabilidad

El material mesoporoso MSU-1 se sintetizó usando TEOS como precursor de la sílice y el surfactante no iónico Brij® S100 en medio ácido (1 M HCl) con interacciones por puentes de H [23].

Para caracterizar el material mesoporoso se utilizaron difracción de rayos X de polvo (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) e isoterma de adsorción-desorción de N₂, como en un trabajo previo [23].

El punto isoeléctrico (pI) se midió en un Zeta-meter MALVERN (Mod. Nano-ZS), utilizando 50 mg de muestra sólida y 5 mL de 0.1 M LiCl en 500 mL de agua ultrapura. El pH de la dispersión se ajustó con HCl 1 M entre pH 5.6 y 2.0.

La estabilidad del sorbente MSU-1 se estudió durante 3 meses y fue satisfactoria.

2.4. Proceso SPE

Para la preconcentración de los pesticidas en muestras de agua, se prepararon en el laboratorio cartuchos conteniendo el sorbente MSU-1 empacando 100 mg de material mesoporoso (previamente activado a 120°C durante 2 h) en una jeringa de 3 mL, entre dos frits de polietileno para conseguir la compactación del material, así como evitar su pérdida durante el proceso de preconcentración.

La preconcentración SPE semiautomática de los pesticidas en muestras de agua se realizó en un dispositivo de extracción de Waters (USA) conectado a una bomba de vacío Büchi Vac V-500 (Flawil, Switzerland), de tal manera que fue posible preconcentrar 12 muestras simultáneamente.

La SPE implicó las siguientes etapas:

- (i) Acondicionamiento del sorbente con 5 mL de agua ultrapura
- (ii) Carga de la muestra pasando 50 mL de muestra de agua ajustada a pH=6.0±0.1 a través del cartucho a un flujo de aproximadamente 5 mL/min.
- (iii) Secado del sorbente sólido pasando, a través de

él, aire durante 5 min seguido por N₂ durante otros 5 min.

- (iv) Elución de los compuestos retenidos con 5 mL de acetonitrilo
- (v) Eliminación del acetonitrilo con un flujo ligero de N₂
- (vi) Redisolución del extracto en 0.5 mL de acetonitrilo:agua ultrapura (20:80, v/v) para ser inyectado en el sistema UPLC-MS/MS

2.5. Muestras de agua medioambiental

La validación del método se realizó utilizando dos muestras de agua de pozos próximos a invernaderos (muestras 1 y 2) y dos muestras de agua de río (muestras 3 y 4), todos ellos situados en Almería (sur de España). Además, se tomaron aleatoriamente trece muestras de agua subterránea en las proximidades del Parque Natural de Cabo de Gata-Níjar, un área costera protegida en la esquina sur de España, pero rodeada de invernaderos, donde el agua subterránea se utiliza para riego.

Las muestras de agua se tomaron en botellas de plástico y se filtraron en el laboratorio a través de membranas de celulosa de 25 µm. Finalmente, se almacenaron a 4 °C durante no más de dos días.

3. Resultados y discusión

3.1. Método UPLC-MS/MS

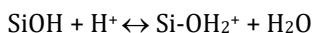
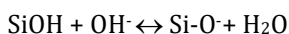
Se puso a punto un método UPLC-MS/MS para determinar 218 pesticidas en aguas medioambientales, basado en un método previamente optimizado para la determinación de 13 pesticidas [23]. La fase móvil consistió en un disolvente A: ácido fórmico al 0.1% y metanol al 2% en agua ultrapura y disolvente B: ácido fórmico al 0.1%, formiato amónico 5 mM y agua ultrapura con un 5% de metanol. El programa de elución comenzó con un gradiente lineal de 100% a 80% de disolvente A en 2 min, después un gradiente lineal hasta 100% de B en 15 min, y, finalmente, 2 min más con un 100% de B para lavar el sistema. El flujo fue constante e igual a 0.3 mL/min y el volumen de muestra inyectada fue 5 µL.

Para el análisis MS/MS, se optimizó la fuente ESI para cada pesticida, operando en modo PI o NI y registrando los iones en modo full-scan (rango de masas de 50–800 m/z). El ion más intenso se seleccionó como ion precursor y, después de la fragmentación en la cámara de colisión, los dos iones producto más abundantes se seleccionaron siguiendo la Guía Eurachem [29]. Para la cuantificación de cada uno de los pesticidas se utilizó la transición más intensa (SRM1) y para su identificación y confirmación se usaron tres puntos, como establece la Directiva 96/23/CE [30]. La **Fig. S1** (ver **ESM**) muestra el cromatograma de iones totales (TIC) de una disolución patrón de los analitos a un nivel de concentración de 10 µg/L (correspondiente a 0.1 µg/L en las muestras de agua).

3.2. Punto isoeléctrico y estructura superficial del MSU-1

La superficie del material MSU-1 está recubierta de

grupos silanol (-SiOH), que en agua pura están disociados según las siguientes reacciones [31]:



Por tanto, la superficie del MSU-1 puede estar cargada negativamente en suspensión acuosa a pH básico y cargada positivamente a pH ácido [31]. El comportamiento de las suspensiones de sílice [32] depende del pI del material MSU-1. En este estudio, el pI del MSU-1 fue ~3.8. Por lo tanto, a valores de pH inferiores al pI la superficie del MSU-1 estará cargada positivamente y a valores de pH superiores al pI, el material MSU-1 estará cargado negativamente. Además, como la exposición prolongada de la mesosilica a disoluciones alcalinas causa pérdida de uniformidad de los poros, así como una disminución significativa del tamaño de poro [6], la retención de los pesticidas en el sorbente MSU-1 se estudió entre pH 3 y 8.

3.3. Optimización de la SPE

A fin de establecer las mejores condiciones para la adsorción/desorción de los pesticidas objetivo en el sorbente MSU-1, se llevó a cabo la optimización de los principales parámetros que afectan al procedimiento de SPE (disolvente de elución, pH de la muestra, fuerza iónica, cantidad de sorbente y volumen de elución) usando muestras de agua ultrapura fortificadas con 0.1 µg/L de cada pesticida.

3.3.1. Disolvente de elución

En primer lugar, se seleccionó el disolvente o mezcla de disolventes para eluir completamente los analitos retenidos en el MSU-1. La elección del disolvente de elución depende de la cantidad y el tipo de sorbente y de las propiedades físicoquímicas de los analitos. En este sentido, los disolventes polares (por ejemplo acetonitrilo o metanol) consiguen la elución de los analitos polares mientras que los disolventes no polares (por ejemplo hexano) son recomendados para los analitos no polares. Debido a la diferente polaridad de los pesticidas objeto de estudio (pKow entre -0.81 y 8.1), la desorción de los pesticidas retenidos en el MSU-1 se estudió con cinco disolventes orgánicos que cubrían un amplio rango de polaridad (metanol, acetonitrilo, acetato de etilo, diclorometano y hexano). Se pasaron 10 mL de agua ultrapura (conteniendo 0.1 µg/L de cada uno de los pesticidas) a través de cartuchos de SPE empacados con 25 mg de MSU-1 a un flujo de unos 5 mL/min. Después de secar el sorbente (5 min aire y 5 min N₂) para eliminar el agua residual, los pesticidas retenidos fueron eluidos con 3 mL de cada uno de los disolventes orgánicos. Finalmente, el extracto se evaporó a sequedad bajo una débil corriente de N₂ y el residuo se disolvió en 0.5 mL de acetonitrilo:agua ultrapura (20:80,v/v) para ser inyectado en el sistema UPLC-MS/MS.

La Fig. 1(a) muestra las recuperaciones obtenidas en este estudio. Puede observarse que el diclorometano fue capaz de eluir la mayor parte de los pesticidas (201

pesticidas). Sin embargo, para más del 50% de ellos, las recuperaciones fueron excesivamente altas (>130%), mientras que el hexano eluyó menos del 25% de ellos (52 pesticidas con recuperaciones ≤ 50%). Para el resto de los disolventes estudiados (metanol, acetonitrilo y acetato de etilo) se obtuvieron recuperaciones similares, siendo acetonitrilo el disolvente más adecuado para la desorción (rango de recuperaciones 50-130%) para más del 60% de los pesticidas.

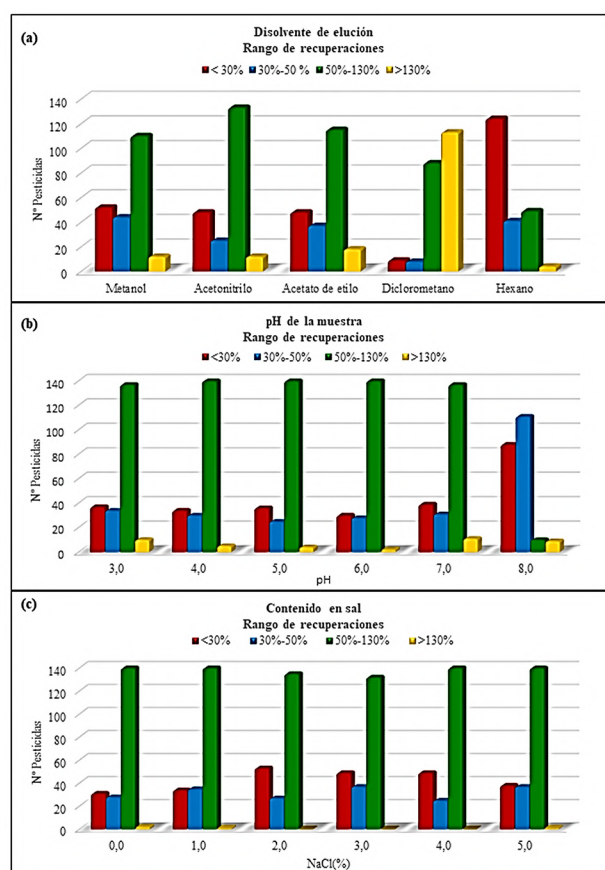


Fig. 1. Recuperaciones para los pesticidas, obtenidas en la optimización de: (a) disolvente de elución, (b) pH de la muestra y (c) contenido en sal

La Fig. 2 muestra las recuperaciones obtenidas para los pesticidas frente a su polaridad (pKow) para algunos de los disolventes de elución estudiados. En general, los pesticidas polares (pKow<4) eluían completamente con acetonitrilo, mientras que para los pesticidas menos polares (pKow>4) el mejor disolvente de elución fue hexano. Puede observarse que las mejores recuperaciones (próximas al 100%) se obtuvieron utilizando acetonitrilo como disolvente de elución. En consecuencia, el resto de los experimentos se llevaron a cabo usando acetonitrilo como disolvente para la elución de los pesticidas retenidos en el sorbente MSU-1.

Debido a que se encontró que, para algunos pesticidas, las recuperaciones y la polaridad no estaban correlacionadas, deben tenerse en cuenta otros aspectos tales como la solubilidad en agua y las características ácido-base de los mismos. Utilizando un disolvente orgánico polar o moderadamente polar,

las recuperaciones para oxasulfuron, uno de los pesticidas más polares ($pK_{ow} -0.81$) fueron buenas. Por el contrario, las recuperaciones fueron $<30\%$ para nitenpyram ($pK_{ow} -0.66$) en todos los disolventes orgánicos. Este comportamiento puede explicarse debido a la elevada solubilidad en agua de nitenpyram (590 g/L) [33].

3.3.2. pH de la muestra y contenido en sales

El pH y el contenido en sales de la muestra de agua puede afectar las interacciones entre los analitos y el material mesoporoso [23,34-36].

El pH del agua afecta a la forma de los analitos con propiedades ácido-base y a la carga superficial del sorbente MSU-1. Así, el pH de la muestra de agua determina si los analitos se encuentran en su forma iónica o molecular. Estudios previos mostraron que el pH de la muestra juega un papel importante en la retención de los pesticidas en el sorbente mesoporoso [23,35], principalmente los que presentan propiedades ácido-base. En este trabajo, algunos de los pesticidas presentan propiedades ácidas o básicas con pK_a comprendidos entre 0 y 13.1 (**Tabla S1** ver **ESM**), por lo que se optimizó el pH de la muestra de agua.

El pH de las muestras de agua ultrapura, fortificadas con todos los pesticidas ($0.1 \mu\text{g/L}$), se ajustó entre 3.0 y 8.0 y se preconcentraron 50 mL de cada una de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, usando 3 mL de acetonitrilo en la etapa de elución. El rango de pH se seleccionó de acuerdo con el pI y con el hecho de que a valores de pH superiores a 8,5, el material experimenta descomposición [37,38].

La **Fig. 1(b)** muestra los resultados obtenidos para los pesticidas extraídos frente al pH de la muestra de agua. Puede observarse que se obtuvieron recuperaciones similares para la mayoría de los pesticidas entre pH 3 y 7, pero cuando el pH de la muestra se ajustó a 8, las recuperaciones disminuyeron y fueron inferiores al 50% para un 92% de los pesticidas. Este comportamiento puede explicarse porque en condiciones básicas el MSU-1 no es adecuado para la retención o porque algunos pesticidas sufren degradación a ese pH.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el pH de las muestras de agua se ajustó a 6.0 para los siguientes experimentos.

Por otra parte, el contenido en sales del agua puede afectar a la retención de los analitos, aumentando o disminuyendo la eficacia de la extracción en el sorbente SPE. En este estudio, se añadió NaCl sólido, entre un 0 y un 5%, a las muestras de agua ultrapura fortificadas con todos los pesticidas ($0.1 \mu\text{g/L}$ de cada uno), previamente ajustadas a $\text{pH}=6.0$. De acuerdo con el procedimiento de SPE, se preconcentraron alícuotas de 50 mL de agua con 50 mg de MSU-1.

Los resultados obtenidos (**Fig. 1(c)**) mostraron que un incremento en el contenido en sales en la muestra de agua no afectaba significativamente la extracción de la mayoría de los pesticidas. Además, el alto contenido de

sal en el agua mejoró la retención de algunos pesticidas (los más polares y los muy solubles en agua). Por ejemplo, dicrotophos ($pK_{ow} = 0.5$ y una solubilidad en agua de 1000 g/L) incrementó la recuperación de un 8 a un 41% cuando la muestra de agua contenía un 1% de NaCl, y la recuperación permaneció constante incluso para un 5% de NaCl. Sin embargo, para los pesticidas no polares y menos solubles en agua, las sales presentes en el agua afectaron negativamente a su retención en el sorbente MSU-1. Ejemplos de este último comportamiento son pyridalyl ($pK_{ow} = 8$), tebufenpyrad ($pK_{ow} = 4.9$) y teflubenzuron ($pK_{ow} = 4.3$), cuyas recuperaciones eran próximas al 80% en agua ultrapura, pero cuando el contenido en sal aumentó hasta el 2% o superior, sus recuperaciones disminuyeron por debajo del 50%. Para el resto de los pesticidas (los de polaridad intermedia) su retención en el sorbente MSU-1 no se vio afectada por el contenido en sales.

El incremento en las recuperaciones para los pesticidas muy polares en aguas con elevado contenido en sales fue observado por E. Turiel y col. [39] para una de las dos triazinas estudiadas (altamente polares) (de-ethylatrazine), justificándolo mediante el efecto "salting-out". En otro trabajo, H. Lord y col. [40] también usaron este enfoque para justificar el incremento en la recuperación de los analitos. De acuerdo con estos autores, el efecto "salting-out" conlleva la formación de esferas de hidratación alrededor de las moléculas iónicas de la sal, de tal manera que este proceso de hidratación, que implica a moléculas de agua, disminuye la concentración del agua disponible para disolver las moléculas de analito. Sin embargo, este hecho puede afectar negativamente la retención de los analitos solubles en agua con valores elevados de pK_{ow} [40]. Por otra parte, aunque la presencia de sales en las muestras de agua mejora la retención de los pesticidas polares, también puede conducir a una mejora o una disminución de las señales en MS, conocidas como "efecto matriz", causando errores en la cuantificación en las muestras reales.

Teniendo en cuenta que las aguas naturales tienen concentraciones variables de sales y el comportamiento descrito anteriormente, no se adicionó NaCl a las muestras. Por eso se estudiaron otras estrategias adicionales para mejorar la retención de los pesticidas polares.

3.3.3. Otros factores que afectan a la SPE

Para mejorar la retención, principalmente de los pesticidas polares, deben optimizarse otros factores que afectan a la etapa de SPE, tales como la cantidad de sorbente MSU-1 en el cartucho, ya que el aumento en la cantidad de sorbente puede causar dos efectos opuestos.

Cuando se incrementa la cantidad de sorbente en el cartucho de SPE, su capacidad de retención aumenta y no tienen lugar pérdidas de los pesticidas más polares durante el proceso de preconcentración de la muestra

de agua. Sin embargo, los pesticidas más apolares son fuertemente retenidos y se necesita un mayor volumen de disolvente orgánico para su desorción completa durante la etapa de elución. Por eso, ambos factores (cantidad de sorbente y volumen de elución) están relacionados y deben optimizarse simultáneamente.

Además, la sensibilidad del procedimiento de SPE depende del factor de preconcentración. Así, si la cantidad de sorbente aumenta, es posible preconcentrar un mayor volumen de agua, el factor de

preconcentración es mayor y menores cantidades de pesticidas pueden detectarse en el agua. Por el contrario, si el volumen de agua preconcentrada aumenta pueden ocurrir pérdidas de los pesticidas más polares en el proceso de preconcentración, un efecto conocido como “breakthrough” o “rotura”. Como puede observarse, la cantidad de sorbente y el volumen de muestra también están relacionados.

Por eso, debe utilizarse un diseño experimental para optimizar simultáneamente los tres factores.

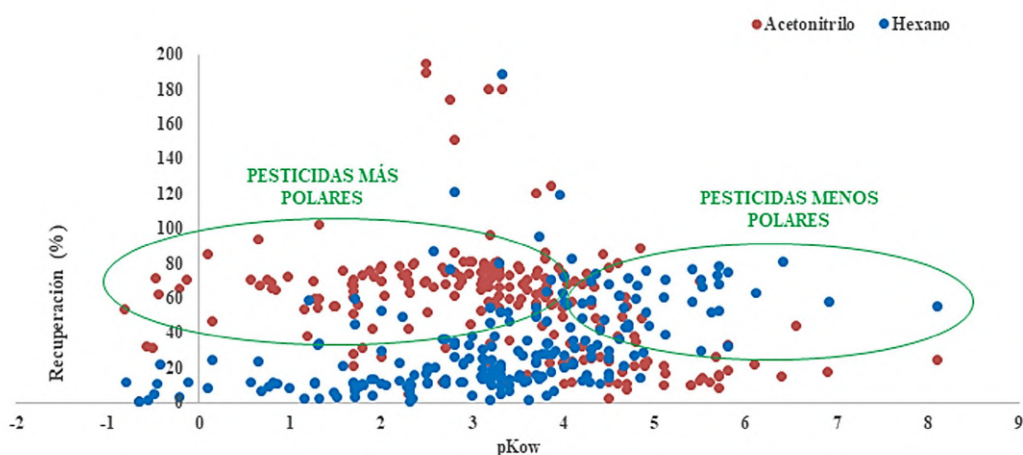


Fig. 2. Relación entre las recuperaciones y la polaridad de los pesticidas utilizando acetonitrilo y hexano como disolventes de elución

3.2.3.1. Metodología de la superficie de respuesta

La metodología de la superficie de respuesta (RSM) se aplicó para optimizar tres de los factores que afectan a la absorción y desorción de los pesticidas en el sorbente MSU-1. Se utilizó el diseño experimental de Box-Behnken (BBD) para tres factores y tres niveles, incluyendo tres réplicas para el valor central. La **Tabla S2** (ver [ESM](#)) muestra los valores de los tres factores a los tres niveles seleccionados en los quince experimentos. De acuerdo con estudios previos, se seleccionaron los siguientes niveles para los factores: cantidad de sorbente entre 25 y 100 mg, volumen de agua entre 50 y 100 mL y volumen de disolvente de elución entre 3 y 5 mL.

Se preconcentraron muestras de agua ultrapura ($\text{pH}=6.0\pm 0.1$), conteniendo la misma cantidad de pesticidas (5 ng de cada uno) y fijando los valores de los factores de acuerdo con el diseño experimental. Los extractos de las muestras se analizaron en el sistema UPLC-MS/MS y los analitos se cuantificaron usando curvas de calibrado con los patrones preparados en disolvente (*solvent-based calibration curves*). Para encontrar las condiciones óptimas para los tres factores se empleó la optimización multi-respuesta, usando la función de “desirability”.

Puesto que este trabajo implicaba la SPE de 218 pesticidas, se utilizaron 14 conjuntos de 16 pesticidas

cada uno (**Tabla S3**, [ESM](#)), que se establecieron de acuerdo con sus polaridades (pKow).

3.2.3.2. Analisis ANOVA

La significación estadística del efecto de los tres factores en el procedimiento SPE se evaluó mediante el análisis de la varianza (ANOVA, $p\text{-value}<0.05$) y su influencia positiva o negativa sobre la respuesta se mostró en diagramas de Pareto.

El test ANOVA mostró resultados estadísticamente significativos de los factores SPE para 89 pesticidas (**Tabla S3**, [ESM](#)). Así, un incremento en la cantidad de MSU-1 afectó a la preconcentración de 62 pesticidas (aumentando las recuperaciones para 51 de ellos). En comparación, el uso de un mayor volumen de disolvente de elución mejoró la elución de 22 pesticidas.

Hay que destacar que uno o más factores SPE afectaron a las respuestas de la mayoría de pesticidas muy polares (correspondientes a los conjuntos 1-3 de la **Tabla S3**, [ESM](#)) y a los pesticidas poco polares (correspondientes a los conjuntos 11-14 de la **Tabla S3**, [ESM](#)). De acuerdo con estos resultados, los factores más significativos para los pesticidas muy polares fueron la cantidad de sorbente (influencia positiva) y el volumen de muestra (influencia negativa).

Por eso, los pesticidas más polares fueron más retenidos a medida que aumentaba la cantidad de

sorbente, pero eluían durante el proceso de preconcentración si el volumen de muestra aumentaba.

Por el contrario, el factor más significativo que afectaba a las recuperaciones de los pesticidas menos polares fue la cantidad de sorbente MSU-1, que influyó negativamente a la etapa de preconcentración. Así, los pesticidas menos polares fueron fuertemente retenidos y una mayor cantidad de sorbente dificultaba la etapa de elución.

Por ejemplo, en la Fig. S2 (ver ESM) se muestra el diagrama de Pareto para aldicarb sulfone (conjunto 1) y spirodiclofen (conjunto 14). En el caso de aldicarb sulfone (Fig. S2(a)), los tres factores afectan a la preconcentración, siendo el volumen de muestra el más significativo. Simultáneamente, la cantidad de MSU-1 es la única variable significativa que afecta a la preconcentración de spirodiclofen (Fig. S2(b)).

3.2.3.3. Optimización multi-respuesta

Una vez evaluada la significación estadística de las tres variables SPE, se optimizaron modelos multi-respuesta para cada conjunto de pesticidas [41]. La Tabla S3 (ver ESM) muestra los valores óptimos obtenidos para los tres factores en cada conjunto de pesticidas.

Para los conjuntos 1 y 2 (pesticidas más polares) las condiciones óptimas son 100 mg de sorbente MSU-1, 50 mL de muestra de agua y elución con 4 mL de acetonitrilo. Para el resto de pesticidas, los valores óptimos para los tres factores son similares, oscilando la cantidad de MSU-1 entre 50 y 65 mg, el volumen de muestra entre 70 y 84 mL y el volumen de acetonitrilo para la elución entre 3.7 y 5 mL. Estos valores están de acuerdo con los resultados obtenidos en el test ANOVA.

La Fig. S3 (ver ESM) muestra las representaciones 3D de las superficies de respuesta obtenidas para el conjunto 14.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de optimización múltiple, puede concluirse que 100 mg de MSU-1, 50 mL de muestra de agua y 5 mL de acetonitrilo para la elución son las mejores opciones para la preconcentración de todos los pesticidas mediante SPE con el sorbente MSU-1.

3.3. Efecto matriz

Un problema importante en el análisis de pesticidas en muestras medioambientales mediante HPLC-ESI-MS/MS es la supresión o el incremento en la señal del analito debido a componentes de la matriz (es decir, el llamado “efecto matriz”). De acuerdo con la IUPAC el efecto matriz (EM) se define como los “efectos combinados de todos los componentes de la muestra, aparte del analito, sobre la medida del analito. Si puede identificarse un componente específico como causante de un efecto sobre la señal analítica, este se denomina “interferencia” [42]. El EM puede ser particularmente marcado en muestras complejas, cuando el analito co-eluye con otros componentes de

la matriz, lo que altera cuantitativamente los resultados del análisis, en detrimento de la validación del método ya que afecta a la reproducibilidad, linealidad, selectividad, exactitud y sensibilidad [42].

Debido a que el mismo analito puede responder de diferente manera en diferentes muestras y una muestra puede afectar a las señales de diferentes analitos de diferente forma, el EM es una variable fundamental [42]. Por eso, la evaluación del EM en muestras de diferentes tipos tiene que formar parte del proceso de validación de cualquier método analítico.

3.3.1 Evaluación del efecto matriz

El efecto de los componentes de la matriz que coeluyen con los pesticidas se estudió comparando las pendientes de las gráficas de calibrado obtenidas con los patrones preparados en disolvente (*solvent based calibration graphs*) y las gráficas de calibrado obtenidas con los patrones preparados en extracto blanco de matriz (*matrix-matched calibration graphs*) de acuerdo con la ecuación:

$$EM(\%) = \left[\left(\frac{\text{Pendiente de la curva de calibrado en blanco de matriz}}{\text{Pendiente de la curva de calibrado en disolvente}} \right) - 1 \right] \times 100$$

Valores de EM > |±20 %| reflejan una supresión (EM < -20%) o incremento (EM > 20%) de la señal debido a otros componentes de la muestra.

Se obtuvieron curvas de calibrado en disolvente usando cuatro disoluciones patrón de los pesticidas preparados en el disolvente de inyección (1-100 µg/L) y la pendiente para cada pesticida se comparó con la pendiente de la curva de calibrado obtenida usando disoluciones patrón de los pesticidas preparados en extracto SPE de matriz de cuatro muestras de aguas reales. En la Fig. 3 puede observarse que aproximadamente un 80% de los pesticidas presentaban un EM (%) bajo (≤ |20%|) en las cuatro muestras de agua estudiadas, mientras que para el resto de pesticidas, los valores de EM (%) fueron diferentes, dependiendo del tipo de agua y solo methiocarb sulfoxide presentó un EM(%) medio o alto en todos los tipos de aguas.

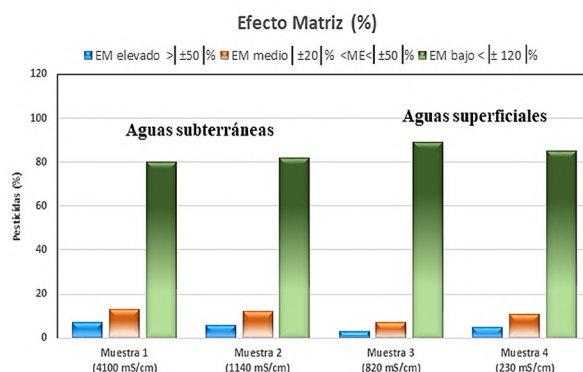


Fig. 3. Estudio del efecto matriz realizado en muestras de agua con diferente concentración de sales (diferente conductividad) y diferente naturaleza (dos aguas superficiales y dos aguas subterráneas)

Por otra parte, se observó que había relación entre el EM y el contenido en sales de la muestra de agua, de manera que cuando la conductividad del agua era mayor (mayor contenido en sales), un mayor número de analitos presentaron EM significativo, siendo mayor en las dos muestras de agua subterránea (muestra 1 y muestra 2).

De acuerdo con estos resultados, es necesario aplicar estrategias para corregir el efecto de los componentes de la matriz sobre la cuantificación de los pesticidas en las muestras de agua.

3.3.2 Corrección del efecto matriz

Se han propuesto algunas estrategias para corregir o disminuir el EM. Una de ellas es reducir el número de componentes de la matriz que entran en el MS/MS junto con el analito. Esto puede conseguirse mejorando la preparación de la muestra mediante una extracción más selectiva [43] y una limpieza más exhaustiva [44] o mejorando la separación cromatográfica [45-48]. Sin embargo, además de consumir mucho tiempo, el riesgo de pérdida de analitos o de contaminación de la muestra aumenta con cada etapa adicional de limpieza. Para la mejora de la separación cromatográfica se emplean tiempos de análisis mayores, asociados con picos más anchos y sensibilidades decrecientes. Otra opción es diluir la muestra e inyectar menos cantidad de ella, aunque esto puede tener como resultado una reducción en la sensibilidad [45].

Si estas estrategias no pueden eliminar el EM, este puede ser compensado frente a errores sistemáticos [49]. La estrategia más versátil es utilizar patrones marcados isotópicamente, pero son caros y, a menudo, no están disponibles para todos los analitos objeto de estudio, principalmente en métodos multiresiduo. También se ha utilizado la calibración usando patrones preparados en blancos de matriz; sin embargo, es muy difícil encontrar una matriz similar a la de la muestra que no contenga los analitos objeto de estudio, principalmente en análisis medioambiental. Recientemente, se ha propuesto la técnica “echo-peak”, que usa patrones no marcados, para compensar el EM, pero esta estrategia requiere que los analitos se encuentren muy bien separados. Por otra parte, cuando no se encuentra disponible un blanco de matriz, el método de la adición de patrón es probablemente la herramienta más adecuada para compensar los errores causados por el EM [49], aún consumiendo mucho tiempo y siendo muy laboriosa ya que para cada muestra problema es necesario analizar porciones fortificadas de esta.

De acuerdo con esta estrategia, cada extracto de muestra se fortifica con diferentes niveles de concentración de analito (es decir, antes de la inyección) para construir una curva de calibrado para cada muestra, de tal manera que la variabilidad de la matriz no es un punto crucial. M. Srüber y col. [49] estudiaron tres estrategias de calibración para compensar los errores debidos al EM de siete

derivados del naftaleno en diferentes muestras, encontrando que la adición de patrón para cada analito en cada muestra proporcionaba concentraciones exactas.

También es posible compensar la eficacia de la extracción y la supresión o incremento de la señal, es decir, la combinación entre EM y efectividad de la etapa de extracción. La Guía SANTE [50] tiene en cuenta los dos enfoques en relación a la adición de patrón: (i) fortificación de la muestra antes del proceso de extracción y (ii) fortificación del extracto obtenido después de la extracción.

Además, la fortificación de la muestra antes de la extracción también considera posibles interacciones entre los analitos y los componentes de la muestra [51].

Se realizaron dos experimentos usando la adición de patrón para obtener los mejores resultados en la determinación de pesticidas mediante SPE-UPLC-MS/MS. Este estudio se llevó a cabo con un blanco de agua subterránea (muestra 1) fortificada con todos los pesticidas a un nivel de concentración de 0.1 µg/L de cada uno.

En primer lugar, se preconcentraron tres alícuotas de una muestra de agua subterránea fortificada y dos extractos SPE se fortificaron con todos los pesticidas a dos niveles de concentración (adición de patrón después de la extracción mediante SPE). Así, las concentraciones de cada pesticida en las tres disoluciones patrón de calibrado fueron 0, 10 and 20 µg/L.

En segundo lugar, se añadieron diferentes cantidades de la disolución patrón de los pesticidas a las muestras de agua fortificadas y, tras la preconcentración SPE, se obtuvieron tres disoluciones patrón de calibrado con niveles de concentración de los plaguicidas de 0, 10 and 20 µg/L de cada pesticida (adición de patrón antes de la extracción mediante SPE).

En ambos experimentos, la cuantificación de los pesticidas en la muestra de agua subterránea fortificada se calculó por extrapolación en las curvas de calibrado. La **Fig. 4** muestra las recuperaciones obtenidas en ambos experimentos (detalles en la **Tabla S4, ESM**). Puede observarse que cuando la cuantificación se realiza con adición de patrón antes de la SPE, las recuperaciones mejoran para la mayoría de los pesticidas, y se encuentran entre el 50 y el 130%, siendo oxyfluorfen la excepción con recuperaciones <30%. Por el contrario, se obtuvieron bajas recuperaciones (<50%) para el 42% de los pesticidas cuando la adición de patrón se llevó a cabo después de realizar la extracción SPE.

A la vista de estos resultados, puede concluirse que la aplicación del método de la adición de patrón, adicionando los patrones de los pesticidas a la muestra antes de la preconcentración, proporciona mejores resultados que el procedimiento más frecuente, consistente en adicionar los patrones a los extractos después de la preconcentración mediante

SPE [52]. Esto es debido a que, de esta manera, los patrones de calibración están sometidos al mismo efecto debido al proceso completo que los analitos contenidos en la muestra. Además, también se corrigen los errores inherentes al proceso experimental.

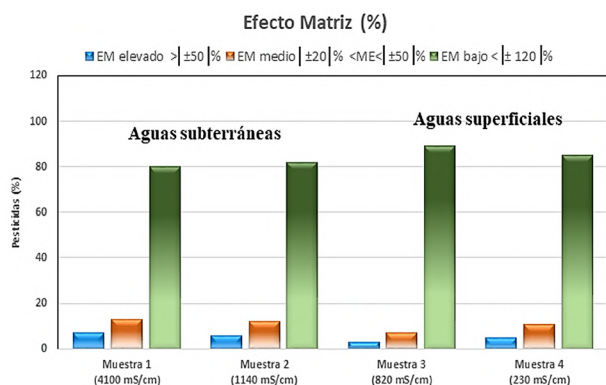


Fig. 4. Rango de recuperaciones obtenidas frente al porcentaje de pesticidas usando cuantificación mediante adición de patrón antes y después de la preconcentración

Tabla 1. Puntos de penalización (pp) de los reactivos utilizados en el método analítico

| | Reactivos | Sub-total pp | Total pp |
|--|---------------------------------|--------------|----------|
| Cantidad | <10 mL (acetónitrilo) | 1 | 1 |
| | 10-100 mL (metanol) | 2 | 2 |
| Peligrosidad (física, química, medioambiental, salud) | Menos peligroso (acetónitrilo) | 1 | 2 |
| | Más peligroso (metanol) | 2 | 6 |
| Energía | <0.1 Kwh por muestra (UPLC) | 0 | |
| Riesgos laborales | Emisión de vapor y gas al aire: | | |
| | Acetónitrilo | | |
| | Metanol | 3 | |
| | Ácido fórmico | 3 | |
| Desecho | | 3 | |
| | 1-10 mL (UPLC) | | |

3.4. Seguimiento del perfil ecológico del método desarrollado

Se utilizaron dos herramientas para evaluar el perfil ecológico del método: National Environmental Methods Index (NEMI) y Analytical Eco-scale (AES). NEMI se representa mediante un pictograma que contiene cuatro campos, estando los criterios resumidos en cuatro términos clave: PBT, Peligrosos, Corrosivos y Residuos.

Los respectivos cuadrantes del pictograma NEMI estarán coloreados de verde si los reactivos usados no son PBT (persistentes, bioacumulativos o tóxicos), no peligrosos, no corrosivos ($12 > \text{pH} > 2$) y la cantidad de residuo generado es $< 50 \text{ mL}$ [53,54]. En este caso, (Fig. 5), el cuadrante correspondiente a peligrosos no es verde porque tanto el disolvente de elución (acetónitrilo) como los modificadores orgánicos de la fase móvil (metanol y ácido fórmico) están incluidos en la lista EPA's TRI [55] y en las listas de Resource

Conservation and Recovery Acts [56]. Los otros tres cuadrantes son verdes porque el acetónitrilo, el metanol y el ácido fórmico son no PBTs, no peligrosos y no corrosivos (trabajando a $\text{pH}=6.0$), y la cantidad de residuo generado es de 3.5 mL ($< 50 \text{ mL}$).

Como el pictograma NEMI no proporciona suficiente información, se aplicó también la metodología AES Esta estrategia asigna puntos de penalización a cada reactivo, energía consumida y residuo generado, y los puntos de penalización se restan a 100. El método analítico se considera excelente si el valor Eco-Scale es > 75 , aceptable si el valor es > 50 e inadecuado si el valor es < 50 [53]. Los puntos de penalización se calcularon de acuerdo con un trabajo previo [54, 57] y la asignación de los puntos de penalización se muestra en la **Tabla 1**. Puede observarse que el método propuesto alcanzó una puntuación Eco-Scale de 80 sobre 100, por lo que puede considerarse una excelente alternativa verde

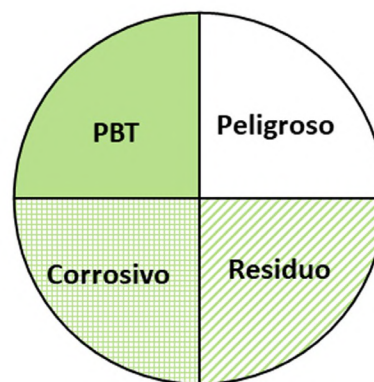


Fig. 5. Pictograma NEMI. El campo es verde si se cumple el requerimiento correspondiente

3.5. Validación: exactitud, precisión y selectividad

Una vez establecido que las mejores recuperaciones se consiguieron fortificando la muestra con los patrones de calibración antes del proceso de preconcentración, el método SPE-UPLC-MS/MS se validó en cuanto a exactitud, precisión y selectividad utilizando la muestra 1 (muestra de agua subterránea). La validación se llevó a cabo a tres niveles de concentración de los pesticidas en la muestra de agua subterránea (0.1, 0.25 y 0.5 $\mu\text{g/L}$).

A tal fin, a tres alícuotas de 50 mL de la muestra 1, fortificadas a los tres niveles de concentración, se adicionaron cantidades crecientes de los patrones de los pesticidas (0, 0.1, 0.2 y 0.4 $\mu\text{g/L}$). Todas las muestras (por triplicado) se preconcentraron de acuerdo con el método SPE propuesto y se cuantificaron utilizando el método de la adición de patrón antes de la SPE. La **Tabla 2** muestra las recuperaciones de los pesticidas (%) y la DER (%) obtenida para los tres niveles de concentración. Se obtuvieron recuperaciones entre 54 y 130% y $\text{DER}=\pm 20 \%$ para la mayoría de los pesticidas, pero para 22 pesticidas a 0.1 $\mu\text{g/L}$, 10 pesticidas a 0.25 $\mu\text{g/L}$ y 5 pesticidas a 0.5 $\mu\text{g/L}$, las recuperaciones fueron

superiores al 130%.

La selectividad del método propuesto se estudió utilizando el criterio establecido en la Directiva 96/23/CE [30]. En ninguna de las muestras reales se encontraron componentes de la matriz coeluyentes con los analitos y las ratios SRM2/SRM1 para todos los pesticidas estuvieron dentro de los intervalos de confianza establecidos para los pesticidas en disolvente ($\pm 30\%$).

3.6. Aplicación del método propuesto a muestras de aguas subterráneas reales

El método SPE-UPLC-MS/MS propuesto se aplicó a la determinación de los 218 pesticidas seleccionados en trece muestras de agua subterránea recogidas en las proximidades del Parque Natural de Cabo de Gata-Níjar, algunas de ellas de pozos cercanos a invernaderos. Para controlar la efectividad del procedimiento de SPE, junto con las muestras reales, se sometió al método propuesto una muestra de control (QC) fortificada con 0.1 $\mu\text{g/L}$ de cada pesticida.

La **Tabla 3** muestra los pesticidas encontrados en las muestras reales y detectados de acuerdo con los tres puntos de identificación establecidos por la Guía de UE [27], así como las recuperaciones obtenidas para estos pesticidas en la muestra QC, siendo todos ellos satisfactorios (recuperaciones entre 54 y 130%). Puede observarse que se identificaron en las muestras 38 pesticidas, pero la mayoría de ellos se encontraban a niveles de concentración inferiores a 0.1 $\mu\text{g/L}$ (valores semicuantitativos). La mayoría de los pesticidas detectados frecuentemente en agua subterránea fueron imidacloprid, hexaflumuron y oxadixyl en 7, 6 y 5 muestras, respectivamente. Por ejemplo, la **Fig. 6(a)** muestra las señales de MS/MS obtenidas para imidacloprid en la muestra QC (0.1 $\mu\text{g/L}$) y en la muestra M3 (nivel de concentración de 0.055 $\mu\text{g/L}$). Puede observarse que la ratio SRM2/SRM1 es la misma para ambas muestras, independientemente de la concentración de analito.

Por otra parte, los valores más altos ($>0.1 \mu\text{g/L}$) se encontraron para methiocarb en tres muestras a 1.150, 0.393 y 0.221 $\mu\text{g/L}$, para pyrethrin II en una muestra a 0.405 $\mu\text{g/L}$ y hexaflumuron en otra muestra a 0.120 $\mu\text{g/L}$, siendo todos ellos insecticidas. La **Fig. 6(b)** muestra las señales MS/MS para methiocarb en la muestra QC y en la muestra M7, que tenía el nivel de concentración más elevado (100 veces mayor que el máximo nivel permitido en agua potable por la UE). Puede observarse en este caso que la ratio SRM2/SRM1 de la muestra M7 (105.5%) es ligeramente menor que el de la muestra QC (110.8%) pero de acuerdo con el criterio establecido por la Directiva 96/23/CE [30].

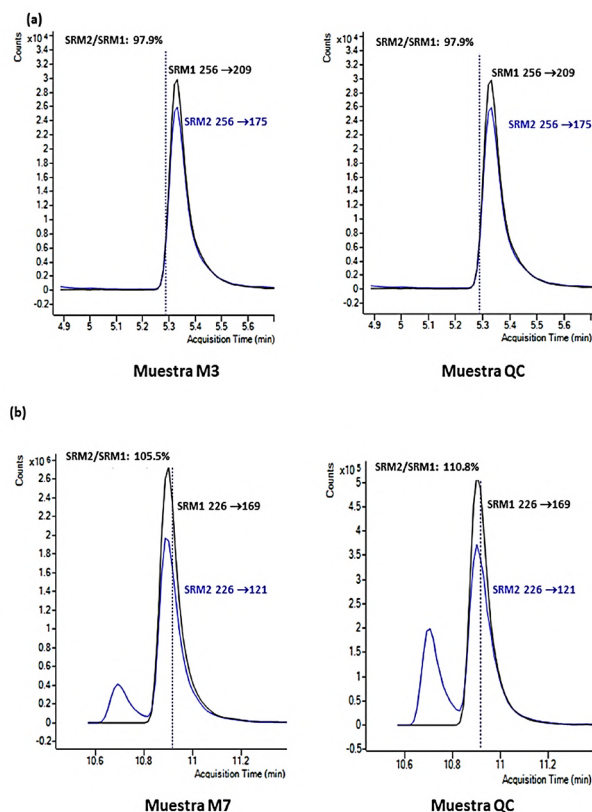


Fig. 6. Señales de MS para SRM1 y SRM2 de: (a) imidacloprid en la muestra M3 y en la muestra QC y (b) methiocarb en la muestra M7 y en la muestra QC

4. Conclusiones

En este trabajo, un material mesoporoso MSU-1 se sintetizó en el laboratorio y se usó para preconcentrar 218 pesticidas de diferente naturaleza.

Para optimizar los factores clave que afectan a la absorción/desorción de los pesticidas en el sorbente se utilizaron la metodología paso a paso (disolvente de elución, pH de la muestra y concentración de sales) y la metodología de la superficie multi-respuesta (cantidad de sorbente, volumen de agua y volumen del disolvente de elución, es decir, los factores que están relacionados).

Los analitos se determinaron por UPLC-MS/MS y se observó efecto matriz para un 20% de los pesticidas; por eso, para la cuantificación se utilizó la calibración mediante adición de patrón. En este sentido, se estudiaron dos estrategias, adicionando los patrones de pesticidas antes y después del proceso de preconcentración, es decir en la muestra blanco de agua y sobre el extracto blanco, respectivamente. Los resultados obtenidos fueron mejores cuando se realizó la fortificación antes de la SPE, es decir, fortificando el blanco de agua; esto es debido a que, de esta manera, los patrones de calibración y los analitos

contenidos en la muestra están sometidos al mismo efecto, debido a la muestra completa, y, además, también se corrigen los errores debidos al proceso experimental.

El método se validó utilizando un blanco de muestra de agua subterránea con alto contenido en sales y, después, se aplicó para analizar trece muestras colectadas en las proximidades del Parque Natural de Cabo de Gata-Níjar. Se encontraron 38 pesticidas diferentes con concentraciones inferiores a 0.1 µg/L para la mayoría de ellos. Sin embargo, tres insecticidas (methiocarb, hexaflumuron y pyrethrin II) se encontraron a niveles de concentración superiores a 0.1 µg/L, presentando methiocarb las concentraciones más elevadas en tres de las muestras analizadas (M5, M6 y M7).

El sorbente MSU-1, fue sintetizado por primera vez en nuestro laboratorio siguiendo un método barato y con alto rendimiento y se utilizó por primera vez para preconcentrar un elevado número de analitos (218 pesticidas en este caso) con excelente rendimiento.

Financiación

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades español (MICINN) y por el Gobierno Andaluz (FEDER 2014-202) para realizar los proyectos "CERTAIN" (PID2020-116230RB-I00) y "ARCO" (UAL2020-FQM-B2087)

Agradecimientos

Los autores agradecen al Campus Agroalimentario de Excelencia Internacional (CeIA3) y al Laboratorio de Referencia de la Unión Europea para Residuos de Pesticidas en Frutas y Hortalizas de la Universidad de Almería.

Referencias

- [1] [M. LeDoux, Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades, J Chromatogr. A 1218 \(2011\) 1021-1036, doi:10.1016/j.chroma.2010.12.097](#)
- [2] [R.M. de Souza, D. Seiberta, H.B. Quesada, F. de Jesus Bassetti, M.R. Fagundes-Klen, R. Bergamasco, Occurrence, impacts and general aspects of pesticides in surface water: A review, Process Saf. Environ. Prot. 135 \(2020\) 22-37, https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.035](#)
- [3] [T. Lu, Q. Zhang, Z. Zhang, B. Hu, J. Chen, J. Chen, H. Qian, Pollutant toxicology with respect to microalgae and cyanobacteria, J. Environ. Sci. 99 \(2021\) 175-186, https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.033](#)
- [4] [European Commission, 2019. EU Pesticides Database, https://ec.europa.eu/food/plants/pesticides/eu-pesticides-database es, accessed on 21 december 2021](#)
- [5] [L. Pareja, M.J. Martínez-Bueno, V. Cesio, H. Heinzen, A.R. Fernández-Alba, Trace analysis of pesticides in paddy field water by direct injection using liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry, J. Chromatogr. A 1218 \(2011\) 4790-4798, doi: 10.1016/j.chroma.2011.02.044](#)
- [6] [M.J. Gómez, S. Herrera, D. Solé, E. García-Calvo, A.R. Fernández-Alba, Spatio-temporal evaluation of organic contaminants and their transformation products along a river basin affected by urban, agricultural and industrial pollution, Sci. Total Environ. 420 \(2012\) 134-145, doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.01.029](#)
- [7] [A. Masiá, J. Campo, Al. Navarro-Ortega, D. Barceló, Y. Picó, Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River \(Catalonia, Spain\) and comparison with historical data, Sci. Total Environ. 503-504 \(2015\) 58-68, http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.095](#)
- [8] [A. Ccancapa, A. Masia a, A. Navarro-Ortega, Y. Picó, D. Barceló, Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment, Environ. Pollut. 211 \(2016\) 414-424, http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.059](#)
- [9] [M. Köck-Schulmeyer, C. Postigo, M. Farré, D. Barceló, M. López de Alda, Medium to highly polar pesticides in seawater: Analysis and fate in coastal areas of Catalonia \(NE Spain\), Chemosphere 215 \(2019\) 515-523, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.049](#)
- [10] [M. Nasiri, H. Ahmadzadeh, A. Amiri, Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review, Trends Anal. Chem. 123 \(2020\) 115772, https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115772](#)
- [11] [A. Jouyban, M.A. Farajzadeh, M.R.A. Mogaddam, A lighter-than-water deep eutectic-solvent-based dispersive liquid-phase microextraction method in a U-shaped homemade device, New J. Chem. 42 \(2018\) 10100-10110, DOI: 10.1039/c8nj00597d](#)
- [12] [M.A. Farajzadeh, A. Mohebbi, H. Fouladvand, M.R.A. Mogaddam, A new and facile method for preparation of amorphous carbon nanoparticles and their application as an efficient and cheap sorbent for the extraction of some pesticides from fruit juices, Microchem J. 155 \(2020\) 104795, https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104795](#)
- [13] [M. Nemati, M. Tuzen, M.A. Farajzadeh S. Kaya, M.R.A. Mogaddam, Development of dispersive solid-liquid extraction method based on organic polymers followed by deep eutectic solvents elution: application in extraction of some pesticides from milk samples prior to their determination by HPLC-MS/MS, Anal. Chim. Acta 1199 \(2022\) 339570, https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.339570](#)
- [14] [M. Kuster, M. López de Alda, D. Barceló, Liquid chromatography-tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters, J. Chromatogr. A 1216 \(2009\) 520-529, doi: 10.1016/j.chroma.2008.08.031](#)
- [15] [N. Fontanals, P.A.G. Cormack, R. M. Marcé, Francesc Borrull, Mixed-mode ion-exchange polymeric sorbents: dual-phase materials that improve selectivity and capacity, Trends Anal. Chem. 29 \(2010\) 765-779, doi: 10.1016/j.trac.2010.03.015](#)
- [16] [N. Gilart, F. Borrull, N. Fontanals, R.M. Marcé, Selective materials for solid-phase extraction in environmental analysis, Trends Environ. Anal. Chem. 1 \(2014\) e8-e18, http://dx.doi.org/10.1016/j.teac.2013.11.002](#)
- [17] [L. Zhao, H. Qin, R. Wu, H. Zou, Recent advances of mesoporous materials in mple preparation, J. Chromatogr. A 1228 \(2012\) 193- 204, doi: 10.1016/j.chroma.2011.09.051](#)
- [18] [N. Casado, D. Pérez-Quintanilla, S. Morante-Zarcelero, I. Sierra, Current development and applications of ordered mesoporous silicas and other solegel silica-based materials in food sample preparation for xenobiotics analysis, Trends Anal. Chem. 88 \(2017\) 167-184, http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2017.01.001](#)
- [19] [M. Zhang, H. Chen, L. Zhu, C. Wang, G. Ma, X. Liu, Solid-phase purification and extraction for the determination of trace neonicotinoid pesticides in tea infusion, J. Sep. Sci. 39 \(2016\) 910-917, doi: 10.1002/jssc.201501129](#)
- [20] [A. Bazmandegan-Shamili, A.M.H. Shabani, S. Dadfarnia, M.R. Moghadam, M. Saeidi, Preparation of magnetic mesoporous silica composite for the solid-phase microextraction of diazinon and malathion before their determination by high-performance liquid chromatography, J. Sep. Sci. 40 \(2017\) 1731-1738, doi: 10.1002/jssc.201601339](#)
- [21] [J.E. Pellicer-Castell, C. Belenguer-Sapiña, P. Amorós, J. El Haskouri, J.M. Herrero-Martínez, A. Mauri-Aucejo, Study](#)

- of silica-structured materials as sorbents for organophosphorus pesticides determination in environmental water samples. *Talanta* 189 (2018) 560–567. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.044>
- [22] J. Valimaña-Traverso, S. Morante-Zarcelero, D. Pérez-Quintanilla, M.A. García, I. Sierra, M.L. Marina, Cationic amine-bridged periodic mesoporous organosilica materials for off-line solid-phase extraction of phenoxy acid herbicides from water samples prior to their simultaneous enantiomeric determination by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 1566 (2018) 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.06.042>
- [23] L. Kharbouche, M.D. Gil García, A. Lozano, H. Hamaizi, M. Martínez Galera. Solid phase extraction of pesticides from environmental waters using an MSU-1 mesoporous material and determination by UPLC-MS/MS. *Talanta* 199 (2019) 612–619. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.092>
- [24] M.A. Florea, B. Purcareaanu, A. Bicu, V. Drumea, C.E. Gird, M. Grigoroscuta, D.E. Mihaiescu, G. Vasilievici, L. Olariu, Extraction of pesticide residues from plant extracts using regenerative MCM41 mesoporous materials. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 572 (2019) 012008. doi: 10.1088/1757-899X/572/1/012008
- [25] L. Fabrício S. Santosa, R. Anjos de Jesus, J.A. Santana Costa, L.G. Teixeira Gouveia, M.E. de Mesquita, S. Navickiene, Evaluation of MCM-41 and MCM-48 mesoporous materials as sorbents in matrix solid phase dispersion method for the determination of pesticides in soursop fruit (*Annona muricata*). *Inorg. Chem. Commun.* 101 (2019) 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.01.013>
- [26] H. Zhang, D. Zheng, Y. Zhou, H. Xia, X. Peng, Multifunctionalized magnetic mesoporous silica as an efficient mixed-mode sorbent for extraction of phenoxy carboxylic acid herbicides from water samples followed by liquid chromatography-mass spectrometry in tandem. *J. Chromatogr. A* 1634 (2020) 461645. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461645>
- [27] E. Pellicer-Castell, C. Belenguer-Sapiña, Pedro Amorós, J. El Haskouri, J.M. Herrero-Martínez, A.R. Mauri-Aucejo, Comparison of silica-based materials for organophosphorus pesticides sampling and occupational risk assessment. *Anal. Chim. Acta* 1110 (2020) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.008>
- [28] L.A. Fonseca Dinali, H. Leijoto de Oliveira, L. Suleimara Teixeira, W. de Souza Borges, K. Bastos Borges, Mesoporous molecularly imprinted polymer core@shell hybrid silica nanoparticles as adsorbent in microextraction by packed sorbent for multiresidue determination of pesticides in apple juice. *Food Chem.* 345 (2021) 128745. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128745>
- [29] Commission Decision 2002/657/EC of 12th August 2002, Implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results. *Off. J. Eur. Commun.* L221, Brussels, Belgium, (2002) 8–36
- [30] Council Directive 96/23/EC of 29 April 1996 on measures to monitor certain substances and residues thereof in live animals and animal products and repealing Directives 85/358/EEC and 86/49/EEC and Decisions 89/187/EEC and 91/664/EEC. *Off. J. Eur. Commun.* L125/10, Brussels, Belgium, (1996) 10–32
- [31] J.A. Alves Júnior, J.B. Baldo, The behavior of silica suspensions. *New Journal of Glass and Ceramics* 4 (2014) 29–37. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>
- [32] *New Journal of Glass and Ceramics* 4 (2014) 29–37. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>
- [33] Pesticide Properties DataBase (PPDB), Agriculture and Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>
- [34] L. Kharbouche, M.D. Gil García, A. Lozano, H. Hamaizi, M. Martínez Galera, Determination of personal care products in water using UHPLC-MS after solid phase extraction with mesoporous silica-based MCM-41 functionalized with cyanopropyl groups. *J. Sep. Sci.* 43 (2020) 2142–2153
- [35] M.D. Gil García, S. Dahane, F.M. Arrabal-Campos, M.M. Socías Viciana, M.A. García, I. Fernández, M. Martínez Galera, MCM-41 as novel solid phase sorbent for the pre-concentration of pesticides in environmental waters and determination by microflow liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry. *Microchem. J.* 134 (2017) 181–190. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.06.008>
- [36] S. Dahane, M. Martínez Galera, M.E. Marchionni, M.M. Socías Viciana, A. Derdour, M.D. Gil García, Mesoporous silica based MCM-41 as solid-phase extraction sorbent combined with micro-liquid chromatography-quadrupole-mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals in waters. *Talanta* 152 (2016) 378–391. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.013>
- [37] S. Hudson, E. Magner, J. Cooney, B.K. Hodnett, Methodology for the Immobilization of Enzymes onto Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 19496–19506. DOI: 10.1021/jp052102n
- [38] L.T. Gibson, Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: Part B removal from aqueous solution. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5173–5182. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60095e>
- [39] E. Turiel, P. Fernández, C. Pérez-Conde, C. Cámara, Trace-level determination of triazines and several degradation products in environmental waters by disk solid-phase extraction and micellar electrokinetic chromatography. *J. Chromatogr. A* 872 (2000) 299–307. PII: S0021-9673(99)01298-4
- [40] H. Lord, J. Pawliszyn, Microextraction of drugs. *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 17–63. PII: S0021-9673(00)00836-0
- [41] L. Vera-Candioti, M.D. Gil García, M. Martínez Galera, H.C. Goicoechea, Chemometric assisted solid-phase microextraction for the determination of anti-inflammatory and antiepileptic drugs in river water by liquid chromatography–diode array detection. *J. Chromatogr. A* 1211 (2008) 22–32. doi:10.1016/j.chroma.2008.09.093
- [42] M. Cortese, M.R. Gigliobianco, F. Magnoni, R. Censi, P. Di Martino, Compensate for or minimize matrix effects? Strategies for overcoming matrix effects in liquid chromatography-mass spectrometry technique: A tutorial review. *Molecules* 25 (2020) 3047. doi: 10.3390/molecules25133047
- [43] B.K. Matuszewski, M.L. Constanzer, C.M. Chavez-Eng, Matrix effect in quantitative LC/MS/MS analyses of biological fluids: a method for determination of finasteride in human plasma at picogram per milliliter concentrations. *Anal. Chem.* 70 (1998) 882–889. <https://doi.org/10.1021/ac971078>
- [44] D.L. Buhrmann, P.I. Price, P.I. Rudewicz, Quantitation of SR 27417 in human plasma using electrospray liquid chromatography-tandem mass spectrometry: A study of ion suppression. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7 (1996) 1099–1105. [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(96\)00072-4](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(96)00072-4)
- [45] B.K. Choi, D.M. Hercules, A.I. Gusev, Effect of liquid chromatography separation of complex matrices on liquid chromatography-tandem mass spectrometry signal suppression. *J. Chromatogr. A* 907 (2001) 337–342. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)01052-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)01052-9)
- [46] B.K. Choi, D.M. Hercules, LC-MS/MS signal suppression effects in the analysis of pesticides in complex environmental matrices. A.I. Gusev, Fresenius J. Anal. Chem. 369 (2001) 370–377. <https://doi.org/10.1007/s002160000661>
- [47] R. Pascoe, J.P. Foley, A.I. Gusev, Reduction in matrix-related signal suppression effects in electrospray ionization mass spectrometry using on-line two-

- dimensional liquid chromatography. *Anal. Chem.* 73 (2001) 6014-6023. <https://doi.org/10.1021/ac0106694>
- [48] E. Dijkman, D. Mooibroek, R. Hoogerbrugge, E. Hogendoorn, J.-V. Sancho, O. Pozo, F. Hernández, Study of matrix effects on the direct trace analysis of acidic pesticides in water using various liquid chromatographic modes coupled to tandem mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 926 (2001) 113-125. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01040-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01040-8)
- [49] M. Stüber, T. Reemtsma, Evaluation of three calibration methods to compensate matrix effects in environmental analysis with LC-ESI-MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 378 (2004) 910-916. doi: 10.1007/s00216-003-2442-8
- [50] European Commission, Safety of the food chain pesticides and biocides. SANTE/12682/2019. in: *Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed, 2019.*
- [51] S. Dahane, M.D. Gil García, A. Uclés Moreno, M. Martínez Galera, M.M. Socías Viciano, A. Derdour, Determination of eight pesticides of varying polarity in Surface waters using solid phase extraction with multiwalled carbon nanotubes and liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry. *Microchim. Acta* 182 (2015) 95-103. doi: 10.1007/s00604-014-1290-x
- [52] F. Raposo, D. Barceló, Challenges and strategies of matrix effects using chromatography-mass spectrometry: An overview from research versus regulatory viewpoints. *Trends Anal. Chem.* 134 (2021) 116068. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116068>
- [53] H. Shaaban, A. Mostafa, W. Alhajri, L. Almubarak, K. AlKhalifah, Development and validation of an eco-friendly SPE-HPLC-MS method for simultaneous determination of selected parabens and bisphenol A in personal care products: Evaluation of the greenness profile of the developed method. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 41 (2018) 621-628. <https://doi.org/10.1080/10826076.2018.1499527>
- [54] A. Gałuszka, P. Konieczka, Z.M. Migaszewski, J. Namieśnik, Analytical Eco-Scale for assessing the greenness of analytical procedures. *TrAC-Trends Anal. Chem.* 37 (2012) 61-72. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.03.013>
- [55] <https://dec.vermont.gov/sites/dec/files/ead/documents/Forms/EPA%20Toxic%20Release%20Inventory%202020.pdf>
- [56] <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-1/subchapter/part261#subpart-D>
- [57] H.K. Chanduluru, A. Sugumaran, Assessment of greenness for the determination of voriconazole in reported analytical methods. *RSC Adv.* 12 (2022) 6683-6703. DOI: 10.1039/d1ra08858k

Tabla 2. Recuperaciones (%) y DER (%) obtenidos usando la calibración mediante la adición de patrón sobre una muestra blanco de agua subterránea fortificada a tres niveles de concentración

| Pesticida | 0.1 mg/L | | 0.25 mg/L | | 0.5 mg/L | |
|---------------------|-------------------|---------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| | Recuperación (%)* | DER (%) | Recuperación (%)* | DER (%) | Recuperación (%)* | DER (%) |
| Acetamiprid | 100 | 12 | 88 | 14 | 87 | 8 |
| Alachlor | 117 | 10 | 102 | 16 | 96 | 13 |
| Albendazole | 100 | 5 | 112 | 15 | 105 | 16 |
| Aldicarb | 105 | 18 | 84 | 12 | 82 | 9 |
| Aldicarb-sulfone | 107 | 16 | 98 | 12 | 91 | 13 |
| Ametoctradin | 97 | 21 | 115 | 12 | 87 | 10 |
| Anilofos | 104 | 21 | 103 | 16 | 95 | 15 |
| Atrazine | 103 | 7 | 85 | 11 | 89 | 7 |
| Avermectin B1a | 117 | 18 | 107 | 17 | 108 | 15 |
| Azinphos-ethyl | 128 | 16 | 133 | 10 | 117 | 17 |
| Azinphos-methyl | 127 | 18 | 98 | 18 | 104 | 12 |
| Azoxystrobin | 108 | 11 | 79 | 2 | 92 | 7 |
| Benalaxyl | 118 | 21 | 98 | 13 | 106 | 15 |
| Bendiocarb | 102 | 4 | 85 | 13 | 81 | 8 |
| Bitertanol | 94 | 16 | 84 | 14 | 90 | 12 |
| Boscalid | 112 | 21 | 93 | 11 | 95 | 11 |
| Bromacil | 162 | 19 | 124 | 16 | 116 | 10 |
| Bromuconazole | 113 | 23 | 114 | 21 | 107 | 18 |
| Bupirimate | 112 | 12 | 111 | 23 | 99 | 14 |
| Buprofezin | 124 | 23 | 89 | 19 | 86 | 17 |
| Carbaryl | 111 | 22 | 104 | 25 | 91 | 21 |
| Carbendazim | 91 | 10 | 91 | 21 | 86 | 14 |
| Chlorantraniliprole | 103 | 22 | 106 | 17 | 101 | 11 |
| Chlorbromuron | 103 | 9 | 95 | 13 | 109 | 9 |
| Chlorfenvinphos | 105 | 10 | 80 | 14 | 85 | 11 |
| Chlorfluazuron | 91 | 23 | 74 | 15 | 83 | 16 |
| Chlorotoluron | 130 | 19 | 96 | 10 | 102 | 13 |
| Chloroxuron | 113 | 16 | 78 | 9 | 76 | 7 |
| Chlorpropham | 99 | 12 | 95 | 20 | 89 | 14 |
| Chlorpyrifos | 156 | 27 | 101 | 17 | 110 | 14 |
| Chlorpyrifos-methyl | 100 | 28 | 114 | 14 | 94 | 16 |
| Chromafenozide | 93 | 21 | 128 | 21 | 114 | 18 |
| Clofentezine | 144 | 18 | 121 | 19 | 99 | 15 |
| Clomazone | 95 | 13 | 87 | 15 | 80 | 9 |
| Coumaphos | 130 | 16 | 131 | 10 | 118 | 7 |
| Cyazofamid | 142 | 22 | 119 | 18 | 112 | 21 |
| Cyflufenamid | 126 | 31 | 91 | 5 | 85 | 7 |
| Cyhalofop-butyl | 127 | 33 | 82 | 14 | 95 | 12 |
| Cymoxanil | 112 | 13 | 110 | 19 | 104 | 9 |

ACTUALIDAD ANALÍTICA

| | | | | | | |
|---------------------------|-----|----|-----|----|-----|----|
| Cyproconazole | 114 | 16 | 91 | 21 | 88 | 12 |
| Cyprodinil | 107 | 20 | 74 | 9 | 83 | 10 |
| DEET | 109 | 10 | 80 | 16 | 95 | 13 |
| Demeton-S-methyl | 100 | 22 | 103 | 11 | 91 | 8 |
| Demeton-S-methylsulfone | 87 | 21 | 86 | 12 | 76 | 5 |
| Demeton-S-methylsulfoxide | 84 | 21 | 86 | 10 | 89 | 8 |
| Desethylterbuthylazine | 113 | 5 | 104 | 16 | 95 | 14 |
| Diazinon | 115 | 23 | 81 | 9 | 75 | 9 |
| Dichlorvos | 78 | 15 | 112 | 17 | 94 | 7 |
| Dicrotophos | 96 | 14 | 87 | 17 | 80 | 15 |
| Diethofencarb | 104 | 22 | 118 | 11 | 101 | 8 |
| Difenoconazole | 117 | 23 | 107 | 19 | 96 | 17 |
| Difenoaxuron | 108 | 10 | 99 | 10 | 105 | 13 |
| Diflubenzuron | 134 | 17 | 97 | 12 | 98 | 12 |
| Dimethoate | 107 | 5 | 111 | 15 | 103 | 9 |
| Dimethomorph | 106 | 8 | 92 | 16 | 109 | 7 |
| Dimethylvinphos | 107 | 17 | 100 | 12 | 95 | 14 |
| Diniconazole | 129 | 13 | 109 | 15 | 112 | 17 |
| Diuron | 116 | 12 | 96 | 15 | 90 | 9 |
| Edifenphos | 117 | 6 | 77 | 15 | 76 | 10 |
| Epoxiconazole | 110 | 22 | 84 | 16 | 94 | 21 |
| Ethiofencarb | 94 | 22 | 97 | 12 | 86 | 8 |
| Ethiprole | 100 | 18 | 114 | 19 | 101 | 12 |
| Ethirimol | 86 | 13 | 92 | 20 | 90 | 15 |
| Ethoprophos | 161 | 23 | 89 | 15 | 95 | 15 |
| Etofenprox | 127 | 17 | 100 | 12 | 86 | 8 |
| Etoxazole | 127 | 14 | 121 | 17 | 106 | 12 |
| Famoxadone | 152 | 26 | 143 | 25 | 125 | 23 |
| Fenamidone | 102 | 10 | 92 | 11 | 86 | 15 |
| Fenamiphos | 100 | 22 | 107 | 17 | 99 | 16 |
| Fenamiphos-sulfone | 96 | 9 | 96 | 18 | 84 | 9 |
| Fenamiphos-sulfoxide | 90 | 16 | 89 | 11 | 92 | 9 |
| Fenarimol | 113 | 18 | 106 | 17 | 110 | 14 |
| Fenazaquin | 148 | 23 | 163 | 21 | 134 | 23 |
| Fenbendazole | 114 | 13 | 111 | 9 | 99 | 7 |
| Fenbuconazole | 139 | 32 | 97 | 18 | 112 | 17 |
| Fenhexamid | 102 | 26 | 100 | 18 | 92 | 19 |
| Fenoxycarb | 128 | 22 | 115 | 10 | 117 | 8 |
| Fenpropimorph | 112 | 16 | 104 | 19 | 111 | 17 |
| Fenpyrazamine | 106 | 11 | 105 | 17 | 98 | 15 |
| Fenpyroximate (E) | 145 | 21 | 150 | 18 | 147 | 15 |
| Fenthion | 99 | 12 | 126 | 17 | 107 | 11 |
| Fenthion-sulfone | 99 | 7 | 95 | 7 | 102 | 14 |
| Fenthion-sulfoxide | 94 | 12 | 91 | 15 | 83 | 12 |
| Fenuron | 99 | 10 | 93 | 19 | 101 | 8 |
| Fipronil | 101 | 4 | 89 | 21 | 99 | 13 |
| Fluacrypyrim | 128 | 21 | 106 | 18 | 113 | 16 |
| Fluazifop | 95 | 16 | 69 | 15 | 75 | 12 |
| Flubendiamide | 96 | 12 | 114 | 25 | 105 | 14 |
| Fludioxonil | 137 | 16 | 88 | 13 | 94 | 7 |
| Flufenoxuron | 106 | 10 | 89 | 10 | 79 | 5 |
| Fluometuron | 107 | 17 | 100 | 21 | 119 | 23 |
| Fluopicolide | 110 | 7 | 94 | 15 | 97 | 11 |
| Fluopyram | 117 | 10 | 93 | 16 | 102 | 12 |
| Fluquinconazole | 131 | 21 | 105 | 20 | 84 | 14 |
| Flusilazole | 96 | 10 | 81 | 7 | 89 | 10 |
| Flutriafol | 107 | 13 | 104 | 9 | 96 | 12 |
| Fluxapyroxad | 117 | 15 | 130 | 20 | 115 | 15 |
| Fosthiazate | 111 | 12 | 107 | 16 | 91 | 12 |
| Haloxypop | 89 | 7 | 90 | 12 | 84 | 14 |
| Hexaconazole | 95 | 8 | 87 | 14 | 79 | 6 |
| Hexaflumuron | 106 | 14 | 105 | 18 | 114 | 22 |
| Hexythiazox | 116 | 13 | 102 | 6 | 96 | 8 |
| Imidacloprid | 86 | 17 | 83 | 14 | 80 | 9 |
| Indoxacarb | 126 | 18 | 133 | 14 | 119 | 14 |
| Iprovalicarb | 101 | 9 | 88 | 20 | 96 | 10 |
| Isocarbophos | 116 | 20 | 94 | 12 | 83 | 9 |
| Isofenfos-methyl | 124 | 22 | 84 | 16 | 98 | 15 |
| Isoprocarb | 125 | 16 | 82 | 23 | 92 | 18 |
| Isoprothiolane | 136 | 17 | 151 | 19 | 131 | 15 |
| Isoproturon | 105 | 13 | 96 | 17 | 104 | 12 |
| Isoxaflutole | 95 | 8 | 97 | 12 | 84 | 10 |
| Kresoxim-methyl | 101 | 12 | 113 | 13 | 108 | 11 |
| Lenacil | 129 | 22 | 104 | 17 | 95 | 14 |
| Linuron | 104 | 5 | 89 | 17 | 113 | 11 |
| Lufenuron | 93 | 18 | 90 | 11 | 86 | 14 |

ACTUALIDAD ANALÍTICA

| | | | | | | |
|----------------------|-----|----|-----|----|-----|----|
| Malathion | 111 | 13 | 98 | 10 | 108 | 7 |
| Mandipropamid | 103 | 28 | 80 | 9 | 89 | 11 |
| MCPB | 89 | 9 | 95 | 13 | 81 | 10 |
| Mebendazole | 103 | 13 | 99 | 17 | 87 | 15 |
| Mepanipyrim | 105 | 20 | 128 | 16 | 101 | 14 |
| Meptyldinocap | 92 | 17 | 70 | 19 | 89 | 22 |
| Metaflumizone (E) | 100 | 20 | 66 | 19 | 75 | 14 |
| Metalaxyl | 107 | 13 | 94 | 16 | 86 | 13 |
| Metamitron | 106 | 19 | 90 | 21 | 109 | 16 |
| Metconazole | 98 | 11 | 70 | 18 | 78 | 14 |
| Methidathion | 106 | 15 | 94 | 14 | 101 | 17 |
| Methiocarb | 103 | 9 | 99 | 16 | 88 | 15 |
| Methiocarb-sulfone | 106 | 18 | 93 | 17 | 97 | 18 |
| Methiocarb-sulfoxide | 100 | 16 | 91 | 16 | 84 | 11 |
| Methomyl | 130 | 5 | 121 | 18 | 114 | 15 |
| Methoxyfenozide | 139 | 17 | 108 | 13 | 93 | 10 |
| Metobromuron | 107 | 16 | 95 | 21 | 79 | 9 |
| Metolachlor | 117 | 17 | 102 | 20 | 109 | 9 |
| Metolcarb | 135 | 20 | 102 | 17 | 110 | 19 |
| Metrafenone | 102 | 13 | 79 | 13 | 81 | 8 |
| Monocrotophos | 87 | 11 | 86 | 10 | 75 | 9 |
| Monolinuron | 102 | 13 | 83 | 19 | 89 | 11 |
| Monuron | 109 | 17 | 91 | 15 | 103 | 18 |
| Myclobutanil | 126 | 17 | 96 | 10 | 82 | 10 |
| Neburon | 112 | 9 | 98 | 14 | 105 | 6 |
| Nitenpyram | 61 | 14 | 91 | 13 | 90 | 11 |
| Novaluron | 119 | 19 | 107 | 14 | 113 | 17 |
| Oxadiargyl | 111 | 11 | 69 | 16 | 76 | 13 |
| Oxadixyl | 94 | 13 | 77 | 18 | 69 | 9 |
| Oxamyl | 95 | 2 | 90 | 18 | 103 | 16 |
| Oxasulfuron | 94 | 11 | 86 | 21 | 79 | 15 |
| Oxfendazole | 101 | 16 | 104 | 12 | 91 | 16 |
| Oxyfluorfen | 85 | 10 | 67 | 15 | 71 | 18 |
| Paclobutrazol | 94 | 16 | 80 | 22 | 87 | 18 |
| Penconazole | 86 | 19 | 95 | 20 | 103 | 14 |
| Pencycuron | 120 | 20 | 101 | 15 | 88 | 10 |
| Penflufen | 114 | 13 | 90 | 3 | 88 | 8 |
| Penthiopyrad | 107 | 17 | 103 | 20 | 109 | 14 |
| Permethrin | 65 | 21 | 67 | 12 | 65 | 11 |
| Phenthoate | 120 | 17 | 96 | 6 | 86 | 9 |
| Phosalone | 141 | 7 | 77 | 15 | 81 | 13 |
| Phosmet | 98 | 16 | 93 | 18 | 89 | 13 |
| Phoxim | 119 | 19 | 54 | 18 | 64 | 21 |
| Pirimicarb | 112 | 18 | 97 | 17 | 88 | 14 |
| Pirimiphos-methyl | 101 | 11 | 70 | 21 | 85 | 18 |
| Prochloraz | 120 | 13 | 118 | 19 | 123 | 22 |
| Profenofos | 111 | 18 | 97 | 18 | 102 | 14 |
| Promecarb | 117 | 9 | 121 | 16 | 116 | 12 |
| Prometryn | 103 | 11 | 85 | 12 | 92 | 7 |
| Propaquizafop | 84 | 20 | 93 | 14 | 86 | 16 |
| Propargite | 106 | 12 | 110 | 11 | 99 | 15 |
| Propazine | 100 | 8 | 86 | 22 | 79 | 11 |
| Propiconazole | 101 | 17 | 83 | 22 | 68 | 11 |
| Propoxur | 112 | 9 | 85 | 19 | 82 | 15 |
| Propyzamide | 119 | 14 | 129 | 19 | 115 | 13 |
| Proquinazid | 112 | 19 | 101 | 4 | 97 | 12 |
| Prosulfocarb | 116 | 13 | 110 | 22 | 119 | 13 |
| Prothiofos | 123 | 19 | 164 | 27 | 152 | 18 |
| Pyraclostrobin | 99 | 14 | 106 | 13 | 89 | 6 |
| Pyrethrin I | 117 | 15 | 102 | 21 | 114 | 15 |
| Pyrethrin II | 109 | 6 | 111 | 13 | 102 | 5 |
| Pyridaben | 113 | 15 | 139 | 12 | 121 | 10 |
| Pyridalyl | 76 | 10 | 58 | 16 | 65 | 10 |
| Pyridaphenthion | 110 | 9 | 105 | 18 | 114 | 16 |
| Pyridate | 113 | 17 | 70 | 16 | 86 | 16 |
| Pyrimethanil | 110 | 19 | 114 | 27 | 97 | 23 |
| Pyriofenone | 108 | 20 | 85 | 19 | 79 | 14 |
| Pyriproxyfen | 142 | 25 | 119 | 11 | 99 | 8 |
| Quinalphos | 112 | 20 | 86 | 9 | 96 | 10 |
| Quinoclamine | 104 | 9 | 93 | 20 | 87 | 15 |
| Quinoxifen | 129 | 21 | 115 | 7 | 102 | 13 |
| Quizalofop | 104 | 19 | 104 | 20 | 96 | 13 |
| Quizalofop-ethyl | 109 | 24 | 90 | 21 | 84 | 16 |
| Rotenone | 115 | 8 | 92 | 18 | 104 | 16 |
| Simazine | 103 | 6 | 94 | 17 | 111 | 9 |
| Spirodiclofen | 83 | 11 | 107 | 14 | 88 | 7 |

ACTUALIDAD ANALÍTICA

| | | | | | | |
|------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spiromesifen | 96 | 22 | 114 | 19 | 105 | 10 |
| Spirotetramat | 94 | 17 | 82 | 19 | 76 | 14 |
| Sulfoxaflor | 101 | 4 | 88 | 16 | 95 | 9 |
| Tebuconazole | 108 | 19 | 95 | 7 | 112 | 17 |
| Tebufenozide | 125 | 7 | 119 | 12 | 103 | 14 |
| Tebufenpyrad | 145 | 27 | 82 | 15 | 75 | 6 |
| Teflubenzuron | 71 | 11 | 128 | 3 | 117 | 15 |
| Terbuthylazine | 98 | 8 | 89 | 12 | 80 | 12 |
| Terbutryn | 132 | 3 | 120 | 18 | 117 | 13 |
| Tetraconazole | 128 | 18 | 102 | 21 | 93 | 16 |
| TFNG | 87 | 19 | 90 | 21 | 85 | 18 |
| Thiacloprid | 95 | 4 | 88 | 14 | 80 | 8 |
| Thiamethoxam | 98 | 10 | 83 | 19 | 89 | 16 |
| Thiobencarb | 113 | 21 | 83 | 20 | 102 | 23 |
| Tolclofos-methyl | 114 | 15 | 89 | 14 | 91 | 9 |
| Tolfenpyrad | 134 | 26 | 158 | 10 | 127 | 10 |
| Triadimenol | 111 | 18 | 91 | 15 | 104 | 9 |
| Triallate | 116 | 16 | 102 | 16 | 93 | 12 |
| Triazophos | 118 | 25 | 112 | 22 | 100 | 19 |
| Triclorcarban | 64 | 12 | 68 | 15 | 72 | 7 |
| Tricyclazole | 99 | 4 | 85 | 17 | 101 | 12 |
| Trifloxystrobin | 122 | 13 | 100 | 19 | 95 | 8 |
| Triflumizole | 134 | 18 | 128 | 17 | 131 | 15 |
| Triflumuron | 124 | 15 | 63 | 18 | 68 | 11 |
| Triticonazole | 94 | 22 | 95 | 21 | 87 | 15 |
| XMC | 114 | 8 | 79 | 11 | 83 | 15 |
| Zoxamide | 131 | 21 | 102 | 17 | 113 | 14 |
| Media | 110 | 15 | 98 | 16 | 96 | 13 |

Tabla 3. Pesticidas detectados en muestras de agua subterránea colectadas en el sur de España (Almería)

| Pesticida | QC** | Concentración de pesticida (µg/L) | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------|-----------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 | M6 | M7 | M8 | M9 | M10 | M11 | M12 | M13 |
| Azoxystrobin | 73 | | | | | | | | | | | | 0.004 | 0.044 |
| Chlorfenvinphos | 111 | | | | | | | | | | | | 0.012 | |
| Chlorfluazuron | 54 | 0.039 | | | | 0.037 | | | | | | | | |
| Chlorpropham | 111 | | | | | | | | | | 0.002 | | | |
| Cyhalofop-butyl | 96 | | | | | | 0.015 | | | | | | | |
| Cymoxanil | 102 | | | | | | | | | | 0.011 | | 0.017 | 0.009 |
| Dichlorvos | 62 | | | | | | | | | | | 0.002 | | |
| Diclotophos | 95 | | | | | | | | | | 0.017 | | | |
| Diethofencarb | 106 | | | | | | | | | | 0.010 | | | |
| Difenoconazole | 88 | | | | | | | | 0.007 | | | | 0.010 | |
| Epoxiconazole | 102 | | | | | | | | | | | | 0.003 | |
| Famoxadone | 78 | | | | | | | | | | | 0.027 | | |
| Fenamidone | 90 | | | | | | | | | 0.003 | | | | |
| Fenbendazole | 69 | | | | | | | | | | | 0.012 | | |
| Fenhexamid | 120 | | | | | | | | | | | | 0.006 | 0.004 |
| Fenthion-sulfoxide | 98 | | | | | | | | | | | | 0.019 | |
| Hexaflumuron | 104 | 0.120* | | 0.020 | 0.015 | 0.022 | 0.028 | | | | | | 0.010 | |
| Imidacloprid | 96 | | 0.023 | 0.055 | 0.003 | | 0.009 | 0.008 | 0.014 | | 0.016 | | | |
| Indoxacarb | 123 | | | | | | | | | | | | 0.011 | |
| Meptyldinocap | 130 | | | | | | | | | | | | | 0.041 |
| Metamitron | 101 | | | | | | | | | | | 0.003 | | 0.005 |
| Methiocarb | 105 | | | | | 0.393* | 0.221* | 1.150* | | | | | | |
| Methomyl | 109 | | | | | | | | | | | 0.004 | | |
| Myclobutanil | 116 | | | | | | | | | 0.008 | 0.002 | | 0.008 | |
| Novaluron | 95 | | | | | | 0.036 | 0.013 | | | | | 0.012 | |
| Oxadixyl | 103 | 0.008 | 0.054 | | | | 0.015 | | 0.018 | | 0.039 | | | |
| Oxyfluorfen | 97 | | | | 0.023 | | | | | | | | | |
| Penconazole | 112 | | | | | | | | | | 0.002 | 0.005 | 0.012 | 0.006 |
| Penflufen | 109 | | | | | | | | | | | | 0.011 | |
| Permethrin | 58 | | | | | | | | 0.010 | | 0.018 | | | 0.020 |
| Propaquizafop | 82 | | | | | | | | | | | | 0.013 | |
| Pyrethrin I | 120 | | | | | | | | | 0.006 | | | 0.063 | |
| Pyrethrin II | 81 | | | | | | | | | | | 0.005 | 0.405* | 0.008 |
| Quizalofop | 115 | | | | | | | | | | 0.005 | | | |
| Tebuconazole | 116 | | | | | | | | | | 0.012 | | 0.005 | 0.008 |
| Tebufenozide | 71 | | | | | | | | | | | | 0.017 | |
| Trifloxystrobin | 85 | | | | | | | | | | | | 0.012 | |
| Triflumuron | 115 | | | | | | | | | | | | 0.012 | |