

26- Agroalimentos

### **Plaguicidas: los condimentos no declarados**

Alonso Lucas; Bernasconi Constanza; Ciciarelli Agustina; de Castro Cecilia; Esteban Carolina; Etchegoyen Agustina; MacLoughlin Tomás; Muntaner Lucía; Ledesma Ramiro; Orofino Lucrecia; Percudani Cecilia; Piccinini Andrés; Rojo Macarena; Santillán Juan Manuel; Vittori Santiago

Directores: Marino Damián; Peluso Leticia

[agustinaetchegoyen@gmail.com](mailto:agustinaetchegoyen@gmail.com); [lucasalonso1989@gmail.com](mailto:lucasalonso1989@gmail.com)

Palabras claves: Alimentos, QuEChERS, Seguridad agroalimentaria, Producción Frutihortícola

Universidad Nacional de La Plata

### **Resumen**

En el marco de los proyectos "Plaguicidas: un nuevo desafío social del Banco Alimentario" (Premios SENASA a la Investigación y Transferencia en Calidad e Inocuidad Agroalimentarias) y "Plaguicidas: los condimentos no declarados" (Proyecto de Extensión UNLP), se han comenzado estudios con el objetivo de generar información de base respecto a la calidad (a nivel de residuos de plaguicidas) de frutas y verduras producidas y/o comercializadas en la región del Gran La Plata. El muestreo de frutas y verduras se llevó a cabo en coordinación con el área de recupero de alimentos del Banco Alimentario de La Plata. La extracción de plaguicidas se realizó mediante metodologías de análisis químico de partición y dispersión, conocidas con el nombre de QUECHERS. La detección de las distintas familias de plaguicidas estudiadas se realizó por técnicas cromatográficas acopladas a detectores específicos. Se determinaron plaguicidas en 47 muestras que

incluyeron el análisis de 4 insecticidas, 2 fungicidas y 1 herbicida. El 76,6% (n=36) de las muestras analizadas dieron resultados positivos de residuos de plaguicidas. En relación a los porcentajes de aparición se hallan entre 25,5% para el insecticida Lambdacialotrina y un 43% para los Endosulfanes, siendo este último el plaguicida con mayor frecuencia de detección en este estudio, seguido por el Clorpirifos. Por otro lado, el 70% de las muestras presenta residuos de al menos un plaguicida, encontrándose los máximos en los casos de zanahoria y cítricos. Comparando los valores obtenidos con los Límites Máximos de Residuos, el 7,7% supera los valores permitidos. En virtud de los resultados encontrados, puede proponerse al consumo de frutas y verduras como una potencial fuente de exposición a plaguicidas.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años la demanda mundial de alimentos frescos ha tenido un fuerte crecimiento. Este escenario ha derivado en la aplicación de nuevas tecnologías productivas, principalmente aquellas basadas en el uso de plaguicidas (*Bakirci y Hisil, 2012*). Particularmente, la producción fruti-hortícola requiere del uso de plaguicidas a gran escala (comparativamente, hasta 20 veces más que en el caso del mercado agropecuario) debido a ciertas desventajas, por ejemplo que gran parte de dichos cultivos son plurianuales, imposibilitando la rotación de los mismos. Los plaguicidas se utilizan en distintas etapas de la producción, ya sea durante el proceso de siembra, crecimiento o almacenamiento post-cosecha, protegiendo el producto de plagas y malezas.

Argentina no está exenta, con una producción anual estimada de 10 millones de toneladas de hortalizas y casi 8 millones de toneladas de frutas. La mayor parte de las prácticas llevadas a cabo en el país demandan un elevado uso de plaguicidas. En el caso de la región de trabajo propuesta, el cordón fruti-hortícola del Gran La Plata, concentra gran parte de la producción de la zona, con una fuerte impronta en el mercado nacional. Con aproximadamente 4000 ha totales (siendo 3700 ha de las mismas dedicadas a la horticultura) y más de 30 cultivos diferentes (*Defensoría del*

*Pueblo y UNLP, 2015*), se llevan a cabo prácticas intensivas que implican una amplia gama de plaguicidas y grandes volúmenes de uso (*OPDS, 2013*). Esta situación se reproduce a nivel nacional; el universo de compuestos utilizados es muy variado, con más de 4100 formulados registrados en el país (*SENASA, 2014*) y más de 300 ingredientes activos (*Cappello y Fortunato, 2008*). La magnitud de uso se evidencia tanto en los registros de comercialización de los mismos (*CASAFE, 2011*), como en las concentraciones residuales detectadas en distintas matrices ambientales (*Marino et al., 2012; Alonso, 2014; Etchegoyen, 2014*). De este modo, tanto por aplicación directa como a través de la dinámica ambiental de los plaguicidas, las frutas y verduras pueden incorporar estas sustancias (*Trapp y Legend, 2011*). Esto se traduce en posibles rutas de exposición a la población tanto por factores ambientales como hábitos alimentarios, siendo éstos últimos los de mayor riesgo para la salud (*Boold et al 2008*).

Estudios de la Comunidad Europea indican que entre un 32-42% de las muestras analizadas de frutas y verduras dieron resultados positivos de plaguicidas y hasta un 5,5% por encima de valores mayores al Límite Máximo de Residuo (LMR), adicionalmente hasta en un 23% de las muestras positivas presentaron más de un compuesto (*CEC, 2007*). Otros estudios reportan al Acetamiprid, el Clorpirifos y el Carbendazim como los compuestos más frecuentemente detectados (*Bakirci et al., 2014*). Estas familias químicas (insecticidas y fungicidas) también son las más detectadas por el Departamento de Agricultura de Estados Unidos tanto en cultivos orgánicos (*USDA, 2012*) como en prácticas convencionales (*USDA, 2013*). Sin embargo, en monitoreos de frutas y verduras realizados en Sudamérica, los porcentajes de detección se elevan a un 72% con un 8,5% de muestras que superan el LMR (*Hjorth et al., 2011*).

A pesar de que su uso está en permanente control, el posible alcance domestico de los plaguicidas genera dudas respecto a las adecuadas garantías de seguridad alimentaria asociadas a ellos. En los últimos años estas inquietudes socio-ambientales han cobrado notoriedad (*Aimdigital, 29/08/2012, Diario Popular, 16/02/2013, Diario Es Noticia 03/07/2013*) y han puesto en evidencia la urgente

necesidad de generar información respecto a la presencia de plaguicidas en el ambiente y los alimentos.

Para generar información de base, resulta fundamental el desarrollo y aplicación de metodologías analíticas apropiadas para la determinación de residuos de plaguicidas en matrices tan complejas como los alimentos. En los últimos años, el uso de QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) ha predominado como técnica de extracción debido a una serie de ventajas entre las que destacan el bajo costo, la practicidad y los porcentajes óptimos de recuperación (*Wilkowska y Biziuk, 2010; Cieslik et al., 2011*) complementados con aplicaciones instrumentales de alta complejidad como son la cromatografía líquida y gaseosa acoplada a la espectrometría de masas para una adecuada identificación y cuantificación de los analitos estudiados. .

En el marco de los proyectos "Plaguicidas: un nuevo desafío social del Banco Alimentario" (Premios SENASA a la Investigación y Transferencia en Calidad e Inocuidad Agroalimentarias) y "Plaguicidas: los condimentos no declarados" (Proyecto de Extensión UNLP), ambos con asiento en el Centro de Investigaciones del Medioambiente-CIMA y el Programa Ambiental de Extensión Universitaria-PAEU, se han comenzado estudios con el objetivo general de generar información de base respecto a la calidad (a nivel de residuos de plaguicidas) de frutas y verduras producidas y/o comercializadas en la región. Para ello se articula con el Banco Alimentario de esta ciudad, donde se reciben, recuperan y distribuyen mensualmente entre 1 a 4 toneladas de productos frescos en distintas instituciones del área de incumbencia y de articulación del Banco.

En este contexto se define el primer **objetivo específico del trabajo** como la puesta a punto de herramientas metodológicas de análisis de residuos de plaguicidas en distintas matrices fruti-hortícolas y su aplicación a muestras obtenidas en la zona de La Plata y Gran La Plata.

La información generada respecto a los plaguicidas más frecuentemente detectados y los niveles de concentración medidos, será utilizada para la investigación de posibles metodologías de acondicionamiento domiciliario que contribuyan la

disminución en la concentración de estos compuestos en los alimentos y consecuentemente se traduzcan en adecuadas sistemáticas de procesamiento tal que garanticen una disminución en la exposición a plaguicidas por vía alimentaria.

## METODOLOGÍA

### Muestreo

El muestreo de frutas y verduras se llevó a cabo en coordinación con el área de recepción y recupero de alimentos del Banco Alimentario de la ciudad de La Plata. La selección de los alimentos se realizó contemplando las variables de tipo de producto y estacionalidad, supeditado a la disponibilidad de los mismos debido a que el Banco recibe donaciones de alimentos y los distribuye entre organizaciones comunitarias que prestan servicio alimentario a sectores necesitados. Adicionalmente se seleccionaron frutas y verduras pertenecientes a verdulerías cercanas a la Facultad, ferias de productores familiares y producción orgánica.

### Plaguicidas estudiados

Se estudiaron los plaguicidas de uso actual según su acción y familias químicas:

- Insecticidas: organoclorados (Endosulfanes), organofosforados (Clorpirifos) y piretroides (Cipermetrina, Lambdacialotrina)
- Fungicidas (Tebuconazole, Epoxiconazole)
- Herbicidas (Atrazina).

Esta selección está basada en recomendaciones de la Comisión Nacional de Agroquímicos (CNIA, 2009) y Cappello y Fortunato (2008).

### Análisis químicos de las muestras

Una vez seleccionadas las muestras y enviadas al laboratorio se llevó a cabo el análisis químico dentro de las siguientes 24-48 horas. Las mismas se trituraron, licuaron y una porción de este homogenato se utilizó para la extracción de plaguicidas con metodologías de análisis químico de partición y dispersión, conocidas con el nombre de *QUECHERS* (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe). Específicamente se aplicó el método oficial de la Asociación de Comunidades

Analíticas para alimentos (AOAC, 2007), ver [figura 1](#). Estos sistemas extractivos están disponibles en el mercado y son de amplia aplicación por la comunidad científica (Lehotay et al., 2010, Albert et al., 2014, Bakirci et al.2014). Adicionalmente por cada tanda de muestras extraídas se realizaron blancos de procedimiento y las recuperaciones de la técnica se evaluaron por el método del estándar interno.

#### Análisis cromatográfico

La detección de las distintas familias de plaguicidas estudiadas se realizó por técnicas cromatográficas acopladas a detectores específicos, en función de la naturaleza química de las moléculas estudiadas. Las mismas incluyeron cromatografía gaseosa con detección por captura electrónica (CG-ECD) y confirmación de resultados positivos por espectrometría de masas (CG-MS). Conjuntamente se utilizó cromatografía líquida con detección por espectrometría de masas (HPLC-MS).

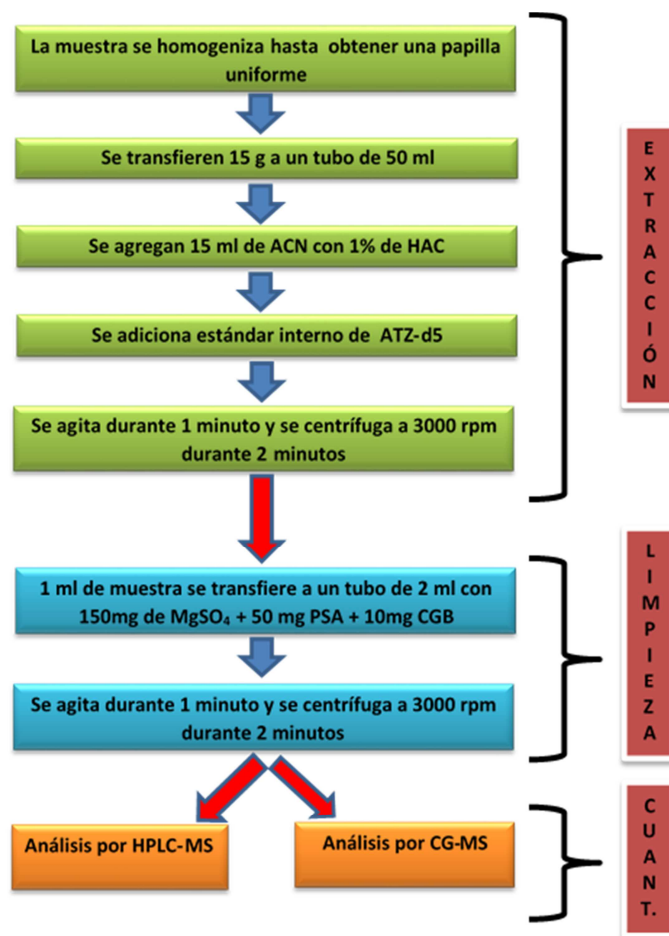


Figura 1. Esquema general del procedimiento analítico. Método QuEChERS AOAC

#### Acondicionamiento para consumo

En esta etapa se trabajó sobre frutas y hortalizas, en función de los patrones de plaguicidas más frecuentemente detectados. Se procedió a cuantificar estos compuestos antes y después de realizar prácticas domésticas como:

- lavado bajo corriente de agua de red.
- pelado (medición sobre la cáscara y pulpa).

Este tipo de operaciones, basadas en resultados cuantitativos de decaimiento de niveles de plaguicidas, nos permitirán establecer protocolos de acondicionamiento específicos para cada tipo de fruta y hortaliza ensayada.

### Análisis de los resultados

Se llevó a cabo un análisis de la frecuencia de aparición de todos los plaguicidas estudiados, con el fin de identificar los plaguicidas cualitativamente más relevantes tanto a nivel general discriminado por producto.

A su vez, los niveles de plaguicidas medidos en las distintas frutas y verduras fueron comparados con los límites máximos de residuos (LMR) existentes (SENASA, 2014) con el fin de evaluar en qué situación se encuentran estas concentraciones en referencia a dichos valores legalmente permitidos.

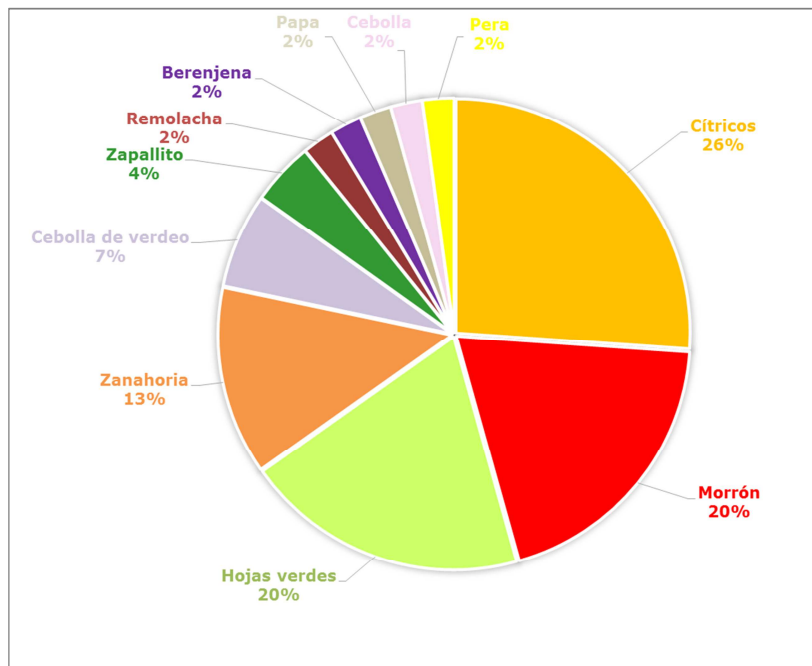
### RESULTADOS

Durante el período analizado se determinaron plaguicidas en un total de 47 muestras que incluyeron el análisis de 4 insecticidas, 2 fungicidas y 1 herbicida. Las muestras incluyeron frutas y hortalizas obtenidas en 12 muestreos entre noviembre del 2014 y abril del 2015, cuyas cantidades relativas se muestran en la [Figura 2](#). El grupo "cítricos" incluye naranjas y mandarinas y "hojas verdes" acelga y lechuga.

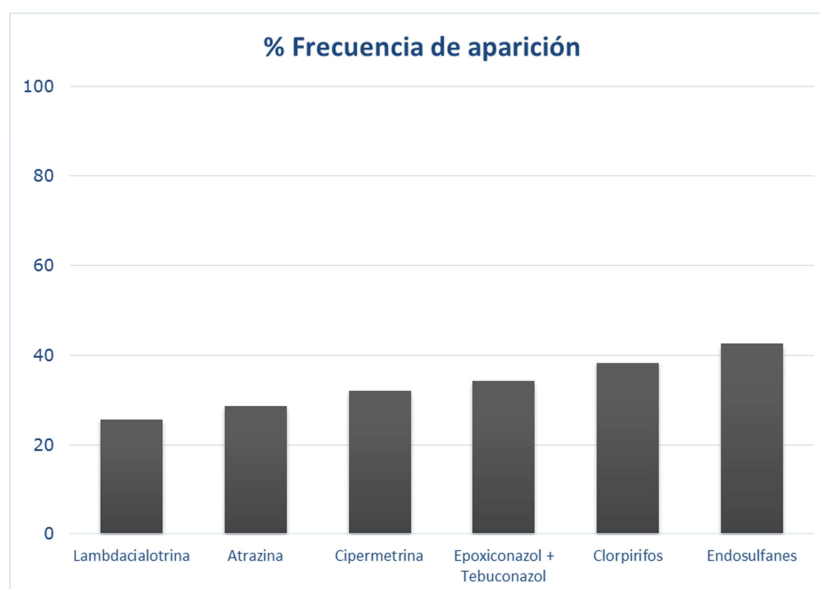
De manera general se puede observar que el 76,6% (n=36) de las muestras analizadas de frutas y verduras dieron resultados positivos de residuos de plaguicidas, coincidente con datos reportados en Sudamérica (Hjorth et al., 2011), y por encima de lo observado en estudios de la Comunidad Europea (32-42%), (CEC, 2007).

Por otro lado en la [figura 3](#) se muestran las frecuencias de aparición expresadas como porcentaje del conjunto de plaguicidas encontrados en las muestras de frutas y verduras ensayadas. Los valores calculados se hallan entre 25,5% para el insecticida Lambdacialotrina y un 43% para los Endosulfanes, siendo este último el plaguicida con mayor frecuencia de detección en este estudio, seguido por el Clorpirifos.





**Figura 2.** Cantidades relativas de frutas y verduras analizadas en el presente estudio.



**Figura 3.** Frecuencias de aparición expresados como porcentajes de los 7 plaguicidas analizados

### Resultados por grupo de alimento

En la [tabla 1](#) se observan los porcentajes de muestras positivas a residuos de plaguicidas, discriminadas por tipo de alimento. Se observa que en todos los casos analizados, el 70% de las muestras presenta residuos de al menos un plaguicida, encontrándose los máximos en los casos de zanahoria y cítricos. Por otro lado, se observa que el plaguicida más detectado en cítricos es la cipermetrina, mientras que para el grupo hojas verdes el clorpirifos. Para los casos de morrón y zanahoria los endosulfanes fueron los plaguicidas de mayor frecuencia de detección, al igual que en el grupo "otros" (para este último grupo los fungicidas también presentaron las frecuencias máximas). Los cítricos y las zanahorias fueron las matrices que presentaron las mayores frecuencias de detección

**Tabla 1.** Análisis de frecuencias de detección (%) de cada plaguicida por matriz de estudio

| Matriz    | n  | % Positivas | % Lambdacialotrina | % Endosulfanes | % Clorpirifos | % Epoxiconazol + Tebuconazol | % Cipermetrina |
|-----------|----|-------------|--------------------|----------------|---------------|------------------------------|----------------|
| Cítricos  | 12 | 83,3        | 8,3                | 41,7           | 50,0          | 33,3                         | 58,3           |
| Hojas     | 10 | 70,0        | 30,0               | 30,0           | 50,0          | 40,0                         | 10,0           |
| Morrón    | 9  | 77,8        | 22,2               | 44,4           | 22,2          | 33,3                         | 22,2           |
| Otros     | 10 | 70,0        | 30,0               | 40,0           | 20,0          | 40,0                         | 40,0           |
| Zanahoria | 6  | 83,3        | 50,0               | 66,7           | 50,0          | 16,7                         | 16,7           |

*\*Otros: Incluye pera, papa, remolacha, verdeo, zapallito de tronco, berenjena y cebolla.*

### Acondicionamiento para consumo

Se realizaron ensayos preliminares de acondicionamiento para consumo (práctica doméstica de lavado), observándose un decaimiento en los niveles de plaguicidas aproximado del 50% (n=5) frente al alimento sin tratamiento adicional. Se espera continuar con dichos ensayos para poder establecer a futuro protocolos de acondicionamiento específicos para cada tipo de fruta y hortaliza ensayada

### Límite Máximo de Residuos de plaguicidas (LMR)

En la [tabla 2](#) se presenta el LMR (Limite Máximo Residual) de los plaguicidas bajo estudio regulados por el SENASA en los alimentos seleccionados. Con base en estos datos se determina el riesgo que presenta los residuos encontrados en alimentos,

ya que valores superiores al LMR, podrían generar efectos adversos en la salud especialmente cuando el consumidor es la población infantil. Teniendo en cuenta dichos valores se llevó a cabo la comparación de las concentraciones detectadas para cada plaguicida en las distintas frutas y verduras ensayadas. Del total de datos en los que se pudo llevar a cabo dicho análisis (n=39), el 7,7% supera los valores permitidos, del mismo orden que los reportados por la Comunidad Europea (CEC, 2007) y Hjorth etl al., 2011 donde el porcentaje por encima del Límite Máximo de Residuo fue de una 5,5% y 8,5% respectivamente.

Tabla 2. Límites máximos de residuo de plaguicidas regulados por el SENASA

| LMR (µg/kg-ppm)                               | Lechuga | Zanahoria | Berenjena | Morron (pimiento) | Acelga | Papa | Cítricos en general | Zapallito | Cebolla |
|---|---------|-----------|-----------|-------------------|--------|------|---------------------|-----------|---------|
| Cipermetrina (Insecticida)                    | S/D     | S/D       | S/D       | S/D               | S/D    | S/D  | S/D                 | S/D       | 100     |
| Clorpirifos Etil/Clorpirifos (Insecticida)    | S/D     | S/D       | S/D       | 500               | S/D    | 50   | 300                 | 50        | S/D     |
| Endosulfan (insecticida)                      | 1000    | S/D       | 1000      | 1000              | S/D    | 200  | 1000                | S/D       | S/D     |
| Gamacialotrina/Lambdacialotrina (Insecticida) | S/D     | S/D       | 20        | 40                | S/D    | 10   | 300                 | S/D       | 30      |
| Tebuconazole/ fenetrazole (fungicida)         | 7000    | S/D       | S/D       | 100               | 8000   | 10   | S/D                 | 40        | 10      |

\*S/D= sin dato

## CONCLUSIONES

En virtud de los resultados encontrados en el marco de Proyecto de Extensión Universitaria "Plaguicidas: los condimentos no declarados", puede proponerse al consumo de frutas y verduras como una potencial fuente de exposición a plaguicidas.

Adicionalmente este estudio pone de manifiesto la falta de valores máximos permitidos para algunos productos y/o compuesto y plantea la necesidad de generar sistemas de control locales y regionales de alta eficacia.

En este contexto la Universidad a través de los proyectos de extensión promueve su rol activo en la sociedad generando información científica para la mejora de la calidad de vida de la población.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alonso L. L. (2014). Estudio de los niveles de concentración de herbicidas en agua de lluvia y material particulado sedimentable en aire de zonas con distinta influencia de actividad agrícola de la Región Pampeana., Tesis de Grado. Biblioteca de la Facultad de Cs. Exactas., UNLP.
- AOAC Official Method 2007.01 Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry.
- Bakirci GT; Hisil Y., 2012. Fast and simple extraction of pesticide residues in selected fruits and vegetables using tetrafluoroethane and toluene followed by ultrahigh-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Food Chem; 135(3), p 1901-13.
- Bakirci, G.T., Yaman Acay, D.B., Bakirci, F., Otles, S., 2014. Pesticide residues in fruits and vegetables from the Aegean region, Turkey. Food Chem. 2014 Oct 1;160:379-92. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.02.051.
- Cappello, V.Y., Fortunato N. (2008). Dirección Provincial de Recursos Naturales, Programa de Gestión Ambiental en Agroecosistemas. Organismo Provincial para el Desarrollo Sustentable.
- CASAFE (2011). Mercado Argentino 2011 de Productos Fitosanitarios. Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes, <http://www.casafe.org.ar> pPages.
- CEC (Commission of the European Communities), 2007. Monitoring of pesticide residues in

products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein

([http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticidesindex\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticidesindex_en.htm)).

Cieslik E.;Sadowska-Rociek A.;Molina Ruiz J.M. ; Surma-Zadora M. 2011. Evaluation of QuEChERS method for the determination of organochlorine pesticide residues in selected group of fruits. Food Chemistry Vol **125**(2), p 773:778.

Defensoría del Pueblo de la Provincia de Buenos Aires – UNLP. Relevamiento de la utilización de agroquímicos en la provincia de Buenos Aires. Mapa de situación e incidencias sobre la salud.

Diario Aimdigital. Fecha: 29/08/2012. "El riesgo de la contaminación química en los alimentos"

<http://www.aimdigital.com.ar/2012/08/29/el-riesgo-de-la-contaminacion-quimica-en-losalimentos/>.

Diario Es Noticia. Fecha: 03/07/2013. "Encuentran residuos de plaguicidas en verduras en Mar

del Plata" <http://diarioesnoticia.com/diario/2013/13277-encuentran-residuos-de-plaguicidas-en-verduras-en-mar-del-plata/>.

Diario Popular. Fecha: 16/02/2013. "Preocupan las altas dosis de plaguicidas en la leche materna"

[http://www.rionegro.com.ar/diario/preocupan-las-altas-dosis-de-plaguicidas-en-la-lechematerna-1072338-9529-nota.aspx#btn\\_ver\\_comentarios](http://www.rionegro.com.ar/diario/preocupan-las-altas-dosis-de-plaguicidas-en-la-lechematerna-1072338-9529-nota.aspx#btn_ver_comentarios).

Etchegoyen M. A. (2014). Distribución de plaguicidas en aguas y sedimentos de fondo, en los principales afluentes de la cuenca del Paraguay-Paraná, Tesis de Grado. Biblioteca de la Facultad de Cs. Exactas.,UNLP.

Hjorth, K.; Johansen, K.; Holen, B.; Andersson, A.; Christensen, Hanne Bjerre; Siivinen, K.;

Toome, M., 2011. Pesticide residues in fruits and vegetables from South America – A Nordic project. Food Control, Vol. 22, No. 11, p. 1701-1706.

Marino D.;Elorriaga Y. ;Aparicio V.C.;Carriquiriborde P. ; intensities 2012. Screening of pesticide in surface waters of four basin of the Pampas Region of Argentina with different degree of agriculture (2012). Screening of pesticide in

- surface waters of four basin of the Pampas Region of Argentina with different degree of agriculture intensities. Aceptado en: SETAC North America 33rd Annual Meeting, Long Beach, California, SETAC.
- OPDS (2013). Plaguicidas en el territorio bonaerense: información toxicológica, ecotoxicológica y comportamiento ambiental.
- SENASA, 2014. <http://www.senasa.gov.ar/>.
- Trapp S. ; Legind C.N. (2011). Uptake of Organic Contaminants from Soil into Vegetables and Fruits. En Dealing with Contaminated Sites. F. A. Swartjes: 369:408.
- USDA, 2012. 2010 – 2011 Pilot Study Pesticide Residue Testing of Organic Produce Agricultural Marketing Service Science and Technology Programs 1400 Independence Ave., SW South Building, Mail Stop 0270.Washington, DC 20250.
- USDA, 2013.David Shipman. Pesticide Data Program—Annual Summary. Agricultural Marketing Service Science and Technology Programs 1400 Independence Ave., SW South Building, Mail Stop 0270.Washington, DC 20250.
- Wilkowska A. ; Biziuk M. 2010. Determination of residues in food matrices using QuEChERS methodology - Rev. Food Chemistry Vol **125**(3), p 803:812.