



AVANCES EN EL ANALISIS DE COMPUESTOS POLARES EN FRUTAS Y HORTALIZAS TALES COMO GLIFOSATO, CLORATO, PERCLORATO, ETEFÓN Y FOSETIL ALUMINIO

Resumen

Los agroquímicos o pesticidas son ampliamente utilizados en la actividad agropecuaria para el control de plagas. A nivel mundial se reconocen cerca de 1000 compuestos en total. La mayoría son, desde el punto de vista analítico, **fáciles de analizar**. A través de un método de análisis multiresiduos se puede conocer con elevada sensibilidad y selectividad que pesticidas están presentes y en qué cantidades. En el INTA Concordia se disponen de sistemas cromatográficos modernos que permiten realizar estudios bajo Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) en frutales con el objetivo de establecer formas de aplicación más seguras. En este sentido se han evaluado pesticidas en cítricos tales como clorpirifós, cipermetrina, pyraclostrobin, fluxapyroxad, azoxystrobin y procloraz. Asimismo en pecán se han estudiado imidacloprid, lambda-cialotrina, metil tiofanato, tebuconazole y azoxystrobin. Sin embargo existe un grupo de pesticidas minoritarios, algunos ampliamente utilizados en la actividad agropecuaria, que son muy **difíciles de analizar**. En este grupo se incluye compuestos polares como el glifosato y sus metabolitos de degradación, fosetil aluminio, ácido fosfónico, etefón, así como el clorato y perclorato. Para superar estas dificultades analíticas el laboratorio de referencia europeo EURL-SRM viene desarrollando metodologías de extracción más sencillas y eficientes. Entre los trabajos más destacados, han logrado analizar el glifosato sin derivatización, esto significa sin necesidad de producir transformaciones químicas engorrosas, de alto costos y que requieren muchas horas. Por otro lado la Agencia de Investigaciones ambientales y alimentos del Reino Unido, FERA, ha desarrollado una metodología que permite analizar fácilmente muchos compuestos difíciles mediante cromatografía iónica y espectrometría de masas. Los avances producidos van a generar mayores controles en alimentos como frutas y hortalizas. En la Unión Europa se van a monitorear con mayor frecuencia compuestos considerados hasta ahora difíciles de analizar. En el 2013 el sistema de alerta rápida para alimentos y piensos, RASFF, publicó resultados con niveles superiores al LMR de perclorato en espinaca de Bélgica y en pomelos de España. Por otro lado se han encontrado mieles con niveles de glifosato por encima del LMR europeo de 0.05 mg/kg. Por último el fosetil aluminio fue analizado en diferentes alimentos encontrando una elevada incidencia de residuos en berries. Si se considera que la Unión Europea ha bajado el LMR para arándanos de 75 mg/kg a 2 mg/kg y que definen a los residuos como la suma de fosetil aluminio, ácido fosfónico y sus sales, es probable que en los próximos años se presenten problemas.

Palabras clave: residuos de pesticidas, compuestos polares, cromatografía iónica



AVANCES EN EL ANALISIS DE COMPUESTOS POLARES EN FRUTAS Y HORTALIZAS TALES COMO GLIFOSATO, CLORATO, PERCLORATO, ETEFÓN Y FOSETIL ALUMINIO

Los agroquímicos o pesticidas son ampliamente utilizados en la actividad agropecuaria para el control de plagas. A nivel mundial se reconocen cerca de 1000 compuestos en total (1). El uso de pesticidas supone la presencia de estas sustancias en los alimentos. Por esta razón cada país posee una reglamentación que establece los niveles máximos de residuos de pesticidas (LMR) que pueden estar presentes en los alimentos. Aquellos casos que presenten niveles de pesticidas superiores al LMR, están incumpliendo las exigencias reglamentarias y es muy probable que no se hayan respetado los principios de Buenas Prácticas Agrícolas (BPA).

Para controlar el cumplimiento de los LMRs es fundamental que los países establezcan medidas de control sobre los alimentos garantizando la inocuidad y protegiendo la salud de los consumidores. La Unión Europea ha diseñado programas que son modelos a imitar. En esa región se exportan y comercializan anualmente grandes cantidades de frutas y hortalizas procedentes de todos los continentes. Para garantizar la inocuidad de los alimentos cuentan con laboratorios de referencia nacionales, equipados con sistemas analíticos cromatográficos y espectrometría de masas que analizan entre 400 y 500 residuos de pesticidas. Las frutas y hortalizas que no cumplan con las exigencias de LMR establecidas en la reglamentación (2) se informan en el sistema de alerta rápida para alimentos y piensos, RASFF (3). En el año 2016 se han registrado 205 alertas para frutas y hortalizas por incumplimiento de los LMRs. Se destacan los casos de clorpirifós en tomate de Egipto, tebuconazole en pimiento de Turquía, DDT y propoxur en porotos de Etiopia, clorpirifós en limón de Turquía, metomilo en uvas de Perú, lambda-cialotrina en porotos de Brasil, deltametrina en lechuga de Holanda, carbofuran en berenjenas de Republica Dominicana, entre otros.

La mayoría de los pesticidas indicados son, desde el punto de vista analítico, **fáciles de analizar**. A través de un método de análisis multiresiduos (4) se puede conocer con elevada sensibilidad y selectividad que pesticidas están presentes y en qué cantidades. En el INTA Concordia se disponen de sistemas cromatográficos modernos que permiten realizar estudios bajo BPA en frutales con el objetivo de establecer formas de aplicación más seguras. En este sentido se han evaluado pesticidas en cítricos tales como clorpirifós (5), cipermetrina (6), pyraclostrobin (7), fluxapyroxad, azoxystrobin (8) y procloraz. Asimismo en pecán se han estudiado imidacloprid, lambda-cialotrina, metil tiofanato, tebuconazole y azoxystrobin.

Sin embargo existe un grupo de pesticidas minoritarios, algunos ampliamente utilizados en la actividad agropecuaria, que son muy **difíciles de analizar**. En este grupo se incluye el glifosato y sus metabolitos de degradación, fosetil aluminio, ácido fosfónico, etefón, así como los clorato y perclorato. Anastassiades M., del laboratorio Alemán EURL-SRM ha señalado que las dificultades se deben a las pérdidas en el sistema de análisis, evaporación,



adsorción, degradación, baja sensibilidad, necesidad de hidrólisis y pérdidas en la partición. (9).

Para superar estas dificultades analíticas el laboratorio de referencia europeo EURL-SRM viene desarrollando metodologías de extracción más sencillas y eficientes (10). La primera versión fue publicada en el 2009 y posteriormente se introdujeron sucesivas mejoras hasta lograr la última versión en el 2016. Entre los trabajos más destacados, han logrado analizar el glifosato sin derivatización, esto significa sin necesidad de producir transformaciones químicas engorrosas, de alto costos y que requieren muchas horas. Por otro lado la Agencia de Investigaciones ambientales y alimentos del Reino Unido, FERA por sus siglas en inglés, ha desarrollado una metodología que permite analizar fácilmente muchos compuestos difíciles (11). La misma se basa en el uso de cromatografía iónica acoplada a espectrometría de masas utilizando un innovador sistema de supresión postcolumna. Se pueden analizar glifosato, glufosinato, AMPA, N-acetil-AMPA, 3-MPPA, N-acetil-glufosinato, fosetil aluminio, ácido fosfónico, etefón, clorato y perclorato.

Los avances producidos en las metodologías analíticas van a generar mayores controles en alimentos como frutas y hortalizas. En la Unión Europa se van a monitorear con mayor frecuencia compuestos considerados hasta ahora difíciles de analizar. En el 2014, Labor Friedle GmbH publicó los resultados de clorato y perclorato analizados en alimentos. Más del 30% de las muestras de vegetales de hojas tenían residuos de estos compuestos (12). En el 2013 el sistema de alerta rápida para alimentos y piensos, RASFF, publicó resultados con niveles superiores al LMR de perclorato en espinaca de Bélgica y en pomelos de España. Por otro lado se han encontrado mieles con niveles de glifosato por encima del LMR europeo de 0.05 mg/kg. Por último el fosetil aluminio fue analizado en diferentes alimentos (13). Los resultados indicaron presencia de residuos en el 43% de las muestras analizadas siendo los berries las frutas que presentaron mayor frecuencia de detección. Si se considera que la Unión Europea ha bajado el LMR para arándanos de 75 mg/kg a 2 mg/kg y que definen a los residuos como suma de fosetil aluminio, ácido fosfónico y sus sales, es probable que en los próximos años se presenten problemas.



Bibliografía:

- 1.- Gómez-Ramos, M. M.; Ferrer, C.; Malato, O.; Agüera, a.; Fernández-Alba, a. R. Liquid Chromatography-High-Resolution Mass Spectrometry for Pesticide Residue Analysis in Fruit and Vegetables: Screening and Quantitative Studies. *J. Chromatogr. A* **2013**, *1287*, 24–37.
- 2.- Reglamento (CE) N° 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de febrero de 2005, relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal.
- 3.- Rapid Alert System for Food and Feed, RASFF. Web. https://ec.europa.eu/food/safety/rasff_en
4. - EURL-FV. Evaluation of Interferences between Matrix-Analyte for the Correct Identification of the Pesticides by GC-QqQ-MS / MS and LC-QqQ-MS / MS.
- 5.- Kulczycki C.; Navarro R.; Turaglio M. E.; Becerra V. y Sosa a. Cinética de degradación y persistencia de clorpirifós en mandarinas y naranjas del Noreste Argentino (NEA). *Rev. RIA*. **2012**. (38) 3, 282-288.
- 6.- Kulczycki Waskowicz C.; Sosa A.; Vierling J.; Repetti M. R.; Garcia S. Dissipation of cypermethrin in orange fruits (Valencia Midnight). Congreso Latinoamericano de Pesticidas en alimentos y medio ambiente. Montevideo Uruguay- 2011.
- 7.- Kulczycki C.; Sosa A.; Garrán, S.; Mika, R.; Mousqués, J.; Magni, F.; García, S.; Beldoménico H., Repetti M. Presencia de residuos de pyraclostrobin en mandarinas luego de ser aplicado en el control químico de Mancha marrón. XV Jornadas Fitosanitarias Argentinas – Santa Fe. **2015**.
- 8.- Kulczycki C.; Sosa A.; Navarro R.; Turaglio M. E.; Becerra V. Residuos de azoxystrobin usado en post cosecha de cítricos del NEA. VIII Congreso Argentino de Citricultura-Bella Vista- **2015**.
- 9.- Anastassiades M. News from the “World of SRM-compounds”. Congreso Latinoamericano de Pesticidas en alimentos y medio ambiente. Santiago de Chile-Chile. **2015**.
- 10.- 9^o Version of the QuPPE-PO method. European Reference Laboratories for Residues of Pesticides (EURL.SRM).
Web. <http://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/home.asp?LabID=100&Lang=EN>.
- 11.- Stuart A. Ion chromatography tandem mass spectrometry: a perfect marriage for polar pesticides?. *LC– and IC–MS Technologies and Workflows to Improve Pesticide Analysis*. **2016**.
- 12.- Nitsopoulos A.; Glauner T.; Friedle A. Chlorate – a Contaminant in Foodstuff and Drinking Water. Congreso EURW 2014. **2014**.
- 13.- Wieland, M.; Bauer, N.; Ines, D.; Kolberg, S.; Wildgrube, C. Phosphonic Acid : Pesticide or “ Foliar Fertilizier ”? Residues in Organic and Conventional Samples from the German Market. 2014. **2014**.