

ZUBÍA	13	43-53	Logroño	1995
-------	----	-------	---------	------

## ANÁLISIS DE PESTICIDAS EN LOS RÍOS DE LA RIOJA POR CROMATOGRAFÍA DE GASES\*

C. Sáenz Barrio\*\*  
 J. Sanz Asensio\*\*  
 J. Galbán Bernal\*\*\*

### RESUMEN

*En este artículo se presenta la aplicación del procedimiento de extracción líquido-líquido para pesticidas organofosforados en muestras de agua procedentes de diferentes ríos de La Comunidad Autónoma de La Rioja). La técnica de determinación utilizada ha sido la cromatografía de gases, utilizando detectores de nitrógeno-fósforo (NPD) y de captura de electrones (ECD). Puesto que no se dispone de la técnica acoplada cromatografía de gases – espectrometría de masas para la confirmación de las señales cromatográficas obtenidas, se han realizado tres estudios cualitativos diferentes para la identificación de los posibles pesticidas.*

*Palabras clave: extracción líquido-líquido, pesticidas organofosforados, cromatografía de gases, detector de nitrógeno-fósforo (NPD), detector de captura de electrones (ECD),*

*In this paper, a method for liquid-liquid extraction of organophosphorus pesticides is applied to aqueous samples from different rivers of La Rioja (Spain). Gas chromatography was used to determination with NPD and ECD detectors. Because, we haven't gas chromatography – mass spectrometry for the confirmation of chromatographic signals obtained, then, three qualitative different studies for identification possible pesticides were carried out.*

*Key words: liquid-liquid extraction, organophosphorus pesticides, gas chromatography, NPD detector, ECD detector.*

\* Recibido el 20 de diciembre de 1993. Aprobado el 7 de diciembre de 1994. Expresamos nuestro agradecimiento al Instituto de Estudios Riojanos, por la concesión de una Beca a Cecilia Sáenz Barrio para la realización de su Tesis Doctoral, de la que forma parte este trabajo, y a la DGICYT por la financiación del proyecto 541A/783.

\*\* Departamento de Química (Área de Química Analítica), Universidad de La Rioja, Obispo Bustamante, 3, 26001 Logroño (La Rioja).

\*\*\* Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza.

## 0. INTRODUCCIÓN

Actualmente los tratamientos fitosanitarios son necesarios e incluso imprescindibles en la mayor parte de los cultivos; sin embargo, paralelamente a su acción plaguicida, el uso de pesticidas da lugar a una serie de efectos secundarios en el hombre y su hábitat, y contribuye a la presencia de estos compuestos en aguas naturales, freáticas e incluso en aguas de abastecimiento industrial y de consumo humano (Zweig, 1972).

El ciclo que lleva a la aparición de los pesticidas en las aguas es relativamente sencillo. Comienza por la adición del compuesto sobre la planta mediante fumigación de una emulsión acuosa del producto comercial, una fracción cae sobre el cultivo, mientras que otra fracción decanta en el terreno de cultivo o sobre afloraciones o cauces de agua próximos. Bien sea a través de estas afloraciones de agua, o bien por transporte freático del pesticida retenido en el suelo, parte del producto adicionado pasa a los torrentes de agua naturales. También el pesticida que permanece en las plantas puede ser arrastrado por efecto del viento o de la lluvia, hacia la tierra o hacia las aguas.

Las concentraciones de pesticidas que actualmente se pueden encontrar en las aguas naturales son bajas; el estudio de la contaminación por pesticidas en estas muestras, no sólo es importante desde el punto de vista de la calidad y potabilidad de las aguas, sino que la presencia de este tipo de compuestos en los ríos y cauces es fuente de una cadena contaminante; y aunque los niveles son pequeños, estos compuestos presentan un alto grado de persistencia y una fuerte capacidad de acumulación en el cuerpo humano, así se han realizado estudios de la presencia de pesticidas en leche materna (Seymour *et al.*, 1987).

## 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Cuando se abordan análisis de muestras reales, los tratamientos de las muestras son prioritarios frente a la propia determinación.

Para la extracción de pesticidas desde muestras acuosas se pueden utilizar diferentes procedimientos como: *la extracción en fase sólida* (EFS), basada en la utilización de cartuchos comerciales rellenos de fase sólida (Beyers *et al.*, 1991; Manes *et al.*, 1989), en el cual los pesticidas son retenidos y posteriormente eluidos con un disolvente orgánico (Manes *et al.*, 1989, Molto *et al.*, 1991); *la microextracción* (Arthur *et al.*, 1992), que permite la extracción de pesticidas utilizando una relación de volúmenes fase acuosa/fase orgánica muy alta; sin embargo, es *la extracción líquido-líquido* (ELL), la más utilizada, y consiste en someter la fase acuosa a extracciones sucesivas con diferentes porciones de fase orgánica (Barcelo *et al.*, 1990, Mallet *et al.*, 1990).

Una vez realizada la extracción, la fase orgánica resultante se suele someter a una deshidratación (con sulfato sódico o cloruro cálcico anhidros) para eliminar los restos de agua que pudieran quedar (Barcelo *et al.*, 1990), y que perturbarían en el proceso analítico identificativo.

Para la determinación de estos compuestos se pueden utilizar diferentes métodos analíticos, como técnicas cromatográficas y técnicas no cromatográficas. Dentro de las técnicas cromatográficas tenemos: *cromatografía de capa fina* (TLC) (Sherma *et al.*, 1990), técnica que sigue presentando inconvenientes en cuanto a baja resolución, baja sensibilidad y dificultad de automatización; *cromatografía líquida de alta resolución* (HPLC) (Mori *et al.*, 1987), en la cual los mayores progresos se están realizando en los sistemas de detección; el detector más utilizado para la determinación de pesticidas es el ultravioleta trabajando a una longitud de onda determinada (Mallet *et al.*, 1990); otra posibilidad es la de programar

diferentes longitudes de onda para mejorar la selectividad y sensibilidad (Beauchamp *et al.*, 1989); pero poco a poco se va imponiendo el detector de fotodiodos por las posibilidades de identificación y selección de la longitud de onda de trabajo (Reupert *et al.*, 1988).

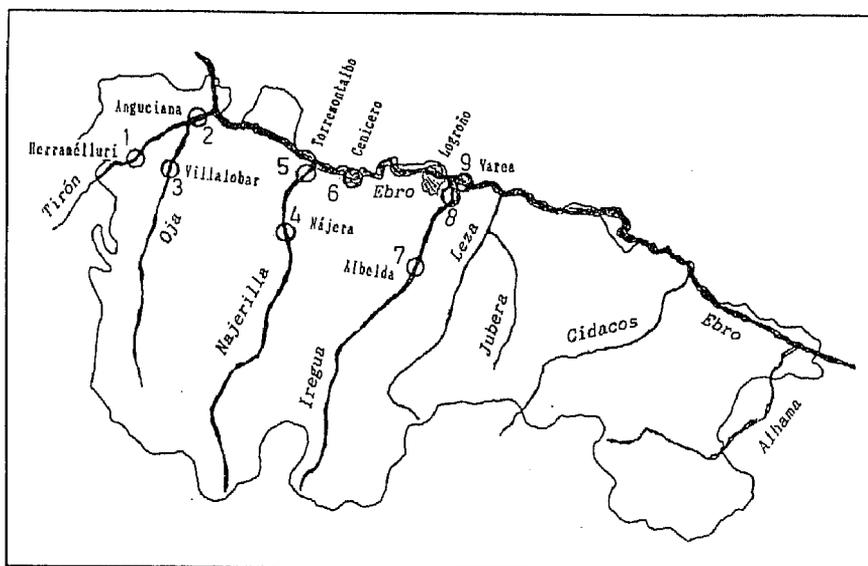
Sin embargo, la técnica de determinación más utilizada es la *cromatografía de gases* (CG); en ella la tendencia actual es la de utilizar columnas capilares (Hadfield *et al.*, 1992); pero las mayores aportaciones también se encuentran en los sistemas de detección, siendo varias las posibilidades a utilizar, como el detector de captura de electrones (ECD) cuando se trata de determinar compuestos clorados (Gerhart *et al.*, 1990), el detector de nitrógeno-fósforo (NPD) selectivo para compuestos que contengan nitrógeno y fósforo (Alawi *et al.*, 1990, Beyers *et al.*, 1991), o el detector de ionización de llama (FID) (Pershina *et al.*, 1989) para compuestos fácilmente ionizables en una llama. Otro sistema de detección conocido, pero no tan convencional, es el detector fotométrico de llama (FPD) (Leoni *et al.*, 1992).

A parte de las técnicas cromatográficas, se siguen diseñando y proponiendo otros métodos de determinación de pesticidas, como la espectrofotometría de absorción atómica (Hernández *et al.*, 1988), espectrometría de infrarrojo (Meszlenyei *et al.*, 1990), métodos electroanalíticos (Pingarrón *et al.* 1990) y actualmente están teniendo un gran interés las técnicas de inmuno-ensayo (Skerrit *et al.*, 1992).

## 2. LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA

La localización geográfica de los puntos de recogida de muestra es la Comunidad Autónoma de La Rioja. La elección de los puntos de muestreo se fundamentó en su repercusión social, tanto por su caudal como por su aprovechamiento real, así como, en la posibilidad de existencia de cultivos que pudieran recibir una mayor aportación de pesticidas. Con estas consideraciones, se eligieron un total de nueve puntos, cuya localización se indica en el mapa adjunto, los puntos de muestreo se enmarcan:

*Ríos de La Rioja y situación de los puntos de muestreo*



A.- En zonas de cultivos atravesadas por los ríos: R. Tirón, punto 1 (Herramélluri); Oja, punto 3 (Villalobar de Rioja); Najerilla, punto 4 (Nájera) y punto 5 (Torremontalbo); Iregua, punto 7 (Albelda de Iregua) y punto 8 (Varea); y Ebro punto 6 (Cenicero).

B.- En zonas donde se produce la confluencia de algunos de estos ríos, como el Tirón y el Oja, punto 2 (Anguciana), Iregua y Ebro, punto 9 (Varea).

Se buscó un intervalo de tiempo en el cual era de prever una mayor adición de pesticidas, así las primeras tomas se realizaron en el mes de mayo de 1991, comenzando en este mes porque para estas fechas ya se ha iniciado el tratamiento de los cultivos con productos fitosanitarios. La recogida se repitió con una frecuencia variable pero que oscilaba en torno a los 15 días, para las primeras tomas, y en torno a los 30 días, para las últimas (dado que se produjo una notable disminución, incluso desaparición de los pesticidas estudiados), realizándose estas en el mes de octubre de 1991.

Se investigaron aquellos pesticidas organofosforados de los cuales se tenían patrones puros, y ya se habían identificado sus tr por cromatografía de gases; el patrón interno utilizado ha sido en todos los casos el pesticida metil paratión, al comprobar su inexistencia en todas las muestras analizadas, y por sus buenas cualidades cromatográficas.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Para la realización del presente trabajo se ha utilizado la siguiente instrumentación: un cromatógrafo de gases HP 5890, equipado con columna capilar (5% metil fenil silicona, de 0.33  $\mu\text{m}$  de espesor de película, 0.20 mm de diámetro interno y 25 m de longitud), detector de nitrógeno-fósforo (NPD), detector de captura de electrones (ECD), y de un integrador HP 3390 A. También se ha utilizado balanza analítica Mettlet H10, micropipetas (Brand), microjeringa Hamilton 7002-N de 2  $\mu\text{L}$  y embudos de extracción de 100 mL (Pobel).

#### 3.1. Procedimiento operativo

En cada punto de muestreo se recoge 1 litro de agua, el cual se filtra, y se investigan los pesticidas en el filtro, colocando el papel del filtrado en un vaso de precipitados con 10 mL de la mezcla (1:1) acetato de etilo/xileno (la cual fue elegida después de realizar un estudio de distintos disolventes (Sanz *et al.*, 1992); la disolución obtenida al lavar el filtro se deseca con  $\text{CaCl}_2$ , se evapora en el rotavapor hasta aproximadamente 2 mL, se le añade una concentración conocida de patrón interno se enrasa a 5 mL con el disolvente y se analiza por cromatografía de gases (C.G).

Del líquido filtrado se toman tres fracciones de 200 mL cada una y se realizan dos extracciones sucesivas con 10 mL de disolvente, en un embudo de decantación con agitación mecánica. Con el extracto orgánico obtenido, se siguen los pasos indicados en el párrafo anterior para adecuarlo al análisis cromatográfico.

#### 3.2. Comentario de los resultados obtenidos

1) En la mayoría de las muestras se observó la aparición de un pico a un tiempo de retención (tr en minutos) de 3.83 en el extracto del filtro. El tiempo de retención de este compuesto no se corresponde con el de ninguno de los pesticidas estudiados, y no ha sido posible su identificación, por necesitar otra instrumentación (espectrometría de masas) de la cual no se dispone.

2) Al margen de las señales cromatográficas indicadas, ocasionalmente se observó la aparición de otras, a tiempos de retención diferentes de los correspondientes a los pesticidas estudiados, pero que no han podido ser identificadas por la razón indicada en el párrafo anterior.

3) En los puntos de muestreo 5, 6, 8 y 9 no se detectó ningún pesticida. Los puntos 6 y 9 corresponden al río Ebro que por su caudal, la dilución puede ser de tal magnitud que impide la detección de los pesticidas que han aparecido en sus afluentes aguas arriba.

Por otro lado, la utilización de un detector termoiónico de nitrógeno-fósforo (NPD) permite una cierta selectividad para la detección de compuestos que presenten estos átomos en su composición. Sin embargo, el hecho de que algunas señales cromatográficas obtenidas, en las muestras de agua, presenten tiempos de retención iguales o muy próximos a los de los pesticidas estudiados, no es suficiente para asegurar la existencia de esos compuestos en la muestra. Al no disponer de una técnica adecuada para realizar una identificación cualitativa más fiable de los compuestos responsables de las señales cromatográficas, como pudiera ser el acoplamiento CG-MS, se realizaron una serie de pruebas para confirmar la identificación realizada. Estas pruebas consistieron en:

A) Analizar las muestras por cromatografía de gases a dos temperaturas de columna diferentes (215 y 235°C) para comprobar si la variación de los tiempos de retención con la temperatura, en el compuesto desconocido, era la misma que la observada en los tiempos de retención de los patrones de dichos pesticidas.

B) Realizar adiciones estándar cualitativas, es decir añadir a las muestras una pequeña cantidad del patrón del pesticida que supuestamente estaba presente, para observar si se produce un aumento en la señal cromatográfica correspondiente, o por el contrario aparece un nuevo pico si el patrón no se corresponde con el desconocido.

C) Verificar la propiedad de que, independientemente de la concentración en la que se encuentre un compuesto, el cociente de señales cromatográficas (en altura o área), obtenidas al utilizar dos detectores diferentes debe mantenerse constante. Para ello se utilizó junto con el detector NPD, el detector de captura de electrones (ECD), empleando columnas cromatográficas capilares de las mismas características. El estudio se realizó comprobando si se cumplía la expresión:

$$\left( \frac{\left( \frac{\text{señal pesticida}}{\text{señal p.i.}} \right)_{\text{NPD}}}{\left( \frac{\text{señal pesticida}}{\text{señal p.i.}} \right)_{\text{ECD}}} \right)_{\text{MUESTRA}} = \left( \frac{\left( \frac{\text{señal pesticida}}{\text{señal p.i.}} \right)_{\text{NPD}}}{\left( \frac{\text{señal pesticida}}{\text{señal p.i.}} \right)_{\text{ECD}}} \right)_{\text{PATRÓN}}$$

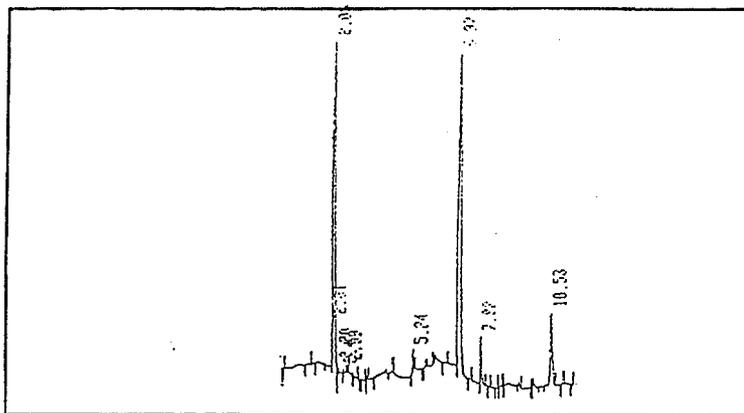
p.i. = patrón interno

donde el subíndice "muestra" se refiere al compuesto desconocido, y el subíndice "patrón" se refiere al pesticida patrón cuyo tiempo de retención coincide con el del compuesto desconocido.

\* Como ejemplo de este tratamiento se va a considerar la "Toma 1" del primer punto de muestreo, correspondiente a Herramélluri, teniendo en cuenta que se ha procedido de la misma forma con todas las muestras en las que se obtuvo alguna señal cromatográfica:

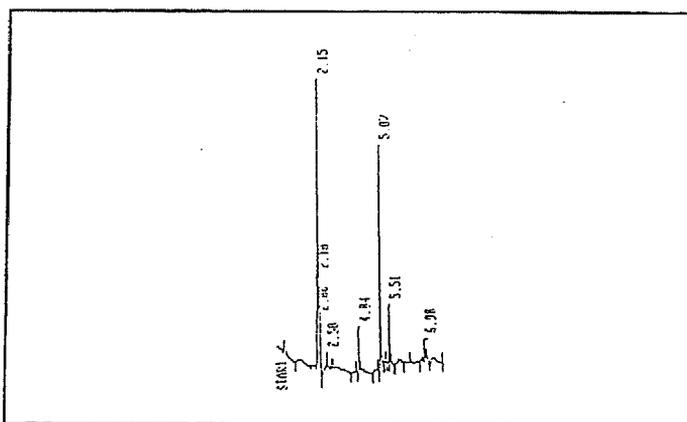
El cromatograma 1 es el obtenido para esta muestra en condiciones isotermas (215°C) y con detector NPD, en él se aprecia el pico correspondiente al patrón interno metil paratión (tr 6.97), y el resto de los picos observados, pueden corresponder a: diazinón (tr 5.24); fenitrotión (tr 7.82) y clorfenvinfos (tr 10.53).

*Cromatograma 1: NPD – 215°C*



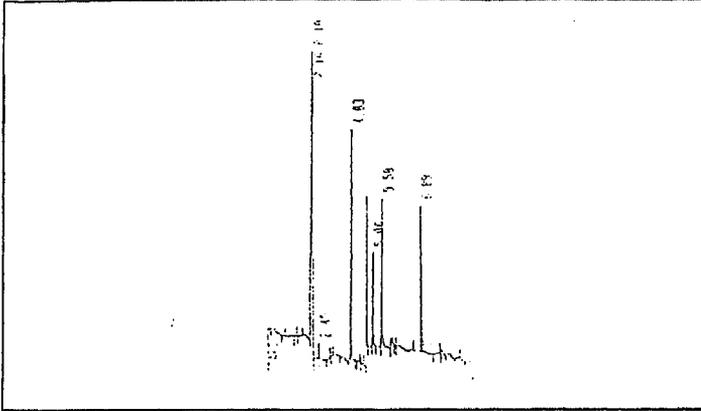
Analizada esta muestra a 235°C (cromatograma 2), los posibles picos correspondientes a diazinón, fenitrotión y clorfenvinfos aparecen ahora a tr de 4.04, 5.51 y 6.90 respectivamente, que se corresponden con los tiempos de retención de los patrones de estos tres compuestos a esa temperatura. El pico correspondiente al metil paratión se ha desplazado a tr 5.07.

*Cromatograma 2: NPD – 235°C*



El cromatograma 3 se ha obtenido en las mismas condiciones que el 2, pero se ha añadido a la muestra una pequeña cantidad de los patrones de los supuestos pesticidas (diazinón, fenitrotión y clorfenvinfos). En él se observa un incremento en las señales cromatográficas correspondientes a los supuestos pesticidas respecto al cromatograma 2.

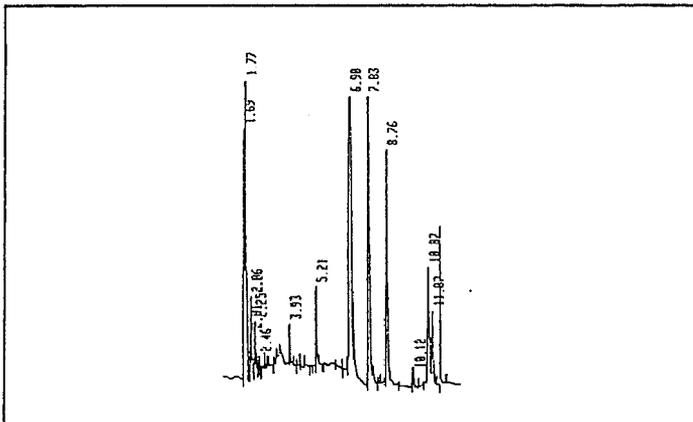
*Cromatograma 3: NPD 235°C + pesticidas*



Finalmente el cromatograma 4 se ha obtenido para la muestra en condiciones isoterma (215°C) utilizando el detector ECD. En él se observa la aparición de las señales correspondientes a los compuestos desconocidos, junto con el patrón interno y otros compuestos. Calculando la relación de señales obtenidas para el detector NPD y el detector ECD, se obtuvieron los siguientes valores:

	Diazinón	Fenitrotión	Clorfenvinfos
Muestra	5.75	0.76	1.29
Patrón	5.78	0.80	1.32

*Cromatograma 4: ECD - 215°C*



Una vez realizados los tres ensayos del estudio cualitativo, se pasa a la cuantificación de aquellas señales que lo cumplen. Indicar que el contenido de pesticidas en muestras reales (sólidas y líquidas), está regulado por la legislación (B.O.E. del 4 de Noviembre de 1989 para productos vegetales y Real Decreto 1423/1982 del B.O.E. 18 de Junio de 1982 para potabilidad de las aguas). Este estudio cualitativo se realizó a todas las muestras, y los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes:

## 1. Herramélluri

### a) TOMA I

\* *1ª extracción*: Como se ha indicado en el ejemplo, dieron positivas las tres pruebas cualitativas. En la cuantificación, de los tres posibles pesticidas se obtuvieron las siguientes concentraciones:

Diazinón:  $0.0552 \pm 0.0013 \mu\text{g/mL}$

Fenitrotión:  $0.199 \pm 0.011 \mu\text{g/mL}$

Clorfenvinfos:  $0.576 \pm 0.006 \mu\text{g/mL}$

### b) TOMA II

\* *Filtro*: Se obtuvo una señal (tr 5.29) que posiblemente correspondía al compuesto diazinón, y en su cuantificación se obtuvieron:  $0.393 \pm 0.013 \mu\text{g/mL}$

\* *1ª extracción*: Señal a tr 10.53 (clorfenvinfos); su cuantificación dio como resultado  $0.200 \pm 0.008 \mu\text{g/mL}$ .

## 2. Anguciana

### a) TOMA II

\* *1ª extracción*: Señal a tr 5.30 (diazinón), tr 6.07 (pirimicarb). Las tres pruebas del estudio cualitativo se cumplieron. En su cuantificación se obtuvieron los siguientes valores:

Diazinón:  $0.0764 \pm 0.0012 \mu\text{g/mL}$

Pirimicarb:  $0.0919 \pm 0.0025 \mu\text{g/mL}$

### b) TOMA IV

\* *1ª extracción*: El etil paratión (señal a tr 8.64) se confirmó en el estudio cualitativo, y realizada su cuantificación se obtuvieron  $0.120 \pm 0.006 \mu\text{g/mL}$ .

## 3. Villalobar de Rioja

### a) TOMA III

\* *Filtro*: Señal a tr 5.29 (diazinón). Cumplió los tres estudios de confirmación, el resultado cuantitativo fue de  $0.324 \pm 0.004 \mu\text{g/mL}$ .

### b) TOMA IV

\* *1ª extracción*: Señal a tr 5.29 (diazinón), que cumplió los ensayos cualitativos, se obtuvieron  $0.319 \pm 0.013 \mu\text{g/mL}$  en su cuantificación.

\* *Filtro*: Aparece una señal a tr 8.66, y se pensó inicialmente en el etil paratión (EP) o la diclofuanida. Se le añadió diclofuanida patrón, y apareció la señal correspondiente a tr 8.51. Al añadirle EP patrón, se obtuvieron tres señales con unos tiempos de retención de 8.53 (diclofuanida), 8.70 (desconocido) y 8.89 (EP), por lo que este compuesto no pudo ser identificado.

\* *1ª extracción*: Aparecen dos picos, uno a tr 5.29 (diazinón) y un pico a tr 8.58 que no se ha podido identificar. En la cuantificación del diazinón se obtuvieron  $0.540 \pm 0.011 \mu\text{g/mL}$ .

#### 4. Nájera

##### a) TOMA I

\* *1ª extracción*: La señal obtenida a tr 10.81, se pensó que correspondía al clorfeninfos, pero al no cumplir los estudios cualitativos, no se identificó.

##### b) TOMA III

\* *Filtro*: Aparece un pico a tr 3.83, el cual no pudo ser identificado.

##### c) TOMA IV

\* *1ª extracción*: La señal que aparece a tr 8.32 tampoco se llegó a saber cuál era, ya que no cumplió los estudios cualitativos.

#### 7. Albelda de Iregua

##### a) TOMA I

\* *1ª extracción*: Aparecieron tres picos a tr 19.60, 21.76 y 22.99 que no se consiguieron identificar.

##### b) TOMA II

\* *1ª extracción*: El etil paratión (señal a tr 8.65) cumplió el estudio cualitativo, dando en su cuantificación  $0.109 \pm 0.016 \mu\text{g/mL}$ .

##### d) TOMA VII

\* *1ª extracción*: El diazinón (tr 5.43), fenitrotión (tr 8.01) y etil paratión (tr 8.85) cumplieron el estudio cualitativo, y en su cuantificación se obtuvieron:

Diazinón :  $0.519 \pm 0.009 \mu\text{g/mL}$

Fenitrotión:  $0.917 \pm 0.048 \mu\text{g/mL}$

Etil paratión:  $0.730 \pm 0.075 \mu\text{g/mL}$

#### 4. CONCLUSIONES

Como conclusiones a este estudio se puede indicar que:

A) Los pesticidas aparecen únicamente en el filtro y en la primera extracción de la disolución acuosa.

B) Respecto a los resultados obtenidos, indicar que las señales correspondientes a los supuestos pesticidas (diazinón, pirimicarb, fenitrotión, etil paratión y clorfeninfos) cumplieron los 3 ensayos cualitativos, y en su cuantificación se obtuvieron valores de concentración en el rango de  $0.055$  a  $0.500 \mu\text{g/mL}$ , excepto para los pesticidas fenitrotión y etil paratión, que al cuantificarlos en la 1ª extracción de la toma VII (Albelda) dieron valores más altos.

C) Como era de esperar, la mayor concentración de pesticidas coincidió con fechas en que se iniciaban los tratamientos con productos fitosanitarios en el campo (tomadas de la 1 a la 4) principalmente.

D) Analizada el agua de consumo, no se han obtenido señales cromatográficas de posibles pesticidas.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alawi, M.A., Gharaibeh, S., Al-Shureiki, Y. (1990). Determination of fenitrothion and pyrethroid residues in water, soil and plants after combating locusts in Jordan, 1989. *Chemosphere*, 20 (3-4), 443-447.
- Barcelo D., Porte, C., Cid, J., Albaiges, J. (1990). Determination of organophosphorus compounds in Mediterranean coastal waters and biota samples using gas chromatography with nitrogen-phosphorus and chemical ionization mass-spectrometric detection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 38 (2), 199-209.
- Beauchamp, K.W., Liu, D.D.W., Kikta, E.J., (1989). Determination of carbofuran and its metabolites in rice paddy water by using solid-phase extraction and liquid chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72 (5), 845-847.
- Beyers, D.W., Carlson, C.A., Tessari, J.D. (1991). Solid-phase extraction of carbaryl and malathion from pond and well water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 1425-1429.
- Gerhart, B.B., Cortes, H.J. (1990). Determination of chlorpyrifos in water by large-volume direct aqueous injection capillary gas chromatography. *J. Chromatogr.*, 503 (2), 377-383.
- Hadfield, S.T., Sadler, J.K., Bolygo, E., Hill, I.R. (1992). Development and validation of residue methods for the determination of pyrethroids lambda-cyhalothrin and cypermethrin in natural waters. *Pestic. Sci.*, 34 (3), 207-213.
- Hernández, J., Jiménez, O., Lozano, A. (1988). New data concerning the indirect determination of the insecticide malathion by atomic-absorption spectrophotometry. *Microchem. J.*, 38 (3), 355-361.
- Leoni, V., Caricchia, A.M., Chiavarini, S. (1992). Multi-residue method for quantitation of organophosphorus pesticides in vegetable and animal foods. *J. AOAC Int.*, 75 (3), 511-518.
- Mallet, V. N., Duguay, M., Bernier, M., Trottier, N. (1990). Evaluation of high-performance liquid chromatography - UV detection for the multi-residue analysis of organophosphorus pesticides in environmental water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 39 (3), 271-279.
- Manes, J., Moltó, J.C., Igualada, C., Font, G. (1989). Isolation and concentration of organophosphorus pesticides from water using C<sub>18</sub> reversed-phase extraction. *LC-GC Int.*, 4 (6), 10-14.
- Meszlenyi, G., Kortvelyessy, J., Juhasz, E., Lelkes, M. (1990). Determination of carbendazim in benomyl using infra-red spectrophotometry. *Analyst*, 115 (11), 1491-1493.
- Moltó, J.C., Pico, Y., Font, G., Manes, J. (1991). Determination of triazines and organophosphorus pesticides in water samples using solid-phase extraction. *J. Chromatogr.*, 555 (1-2), 137-145.
- Mori, H., Kobayashi, M., Yagi, K., Takahashi, M., Gondo, T., Umetsu, N. (1987). High-performance liquid-chromatographic method for determination of benfuracarb and carbofuran residues in soil and water. *Nippon Noyaku Gakkaishi.*, 12 (3), 491-497.
- Pershina, I.V., Popov, D.B., Ivanova, E.K., Polenova, T.V. (1989). Gas-chromatographic determination of some organophosphorus pesticides in waters in presence of fulvic acids. *Zh. Anal. Khim.*, 44 (8), 1475-1479.
- Pingarrón, J.M., González, A., Polo, L.M. (1990). Electroanalytical study of pirimicarb by anodic voltammetry at a glassy-carbon electrode in aqueous and acetonitrile media. *Electroanalysis (N.Y.)*, 2 (6), 493-497.
- Quintero, M.C., Silva, M., Pérez-Bendito, D. (1990). Enzymic stopped-flow determination of carbofuran residues at the nanomolar level in environmental waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 39 (3), 239-243.
- Reupert, R., Ploeger, E. (1988). Determination of nitrogen-containing pesticides by HPLC with diode-array detection. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 331 (5), 503-509.

- Seymour, M.P., Jefferiestt, T.M., Floyd, A.J., Natarianni, L.J. (1987). Routine determination of organo-chlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human milk using capillary gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, 112, 427-431.
- Sanz Asensio, J., Sáenz Barrio, C. (1992). Influencia de la extracción orgánica en la cuantificación analítica de pesticidas por cromatografía gaseosa. *Zubía*, 10, 193-196.
- Sherma, J., Bretschneider, W. (1990). Determination of organophosphorus insecticides in water by C<sub>18</sub> solid-phase extraction and quantitative TLC. *J. Liq. Chromatogr.*, 13 (10), 1983-1989.
- Skerritt, J.H., Hill, A.S., Beasley, H.L., Edward, S.L., McAdam, D.P. (1992). Enzyme-linked immunosorbent assay for quantitation of organophosphate pesticides: fenitrothion, chlorpyrifos-methyl and pirimiphos-methyl in wheat grain and flour-milling fractions. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 75 (3), 519- 528.
- Zweig, G. (1972). Analytical methods for pesticides and plant growth regulators. *Academic Press, New York*, Vol. II, 122.

