



TOGETHER
for a sustainable future

OCCASION

This publication has been made available to the public on the occasion of the 50th anniversary of the United Nations Industrial Development Organisation.



TOGETHER
for a sustainable future

DISCLAIMER

This document has been produced without formal United Nations editing. The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of the Secretariat of the United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) concerning the legal status of any country, territory, city or area or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers or boundaries, or its economic system or degree of development. Designations such as “developed”, “industrialized” and “developing” are intended for statistical convenience and do not necessarily express a judgment about the stage reached by a particular country or area in the development process. Mention of firm names or commercial products does not constitute an endorsement by UNIDO.

FAIR USE POLICY

Any part of this publication may be quoted and referenced for educational and research purposes without additional permission from UNIDO. However, those who make use of quoting and referencing this publication are requested to follow the Fair Use Policy of giving due credit to UNIDO.

CONTACT

Please contact publications@unido.org for further information concerning UNIDO publications.

For more information about UNIDO, please visit us at www.unido.org

Distr. RESERVADA

09126

DP/ID/SER.A/170
5 octubre 1978
Español

FORTALECIMIENTO DEL LABORATORIO TECNOLÓGICO
DEL URUGUAY (LATU)*

DP/URU/77/001

URUGUAY

000323

Informe técnico: Determinación de residuos de pesticidas

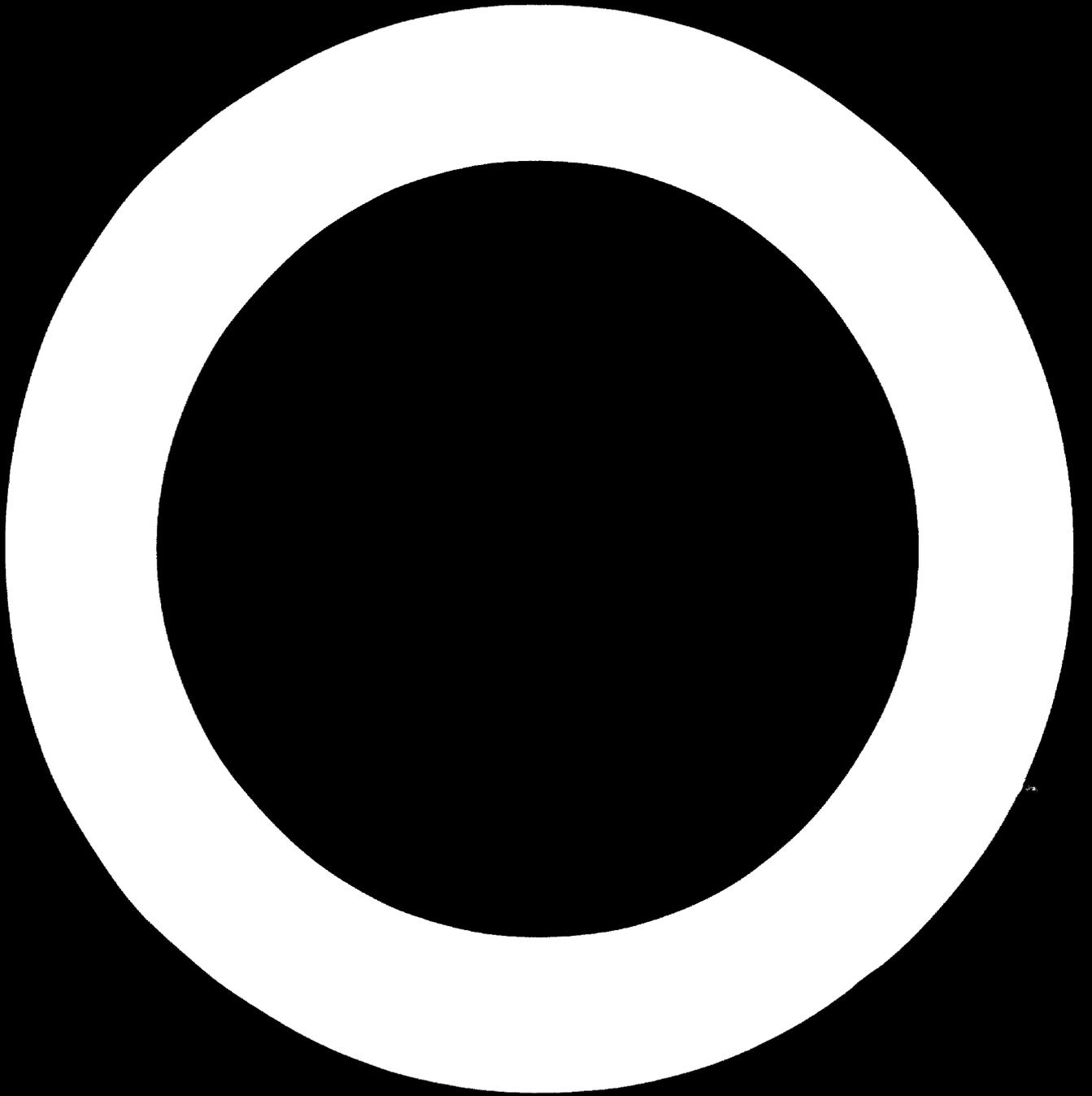
Preparado para el Gobierno del Uruguay por la
Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial
en calidad de organismo de ejecución del
Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo

Basado en la labor del Sr. José Alberola Matoses, experto en
pesticidas

Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial
Viena

*
El presente documento no ha pasado por los servicios de edición de la
secretaría de la ONUDI.

id.78-6863



Estudio, demostración y aplicación de técnicas rápidas para determinación de residuos de pesticidas en carnes y productos cárnicos, así como criterios de muestreo aplicables a la estructura ganadera y frigorífica del país	19
I. Introducción	19
II. Plan de trabajo.....	24
III. Labor realizada	26
III.1. Determinación no específica de residuos de plaguicidas organoclorados en grasas	26
III.1.1. Preparación de la muestra	26
III.1.2. Transformación del cloro de los plaguicidas organoclorados en ion cloruro	26
III.1.3 Determinación del ion cloruro	27
IV. Criterios de muestreo	29
V. Bibliografía	30
Sugerencias y Recomendaciones	33
Otras actividades	35

DISEÑO Y PROGRAMACION DEL TRABAJO PARA EL ESTUDIO DE RESIDUOS DE
PESTICIDAS FOSFORADOS EN FRUTAS Y HORTALIZAS FRESCAS Y EN CONSERVA
ELABORADA EN EL URUGUAY, ASI COMO LA PRESENTACION FINAL DEL ESTUDIO
PARA SU PUBLICACION

I. INTRODUCCION

La contaminación de los alimentos por residuos de plaguicidas supone un peligro para la salud humana y es un problema que ha adquirido desde hace años, un interés internacional.

La utilización de los plaguicidas químicos de síntesis contribuye a aumentar las producciones agrícolas y la calidad de las mismas y, de este modo, a la rentabilidad de la agricultura. Desgraciadamente, la utilización de los distintos plaguicidas no está exenta de riesgos para todas las formas de vida de la naturaleza, si bien a distintos niveles.

En general, los plaguicidas son venenos mortales para insectos, malas hierbas, hongos, etc.; pero, en ocasiones, son también potencialmente peligrosos para otros seres vivos superiores, debido a la acumulación de algunos de aquellos en distintos órganos y tejidos, especialmente en los tejidos grasos.

El empleo de plaguicidas no es previsible que disminuya, sino que es de esperar que continúe en aumento ya que las investigaciones prosiguen en el sentido de poder fabricar nuevas y más potentes sustancias. Sin embargo, en los últimos años, estas investigaciones están iniciándose en una nueva serie de plaguicidas denominados "de la tercera generación", los cuales pueden ser más inofensivos para los seres vivos superiores. Estos nuevos plaguicidas se buscan en productos naturales y fundamental-

mente, son componentes de aceites esenciales de plantas. Su misión no es destruir a los insectos, sino impedir que lleguen a la fase adulta y por consiguiente que puedan reproducirse; de ahí que, a estos productos nuevos, se les denomine productos con actividad de hormona juvenil.

La adquisición de una conciencia pública acerca de los peligros de la contaminación por plaguicidas ha creado en los distintos países la necesidad de resolver con la mayor exactitud posible dos problemas consecutivos (Martínez, 1973):

- En primer lugar, el conocimiento del nivel de contaminación existente en el país, tanto en productos agrícolas como en cualquier otro tipo de productos alimenticios.
- En segundo lugar, determinar si los niveles de residuos existentes son o no tóxicos.

Respecto al máximo nivel de contaminación que puede contener un alimento ("Máximo nivel permisible") existen grandes controversias pues cada país establece una legislación propia y distinta que en ocasiones difiere bastante de la establecida por organismos internacionales tales como FAO, OMS, etc.

Estos organismos han mostrado su preocupación ante los problemas toxicológicos que pueden derivarse de la presencia de plaguicidas en los productos alimenticios y han establecido una serie de normas encaminadas,

en primer lugar, al aprovechamiento de las ventajas que supone utilizar los plaguicidas eliminando, en lo posible, sus riesgos; y en segundo lugar, a regular la cantidad máxima permisible de cada uno de los plaguicidas que puedan existir en los alimentos destinados al consumo humano.

El trabajo a diseñar y programar, en opinión del experto, no debiera ceñirse solamente a la determinación de residuos de pesticidas fosforados ya que esto daría lugar a una información incompleta al no investigar otros tipos de plaguicidas que tienen efecto acumulativo por no ser fácilmente metabolizados y excretados por el hombre.

De acuerdo con este criterio, el trabajo debiera de completarse con la determinación de pesticidas clorados y de fungicidas ditio-carbámicos. De esta forma, y sin prolongar excesivamente la parte experimental del trabajo, se tendría una visión más completa del nivel de contaminación de las frutas y hortalizas frescas y en conserva consumidas por el pueblo uruguayo.

Sería de gran interés, para la realización de este trabajo, recabar de los organismos competentes las listas actualizadas de los productos comerciales, autorizados para su utilización como plaguicidas por los agricultores del país, así como los principios activos que contienen dichos productos comerciales, con el fin de que el LATU pudiera disponer de los patrones correspondientes para poder identificar primero y cuantificar después los residuos que se detectaran en las muestras.

II. PLAN DE TRABAJO

II.a. Toma de muestras

Habrá que establecer unos planes distintos de muestras según se analicen muestras frescas o muestras en conserva.

II.a.1. Productos frescos

Inicialmente, habr a que hacer una primera prospección eligiendo al azar diez o doce puntos de distribución y de venta situados en otras tantas zonas de la ciudad de Montevideo para realizar un estudio estadístico previo de la variabilidad de los contenidos residuales de los diferentes plaguicidas que pudieran contaminar las distintas muestras de frutas y hortalizas. Los resultados que se obtuvieran permitir an deducir el número de puntos de muestreo, cadencia del mismo y número de muestras que deber an analizarse para que los resultados obtenidos fueran representativos e indicativos de los niveles de contaminación.

La selección de especies de frutas y hortalizas a analizar queda a criterio del personal técnico del LATU, quien lo establecer  de acuerdo con los factores estacionales y/o de amplitud de consumo.

II.a.2. Productos enlatados

Como en el caso de los productos frescos, habr an que hacer una prospección inicial con el fin de realizar un estudio estadístico previo de la variabilidad de los contenidos residuales de plaguicidas para poder saber el número de muestras necesarias.

Dado que el número de marcas de conserva no es excesivamente elevado, ser a conveniente analizar productos de todas las marcas o

seleccionar algunas de ellas de acuerdo con los análisis iniciales con el fin de poder conseguir resultados representativos.

II.b. Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras se seguirán las recomendaciones de la Food and Drug Administration (1969). El tamaño de la muestra inicial para preparar la submuestra para el análisis puede fijarse en 1 Kg. (Carrasco et al. 1971). En el caso de conservas, un envase.

II.c. Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados

La determinación de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados abarca, como es sabido, tres etapas:

- a) extracción de los residuos de plaguicidas de la muestra
- b) purificación de los extractos
- c) identificación y cuantificación de los residuos

Estas tres etapas se llevarán a cabo siguiendo los métodos expuestos por la A.O.A.C. (Association of Official Analytical Chemistry, 1975) y la Food and Drug Administration (Pesticide Analytical Manual, 1969) con algunas modificaciones prácticas ya utilizadas por el personal técnico del LATU y puestas a punto durante la anterior misión del experto en el citado laboratorio (noviembre-diciembre 1976).

En el caso de los plaguicidas organofosforados no detectables por el detector de captura de electrones, habría que utilizar el detector termoiónico, específico para este tipo de plaguicidas.

De la información que se obtenga sobre los principios activos presentes en las formulaciones utilizadas por los agricultores y de los

datos de la prospección inicial sobre los distintos niveles de contaminación, se verá la conveniencia o no de utilizar el citado detector específico para plaguicidas organofosforados, en el trabajo rutinario.

En algunas ocasiones, será conveniente confirmar de una forma cualitativa los resultados obtenidos por cromatografía gaseosa; para ello, se utilizará la cromatografía en capa fina.

II.d. Determinación de residuos de fungicidas

Para la determinación de fungicidas del grupo de los ditiocarbamatos, se utilizará el método cromatográfico o el método colorimétrico. El primero está basado en la determinación, por cromatografía de gases, del CS_2 producido cuando la muestra contaminada se somete a la acción de una solución al 1'5% de cloruro estannoso en HCl 4N, a 60°C en un sistema cerrado (McLeod et al. 1969).

El otro método citado se basa en la colorimetría del CS_2 desprendido en la hidrólisis ácida de los citados fungicidas al reaccionar con un reactivo cromogénico (Lowen et al. 1964; Cullen, 1964).

Los métodos indicados no son específicos para cada uno de los posibles ditiocarbamatos presentes sino que los resultados se expresan como contenido total, referido a uno de ellos.

Existen otros tipos de fungicidas, fundamentalmente utilizados en la conservación de frutas, cuya determinación ha de llevarse a cabo por métodos específicos para cada uno de ellos.

Estos compuestos son: Thiabendazole, Benomyl y ortofenilfenol. Los métodos que se utilizan son espectrofotométricos o cromatográficos

(capa fina o fase gaseosa), (Pease et al. 1971; Mallet et al. 1973; Aharonson et al. 1973; Mestres et al. 1972; Norman et al. 1972; Tanaka et al. 1976; Nose 1977; Pyysalo, 1977, etc.).

III. RESULTADOS

Una vez realizados los análisis, los resultados pueden tabularse de forma que se aprecie el número o porcentaje de muestras que están incluidas en distintos niveles de contaminación (por ej. puede usarse la siguientes escala: no detectable; 0'001 - 0'010 ppm; 0'011 - 0'050 ppm; más de 0'05 ppm; u otra similar, dependiendo de los valores encontrados en las muestras para cada uno de los pesticidas identificados).

Con el fin de poder evaluar la importancia de los resultados obtenidos, se compararán con los límites de tolerancia establecidos en legislaciones de otros países y/o de los organismos internacionales.

Otras posibilidades de tabulación de resultados para apreciar mejor diferencias y analogías existen, pero no es fácil poder prever la conveniencia de cada una de ellas sin disponer de los datos. Tal vez pudiera recomendarse la misma pauta de presentación de resultados seguida por Carrasco et al. (1971).

IV. BIBLIOGRAFIA

- Aharonson, N. y A. Ben-Azziz, 1973, J. Ass. Offic. Anal. Chem, 56, 1330.
A.O.A.C., 1975. "Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists", 12th Ed..
Carrasco, J. M., P. Cuñat, M. Martínez, E. Primo y J. Alberola, 1971.
Rev. Agro. y Tecnol. Alim. 11, 236-248.
Cullen, T. E., 1964. Anal. Chem., 36, 221.

Food and Drug Administration, 1969. **Pesticide Analytical Manual**

Vol. I "Methods Which Detect Multiple Residues". U.S. Department
of Health, Education and Welfare.

Lowen, W. y H. L. Pease, 1964. En "Analytical Methods for Pesticides,
Plant Growth Regulators and Food Additives". Ed. Gunter Zweig.

Vol. III, pág. 69, Academic Press.

Mallet, V.D. Surette y G. L. Brun, 1973. J. Chromatogr., 79, 217

Martínez, R. M. 1973. Tesis Doctoral

McLeod, H. A. y K. A. McCully, 1969. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists,

52, 1226.

Mestres, R. M. Campo y J. Tourte, 1972. Annl. Fals. Expert. Chim., pág. 315

Norman, S. M., D.C. Fouse y C. C. Craft, 1972. J. Ass. Offic. Anal.

Chem., 55, 1239.

Nose, N., S. Kobayashi, A. Tanaka, A. Hirose y A. Watanabe, 1976.

J. Cromatog. 125, 439.

Pease, H. L. y R. F. Holt, 1971. J. Ass. Offic. Anal. Chem., 54, 1399.

Pyysalo, H., 1977. J. Agr. Food Chem., 25, 995.

Tanaka, A. y Y. Fujimoto, 1976. J. Chromatogr, 117, 149.

- 1 -

REVISION DE TECNICAS PARA DETERMINACION DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS
NO DETECTABLES POR CROMATOGRAFIA GASEOSA

I. INTRODUCCION

La determinación de la mayor parte de los residuos de los plaguicidas utilizados por los agricultores y que, por consiguiente, pueden contaminar los alimentos destinados al consumo humano, es posible llevarla a cabo por cromatografía gaseosa directa de los extractos purificados que contienen los residuos. Sin embargo, existen algunos grupos de plaguicidas (carbamatos y ditiocarbamatos) cuya determinación directa no es posible, debido a la termolabilidad de los mismos (Sherma, 1976). En ellos, se ha comprobado, por ejemplo, que doce compuestos del primer grupo, al ser cromatografiado en las condiciones normales de trabajo para otros plaguicidas, se descomponen hasta en un 66% (Wheeler et al., 1969).

En los casos de los carbamatos, se ha estudiado la posibilidad de formar derivados que cumplan a la vez con la doble condición de ser termoestables en las condiciones normales de trabajo en cromatografía de gases y de ser detectables por el detector de captura de electrones. Como agentes de derivación, se han utilizado los siguientes productos: 4-cloro- α,α,α , trifluoro-3,5- dinitrotolueno (Crosby et al., 1968), 1-fluoro-2,4-dinitrobenceno (Cohen et al., 1970), bromuro de pentafluorobencilo (Johnson, 1973), anhídrido pentafluoro-propiónico (Sherma et al., 1975), etc., con buenos resultados. Sin embargo, la formación de derivados halogenados, si bien soluciona el problema de la detección de estos productos por cromatografía gaseosa, implica una manipulación de

los mismos, lo que da origen a un mayor tiempo para llevar a cabo la determinación y el riesgo inherente a toda transformación química.

Debido a estas dificultades, parece más conveniente utilizar otras técnicas que, siendo de sensibilidad análoga a la cromatografía de gases, eliminen todo tratamiento químico del extracto que contiene los residuos.

Las técnicas de cromatografía en capa fina de poliamida, alúmina o sílica gel y detección enzimática o por reactivos cromogénicos, han dado resultados satisfactorios (Sherma, 1973). La utilización de la cromatografía líquido-líquido parece prometedora debido a que la separación se lleva a cabo a temperatura ambiente, con lo que no hay peligro de descomposición y no es necesario la derivación. (Moye, 1975).

Los fungicidas ditiocarbámicos es el otro grupo de plaguicidas que tampoco pueden determinarse por cromatografía directa de los extractos. En este caso también hay que recurrir a otros métodos específicos como la cromatografía en capa fina (Hylin, 1966) o a métodos no específicos, que indican el total de la contaminación pero no a qué producto o productos es debida.

Dos son los métodos no específicos que se aplican en la práctica; ambos están basados en la determinación del sulfuro de carbono (producido por descomposición controlada de los ditiocarbamatos) por cromatografía gaseosa (McLeod et al., 1969) o por espectrofotometría (Lowen et al., 1964; Cullen, 1964; Gordon et al., 1967).

II. LABOR REALIZADA

Después de un estudio previo de la bibliografía sobre el tema y de ver las posibilidades existentes de sustancias patrones, reactivos y material, el trabajo se ha centrado en la determinación específica de fungicidas ditiocarbánicos por cromatografía en capa fina siguiendo el método de Hylin (1966) descrito en *Analytical Methods for Pesticide Residues in Foods* (McLeod et al., 1973).

Las muestras patrones disponibles en el laboratorio fueron metil-Metiram, Thiram, Propineb, y Zineb. Se prepararon soluciones de cada uno de estos productos en disolventes orgánicos (cloroformo o mezcla de cloroformo-benceno) y en contraposición a lo indicado por el autor del método, excepto el metil-Metiram que se disolvió en mezcla de cloroformo-benceno y el Thiram que fue soluble en cloroformo, los otros dos, Propineb y Zineb, apenas si se disolvieron en los citados disolventes.

El método indica que se utilicen placas de MN-Kieselgel G-HR (Silica Gel G-HR); en nuestro caso, por no disponer de ésta, utilizamos placas de Silica Gel G-60 y Silica Gel HF-254, de espesor 250 micras.

En primer lugar se llevaron a cabo ensayos para detectar fungicidas depositados sobre las placas. Se utilizaron dos métodos, el cromogénico y la observación de las placas bajo luz ultravioleta (lámpara germicida G 15T8, 15 watos, de General Electric Company).

Los resultados obtenidos se resumen a continuación: utilizando el revelador cromogénico, en las placas de Silica Gel G-60, se detectaron

las manchas correspondientes a metil-Metiram Thiram y Zineb. En las placas de Silica Gel HF-254 sólo se visualizó Thiram, los otros tres compuestos no pudieron detectarse a pesar de que la concentración era bastante elevada. Bajo la lámpara de luz ultravioleta, se pusieron de manifiesto todos los fungicidas ensayados sobre placas de Silica Gel HF-254.

Al llevar a cabo el desarrollo en las placas de los dos tipos, utilizando los disolventes indicados en el trabajo original, se observó que Propineb y Zineb, no se desplazaban del punto de aplicación a pesar de los cambios que se realizaron en la polaridad de los disolventes de desarrollo. Los otros dos patrones sí que se desplazaron aunque los R_f calculados no fueron coincidentes con los indicados en el trabajo original. Esto no puede causar extrañeza ya que, como se ha dicho anteriormente, no pudieron utilizarse las mismas condiciones de trabajo indicados allí.

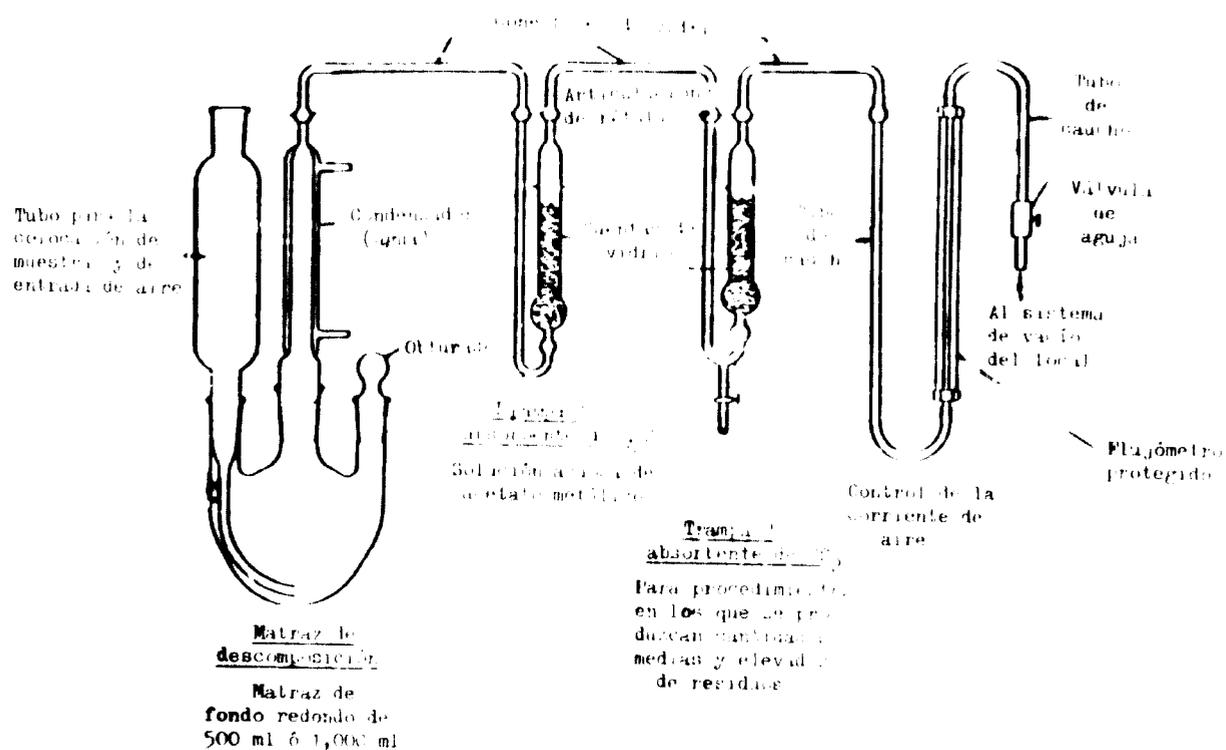
También se han estudiado con todo detalle, los métodos no específicos para determinar residuos de ditiocarbamatos.

Como se ha indicado anteriormente, ambos métodos se basan en la determinación del sulfuro de carbono, que se origina en la descomposición total y controlada del producto, bien por cromatografía gaseosa o por espectrofotometría.

En el primero de los métodos citados (McLeod et al., 1969) el sulfuro de carbono se produce cuando la muestra, en un recipiente cerrado, se hace reaccionar a 60°C con una solución al 1'5% de cloruro estannoso

en ácido clorhídrico 4N. Una parte alícuota del gas contenido en el espacio de cabeza del recipiente, se inyecta en un cromatógrafo de gases provisto de detector de captura de electrones. Las columnas que se utilizan son de vidrio, de 2 m. de longitud y 1/4" de diámetro exterior, con SE-30 al 10% sobre Chromosorb W AW-HMDS (80-100 mallas) o mezcla de QF-1 al 6% y SE-30 al 4% sobre el mismo soporte. La temperatura de la columna se fija en 50°C y la del bloque de inyección en 100°C.

El método espectrofotométrico (Lowen et al, 1964; Cullen, 1964; Gordon et al., 1967) necesita un montaje especial de vidrio cuyo esquema se indica en la figura.



El sulfuro de carbono que se produce en el matraz de tres bocas, por acción de ácido sulfúrico 10N caliente sobre la muestra, se recoge en la trampa 2 en la que está el reactivo cromogénico (4 mg de acetato cúprico monohidrato, y 25 g de dietanolamina y etanol hasta 250 ml). El color que se produce en esta solución se mide espectrofotométricamente a 435 nm.

III. BIBLIOGRAFIA

- Cohen, I. C., J. Norcup, H. H. A. Ruzicka y B. B. Wheals, (1970),
J. Chromatogr., 49, 215.
- Crosby, D. G. y J. B. Bowers (1968), J. Agr. Food Chem, 16, 839.
- Cullen, T. E., 1964, Anal, Chem., 36, 221.
- Gordon, C. F., R. J. Schukert y W.E. Bornak (1967) J. Assoc. of
Anal. Chem., 50, 1102.
- Hylin, J. W. (1966) Bull. Envir. Cont. Toxic., 1, 76 (Citado por
Mc Leod et al. 1973).
- Johnson, L. G., (1973) J. Assoc. of Anal. Chem., 56, 1503.
- Lowen, W. y H. L. Pease (1964), en "Analytical Methods for Pesticides,
Plant Growth Regulators and Food Additives", Gunter Zweig,
editor, Vol. III, pag. 69, Academic Press New York-London.
- Mc Leod, H. A. y K. A. Mc Cully (1969), J. Assoc. Of. Anal. Chem.,
52, 1226.
- Mc Leod, H. A. y W. R. Ritcey (1973) "Analytical Methods for
Pesticide Residues in Foods", Canada
- Moye, H. A. (1975) J. Chromatogr. Sci., 13, 268.
- Sherma, J. (1973) En "Analytical Methods for Pesticides Plant
Growth Regulators and Food Additives" G. Zweig editor Vol.
VII, pag. 1, Academic Press, New York-London.
- Sherma, J. y T. M. Shafik (1975) Arch. Environ. Contam. Toxicol.,
3, 55 (citado por Sherman, 1976).
- Sherma, J. (1976) Chemist Analyst (A publication of the J.T. Baker
Chemical Co.), 65, 1.
- Wheeler, I. y A. Strother (1969) J. Chromatogr., 45, 362.

ESTUDIO, DEMOSTRACION Y APLICACION DE TECNICAS RAPIDAS PARA DETERMINACION DE RESIDUOS DE PESTICIDAS EN CARNES Y PRODUCTOS CARNICOS, ASI COMO CRITERIOS DE MUESTREO APLICABLES A LA ESTRUCTURA GANADERA Y FRIGORIFICA DEL PAIS

I. INTRODUCCION

La amplia e indiscriminada utilización de pesticidas en la agricultura para la protección de las cosechas presenta el gran inconveniente de la posible toxicidad para el consumidor de los productos utilizados en los tratamientos. En el caso concreto de la carne o productos cárnicos, los principios activos de estos pesticidas pueden llegar a depositarse en aquellos, bien por rutas directas tales como inyección o contacto, o bien por rutas indirectas a través de los tratamientos que hayan podido tener los materiales que forman parte de la dieta del ganado. Algunos de los pesticidas pueden ser excretados rápidamente por los animales durante los procesos metabólicos normales mientras que otros, o no se metabolizan, o su excreción es muy lenta. Estos últimos compuestos son los que dan origen a los residuos que, potencialmente, pueden afectar el organismo humano.

Los pesticidas que normalmente se utilizan en agricultura pueden clasificarse en cinco grupos, según su estructura química:

- a) Hidrocarburos clorados o bromados
- b) Fosfatos orgánicos
- c) Compuestos orgánicos no incluidos anteriormente
- d) Compuestos organometálicos

e) **Compuestos inorgánicos**

Los compuestos de los cuatro últimos grupos, debido a sus propiedades químicas, no dejan prácticamente residuos o por ser metabolizados rápidamente o, como en el caso de los compuestos organometálicos, por entrar a formar parte el componente metálico no metabolizado de combinaciones orgánicas en las que está tan firmemente unido, que es químicamente inerte.

Con respecto a los posibles residuos de plaguicidas organofosforados, Krzeminski et al. (1963 a), afirman categóricamente que los fosfatos orgánicos no dejan residuos cuando se aplican en condiciones normales. Por ello, en el citado trabajo, que dedican exclusivamente a la determinación de residuos de plaguicidas en carnes y productos cárnicos, no prestan atención a este grupo de compuestos. Sinell (1967) corrobora esta afirmación diciendo que los fosfatos orgánicos son de pequeño interés, ya que, independientemente de su aguda toxicidad, se descomponen e inactivan con rapidez.

Finalmente, Kaemmerer et al. (1973) en el extenso trabajo que han publicado sobre el problema de los residuos en la carne de animales domésticos comestibles después de la aplicación e ingestión de esteres organofosforados, dicen que en la actualidad, el grado de contaminación del animal y la frecuencia y cantidad de ingestión por los seres humanos, debido al consumo de carne, es desconocida. Las cantidades de residuos de esteres organofosfóricos que no son transferidos al consumidor por la carne, son tan pequeños que pueden considerarse despreciables si la contaminación del animal tiene su origen en la alimentación. La cantidad de residuos en la carne de

animales que han sido tratados, por razones terapéuticas, con este tipo de productos, es mayor y depende del tiempo transcurrido entre el tratamiento y el sacrificio; sin embargo, esto está limitado a casos individuales, y además los animales se distribuyen entre un amplio número de consumidores. Finalizan diciendo que para análisis rutinarios de muestras tomadas al azar, la detección de residuos de esteres organofosfóricos en carne, sería de una eficacia prácticamente nula como se ha visto en leche y otros alimentos.

Samuel et al. (1967) citan métodos publicados en 1963 y 1964 según los cuales los plaguicidas fosforados pueden evaluarse globalmente determinando el fósforo orgánico. Sin embargo, la limitación de este método, según indican, viene impuesta por la dificultad existente en purificar la muestra lo suficiente para conseguir blancos con valores bajos. Dangschat (1965) ya había indicado que la cantidad de fósforo aportada por los plaguicidas organofosforados es demasiado baja, en comparación con el contenido en fósforo de los tejidos, para poder dictaminar sobre los residuos acumulados en aquellos, utilizando métodos químicos para determinar el fósforo total.

Por todo lo expuesto anteriormente, son pues los pesticidas del grupo a), o sea los hidrocarburos organoclorados, los que tienen verdadero interés desde el punto de vista de detección de residuos.

La tendencia a acumular derivados de pesticidas organoclorados, especialmente en tejidos grasos, ha hecho que tales sustancias, en algunos países, hayan sido prohibidas para el control ectoparasitario en los animales domésticos y solamente se permitan aquellos que

o no dejan residuos o los residuos que dejan pueden ser excretados del cuerpo del animal en un corto espacio de tiempo. Generalmente, los pesticidas organofosforados, como se ha indicado, cumplen esta última condición (Kaemmerer et al., 1973). Además, estos compuestos están encontrando cada vez más aplicación en veterinaria y en higiene debido a la aparición de especies de plagas resistentes a los pesticidas organoclorados (Anónimo, 1962).

Residuos de pesticidas clorados han sido detectados en carnes, grasas y productos cárnicos por distintos autores (Pearce et al. 1952, Mattson et al. 1953, Bann et al. 1956, Ely et al. 1955, Jackson et al. 1959, Carrasco et al. 1973).

A la vista de lo expuesto hasta ahora, es pues necesario el análisis de los posibles residuos de pesticidas, especialmente organoclorados, en los animales cuya carne se utiliza para el consumo humano.

En la industria cárnica, el rápido procesado de la carne y el gran número de unidades sacrificadas imparte a la determinación de residuos unas características especiales.

La gran cantidad de productos comerciales existentes, unida al número de reses sacrificadas diariamente y a la complejidad de los métodos específicos utilizados para la determinación de residuos plaguicidas, hace imposible el poder conseguir la información adecuada en un corto espacio de tiempo.

Adaptando un poco la frase de Mills (1959), en la mayor parte de las ocasiones, cuando se obtuvieran los resultados definitivos

de una muestra, la carne de la res ya habría sido consumida quizás semanas o meses antes.

Por ello es necesario recurrir a métodos que nos permitan dilucidar si, en la muestra analizada, hay o no residuos acumulados, sin importar, en principio, a qué compuestos corresponden estos residuos y si éstos exceden, en cantidad, a las tolerancias establecidas por las legislaciones de los distintos países.

Estos métodos que pudiéramos denominar no específicos, suelen ser en general rápidos y sencillos y permiten realizar un número muy elevado de muestras a la vez. Solamente en las muestras sospechosas de contener residuos podrían aplicarse, si interesara, los métodos específicos para identificar a los compuestos residuales existentes.

Un buen método no específico debe reunir las siguientes condiciones (Krzeminski et al. 1963 a):

- 1) El tiempo necesario para el análisis debe ser corto con el fin de poder llevar a cabo un gran número de determinaciones diarias.
- 2) El método que se utilice debe ser de sensibilidad suficiente para poner de manifiesto la presencia de residuos de acuerdo con las exigencias de las distintas legislaciones.
- 3) Las posibles interferencias debidas a otros componentes de la muestra deben ser despreciables con el fin de evitar laboriosas operaciones de purificación.
- 4) El método debe ser sencillo.
- 5) Cualquier instrumentación necesaria debe ser de fácil mane-

jo y adquisición.

Si bien todas estas condiciones pueden encontrarse en un método no específico, existe todavía el problema de su adaptación a muestras cárnicas, ya que la carne es un producto heterogéneo que contiene tanto sustancias hidrosolubles como liposolubles. Afortunadamente, los residuos de pesticidas en muestras cárnicas se encuentran únicamente en la parte grasa, así pues, el problema queda resuelto si se investiga la presencia de residuos de plaguicidas organoclorados en la grasa de las reses (Krzeminski et al. 1963) y más concretamente, y de acuerdo con lo indicado en la norma ISO 3100/I-1975 (E), en la grasa de riñonada.

El método que se aplica para la determinación no específica de residuos de plaguicidas organoclorados es la determinación del cloruro total presente en la muestra basado en la acción reductora del sodio metal en medio amoníaco líquido sobre las moléculas orgánicas cloradas (Agazzi et al. 1952 y 1953, Phillips et al. 1954).

Este método fue aplicado al análisis de formulaciones de plaguicidas organoclorados por Beckman et al. y los resultados fueron publicados en 1958. Posteriormente, en 1961 y en 1963 b, Krzeminiski et al. publicaron los resultados que habían obtenido al utilizar este método, con pequeñas variaciones, a la determinación de residuos de pesticidas organoclorados en grasas.

II. PLAN DE TRABAJO

De acuerdo con lo indicado anteriormente, se ha establecido el

siguiente plan de trabajo:

a) Puesta a punto del método para la transformación del cloro presente en los plaguicidas organoclorados en ion cloruro.

b) Determinación cuantitativa del ion cloruro. Micrométodo más adecuado.

c) Aplicación de los métodos anteriores a muestras de grasa vacuna.

d) Establecimiento del nivel máximo de contenido en cloruro de las grasas que no contengan residuos de plaguicidas clorados.

e) Establecimiento del mínimo valor detectable de plaguicidas clorados en grasas por los métodos de los apartados a) y b).

El apartado d) implica la determinación del contenido del cloruro de las grasas de una serie de reses procedentes de distintas zonas del país, y en los que por cromatografía de gases no se detecte la presencia de residuos de plaguicidas clorados. El número adecuado de muestras a analizar vendrá fijado por el estudio estadístico de los resultados obtenidos en una prospección inicial. De esta forma, se obtendrá un valor a partir del cual la muestra será sospechosa de contener residuos de plaguicidas clorados y será necesario analizarla por cromatografía de gases.

El apartado e) se realizará a partir de muestras que no contengan residuos de plaguicidas clorados (confirmado por cromatografía de gases) a las que se les habrá añadido cantidades conocidas de éstos y se habrán analizado por los métodos a) y b).

III. LABOR REALIZADA

III.1. Determinación no específica de residuos de plaguicidas organoclorados en grasas

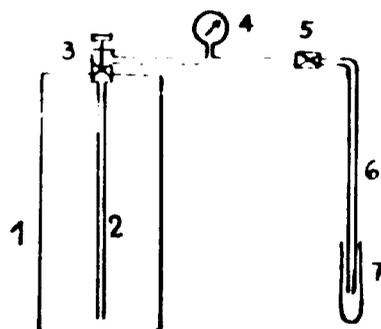
Se ha utilizado el método propuesto por Krzeminski et al. (1961 y 1963 b) que en líneas generales, se describe en los apartados siguientes.

III.1.1. Preparación de la muestra

Para la separación de la grasa del tejido adiposo, la muestra se corta en pequeños trozos y se desintegra en un mortero de vidrio con la ayuda de arena fina de cuarzo. La muestra así preparada colocada sobre papel de filtro de poro grueso, se funde a baja temperatura; de este modo se obtiene una grasa seca y sin cloruros solubles en agua que podría dar lugar a resultados altos.

III.1.2. Transformación del cloro de los plaguicidas organoclorados en ion cloruro

Se ha utilizado el método de Beckman et al. (1958) adaptado por Krzeminski et al. 1961 y 1963 b. El dispositivo utilizado para obtener amoniaco líquido se esquematiza en la figura.



- 1: Depósito de amoníaco 2: Tubo de inmersión 3: Válvula de cierre y apertura del depósito 4: Manómetro 5: Válvula de aguja
6: Tubo de acero 7: Tubo de ensayo

El depósito de amoniaco (1) va provisto de un tubo de inmersión con el fin de conseguir que al tubo de ensayo (7) llegue amoniaco líquido cuyo volumen se regula con la válvula de aguja (5).

La muestra de grasa (en un vaso de precipitados) se disuelve en eter etílico y el vaso se coloca sobre una placa Petri y en ésta se vierte una pequeña cantidad de amoniaco líquido con el fin de enfriar la muestra. A continuación, se añade al vaso amoniaco líquido, se agita y se añaden unos trocitos de sodio metal. Cuando la mezcla se vuelve de color azul, indica que la reacción ha tenido lugar.

Se deja evaporar el amoniaco y el eter etílico y el cloruro se extrae de una solución en hexano de la grasa con metil-cellosolve acidificado.

Todas estas operaciones se llevan a cabo en el laboratorio en una campaña de gases con buena extracción de aire para evitar posibles escapes de gas amoniaco al ambiente.

III.1.3. Determinación del ion cloruro

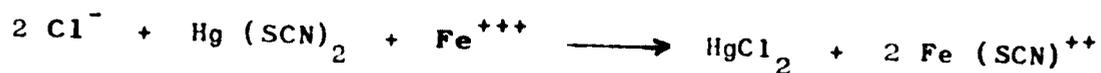
Para la determinación del ion cloruro, se han ensayado dos métodos, uno colorimétrico y otro volumétrico. No ha podido utilizarse métodos amperométricos o potenciométricos por carecer de los aparatos y dispositivos necesarios, si bien se están realizando gestiones para conseguirlos.

Se han utilizado soluciones de cloruro sódico de concentraciones conocidas preparadas en el laboratorio.

El método colorimétrico fue utilizado para la determinación de

trazas de ion cloruro en productos petrolíferos (Bergman et al. 1957) y fue aplicado posteriormente a la determinación no específica de residuos de pesticidas en grasas (Krzeminski et al. 1963 a).

En este método, la valoración del ion cloruro se basa en el desplazamiento del ion tiocianato mercúrico por el ion cloruro. Si bien esta reacción se lleva a cabo en presencia de ion férrico, se forma un complejo coloreado de tiocianato férrico, de acuerdo con la siguiente reacción:



El color del complejo formado es estable y proporcional a la concentración del ion cloruro presente en la solución.

Este método, según los autores anteriormente citados, detecta hasta 0.5 microgramos de ion cloruro. Sin embargo, al ser utilizado, no ha dado el resultado esperado debido, tal vez, a que la sal mercúrica parecía no estar en condiciones y no se disponía de otra. Queda, pues, pendiente de confirmar la validez.

El método volumétrico ensayado es el indicado en los métodos de análisis de aguas de "The Society for Analytical Chemistry" (1973) y AOAC (1975) (Association of Official Analytical Chemistry).

Está basado en la formación de un complejo de color púrpura debido al ion mercúrico en presencia de difenil carbazona en solución a pH 2.3-2.8. El ion mercúrico se libera de una solución de nitrato mercúrico (que se utiliza como solución valoradora) por acción del ion cloruro presente en la solución problema.

Se han ensayado soluciones de distinta concentración con buenos resultados pero cuando la concentración del ion cloruro es muy baja, no se han logrado resultados adecuados.

En el método se han introducido pequeñas modificaciones de acuerdo con la experiencia del personal técnico del LATU, en determinar cloruros en aguas dedicadas al consumo humano.

A la vista de estos resultados habrá que recurrir al método potenciométrico de Krzeminski et al. (1961 y 1963b) en el cual el ion cloruro se determina en una célula de concentración utilizando dos electrodos de plata-cloruro de plata.

De acuerdo con los autores, esta técnica aunque da origen a pequeños errores, es suficientemente adecuada para los fines que se utilizan y fue seleccionada por su sensibilidad, economía y sencillez.

Durante este período, no se ha podido ensayar ya que, como se ha dicho anteriormente, el LATU no dispone del instrumental necesario, si bien se han iniciado las gestiones para su adquisición.

IV. CRITERIOS DE MUESTREO

Para obtener una información real y completa sobre la contaminación de las reses sacrificadas diariamente en cada uno de los mataderos frigoríficos de la nación, sería necesario analizar muestras de grasa de riñonada de todas y cada una de las reses. El número de éstas que se sacrifican durante la jornada laboral es de tal magnitud que imposibilita la realización de todos los análisis, aún empleando métodos no específicos. Por esta razón, habrá que recu-

rrir a la realización de un muestreo que permita, con un alto índice de seguridad, conocer el nivel de contaminación de las reses.

Para el establecimiento de una tabla de muestreo en función del tamaño del lote, será necesario conocer también el índice de contaminación probable que se espere de las reses según la zona de procedencia. Todo ello implica la realización de unos estudios previos.

En el apartado d) del plan de trabajo, se indica la necesidad de establecer el contenido máximo de cloruros en las grasas procedentes de distintas zonas del país, y en las que por cromatografía de gases no se haya detectado la presencia de residuos de plaguicidas clorados. Pero también, y puesto que previamente se habrá llevado a cabo una determinación de residuos por cromatografía de gases, los resultados que se obtengan servirán para indicar la contaminación existente en las reses procedentes de las distintas zonas ganaderas.

El análisis estadístico de los resultados obtenidos servirá establecer el número de muestras a tomar de cada uno de los lotes de reses que lleguen a los mataderos teniendo en cuenta el tamaño del lote y la zona de origen del mismo.

V. BIBLIOGRAFIA

Agazzi, E.J., T.D. Parks, H.A. Le Ferbe y L.Lykken (1952) Anal.

Chem. 24, 1226.

Agazzi, E.J., E.D. Peters y F.R. Brooks (1953) Anal. Chem., 25, 237.

- Anónimo, (1962) WHO. Tech. Rept. Series, Nº 227 Geneve.
- A.O.A.C. Association of Official Analytical Chemists (1975) Official Methods of Analysis, 12a. ed. Washington.
- Bann, J.M., T.J. De Cino, N.W. Earle y Y.P. Sun (1956) y J. Agr. Food Chem., 4, 937.
- Beckman, H.F., E.R. Ibert, B.B. Adams y D.O. Skovlin (1958) J. Agr. Food Chem., 6, 104.
- Bergmann, J.G. y J. Sanik Jr. (1957) Anal. Chem., 29, 241.
- Carrasco, J.Ma., P. Cuñat, M. Martínez, y E. Primo (1972) Rev. Agroq. Tecnol. Alim. 12, 463.
- Dangschat, H. (1965) Vet. Diss., München. Citado por K. Kaemmerer y S. Buttenkötter (ver esta referencia).
- Ely, R.E., L.A. Moore, P.E. Hubanks, R.H. Carter, y F.W. Poos (1955) J. Dairy Sci., 38, 669.
- ISO 3100/I-1975 (E). International Organization for Standardization Meat and Meat Products - Sampling - Part I : Taking primary samples
- Jackson, J.B. M.C. Ivey, R.H. Roberts y R.D. Radeleff (1959), J. Econ. Entomol 52, 1030.
- Kaemmerer, K. y S. Butenköter (1973). En "Residue Review", F.A. Gunther editor, Vol. 46, Pág. 1. Springer-Verlag-New York-Heidelberg-Berlin.
- Krzeminski, L.F. y W.A. Landman (1961). Proceeding of the Residues in Foods Conference. Michigan State University, East Lansing, Michigan, pág. 55.
- Krzeminski, L.F. y W.A. Landman (1963 a). En "Analytical methods for pesticides, plant growth regulators, and food additives". G. Zweig,

- editor, Vol. I, pág. 571. Academic Press, New York-Lóndon.
- Krzeminski, L.F. y W.A. Landman (1963 b) J. Agr. Food Chem, 11, 81.
- Mattson, A.M., J.T. Spillance, C. Baker y G.W. Pearce (1953) Anal. Chem., 25, 1065.
- Mills, P.A., (1959) J. Assoc. Of. Agr. Chem., 42, 734.
- Pearce, G.W., A.M. Mattson y W.J. Hayes (1952) Science, 116, 254.
- Phillips, W.F. y M.E. De Benedictis (1954) J. Agr. Food Chem., 2, 1226.
- Samuel, B.L. y H.K. Hodges (1967) En "Residue Reviewa" F.A. Gunther editor, Vol. 17, pág. 35. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Sinell, H.J. (1967) Citado por K. Kaemmerer y S. Buntenkötter (ver esta referencia).
- The Society for Analytical Chemistry (1973). Official, Standardised and Recommended Methods for Analysis, London.

SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES

De los tres temas sobre los que se ha trabajado durante el período comprendido entre el 6 de julio y el 16 de agosto, ambos inclusive, dos de ellos (residuos en carnes y en frutos y hortalizas) son de extraordinaria importancia.

Si bien durante los últimos dieciocho meses se han realizado algunas determinaciones en grasas, los datos disponibles no son suficientes para deducir conclusiones que aporten información veraz sobre la contaminación de estos productos.

Dado que no se dispone de dato alguno real de la contaminación por pesticidas de frutas y hortalizas y de conservas que se consumen en el país y siendo ésta una información necesaria con el fin de poder tomar las medidas oportunas para una utilización más racional y controlada de los productos fitosanitarios por parte de los agricultores, habría que abordar el problema de modo inmediato con el fin de poder disponer de los resultados en un espacio de tiempo lo más breve posible.

Ello implicaría una dedicación completa no sólo del personal que actualmente forma el grupo de trabajo sino que sería muy conveniente aumentar el número con personal no técnico con el fin de que la parte más laboriosa del proceso (la extracción de los residuos y la purificación de los extractos) no retrasara la obtención de cromatogramas y por consiguiente, de datos.

Dado que, en ocasiones, es necesaria la utilización de, por lo menos, dos columnas con fase estacionaria distinta con el fin de

confirmar la identidad de todos y cada uno de los pesticidas presentes en las muestras, y también para poder cubrir las posibles necesidades de instrumental para otras determinaciones, sería muy conveniente, cuando fuera posible, adquirir un nuevo cromatógrafo con detectores de captura de electrones y específico de fósforo. El detector de éste último tipo que lleva incorporado el cromatógrafo existente en la actualidad en el LATU, es un modelo muy antiguo cuyo funcionamiento no es todo lo regular que sería de desear para llevar a cabo un estudio como el que se pretende.

Además, la utilización de un solo cromatógrafo alternativamente con dos detectores y/o dos columnas da lugar a una elevada cantidad de tiempo muerto, necesaria por otra parte para poder dejar el equipo en condiciones de trabajo después del cambio de la columna y/o del detector.

Dadas las dificultades existentes en el mercado uruguayo para suministrar los productos necesarios para poder llevar a cabo el trabajo y con el fin de que una vez empezado no se tuviera que interrumpir por falta de reactivos, habría que hacer un acopio de éstos y material suficiente para realizar el estudio de forma continuada.

O T R A S A C T I V I D A D E S

- Acompañado por el Ing. Georges Kamp, se mantuvo una reunión con miembros de la Comisión de Control de Calidad de Medicamentos del Ministerio de Salud Pública, con el fin de comentar las posibilidades de la técnica de cromatografía líquido-líquido de alta presión para el análisis de determinados componentes de medicamentos y su comparación con la técnica de cromatografía gas-líquido.

- El diez de agosto, en el Salón de Actos de la Cámara de Industrias del Uruguay y organizada por el Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU), el Dr. Alberola pronunció una conferencia sobre Aplicación de la Cromatografía de Gases al Análisis de Alimentos.

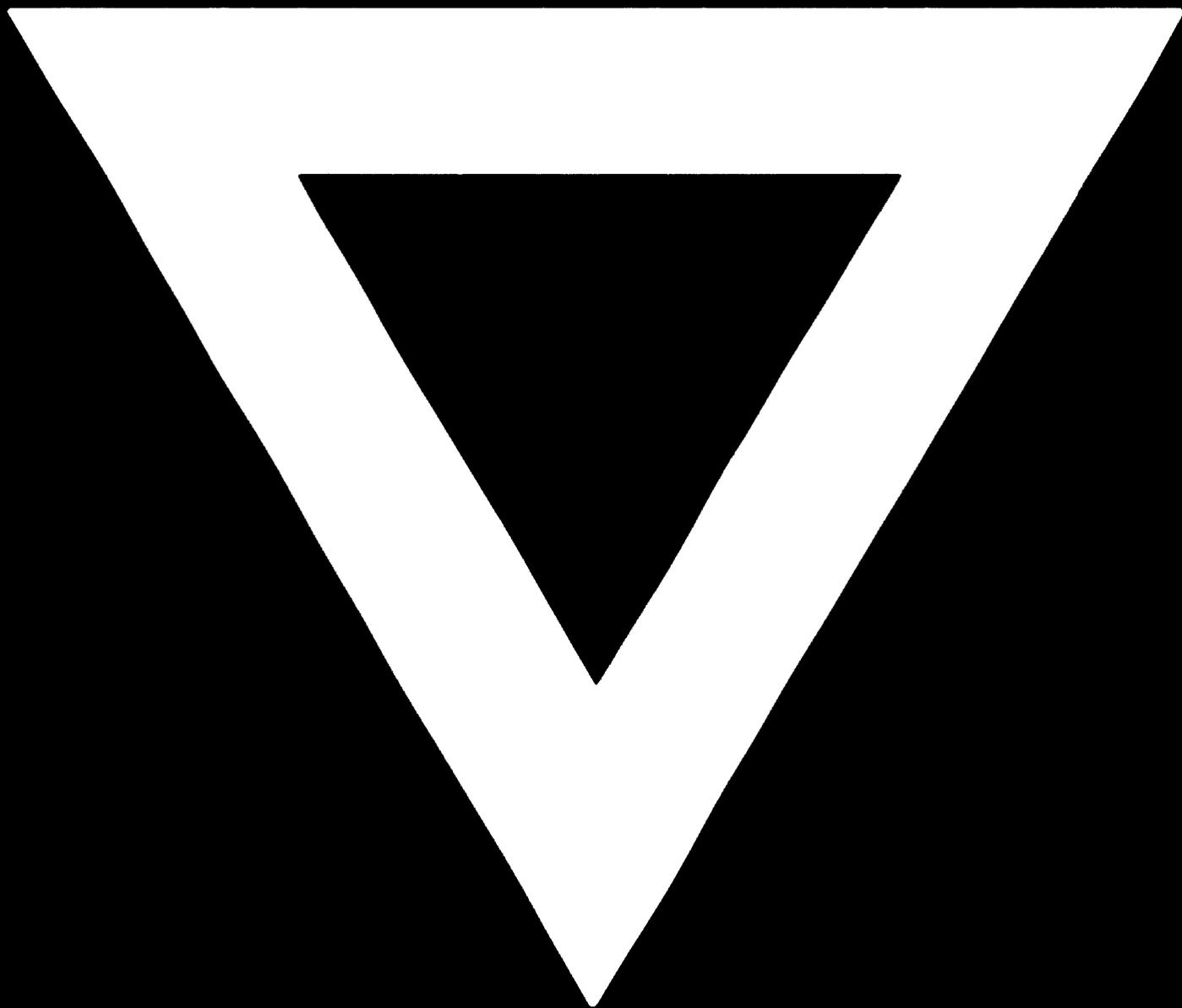
Al acto, además de personal técnico del LATU y de miembros de ONUDI, asistieron profesores de las Facultades de Química y Farmacia, Ingeniería Química, Ingenieros Agrónomos, industriales y profesionales interesados en el tema.

- A petición del Decano de la Facultad de Química, esta conferencia se repitió en dicho centro el martes 15 de agosto, seguida de coloquio sobre aplicaciones de otras técnicas instrumentales al análisis de alimentos.

- Con el personal técnico del LATU y a la vista de los planos de uno de los nuevos laboratorios que se proyecta construir, se han estudiado las posibilidades de ubicación de los distintos aparatos y se han aportado algunas ideas sobre la instalación de los mismos.



1-500



81.05.27