

RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS, ORGANOFOSFORADOS Y ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO EN PIÑA (*Ananas comosus* L.)

ORGANOCHLORINE AND ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES RESIDUES, AND PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS IN PINEAPPLE (*Ananas comosus* L.)

Jorge A. Gutiérrez,¹ Magda Ivonne Pinzón,² Alfonso Londoño,¹ Diana Blach,² Andrés Mauricio Rojas.²

¹Laboratorio Plaguicidas y Salud, ²Laboratorio de Investigaciones en Postcosecha, Universidad del Quindío, Calle 12 N Carrera 15, Armenia, Colombia. Tel.: +57-6-7460196; fax: +57-6-7460152, Email: jorgeandresgut@gmail.com.

ABSTRACT

Key words: Pineapple, *Ananas comosus* L, physiochemical features, fruit quality, Gas Chromatography, organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides.

This study was based on the analysis of pineapple (*Ananas comosus* L) quality through physiochemical characterization (°Brix, titratable acidity, pH, % humidity, color) and determination of pesticides residues (organochlorine and organophosphorus), the analysis of the samples was carried out in four different lots, chosen previously for their distribution and location inside plantation. For better comparison of results, the fruit was separated in two parts (internal and external), and the liquid-liquid extraction process (LLE) followed by clean up, was applied to each of these parts. The residues of organochlorine and organophosphorus pesticides were identified and quantified by gas chromatography with micro electron capture detector (GC- μ ECD). This study found a high concentration of many pesticides, several highly toxic, was also found that some pesticides can penetrate into the fruit despite the protection offered by the skin.

RESUMEN

Palabras claves: Piña, *Ananas comosus* L, características fisicoquímicas, calidad del fruto, cromatografía de gases, plaguicidas organofosforados, plaguicidas organoclorados.

En este trabajo se determinó la calidad de frutos de piña (*Ananas comosus* L.) por medio de una caracterización fisicoquímica (°Brix, acidez titulable, pH, % humedad, color) y la determinación de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados. Las muestras analizadas correspondieron a cuatro lotes de un cultivo, escogidos previamente por su distribución y ubicación dentro de la plantación. Para una mejor comparación de los resultados, el fruto se separó en dos partes (interna y externa) y en cada una de las partes se realizó un proceso de extracción líquido-líquido (LLE) seguido del proceso clean up. Los residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados fueron identificados y cuantificados por cromatografía de gases con un detector de microcaptura de electrones (GC- μ ECD). De esta manera, se encontraron altas concentraciones de numerosos plaguicidas, donde algunos son altamente tóxicos, también se encontró que algunos de los mismos pueden penetrar hasta el interior del fruto a pesar de la protección que le puede brindar la cáscara.

INTRODUCCION

Por sus características climáticas y calidad de sus suelos, Colombia y otros países latinoamericanos tienen excelentes posibilidades para la producción de frutas tropicales como la piña (Infoagro, 2010), una de las frutas tropicales más importantes del mercado nacional y mundial (Sánchez y Caraveo, 1996, FAO, 2009).

Los plaguicidas son esenciales en la agricultura moderna para controlar las plagas y para incrementar la productividad de los cultivos (Cortes *et al.*, 2006), esto junto a otros factores como la adopción de variedades de cultivos mejoradas, el empleo de fertilizantes sintéticos, la optimización de los sistemas de riego, el uso de compuestos orgánicos sintéticos, son en la actualidad indispensables para satisfacer la creciente demanda de alimentos en la producción mundial (Ministerio de la Protección Social, 2003).

Si bien el uso de plaguicidas mejora satisfactoriamente la producción de alimentos, éstos poseen un potencial riesgo al medio ambiente y la salud humana, por tanto, el control de residuos de plaguicidas en los alimentos es de gran importancia para minimizar la exposición de los consumidores (Cortes *et al.*, 2006), ya que estos fitosanitarios son difíciles de eliminar, y generan un peligro potencial que se manifiestan en nuevas patologías (Idrovo, 1999).

Los plaguicidas organoclorados (POC's) y organofosforados (POF's) son los dos tipos de plaguicidas más utilizados en la actualidad para el control de plagas. El uso desmesurado de estos compuestos en los cultivos, no solo genera desequilibrios ambientales, también afecta los ecosistemas, a los agricultores, y a los consumidores, esto es debido a la residualidad de estos compuestos orgánicos presentes en nuestros alimentos (Barbera, 1989, Miyahara *et al.*, 1994, Ka-Faipoon *et al.*, 1998, Ripley *et al.*, 2003, Castro y Ramos, 2005, Tao *et al.*, 2005). Por ello, es de vital importancia estudiar y monitorear la residualidad de plaguicidas en los alimentos de consumo masivo, para poder estimar el grado de exposición de una población determinada, con el fin de evaluar las posibles consecuencias toxicológicas y sus efectos en la salud a largo plazo, y de alguna manera informar

a la población de la calidad de los alimentos que consumen.

Cualquier metodología analítica para determinación de plaguicidas debe ser rápida, económica y aplicable, además con pocas modificaciones cuando se decida cambiar de matriz. La cromatografía de gases (GC) es una técnica de separación ampliamente usada en el análisis de residuos de plaguicidas, debido a su sensibilidad y a su selectividad de detectores con los que cuenta, como el detector de captura de electrones (ECD), detector de nitrógeno fósforo (NPD), espectrometría de masas (SM) entre otros (Columbe *et al.*, (1999, 2001), Podhorniak *et al.*, 2001, Martinez *et al.*, 2002, Ueno *et al.*, 2003, Ueno *et al.*, 2004, Hunter *et al.*, 2010).

Debido a que la determinación de residuos de plaguicidas en alimentos cada vez es más importante para los consumidores, productores y autoridades responsables en el control de calidad (Aguilera *et al.*, 2003), y como una contribución al conocimiento de la calidad fitosanitaria de los productos naturales, se realizó una evaluación de la residualidad de los principales plaguicidas utilizados en frutos de piña (*A comosus*), provenientes de un cultivo del municipio de Montenegro/Quindío, por medio de cromatografía de gases, específicamente cromatografía de gases con un detector de micro captura de electrones, utilizando acetoneitrilo y hexano como solventes de extracción de los analitos (en un proceso ELL modificado del propuesto por Murcia, 2001) y un método de análisis de estándar externo validado y analizado por un test de linealidad (t_r) de las curvas de calibración. Además de ello, se realizó una caracterización fisicoquímica de los frutos (descrita en detalle en la metodología), con el fin de confirmar que se estaban evaluando alimentos en el estado de madurez de consumo.

METODOLOGIA

Materia prima: Los frutos de piña (*A comosus*) cultivar Golden MD2, provinieron de un cultivo ubicado en el municipio de Montenegro, departamento del Quindío, debido a que es el principal abastecedor de piña en

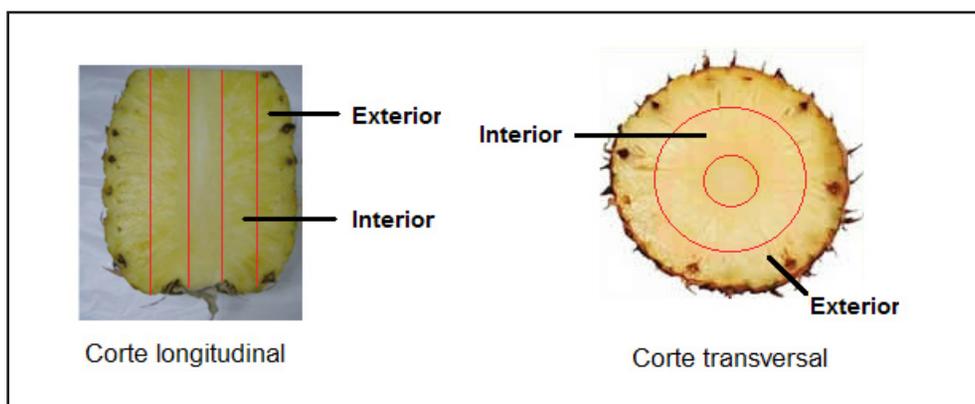


Figura 1. Matrices de estudio mostradas en un corte longitudinal y transversal del fruto.
Figure 1. Matrices shown in a longitudinal and transversal cut of fruit.

varias ciudades. El cultivo se encuentra entre 1200 y 1500 m.s.n.m. y cuenta con temperaturas entre 18 a 23°C.

Recolección de la muestra:

La zona del cultivo está comprendida por 10 hectáreas (ha), la cual fue dividida en cuatro secciones de 2,5ha cada una. Con el fin de obtener una muestra representativa se recolectaron frutos de piña en forma de zig-zag, recolectando 10 frutos por sección, las cuales se transportaron hasta el laboratorio donde se almacenaron en refrigeración hasta su análisis.

Caracterización de la materia prima: Para la caracterización fisicoquímica del fruto se realizaron medidas de: a) Peso: Por medio de una balanza analítica (Precisa Mod. 40SM_200, Sensibilidad $\pm 0,00001$). b) °Brix (sólidos solubles): Con un refractómetro multifuncional (Mettler Toledo portable lab. TM 30P de 0-85°Bx). c) Acidez titulable: Titulando el extracto de piña con solución estándar de NaOH usando como indicador fenolftaleína etanólica al 1%. d) pH: Por medida directa con un pHmetro (pHmetrohm 704 serie 01). e) % humedad: En una balanza de infrarrojo (Precisa 310M Swiss quality Ha 300), aplicando una temperatura de 105°C a presión atmosférica. f) Color: Evaluando las variables L, a* y b* por refractancia con un colorímetro (HunterLab Colorquest XE) con observador de 10° e iluminante D65.

Todas las medidas se realizaron a frutos de madurez intermedia, debido a que es la

madurez ideal de consumo y por ende la más comercializada.

Reactivos: Se utilizó una mezcla de 15 estándares de POC's (alfa-BHC, gama-BHC, beta-BHC, delta-BHC, Heptacloro, Heptacloro epóxido, Aldrín, Endosulfan I, Endosulfan II, Endosulfan sulfato, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, Endrin y Endrín aldehído) y una mezcla de 4 estándares de POF's (Sulfotep, Forato, Metilparation, Paration, Thionazin, Disulfoton y Dimetoato) marca Supelco para todos los casos, hexano HPLC (Fisher Scientific), Acetonitrilo (Carlo Erba), florisil (Sigma) y sulfato de sodio anhidro (Carlo Erba).

Instrumental: La determinación de residuos de plaguicidas se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases HP 6890N dotado con un detector de microcáptura de electrones (μ -ECD), las temperaturas del inyector y detector permanecieron a 250 y 300°C respectivamente, una columna Supelco Equity-5 (0,25 mm I.D x 0,25 μ m film x 30m) 95% polidimetilsiloxano y 5% polidifenilsiloxano.

Por medio del método de estándar externo con los reactivos anteriormente mencionados, se realizó la validación del método cromatográfico, obteniendo diferentes curvas de calibración, analizadas por un test de linealidad t_r en un rango establecido entre 0,0001- 0,8 ppm. Cada concentración se inyectó por triplicado, de esta manera se obtuvieron las desviaciones estándar relativas y con ello los coeficientes de varianza. Los cuales se evaluaron en términos

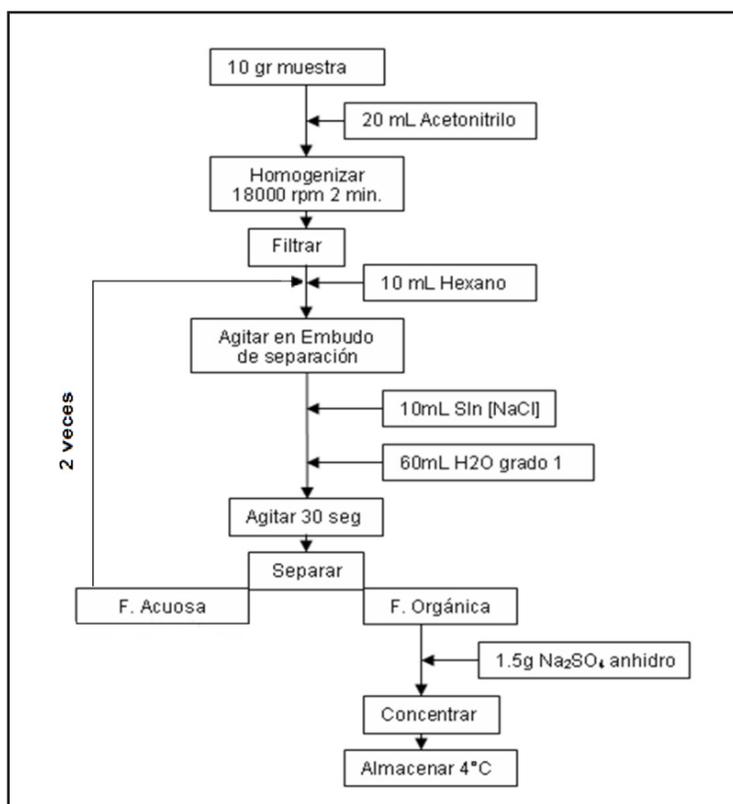


Figura 2. Procedimiento de extracción de plaguicidas en piña (*A. comosus*).

Figure 2. Extraction procedure of pesticides in pineapple (*A. comosus*).

de repetibilidad y reproducibilidad para el método con un 95% de confianza. Del mismo modo para evaluar la sensibilidad del método, se determinaron los límites de detección y cuantificación de cada uno de los plaguicidas.

La mejor rampa de temperatura obtenida para la resolución de todos los plaguicidas de la mezcla fue: 110°C (2min) hasta 163°C (1min) a 7°C/min, después a 1°C/min hasta 180°C (1min), aumenta a 5°C/min hasta 209°C (1min), luego a 2°C/min hasta 225°C (0min), por último aumenta a 7°C/min hasta 280°C (4min), utilizando nitrógeno grado UAP como fase móvil a un flujo de 1,7 mL/min.

Proceso de extracción:

Para la obtención de las muestras, se utilizó un barreno sacabocado (Redondo *et al.*, 1993) que se introduce aleatoriamente alrededor del fruto, excluyendo la corona o parte central (Icontec 135., 1967, Codex CAC/GL 41, 1993). Después, la muestra extraída se separó en dos partes: parte interior y parte exterior (Fig 1).

Posteriormente se mezclaron y homogenizaron las muestras extraídas con el sacabocado, hasta obtener 100g por cada parte (exterior e interior).

A 10g de cada una de estas partes, se les realizó un proceso de extracción líquido-líquido para la identificación de residuos de plaguicidas (Fig. 2), siguiendo los métodos establecidos por normativa nacional (Icontec, 1976).

Con el fin de evaluar la fiabilidad del proceso de extracción, se calcularon los porcentajes de recuperación de cada plaguicida. Después de la extracción y antes del análisis cromatográfico, se realizó la limpieza o “clean up”, ya que lograr resultados adecuados y precisos de residuos de plaguicidas en matrices complejas como los alimentos, depende fuertemente de los procesos de extracción y “clean up” que se utilicen (Guan *et al.*, 2010). Las técnicas cleanup incluyeron el uso de florisil, sílica o alumina (Sannino *et al.*, 2003). En este caso la limpieza se realizó mediante una columna empacada con sulfato

**Cuadro 1. Principales características fisicoquímicas de frutos de piña (*A comosus*).
Table 1. Principal physicochemical features of pineapple fruit (*A comosus*).**

Promedio/ sección	Peso (g)	pH	Humedad (%)	°Bx	Acidez titulable (mg de ácido cítrico)
1	1114,83	3,53	86,70	14,63	0,82
2	1309,36	3,81	83,79	14,63	0,82
3	1164,83	3,50	87,27	14,52	0,84
4	1122,80	3,74	83,55	14,69	0,86
Promedio	1177,95±90,3	3,64 ± 0,15	85,33 ± 1,93	14,62 ± 0,07	0,84 ± 0,019

de sodio anhidro para reducir el porcentaje de humedad y florisil para eliminar sustancias interferentes de alto peso molecular que contiene la muestra, como pigmentos, ceras, proteínas entre otros. Todos los datos fueron analizados utilizando el programa estadístico StatGraphics, con un nivel de confianza del 95%.

RESULTADOS Y DISCUSION

Análisis Físicoquímicos

La piña cultivar Golden MD2 posee características fisicoquímicas que le dan gran aceptación en el mercado de consumo, ya que debido a sus buenas propiedades sensoriales nivelan o superan características propias de otras variedades de piña (Pulpas de frutas tropicales, 2008).

Como se mencionó en la metodología, el cultivo se separó en 4 secciones de 2,5ha, de cada una de estas secciones se obtuvieron los datos promedios de características fisicoquímicas, que postulan a este fruto como ideal para el consumo en la dieta diaria (Cuadro 1).

Los resultados obtenidos en el cuadro 1, muestran que los frutos evaluados estaban en un estado ideal de comercialización y consumo (Infoagro, 1997), indicando que estos valores se encuentran dentro de los parámetros normales para este tipo de alimento.

Dentro de las propiedades más perceptibles por los consumidores están los °Bx y la acidez titulable, ya que son variables altamente responsables del sabor. Para los frutos evaluados en este estudio, se encontró que en promedio, los °Bx y la acidez titulable tienen un valor de 14,62 y 0,84 respectivamente, esto estaría indicando que la pulpa de este fruto será

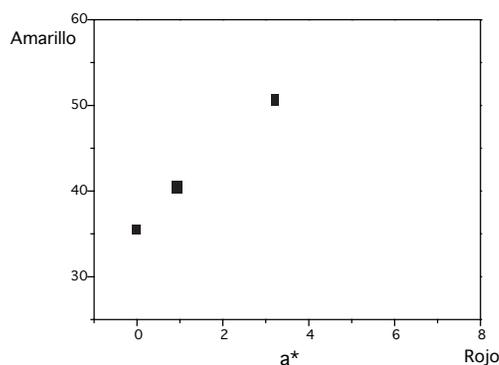
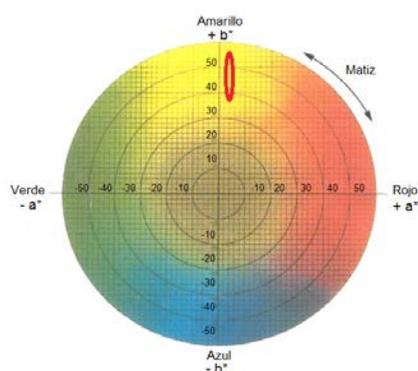


Figura 3. Ubicación del color de la piña (*A comosus*) en estado intermedio de madurez, en el plano cromático $a^* - b^*$.

Figure 3. Color location of pineapple (*A comosus*) in a intermediate state of maturity, in a chromatic plane $a^* - b^*$.

agradable al consumidor, ya que según estudios reportados, un contenido mínimo de sólidos solubles de °Bx=12 y una acidez máxima de 1, asegurarán un sabor mínimo aceptable a los consumidores (Redondo y Varón, 1993). Estos valores se ubican dentro de los rangos normales, los cuales oscilan entre: °Bx= 11-18 y acidez titulable= 0,5-1,6, sugierendo que el fruto posee un sabor dulce con un matiz de acidez ideal, altamente aceptado y consumido por la población en general (Redondo y Varon, 1993, Infoagro, 2010.)

Otro factor importante a la hora de adquirir un alimento en un mercado local, es el color, ya que es el primer contacto que tiene el consumidor con el producto, por ello, es de vital importancia que este sea atractivo a la vista. De esta manera, mediante el uso de colorimetría CieLab, se evaluó el color en la pulpa de los distintos frutos y se determino su ubicación en el plano cromático de color (Fig. 3).

Como se puede observar en la figura 3, los

valores promedio de las cuatro secciones analizadas, se ubican dentro del plano cromático a* - b*, se nota que los valores de a* son altos, específicamente entre 35 y 55 aproximadamente, indicando que se encuentra en un color amarillo intenso, característico de este fruto. Valores menores a 30 en la coordenada de cromaticidad a* indicarían un estado de madurez avanzado, donde el color amarillo experimenta una sutil opalescencia con matices levemente marrones, característicos de un proceso senescencia del fruto. Asimismo es importante que la coordenada de cromaticidad b* tenga valores positivos, de lo contrario, es muy probable que la pulpa presente características de un fruto inmaduro.

Con las variables anteriormente evaluadas, confirmamos que los frutos que se utilizaron como matrices de estudio (para el estudio de plaguicidas), corresponden a piñas (*A comosus*) comúnmente comercializadas y consumidas por la población en su dieta diaria.

Cuadro 2. Valores de exactitud, linealidad y sensibilidad del método cromatografico.

Table 2. Values of exactitude, linearity and sensibility of chromatographic method.

Plaguicidas	tr	LD (mg/Kg)	LC (mg/Kg)	%R
alfa-BHC	42,23	0,00079	0,00081	92,2± 3,89
gama-BHC	41,02	0,00113	0,00116	91,3± 3,50
beta-BHC	64,53	0,00010	0,00011	51,6± 4,90
Heptacoloro	26,01	0,00200	0,00203	76,5± 3,01
delta-BHC	11,78	0,00063	0,00064	98,7± 1,00
Aldrin	12,45	0,00072	0,00079	84,1± 3,07
Heptacoloro E.	48,38	0,00093	0,00094	78,3± 2,96
Endosulfan I	55,30	0,00127	0,00128	89,6± 3,05
4,4`-DDE	47,29	0,00082	0,00084	63,1± 3,10
Endrin	70,69	0,00103	0,00104	96,3± 1,49
4,4`-DDD	48,01	0,00058	0,00059	56,0± 3,00
Endosulfan II	62,81	0,00067	0,00068	78,8± 1,81
4,4`-DDT	21,23	8,5E-05	0,00022	58,5± 2,83
Endrin A.	51,27	0,00068	0,00069	83,2± 2,05
Endosulfan S.	39,91	0,00042	0,00050	50,1± 1,80
Sulfotep	12,40	0,00773	0,00809	89,5± 2,12
Forato	22,27	0,00070	0,00091	76,7± 1,90
Metilparation	21,45	0,00049	0,00063	65,6± 2,46
Paration	23,67	0,00085	0,00097	73,2± 1,96
Thionazin	27,31	0,00611	0,00750	70,8± 3,54
Disulfoton	24,16	0,00048	0,00050	83,2± 2,12
Dimetoato	16,56	0,00248	0,00264	88,5± 1,59

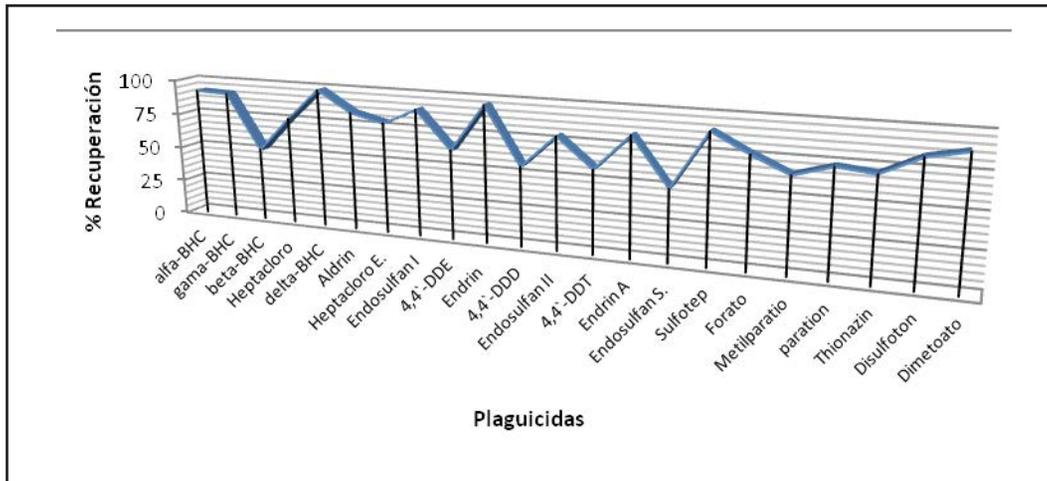


Figura 4. Porcentajes de recuperación de POC's y POF's en frutos de piña (*A comosus*) por extracción líquido-líquido.

Figure 4. Recovery percent of POC's and POF's in pineapple fruit (*A comosus*) by liquid-liquid extraction.

Análisis de Residuos de plaguicidas

Método instrumental

Se obtuvieron buenos resultados respecto a la exactitud, sensibilidad y linealidad de las curvas de calibración de los plaguicidas estudiados (Cuadro 2).

Según el test de linealidad, el valor de t_r debe

ser mayor a 3,182, y tal cual se ve en el cuadro 2, ninguno de los plaguicidas es menor o igual a este valor, esto indica que se rechaza la hipótesis nula, sugiriendo que hay correlación entre las variables x y y para todos los compuestos. Del mismo modo, los datos obtenidos en los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) sugieren que el método es muy sensible y se pueden identificar plaguicidas en muy bajas

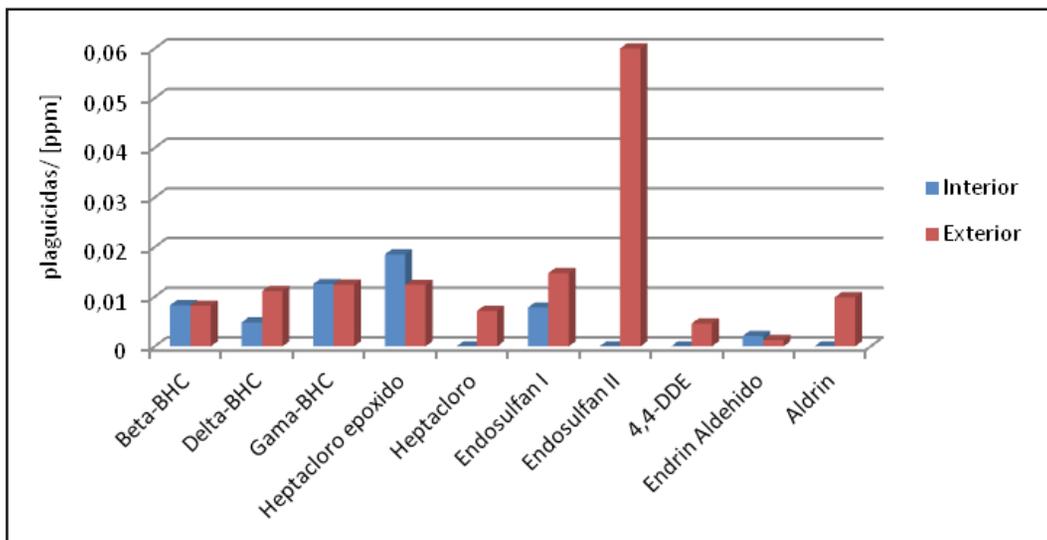


Figura 5. Concentración de POC's en la parte interior y exterior de la piña (*A comosus*).

Figure 5. POC's concentration in the internal and external part of pineapple fruit. (*A comosus*).

Cuadro 3. Concentración de POC's (ppm) \pm DS en la parte interior y exterior del fruto.
Table 3. POC's concentration (ppm) \pm DS in the internal and external part of fruit.

Plaguicidas	Concentración Interior (ppm) \pm DS	Concentración Exterior (ppm) \pm DS
Beta-BHC	0,0083 \pm 0,0004	0,0082 \pm 0,0003
Delta-BHC	0,0048 \pm 0,0002	0,01113 \pm 0,0009
Gama-BHC	0,0125 \pm 0,0004	0,01246 \pm 0,0004
Heptacloro epóxido	0,0185 \pm 0,0004	0,0124 \pm 0,0008
Heptacloro	0	0,00713 \pm 0,0005
Endosulfan I	0,0078 \pm 0,0003	0,01476 \pm 0,0005
Endosulfan II	0	0,06126 \pm 0,0007
4,4-DDE	0	0,0046 \pm 0,0004
Endrin aldehído	0,0021 \pm 0,0002	0,00126 \pm 0,0003
Aldrin	0	0,0099 \pm 0,0002

concentraciones.

Por otro lado, los porcentajes de recuperación promedio obtenidos para los POC's y POF's bajo estudio, utilizando extracción líquido-líquido en muestras de piña (*A comosus*), dopadas en una concentración de 0,008 ppm (con la solución stock del estándar analítico), muestran valores aceptables (Fig. 4).

En la figura anterior se aprecia como para la mayoría de los plaguicidas estudiados, la recuperación fue mayor a 70% con coeficientes de varianza menor al 10%, siendo los isómeros alfa, gama y delta BHC, endrin, sulfotep y dimetoato, los que presentaron mayor porcentaje de recuperación en los frutos analizados. Esto nos indicaría que el proceso de ELL es efectivo para la extracción de residuos de los plaguicidas estudiados.

El análisis cromatográfico se realizó en las diferentes partes (interior y exterior del fruto) y se encontraron residuos de plaguicidas en el 100% de los frutos analizados (10 frutos por sección). En la figura 5 se muestran las concentraciones de POC's expresados en mg/Kg o ppm, los cuales se enlistan en el cuadro 3.

Como se puede observar en la cuadro 3, los POC's presentan gran concentración en las dos partes, donde los más representativos son: gama-BHC (0,0124 ppm), heptacloro epóxido (0,0181 ppm), endosulfan I (0,0147 ppm), delta-BHC (0,0111 ppm), aldrin (0,01 ppm), y particularmente endosulfan II con 0,0613 ppm, plaguicidas categorizados como

de alta toxicidad, que generan grandes efectos en la salud pública y en el medio ambiente (OMS/OPS, 1993). En la Figura 4 se puede observar claramente como la alta residualidad de endosulfan reside principalmente en la parte externa del fruto, esto puede ser debido a la alta hidrofobicidad que le da su estructura molecular, por ende su movilidad es limitada.

En las muestras analizadas, la mayor concentración de residuos de plaguicidas se encuentra en lo que denominamos el exterior del fruto. Esto sugiere que después de realizar las aspersiones, los plaguicidas se depositan sobre la piel del fruto, actuando ésta como un "escudo" de protección contra agentes exógenos, sin embargo algunos de estos productos fitosanitarios, son absorbidos y generan residualidad en el interior de la pulpa.

Estos resultados son alarmantes, ya que debido a su alta lipofílicidad, los POC's tienden a acumularse en el tejido celular subcutáneo, se unen a las lipoproteínas, el tejido adiposo, el nervioso y se estabilizan en la sangre (Fait y Colosio, 1998). Asimismo, se acumulan en los componentes grasos de la leche materna (Al-Saleh, 1994), por ende, la lactancia se considera un mecanismo de traspaso, pues muchos plaguicidas o sus metabolitos pasan directamente al nuevo ser a través de la barrera hemato-placentaria y/o durante el proceso de lactancia materna (OMS/OPS, 1990).

Cabe resaltar que a excepción del 4,4-DDE, todos los plaguicidas enlistados en el cuadro 3

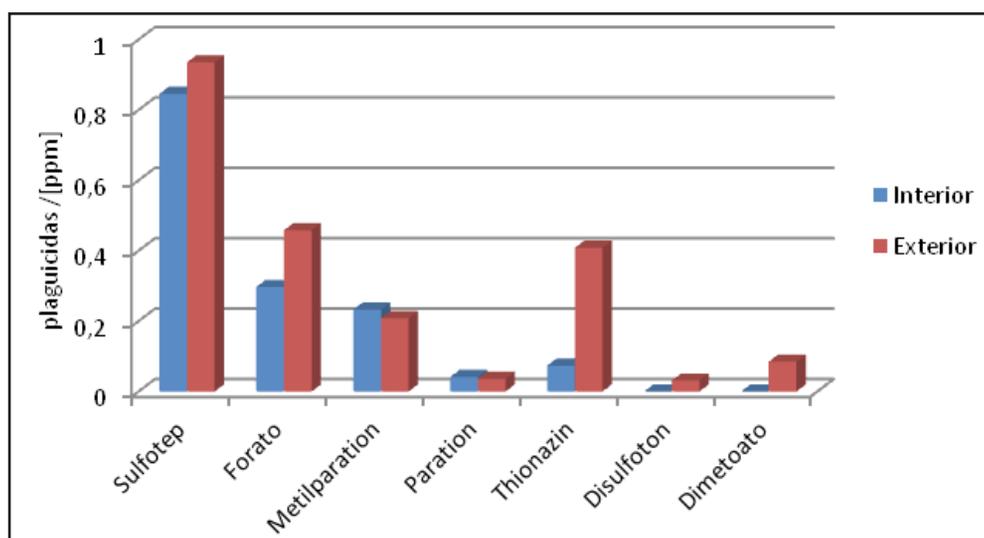


Figura 6. Concentración de POF's en la parte interior y exterior de la piña (*A. comosus*).

Figure 6. POF's concentration in the internal and external part of pineapple (*A. comosus*).

están prohibidos debido a su toxicidad por la legislación nacional (ICA, (1974, 1978 y 2001), Ministerio de Salud, 1993) y sin embargo son utilizados con frecuencia en las prácticas agrícolas.

Si bien las concentraciones encontradas de POC's son altas, no equivalen ni al 50% de lo que se ha encontrado para los POF's, donde en la mayoría de los análisis se obtuvieron concentraciones mayores a 0,1 ppm (Fig. 6).

Con respecto a los plaguicidas organofosforados se puede observar que el sulfotep es el compuesto que presenta mayor concentración con 0,845 ppm en el interior y 0,935 ppm en la parte exterior del fruto, seguido por el forato con 0,297 ppm y 0,458 ppm respectivamente. Si bien los POF's persisten menos en el medio ambiente debido

a su estructura molecular (poca lipofílicidad), poseen alta toxicidad (OMS/OPS, 1993), afectando principalmente enzimas como la acetilcolinesterasa en el sistema nervioso central, produciendo un amplio rango de efectos tóxicos en diferentes regiones del cerebro (EWG, 1993, Schlicter *et al.*, 1996, Lu *et al.*, 2001, Ricceri *et al.*, 2006), por ello, es realmente alarmante las concentraciones de residuos de POF's que se encontraron tanto en el interior, como en el exterior del fruto.

Los plaguicidas dimetoato y disulfoton solo están presentes en la parte exterior de la pulpa, los cuales junto con el paration están en menor concentración, pero no a nivel de trazas, así que aun se consideran como preocupantes (Cuadro 4). Cabe resaltar que el metilparation, paration y thionazin están prohibidos por legislación

Cuadro 4. Concentración de POF's (ppm) \pm DS en la parte interior y exterior del fruto.

Table 4. POF's concentration (ppm) \pm DS in the internal and external part of fruit.

Plaguicidas	Concentración interior (ppm) \pm DS	Concentración exterior (ppm) \pm DS
Sulfotep	0,845 \pm 0,0041	0,935 \pm 0,0097
Forato	0,297 \pm 0,0081	0,458 \pm 0,0055
Metilparation	0,232 \pm 0,0402	0,208 \pm 0,005
Paration	0,041 \pm 0,0023	0,036 \pm 0,002
Thionazin	0,073 \pm 0,0024	0,408 \pm 0,007
Disulfoton	0	0,031 \pm 0,001
Dimetoato	0	0,085 \pm 0,0042

Cuadro 5. Límites Máximos de Residuos (LMR) de POC's y POF's en piña (*A comosus*), (Codex Alimentarius, 2008).

Table 5. Maximum residue limits (MRL) of POF's and POC's in pineapple (*A comosus*), (Codex Alimentarius, 2008).

Plaguicidas	LMR (ppm)
Heptacloro	0,01
Heptacloro epóxido	0,01
Disulfoton	0,1

nacional (ICA, 1991).

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los POF's y POC's analizados, presentan alta residualidad en el exterior de la pulpa, en algunos compuestos como el endosulfan II y thionazin, se observó una marcada diferencia entre la parte externa y la interna, sugiriendo que estos compuestos no poseen gran movilidad en este tipo de fruto. En el caso del endosulfan II, puede ser debido a la hidrofobicidad que generan los sustituyentes halogenados a lo largo de su estructura molecular, en cuanto al thionazin, si bien posee sitios que pueden donar par de electrones para formar puente de hidrogeno, no es suficiente como para solubilizarse y penetrar en la pulpa hasta el interior del fruto.

Los resultados encontrados en este estudio son preocupantes teniendo en cuenta las tendencias de consumo y la dieta de la población colombiana, ya que la piña (*A comosus*) es uno de los frutos mas consumidos, en mayor medida por la población infantil, donde los limites de residuos de plaguicidas en alimentos es 10 veces menor a lo establecido para la población adulta (Holland, 1996, Lu *et al.*, 2001).

Con esto se demuestra que existe la necesidad de implementar normas de calidad que impidan el uso de estos compuestos, o en su defecto reforzar los programas actuales de vigilancia y monitoreo de plaguicidas en alimentos, asimismo, generar nuevos métodos de control de plagas que no representen peligro a la salud humana.

Desafortunadamente, en el caso de la piña, el Codex Alimentarius solo tiene establecidos los límites de residuos máxim0 para 3 de los 17 plaguicidas encontrados en este estudio (Cuadro

5).

Con respecto a los plaguicidas organoclorados, si se comparan los valores con los encontrados en este estudio, se puede observar que solo el heptacloro está bajo los límites establecidos, pero la concentración del heptacloro epóxido supera lo establecido por el Codex Alimentarius tanto en el interior como en el exterior del fruto; además de ello es alarmante las concentraciones que se encontraron de endosulfan y sus isómeros donde el más representativo es el endosulfan II que tiene una concentración de casi 6 veces mayor que el heptacloro, señalado además que es de categoría toxicológica I (extremadamente tóxico).

En tanto a los organofosforados, también se puede observar que la concentración del compuesto disulfoton está dentro de los límites establecidos, pero este es uno de los residuos encontrados a menor concentración, ya que los datos encontrados de sulfotep, forato, metilparation y thionazin superan los 0,2 ppm. Esto sugiere que los frutos analizados no cumplen con los requisitos mínimos de salubridad para ser consumidos por la población humana, y desafortunadamente la población no lo sabe.

De esta forma se puede demostrar que existen aspersiones excesivas y el uso de productos no permitidos en los principales alimentos de la dieta diaria, esto se ve reflejado en los resultados obtenidos por este estudio y por trabajos realizados previamente (Murcia y Stashenko, 2008, Gutiérrez y Londoño, 2009). Del mismo modo se evidencia una fuerte tendencia a utilizar un amplio abanico de diferentes productos en un solo cultivo sin tener en cuenta las buenas prácticas agrícolas.

CONCLUSIONES

La condición físico química de los frutos de piña, permitió determinar que su condición de madurez era óptima.

Se determinó la presencia de plaguicidas tanto organoclorados como organofosforados de alta toxicidad, tanto en la parte exterior como interior del fruto..

Se encontró un total de 17 plaguicidas en

el fruto de piña (*A comosus*), unos a nivel de trazas y otros en concentraciones altas. Específicamente, llama mucho la atención las concentraciones de endosulfan, heptacloro, aldrin, metilparation y thionazin, que son plaguicidas altamente tóxicos.

Se estableció la presencia de plaguicidas prohibidos de acuerdo a la legislación nacional e internacional vigente, utilizando compuestos altamente tóxicos que están prohibidos, donde en algunos casos superan los límites máximos establecidos por el Codex Alimentarius.

Los resultados encontrados en el presente trabajo, demuestran la importancia de continuar con los estudios de control de calidad de los principales alimentos consumidos por la población, para de alguna manera informar a la población de los riesgos a los que están expuestos al consumirlos y para reforzar la legislación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Quindío por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- AGUILERA, A.; BROTONS, M.; RODRIGUEZ M.; VALVERDE, A. 2003. Supercritical Fluid Extraction of Pesticides from a Table-Ready Food Composite of Plant Origin (Gazpacho). *J. Agric. Food Chem.* 51: 5616-5621.
- AL-SALEH I.A. 1994. Pesticides: a review article. *J Environ Pathol Toxicol Oncol.* 13:151-161.
- BARBERA, C. 1989. Plaguicidas agrícolas. Características y propiedades de plaguicidas organofosforados. España, Ed. Omega. Barcelona 144 p.
- CASTRO, P.A.; RAMOS, J.P. 2005. Determinación de residuos de plaguicidas organofosforados en muestras de tomate de la ciudad de Bogotá. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. Disponible en: http://www.guaica.uniandes.edu.co:5050/dspace/bitstream/1992/661/1/mi_1106.pdf.
- CAC/GL 41. 1993. Analysis of Pesticide Residues: Portion of Commodities to which Codex MRLs Apply and which is Analyzed. Disponible en: http://www.codexalimentarius.net/web/more_info.jsp?id_sta=43
- CODEX ALIMENTARIUS. 2008. Pesticides residues in food. Maximum Residue Limits; Extraneous Maximum Residue Limits. Disponible en: http://www.codexalimentarius.net/mrls/servlet/PesticideServlet?Pesticides=0&Items=183&out_style=by+item&Domain=PesticideMRLs&Language=english&query_form=%2Fmrls%2Fpestdes%2Fpest_q-e.htm
- COLUME, A.; CARDENAS, S.; GALLEGO, M.; VALCARCEL, M. 1999. Semiautomatic method for the screening and determination of organochlorine pesticides in horticultural samples by gas chromatography with electron-capture detection. *J. Chromatogr. A.* 849 : 235-243.
- COLUME, A.; CARDENAS, S.; GALLEGO, M.; VALCARCEL, M. 2001. Multiresidue Screening of Pesticides in Fruits Using an Automatic Solid-Phase Extraction System. *J. Agric. Food Chem.* 49: 1109-1116.
- CORTES, J.; SANCHEZ, R.; DIAZ-PLAZA, E.; VILLEN, J.; VAZQUEZ, A. 2006. Large Volume GC Injection for the Analysis of Organophosphorus Pesticides in Vegetables Using the Through Oven Transfer Adsorption Desorption (TOTAD) Interface. *J. Agric. Food Chem.* 54: 1997-2002.
- EWG. 1993. Pesticides in Children's Food. Environmental Working Group. pp : 1-47.
- FAIT A.; COLOSIO C. 1998. Recent advances and current concepts in pesticide hazards. In: Emmett EA, Frank AL, Gochfeld M, Hez SM.(eds). The year book of occupational and environmental medicine. St. Louis: Mosby.pp: 15- 29.
- FAO, 2009. Faostat Database. Disponible en: <http://faostat.fao.org>
- FIERRO, H.; TELLEZ, J. 1997. Motivaciones y uso de plaguicidas en el cultivo de la papa, Corpoica, Tibaitatá. pp: 1-48.
- GONZÁLEZ, F.B.; BERNAL, I.A. 2000. Impacto social del uso de los plaguicidas químicos en el mundo. Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos". Facultad de Agronomía. Matanzas, Cuba. Disponible en: <http://www.bibliociencias.cu/gsd/collect/libros/index/assoc/HASH019e.dir/doc.pdf>
- GUAN, H.; BREWER, W.; GARRIS, S.T.; CRAFT, S.C.; MORGAN, L.S. 2010. Multiresidue Analysis of Pesticides in Fruits and Vegetables Using Disposable Pipette Extraction (DPX) and Micro-Luke Method. *J. Agric. Food Chem.* 58: 5973-5981.
- GUTIÉRREZ, J.A.; LONDOÑO A. 2009.

- Determinación de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tomates de mercados de cadena en las ciudades de Pereira y Armenia, Colombia. *Blacpma* 8: 165 – 171.
- HOLLAND, P. 1996. Glossary of terms related to pesticides. *Pur. App. Chem.* 68: 1167-1193.
- HUNTER, R.E. JR.; RIEDERER, A.M.; RYAN, P.R. 2010. Method for the Determination of Organophosphorus and Pyrethroid Pesticides in Food via Gas Chromatography with Electron-Capture Detection. *J. Agric. Food Chem.* 58: 1396–1402.
- ICONTEC. 1967. Normas colombianas, 135. Plaguicidas – toma y preparación de muestras. Instituto Colombiano de Normas Técnicas. Bogotá Colombia.
- ICONTEC. 1976. Normas colombianas, 1169. Residuos de plaguicidas – preparación de la muestra para el análisis. Instituto Colombiano de Normas Técnicas. Bogotá Colombia.
- IDROVO, A.J. 1999. Intoxicaciones masivas con plaguicidas en Colombia. *Biomédica* 19: 67-76.
- INFOAGRO. 2010. Infoagro Systems, Madrid, España. Disponible en: http://www.infoagro.com/frutas/frutas_tropicales/pina.htm
- INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO ICA. Resoluciones 447/74, 209/78, 2471/91 y 1311/01. Restricciones, prohibiciones y suspensión de registros de plaguicidas de uso agrícola en Colombia. Disponible en: <http://www.ica.gov.co/getdoc/b2e5ff99-bd80-45e8-aa7a-e55f0b5b42dc/PLAGUICIDAS-PROHIBIDOS.aspx>
- KA-FAIPOON, W.; LAM. M.W., 1998. The Application of Solid Phase Microextraction in the Analysis of Organophosphorus Pesticides in a Food Plant. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3816-3820.
- LU, C.; KNUTSON, D. E.; FISKER-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.
- MARTINEZ, V.J.L.; ARREBOLA, F.J.; MATEU, S.M. 2002. Application of gas chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of pesticides in fruits and vegetables. *J. Chromatogr. A.* 959: 203-213.
- MINISTERIO DE LA PROTECCIÓN SOCIAL. 2003. Instituto nacional de salud. Organización panamericana de la salud. Protocolo de vigilancia en salud pública de las intoxicaciones agudas y crónicas por plaguicidas. Bogotá. pp. 1-26.
- MINISTERIO DE SALUD. 1993. Resolución 10255 Restricciones, prohibiciones y suspensión de registros de plaguicidas de uso agrícola en Colombia. Disponible en: <http://www.ica.gov.co/getdoc/b2e5ff99-bd80-45e8-aa7a-e55f0b5b42dc/PLAGUICIDAS-PROHIBIDOS.aspx>
- MIYAHARA, M.; OKADA, Y.; TAKEDA, H.; AOKI, G.; KOBAYASHI, A.; SAITOT. Y. 1994. Multiresidue Procedures for the Determination of Pesticides in Food Using Capillary Gas Chromatographic, Flame Photometric, and Mass Spectrometric Techniques. *J. Agric. Food Chem.* 42: 2795-2802.
- MURCIA, A.; STASHENKO, E. 2008. Determinación de plaguicidas organofosforados en vegetales producidos en Colombia. *Agro Sur* 36: 71-81.
- NIVIA, E. 2007. Impactos sociales y ambientales del uso de plaguicidas en Colombia. Disponible en: <http://www.cedaf.org.do>
- ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS), ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD (OPS). 1990. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Serie Vigilancia, 9. Plaguicidas organoclorados, México.
- ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD (OMS), ORGANIZACIÓN PANAMERICANA DE LA SALUD (OPS). 1993. División Salud y Ambiente. Plaguicidas y salud en las Américas, Washington.
- PODHORNIK, L.V.; NEGRON, J.F.; GRIFFITH, F.D. 2001. Gas chromatography with pulsed flame photometric detection multiresidue method for organophosphate pesticide and metabolite residues at the parts-per-billion level in representative commodities of fruit and vegetable crop groups. *J. AOAC Int.*, 84: 873-890.
- PULPAS DE FRUTAS TROPICALES, 2008. Producción, transformación y comercialización. Universidad de Antioquia. Facultad de Química farmacéutica. Disponible en: <http://huitoto.udea.edu.co/FrutasTropicales/comercializacion.html>
- REDONDO, E.; VARÓN, F. 1993. Identificación y efecto parasítico de nematodos en el cultivo de la piña *Ananas comosus* L. Memorias Primer simposio latinoamericano de piñicultura. Cali, Colombia. Universidad Nacional de Colombia, Instituto Colombiano Agropecuario, Fundación Centro Frutícola Andino. pp.149-161.
- RICCERI, L.; VENEROSI, A.; CAPONE, F.; COMETA, M. F.; LORENZINI, P.; FORTUNA, S.; ALAMANDREI G. 2006. Developmental Neurotoxicity of Organophosphorus Pesticides: Fetal and Neonatal Exposure to Chlorpyrifos Alters Sex-Specific Behaviors at Adulthood in Mice. *Tox. Sci.* 93:105-113.
- RIPLEY, B.D.; RITCEY, G.M.; HARRIS, C.R.;

- DENOMME, M.A.; LISSEMORE, L.I. 2003. Comparative Persistence of Pesticides on Selected Cultivars of Specialty Vegetables. *J. Agric. Food Chem.* 51: 1328-1335.
- SÁNCHEZ, P.J.V.; CARAVEO, L.F. DE J. 1996. El sistema-producto piña en México: situación, tendencias, problemática y alternativas. Universidad Autónoma de Chapingo, Mexico. p. 107.p.
- SANNINO, A.; BANDINI, M.; BOLZONI, L. 2003. Determination of pyrethroid pesticide residues in processed fruits and vegetables by gas chromatography with electron capture and mass spectrometric detection. *J. AOAC Int.* 86: 101-108.
- SCHLICHTER, B.; RENWICK, A.; HUGGETT, A. 1996. Limits for pesticide residue in infant foods: a safety based proposal. *Regulat. Toxicol. Pharmacol.* 24: 126-140.
- TAO, S.; XU, F.L.; WANG, X.J.; LIU, W.X.; GONG, Z. M.; FANG, J.Y.; ZHU, L.Z.; LUO, Y.M. 2005. Organochlorine Pesticides in Agricultural Soil and Vegetables from Tianjin, China. *Environ. Sci. Technol.* 39: 2494-2499.
- TORRES D., CAPOTE T. 2004. Agroquímicos un problema ambiental global: uso del análisis químico como herramienta para el monitoreo ambiental. *Ecosistemas.* 13 (3): 2-6.
- UENO, E.; OSHIMA, H.; SAITO, I.; MATSUMOTO, H. 2003. Determination of nitrogen- and phosphorus-containing pesticide residues in vegetables by gas chromatography with nitrogen-phosphorus and flame photometric detection after gel permeation chromatography and a two-step minicolumn cleanup. *J. AOAC Int.* 86:1241-1251.
- UENO, E.; OSHIMA, H.; SAITO, I.; MATSUMOTO, H.; YOSHIMURA, Y.; NAKAZAWA, H. 2004. Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by gas chromatography/mass spectrometry after gel permeation chromatography and graphitized carbon column cleanup. *J. AOAC Int.* 87.1003-1015.
- WESSELING, C.; ARAGÓN, A.; CASTILLO, L.; CORRIOLS, C.; CHAVERRI, F.; DE LA CRUZ, E.; KEIFER, M.; MONGE, P.; PARTANEN, T.; RUEPERT, C.; VAN WENDEL DE JOODE, B. 2001. Hazardous Pesticides in Central America. *J. of Occupational and Environmental Health.* 7:287-294.