

# DETERMINACIÓN DE KRESOXIM-METIL Y TRIFLOXYSTROBIN EN MUESTRAS DE AGUA MEDIANTE MICROEXTRACCIÓN CON GOTA SUSPENDIDA Y CROMATOGRAFÍA DE GASES-ESPECTROMETRÍA DE MASA

## DETERMINATION OF KRESOXIM-METHYL AND TRIFLOXYSTROBIN IN WATER SAMPLES BY SINGLE DROP MICROEXTRACTION AND GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

Lilia Araujo<sup>1</sup>, Gizelle Sánchez<sup>1</sup>, Dalia Cubillán<sup>1</sup>, Jair Mercado<sup>1</sup>, María Troconis<sup>1</sup>, Avismelsi Prieto<sup>1</sup>

(1) Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Departamento de Química, Ciclo Básico, Laboratorio de Análisis Químico-Electroquímica, PO Box 4011-A-526, Maracaibo - Venezuela  
(e-mail: laraujo@fing.luz.edu.ve)

*Recibido: 25/03/2011 - Evaluado: 10/05/2011 - Aceptado: 28/06/2011*

### RESUMEN

En este trabajo se describe un método de análisis de kresoxim-metil y trifloxystrobin en muestras de agua mediante microextracción con gota suspendida y cromatografía de gases-espectrometría de masa. Se investigó la influencia del disolvente de extracción, velocidad de agitación, fuerza iónica, volumen de muestra, tiempo de extracción, volumen de la gota y temperatura de extracción en la respuesta analítica. Ambos fungicidas fueron extraídos con 2  $\mu$ L de n-heptano. El método presentó buena linealidad para el intervalo entre 0,2 a 10  $\mu$ g/L ( $r = 0,998-0,999$ ). Se encontraron límites de detección de 4,0 ng/L para el kresoxim-metil y 7,0 ng/L para el trifloxistobin. El método fue validado para muestras de agua encontrándose porcentajes de recuperación entre 83,0-109,6%. La metodología es sencilla, de bajo costo, adecuada sensibilidad y por consiguiente recomendable para el análisis de residuos de kresoxim-metil y trifloxystrobin en muestras de agua.

### ABSTRACT

A method for determination of trace amounts of the fungicides kresoxim-methyl and trifloxystrobin in water samples, previous single-drop microextraction, was developed using gas chromatography-mass spectrometry. The effects of organic solvent, stirring speed, drop volume, ionic strength, sample volume, extraction time as well as the extraction temperature were studied. Both fungicides were extracted using 2  $\mu$ L of n-heptane. The linear concentration range of application was 0.2–10.0  $\mu$ g/L ( $r = 0,998-0,999$ ) for both compounds, with detection limits of 4.0 ng/L for kresoxim-methyl and 7.0 ng/L for trifloxystrobin. The method was validated by analysis of spiked matrix samples. Recovery levels were between 83.0 and 109.6%. In view of its simplicity, low cost and sensitivity, the proposed method is applicable for the quantification of residues of kresoxim-methyl and trifloxystrobin in water samples.

Palabras clave: microextracción, cromatografía de gases, kresoxim metil, trifloxystrobin

Keywords: microextraction, gas chromatography, kresoxim-methyl, trifloxystrobin

## INTRODUCCIÓN

Kresoxim-metil (metoximino- $\alpha$ -(o-toliloxi)-o-tolilacetato de metilo, Figura 1a) es un nuevo fungicida perteneciente al grupo de las estrobilurinas de amplio espectro y actividad preventiva, curativa y erradicante sobre diversos grupos de hongos, en especial aquellos cuyo cuerpo vegetativo se desarrolla más o menos superficialmente como ocurre con los oídios y otros ascomicetos, las royas y numerosos mildius. Entre los numerosos hongos que controla se cuentan *Erysiphe cichoriacearum*, *Podosphaera leucotricha*, *Uncinula necator*, *Venturia inaequalis* y *Venturia pirina* en cultivos de uvas, berenjenas, tomates, pimientos, peras, manzanas, etc. Trifloxystrobin (éster metílico del ácido (E,E)-metoxiimino -[2-[1-(3-trifluorometilfenilo)-etilideneaminoximetilo] fenilo]-acético, Figura 1b) es un fungicida del grupo de las estrobilurinas que puede ser utilizado en el control de las enfermedades que producen *Plasmopara viticola*, *Podosphaera pannosa*, *Podosphaera leucotricha*, *Phyllactinia guttata*, *Mycosphaerella fijiensis* en cultivos de manzano, melón, pepino, peral, rosál, sandía y vid (Bartlett *et al.*, 2002; De Liñan, 2000).

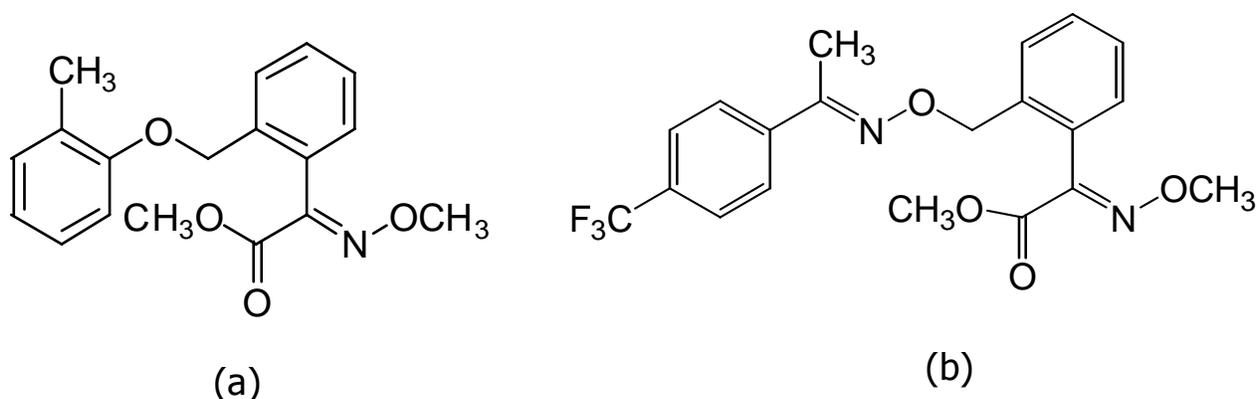


Fig. 1: Estructuras químicas de (a) kresoxim-metil y (b) trifloxystrobin.

En virtud del buen desempeño de kresoxim metil y trifloxystrobin en el control de hongos, estos fungicidas han sido intensamente aplicados, sin embargo, trifloxystrobin ha sido señalado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 1999), como causante de lesiones crónicas a nivel de los riñones y de hígado; mientras que kresoxim-metil ha sido clasificado, como producto carcinógeno categoría C (USEPA, 1998). Como consecuencia de la toxicidad de estos fungicidas se han desarrollado métodos analíticos para su determinación en alimentos y bebidas (Campillo *et al.*, 2010; Likas *et al.*, 2007; Aquino *et al.*, 2010). A pesar de que kresoxim-metil y trifloxystrobin poseen propiedades físico-químicas y emplean mecanismos de transporte que hacen factible su presencia en aguas subterráneas o superficiales, solo ha sido descrito un método de análisis de kresoxim-metil en muestras de aguas hasta la fecha (Prieto *et al.*, 2009). Por ello, es importante desarrollar procedimientos de extracción, identificación y cuantificación de estas especies en aguas naturales como medidas primarias que permitan establecer tratamientos, controles y acciones destinadas a proteger los ambientes acuáticos de estas sustancias tóxicas.

En la actualidad la determinación de trazas de plaguicidas en muestras de agua requiere del empleo de altos volúmenes de muestras para la preconcentración de los analitos mediante extracción líquido-líquido o líquido-sólido. Durante las dos últimas décadas se ha incrementado la miniaturización en la química analítica y los ahorros de disolvente en la etapa de extracción de los analitos. Como consecuencia se han descrito algunas técnicas de extracción miniaturizadas que son fáciles, rápidas y que no emplean o solo usan microlitros de disolventes de extracción. Entre estas técnicas destacan la microextracción en fase sólida y la microextracción con gota suspendida (Menezes *et al.*, 2010; Qiu & Cai, 2010; Cortada *et al.*, 2009; De Souza & De Andrade, 2009).

La microextracción con gota suspendida es un concepto alternativo de la microextracción en fase sólida, en el cual una microgota líquida se utiliza como fase de extracción, sustituyendo la fibra revestida. Los analitos difunden hacia esta gotita de una manera similar a como difunden hacia la fibra de la microextracción en fase sólida. En el modo de inmersión, una micro-gota del disolvente se suspende de la extremidad de una microjeringa convencional y entonces es sumergida en una disolución de la muestra en la cual sea inmisible. Al contrario de las fibras, las gotas se pueden renovar para cada extracción. Ofrece, por su parte, una variedad amplia de disolventes que pueden ser utilizados. Es una técnica simple, barata, rápida, eficaz y que utiliza cantidades de disolventes extremadamente bajas.

Hasta el presente no se ha aplicado la microextracción con gota suspendida para el análisis de kresoxim-metil y trifloxystrobin en muestras de agua. En este trabajo se describe el desarrollo de un método de análisis de kresoxim-metil y trifloxystrobin en muestras de agua mediante microextracción con gota suspendida y cromatografía de gases- espectrometría de masas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos y aparatos

Kresoxim-metil (99,5 %) y trifloxystrobin (99,5 %) fueron adquiridos de ChemService. Las disoluciones madres de estos fungicidas se prepararon a una concentración de 1000 mg/L en metanol. Las disoluciones patrón se prepararon mediante dilución con metanol. n-heptano y n-hexano, grado HPLC fueron adquiridos de Burdick & Jackson; iso-octano, diclorometano y tetracloruro de carbono, grado HPLC fueron comprados a Sigma-Aldrich. El resto de reactivos utilizados fueron de grado analítico. El agua desionizada fue obtenida con un sistema Nanopure (Barnstead).

Para la cromatografía de gases se empleó un cromatografo Agilent 6890N, provisto de un puerto de inyección splitless para columnas capilares, una columna capilar HP-5ms (5% fenilsilicona-95% metilsilicona) de 30 m de longitud, 0,25 mm de diámetro interno y 0,25  $\mu$ m de espesor de la fase estacionaria y acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973 inert, provisto de una fuente de ionización por impacto electrónico a 70 eV y filtro de iones tipo cuadrupolo. Para la inyección splitless, el split se mantuvo cerrado por 1 min. La temperatura del inyector fue fijada en 250 °C y la línea de transferencia al detector fue colocada a 280 °C. La temperatura del horno fue mantenida a 95 °C por 1 minuto y luego llevada hasta 250 °C a una rampa de 20 °C/min. Se mantuvo en 250 °C por 5 min. El gas de arrastre fue helio con una pureza de 99,999 % a un flujo de 1,0 mL/min. El espectrómetro de masas fue utilizado en el modo de monitoreo selectivo de iones, empleando fragmentos con relación masa/carga de 116, 206 para kresoxim-metil y 116, 131 para trifloxystrobin.

### Procedimiento experimental

4 mL de disoluciones acuosas patrón o de muestra fueron colocadas en viales de 5 mL en conjunto con una barra magnética de agitación. Posteriormente se colocó el vial dentro de un recipiente de vidrio con glicerina ubicado sobre una plancha de agitación. Con una microjeringa de 10  $\mu$ L conteniendo 2  $\mu$ L de n-heptano se perforó el septo del vial y se colocó la punta de la aguja inmersa en la disolución, fijando la jeringa con ayuda de un soporte universal. El émbolo se desplazó hasta lograr formar una gota estable de 1  $\mu$ L y se ajustó la agitación a 500 rpm. La extracción se mantuvo durante 25 min a temperatura ambiente (25 °C). Finalmente se retrajo el émbolo de la jeringa, se sacó ésta del vial y se inyectó su contenido en el puerto de inyección del cromatografo de gases-espectrómetro de masas. Disoluciones acuosas patrón, con concentraciones de 0,2; 2,0; 5,0; 7,0 y 10,0  $\mu$ g/L en kresoxim-metil y trifloxystrobin fueron preparadas y analizadas para la construcción de las curvas de calibración.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Optimización de la microextracción con gota suspendida

Experimentos preliminares fueron realizados para optimizar los principales parámetros que afectan la microextracción con gota suspendida de los plaguicidas investigados. En estos estudios, se emplearon muestras de agua desionizada fortificadas con la cantidad apropiada de disoluciones patrón.

El efecto del tipo de punta de la aguja sobre el desempeño de la microextracción con gota suspendida se estudió haciendo uso de microjeringas con puntas plana y biselada. Se lograron mejores resultados con la aguja biselada, pues aunque la aguja plana permite la formación de una gota bien estructurada, el aumento de la velocidad de agitación hace que la gota suba, perdiendo el contacto directo con la punta y dificultando su recuperación. La presencia del bisel permite que la gota siga adherida a la punta de la aguja pudiendo ser fácilmente recuperable. Los resultados obtenidos mostraron que para ningún tiempo de extracción fue posible aplicar una velocidad de agitación por encima de 300 rpm con la aguja de punta plana, mientras que con la biselada se pudieron aplicar mayores velocidades de agitación. Por consiguiente se seleccionó la jeringa con aguja de punta biselada para ser empleada en el resto de la investigación.

La selección de un disolvente de extracción eficiente es fundamental para la optimización en la microextracción con gota suspendida. En este estudio se evaluaron: diclorometano, hexano, iso-octano, tetracloruro de carbono, n-heptano y cloroformo para realizar la extracción de kresoxim-metil y trifloxystrobin. La respuesta analítica ante el cambio del disolvente de extracción se presenta en la Figura 2. No se reportan resultados de la extracción con cloroformo y diclorometano en virtud de que haciendo uso de los mismos no se logró recuperar la gota al finalizar el tiempo de extracción. Los resultados muestran que es el hexano el disolvente más eficiente en la extracción de kresoxim-metil y trifloxystrobin. No obstante, al emplear hexano se forman pequeñas burbujas alrededor de la gota, lo cual dificulta la recuperación de la misma desde el punto de vista operacional. En el caso de los hidrocarburos de siete y ocho carbonos la gota fue estable y consistente durante la extracción, obteniéndose para el n-heptano respuestas analíticas similares a la del n-hexano en el caso del kresoxim-metil. Siendo la gota de n-hexano de poca estabilidad, se escogió el n-heptano como disolvente de extracción para el resto de los experimentos.

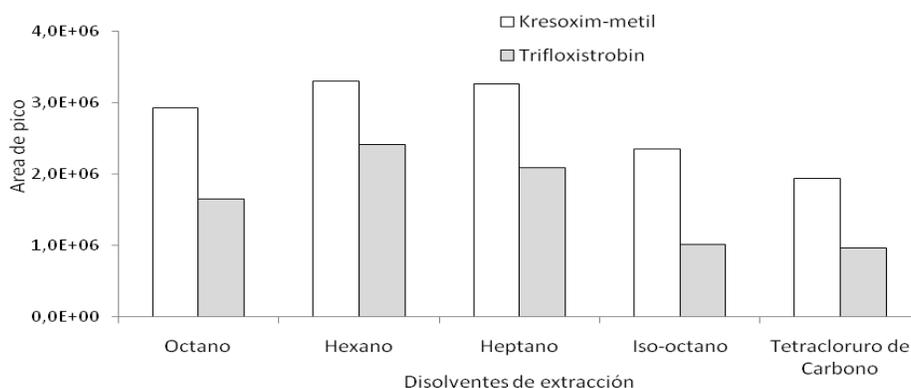


Fig. 2: Eficiencia de la microextracción de kresoxim-metil y trifloxystrobin con diferentes disolventes orgánicos. Concentración de los fungicidas: 25 µg/L; agitación: 300 rpm; tiempo de extracción: 15 min.

La agitación es un parámetro crítico en procedimientos de microextracción con gota suspendida. Para este parámetro se estudiaron velocidades de agitación entre 100 y 900 rpm. Los resultados demostraron que a medida que aumenta la velocidad de agitación, aumenta la respuesta de los analitos. La agitación rápida de la muestra permite que la superficie de extracción esté siempre expuesta a una porción fresca de muestra acuosa.

En la microextracción con gota suspendida existe una estrecha relación entre el tiempo de extracción y la velocidad de agitación, además la estabilidad y permanencia de la gota se ve influida por estos factores. Asimismo una gota estable es requisito indispensable para que el método sea reproducible. A fin de probar con ambas variables que mejoran el comportamiento y la respuesta cromatográfica y tomando en cuenta que las diferencias en las respuestas analíticas para las velocidades de agitación entre 500 y 900 rpm fue de solo 10%, se seleccionó una velocidad de 500 rpm, que asegura que se pueda prolongar el tiempo de extracción.

El efecto de variar la fuerza iónica de la muestra fue también evaluado para la microextracción con gota suspendida de kresoxim-metil y trifloxystrobin. Se estudió un rango de adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a la muestra de 0 a 10 % p/v. Se encontró que la adición de sulfato de sodio produce un efecto negativo en la extracción de ambos analitos. A la misma conclusión llegaron Ahmadi *et al.* (2005), quienes encontraron que para plaguicidas organofosforados y empleando la microextracción con gota suspendida, que la adición de NaCl en porcentajes entre el 0 y el 5% p/v produce una disminución significativa en la eficiencia de la extracción. Se puede concluir entonces que, para microextracción con gota suspendida, la incorporación de iones inorgánicos dificultó para todos los casos la difusión de los analitos a la fase orgánica por lo que la adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fue descartada.

Se estudió de igual manera la eficiencia de la microextracción con gota suspendida en función de la variación del volumen de muestra entre 4 y 25 mL. Se observó que la respuesta del trifloxystrobin es independiente del aumento del volumen de muestra, mientras que la del kresoxim-metil experimenta una ligera disminución. Se seleccionó 4 mL como volumen óptimo de muestra.

Puesto que la transferencia de masa es un proceso que depende del tiempo, se estudió la relación entre el área de pico de los plaguicidas y el tiempo de extracción. En este trabajo el tiempo de extracción fue estudiado entre 5 y 60 min. Las respuestas analíticas de kresoxim-metil y de trifloxystrobin se reportan en la Figura 3. Los resultados muestran que tiempos prolongados de exposición generan una mayor eficiencia de la extracción, sin embargo, la microextracción con gota suspendida no es una técnica exhaustiva y aunque la sensibilidad máxima se logra en el equilibrio, esta condición no requiere ser alcanzada para el análisis preciso y exacto. Por lo tanto, los tiempos de extracción se fijan raramente en el equilibrio, pero si en algún punto donde la sensibilidad y la precisión del método tengan valores aceptables. Teniendo en cuenta además que extensos tiempos de extracción hacen el método largo y tedioso, se seleccionó 25 min como valor óptimo.

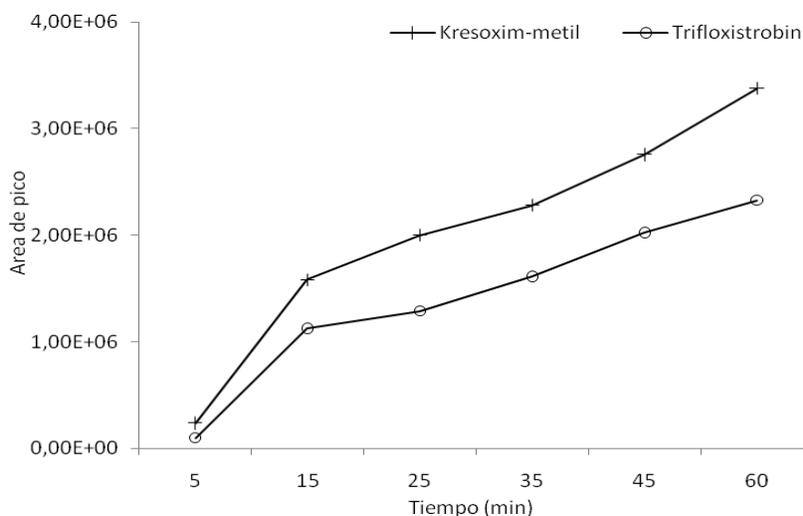


Fig. 3: Área de pico vs tiempo de extracción de kresoxim-metil y trifloxystrobin mediante microextracción con gota suspendida. Concentración de los fungicidas: 25  $\mu\text{g/L}$ ; gota de n-heptano; agitación: 500 rpm; volumen de muestra: 4 mL.

En la microextracción con gota suspendida, teóricamente, el uso de una gota orgánica grande da lugar a un aumento en la respuesta analítica. Es por esto que a pesar de que el volumen de la fase orgánica se mantuvo constante en 2  $\mu\text{L}$ , se realizó un estudio de la influencia del volumen de la gota de extracción sobre la señal de los plaguicidas, para un intervalo entre 0,4 y 1,2  $\mu\text{L}$ . Los resultados experimentales se presentan en la Figura 4. A pesar de que la respuesta analítica del kresoxim-metil es mayor con el uso de una gota de 1,2  $\mu\text{L}$ , se seleccionó 1  $\mu\text{L}$  como volumen de gota pues, para el trifloxystrobin no hay tal diferencia entre estos niveles. Esta optimización asegura la formación de una microgota estable, reproducible y de adecuada sensibilidad. Los factores de preconcentración o enriquecimiento hacen de la microextracción con gota suspendida una técnica muy atractiva, especialmente para volúmenes de muestra relativamente pequeños, lo que no es posible lograr por extracción líquido-líquido convencional o extracción en fase sólida. En este estudio, los factores de preconcentración fueron calculados mediante la razón de concentraciones de los analitos en la microgota y en la muestra acuosa inicial. Con ese propósito se realizaron tres extracciones de patrones acuosos conteniendo 2,5  $\mu\text{g/L}$  de cada fungicida. Se obtuvieron factores de preconcentración de 60,3 y 46,7 para kresoxim-metil y trifloxystrobin respectivamente.

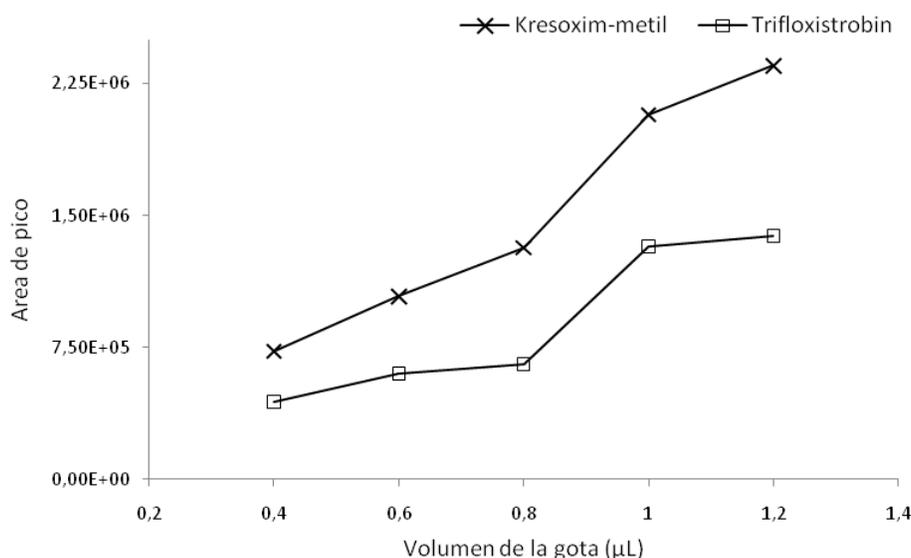


Fig. 4: Influencia del volumen de la gota de n-heptano en la microextracción con gota suspendida de 25  $\mu\text{g/L}$  de kresoxim-metil y trifloxystrobin. Tiempo de extracción: 25 min; agitación: 500 rpm; volumen de muestra: 4 mL.

Otro parámetro estudiado fue el de la temperatura entre un intervalo de 25 y 55  $^{\circ}\text{C}$ . Para las temperaturas de 45 y 55  $^{\circ}\text{C}$  no fue posible completar la extracción por pérdida de la gota al utilizar 25 minutos de extracción. Por otra parte los resultados a 35  $^{\circ}\text{C}$  indicaron una ligera mayor respuesta analítica para los plaguicidas, aunque causando cierta inestabilidad para la gota. Se seleccionó entonces 30  $^{\circ}\text{C}$ , a fin de reducir al mínimo la pérdida de la fase orgánica, evitar problemas de estabilidad de la gota y finalmente proporcionar una sensibilidad satisfactoria.

#### Parámetros analíticos

Las curvas de calibración fueron obtenidas aplicando el procedimiento optimizado descrito en la parte experimental utilizando patrones acuosos preparados en agua desionizada. Dos réplicas fueron empleadas para uno de los cinco patrones. Las curvas de calibración resultaron ser lineales en el intervalo entre 0,2 -10,0  $\mu\text{g/L}$ . Para el cálculo de los límites de detección se empleó el criterio de 3 veces la relación señal/ruido. Los límites de

detección encontrados fueron 4,0 y 7,0 ng/L para kresoxim-metil y trifloxystrobin. Una relación señal/ruido de 10 fue utilizada para el cálculo de los límites de cuantificación.

La precisión en términos de repetibilidad fue medida para concentraciones de 0,5 – 2,0 y 5,0 µg/L mediante la realización de seis determinaciones independientes. La desviación estándar relativa (DER) se ubicó entre 13,6 y 21,8 %. Se obtuvieron bajos límites de detección y cuantificación que permiten calificar el método como útil en la determinación de residuos de estos fungicidas a niveles de trazas, cantidades en que representan un riesgo inminente para gran variedad de algas, peces e invertebrados, además de estar relacionados con la aparición de problemas toxicológicos y ambientales. Así mismo, la desviación estándar relativa es semejante a las descritas en la literatura por otros investigadores que emplearon microextracción con gota suspendida. De ese modo, Amvrazi y Tsiropoulos (2009), obtuvieron 15% de DER en la determinación de plaguicidas en vegetales; Saraji y Hajialiakbari (2008), reportaron una DER de 12,3% en la evaluación de ácidos haloacéticos en aguas; Ahmadi *et al.* (2005), encontraron 8,6% de DER para el caso de plaguicidas organofosforados en aguas y finalmente Romero *et al.* (2007), obtuvieron valores de 19% de DER para el caso de antibióticos. Los parámetros analíticos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros analíticos

	Kresoxim-metil	Trifloxystrobin
Intercepto ( $a \pm s_a$ )	-0,0260 ± 0,0147	-0,0227 ± 0,0382
Pendiente ( $b \pm s_b$ )	0,2408 ± ,0028	0,1601 ± 0,0072
Coefficiente de regresión	0,998	0,999
Linealidad [1 - DER (b)] (%)	99,58	99,72
Límite de detección (ng/L)	4,0	7,0
Límite de cuantificación (ng/L)	14,0	25,0
Repetibilidad (DER, %), n = 6		
0,5 µg/L	14,9	21,8
2,0 µg/L	14,7	15,9
5,0 µg/L	13,6	14,6

#### Aplicación y validación del método

El método analítico desarrollado para la determinación de kresoxim-metil y trifloxystrobin mediante microextracción con gota suspendida-espectrometría de masas, se aplicó a muestras de agua potable y agua de río. Para estas muestras se compararon las pendientes de las curvas de adición de patrón con las pendientes de las curvas de calibración, mediante la aplicación del test de la t-student a un 95 % de confianza, encontrándose que no existe diferencias significativas entre las pendientes de los calibrados ( $t_{calculado}$ : 1,92 para kresoxim-metil y 1,67 para trifloxystrobin;  $t_{crítico}$ : 3,01), por lo tanto no existe evidencia de error sistemático originado por la matriz de las muestras evaluadas, razón por la cual las muestras pueden ser directamente cuantificadas empleando las curvas de calibración. La validación del método propuesto, sobre muestras de agua potable y de río, fue realizada mediante un estudio de recuperación. Las muestras fueron fortificadas a concentraciones de 0,25 - 1,0 y 2,5 µg/L en cada analito y analizadas seis replicas empleando la metodología optimizada. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2. Como se observa, los porcentajes de recuperación promedios en las muestras de agua a los tres niveles de concentración estudiados se encuentran entre el 83,0 y 109,6 % para ambos fungicidas, por tanto el método puede considerarse válido para la detección y cuantificación de kresoxim-metil y trifloxystrobin en estas matrices. De igual forma, la literatura reporta valores muy similares en

los estudios de recuperación realizados para validar la microextracción con gota suspendida de diferentes analitos y matrices distintas. Saraji y Hajialiakbari (2008), obtuvieron entre un 82,5 a un 97,6% en el análisis de ácidos haloacéticos; Zhao *et al.* (2006) valores de 76,2 – 108,0% con plaguicidas, y, finalmente Amhadi *et al.* (2005), un rango del 91 al 104% también en plaguicidas. La Figura 5 muestra un cromatograma típico de la determinación de kresoxim-metil y trifloxystrobin utilizando el método analítico optimizado. Puede observarse además que la redisolución entre las señales cromatográficas es excelente.

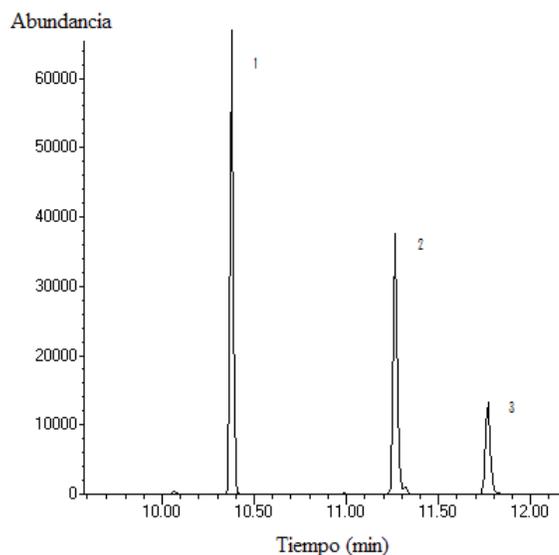


Fig. 5: Cromatograma en el modo SIM de una muestra conteniendo 10,0 µg/L de los fungicidas; 1: kresoxim-metil, 2: trifloxystrobin, 3: Trifenil Fosfato (patrón interno).

Tabla 2: Resultados del estudio de recuperación de kresoxim-metil y trifloxystrobin en muestras de agua potable y agua de río.

Plaguicida	Muestra	Concentración Añadida (µg/L)	Concentración Encontrada*	Recuperación (%)
			(µg/L), $\bar{x} \pm s$	% $\bar{R} \pm s$
Kresoxin-metil	Agua potable	0,25	$0,23 \pm 0,04$	$91,4 \pm 13,0$
		1,00	$0,99 \pm 0,11$	$99,1 \pm 11,2$
		2,50	$2,29 \pm 0,18$	$91,7 \pm 7,3$
Trifloxystrobin	Agua de río	0,25	$0,27 \pm 0,04$	$109,6 \pm 17,7$
		1,00	$0,94 \pm 0,11$	$94,0 \pm 10,8$
		2,50	$2,34 \pm 0,20$	$93,6 \pm 8,2$
Kresoxin-metil	Agua potable	0,25	$0,21 \pm 0,04$	$83,0 \pm 14,4$
		1,00	$0,95 \pm 0,11$	$94,7 \pm 7,4$
		2,50	$2,36 \pm 0,20$	$94,5 \pm 8,1$
Trifloxystrobin	Agua de río	0,25	$0,25 \pm 0,06$	$100,9 \pm 22,6$
		1,00	$0,91 \pm 0,16$	$91,1 \pm 16,2$
		2,50	$2,44 \pm 0,33$	$97,5 \pm 13,4$

\*n = 6

## CONCLUSIONES

Se desarrolló un nuevo y práctico método de análisis para la determinación de los fungicidas kresoxim-metil y trifloxystrobin en muestras de agua mediante microextracción con gota suspendida y cromatografía de gases – espectrometría de masas. Respuestas analíticas máximas se encontraron empleando muestras de agua de 4,0 mL, empleo de microjeringas con punta de aguja biselada, gota de 1 µL de n- heptano como fase orgánica, temperatura de 30 °C y agitación a 500 rpm durante un tiempo de 25 min. Condiciones de no equilibrio se utilizaron para reducir el tiempo de extracción. En vista de su simplicidad y sensibilidad, el método propuesto es recomendado para la cuantificación de kresoxim-metil y trifloxystrobin en muestras de agua, en estudios ambientales y toxicológicos.

## REFERENCIAS

1. Ahmadi, F., Assadi, Y., Milani Hosseini, S.M.R. & Rezaee, M. (2005). Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. *J. Chromatogr. A.: 1101*(1-2), 307–312.
2. Aquino, A., Wanderley, K., Paiva-Santos, C., De Sá, G., Alexandre, M., Júnior, S. & Navickiene, S. (2010). Coordination polymer adsorbent for matrix solid-phase dispersion extraction of pesticides during analysis of dehydrated Hyptis pectinata medicinal plant by GC/MS. *Talanta: 83*(2), 631-636.
3. Amvrazi, E. & Tsiropoulos, N. (2009). Application of single-drop microextraction coupled with gas chromatography for the determination of multiclass pesticides in vegetables with nitrogen phosphorus and electron capture detection. *J. Chromatogr. A.: 1216*(14), 2789-2797.
4. Bartlett, D., Clough, J., Godwin, J., Hall, A., Hamer, M. & Parr-Dobrzanski, B. (2002). The strobilurin fungicides. *Pest. Manag. Sci.: 58*(7), 649-662.
5. Campillo, N., Viñas, P., Aguinaga, N., Férez, G. & Hernández-Córdoba M. (2010). Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography for the analysis of strobilurin fungicides in fruit samples. *J. Chromatogr. A: 1217*(27), 4529-4534.
6. Cortada, C., Vidal, L., Tejada, S., Romo, A. & Canals, A. (2009). Determination of organochlorine pesticides in complex matrices by single-drop microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta: 638*(1), 29-35.
7. De Liñan, C. (2000). Vademécum de productos fitosanitarios y nutricionales, 16 ed., Madrid, Ed. Agrotécnicas.
8. De Souza A. & De Andrade, J. (2009). Development, validation and application of a SDME/GC-FID methodology for the multiresidue determination of organophosphate and pyrethroid pesticides in water. *Talanta: 79*(5), 1354-1359.
9. Likas, D., Tsiropoulos, N. & Miliadis G. (2007). Rapid gas chromatographic method for the determination of famoxadone, trifloxystrobin and fenhexamid residues in tomato, grape and wine samples. *J. Chromatogr. A: 1150*, 208-214.
10. Menezes, A., Dos Santos, F. & Pereira, P. (2010). Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC–MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. *Microchemical J.: 96*(1), 139-145.

11. Prieto, A., Araujo, L., Navalón, A. & Vílchez, J. (2009). Comparison of Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction Using Octadecylsilane Phase for the Determination of Pesticides in water Samples. *Current Analytical Chemistry: 5*(3), 219-224.
12. Qiu, C. & Cai M. (2010). Ultra trace analysis of 17 organochlorine pesticides in water samples from the Arctic based on the combination of solid-phase extraction and headspace solid-phase microextraction–gas chromatography-electron-capture detector. *J. Chromatogr. A: 1217*(8), 1191-1202.
13. Romero, J., Lopez, P., Rubio, C., Battle, R. & Nerin, C. (2007). Strategies for single drop microextraction optimisation and validation. Application to the detection of potential antimicrobial agent. *J. Chromatogr. A: 1166*, 24-27.
14. Saraji, M. & Hajialiakbari A.A. (2008). Single-drop microextraction with in-microvial derivatization for the determination of haloacetic acids in water sample by gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A: 1216*(7), 1059-1066.
15. USEPA-United States Environmental Protection Agency (1999). <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/trifloxystrobin.pdf>
16. USEPA-United States Environmental Protection Agency (1998). <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/kresoxim.pdf>
17. Zhao, E., Han, L., Jiang, S., Wang, Q. & Zhou, Z. (2006). Application of a single-drop microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in juice. *Journal of Chromatography A: 1114*(2), 269–273.