

Residuos de Plaguicidas Organoclorados en Papas que se comercializan en la Ciudad de La Plata y Gran La Plata (Argentina)

Leda GIANNUZZI

Laboratorio de Toxicología y Química Legal, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de La Plata, calle 47 y 115, La Plata 1900, Argentina

RESUMEN. Residuos de plaguicidas organoclorados fueron determinados en diferentes períodos durante los años 1991 y 1992 en muestras de papas que se comercializan a través del Mercado de la ciudad de La Plata, Argentina. Las determinaciones se realizaron sobre papa entera, pulpa y cáscara. Los plaguicidas organoclorados detectados en mayor cantidad fueron el heptacloro (0,041 ppm) y el lindano (0,030 ppm) con residuos menores a los máximos permitidos internacionalmente. Los mayores residuos fueron detectados en cáscara observándose la existencia de diferencias significativas entre la cáscara y la pulpa. No se observó diferencias significativas en los niveles de plaguicidas detectados en los diferentes períodos estacionales en que se realizó la toma de muestra.

SUMMARY. "Organochlorinated Pesticides Residues in Potatoes Commercialized through the Regional Market of La Plata City (Argentina)". Chlorinated plaguicides residues were determined during 1991 and 1992 in three different periods on potatoes samples commercialized through the Regional Market of La Plata city, Argentine. Determinations were performed on whole potatoes, pulp and peel. The organochlorinated pesticides detected in greater amounts were the heptachlor (0.041 ppm) and lindane (0.030 ppm) which were found at levels lower than the international maximum tolerances. Significant higher residues were detected in the peel in comparison to the pulp. Non significant differences in the levels of chlorinated pesticides were observed when sampling was performed at different periods during the year.

INTRODUCCION

La exportación de alimentos argentinos ha adquirido una importancia creciente durante los últimos años, lo que ha significado un desafío, tanto para los productores agrícola ganaderos, como para los apícolas. El país enfrenta la necesidad de aumentar la producción de alimentos, mejorar la calidad de los productos y hacerlos competitivos en el exterior.

Los productos de exportación deben estar en excelente estado sanitario, es decir libres de plagas y hongos y al mismo tiempo no exceder los niveles residuales máximos de los plaguicidas permitidos internacionalmente.

PALABRAS CLAVE: Pesticidas; Residuos de pesticidas en Papas; Pesticidas organoclorados.

KEY WORDS: Pesticides; Pesticide residues in potatoes; Organochlorinate pesticides.

Estos niveles máximos son exigidos en otros países dado que los mismos representan un potencial peligro para el hombre y el medio ambiente, si no se los emplea en forma adecuada.

Se ha informado que aún pequeñas cantidades de residuos de DDT ingeridos diariamente con los alimentos pueden producir niveles sorprendentemente altos en los tejidos humanos. Los alimentos son considerados como la principal vía de acceso de pesticidas organoclorados al organismo, ya que esta vía constituye un 80 a 90% del ingreso diario total de plaguicidas ¹.

Dentro de los plaguicidas, los organoclorados resultan ser los de mayor toxicidad crónica para el hombre y el medio ambiente por su elevada persistencia, así como por su efecto acumulativo. No es de extrañar, entonces, que se encuentren niveles de plaguicidas en alimentos debido a la translocación de éstos del medio ambiente, aún cuando haya sido prohibida su aplicación hace varios años.

Por otra parte, el riesgo de la ingesta crónica de plaguicidas organoclorados ha sido vinculado con el desarrollo del cáncer. Un estudio realizado por IARC (*International Agency for Research on Cancer*), ha evidenciado que compuestos como el clordane, el heptacloro y el hexaclorobenceno pueden presentar actividad carcinogénica ².

Dentro de los productos alimenticios, la papa resulta particularmente interesante y fue seleccionada en el presente estudio dentro de los productos hortícolas por diversas causas. Una de ellas se refiere a que la papa constituye un producto de alto consumo en el país (aproximadamente 50 Kg anuales per cápita). Un detalle documentado del ingreso de papa por zona de producción suministrado para el presente trabajo por el Mercado Regional de frutas y verduras de la ciudad de La Plata durante los años 1989 y 1990 se presenta en la Tabla 1.

Año	Balcarce	Mar del Plata	Mechongué	Nicanor Otamendi	General Belgrano	Miramar
89	4.095.561	9.713.338	5.755.370	1.371.061	1.399.750	3.794.108
90	4.171.438	4.815.526	2.302.626	2.274.666	1.576.650	2.410.236
91	4.234.167	4.823.497	2.450.712	2.323.879	1.487.903	2.670.216
92	Falta complementar. .					

Fuente: Municipalidad de La Plata. Administración del Mercado Regional de La Plata.

Tabla 1. Ingreso de papa según zona de producción (toneladas)

Otra razón para seleccionar al material en estudio es que la papa es un producto que brinda información sobre la impregnación de los plaguicidas en el suelo por ser un órgano subterráneo. Finalmente, el informe realizado por Limongelli ³ que contiene resultados del Mercado Central de Buenos Aires, área de control de calidad, correspondiente a los períodos 1988 a 1990, indentifica a la papa como mayor vehículo de contaminantes. Entre ellos se encuentra el heptacloro y su epóxido, que arroja valores mayores al límite de detección (0,05 ppm).

El uso de pesticidas organoclorados en papas ha sido discontinuo en el tiempo, con excepción del aldrín, el cual es usado contra el patógeno *Agriotes sputatos*⁴. En nuestro país, algunos productores han indicado en forma extraoficial que el heptacloro forma parte del programa de aplicación en la plantación y en la mitad del cultivo de papa, a pesar de su prohibición.

El objetivo del presente trabajo fue realizar un monitoreo de plaguicidas organoclorados en papas que se comercializan a través del Mercado Regional de frutas y verduras de la ciudad de La Plata y Gran La Plata y analizar si los niveles a los cuales estamos expuestos en una ingesta crónica de los mismos representan un riesgo para la salud.

MATERIALES Y METODOS

Las muestras de papas fueron tomadas en forma aleatoria en todos los puestos que comercializan papas a través del Mercado regional de frutas y verduras de la ciudad de La Plata.

El muestreo de las papas fue realizado según la Norma IRAM N° 23003 P II-I 975⁵. Se trabajó sobre muestra global de 25 Kg de papas, la cual fue analizada en diferentes períodos de tiempo: (marzo-abril, junio-julio y setiembre-octubre de los años 1991 y 1992). Se discriminaron los estudios en papa entera, cáscara y pulpa. El esquema general del procedimiento se puede apreciar en la Figura 1.

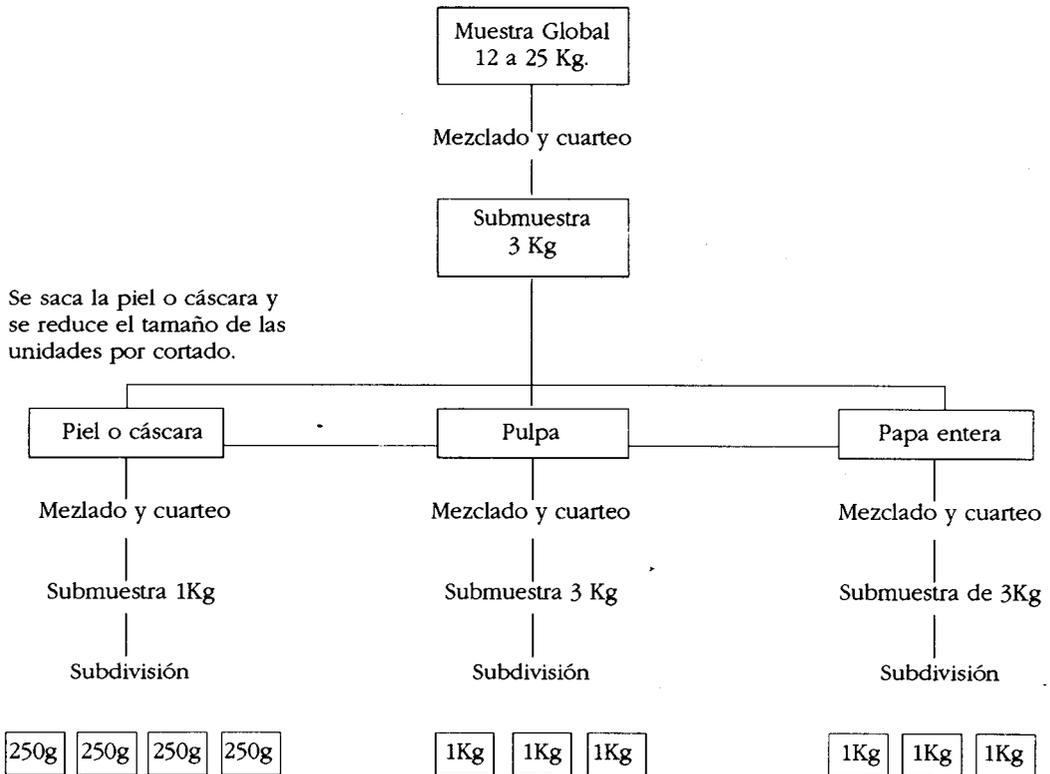


Figura 1. Etapas típicas en la reducción de muestra global.

Las muestras fueron llevadas al laboratorio en envases adecuados (polietileno de alta densidad) y se mantuvieron a 4 °C, hasta el momento de ser analizadas.

Los reactivos utilizados fueron los siguientes: acetonitrilo (Merck), éter etílico (Merck), éter de petróleo (Merck), florisil (60-100 PR, (Mallinckrodt)), cloruro de sodio (Merck), sulfato de sodio anhidro (Mallinckrodt), acetona (Merck) y celite (BDH), con la especificación de ser libres de plaguicidas.

Andlisis cuali-cuantitativo

El análisis cuali-cuantitativo fue realizado en un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC-7AG equipado con detector de captura electrónica Modelo ECD-7 Shimadzu ⁶³ Ni, 10 nCi. La temperatura del detector fue de 300 °C, el *make up* fue de 52 ml/min.

La columna utilizada fue una columna capilar J&W Dexill de sílice fundida de 15 mts de longitud, 0,32 mm de diámetro interno y 0,2 μ de espesor, correspondiendo a las de polaridad intermedia con polifenil metil siloxano como relleno.

El gas portador utilizado fue Nitrógeno (99,99% de pureza) cuyo caudal fue 10 ml/min. Las condiciones utilizadas siguieron este programa: temperatura inicial: 190 °C durante 1min, temperatura final: 250 °C durante 16 min; la variación de la temperatura fue de 1 °C por min. La corriente utilizada fue de 1 ampere; la velocidad de carta fue de 5 mm/min. El volumen de inyección fue de 1 μl.

Todos los estándares de los pesticidas fueron obtenidos de EPA (Pesticides and Industrial Chemical Repository, MD-8 Research Triangle Park, NC). Estos incluyen: γBHC (lindano), heptacloro, heptacloroepoxi, aldrin, dieldin, pp'DDT y pp'DDE.

Las soluciones stock para cada compuesto fueron diluidas en n-hexano en concentraciones que variaron entre 0,0763 a 0,107 ppm.

La calibración del equipo se realizó con el lindano, el heptacloro, el heptacloroepoxi y el pp'DDT, donde pudo observarse una buena correlación entre la altura del pico y los ng detectados para los cuatro plaguicidas organoclorados testados.

Los tiempos de retención de los plaguicidas son informados en la Tabla 2.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	TRR
α BHC	7.61	0.62
γ BHC (lindano)	0.82	0.63
Heptacloro	11.20	0.91
Aldrin	12.32	1.00
Heptacloroepoxi	16.61	1.35
pp'DDE	21.20	1.72
pp'DDD	23.36	1.90
pp'DDT	28.54	2.32

TRR: Tiempo de retención relativo al aldrin

Tabla 2. Tiempos de retención de plaguicidas organoclorados.

El método seguido para la extracción y purificación fue el propuesto por Mills ⁶ el cual es aplicable a productos no grasos y permite separar los pesticidas organoclorados de la matriz alimentaria.

Extracción

250 g de muestra de papa (pulpa-cáscara o papa entera) fue cortada en pequeños trozos y homogenizada en licuadora con 100 ml de acetonitrilo y 5 g de celite. Se mezcló a alta velocidad durante 1 a 2 minutos y se filtró a través de buchner recogiendo y midiendo el volumen del filtrado. Se transfirió el filtrado a una ampolla de decantación de 500 ml extrayendo los plaguicidas dos veces con 100 ml de éter de petróleo agregando cloruro de sodio y 2100 ml de agua. Se separó y descartó la fase acuosa juntándose los extractos etéreos, que se lavaron con 100 ml de agua. Finalmente se filtraron dichos extractos a través de sulfato de sodio anhidro para eliminar el agua no separada. Luego se concentraron a 2-5 ml en un concentrador rotatorio de 500 ml de capacidad a 40 °C.

Purificación

La purificación se llevó a cabo en una columna cromatográfica de vidrio conteniendo 5 a 7 g de florisil previamente activado a 450 °C durante 5 h y mantenido a 130 °C durante toda la noche y mezclado con éter de petróleo. Sobre la columna de florisil se colocaron 2 a 3 g de sulfato de sodio anhidro. La muestra proveniente de la extracción, concentrada a 2-5 ml, fue sembrada sobre la columna de florisil y se eluyó con 100 ml de éter etílico/éter de petróleo (6:94) que constituye la fracción I, y a continuación con 100 ml de éter etílico/éter de petróleo (15:85), que constituye la fracción II, a una velocidad de elución de 5 ml/min. Las dos fracciones eluidas fueron concentradas hasta 2 ml en un concentrador rotatorio a 40 °C.

En la fracción I están presentes los plaguicidas organoclorados tales como el aldrin, el hexaclorobenceno, el lindano, el pp'DDT, el pp'DDE, el heptacloro y el heptacloroepoxi, en tanto que la fracción II puede contener restos de plaguicidas organoclorados que no eluyeron totalmente de la fracción I como ser el aldrin, el dieldrin y los plaguicidas organofosforados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La sensibilidad y la recuperación del método fue determinado usando muestras de papas a las que se les agregó cantidades conocidas de plaguicidas (lindano, heptacloro, heptacloroepoxi y pp'DDT) en tres diferentes concentraciones. Cada ensayo se realizó por triplicado siguiendo la técnica de extracción y purificación descrita anteriormente. Los resultados obtenidos fueron expresados en mg/Kg (ppm) de peso de pulpa de papa; cáscara o papa entera, según corresponda.

Los resultados se informan en la Tabla 3. Puede observarse que el lindano presenta menor porcentaje de recuperación que los otros plaguicidas analizados, que puede deberse a que éste no resulta ser bien extraído por el acetonitrilo. Así Lee ⁷ informa para el lindano una recuperación entre 50 y 60% con acetonitrilo ,

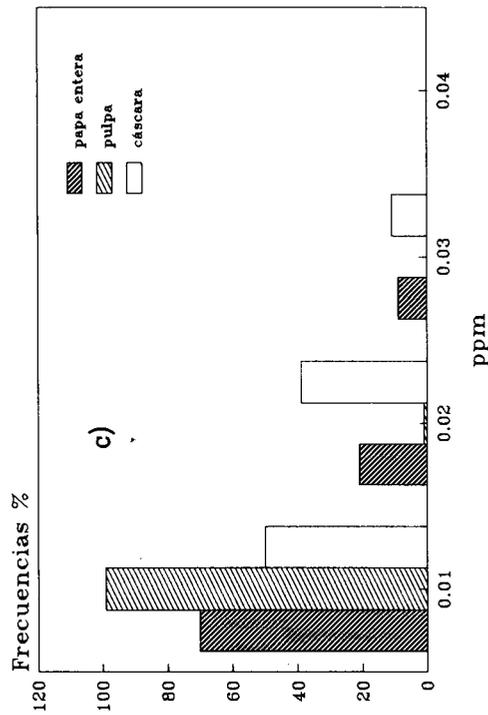
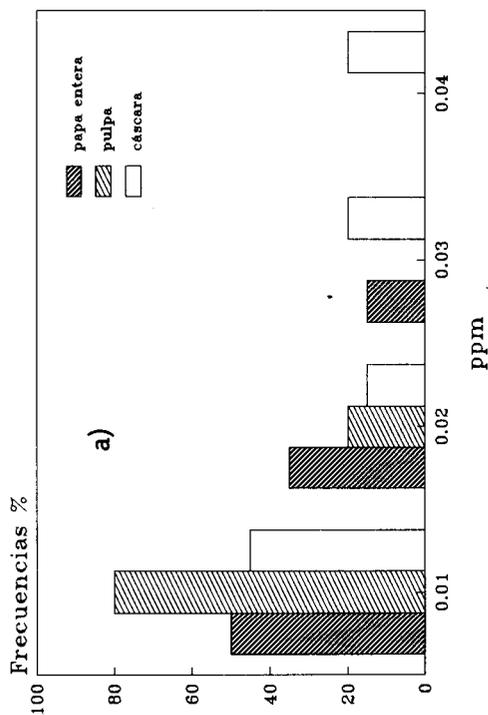
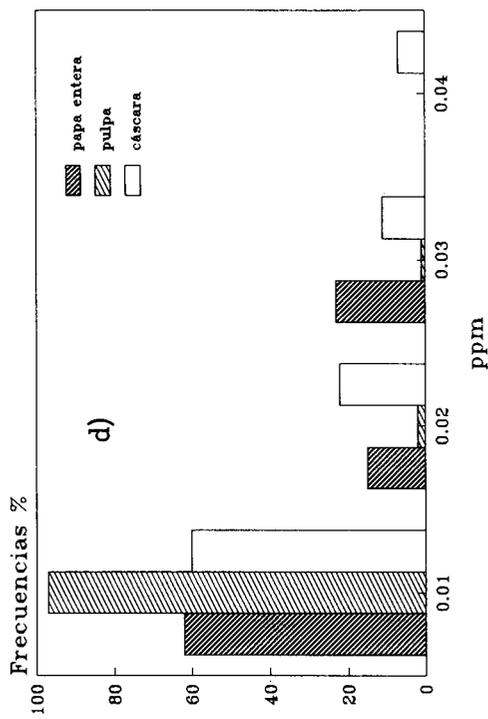
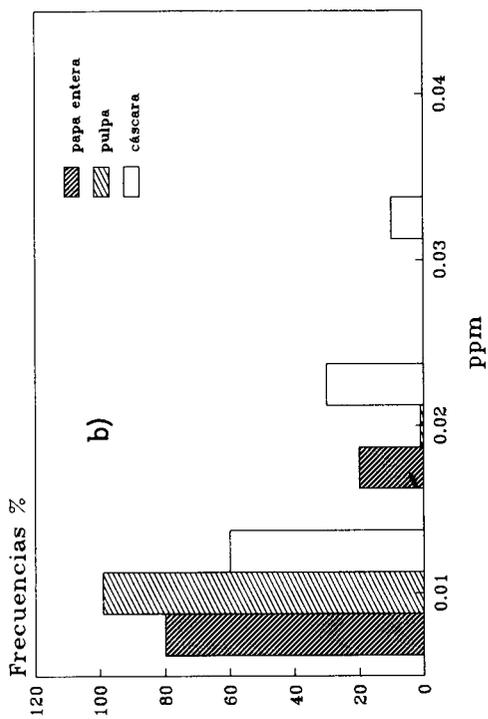


Figura 2. Distribución de frecuencias de los plaguicidas detectados en papa entera, pulpa y cáscara. a) Heptacloro, b) Heptacloroepoxi, c) DDT, d) Lindano.

Plaguicida	Cantidad agregada (ppm)	R %	DER	LD
lindano	0,07	63	5	0,001
	0,11	65	3	0,005
	0,14	66	7	0,020
heptacloro	0,07	94	6	0,001
	0,11	95	5	0,006
	0,16	95	5	0,021
heptacloroepoxi	0,06	96	4	0,001
	0,09	98	5	0,005
	0,13	98	2	0,022
DDT	0,08	72	5	0,001
	0,13	75	5	0,008
	0,18	75	5	0,022

R: Recuperación. DER: Desviación estandard relativa (%). LD: Límite de detección

Tabla 3. Recuperación de plaguicidas organoclorados.

	heptacloro (ppm)	heptacloroepoxi (ppm)	DDT (ppm)	lindano (ppm)
papa entera n= 50	9,93 10 ⁻³ +6,92 10 ⁻³	5,97 10 ⁻³ +3,44 10 ⁻³	9,03 10 ⁻³ +7,62 10 ⁻³	0,010+7,52 10 ⁻³
pulpa n=50	6,00 10 ⁻³ +3,81 10 ⁻³	4,16 10 ⁻³ +2,55 10 ⁻³	3,40 10 ⁻³ +2,11 10 ⁻³	4,33 10 ⁻³ +2,24 10 ⁻³
cáscara n=50	0,017+0,012	9,81 10 ⁻³ +6,24 10 ⁻³	0,011+7,96 10 ⁻³	0,011+7,76 10 ⁻³

Tabla 4. Residuos de plaguicidas organoclorados en muestras de papas. Valores medios y desviación estándar.

que fue concordante con el presente estudio. El resto de los plaguicidas resultaron ser bien extraídos con la presente técnica.

El límite de detección varió entre 0,001 y 0,022 ppm, según la concentración agregada. El límite de detección fue considerado como la concentración que produce un pico dos veces mayor a la señal del blanco en los estudios de tiempo de retención.

Los residuos de plaguicidas organoclorados que fueron identificados en las muestras de papas monitoreadas durante diferentes períodos en el año 1991 y 1992 discriminados según papa entera, pulpa y cáscara se presentan en la Tabla 4.

Los resultados informados fueron corregidos por los correspondientes porcentajes de recuperación de los pesticidas individuales para minimizar las deficiencias en las extracciones.

Plaguicida	(mg/Kg)	Plaguicida	1989	1990	1991
Lindano	0,05	α BHC	0,001	ND	ND
Dieldrin	0,1	β BHC	0,002	ND	ND
op'DDT	-	γ BHC	0,060	0,050	0,015
pp'DDE	-	heptacloro	0,070	0,050	0,021
pp'DDT	1*	aldrin	0,001	0,001	ND
pp'TDE	-	clordane	0,004	0,003	ND
		ppDDT	0,022	0,022	0,013

ND: No detectado.

* Suma pp'DDT, op'DDT, pp'DDE, pp'TDE.

Tabla 5. Niveles máximos de plaguicidas organoclorados recomendados en papas. FAO/OMS

Tabla 6. Residuos de plaguicidas organoclorados en cáscara de papas en los años 1989/90/91 (ppm). Valores promedios.

Los resultados indican que la mayoría de las muestras presentaron residuos mayores al límite de detección del equipo (0,001 ppm). Un 98% de las muestras analizadas contenían niveles detectables de heptacloro, en 92% de las muestras pudo detectarse heptacloroepoxi, 90% de las mismas contenían DDT y 94% contenían lindano.

Los niveles de tolerancia máxima permitidos que resultan de la aplicación de las "buenas prácticas agrícolas" recomendadas por FAO-OMS⁸ para papas se presentan en la Tabla 5.

Puede observarse que los valores encontrados en este estudio tanto en papa entera, pulpa o cáscara resultaron ser menores a los máximos tolerados internacionalmente. Los mayores residuos fueron detectados para el heptacloro cuyos valores variaron entre 0,001 y 0,041 ppm seguido por el lindano y el DDT, con niveles residuales entre: 0,001 a 0,030 y 0,001 a 0,025 ppm respectivamente.

Un análisis de la varianza realizado con los residuos detectados indicó diferencias significativas entre residuos de cuatro plaguicidas encontrados. El mismo análisis indicó existencia de diferencias significativas en la cáscara respecto de la pulpa para los cuatro plaguicidas detectados; sin embargo, no se encontró diferencias significativas entre los tres períodos de tiempo en los cuales fueron tomadas las muestras.

La Tabla 4 indica que los mayores residuos de plaguicidas organoclorados fueron detectados en cáscara, dado que ésta posee características lipídicas que le brindan mayor afinidad por los plaguicidas y además ejerce una barrera natural al ingreso de dichos compuestos hacia la pulpa. La Figura 2 muestra la distribución de frecuencias para los cuatro plaguicidas analizados donde puede observarse que en la pulpa se detectaron residuos menores a 0,01 ppm, presentando una frecuencia entre 80 a 100%; residuos mayores a 0,03 ppm correspondiente al heptacloro fue detectado en la cáscara exclusivamente.

Los residuos de DDT fueron considerados la suma de pp'DDE y pp'DDT. De ellos, el pp'DDT fue encontrado en mayor cantidad.

De los plaguicidas del grupo del dieldrin-aldrin y endrin (plaguicidas muy tóxicos) fue detectado el dieldrin sólo en dos muestras en niveles menores a 0,002 ppm.

Los resultados de los análisis realizados están de acuerdo con la tendencia a la disminución que muestran los residuos de plaguicidas en diferentes productos alimenticios en diferentes países. Así, los estudios preliminares de residuos de plaguicidas organoclorados realizados en los años anteriores indican una disminución de éstos en el transcurso del tiempo debido a la restricción en su uso en la agricultura y resultan de la persistencia del residuo en el suelo (Tabla 6).

Dado que los resultados encontrados en éste estudio resultaron ser menores a los valores máximos tolerados en papas, es probable que el riesgo para la salud debido a la ingesta de residuos de plaguicidas organoclorados en papas sea bajo. Además, los resultados se refieren al producto crudo y sin pelar, los que pueden ser significativamente reducidos por prácticas culinarias como puede ser el pelado, la cocción y el procesamiento que pueden producir finalmente una fracción del residuo presente en el producto crudo con un riesgo para la salud aún menor.

La estimación del riesgo sanitario debido al consumo de alimentos que contienen residuos de plaguicidas resulta difícil de establecer; residuos de dieldrin, pp'DDT y lindano han sido detectados en todos los monitoreos realizados en USA, Inglaterra, Japón y otros países. Sin embargo, menos del 1% de las muestras de alimentos analizadas en Estados Unidos en 1987 excedían los niveles de tolerancia establecidos⁹⁻¹⁰.

Los mayores residuos han sido detectados en alimentos grasos, luego carnes, leche y productos lácteos. Según la mayoría de los estudios, los residuos encontrados resultan ser menores a la Ingesta Diaria Admisible (IDA) recomendadas por FAO/OMS que es de 0,005 mg/Kg de peso corporal y de 0,012 mg/Kg de peso corporal por día para el pp'DDT y lindano, respectivamente.

La evaluación de la ingesta diaria de residuos de plaguicidas organoclorados debe computarse mediante el balance de la dieta preparada para ambos sexos y para diferentes grupos de edades, hábitos alimentarios, tipos de ocupación, etc. En tales casos el valor de la ingesta dependerá de la cantidad y composición de la dieta prescrita para cada grupo en particular, que puede depender del tipo de trabajo que se realice, ya sea sedentario o no, y del régimen alimentario, sea vegetariano o no. Sin embargo, no se puede realizar una extrapolación de los datos de una región a otra, dado que existe amplia variación en las condiciones climáticas y geográficas además de los factores antes mencionados.

De todas maneras, deben ser realizados monitoreos periódicos de pesticidas en diferentes alimentos para que pueda cumplirse en forma más confiable la reglamentación actual, lo que llevará a una disminución de la contaminación de pesticidas en alimentos y a una mejora en la calidad del medio ambiente.

CONCLUSIONES

Los pesticidas organoclorados fueron detectados en la mayoría de las muestras de papas con niveles superiores al límite de detección del equipo (0,001 ppm). Ninguna de las muestras analizadas superaron los límites máximos de tolerancia permitidos internacionalmente (FAO/OMS) para el lindano, el heptacloro, el heptacloroepoxi y el pp'DDT. Los residuos de plaguicidas organoclorados en productos hortícolas durante los años 1989 al 1992 mostraron una tendencia a la dis-

minución de los mismos. Dentro de los plaguicidas organoclorados, el heptacloro y luego el lindano fueron los que se encontraron en mayor cantidad, siendo los residuos mayores detectados en la cáscara de las papas respecto de la pulpa. Además, menores niveles fueron detectados para el heptacloroepoxi y el pp'DDT. Se observaron diferencias significativas de los residuos de plaguicidas organoclorados en la cáscara respecto de la pulpa en los cuatro plaguicidas detectados. Las variaciones estacionales de los residuos de plaguicidas en papa entera, pulpa y cáscara en los diferentes períodos en que fueron tomadas las muestras no mostraron diferencias significativas. Finalmente, no resulta posible extrapolar los datos actuales de residuos de plaguicidas organoclorados que existen en el país en forma directa con los posibles efectos tóxicos producidos por la ingesta crónica de los mismos. Deben realizarse monitoreos periódicos de plaguicidas organoclorados en diferentes productos alimenticios con el objetivo de modificar la legislación vigente con un criterio que restrinja en forma más efectiva la contaminación de pesticidas en alimentos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Kaphalia B.S., F.Tiddique y T.D.Seth T (1985) *Indian J. Med. Res.* **81**: 71-8
2. IARC (1974 a) Monograph on the evaluation of carcinogenis. Risk of chemical to man. Vol. 5. "Some organochlorine pesticides". International Agency for Research on Cancer, Lyon, France
3. Limongelli J.C., M.C. Rondinone y J. Fernandez Lozano (1990) "Juicio a nuestra agricultura. Hacia el desarrollo de una agricultura sostenible" (INTA). Págs: 13-4
4. Martindale R.W. (1985) *Analyst* **113**: 1229-33
5. Norma IRAM 23003, P11-1975. CDU 632,95 "Residuos de plaguicidas. Directivas generales para recolección y preparación de muestras de origen vegetal"
6. Mills P., O. Onley y R. Gaither (1963) *J. Amer. Off. Anal. Chem.* **46**: 186-91
7. Lee H.B., A.S.Y. Chau y F. Fowahara (1981). "Organochloride Pesticides". en "Analysis of pesticides in water. Vol. II. Chlorine and phosphorus containing pesticides". (A.S.Y. Chau y B.K.Afghan, eds.), CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, pág. 30.
8. Informe del Comité Mixto FAO/OMS. *Pesticides residues in food*. Series de Informes Técnicos 458 (1970), Organización Mundial de la Salud, Ginebra
9. Hall R. (1992) *Nutrition and Health* **8**: 33-43
10. Peterson B y C. Chaisson (1988) *Food Technol* **42**: 59-64