

XIX ENCUENTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA UNL

DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN TOMATE PARA LA EVALUACIÓN DE RIESGOS POR INGESTA DIETARIA

La Barba, Vanesa

Cientibecaria-UNL^{} (PRINARC: Programa de Investigación y Análisis de Residuos y Contaminantes Químicos, Facultad de Ingeniería Química-Universidad Nacional del Litoral). Estudiante de Lic. en Nutrición, FBCB, UNL*

Área temática: Ciencias de la Salud

Sub-área: Nutrición

INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son agroquímicos de amplio uso en Argentina y en el mundo, como recurso para el tratamiento de enfermedades, plagas vegetales, insectos, etc. a las que se exponen los cultivos, afectando la producción y su vasta red de cadenas agroalimentarias vinculadas. Las soluciones logradas con el apoyo en productos químicos, no está exenta de problemas colaterales, siendo uno de los más importantes los derivados de la existencia de concentraciones residuales con distinto grado de significación toxicológica, en los vegetales o animales tratados y en los productos alimenticios derivados. Por "Residuo de Plaguicida" se entiende cualquier sustancia específicamente presente en el alimento o producto agrícola como consecuencia del uso de un plaguicida, incluyendo cualquier derivado del mismo como productos de conversión, metabolitos y productos de reacción (FAO/OMS, 1997).

La demanda de alimentos más seguros por parte de la población se ha ido incrementando en las últimas décadas, sosteniendo la necesidad de investigar el riesgo asociado con el consumo de alimentos que contienen residuos de plaguicidas. El nivel de riesgo está estrechamente relacionado con la ingesta diaria de alimentos contaminados y para determinados productos que se consumen con frecuencia el riesgo es más alto que otros. Particularmente el tomate constituye uno de los vegetales más consumidos en forma cruda y sin pelar por niños y mujeres hasta 45 años (ENNyS, 2005).

En Argentina no se conoce con suficiente alcance y rigurosidad el riesgo para la salud que producen los residuos de plaguicidas en la dieta alimentaria. Se pueden obtener predicciones de interés sobre riesgo crónico de los plaguicidas por exposición dietaria, mediante estimaciones teóricas de ingesta de plaguicidas por los alimentos a partir de los límites máximos de residuos establecidos por la legislación, los datos de consumo alimentario y las dosis diarias aceptables (IDAs) (Caldas y de Souza, 2000).

Estas predicciones teóricas deben ser sustentadas por ensayos experimentales evaluando el contenido de residuos de plaguicidas en alimentos, siendo importante y necesario evaluar el nivel de exposición de la población en el punto en que los alimentos van a ser consumidos luego de diferentes procesamientos ya sea industriales o domésticos (Bonnechere et al., 2012), sumado a la posibilidad de poder proveer a la población de herramientas simples para la disminución del riesgo crónico por ingesta de plaguicidas.

* **PROYECTO:** Métodos analíticos avanzados para la determinación de residuos de plaguicidas en la cadena frutihortícola de Santa Fe. Aplicaciones a la mejora de la sostenibilidad de la producción y a la calidad e inocuidad de los alimentos. Programa de I+D Orientado a Problemas Sociales y Productivos. UNL. Convocatoria 2014. Resol. 223/15. Director: María Rosa Repetti

OBJETIVOS

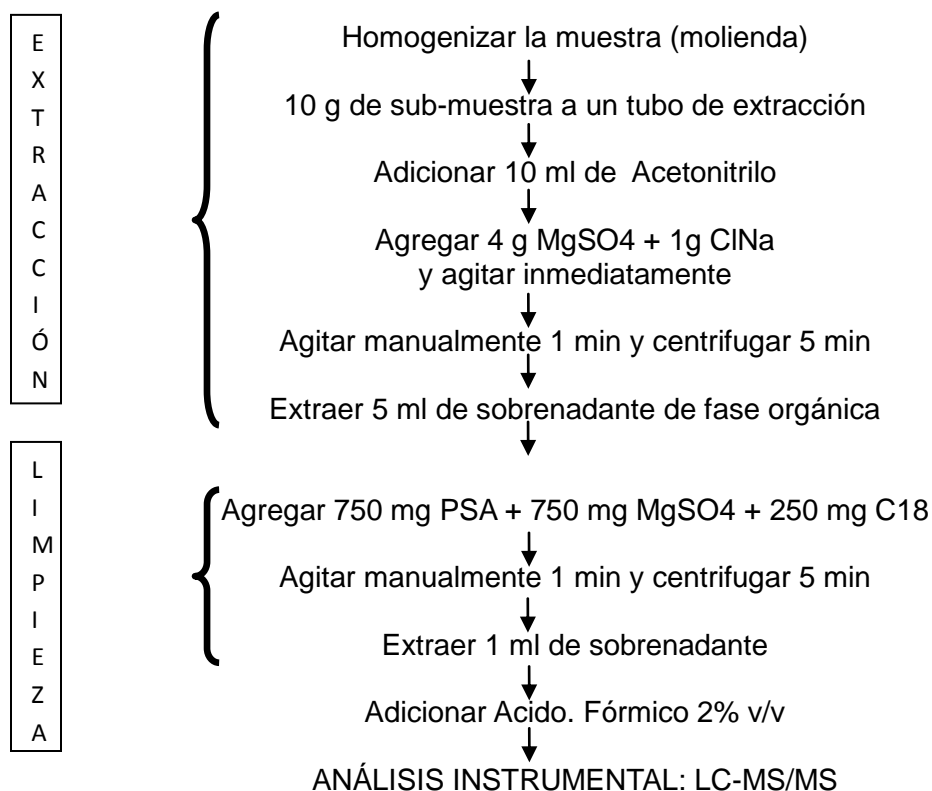
- Optimizar y validar la metodología analítica a emplear para determinar niveles traza de plaguicidas en la matriz alimentaria seleccionada.
- Determinar el contenido de residuos de plaguicidas en tomates obtenidos directamente de los productores del cordón frutihortícola santafesino antes de aplicarle distintos procesamientos que puedan ser llevados a cabo en los hogares.

METODOLOGÍA

Las muestras se obtuvieron de un lote de producción de tomate, cosechando de manera aleatoria 18 kg.

Los plaguicidas a analizar se seleccionaron teniendo en cuenta los compuestos permitidos por el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (Senasa) para el cultivo de tomate en Argentina y la disponibilidad de estándares en el PRINARC constituyendo en total 74 compuestos a investigar.

Para la extracción de los residuos de plaguicidas desde la porción analítica de la muestra y la limpieza de los extractos obtenidos se empleó un método basado en el procedimiento QuEChERS (Método AOAC Oficial 2007.01), considerando las propiedades de la matriz (alto contenido de agua, bajo contenido de azúcar, sin materia grasa). Constituye un método rápido, fácil, barato, efectivo, robusto y seguro que combina la etapa extractiva con la de limpieza (clean up):



- 1) Extracción: la finalidad es extraer los analitos mediante un solvente orgánico (MeCN), con MgSO₄ para saturar la solución acuosa y sales buffer para regular el pH.
- 2) Limpieza: extracción en fase sólida dispersiva (dSPE) cuya finalidad es eliminar interferencias químicas de la matriz (ej: ácidos orgánicos, azúcares, pigmentos, etc.)

Se realizó una modificación del método original adicionando Acido Fórmico con el objetivo de acidificar el medio para estabilizar e inhibir la degradación de los plaguicidas sensibles al pH a fin de obtener una mejor recuperación de los mismos.

Análisis instrumental: Se empleó un cromatógrafo líquido de ultra alta resolución (ACQUITY UPLC™, Waters, Milford, MA, EE.UU.) acoplado a un espectrómetro de masa triple cuadrupolo (TQD, Waters Micromass, UK) equipado con una fuente de ionización por electrospray (ESI). Fueron realizadas separaciones a 40 °C usando una columna ACQUITY UPLC® BEH Shield RP18 1,7µm, 100 x 2,1mm. Alícuotas de 3 µl de estándar en solvente y en matriz, blancos, recuperados y extractos de las muestras fueron introducidas por medio de un inyector automático (Waters).

Fase Móvil: se empleó un gradiente de dos fases: 1) Agua / Acetonitrilo (98:2 + 0,1 % de Ácido Fórmico y 5Mm de Formiato de Amonio). 2) Metanol (+ 0,1 % de Ácido Fórmico y 5 Mm de Formiato de Amonio) operando con un gradiente de tiempo de ejecución de 10 min. a una velocidad de flujo de fase móvil de 0,35 ml/min.

Las condiciones del espectrómetro de masa fueron optimizadas experimentalmente: se operó en modo monitoreo múltiple reacción (MRM) y la ionización electrospray fue realizada en modo de ion positivo y negativo usando nitrógeno como gas de nebulización con una temperatura de desolvatación de 450 °C y argón como gas de colisión a 3,50 x 10⁻³ mbar para producir la fragmentación del ión molecular (se monitorearon dos transiciones para cada analito seleccionando la de mayor intensidad para la cuantificación y la otra para confirmación). Fue aplicado un voltaje de capilar de 1 KV, la temperatura de la fuente fue de 120 °C y el voltaje de cono fue optimizado para cada analito.

Para la adquisición y el procesamiento de los datos se empleó el software MassLynx v 4.1 (Waters, Manchester, Reino Unido).

Posteriormente se realizará el análisis empleando un sistema cromatográfico GC-MS/MS permitiendo la determinación de aquellos plaguicidas no compatibles con cromatografía líquida.

RESULTADOS

Para la identificación y cuantificación de los principios activos se aplicaron estándares de calidad y validación de acuerdo a la Directiva de la Comunidad Europea SANCO/12571/2013. Se realizaron ensayos de recuperación, se evaluó la linealidad del método realizando curvas de calibrado en solvente y en matriz y se estimaron parámetros como reproducibilidad, exactitud, precisión, límites de detección y cuantificación. Se obtuvieron cifras de mérito acordes con las exigidas en la normativa empleada para todos los compuestos analizados: recuperaciones entre 60–140 %, desviación estándar relativa de los resultados menores al 25% y límites de cuantificación compatibles con los LMRs (Límites Máximos de Residuos) establecidos por SENASA y otras directivas internacionales.

Para los ensayos de recuperación se adicionaron muestras blanco (sin plaguicidas) con cantidades conocidas de estándares de plaguicidas. Los blancos, recuperados y muestras se analizaron con el mismo procedimiento. Para la realización de la curva de calibrado en matriz se realizó la adición de cantidades conocidas de los estándares a extractos de la muestra blanco (posterior a la realización del método de extracción y previo al análisis instrumental).

Posteriormente se midieron las muestras de tomates recolectadas en las cuales se detectaron los siguientes compuestos: azoxistrobina, carbendazim, clorpirifos, difenoconazole, flubendiamide, imidacloprid, metalaxil, pirimiphos-metil, piraclostrobin. Los valores hallados en ningún caso superan los LMRs establecidos por SENASA.

CONCLUSIONES

Considerando las implicancias que tiene sobre la salud el empleo de plaguicidas en el agro y su posterior aparición en los alimentos al momento de ser consumidos resulta de suma importancia la realización de estudios que determinen las concentraciones de estos contaminantes a las cuales se ven expuestos los consumidores, sobre todo en productos de consumo frecuente. La experiencia ha demostrado la presencia de residuos de plaguicidas en los tomates analizados y en base a los resultados obtenidos se apuntará como continuación del presente trabajo a la evaluación del efecto que el procesamiento produce en los niveles de residuos a través de ensayos que consistirán en 3 opciones de lavado: agua potable, solución ácida (HAc), solución básica (NaHCO₃) y pelado.

BIBLIOGRAFÍA

- ✓ **Bonnechere A., Hanot V., Bragard C.** et al., 2012. Effect of household and industrial processing on the levels of pesticide residues and degradation products in melons. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess, 29, 1058-1066.
- ✓ **European Commission Health & Consumer Protection Directorte-General**, 2013. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. SANCO 12571, rev. 0.
- ✓ **FAO/OMS**, 1997. Comisión del Codex Alimentarius: Manual de procedimiento. Programa Conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias.
- ✓ **Caldas E.D., de Souza L.C.**, 2000. Chronic dietary risk assessment for pesticide residues in Brazilian food. Rev Saúde Pública, 34, 529-37.
- ✓ **Lehotay S.J.**, 2007. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: Collaborative study. J AOAC Int, 90, 485-520