

DETERMINACIÓN DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN VEGETALES PRODUCIDOS EN COLOMBIA

Alix Marcela Murcia O¹, Elena Stashenko¹

¹Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias CIBIMOL, Laboratorio de Cromatografía, Carrera 27 Calle 9 Ciudad Universitaria, Bucaramanga, Colombia. E-mail: alixmarcelamo@yahoo.es

ABSTRACT

Determination of organophosphate pesticides in fruit and vegetables produced in Colombia

Key words: Organophosphorous pesticides, multiresidue method, foods.

The monitoring of pesticides in Colombian foods is limited and poorly implemented. Moreover, producers tend to use pesticides in excess, mainly for economic reasons. In this study the presence of the organophosphate pesticides chlorpyrifos, profenofos, disulfoton, methyl parathion, ethion and malathion was determined in the foods; tomatoes, onions, potatoes, grapes, strawberries and apples produced in Colombia using a multi-residue method. Following this, samples acquired in the local market of Bucaramanga were analyzed. In all samples (n=35) residues from at least two organophosphate pesticides were found (6% of the samples contained residues of 2 pesticides, 17% of 3, 20% of 4, 46% of 5 and 11% of 6). For the profenofos pesticide, the MRL (Maximum Residual Limit) was exceeded in more of 50% of the samples.

RESUMEN

Palabras Clave: Plaguicidas organofosforados, método multiresiduo, alimentos.

En Colombia el diagnóstico, la vigilancia y el monitoreo de plaguicidas en alimentos aún no se ha implementado de forma eficaz, y existe una tendencia fuerte de los agricultores a usar plaguicidas en forma excesiva, especialmente por motivaciones económicas. En este trabajo se presenta la determinación de los plaguicidas organofosforados: clorpirifos, diazinon, disulfotón, metil paratión, malatión, profenofos, y etión, en muestras de: papa, cebolla, tomate, manzana, fresas y uvas; con el fin de conocer los niveles residuales de estos plaguicidas en vegetales producidos y consumidos en Colombia, mediante la implementación de un método multiresiduo con posterior análisis de muestras adquiridas en el mercado local de Bucaramanga, Colombia. En dicha determinación, se observó que el total de las muestras analizadas (35), contiene residuos de más de dos plaguicidas organofosforados (el 6 % de las muestras contiene residuos de 2 plaguicidas, el 17 % de 3, el 20 % de 4, el 46% de 5 y el 11 % de 6); además para el plaguicida profenofos se excede el MRL (Limite Máximo Residual) en más del 50 % de los casos.

INTRODUCCIÓN

El uso indiscriminado de plaguicidas ha generado numerosos problemas ambientales, especialmente a largo plazo, todas las especies diariamente se exponen a dosis desconocidas de estos agresores potenciales poniendo en riesgo su salud.

El hombre, creador y víctima, no está exento de contaminarse con plaguicidas, y aunque el organismo pueda tolerar algunos niveles de contaminantes no se puede desconocer los efectos crónicos que estos pueden producir, especialmente los compuestos organofosforados que ejercen una acción sistémica sobre las especies expuestas (insectos, mamíferos y el hombre) (Moffat, 1999).

La población más susceptible es la infantil, los estudios realizados muestran que incluso dosis bajas de plaguicidas organofosforados, afectan el desarrollo del sistema nervioso y el cerebro de niños en crecimiento (EWG, 1993, 1998).

Teniendo en cuenta los alarmantes descubrimientos de los riesgos ambientales del uso de plaguicidas, en los años 60 (1960's) surgió el análisis de residuos de plaguicidas en alimentos. Desde ese momento a nivel mundial se han implementado programas de vigilancia y monitoreo de niveles residuales de plaguicidas en alimentos (Moffat, 1999).

En contraste con otros contaminantes, la entrada de los plaguicidas en el ambiente ocurre bajo condiciones controladas siempre y cuando se sigan las buenas prácticas agrícolas. Este término se aplica al uso de plaguicidas bajo las condiciones aprobadas a nivel nacional e internacional, las cuales garantizan el control efectivo y real de las plagas, y a su vez los residuos que permanecen en el ambiente no producen efectos colaterales (Holland, 1996).

Sin embargo cuando no se siguen estas condiciones, se presentan efectos perjudiciales para el ambiente y para las especies expuestas.

Se aplican diferentes clases de plaguicidas al follaje por diversas razones; igualmente el grado de penetración deseado también varía. Mientras

los plaguicidas con acción sistémica (gases depositados o partículas de materia) penetran justo a través de la cutícula, y son transportados alrededor de la planta, sustancias cuasi-sistémicas (insecticidas, fungicidas) exhiben solamente un movimiento interno local en las ceras cuticulares, exhibiendo acción persistente de contacto. Algunas sustancias permanecen después del tratamiento como depósitos superficiales que poseen solamente acción local de contacto (Moffat, 1999). Los insecticidas organo-fosforados son efectivos si son ingeridos por las plagas o son absorbidos a través de la cutícula (piel) del insecto. Sin embargo, algunos de los POF's son específicamente formulados como venenos estomacales o como venenos de contacto. Los POF's son usados contra una amplia serie de insectos y gorgojos, especialmente en cultivos de algodón, maíz, trigo, legumbres y papa. También son usados domésticamente para el control de plagas (mosquitos, zancudos y cucarachas). Algunos como el diclorvos se administran oralmente en el ganado, para el control interno de parásitos, y otros son usados externamente para controlar parásitos sobre la piel del animal (Fong *et al.*, 1999).

La comisión en agroquímicos de la IUPAC ha publicado una revisión de los cambios que ocurren en los plaguicidas durante varios tratamientos a las cosechas (Holland, 1996). Los cambios de los residuos de plaguicidas en frutas y verduras procesadas comercialmente fueron resumidos por Elkins (Elkins, 1989). En general, se ha demostrado que los procedimientos usados en la industria, y la cocción doméstica, tienen efectos dramáticos sobre el nivel de los residuos. Normalmente ocurren grandes reducciones, como se muestra en diferentes estudios (Cabrera, *et al.*, 2000 *et al.*; Katami *et al.*, 2000; Angioni *et al.*, 2004).

Para determinar los efectos de la preparación normal de muchos alimentos sobre los plaguicidas, un comité de la Academia Nacional de Ciencia de los Estados Unidos (NAS) delegó a la EPA establecer la tolerancia para recién nacidos y niños pequeños (Moffat, 1999). Al respecto el

EWG (Environmental Work Group) encontró en sus estudios que: En las provisiones alimenticias de los Estados Unidos el 13% de las manzanas, el 7% de las peras y el 5% de las uvas, expone al niño promedio a comer estas frutas en niveles inseguros de insecticidas organofosforados. También se encontró que todos los días, 9 de cada 10 niños americanos, entre seis meses y cinco años, son expuestos a combinaciones de 13 insecticidas neurotóxicos diferentes en los alimentos que consumen (EWG, 1993, 1998).

El análisis de más de 80.000 muestras de alimentos examinados por el gobierno federal (en sus departamentos FDA y FAO), para la determinación de residuos de plaguicidas de 1991 hasta 1996, revelan que se encontraron 13 insecticidas organofosforados. Los POF's que presentan mayores riesgos son: metil paratión, dimetoato, clorpirifos, metil pirimifos, y metil azinfos; los cuales representan más del 90% del riesgo total de los insecticidas organofosforados en la dieta de infantes y niños (EWG, 1993, 1998).

El NRC (National Residues Committee) en un estudio preliminar probó 24 plaguicidas comunes en 17 tipos de frutas y verduras crudas. De 243 muestras, 97 (40%) contienen residuos por encima del límite de detección. Después del procesamiento normal este número se reduce a 47 (19%), mostrando una reducción significativa de los residuos (NCR 1992, 1993; Lu *et al.*, 2001). Muchos procedimientos de procesado o cocción inician con la remoción de la superficie externa del producto. Estas operaciones usualmente resultan en la reducción substancial de residuos (frecuentemente por un orden de magnitud), especialmente cuando los plaguicidas fueron aplicados directamente en el cultivo (pre o pos-cosecha); la mayoría de insecticidas y fungicidas solamente sufren movimientos muy limitados o penetración a través de la cutícula. Los residuos de plaguicidas no sistémicos en las frutas cítricas, bananas, melones, piñas, kiwis y cultivos similares son eliminados casi completamente mediante el pelado (Elkins, 1989; Holland, 1996; Fong *et al.*, 1999; Angioni *et al.*, 2004, ; Rice *et al.*, 2007).

En alimentos cubiertos por la vaina como arverjas, fríjol y algunas habichuelas, la parte comestible esta protegida, y el riesgo de presencia de plaguicidas es bajo. Sin embargo, algunos cultivos mayores como manzanas y tomates pueden ser consumidos intactos, así que no hay reducción de los residuos.

El pelado y cortado obtenido como subproducto de las operaciones comerciales puede contener residuos significativamente más altos comparados con la mercancía original intacta. Este factor debe ser tomado en cuenta en términos de posible bioacumulación de residuos lipofílicos en la cadena alimenticia, cuando estos materiales son usados para la producción de otros productos alimenticios, alimentos para animales, o en el caso de cáscara de cítricos para obtener aceites esenciales. De forma similar, la cascarilla de los cereales contiene la mayoría de residuos de plaguicidas. Por ejemplo, se consiguieron reducciones del 70% y 90% de residuos de metil-pirimifos en arroz por descascarillado y trillado respectivamente (Desmarchelier *et al.*, 1980). Los plaguicidas sistémicos no son removidos tan efectivamente mediante el pelado, descascarillado ó trillado ya que ellos pueden entrar a la pulpa de las cosechas. Por ejemplo, para el crecimiento de papa se incorpora en el suelo forato (ácido fosforoditioico O,O-dietil-S-[(etiltio)metil] ester), una vez recogido el cultivo y analizado se observa solamente una reducción de los residuos en un 35% mediante el pelado (Friar y Reynolds 1991; Moffat, 1999).

Los procesos y las condiciones usadas en la cocción de los alimentos son muy variados. Muchos factores, pero principalmente el tiempo, la temperatura, el valor del pH y los cambios de humedad, influyen en el factor cuantitativo del nivel de los residuos. La volatilización y la hidrólisis son las principales razones por las que se registran pérdidas de muchos plaguicidas, por ejemplo, para el malatión en espinacas cocidas la reducción es del 100%, en arroz del 92%, para el carbaril en tomates cocidos es del 69% (Coulibarly y Smith, 1994; Katami *et al.*, 2000; Sinclair y Boxall, 2003; Rice *et al.*, 2007).

También se encontró que el efecto combinado del pH y de la temperatura de cocción, influyen más en la reducción de POF's en cárnicos que cada uno de los factores por separado (Coulibaly *et al.*, 1994; Salas *et al.*, 2003).

Sin embargo, los procedimientos de cocción necesariamente no garantizan la disminución de residuos de plaguicidas. Por ejemplo, se reportó que en papas cocidas no hubo reducción de tiabendazol (Friar y Reynolds 1991), en numerosos estudios se observó que no hubo o fue muy poco el descenso de piretroides sintéticos en productos de plantas cocidos, guisados o fritos (Desmarchelier *et al.*, 1980; Ripley *et al.*, 2003).

Bajo ciertas condiciones (incluida la elaboración de los alimentos) algunos compuestos se pueden transformar en mutágenos o carcinógenos. El ejemplo más conocido es la formación de etilen tiourea (ETU) de etilen-bisditiocarbamatos (EBDCs), los cuales son usados contra hongos patogénicos que atacan las cosechas. Muchos productos de degradación son relativamente persistentes y pueden ser considerados contaminantes de los recursos ambientales (Sinclair y Boxall, 2003).

Los objetivos generales del monitoreo de la contaminación alimenticia son: Proteger la salud, mejorar el manejo de recursos agrícolas y de alimentos, y prevenir pérdidas económicas. El monitoreo de los datos obtenidos con los programas de vigilancia, es valioso para la identificación de combinaciones de plaguicidas particulares, que frecuentemente están en los productos (en este proceso, el muestreo es al azar, no se debe tener conocimiento previo de los niveles residuales o evidencia de residuos de plaguicidas ilegales) (Galav-Gorchev, 1993).

En el ámbito internacional, gobiernos, comisiones de Codex Alimentarius y otras instituciones relevantes, así como el público, son informados con los documentos y reportes distribuidos por el programa GEMS/Food. Los reportes muestran los niveles y tendencias de contaminantes prioritarios en los alimentos, la contribución a la exposición humana y su significado para la salud pública y los negocios. Con este programa

son monitoreados plaguicidas organoclorados persistentes (aldrin, dieldrin y el complejo DDT en leche y mantequilla, endosulfan y endrin en grasas animales y aceite de pescado, HCB y HCH en leche humana y heptacloro en la dieta total), y organofosforados ampliamente utilizados (diazinon en cereales, fenitrotión en vegetales y frutas, malatión en agua para el consumo, y paratión y metilparatión en la dieta total) (GEMS/Food, 1997; NCR 1993,1993).

Además, se ha incrementado el interés en la calidad y validez de la información suministrada para mejorar la comparabilidad de los datos generados de diferentes fuentes.

En nuestro país el diagnóstico, la vigilancia y el monitoreo de plaguicidas en alimentos aún no se ha implementado de forma eficaz, y existe una tendencia fuerte de los agricultores a usar plaguicidas en forma excesiva, debido especialmente a motivaciones económicas (Fierro y Tellez 1997).

En este trabajo se presenta la implementación de un método multiresiduo desarrollado para los plaguicidas organofosforados: clorpirifos, diazinon, disulfotón, metil paratión malatión profenofos y etión, utilizando extracción con solventes siguiendo los métodos internacionales EPA y AOAC (Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods 597, 508, 525.1, AOAC, 1990), en muestras de: papa, cebolla, tomate, manzana, fresas y uvas; con posterior análisis de muestras adquiridas en el mercado local de Bucaramanga, Colombia.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales y Reactivos.

Muestras. Los alimentos (tomate, cebolla, papa, uva, fresas y manzana) utilizados en este estudio fueron adquiridos en el mercado local de Bucaramanga tomados en forma aleatoria durante diferentes días de los meses octubre-noviembre de 2001. Para determinar la eficiencia del método de extracción, se "doparon" muestras de los alimentos, con los POF (Diazinon, Clorpirifos,

Profenofos, Disulfotón, Metil Paratión, Etión y Malatión) en una concentración de 500 ppb.

Estándar M-614. Composición: Azinfos metil, demeton, diazinon, disulfotón, etión, malatión, metil paratión y paratión. Concentración: 1000 mg/mL de cada componente en Acetona:Hexano (1:1). Marca Registrada AccuStandard Inc, New Haven, USA.

Clorpirifos y Profenofos. Purificados a partir de los plaguicidas comerciales: Lorsban 4 EC: Marca Registrada Dow Agrosciences, Santafé de Bogotá, Colombia. Lote No: 215436. Composición: Ingrediente activo: Clorpirifos en una concentración de 480g por litro de formulación a 20°C. Ingredientes aditivos: 55.3 % p/p. Curacron 500 EC: Marca Registrada Novartis A.G, Basilea, Suiza. Lote No: CA808645-S. Composición: Ingrediente activo: Profenofos en una concentración de 500 g por litro de formulación a 20°C. Ingredientes aditivos: concentración suficiente para completar un litro.

Hexano, Diclorometano, Acetona: Pureza 98.5%, Grado HPLC, Marca Registrada EM SCIENCE, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania.

Sulfato de Sodio Anhidro, Ácido Clorhídrico e Hidróxido de Sodio: Grado Reactivo, Marca Merck.

Análisis cromatográfico. Se realizó en un cromatógrafo de gases HP 6890 plus con pro-

gramación electrónica de presión, dotado de un micro-detector de captura de electrones (μ -ECD, ^{63}Ni), un inyector automático HP 7683, un puerto de inyección *split/splitless* y un sistema de datos HP ChemStation HP Rev. A.06.03 [509]. Se utilizó una columna HP-5, 50 m x 0.2 mm (di.) x 0.33 μm 5 % fenil-poli(metilsiloxano). Las temperaturas del inyector y del detector permanecieron a 250 y 300°C respectivamente, la programación de temperatura de la columna fue así: 100°C (3 min) hasta 200°C (10 min) a 4°C/min, luego a 15°C/min hasta 280°C (5 min). Como gas de arrastre se utilizó helio (99.995%, Aga-Fano S.A.) a un flujo volumétrico de 1.0 mL/min (70 °C), relación split 10:1 y como gas auxiliar argón/metano (9:1) a una velocidad de flujo de 20 mL/min.

Se determinaron niveles mínimos de detección (NMD), rangos dinámicos lineales (RDL) y niveles mínimos de cuantificación (NMC) para los POF's bajo estudio (diazinon, clorpirifos, profenofos, disulfotón, metil paratión, etión y malatión), el análisis cuantitativo se realizó mediante estandarización externa utilizando una solución "stock" de 10 ppm del estándar analítico M-614.

Extracción de POF de los alimentos. Se utilizó el método de extracción líquido-líquido por lotes utilizando como solvente mezcla

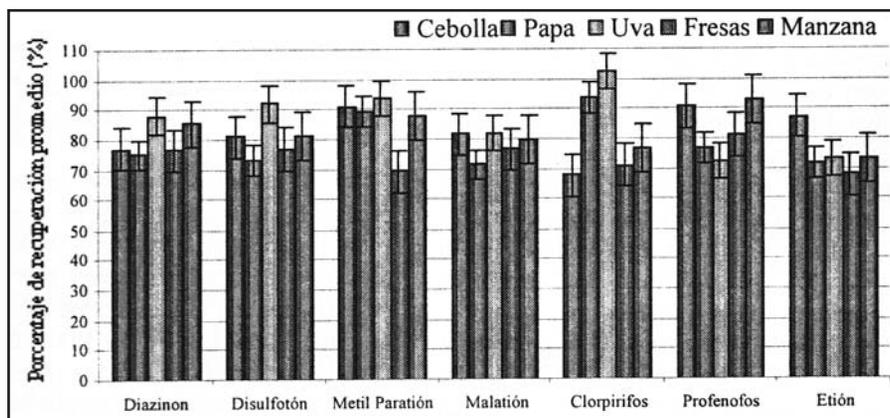


Figura 1. Recuperación de POF's en diferentes alimentos (cebolla, papa, uva, fresas y manzana).

Figure 1. Average recovery of organophosphate pesticides in different foods (onions, potatoes, grapes, strawberries and apples).

Cuadro 1. Valores del ADI y el MRL para los POF's en estudio.

Table 1. Daily permitted intake (ADI) and maximum residual limit (MRL) for organophosphate pesticides.

Plaguicida	ADI (mg/ kg de peso corporal)	Vegetal	MRL (mg/ kg)
Clorpirifos	0.01 (1983)	Manzana	0.5 (2001)
		Fresa	0.2 (2001)
		Uva	0.3 (2001)
		Cebolla	0.2 (2001)
		Papa	0.05 (2001)
		Tomate	0.5 (1999)
Diazinon	0.002 (1993)	Manzana	0.5 (2001)
		Fresa	0.1 (1999)
		Uva	0.5 (2001)
		Cebolla	0.5 (2001)
		Tomate	0.5 (1999)
		Manzana	0.02 (2001)
Disulfotón	0.0003 (1991)	Uva	0.02 (1999)
		Cebolla	0.5 (1999)
		Papa	0.02 (2001)
		Tomate	0.5 (1999)
		Té	2 (2001)
		Manzana	2 (1999)
Etión	0.002 (1990)	Fresa	1 (1999)
		Uva	8 (1999)
		Tomate	3 (1999)
Malatión	0.02 (1984)	Lechuga	0.05 (1999)
		Espinaca	0.5 (1999)
		Manzana	0.05 (1999)
Metil paratión	.02 (1984)	Tomate	2 (1999)
		Té	0.1 (2001)
Paratión	0.005 (1984)		
Profenofos	0.01 (1990)		

Fuente: Recopilación de (Moffat, 1999, PCR 2000, 2005).

^a Año en que se estableció el ADI o el MRL.

acetona:hexano (1:1), validado previamente en el laboratorio a partir de los métodos internacionales EPA y AOAC (Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods 597,508,525.1, AOAC, 1990). Para corroborar dichos resultados se determinó la recuperación de los POF en diferentes alimentos. A continuación se analizaron 35 muestras de alimentos tomadas al azar adquiridas en el mercado local de la ciudad de Bucaramanga, durante diferentes días de los meses de octubre y noviembre de 2001. Todos los datos fueron analizados estadísticamente utilizando el programa SPSS 12.0 para Windows, para un nivel de confianza del 95%.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se presenta el porcentaje de recuperación promedio obtenido para los POF's bajo estudio, utilizando extracción líquido-líquido y muestras de cebolla, papa, uvas, fresa y manzana, dopadas en una concentración de 500 ppb con la solución "stock" del estándar analítico. En esta figura se aprecia que para la abrumadora mayoría de los alimentos los porcentajes de recuperación son superiores al 70%, con coeficientes de variación inferiores al 15%. Siendo clorpirifos, profenofos y metil paratión los plaguicidas con mayores recuperaciones en

los alimentos analizados.

A continuación (ver cuadro 1) se presenta el ADI (Índice Diario admisible) y el MRL (Limite Máximo Residual) de los POF's bajo estudio en varios alimentos, con base en estos datos se determina el riesgo que presenta los residuos encontrados en alimentos, ya que residuos en concentraciones superiores al MRL, podrían generar efectos adversos en la salud del hombre especialmente cuando el consumidor es la población infantil.

Por 40 años los estudios de animales han producido una abundancia de escritos científicos sobre la toxicidad de los POF's. Muchos de estos trabajos se enfocan en síntomas que se observan relacionados con la acetilcolinesterasa pero hay muchos aspectos de la toxicidad de los compuestos organofosforados reportados en la literatura que permanecen menos entendidos, y tal vez son de mayor interés (Moffat, 1999). Entre estos aspectos están: Frecuentemente los animales fetales y neonatales son más sensibles que los adultos a los efectos tóxicos de la exposición a plaguicidas organofosforados. Esta vulnerabilidad incluye sensibilidad incrementada a los efectos de la colinesterasa y otros daños potencialmente más serios al cerebro y el sistema nervioso. La exposición a plaguicidas organofosforados puede producir a largo plazo, daños de comportamiento y funcionales al sistema nervioso, en la ausencia de signos observables de toxicidad, y con poca correlación con los niveles de colinesterasa. Los plaguicidas organofosforados producen un rango de efectos tóxicos en diferentes regiones del cerebro en la ausencia de efectos abiertos (se incrementa el peso o tamaño) (EWG, 1993; Schlichter *et al.*, 1996; Lu *et al.*, 2001; Ricceri, *et al.*, 2006).

Existe mayor sensibilidad infantil pues el sistema nervioso en el desarrollo humano está incompleto y crece rápidamente al nacer. El 75% del crecimiento del cerebro ocurre durante los primeros dos años, el remanente 25% no es completado sino hasta la adultez. La medida del cerebro en el recién nacido es proporcionalmente más grande que en los adultos. El cerebro del

recién nacido pesa un tercio del cerebro de un adulto, mientras el recién nacido pesa solamente cuando mucho el 4% de un adulto promedio. La barrera de sangre del cerebro, restringe la penetración de tóxicos a este, y no está completamente desarrollada en el hombre hasta aproximadamente un año de edad. No se conoce cuando la barrera comienza a funcionar completamente. Las conexiones en el sistema visual no se realizan totalmente hasta los tres o cuatro años de edad (Ricceri, *et al.*, 2006)..

No es de sorprender, que estudios experimentales y observaciones clínicas han demostrado que el sistema nervioso central de los niños, es más sensible a los efectos tóxicos de metales pesados, etanol, y drogas neuroactivas (NCR, 1993; Schlichter *et al.*, 1996; Lu *et al.*, 2001; Ricceri, *et al.*, 2006). Adicionalmente, esta bien documentado que el deterioro funcional del sistema nervioso puede ocurrir después de las exposiciones que producen: toxicidad neurológica no evidente, cambios morfológicos no grandes en el cerebro, y ausencia de toxicidad en la madre (NCR, 1993; Abou-Donia, 2003; Coronado *et al.*, 2004). El mejor ejemplo de esto, es que la exposición de niños a niveles que no son tóxicos para los adultos causa a largo plazo la pérdida de inteligencia (EWG, 1993, 1998; Abou-Donia, 2003).

Las investigaciones también muestran, que los animales pequeños tienen menos desarrollados los mecanismos detoxificantes comparados a miembros adultos de su misma especie (Murphy, 1982).

El análisis de la EPA de un estudio por Desi (EPA,1997) concluye que: "los efectos del comportamiento e inhibición de colinesterasa en el cerebro, ocurrieron en este estudio a dosis en las cuales no es perceptible la inhibición plasmática de colinesterasa" (EPA,1997, p 54). En otro estudio, realizado por Desi y también revisado por la EPA, se encontraron efectos en el comportamiento en la ausencia de signos clínicos después de la exposición a malatión, en esta investigación también se encontró que la administración de dosis relativamente pequeñas de dimetoato, diclorvos, y metil paratión puede producir la misma especie de efectos que la ingestión de grandes dosis (Nagymajtenyi *et al.*,

Cuadro 2. Plaguicidas encontrados en los vegetales analizados.

Table 2. Organophosphate pesticides found in fruit and vegetables.

Plaguicida	Nº Muestras con residuos (Rango mg/kg) (%) ^a	Residuos detectados (%)	Residuos cuantificados	Residuos > al MRL (%)	Residuos > al MRL para niños (%)
Diazinon	26 (0.0118-1.187), (74)	5 (14)	21 (60)	2 (6)	14 (40)
Disulfotón	23 (0.0503-0.771), (66)	8 (23)	15 (43)	7 (20)	9 ^c (35)
Metil paratión	6 (0.152-1.686), (17)	2 (6)	4 (11)	2 ^b (6)	4 ^c (11)
Malatión	27 (0.0124-0.626), (77)	6 (17)	21 (60)	0 (0)	3 ^d (9)
Clorpirifos	32 (0.0374-0.497), (91)	32 (91)	32 (91)	9 (26)	32 (91)
Profenofos	33 (0.0149-5.485), (94)	8 (23)	25 (71)	18 ^b (51)	20 ^c (57)
Etión	17 (0.0050-0.225), (49)	6 (17)	11 (31)	0 ^b (0)	3 ^c (9)

^a El porcentaje para todos los casos fue calculado teniendo en cuenta que el número total de muestras es 35.

^b Sobre MRL y cuando no está establecido para muestras con concentraciones superiores a 500 ppb.

^c Sobre MRL y cuando no está establecido para muestras con concentraciones superiores a 200 ppb.

^d Sobre MRL y cuando no está establecido para muestras con concentraciones superiores a 300 ppb.

1988).

Todos estos ejemplos revelan la importancia de determinar el nivel de exposición del hombre a POF's, (especialmente de los niños y mujeres embarazadas), por lo tanto es necesario conocer la cantidad de niveles residuales presentes en los alimentos que diariamente se consumen.

En total se analizaron 35 muestras, en el cuadro 2 se presenta el número de muestras que se encontró con residuos, los casos en los cuales estos residuos solamente se detectaron y en los que los residuos se detectaron y cuantificaron, además de la cantidad de muestras que superan los MRL's establecidos.

Prácticamente en la totalidad de las muestras se encontraron residuos de clorpirifos y profenofos, estando este último en concentraciones superiores al MRL (ó a 500 ppb) en el 51% de los casos, mientras que el etión y el malatión fueron los plaguicidas encontrados con menor frecuencia en concentraciones superiores al MRL (0%).

Estos resultados son alarmantes teniendo en cuenta las tendencias de consumo de la población colombiana y la falta de control sobre la venta y uso de plaguicidas, especialmente aquellos que producen serios efectos a largo plazo, como el clorpirifos, el disulfotón, el metil paratión y el profenofos.

De las 35 muestras analizadas se encontró que

4 (11%) contenían residuos de 6 compuestos, 16 (46%) contenían residuos de 5 compuestos, 7(20%) de 4 compuestos, 6 muestras con 3 residuos (17 %) y 2 muestras con dos residuos (6 %) (cuadro 3), lo cual muestra la fuerte tendencia a utilizar varios productos en una cosecha, quizás mezclados, esto refleja que los productos alimenticios no se obtienen siguiendo las buenas practicas agrícolas, además los POF's que son más utilizados están dentro de las categorías toxicológicas I y II (cuadro 3).

Los alimentos más contaminados (con mayor número de residuos) fueron : tomate, papa y cebolla (cuadro 3), esto se esperaba por que son los alimentos más susceptibles al ataque de plagas, y en los que se utiliza sobredosisación y mezcla de plaguicidas (Fong, *et al.*, 1999). El alimento con menor grado de contaminación fue la manzana (cuadro 3); en las fresas y uvas se encontró en la mayoría de los casos muestras con 3 o más residuos, lo cual es preocupante teniendo en cuenta que estos alimentos son consumidos por los niños y el riesgo para ellos es mucho mayor que para los adultos (cuadro 2).

Teniendo en cuenta que el factor de seguridad en alimentos para niños es 10 veces más que el implementado para los adultos (el MRL en alimentos para niños es 10 veces menor que el

Cuadro 3. Número de plaguicidas encontrados en los vegetales analizados.

Table 3. Number of organophosphate pesticides in analyzed fruit and vegetables.

Vegetal	Número de muestras con residuos				
	2 Plaguicidas	3 Plaguicidas	4 Plaguicidas	5 Plaguicidas	6 Plaguicidas
Tomate	0	0	3	12	2
Cebolla	0	0	1	2	0
Papa	1	2	0	1	2
Uva	0	2	0	1	0
Fresa	0	1	2	0	0
Manzana	1	1	1	0	0

aceptado para adultos) (Holland, 1996; Lu *et al.*, 2001) observando los datos obtenidos en esta investigación (cuadro 2), podemos decir que la prevalencia de plaguicidas organofosforados es alta (en algunos casos alcanza el 50%); y residuos tan tóxicos como el clorpirifos se encuentran en prácticamente la totalidad de las muestras de consumo infantil, lo cual podría estar generando problemas en niños y lactantes que no han sido detectados, o se han encontrado pero no se han asociado con el consumo de alimentos contaminados.

Todos estos resultados, reflejan la importancia de implementar programas de vigilancia y monitoreo de residuos de plaguicidas en alimentos, ya que la calidad de los alimentos consumidos no es la más apropiada, y la ingestión de productos contaminados podría reflejarse en 5 años o más, afectando a las próximas generaciones. Además la implementación de estos programas, generaría un cambio de actitud en los agricultores, haciendo que ellos cultiven los productos de acuerdo a las normas establecidas como buenas prácticas agrícolas.

CONCLUSIONES

Se observó que el total de las muestras analizadas (35), contiene residuos de más de dos plaguicidas organofosforados (el 6 % de las muestras contiene residuos de 2 plaguicidas, el 17 % de 3, el 20 % de 4, el 46% de 5 y el 11 %

de 6); además para algunos plaguicidas como el profenofos se excede el MRL en más del 50 % de los casos.

Se encontró una alta contaminación de los alimentos especialmente por plaguicidas como el clorpirifos y el profenofos (están presentes prácticamente en la totalidad de las muestras), además se evidencia el uso indiscriminado de plaguicidas puesto que en el 57% de los casos se encontraron muestras con 5 o más residuos.

Los alimentos consumidos especialmente por los niños como: fresas y uvas, muestran concentraciones altas de plaguicidas (clorpirifos, malatión y profenofos), que generan riesgo toxicológico (alteraciones en el desarrollo del sistema nervioso central y periférico), en edades de crecimiento; Posiblemente estas anomalías no son detectadas o no se atribuyen a la ingestión de alimentos contaminados por POF's.

Por lo tanto es importante que el consumidor conozca la calidad de los productos que ingiere, esto se puede lograr si se implementan programas de monitoreo de residuos de plaguicidas en la mayoría de los alimentos que constituyen la dieta del colombiano promedio, con el fin de conocer la tendencia de contaminación y los alimentos que ponen en mayor riesgo tanto a adultos como a niños.

BIBLIOGRAFÍA

ABOU-DONIA, M. 2003. Organophosphorous Ester-Induced Chronic Neurotoxicity. Arch. Environ.

- Health 58: 484-497.
- ANGIONI, A.; CABIZZA, M.; MELIS, M.; CABRAS, M.; TUBEROSO, C.; CABRAS, P. 2004. Effect of The Epicuticular Waxes of Fruits And Vegetables on The Photodegradation of Rotenone. *J. Agric. Food Chem.* 52 : 3451 -3455.
- AOAC, 1990. Official Methods of Analysis, Edición Quince, Association of Official Analytical Chemists, Airlongton, VA, Vols. 1,2. pp 290-303.
- CABRERA H. A. P.; MENEZES H. C.; OLIVEIRA J. V.; BATISTA R. F. S. 2000. Evaluation of Residual Levels of Benomyl, Methyl Parathion, Diuron, and Vamidothion in Pineapple Pulp and Bagasse (Smooth Cayenne). *J. Agric. Food Chem.* 48 : 5750 -5753.
- Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods, Método 507, 1996. Editado por Lawrence H. Keith, CRC Lewis Publishers (CRC PressInc.), Boca-Raton, Segunda Edición, pp 1451-1452.
- Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods, Método 508, 1996. Editado por Lawrence H. Keith, CRC Lewis Publishers (CRC PressInc.), Boca-Raton, Segunda Edición, pp 920-921.
- Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods, Método 525.1, 1996. Editado por Lawrence H. Keith, CRC Lewis Publishers (CRC PressInc.), Boca-Raton, Segunda Edición. pp 1072-1074.
- CORONADO, G.; THOMPSON, B.; STRONG L.; GRIFFITH, W.; ISLAS, L. 2004. Agricultural Task and Exposure to Organophosphate Pesticides Among Farmworkers. *Environ. Health Perspect.* 112 :142-147.
- COULIBALY, K.; SMITH J. 1994. Effect of pH and cooking temperature on the stability of organophosphate pesticides in beef muscle. *J. Agric. Food Chem.* 42 : 2035-2039.
- DESMARCHELIER J.; GOLDING M.; HORAN R. 1980. Predicted and observed residues of bioresmethrin, carbaryl, fenitrothion, d-fenothrin, methacrifos, pirimiphos-methyl on rice and barley after storage and losses of these insecticides during processing. *J. Pestic. Sci.* 5 : 539-545.
- ELKINS, E. 1989. Effect of commercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables, *J. AOAC.* 72 : 533-535.
- EPA. 1997. Background Document on Cholinesterases, Attachment 4E presented to EPA Scientific Advisory Panel Meeting of June 3-4, Arlington, Virginia. s.p.
- EWG. 1993. Pesticides in Children's Food, Publicado por Environmental Working Group. pp : 1-47.
- EWG. 1998. Organophosphate Insecticides un Children's Food, Publicado Environmental Working Group. pp : 1-54.
- FIERRO, H.; TÉLLEZ, J. 1997. Motivaciones y Uso de Plaguicidas en el Cultivo de la Papa, Corpoica, Tibaitatá. pp : 1-48
- FONG, G.; MOYE, A.; SEIBER, J.; TOTH, J. 1999. Pesticides Residues in Foods Methods, Techniques and Regulations, New York. John Wiley & Sons, Inc. pp 1-101.
- FRIAR, P.; REYNOLDS S. 1991. The effects of microwave-baking and oven-baking on thiabendazole residues in potatoes. *Food. Addit. Contam.* 8 : 617-626.
- GALAV-GORCHEV H. 1993. Key elements of food contamination monitoring program. *Food. Addit. Contam.* 10 : 1-4.
- GEMS/Food. 1997. Guidelines of Predicting Dietary Intake of Pesticides Residues (revised), Word Health Organization, Washington, D.C. pp. 1-30.
- HOLLAND, P. 1996. Glosary of therms related to pesticides. *Pur. App. Chem.* 68: 1167-1193.
- KATAMI, T.; NAKAMURA, M.; YASUHARA, A.; SHIBAMOTO, T. 2000. Migration of Organophosphorus Insecticides Cyanophos and Prothiofos Residues from Impregnated Paper Bags to Japanese Apple-Pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai Cv. Nijisseiki). *J. Agric. Food Chem.* 48 : 2499 -2501.
- LIN, K.; ZHOU, S.; XU, C.; LIU, W. 2006. Enantiomeric Resolution and Biototoxicity of Methamidophos. *J. Agric. Food Chem.* 54 : 8134 -8138.
- LU, C.; KNUTSON, D. E.; FISHER-ANDERSEN, J.; FENSKE RICHARD A. 2001. Biological Monitoring Survey of Organophosphorus Pesticide Exposure among Preschool Children in the Seattle Metropolitan Area. *Environ. Health Perspect.* 109 : 299-303.
- MOFFAT, C. 1999. Enviromental Contaminants in Food. England, Academic Press Ltda. pp 214-272.
- MURPHY S. 1982. Toxicity and Hepatic Metabolism

- of Organophosphate Insecticides in Developing Rats, Environmental Factors in Human Growth and Development, Banbury Report No. 11, Hunt, V.R editors; Cold Spring Harbor Laboratory. pp. 125-134.
- NAGYMAJTENYI, L.; DESI, I.; LORENCZ, R. 1988. Neurophysiological markers as early signs of organophosphate neurotoxicity. *Neurotoxicol. Teratol.* 10 : 429-434.
- NCR. 1992. Environmental Neurotoxicology Committee on Neurotoxicology and Models for Assessing Risk, Board on Environmental Studies and Toxicology, National Academy Press, Washington, D.C.
- NRC. 1993. Pesticides in the Diets of infants and Children, National Academic Press, Washington D.C.
- PCR ANNUAL REPORT. 2000. http://www.pesticides.gov.uk/uploadedfiles/Web_Assets/PRC/PRC_annual_rep_2000.pdf
- PCR ANNUAL REPORT. 2005. http://www.pesticides.gov.uk/uploadedfiles/Web_Assets/PRC/2005_PRC_Annual_Report.pdf
- RICCERI, L.; VENEROSI, A.; CAPONE, F.; COMETA, M. F.; LORENZINI, P.; FORTUNA, S.; ALAMANDREI G. 2006. Developmental Neurotoxicity of Organophosphorous Pesticides: Fetal and Neonatal Exposure to Chlorpyrifos Alters Sex-Specific Behaviors at Adulthood in Mice. *Tox. Sci.* 93 :105-113.
- RICE, P. J.; ARTHUR, E. L.; BAREFOOT, A. C. 2007. Advances in Pesticides Environmental Fate and Exposure Assessment. *J. Agric. Food Chem.* 55 : 5367 -5376.
- RIPLEY, B, D.; RITCEY, G. M.; HARRIS, R.; DENOMMÉ, M. A.; LISSEMORE, L. I. 2003. Comparative Persistence of Pesticides on Selected Cultivars of Specialty Vegetables. *J. Agric. Food Chem.* 51 : 1328 -1335.
- SALAS, J. H.; GONZÁLEZ, M. M.; NOA, M.; PÉREZ, N. A.; DÍAZ, G.; GUTIÉRREZ, R.; ZAZUELA, H.; OSUNA, I. 2003. Organophosphorus Pesticide Residues in Mexican Commercial Pasteurized Milk. *J. Agric. Food Chem.* 51:4468 -4471.
- SCHLICHTER, B.; RENWICK, A.; HUGGETT, A. 1996. Limits for pesticide residue in infant foods: a safety based proposal. *Regulat. Toxicol. Pharmacol.* 24 : 126-140.
- SINCLAIR, C. J.; BOXALL, A. B. 2003. Assessing the Ecotoxicity of Pesticide Transformation Products. *Environ. Sci. Technol.* 37 : 4617 -4625.
- WRIGHT, J. P.; SHAW, M. C.; KEELER, L. C. 2002. Refinements in Acute Dietary Exposure Assessments for Chlorpyrifos. *J. Agric. Food Chem.* 50 : 235 -241.
- ZHOU, Z.; HU, Y.; SUN, Y.; CHEN, J. 2001. Protective Effect of Clonidine against Toxicity of Organophosphorus Pesticides. *J. Occup. Health* 43 : 346-350.