

Implementación de un método para la determinación de cipermetrina por cromatografía de gases con columnas capilares en muestras de diesel utilizadas para la campaña contra el mosquito

Iglesias León, Nuris¹

Arias Verdes, Jose²

Fernández Triana, Ivette¹

Morejón Martín, Pedro L.¹

¹ INHEM/Laboratorio Química Sanitaria, La Habana, Cuba, niglesias@infomed.sld.cu

² CIMAB/Investigaciones, La Habana, Cuba

¹ INHEM/Laboratorio Química Sanitaria, La Habana, Cuba, ivette@inhem.sld.cu

¹ INHEM/Dirección de laboratorio, La Habana, Cuba, pedro.morejon@inhem.sld.cu

Resumen: La Cipermetrina es un insecticida piretroide, que se utiliza en la campaña antivectorial contra el mosquito, es una sustancia tóxica y es necesario su control para que no se exceda del límite permitido de esta sustancia y no cause daño a las personas. **Objetivo:** Implementar el método para la determinación de cipermetrina por cromatografía de gases en muestras de diesel utilizadas en la campaña contra el mosquito. **Método:** Se empleó un patrón comercial, con un estándar interno de Esqualeno de 1 mg/mL y una columna capilar BP-5, se probaron tres variantes para la purificación de las muestras, para obtener un cromatograma con menos interferencia. Para la purificación, se seleccionó el sistema de dispersión de la matriz (diesel + cipermetrina) en fase sólida. **Resultados:** En la variante 1-1, se obtuvo un cromatograma con impurezas procedentes del diesel que no permiten evaluar los componentes de la cipermetrina con buena exactitud. En la 1-2, en este caso, se observa una buena separación, tanto del estándar interno (esqualeno), como de los cuatro isómeros de la cipermetrina α , β , γ , δ). En la 2-1, se obtuvo cromatograma con demasiadas impurezas no obteniéndose una separación adecuada. En la 2-2, aquí no se observa ningún pico en el cromatograma. En la 3-1, también se obtuvo un cromatograma con muchas impurezas, no obteniéndose una separación adecuada y en la 3-2, donde no se obtuvo ningún pico. **Conclusión:** La mejor es la 1-2, inyectando en el equipo, la fracción correspondiente a diclorometano y el sistema SPSM, extrae eficientemente la cipermetrina.

Palabras clave: *determinación de la cipermetrina, campaña antivectorial, Cuba.*

I. INTRODUCCIÓN

La principal especie de mosquito que transmite diferentes enfermedades es el *Aedes aegypti*. Si comprendemos el comportamiento de este mosquito en particular, podemos entender mejor cómo combatirlo. Sabemos desde hace mucho tiempo que el mosquito del género *Aedes* es el vector del dengue, la fiebre amarilla y el chikungunya, pero ahora se sabe que también es responsable de transmitir el zika.(1)

Para el control de este vector se ha diseñado un Programa Integral de Lucha antivectorial en Cuba que incluyen las medidas higiénicas sanitarias y la utilización del control químico. En cada área de salud existe un departamento que se encarga de la lucha antivectorial (los llamados grupos de control de vectores, grupos de vigilancia y lucha antivectorial, campaña anti-aegyti), como parte del servicio de higiene y epidemiología

A partir del 2002 comenzó en la capital del país una ofensiva para el control y eliminación del vector, con la realización de trabajos de saneamiento ambiental, tratamiento focal y adulticida, con gran participación de las autoridades locales y la comunidad en todos los municipios.

Durante los brotes, las autoridades públicas pueden llevar a cabo actividades de control de mosquitos, como la fumigación con insecticidas. Los insecticidas también pueden usarse como larvicidas para tratar los recipientes que contengan agua u otras masas de agua estancada. Conforme a las recomendaciones de la OPS/OMS, el uso de insecticidas como medida de salud pública para controlar las larvas y los mosquitos adultos es seguro y eficaz, siempre que se apliquen correctamente.

El tratamiento focal es la operación fundamental de la fase de ataque de un programa de combate al mosquito *Ae. aegypti*. El tratamiento focal incluye la eliminación o modificación de los criaderos, con participación de la comunidad y la aplicación de larvicida en aquellos depósitos que no es posible destruir. Se utilizan larvicidas como el temephos en granos de arena 1 %.

En situaciones de emergencia creadas por la aparición de brotes epidémicos de estas enfermedades, las aplicaciones espaciales de aerosoles de insecticidas fríos (ULV) o calientes (nebulización térmica con diesel), constituyen las medias apropiadas para disminuir rápidamente las densidades de *Aedes*.(2)

Los antecedentes del deficiente desempeño de los grupos de control de vectores están dados por: conductas fraudulentas, inadecuada selección, uso indebido de recursos, deficiente preparación técnica, normas de trabajo mal diseñadas, entre las más significativas.(3)

Por todo lo anteriormente expuesto, nos dimos a la tarea de implementar el método para la determinación de cipermetrina por cromatografía de gases en muestras de diesel utilizadas en la campaña contra el mosquito.

II. MÉTODO

II.1 Preparación del patrón comercial de cipermetrina al 92 % según proveedor

Como no se cuenta con un patrón analítico de cipermetrina, el cual debe contener una pureza mayor del 99 %, se decidió emplear un patrón comercial al 92 % de pureza.

Primeramente se preparó un estándar interno de Esqualeno de 1 mg/mL, partiendo de una porción de esqualeno de calidad analítica. Se pesaron 0.1 g del mismo y se llevó a un volumétrico de 100 mL y se enrasó con n-hexano.

Se preparó el patrón de cipermetrina pesando 25 mg de cipermetrina en un volumétrico de 50 mL y se añadieron 5 mL de estándar interno Esqualeno y se enrasó con n-hexano. Antes de enrasar con n-hexano se añadieron de 2 a 3 mL de acetona para facilitar la dilución de la cipermetrina.

II. 2 Condiciones cromatográficas para la identificación y cuantificación de la cipermetrina en muestras de diesel

Se utilizó una columna capilar BP-5 (5 % de phenyl polysilphenylene-siloxane) de 30 m de longitud por 0.25 mm de diámetro interno con espesor de película de 0.2 μm . Para la inyección del patrón se utilizó un sistema automático Shimadzu modelo AOC-20i, el cual tiene un error de 0.1 % en cada una de las inyecciones. Las condiciones cromatográficas establecidas para la separación de los cuatro isómeros de la cipermetrina fueron las siguientes:

Temperatura del detector: 300 °C

Temperatura del inyector: 260 °C

Programa de temperatura del horno: 230 °C durante 2 min.

Incremento de la temperatura: 4 °C/min, T_i = 260 °C, tiempo final = 10 min.

Gas portador: Nitrógeno

Velocidad de flujo: 1.1 mL/min

Modo de control de flujo: velocidad lineal constante

Modo de inyección: split

Perfil cromatográfico de la cipermetrina y el estándar interno:

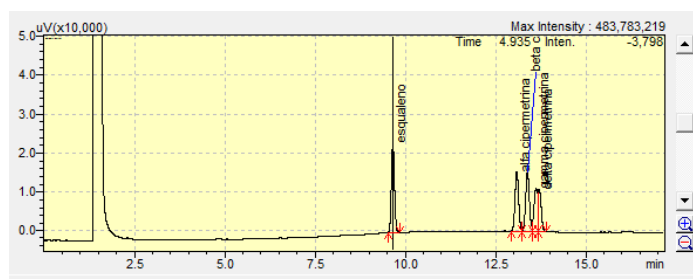


Figura 1. Perfil cromatográfico del patrón de cipermetrina y el estándar interno de esqualeno.

Variantes analizadas para la purificación de las muestras de diesel + cipermetrina que se utilizan en la campaña de fumigación con la finalidad de obtener el cromatograma que presente menos interferencia.

Para la purificación, se seleccionó el sistema de dispersión de la matriz (diesel + cipermetrina) en fase sólida. Las variantes seleccionadas utilizaron como fase sólida, la sílica gel 70-230 mesh activada a 200 °C a 6 horas.

Variante 1: Elución con 5 mL de n-Hexano inicialmente, y posteriormente con 5 mL de diclorometano. Se obtuvieron 2 fracciones que fueron concentradas con nitrógeno hasta 1 mL. La fracción de diclorometano se concentró por debajo de 1 mL y se redisolvió con 1 mL de n-hexano.

Variante 2: Elución con 5 mL de diclorometano inicialmente, y posteriormente con 5 mL de acetona. Se obtuvieron 2 fracciones que fueron concentradas con nitrógeno hasta 1 mL. Las fracciones anteriores, se concentraron y se redisolvieron en 1 mL de n-hexano.

Variante 3: Elución con 5 mL de acetona inicialmente, y posteriormente con 5 mL de n-hexano. Se obtuvieron 2 fracciones que fueron concentradas con nitrógeno hasta 1 mL. La fracción de acetona, se concentró y se diluyó a 1 mL con n-hexano.

Se pesaron 0.5 g de sílica gel y se colocaron en un mortero de cristal y se le añadió 0.5 mL de la muestra que contiene cipermetrina + diesel, hasta obtener una pasta seca, la cual fue trasvasada a una columna plástica fritada hasta una compactación homogénea. En la parte superior de la columna se añadió una pequeña cantidad de sulfato de sodio anhidro.



Foto 1. Preparación del cartucho sistema de dispersión de la matriz en fase sólida (SPMS)

III. RESULTADOS

Resultados de los sistemas de elución propuestos:

Variante 1:

Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de n-hexano (1-1):

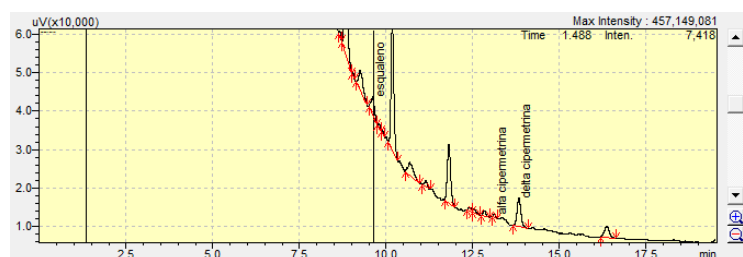


Figura 2. Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de n-hexano de la variante 1-1.

Como se observa, el n-hexano, arrastra una cantidad de impurezas procedentes del diesel que no permiten evaluar los componentes de la cipermetrina con una buena exactitud.

Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de diclorometano (1-2):

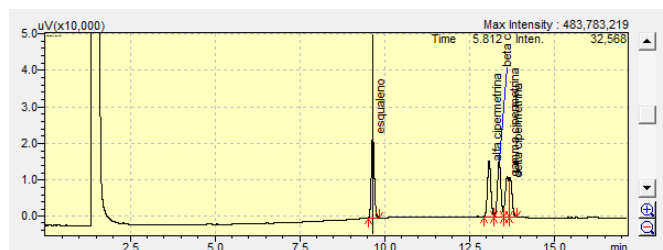


Figura 3. Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de diclorometano de la variante 1-2.

En este cromatograma se observa una buena separación, tanto del estándar interno (esqualeno), como de los cuatro isómeros de la cipermetrina (cipermetrina α , β , γ , δ).

Variante 2: Usando como primer solvente el diclorometano

Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de diclorometano (2-1):

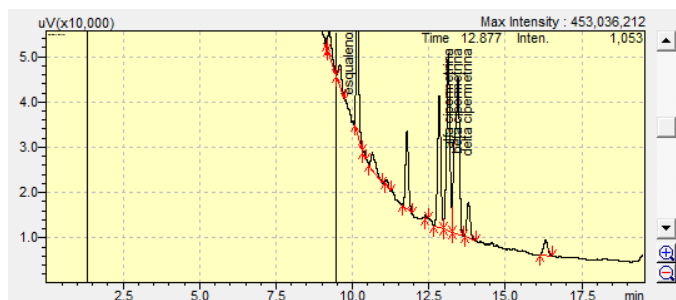


Figura 4. Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de diclorometano de la variante 2-1.

Como se observa en el siguiente cromatograma, con la elución del diclorometano inicialmente, se extraen demasiadas impurezas no obteniéndose una separación adecuada.

Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de acetona (2-2):



Figura 5. Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de diclorometano de la variante 2-2.

En la fracción con acetona no se observa ningún pico en el cromatograma.

Variante 3: Usando como primer solvente la acetona

Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de acetona (3-1):

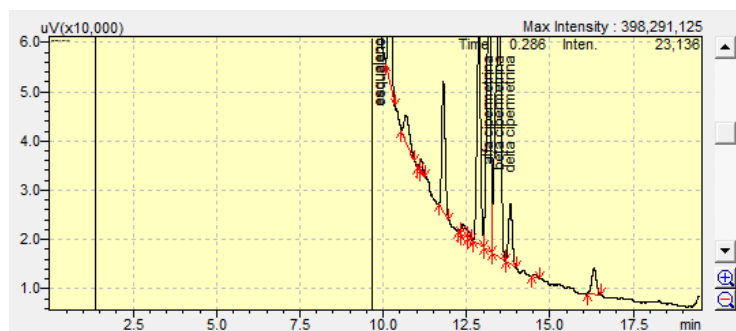


Figura 6. Perfil cromatográfico obtenido con la fracción de acetona de la variante 3-1.

Como se observa en el siguiente cromatograma, con la elución de la acetona inicialmente, se extraen, demasiadas impurezas no obteniéndose una separación adecuada.

No se presenta el cromatograma con la fracción 3-3 (n-hexano), pues no salió ningún pico.

IV. CONCLUSIONES

1. El método para la determinación de la cipermetrina por cromatografía de gases en muestras de diesel utilizadas en la campaña contra el mosquito, quedó implementado.
2. La mejor variante es la 1-2, desechando la fracción correspondiente a la elución de n-hexano y solamente inyectando en el equipo, la fracción correspondiente a diclorometano.
3. El sistema SPSM, extrae eficientemente la cipermetrina.

REFERENCIAS

1. Preguntas frecuentes sobre el control del virus del Zika.(Internet) 2016 (citado 26 Jul 2017. Disponible en: <http://www.paho.org>.
2. Dr. Rodolfo Rodríguez Cruz REV CUBANA MED TROP 2002;54(3):189-201. Estrategias para el control del dengue y del *Aedes aegypti* en las Américas. 2002
3. Noriega Bravo Vivian de las Mercedes Revista Cubana de Higiene y Epidemiología 2011;49(1):84-92. Procedimiento para evaluar procesos en los grupos de control de vectores. 2016.
4. Yaneth Cardona, Amanda L. Chaparro, Lilia S. Calderón, Manuel J. Peláez, Carlos H. García. Rev. Colomb. Quím., 2011, 40(2): 211-226. Estandarización de un método analítico para la extracción y cuantificación de cipermetrina en pastos.
5. Angela Paoloni, Sabrina Alunni, Alessandro Pelliccia, and Ivan Pecorell. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH, PART B 2016, VOL. 51, NO. 3, 133–142. Determinación rápida de residuos de pesticidas en miel por μ GC-ECD y GC-MS/MS: Método de validación y estimación de la incertidumbre acorde al documento SCANCO No. 12571/2013. Perugia, Italia. 2016.

