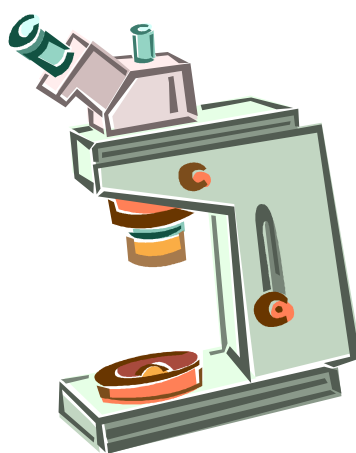


MIGUEL DIEGO ISERN

**LA QUÍMICA DE LOS PESTICIDAS
Y SU METODOLOGÍA ANALÍTICA**



**Colección Cuadernillos UCEL
UNIVERSIDAD DEL CENTRO EDUCATIVO LATINOAMERICANO**

Rosario

Centro de Investigación y Desarrollo

Director: Ingeniero Guillermo Bueno

Colección *Cuadernillos UCEL*

Director de la colección: Dr. William R. Daros

La presente publicación expresa ideas que son responsabilidad exclusiva del autor.

Rosario, 2002. Copyright by *UCEL: Universidad del Centro Educativo Latinoamericano*. Queda hecho el depósito que previene la ley 11.723. Queda, por esta ley, prohibida y penada su reproducción: Artículos 2, 9, 10, 71, 72, 172.

Impreso y armado final en *Cerider: Centro Regional de Investigación y Desarrollo de Rosario*.

Impreso en Argentina / Printed in Argentine.

ÍNDICE

LA QUÍMICA DE LOS PESTICIDAS Y SU METODOLOGÍA ANALÍTICA

PRÓLOGO

PRIMERA PARTE

1. DESARROLLO HISTÓRICO
2. CLASIFICACIÓN
 - 2.1. Pesticidas de primera generación.
 - 2.2. Pesticidas de segunda generación.
 - 2.3. Pesticidas de tercera generación.
 - 2.4. Pesticidas de cuarta generación.
 - 2.5. Pesticidas de quinta generación.
3. HIDROCARBUROS CLORADOS
4. PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS O PESTICIDAS A BASE DE FOSFATOS ORGÁNICOS
5. GRUPO DE CARBAMATOS
6. UREAS ASIMÉTRICAS
7. ALGUNOS PESTICIDAS HETEROCÍCLICOS
8. PIRETROIDES
 - 8.1 Piretroides de primera generación.
 - 8.2 Piretroides de segunda generación
 - 8.3 Piretroides de tercera generación.
 - 8.4 Generalidades de los piretroides.
9. ESTRATEGIAS GENERALES DE ANÁLISIS
 - 9.1 Muestreo.
 - 9.2 Elección del método analítico.
 - 9.3. Validación del método analítico.
 - 9.4 Extracción.
 - 9.5 Clean-up.
 - 9.6 Columnas de vidrio.
 - 9.7 Cartuchos PE.
 - 9.8 Análisis cromatográfico.
 - 9.8.1. Cromatografía gaseosa gas – líquida.
 - 9.8.2. Cromatografía líquida de alta presión.
 - 9.8.2.1 Detectores.
 - 9.8.3. Procesamiento de datos.
 - 9.8.3.1. Análisis cualitativo – Criterios de identidad.
 - 9.8.3.2. Análisis cuantitativo.
 - 9.8.3.3. Problemas analíticos.

- 9.8.3.4. Error analítico.
- 10. TOLERANCIAS. REGLAMENTACIÓN
- 11. MÉTODO MULTIRESIDUO. CLORADOS – FOSFORADOS – CARBAMATOS
- 12. EJEMPLO: CROMATOGRAMA DE PESTICIDAS ORGANO-FOSFORADOS
- 13. EJEMPLO: CROMATOGRAMA DE PESTICIDAS ORGANO-CLORADOS
- 14. CARBAMATOS
- 15. REGLAMENTACIONES DE SENASA

SEGUNDA PARTE

- 16. ANEXO I: DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS POR CROMATOGRFÍA GASEOSA EN CEREALES Y OLEAGINOSAS
- 17. ANEXO II: ANÁLISIS DE PESTICIDAS EN CARNES
- 18. TÉCNICAS ANALÍTICAS VARIAS
 - 18.1. Pesticidas clorados.
 - 18.1.1. Método del florisil (LISKA).
 - 18.1.2. Método de la alúmina (CHC2 – FSIS).
 - 18.1.3. Método de extracción (Mills) (CHC1 – FSIS).
 - 18.1.4. Método de permeación por gel (GPC) (CHC3 – FSIS).
 - 18.1.5. Codestilación.
 - 18.2. Pesticidas fosforados.
 - 18.2.1 Método en hígado (ORP1 – FSIS).
 - 18.2.2. Método en grasa (ORP2 – FSIS).
 - 18.3. Endosulfan (EDS I, EDS II y EDS sulfato).
- 19. INSTRUMENTOS Y EQUIPAMIENTO BÁSICO
 - 19.1. Cromatógrafo.
 - 19.2. Columnas.
 - 19.3 Detectores
 - 19.4. Registro y procesamiento de datos.
 - 19.5. Confirmación (GC / MS).
- 20. ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD Y BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO
- 21. NIVELES DE ACEPTACIÓN
- 22. CLASIFICACIÓN DE LOS DISTINTOS PESTICIDAS

BIBLIOGRAFÍA

PRÓLOGO

Este libro está destinado a personas a quienes les atrae la inquietud acerca de la *Química de los Pesticidas* y su *Metodología Analítica*.

La erradicación de insectos y plagas ha llevado al ser humano a perfeccionarse conjuntamente con los adelantos tecnológicos del momento.

La electrónica y la ciencia en general han contribuido al desarrollo de la instrumentación química adecuada, como ser cromatógrafos gaseosos y líquidos, que gracias a los amplificadores operacionales PID se logró obtener los resultados satisfactorios esperados, imposibles de obtenerlos de otra manera.

Gracias a la aparición de nuevos detectores específicos muy sensibles como el detector de captura de electrones y el de masas, se pudo llegar a las concentraciones tan bajas como *ppm* y *ppt*. De esta manera, se pudo aplicar las técnicas analíticas desarrolladas y se logró llegar a cuantificar los analitos en la muestra.

Muchos de nosotros debemos aprender el uso adecuado de los pesticidas y como aplicarlos. Nuestro interés es poder comprender su química y como modificar dichos compuestos para que sean lo más eficientes posibles. En este trabajo, se presenta un panorama acerca de la amplia gama de los pesticidas y su determinación cuantitativa en cereales y productos cárnicos.

El interés del autor es que las personas que lo lean se motiven y sigan buscando nuevas metas acerca del tema y encontrar nuevas formas de determinación y efectiva aplicación.

El conocimiento racional de los plaguicidas facilita la no contaminación del medio ambiente y de alimentos en general, asegurando así la vida, y una mejor calidad de vida, para las generaciones futuras.

PRIMERA PARTE

1. DESARROLLO HISTÓRICO

Es difícil precisar con exactitud la época en que los productos químicos comenzaron a ser aplicados en la agricultura. Se sabe, sin embargo, que los chinos ya usaban gas óxido de etileno para acelerar la maduración de las frutas. Los griegos trataban las uvas con cenizas debido a su alcalinidad, antes de transformarlas en pasas de uvas y los indios de América del Norte usaban peces muertos para fertilizar la tierra. Es muy probable que el tratamiento de las cosechas por adición de sustancias ajenas se remonte muchos siglos en la historia. La Biblia contiene muchas referencias de devastaciones de insectos, enfermedades de las plantas y algunos principios agrícolas básicos tales como dejar “descansar” la tierra. Homero mencionaba al azufre para prevenir plagas.

En épocas más recientes, y específicamente en el siglo XIX, se inició la aplicación programada de productos químicos en la agricultura. Se descubrió o se redescubrió la utilidad del azufre, del azufre con cal (polisulfuros de calcio) y de la mezcla de Bordeaux (sulfatos básicos de cobre). A excepción del formaldehído, los compuestos usados eran de naturaleza inorgánica.

Los primeros compuestos orgánicos fueron generalmente sustancias derivadas o mezclas de sustancias químicas muy poco refinadas. Los extractos de tejidos vegetales molidos resultaban útiles para el control de insectos. Estos extractos se usaban en la agricultura antes de que el químico conociera la estructura o lograra sintetizar la molécula responsable de la actividad biológica. Entre estos extractos estaban los piretroides, los rotenoides y los nicotinoides, que todavía se obtienen en gran parte en base a extractos vegetales. Se sabía que algunas fracciones del petróleo crudo resultaban efectivas para el control de ácaros, cóccidos y diversos hongos, y que tienen propiedades fitopatológicas.

Aunque se conocían ya algunas sustancias orgánicas sintéticas, la gran revolución en el uso de los productos orgánicos en la agricultura coincide aproximadamente con el inicio de la Segunda Guerra Mundial. Los descubrimientos más importantes fueron el DDT (Müller – 1939), el 2,4 – D (patente de Jones – 1945), el hexacloruro de benceno (desarrollo de la ICI y francés – aproximadamente 1940) y los ésteres de fosfatos orgánicos (Schräder – iniciados en los años 30 y anunciados en los 40). Estos nuevos productos químicos eran tan notablemente más potentes que sus predecesores en cuanto a su actividad biológica, que desplazaron con rapidez a casi todas las sustancias que se habían venido empleando hasta entonces. Los derivados químicos actuales, des-

cubiertos en su mayor parte en las décadas de los 50 y los 60, son predominantemente refinamientos de esta transición casi revolucionaria de los productos inorgánicos a los orgánicos sintéticos, que se produjo durante el período de la Segunda Guerra Mundial.

Hasta 1945, los productos químicos inorgánicos constituían casi el 75% de todas las ventas de pesticidas, siendo el resto las aspersiones y productos naturales. La rápida disminución de las ventas de sustancias inorgánicas llegó a su punto mínimo en 1950 y las aspersiones y los productos naturales alcanzaron un nivel cuantitativamente bajo pero constante a partir de esa misma época.

Actualmente los productos inorgánicos, aspersiones y productos naturales continúan teniendo una participación muy pequeña (menos del 10%) del mercado total de pesticidas.

El enorme crecimiento de la industria de los pesticidas frente a los fungicidas son en la actualidad el grupo de menor consumo de los tres principales en los que se clasifican los pesticidas, debe recordarse que en las zonas tropicales y de alta humedad, el problema de enfermedades de las plantas es mucho más prominente. El rápido crecimiento de la producción de herbicidas se debe en gran parte a los altos costos de mano de obra. Los herbicidas, que reducen las tareas del cultivo (tanto cuando se trabaja con azadón como en el caso de medios mecánicos más modernos) en los países de agricultura más desarrollada, probablemente seguirán creciendo de manera similar en el futuro. Por otra parte, las presiones ecológicas y la suspensión del uso de herbicidas en los conflictos bélicos, pueden hacer disminuir la producción de ciertos insecticidas (DDT e hidrocarburos clorados) y algunos herbicidas (2,4,5 – T, 2,4 – D y picloram) en los años venideros.

2. CLASIFICACIÓN

Cronológicamente los pesticidas pueden ser clasificados en:

Pesticidas de 1ª generación

Inorgánicos (Arsénico, etc.)

Orgánicos vegetales (Nicotina, Piretrinas naturales, Rotenona)

Orgánicos minerales (Aceites minerales)

Pesticidas de 2ª generación

Orgánicos sintéticos:

- Clorados (HCH, DDT, Heptacloro, etc.)
- Fosforados (Malatión, Paratión, Monocrotofós, etc.)
- Carbamatos (Carbaril, Carbofuram, etc.)
- Piretroides (Deltametrina, Permetrina, Cipermetrina, etc.)

Pesticidas de 3ª generación

Microbianos
Feromonas

Pesticidas de 4ª generación

Hormonas juveniles (Diflubenzuron, Metroprene, etc.)

Pesticidas de 5ª generación

Antihormonas:

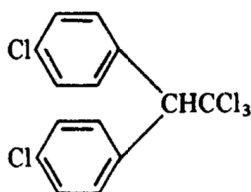
- Vegetal (Precocenos)
- Microorganismos (Avermectin)

De los pesticidas citados anteriormente los más usados son los organo-clorados, fosforados, carbamatos y piretroides.

3. HIDROCARBUROS CLORADOS

También se pueden clasificar según su base química:

Los compuestos orgánicos halogenados fueron los primeros productos sintéticos usados como pesticidas. El DDT exhibía un espectro de actividad insecticida muy amplio y el éxito que tuvo propició el desarrollo de muchos otros compuestos orgánicos sintéticos clorados. El DDT tiene una toxicidad moderadamente aguda con respecto a los mamíferos -unos 250 mg/kg para el producto grado técnico-. Es soluble en aceite y muy insoluble en agua – aproximadamente 1 parte por mil millones (0,001 ppm).



DDT

En los años cincuenta y sesenta se comenzaron a reunir pruebas de que

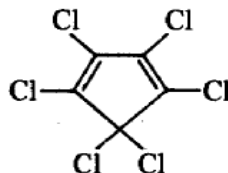
diversas especies de insectos habían desarrollado resistencia al DDT, y por otra parte, comenzaron a surgir las técnicas de análisis químicos que permitían hacer determinaciones cuantitativas de pesticidas en substratos complejos con exactitud de unas milésimas por millón. Ambos acontecimientos mostraron que el DDT y su principal metabolito, el DDE (diclorodifenildicloroetileno), persisten en el medio ambiente y se concentran en los tejidos grasos, especialmente en los organismos superiores de cualquier ecosistema.

Existe también una resistencia cruzada, alta pero variable del DDT a otros hidrocarburos clorados como el hexacloruro de benceno y los insecticidas de ciclodieno. Cuando un grupo paracloro del DDT se sustituye por un grupo parametoxi, se obtiene el insecticida metoxicloro, menos resistente -y algo menos activo- pero bastante útil. La sustitución de un H por un OH en el grupo tricloroetano reduce drásticamente las propiedades insecticidas de la configuración del DDT y casi las elimina. Sin embargo, estas moléculas poseen, como en el caso del dicofol, altas propiedades aciaricidas y ovidas.

La simplicidad de la cloración del benceno condujo al descubrimiento de la utilidad del hexacloruro de benceno y del lindano como insecticidas, así como del hexaclorobenceno, que es de hecho el verdadero hexaclorobenceno, como fungicida para granos. (El nombre del hexacloruro de benceno, preparado originalmente por Michael Faraday en 1825, es en realidad un hexaclorociclohexano.) El lindano tiene la configuración espacial de mayor actividad -las preparaciones comerciales contienen seis hexaclorociclohexanos- aunque la estereoquímica del anillo del ciclohexano permite muchos más isómeros teóricos.

Muchas especies de ácaros de gran importancia en la economía, tienen un ciclo de vida de dos a tres semanas. Los ácaros muestran una gran capacidad de desarrollo de resistencia y por lo general pueden tolerar la mayor parte de los insecticidas de hidrocarburos clorados así como muchos de tipo organofósforo.

Otro grupo de hidrocarburos clorados es el *grupo de los ciclodienos* en el cual se encuentra el hexaclorociclopentadieno:

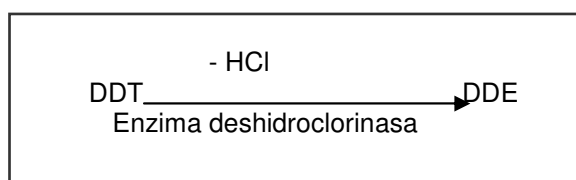


El C_5Cl_6 posee actividad herbicida. Al combinarlo con diversos dienófilos y modificar los productos obtenidos se obtiene un gran número de insecticidas útiles. El primero de ellos es el clordano, que se usa en la agricultura y para el control de plagas del hogar y los jardines. El clordano también tiene acción herbicida y se usa para el control de la hierba garrachuelo.

La aldrina o aldrin, la dieldrina o dieldrin, el heptacloro y la endrina o endrin son todos intoxicantes muy activos cuya toxicidad para los mamíferos varía de

moderada a altamente aguda, tienen gran potencia y exhiben un amplio espectro de actividad insecticida. Estos compuestos y sus metabolitos tienden a concentrarse en los tejidos grasos y tienen una persistencia considerable en el medio ambiente. En los últimos años, las reglamentaciones estatales en el nivel mundial han limitado su uso en las aplicaciones agrícolas.

A pesar del hecho de que este grupo de sustancias químicas ha tenido un uso muy generalizado en la agricultura y otras aplicaciones, poco es lo que se conoce con respecto a la bioquímica de su actividad. Mientras que el mecanismo de la resistencia al DDT puede explicarse parcialmente a base de la reacción enzimática



No existe un mecanismo simple similar a éste que pueda relacionarse con el desarrollo de la resistencia a los ciclodienos. Es frecuente que algunos insectos del campo exhiban una resistencia generalizada a los hidrocarburos clorados.

Existen muchos pesticidas importantes que pueden considerarse como derivados de ácidos orgánicos. Durante muchos años, el 2,4 – D (ácido 2,4 – diclorofenoxiacético) y el 2,4,5 – T (con el cloro adicional en el grupo fenoxi del ácido 2,4,5 – triclorofenoxiacético), dominaron el mercado de los herbicidas. Estos compuestos de tipo auxina y su mayor utilidad radica en el control de las dicotiledóneas (plantas de hojas anchas). Recientemente se han impuesto limitaciones severas en las ventas de 2,4,5 – T y varias organizaciones están estudiando los efectos del 2,4 – D. Durante la fabricación del 2,4,5 – T se forman cantidades pequeñas de una impureza, la tetraclorodioxina. Esta dioxina es un material altamente tóxico que provoca, entre otros efectos, manifestaciones teratogénicas (defectos de nacimiento) en los animales de ensayo. En la actualidad, se están realizando muchos trabajos científicos que intentan determinar por una parte los riesgos, si es que existen, relacionados con el compuesto químico predecesor y, por otra, las restricciones en las impurezas permisibles.

Se han hecho muchos desarrollos químicos para modificar los ácidos predecesores, por ejemplo, para formar ésteres (tanto volátiles como no volátiles), sales y amidas no volátiles. La volatilidad es sumamente importante pues, debido a la potencia de estas sustancias, el vapor diluido y las gotas minúsculas en suspensión pueden perjudicar a las cosechas de plantas de hojas anchas situadas dentro de la trayectoria de las corrientes de aire provenientes de los puntos de aplicación.

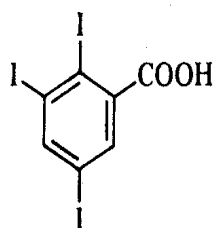
Uno de los herbicidas y reguladores del crecimiento relacionado con estas modificaciones es el ácido triclorobenzoico.

Algunos de los herbicidas más prominentes son el TIBA, el amibén y el dicamba. Los tereftálicos halogenados también son de efectos herbicidas. El

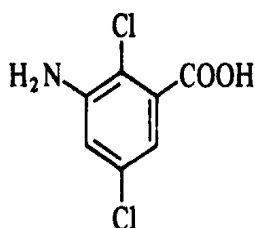
TCA (ácido tricloroacético) es uno de los herbicidas más simples, pero es biológicamente más débil y menos específico que los ya citados. El ácido dicloropropiónico, o dalapón, relacionado con el TCA, es un importante herbicida de postaparición.

El folpet, derivado del ácido o-ftálico, y el captano, derivado del ácido tetrahidroftálico, son compuestos con toxicidad muy aguda para los mamíferos y con baja persistencia en el medio ambiente, y tienen un espectro muy amplio y útil de toxicidad para hongos. Se usan en cultivos de frutas, uvas, patatas, tomates, protección de semillas, etc.

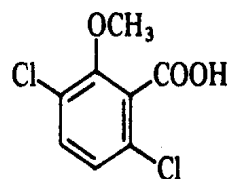
Un regulador de crecimiento de las plantas de bastante importancia es el ácido alfa-naftilacético (ANA). Estimula la formación de raíces y afecta a la producción de etileno en la planta, compuesto que interviene en muchos de los procesos fisiológicos. Muchos ácidos fenólicos, naftílicos y naftóxicos, así como ácidos más complejos como el indolacético, afectan la actividad fisiológica de las plantas.



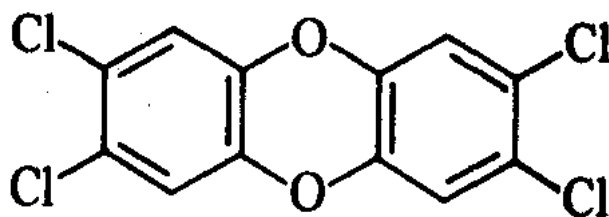
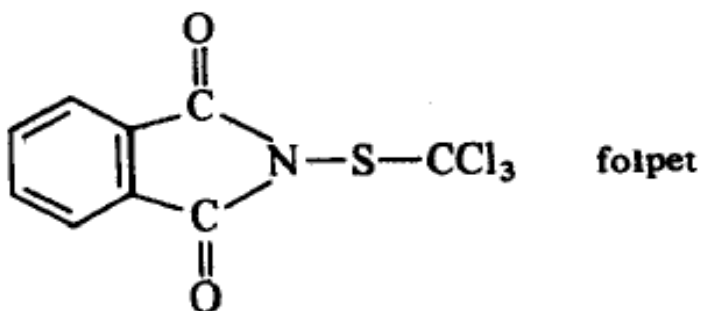
TIBA



Amibén



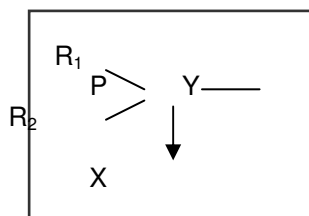
Dicamba



DIOXINA

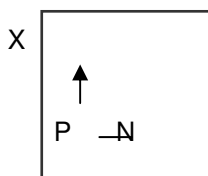
4. PESTICIDAS ORGANOFOSFORADOS O PESTICIDAS A BASE DE FOSFATOS ORGÁNICOS

La actividad insecticida de los ésteres fosfóricos, cuya estructura general es:



Se debe a su capacidad para fosforilar la enzima colinesterasa, que regula la transmisión de impulsos nerviosos. El producto inactivado de la reacción de fosforilación de la enzima posee diversos grados de persistencia. El efecto de esta desactivación es una acumulación de la sustancia acetilcolina, $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$. Esto resulta en una transmisión de energía a través de las neuronas y, entre otros efectos, causa convulsiones en algunos de los centros musculares vitales. Los grupos R₁ y R₂ suelen ser unidades de bajo peso molecular de tipo alcohol, alcoxi, alcoholítico o alcoholamino con menos de cuatro carbonos; X puede ser O o S, pero cuando es S, la actividad se debe a una oxidación *in situ* para formar el derivado oxo. Y es casi siempre un grupo hidrolíticamente inestable que se separa de la molécula, con lo cual forma un residuo que puede combinarse con la enzima.

Estos organofosforados pueden actuar como intoxicantes de contacto, del estómago, respiratorio o sistémicos. Muchos de ellos también son altamente tóxicos para los mamíferos. En el caso del malatión, los mamíferos poseen enzimas que pueden saponificar el éter succínico antes de que llegue a los centros vitales, con lo que la toxicidad resulta mucho menor. Parece ser que los insectos son mucho menos capaces de lograr esta desintoxicación. Muchos de los derivados de organofósforos más nuevos (y algunos de los más antiguos) poseen estructuras de amidato, esto es, enlaces



Algunos de ellos son sistémicos animales muy útiles, pues poseen toxicidades diferenciales con respecto a reses, ovejas, aves, caballos, perros, etc., y los insectos que los atacan. Son tolerados por los animales huéspedes a concentraciones que matan o diezman una determinada especie parásita.

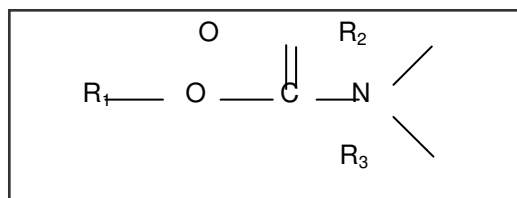
Existen otros derivados de organofósforo de tipo amidato, así como otras clases, que poseen propiedades herbicidas y fungicidas. Por lo tanto, no es de extrañarse que cada año surjan muchos desarrollos de variaciones de estructuras de organofósforo, pues poseen una gran capacidad para contar con toxicidad diferencial, variaciones de persistencia, acciones específicas, etc. Con la prohibición de los hidrocarburos clorados, los grupos de organofosfato y carbamato constituyen una oportunidad para reemplazar a los insecticidas ambientalmente persistentes. Son algo más costosos como agentes pesticidas.

Los principios de la fisicoquímica orgánica pueden aplicarse con éxito para relacionar la actividad biológica de los insecticidas de fosfato (y de los de carbamato). Las funciones Hammett ρ y σ para las sustituciones aromáticas proporcionan correlaciones muy útiles con la actividad anticolinesterasa. La efectividad práctica en el campo de los insectos depende de variables más complejas.

Mientras que los insecticidas de organofósforo no suelen ser altamente persistentes en el medio ambiente, y no se concentran en los tejidos grasos, existen pruebas cada día más fundamentadas de que este tipo de sustancias químicas también desarrolla resistencia.

5. GRUPO DE CARBAMATOS

Muchos de los insecticidas de desarrollo más reciente poseen la estructura de *carbamato*:



Estos compuestos deben su actividad a la interferencia que producen con la enzima colinesterasa, que regula la concentración de acetilcolina en la sinapsis neurónica. Muchos de estos carbamatos compiten con el sustrato normal de acetilcolina, en cuanto a las posiciones en la superficie enzimática, con lo cual impiden su saponificación. A su vez, este efecto regula los impulsos a través de las uniones sinápticas del sistema nervioso. Por lo tanto, su mecanismo de acción es similar, aunque no idéntico, al de los ésteres de organofosfato que se describieron con anterioridad. En muchos de estos carbamatos, R_1 es un grupo aromático tal como un fenilo sustituido (BUX) o un grupo naftilo (carbarilo). Algunas de las estructuras de carbamato de desarrollo más reciente contiene grupos oximino, por ejemplo, el metomilo y el temik, sistémico de gran potencia, así como las variantes heterocíclicas como el carbofurano.

Por lo general, R_2 es metilo y R_3 es hidrógeno, aunque algunas veces ambos pueden ser metilo.

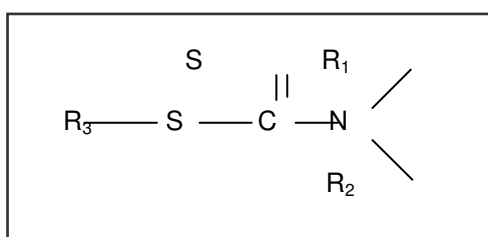
En ciertas estructuras pesticidas muy recientes, el protón de R_3 se susti-

tuye por un grupo acilo, sulfenilo o fosforilo. La misma estructura genérica completamente oxigenada también produce composiciones herbicidas muy importantes cuando R_2 es un arilo o un arilo sustituido, R_3 es H y R_1 es un alifático o un alifático sustituido. Por ejemplo, las posibles sustituciones en el orden R_1 , R_2 y R_3 y los herbicidas que se obtienen son:

Isopropilo, fenilo, H, IPC
 Isopropilo, m – clorofenilo, N, CILPC
 4 – cloro – 2 – butinilo, m – clorofenilo, H, barbano

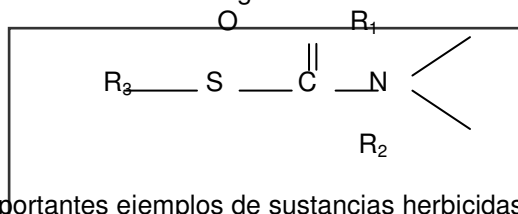
Estos carbamatos se usan en la producción de granos y están involucrados con la inhibición de la mitosis de la plaga de la especie de hierba considerada.

Mientras que muchos de los derivados de los carbamatos totalmente oxigenados resultan insecticidas útiles, el *grupo ditiocarbamato*:



da lugar a la formación de varios fungicidas importantes. Los ditiocarbamatos de sodio, amonio, cinc, manganeso y hierro derivados de la dietilendiamina ($R_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$; $R_2 = \text{H}$) y de la dimetilamina ($R_1 = R_2 = \text{CH}_3$) son fungicidas standard para una gran variedad de enfermedades fungales de las plantas.

Finalmente, los carbamatos de oxígeno – azufre con la estructura general:



Constituyen importantes ejemplos de sustancias herbicidas. El eptam es un herbicida de preaparación de gran importancia. Existen muchos homólogos con modificaciones de R_1 , R_2 y R_3 , siendo los principales ejemplos el pebulato (C_2H_5 , n- C_4H_9 , n- C_3H_7), el vernolato ($R_1 = R_2 = R_3$, n- C_3H_7) y el dialato (i- C_3H_7 , i- C_3H_7 , C_3ClH_3).

Aunque estas generalizaciones relativas a los tipos de carbamato y a su actividad biológica son bastante precisas, existen algunas excepciones. La actividad biológica de los carbamatos es bastante amplia y en ocasiones exhiben propiedades nematocidas, acaricidas y de otro tipo. La principal utilidad económica del sulfalato de ditiocarbamato es en el área de los herbicidas.

6. UREAS ASIMÉTRICAS

Las ureas asimétricas, dan lugar a muchos compuestos herbicidas valiosos, muchos de los cuales están actualmente en etapa de desarrollo.

Por lo general, uno de los nitrógenos tiene sustituyentes de grupos cíclicos, tales como un arilo, un arilo sustituido, un grupo heterocíclico o un grupo mono o bicíclico, mientras que los del otro nitrógeno son unidades bajas de alcohol o oxialcohol. Estos compuestos interfieren con el proceso de fotosíntesis. La naturaleza de los grupos cíclicos proporciona acciones específicas de gran interés, por ejemplo, tolerancia relativa a ciertas cosechas y efectividad contra algunas especies de hierbas. Muchos de los compuestos poseen grados variables de actividad de pre- y pos-aparición.

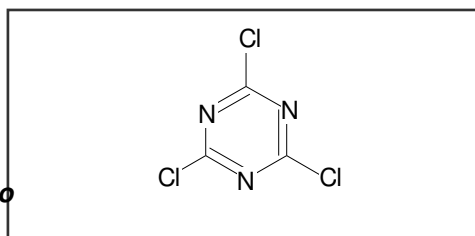
Un herbicida de preaparición es aquel que se aplica antes de la aparición de la hierba en el suelo. El producto químico se aplica durante o poco después de la siembra de la cosecha. En algunos casos es necesario que el herbicida de preaparición se mezcle con la tierra para una actividad óptima; otros son muy activos y basta con depositarlos sobre la superficie. Un herbicida de posaparición es aquel que exhibe su actividad destruyendo o impidiendo el crecimiento de especies de hierbas cuando se aplica después de la siembra.

Un esterilizante es una sustancia química tóxica para todas las formas de vida vegetal, es decir, su toxicidad vegetal *diferencial* no es buena, y su uso tiene poca utilidad.

7. ALGUNOS PESTICIDAS HETEROCÍCLICOS

En los años recientes, los pesticidas basados en estructuras heterocíclicas han adquirido gran importancia. El mercado del control de las hierbas de las cosechas de maíz y sorgo ha estado dominado por el grupo de triacinas, de las cuales la atracina es el ejemplo más representativo. La planta de maíz posee una enzima que degrada a la atracina con mucha más efectividad que las especies de hierbas con las cuales compiten. Muchos otros herbicidas de triacina están basados en sustituciones apropiadas de cloros en el cloruro cianúrico:

Cloruro cianúrico



Por ejemplo, la simacina, la prometrona y la propacina. Cada uno de estos compuestos adquiere una acción específica por la sustitución de grupos que usualmente son metoxi o metiltio y alcoholamino inferiores.

Al igual que el paracuat, el dicuat es un miembro de un grupo de dipiridilos cuaternarios que deben su actividad a su capacidad para producir en el interior

del cloroplasto, un radical libre estable que intercepta la transferencia de energía en las primeras etapas del proceso de fotosíntesis. Estos compuestos se enlazan irreversiblemente a las arcillas de tipo montmorillonita para desactivarse, por lo que la tierra que está en los alrededores del punto de aplicación resulta tolerante al desarrollo vegetal. El uso del paracuat como "azadón químico" ilustra la tendencia al ahorro de mano de obra en la agricultura. El cultivo se desarrolla con un mínimo de cuidados en algunas áreas al usar paracuat antes de la siembra.

El picloram es un esterilizante muy efectivo y, desde un punto de vista biológico, es quizá uno de los herbicidas más poderosos. Su utilidad está actualmente limitada en los Estados Unidos, debido a la combinación de propiedades de persistencia y fitotoxicidad casi universal.

Los fungicidas heterocíclicos sistémicos son adsorbidos por la planta y su acción o la de sus metabolitos inhibe el crecimiento del organismo fungal. El homólogo de tipo sulfona de la carboxiona, llamado oxicarboxina, es también un fungicida sistémico.

Existen muchos compuestos, algunos de ellos de origen reciente, basados en la ciclización de la estructura de fenilendiamina. Uno de ellos, el benomil, exhibe una amplia actividad fungal de contacto y sistémica.

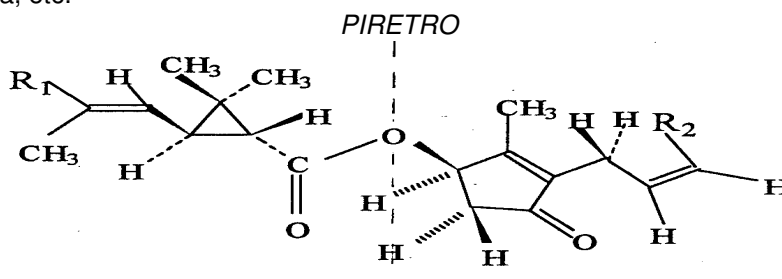
8. PIRETROIDES. SUS GENERALIDADES

Se definen como ésteres de ácidos derivados del ciclopropano. Esta definición excluye al Fenvalerato.

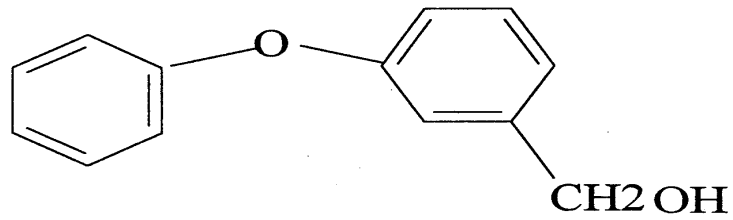
Son poco tóxicos para los mamíferos, quienes los metabolizan y excretan con rapidez. Dejan residuos muy bajos o nulo: en el suelo, se descomponen, en agua, son solubles, en la atmósfera, por ser poco volátiles. Posibilidad de tener isómeros.

8.1. PIRETROIDES DE PRIMERA GENERACIÓN

Piretroides (piretros producidos químicamente). Se generaron en las décadas 40 al 60. Aletrinas y sus isómeros, Partrina, Dimetrina, Benatrina, Tetrametrina, etc.

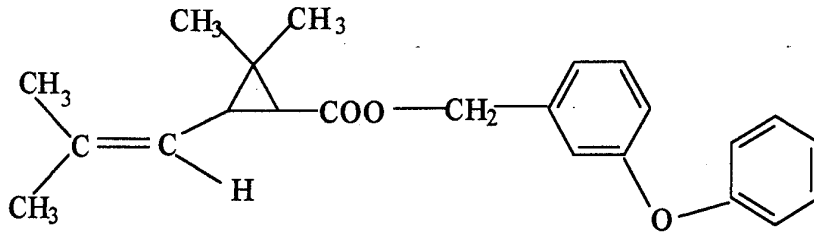


El piretro se halla constituido por seis ésteres de dos ácidos: crisantémico y piretrico. El piretrico se degrada.



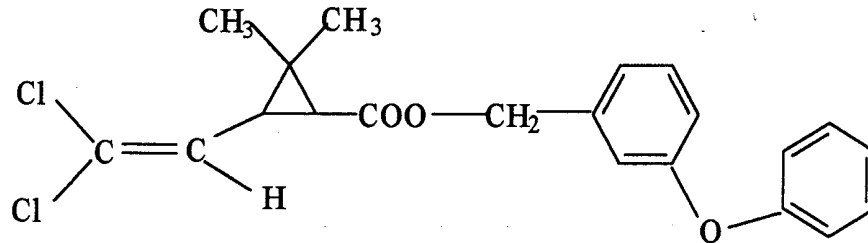
ALCOHOL ELLIOT: 3 – FENOXIBENCÍLICO
(CONFIERE FOTOESTABILIDAD)

El alcohol Elliot es más efectivo y no tan tóxico.
El primero fue la *FENOTRINA*:

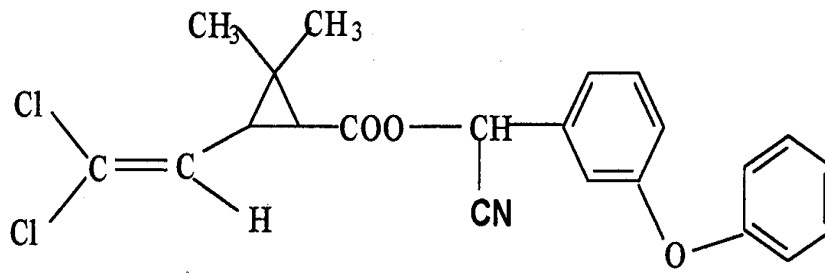


8.2. Piretroides de segunda generación

En la década del 70 los japoneses reemplazaron los metilos de la cadena lateral del carbono 3 del ciclopropano por cloro, obteniéndose el primer piretroide totalmente fotoestable: la *PERMETRINA*:



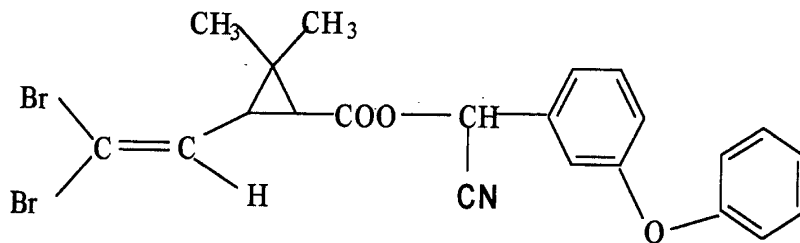
Su acción insecticida es aumentada fuertemente por los ingleses por el grupo ciano en el carbono del hidroxilo alcoholó:



CIPERMETRINA

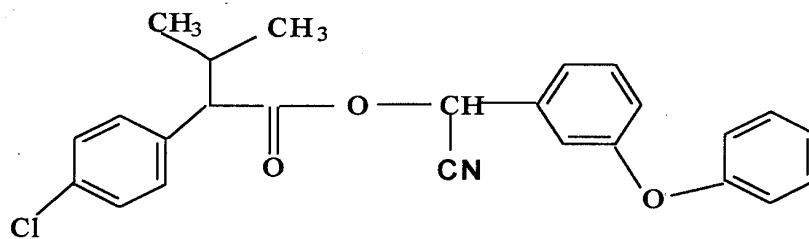
La cipermetrina es sensacional. En su análisis por CG (DB1) aparecen 2 (4 isómeros), 2 enantiómeros.

Luego aparece la deltametrina (muy aplicado en el uso de cucarachas). No es muy tóxico.



DELTAMETRINA

Finalmente, manteniendo la estructura alcohólica, pero modificando la ácida, eliminando el ciclopropano, se llegó al:

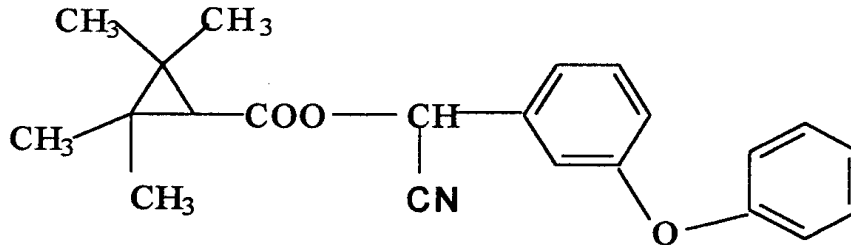


FENVALERATO

8.3. Piretroides de 3ª generación

En las décadas del 70 y 80 la empresa SUMITOMO desarrollo los llamados "piretroides de tercera generación", buscando fotoestabilidad, poca volatilidad, fuerte acción letal, buena estabilidad, pero eliminando los halógenos, por considerarlos causantes de residuos. Nace así el CIFENOTRIN.

CIFENOTRIN



y luego el FENPROPARTRIN

FENPROPARTRIN

8.4. GENERALIDADES DE LOS PIRETROIDES

- a) Se definen como ésteres de ácidos derivados del ciclopropano. Esta definición excluye al Fenilvalerato.
- b) Son poco tóxicos para los mamíferos, quienes los metabolizan y excretan con rapidez.
- c) Dejan residuos muy bajos o nulo en el suelo y en el agua.
- d) Posibilidad de tener isómeros.
- e) Son poco volátiles.

9. ESTRATEGIAS GENERALES DE ANÁLISIS

Nos detendremos en las siguientes estrategias de análisis:

- Muestreo.
- Elección del método analítico.
- Validación del método analítico.
- Aplicación del método analítico:
 - Extracción
 - Clean-up
 - Análisis cromatográfico
- Procesamiento de datos.
- Presentación e interpretación de los resultados.

9.1. Muestreo

La muestra que llega al laboratorio debe ser representativa del total del lote. (3 o 4 kg de muestra en general y especias ¼ kg).

Cuando se trata de productos con tierra adherida se aconseja un ligero enjuague.

Para unidades pequeñas se procede al cuarteo de la misma para mantener la representatividad de la muestra analítica.

Se separan 3 muestras:

Análisis
Confirmación
Posibles reclamos (*freezer*)

La muestra analítica debe ser molida y homogeneizada de modo que la cantidad pesada sea representativa del total.

9.2. Elección del método analítico

- Definir la situación:
 - * Residuo a ser analizado.
 - * Matriz.
 - * Límite de detección requerido.
 - * Instrumental disponible.

- Evaluar la metodología disponible:
 - * Manuales: Normas AOAC, PAM,.....
 - * Publicaciones individuales: Journal of Chromatography, Journal of Agriculture...

9.3. Validación del método analítico

Para demostrar que un método es válido para un analito particular en una matriz particular se debe disponer como mínimo:

- * Blanco de reactivos (ausencia de interferencias).
 - * Blanco de productos o análisis históricos (ausencia de interferencias).
 - * Recuperación del analito agregado a una muestra libre de residuo (nivel cercano a la tolerancia).
 - * Fijar el límite de detección / cuantificación.
-
- Preparación de soluciones standard:
 - { Pesticidas organofosforados: cada 6 meses.
 - { Pesticidas organoclorados: anualmente.

Soluciones madres standard de plaguicidas individuales (10 mg de pla-

guicida en 100 ml de hexano - 10 ppm -).

Soluciones diluidas standard de plaguicidas individuales o colectivos.

- Plaguicidas organoclorados 0,01 ppm
- Plaguicidas organofosforados 0,1 ppm

Calibración de cromatógrafos: Los parámetros a tener en cuenta son:

- Tiempo de retención.
- Eficiencia – forma de pico.
- Reproducibilidad.
- Linealidad.

Aplicación del método analítico:

- Método multiresiduo (cada paso es una suma de errores).
- Métodos específicos.

9.4 Extracción

La extracción consiste en un proceso de aislación del compuesto buscado, o de los compuestos buscados, de la matriz de la muestra. Las soluciones resultantes constan de residuos de plaguicidas más co-extractos (aceites esenciales, pigmentos, ceras, etc.).

El solvente de extracción deberá ser lo suficientemente selectivo para evitar la interferencia excesiva de co-extractos.

9.5. Clean-up

Es el proceso de purificación de los extractos a fin de permitir una identificación definitiva del residuo en los límites de cuantificación requeridos y minimizar la contaminación en el sistema cromatográfico.

9.6. Columnas de vidrio

Son preparadas en el laboratorio con distintos rellenos (florisil, alúmina, sílica gel, carbón activado, GPC, etc.)

9.7 Cartuchos PE – Solide Pasee Extracción (florisil, C-18, CN, NH₂, etc.)

Este cartucho puede eliminar total o parcialmente algún residuo del extrac-

to. En PAM figuran tablas con datos de recuperación para distintos sistemas de *clean-up*.

Generalmente se intenta utilizar detectores selectivos para eliminar o disminuir el *clean-up* necesario, disminuyendo el tiempo de análisis y el costo de solventes, pero se corre el riesgo de aumentar las interferencias y contaminar el sistema.

9.8 Análisis cromatográfico

Se emplea la *cromatografía gaseosa gas-líquida* utilizando columnas me-gabore y capilares.

9.8.1. Cromatografía gas-líquida

Detectores:

A) ECD (Detector de captura de electrones)

Tiene alta sensibilidad para compuestos halogenados como plaguicidas organoclorados y menor para algunos piretroides sintéticos.

B) TSD (Detector termoiónico específico para nitrógeno y fósforo)

Tiene alta sensibilidad para compuestos organofosforados y algunos N-metilcarbamatos con menor sensibilidad.

C) MASA

Este detector nos da una óptima confirmación de resultados debido a la información sobre tiempo de retención y espectro de masa.

Trabajando en modo Scan monitoreamos todo el espectro m/e y podemos identificar comparando con tatos de biblioteca (Nist, Wiley, Flegger, Tox y particulares) pero llegamos para algunos compuestos a 0,1 ppm.

La sensibilidad aumenta en modo SIM donde se eligen iones específicos y característicos del plaguicida que se quiere confirmar. Para tener sentido confirmatorio se deben considerar por lo menos tres fragmentos de distinta relación m/e. Se alcanzan para algunos plaguicidas 0,01 ppm.

9.8.2. Cromatografía líquida de alta presión (HPLC)

Se utilizan diferentes fases estacionarias y mezclas de solventes pro-

gramados de forma isocrática o gradiente.

9.8.2.1. Detectores:

A) UV (ultravioleta):

Herbicidas (2,4 – D, cletodín, Atrazina), piretrinas, hormonas, hormonas retardadoras de crecimiento (IPC, CIPC, hidrazida maléica), fungicidas (benomyl, carbendazin).

B) Fluorescencia:

Con derivatización post-columna carbamatos y glifosatos.

9.8.3. Procesamiento de datos:

9.8.3.1. Análisis cualitativo – criterios de identidad

- Igualdad entre el *tiempo de retención* del standard y la muestra (HPLC o GLC). Para confirmar identidad se utiliza columna de distinta polaridad.
- *Espectroscopía de masa* acoplada a separaciones cromatográficas. La FDA requiere la confirmación por masa.

Pregunta:

¿Hasta dónde se debe extender el esfuerzo por confirmar identidad?

- Dependerá de varios factores:

{ Naturaleza y nivel de residuo.
Historia de la muestra.
Propósito del análisis.
Tiempo, costo, número de muestras.
Disponibilidad de instrumental, etc.

9.8.3.2 Análisis cuantitativo

Ténganse presente los siguientes parámetros para su realización:

- La *diferencia entre los picos del standard y muestra* no deberá superar el 25 %.
- La cuantificación se realiza por el *método de standard externo*.
- La concentración de residuos encontrada se expresa en mg de plaguicida / kg de muestra o ppm.

$$\text{Concentración de plaguicida} = \frac{AM \cdot \text{Conc. St. } (\mu\text{g} / \text{ml})}{ASt \cdot \text{Conc. muestra } (\text{g} / \text{ml})} = (\text{ppm})$$

9.8.3.3 *Problemas analíticos*. Los más relevantes son:

- Alcanzar la *sensibilidad* requerida para los niveles de tolerancia en el orden de *ppm* o *ppb*.
- Detección de residuos de plaguicidas en matrices complejas.

Soluciones:

- Eliminar interferencias.
- Evitar la contaminación.
- Evitar las pérdidas.

1- *Eliminar interferencias*

- *Clean up*.
- Detectores específicos

2- *Evitar la contaminación*

La contaminación es un área de la cual el análisis de residuos difiere en forma significativa del macroanálisis.

Vestigios de contaminación en las muestras a cromatografiar pueden dar lugar a errores como ser:

- Residuos positivos falsos.
- Pérdida de sensibilidad que puede impedir la detección, en el residuo, de las *fuentes de contaminación*. Estas fuentes pueden ser:
 - Materiales de construcción, barniz de la mesa de trabajo, ambientales.
 - Insecticidas de pulverización, perfumes, cosméticos en especial cuando se usa detector de captura de electrones.
 - Grasa, plastificantes, tapones de goma y tuberías, aceite provenientes de tuberías de gas.

Recomendaciones generales para evitar la contaminación

- Los estándares de referencia debe ser almacenados en local separado del laboratorio de preparación y análisis de muestras.
- Todo material de vidrio debe estar perfectamente limpio y enjuagado cuidadosamente y a continuación enjuagado con el solvente a utilizar, o en su defecto, con acetonitrilo.

- Utilizar el material de vidrio exclusivamente para el análisis de residuos.
- Utilizar reactivos y solventes de alta pureza.
- Utilizar agua redestilada.
- Destinar una sala exclusiva para instrumental.

2- Evitar pérdidas

La recuperación de plaguicidas de las muestras enriquecidas (*spiked samples*) es utilizada generalmente como una unidad de la eficiencia del método: deberá encontrarse entre 70 – 120%.

Las muestras deben ser almacenadas a -20°C .

Las muestras deben ser re-homogeneizadas después de la congelación.

Se debe tener en cuenta la estabilidad de los pesticidas en solución.

Ejemplo: El tiometón se debe inyectar inmediatamente luego de su preparación ya que se descompone, de otra forma no sería detectado.

Los extractos y las soluciones de ensayos finales no deben ser expuestos al calor ni a la luz solar.

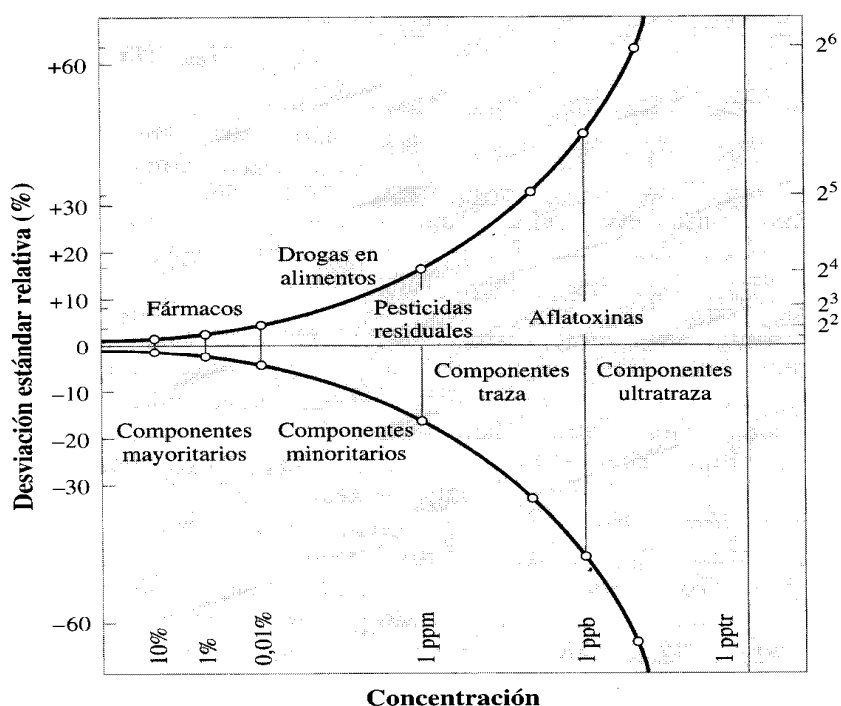
Hay que asegurar que las soluciones estándar de plaguicidas no se descompongan o se concentren debido a la evaporación del solvente.

El problema de *no alcanzar la sensibilidad* requerida se evidencia sobre todo con el detector MASA que la FDA la señala como técnica confirmatoria por excelencia.

9.8.3.4 Error analítico

Errores esperados para resultado de análisis de plaguicidas clorados en alimentos (según IUPAC).

valor medido (mg/kg)	error esperado (%)
0,01	100
0,1	50
1,0	25
10,0	12,5



10. TOLERANCIAS. REGLAMENTACIÓN

En el *Boletín oficial 28198 – Resolución 20/95* se detallan los siguientes aspectos:

- Clasificación de cultivos, productos y subproductos agrícolas.
- Límites máximos de residuos de plaguicidas de uso agrícola en productos y subproductos agropecuarios, vigentes para el mercado interno y la importancia en la República Argentina.

Las tolerancias se especifican para cada alimento individual o grupo de alimentos.

No existe tolerancia par un residuo en un vegetal a menos que este producto o grupo al que pertenece esté específicamente enunciado.

La tolerancia está referida al total del producto que se comercializa, en la práctica algunos productos requieren especificación de la porción a la cual se refiere la tolerancia, esta será la porción que debe ser analizada.

Si el residuo encontrado excede la tolerancia o bien esta presente en aquellos alimentos que no tienen tolerancias se considera adulterado.

Límites máximos para residuo

El *LMR* es definido como la concentración máxima para un residuo de plaguicida de acuerdo con la buena práctica agrícola y que es legalmente permitida o reconocida como aceptable en un alimento.

La concentración es expresada en miligramos de residuo de plaguicida por kilogramo de la materia prima o *ppm* (partes por millón).

El principio fundamental del *LMR* implica que si un plaguicida es usado según las recomendaciones y siguiendo la buena práctica agrícola, los niveles de residuos en una cosecha en fase comercializable no debe exceder ese valor.

Se realizan ensayos de residuos a campo con curvas de declinación, en zonas de distintas condiciones climáticas y ecológicas, a partir de los valores de residuos encontrados se establecen los *LMR*.

Si el nivel de residuos en una cosecha es significativamente superior al *LMR* se puede asumir que el producto químico no ha sido bien utilizado.

El *LMR* no es un standard primario de salud, pero no debe conducir a ingestas que superen la ingestión diaria aceptable *IDA*.

El *IDA* es establecida en base a un paquete toxicológico que tiene en

cuenta estudios de toxicidad crónica, datos epidemiológicos, etc.

El *CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION* es un subprograma dentro del programa de estándares para alimentos *FAO/OMS*.

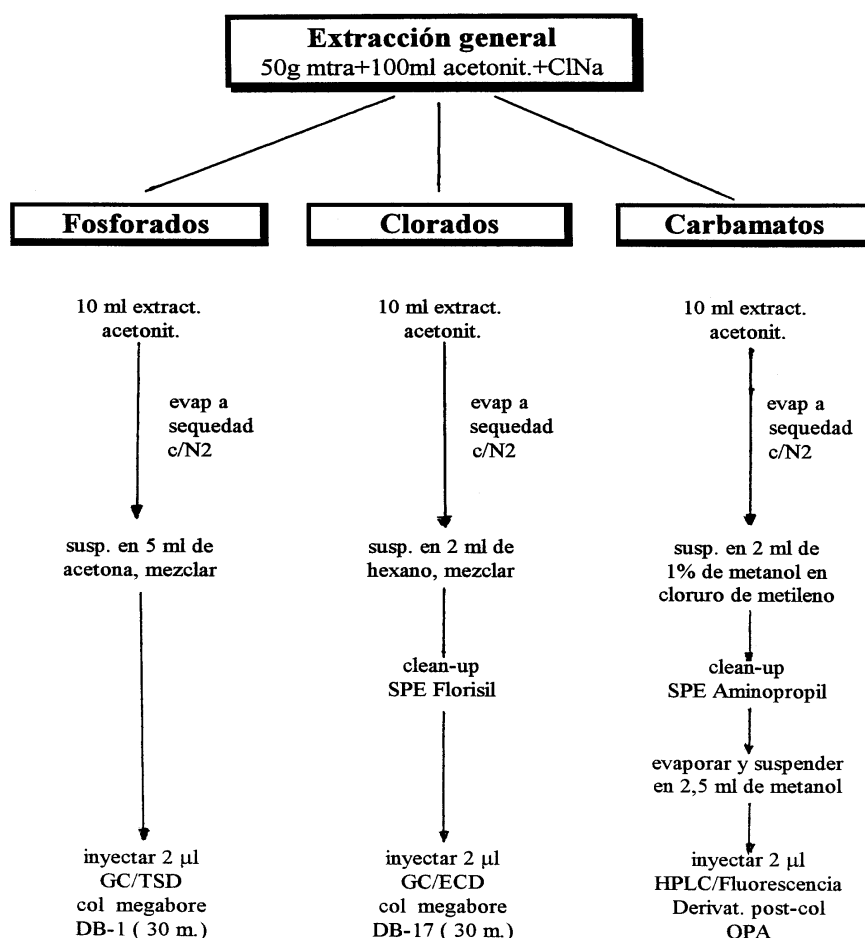
El *CODEX ALIMENTARIUS COMMITTEE ON PESTICIDES RESIDUES* se dedica al desarrollo de límites máximos internacionalmente aceptables en materias primas de forraje y alimentos que circulan en el comercio internacional; son valores orientativos.

En la mayor parte de los casos los *LMR* que rigen en Argentina son menores que los del *CODEX*. Por las condiciones de nuestro país no necesitamos tolerancias tan amplias.

11. MÉTODO MULTIRESIDUO: CLORADOS-FOSFORADOS-CARBAMATOS

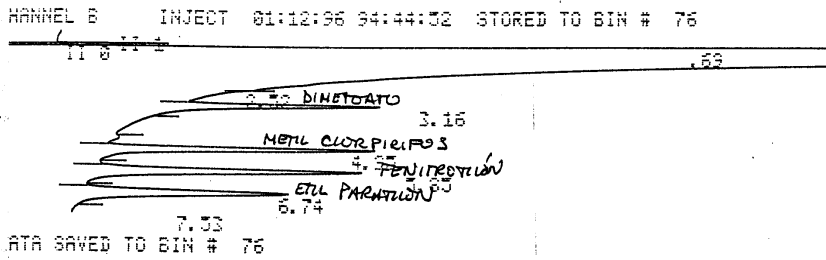
METODO MULTIRESIDUO

CLORADOS- FOSFORADOS-CARBAMATOS



12. EJEMPLO: CROMATOGRAMA DE PESTICIDAS ORGANOFOSFORA-

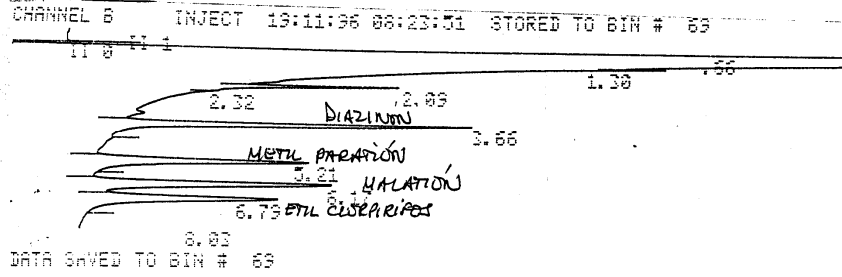
ORGANOFOSFORADOS



01:12:36 04:44:32 CH= "B" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 12	INDEX 12	BIN 76
PEAK#	AREAM	RT	AREA	GC
1	93.353	0.69	332166	01
2	0.001	2.52	2	01
3	1.168	3.16	4153	01
4	1.639	4.95	6047	01
5	2.024	5.85	7201	01
6	1.755	6.74	6243	01
TOTAL	100.		3558191	

Operator: RA CARPIO Fecha: 19/11/96
 Instrumento: GC VARIAN 3300
 Columna: QD3 Long: 30m DI: 0.53mm
 Carrier: N2 Flujo carrier: 12 ml/min
 Detector: FID Flujo H2: 4.5 Flujo aire: 17.5
 T col: 3.12 T iny: 22 T det: 30



19:11:36 08:23:51 CH= "B" PS= 1.

FILE 1.	METHOD 0.	RUN 3	INDEX 3	BIN 69
PEAK#	AREAM	RT	AREA	GC
1	16.653	0.66	1378806	02
2	16.201	1.3	438735	02
3	4.626	2.32	122361	02
4	0.739	2.52	231214	02
5	3.751	3.66	98238	03
6	0.856	4.21	54334	01
7	0.814	6.17	65978	02
8	0.884	7.79	53123	02

Operator: RA CARPIO Fecha: 19/11/96
 Instrumento: GC VARIAN 3300
 Columna: QD3 Long: 30m DI: 0.53mm
 Carrier: N2 Flujo carrier: 12 ml/min
 Detector: FID Flujo H2: 4.5 Flujo aire: 17.5
 T col: 3.12 T iny: 22 T det: 30

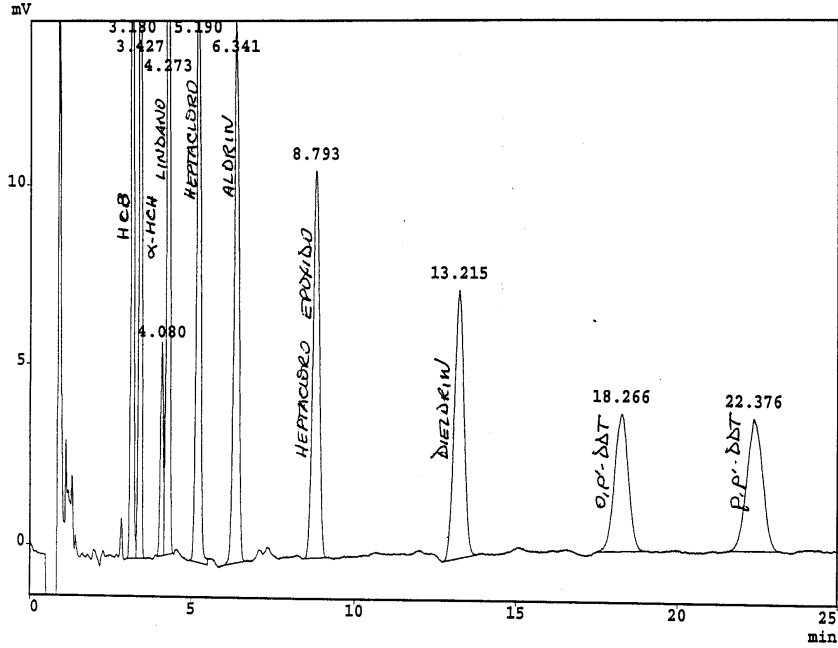
DOS

13. EJEMPLO: CROMATOGRAMA DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS ORGANOCORADOS

CLASS-GC10 SYS=1 Ch=1 REPORT.NO=6 DATA=CLORA16.D01 96/11/26 11:03:02
 Sample : Kaos 0.01 ppm
 ID :
 Dilution Factor: 1
 Type : Unknown
 Detector : ECD
 Carrier :
 :

Cromatógrafo Shimadzu GC-17A
 Columna: DB-17, 0.53 mm, 1 µm, 30 m, isotérmico: 220°C. Flow: 13 ml/min.
 Injector: 240°C (split off). Detector (ECD): 300°C, R=1 C=0.2.
 Vol. iny.: 1 µl. Aten.: 4. Make up: 60 psi.

*** Chromatogram *** Filename:CLORA16.C01



*** Peak Report ***

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	3.180	203556	41657			14.1921	
2	3.427	171128	32752	V		11.9312	
3	4.080	35570	5561			2.4800	
4	4.273	168493	26563	V		11.7475	
5	5.190	161935	18676			11.2902	
6	6.341	154248	14998			10.7543	
7	8.793	149923	10710			10.4528	
8	13.215	152916	7369			10.6615	
9	18.266	112277	3725			7.8280	
10	22.376	124242	3575			8.6623	
		1434286	165585			100.0000	

14. CARBAMATOS

CARBAMATOS

HPLC - Equipo de derivatización post-columna automático

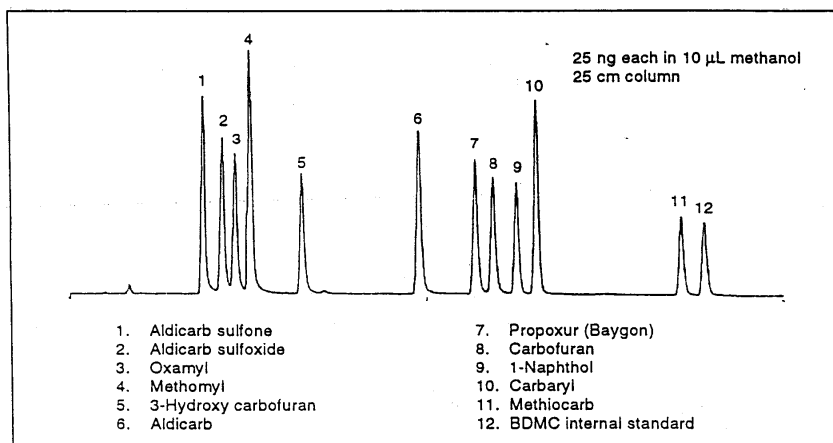
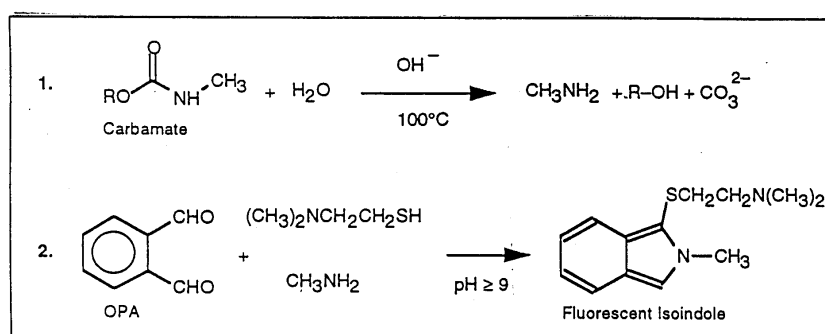
Detector: Fluorescencia

Columna: C-18 (42 °C)

Fase móvil: gradiente metanol/agua

Hidrólisis y derivatización post-columna con o-ftalaldehido (aumenta sensibilidad y selectividad)

Sensibilidad > 0,01 ppm



15. REGLAMENTACIONES DE SENASA

El *Instituto Argentino de Sanidad y Calidad Vegetal* (IASCAV, actualmente SENASA) por resolución nº 279 (20/12/93) crea el *Registro Nacional de Laboratorios de Análisis Químicos, Físicos y Biológicos*.

Se propone poder contar con una red de laboratorios autorizados en todo el país que permita agilizar las transacciones comerciales y asegurar la calidad de la mercadería.

Los laboratorios inscriptos son aptos para realizar las determinaciones específicas para las cuales se han inscripto y han sido aprobados.

Los laboratorios estarán habilitados para realizar los análisis sobre muestras oficiales de exportación e importación y canjear los certificados correspondientes por un certificado emitido por este Instituto.

Requisitos básicos:

Generales:

- Planos e instalaciones.
- Inventario del equipamiento.
- Manual de la calidad del laboratorio.
- Títulos habilitantes del personal.

Específicos para residuos de plaguicidas:

- Especificar familia de plaguicidas y sustratos.
- Disponer de un stock considerable de standards de probado grado de pureza.
- Disponer de cromatógrafos con detectores específicos:

GLC/ECD
GLC/TSD O NPD
HLC/UV/Fluorescencia

- Metodología validada (AOAC, PAM, etc.)
- Laboratorio organizado de acuerdo a GLP; métodos validados, POS, calibración de equipos, archivo de documentación.
- Resultados satisfactorios de las muestras incógnitas enviadas por IASCAV.

**LABORATORIO DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS
CONTROL DE CALIDAD INTER-LABORATORIO**

Laboratorio:.....

Identificación Muestra..... Cantidad.....

Marca del cromatógrafo de gases.....

Tipo de columna..... Longitud..... Diam. Interno.....

Detector..... Temp. detect..... Temp. iny.....

Gas carrier..... Flujo de carrier..... Temp. col.....

	STANDAR INYECTADO			MUESTRA INYECTADA			Resultado (ppm)
	Concentración (µg/ml)	Volumen inyect. (µl)	Tpo. retenc. (min)	Volumen inyect. (µl)	Tpo. retenc. (min)	Area	
PLAGUICIDA							

- Enviar método analítico utilizado.
- Adjuntar cromatogramas y cálculos.

SEGUNDA PARTE

16. ANEXO I

RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS MÉTODO DE DETERMINACIÓN EN CEREALES Y OLEAGINOSAS POR CROMATOGRAFÍA GASEOSA

1. *Objeto:*

Establecer el método de determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en cereales y oleaginosos, por cromatografía en fase gaseosa.

2. *Alcance:*

Aplicable a cereales y oleaginosas.

3. *Referencias:*

Norma IRAM (Junio de 1984).

Material suministrado por SENASA.

4. *Definiciones y abreviaturas:*

CROMATOGRAFÍA GASEOSA: Es una técnica para separar sustancias volátiles por medio de la filtración de una corriente de gas sobre una fase estacionaria o inmóvil.

ECD: Detector de captura de electrones.






5. *Responsabilidades:*

Analista, de realizar este procedimiento.

6. *Procedimiento:*

6.1. *Fundamentos*: El método consiste en extraer los plaguicidas clorados de la muestra con n-hexano; efectuar la purificación del extracto con una pequeña columna de alúmina, diluyendo con n-hexano; concentrar los eluidos y analizar el extracto por cromatografía en fase gaseosa.

6.2. *Reactivos*:

- Acetona P.a.
- Agua para análisis. Se lavan 1000 mL de agua con 3 porciones de 60 mL de n-hexano.
- Lana de vidrio silanizada, previamente lavada con una solución (2 + 1) de n-hexano, acetona.
- Al₂O₃ (Óxido de aluminio), P.a., activo, neutro, con un grado de actividad I, al cual se efectúa el tratamiento siguiente: se calienta a 800° C durante 4 horas y se enfría en desecador. A 95 g de esta alúmina se le agregan 5 mL de agua en un erlenmeyer con tapón de vidrio, se agita hasta desaparición de todos los terrones y se deja reposar 12 horas, por lo menos, antes de usarla.
- **Solución tipo A** que contenga por cada 1 mL de n-hexano los plaguicidas siguientes:
 - 0,005 O_g de HCB (hexaclorobenceno)
 - 0,01 O_g de  HCH (hexaclorociclohexano)
 - 0,006 O_g de lindano o lindane ( - HCH)
 - 0,01 O_g de aldrin (ALD)
 - 0,01 O_g de heptacloroepóxido (HTX)
 - 0,02 O_g de p, p' - DDE
 - 0,05 O_g de o, p' - DDT
 - 0,02 O_g de dieldrin (DLD)
 - 0,04 O_g de p, p' - DDD
 - 0,06 O_g de p, p' - DDT
- **Solución tipo B** para cromatografía en fase gaseosa, que contenga por cada 1 mL de n - hexano los plaguicidas siguientes:
 - 0,01 O_g de heptacloro (HPT)
 - 0,02 O_g de  - clordano
 - 0,02 O_g de  - clordano
 - 0,04 O_g de endrin (END)
- **Solución tipo C** para cromatografía en fase gaseosa, que contenga 1 mL de n-hexano los plaguicidas siguientes:
 - 0,02 O_g de  - HCH (hexaclorociclohexano)
 - 0,2 O_g de metoxicloro o metoxicloro (MTX)

6.3 *Instrumental:*

- Agitador mecánico.
- Columnas cromatográficas de 40 cm de longitud y un diámetro interno de 6 mm, con el extremo inferior ahusado y con un reservorio de 5 cm de altura y 3 cm de diámetro interno, en el extremo superior.
- Concentrador Kuderna – Danish con microcolumna Snyder modificada, con tubos colectores graduados, de 10 mL, con divisiones de 0,1 mL desde 0 mL hasta 1 mL.
- Cromatógrafo en fase gaseosa con detector de captura de electrones (ECD) con fuente de ^{63}Ni o de tritio.
- Erlenmeyers de 50 mL con tapón de vidrio.
- Jeringas Cromatográficas.
- Molino adecuado para moler la muestra hasta un polvo fino (reducir a polvo).
- Pipetas doble aforo de 1 mL y de 25 mL.
- Pipetas graduadas de 1 mL y de 25 mL con divisiones de 0,1 mL.

6.4 *Cromatógrafo:*

- El cromatógrafo en fase gaseosa debe cumplir con las condiciones que se señalan a continuación:
 - a) Columnas de vidrio de 180 cm x 6 mm de diámetro externo y 2,1 mm de diámetro interno.
 - b) Relleno de la columna:
 - 3 % de OV – 210 sobre Chromosorb W(HP) (malla 80-100).
 - 3 % de OV – 17 sobre Chromosorb W(HP) (malla 80-100).
 - Mezcla de 3 % de QF-1 y 1 % de DC 200 sobre Chromosorb W(HP) (malla 80-100).
 - Mezcla de 1,95 % de QF-1 y 15 % de OV – 17 sobre Chromosorb W(HP) (malla 80-100).

- c) Gas portador: Nitrógeno (libre de impurezas).
- d) Caudal del gas portador: entre 30 y 40 mL/min.
- e) Temperatura del horno: aprox. 175° C (isotérmica).
- f) Temperatura del inyector: aprox. 190° C.
- g) Temperatura del detector: 275° C para el detector de ⁶³Ni y 210° C para el detector de tritio.
- h) Interfase, si fuera necesario para conexión a PC.

6.5. Preparación de la muestra:

Se muele la muestra ya cuarteada y homogeneizada en un molino apropiado hasta reducirla a polvo.

6.6. Extracción y purificación de los extractos:

En el caso de cereales, se pesan aproximadamente 10 g y en el caso de oleaginosas aproximadamente 2 g. Se pasa la muestra a un *erlenmeyer* de 50 mL con tapón de vidrio, y se agregan 25 mL de n-hexano. Se agita en el agitador mecánico o se deja en reposo durante 12 horas. (**V₁**)

En una columna cromatográfica que contenga una placa porosa o conteniendo lana de vidrio en el extremo inferior se añade aprox. 2 g de óxido de aluminio. Se vierte sobre la superficie de la alúmina 1,0 mL del extracto obtenido anteriormente, colocando un colector graduado del concentrador, de 10 mL. (**V₂**)

A continuación se lavan las paredes de la columna con 0,5 mL de n-hexano y se mide el volumen recogido en el colector graduado (**V**) y se eluye con (10 – **V**) mL de n-hexano.

Se cambia el colector y se eluye con 6 mL de n-hexano.

Se concentra cada eluido utilizando el concentrador Kuderna – Danish con micro-columna Snyder modificada hasta obtener 1 mL.

También se puede concentrar con corriente de nitrógeno (ultrapuro). Se designan los eluidos como **E₁** y **E₂**.

6.7 Determinación:

Se inyectan 5 μ L de los eluidos obtenidos anteriormente en el cromatógrafo. Se registra el cromatograma y se miden las alturas de los picos o las áreas respectivas obtenidas, según corresponda. Si éstas exceden el intervalo de relación lineal del detector, se diluyen los eluidos y se inyectan nuevamente (**V₂**).

Se inyectan las soluciones tipo (solución tipo A, B y C) y se comparan los

tiempos de retención (análisis cualitativo) y se miden las alturas o las áreas según corresponda, de los picos correspondientes a las soluciones tipo.

6.8. Cálculo y expresión de los resultados:

$$R = \frac{h_m \cdot ng \cdot V_1 \cdot V_2}{h_p \cdot m \cdot V \cdot 5}$$

siendo:

R : el contenido del plaguicida en la muestra, en miligramos por kilogramo;

h_m : la altura del pico correspondiente a la muestra, en milímetros;

h_p : la altura del pico correspondiente a la solución tipo, en milímetros;

V_1 : el volumen al que se llevó la muestra, en mL;

V_2 : el volumen a que se llevó el eluido, en mL;

V_3 : el volumen de extracto, en mL;

ng: la masa del plaguicida inyectado, en nanogramos;

m : la muestra de muestra, en gramos;

5 : el volumen de extracto inyectado, en mL.

O bien:

$$R = \frac{A_m \cdot ng \cdot V_1 \cdot V_2}{A_p \cdot m \cdot V \cdot 5}$$

siendo:

A_m : el área del pico correspondiente a la muestra, en mm^2 o %.

A_p : el área del pico correspondiente a la solución tipo, en mm^2 o %.

El eluido E_1 contiene los plaguicidas de la solución tipo A y B. El eluido E_2 contiene los plaguicidas de la solución tipo C.

7. Anexos:

Los eluidos E_1 y E_2 se inyectan separadamente porque en las condiciones indicadas el δ_2 HCH y el heptacloro tienen aproximadamente el mismo tiempo de retención.

Cuando se buscan solamente los plaguicidas mencionados anteriormente, en el caso de cereales es suficiente la primera elución.

17. ANEXO II

ANÁLISIS DE PESTICIDAS EN CARNES

1) *Introducción:*

El uso de pesticidas químicos ha crecido rápidamente con el transcurso de los años.

La explosión demográfica y el movimiento de gente desde las zonas rurales hacia las áreas metropolitanas ha ejercido gran presión sobre los agricultores y ganaderos para conseguir más alimento.

Por lo tanto, se ha estimado que en los países en desarrollo el uso de insecticidas, herbicidas y fungicidas crece un 10 % por año.

Si bien el uso en forma debida de los pesticidas reporta el beneficio de mejores rendimientos en la obtención de alimentos, sus residuos en los mismos causan graves inconvenientes para la salud y el comercio. Muchos países han tropezado con dificultades para poder exportar alimentos crudos o elaborados debido a que los niveles de pesticidas encontrados superan los límites existentes en los países desarrollados.

Hoy en día la mayoría de los países ha especificado mediante leyes o reglamentos, que pesticidas pueden ser usados en cada caso particular; a pesar de ello se siguen encontrando, por ejemplo en las carnes, residuos por encima de los límites establecidos, aún, de los que están prohibidos.

Estos límites se sobrepasan cuando ocurren los siguientes problemas:

- a) Uso inapropiado o excesiva aplicación del pesticida en los vegetales y cerca de los animales (pulverizaciones mal realizadas).
- b) Uso de alimentos para ganado, contaminados.
- c) Prácticas anteriores de uso de pesticidas como los hidrocarburos clorados residuales, aldrin, dieltrin, heptacloro, DDT, HCH, etc.
- d) Almacenamiento, transporte y manipulación inapropiados de los productos comerciales y etiquetados deficientes de los mismos.

Por todo lo expuesto concluimos que es indispensable la educación en las buenas prácticas de manufactura (BPM) y uso de los pesticidas para la prevención de posibles contaminaciones y además es necesario contar con un plan nacional de control y monitoreo de residuos para actuar en el caso que se produzcan.

2) *Plan de control de residuos e higiene de alimentos de origen animal:*

Considerando los cuatro aspectos problemáticos anteriormente citados se puede ver que no es fácil elaborar un programa de muestreo para análisis de residuos de pesticidas.

a) *Pesticidas clorados:*

A lo largo del tiempo el muestreo para exportadores ha ido variando pasando por las siguientes etapas:

Pooles de 5 animales, pooles de 10 animales, análisis del 50 % de los pooles de 5 animales, diferenciación entre tropas procedentes de estancias (análisis de 3 animales por separado) y tropas provenientes de mercados (igual que antes), análisis de 3 animales por tropa sin distinción de origen y hoy en día se muestra y analiza 1 animal por tropa.

En las carnes destinadas a consumo interno el muestreo varía según la especie:

Bovinos: 10 por mes.

Aves: 4 por mes.

Ovinos: 20 por mes.

Porcinos: 4 por mes.

Pescados: 4 por mes.

Liebres: 4 por mes.

En las aves o cerdos de importación, el monitoreo es de 1 muestra cada lote igual o inferior a 20000 kg.

b) *Pesticidas fosforados:*

El plan se base en un monitoreo de alrededor de 300 muestras anuales.

c) *Endosulfan:*

El plan se basa en un monitoreo de alrededor de 300 muestras anuales.

Para el cumplimiento de este Programa Nacional, por intermedio de SENASA-GELAB, contamos con una red de laboratorios para emitir resultados con validez oficial.

18. TÉCNICAS ANALÍTICAS VARIAS

18.1. Pesticidas clorados:

Dado que los pesticidas clorados se acumulan en los tejidos grasos y las tolerancias para sus residuos se fijan en esa matriz, todos estos análisis se efectúan sobre la base de grasa extraída o solubilizada o grasa fundida.

Los pesticidas usualmente buscados son: hexaclorobenceno (HCB), hexaclorociclohexanos (HCH), heptacloro (HPT), heptacloro epóxido (HTX), clordanos (CLD), DDT-DDE-TDE (DDT), dieldrin (DLD), aldrin (ALD), endrin (END), metoxicloro (MTX), mirex (MIR), bifenilos policlorinados o arocloros (PCB) y endosulfanes (EDS).

18.1.1. Florisil (LISKA):

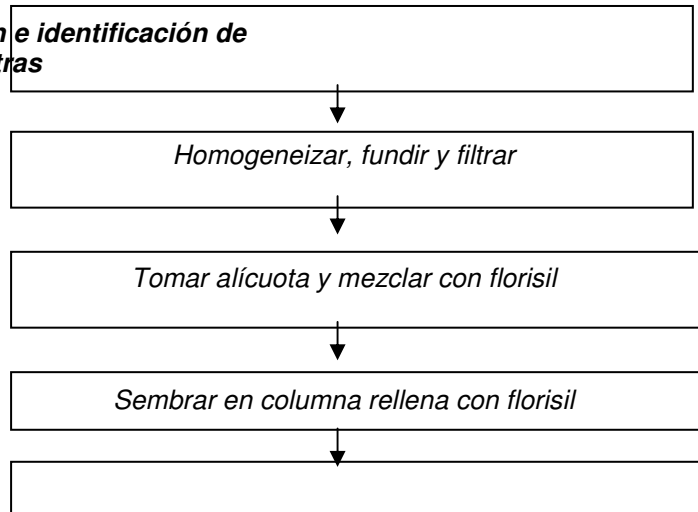
La muestra de grasa se funde por acción del calor y a través de un clean – up por cromatografía en columna rellena con florisil, el pesticida es separado de aquella. Luego los pesticidas son eluidos con una mezcla de cloruro de metileno – n-hexano. El eluato se concentra por evaporación y el extracto se inyecta en el cromatógrafo gaseoso para su cuantificación con detector de captura de electrones, contra patrones externos.

18.1.2. Alúmina (CHC2 – FSIS):

En esencia se usa la misma metodología anterior pero reemplazando el florisil por alúmina y el solvente de elución por n-hexano o éter de petróleo.

FLORISIL (LISKA)

Recepción e identificación de las muestras



*Eluir con mezcla de **diclorometano-n-hexano***

Recoger en recipiente el volumen establecido por prueba con colorante

Evaporar a baja temperatura con corriente de aire sin llegar a sequedad

Llevar a volumen

Inyectar y calcular resultados

ALÚMINA (CHC2 - FSIS)

Recepción e identificación de las muestras

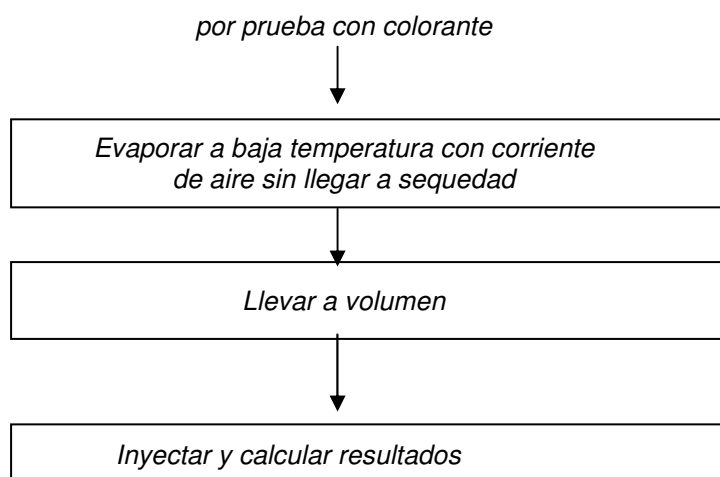
Homogeneizar, fundir y filtrar

Tomar alícuota y mezclar con alúmina

Sembrar en columna rellena con alúmina

*Eluir con **n-hexano***

Recoger en recipiente el volumen establecido



18.1.3. *Extracción (MILLS) (CHC1 – FSIS):*

La muestra se disuelve en éter de petróleo y se extrae con acetonitrilo. El acetonitrilo se diluye con agua para provocar la partición de los residuos de pesticidas en éter de petróleo. Estos residuos se purifican por cromatografía en columna rellena con florisil, eluyéndolos con una mezcla de éter de petróleo – éter etílico. Luego, los extractos se cuantifican como anteriormente.

18.1.4. *Permeación por gel (GPC) (CHC3 – FSIS):*

La grasa se disuelve en una mezcla de cloruro de metileno – ciclohexano, los residuos de pesticidas son separados de aquella por cromatografía de permeación por gel, en columna rellena con BioBeads SX – 3 y luego se identifican y cuantifican como en los métodos anteriores (GLC – ECD).

18.1.5. *Codestilación*

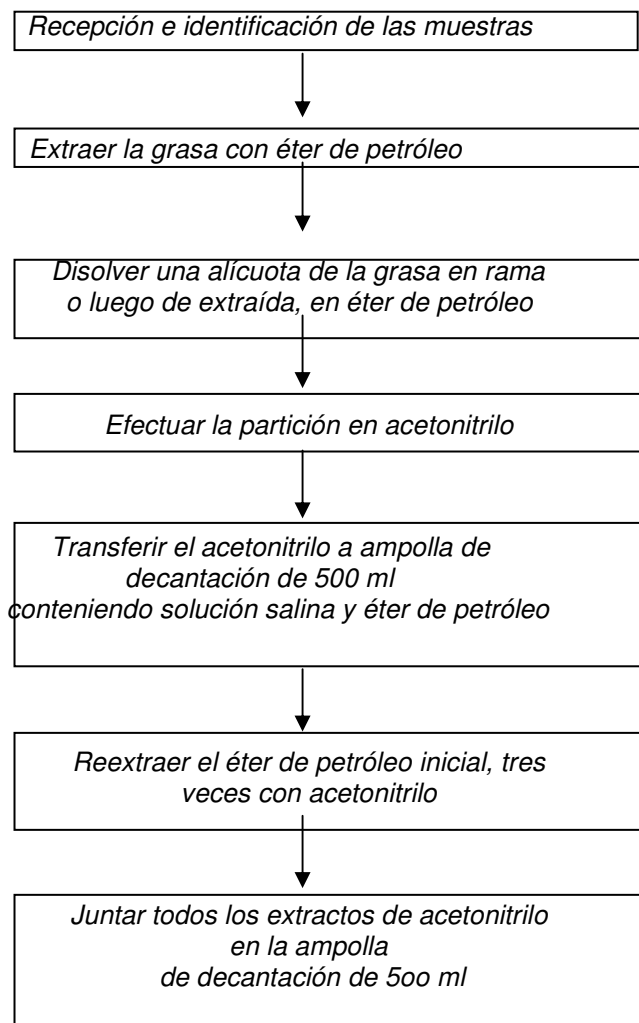
La grasa fundida se inyecta en una primera columna caliente rellena con perlas de vidrio, por arrastre con nitrógeno los pesticidas se dirigen a una segunda columna fría y llena de microesferas de vidrio, quedando casi la totalidad de la grasa en la primera columna. Los residuos de pesticidas condensan sobre las microesferas, seguidamente se desconectan las dos columnas entre sí y por la segunda se hace pasar el eluyente (hexano – éter etílico – etanol), este, pasa a través de una columna rellena con florisil donde se produce separación final de los residuos de pesticidas. Se concluye concentrando el extracto e inyectándolo en el CGC – ECD.

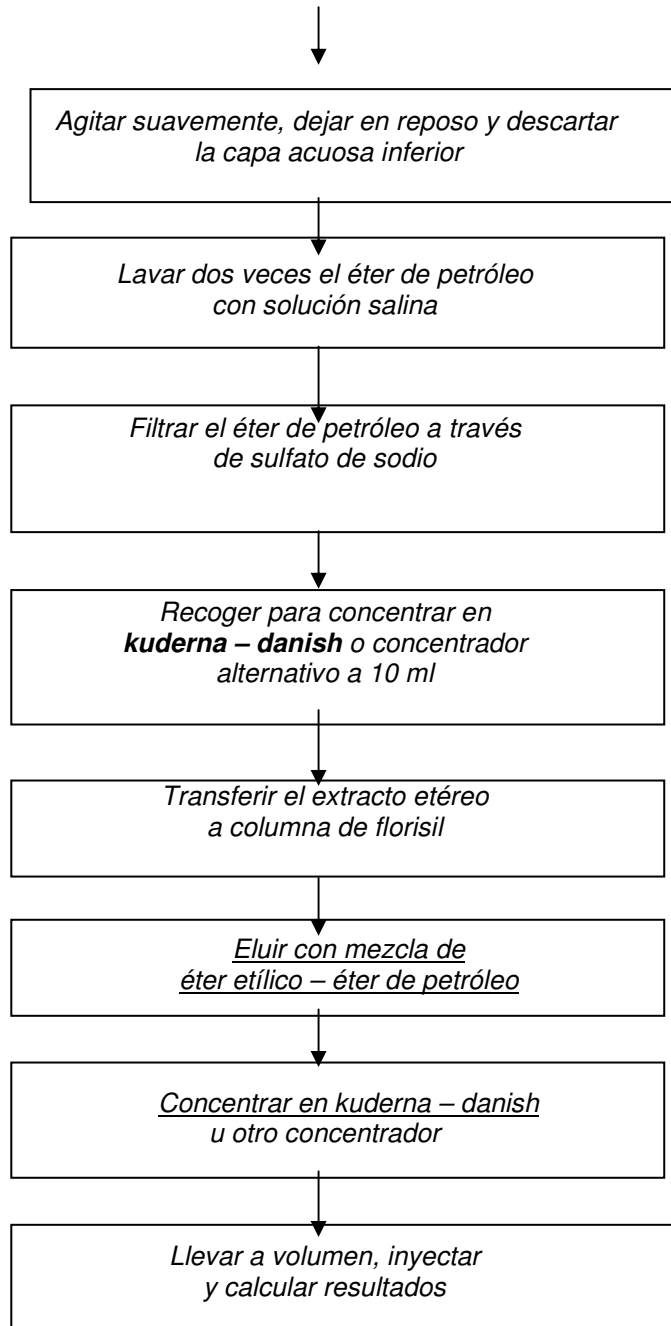
18.2. *Pesticidas fosforados*

Si bien los pesticidas fosforados también son solubles en el tejido adiposo, actual matriz de búsqueda, los programas de monitoreo pasados tomaron como órgano de análisis al hígado en donde se metabolizan.

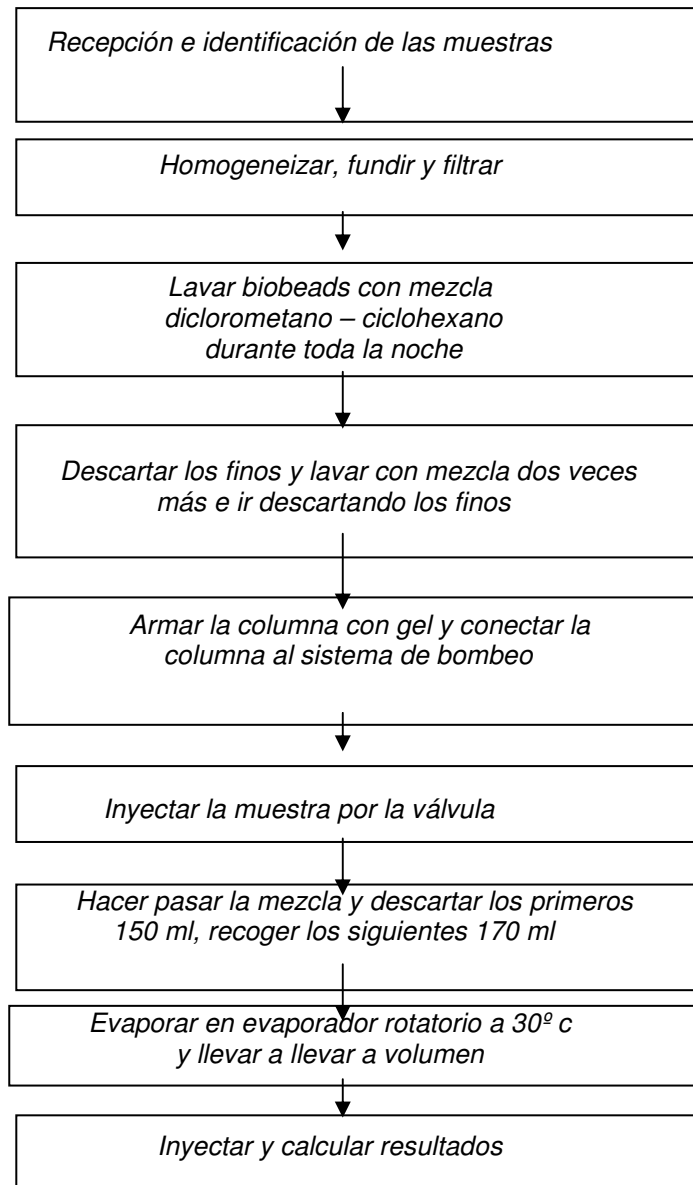
Los pesticidas fosforados obligatoriamente monitoreados son: *diazinon (DZN)*, *metilparation (MTP)*, *fenitroton (FNT)*, *clorpirifos (CPF)*, *clorfenvinfos (CFV)*, *metilbromofos (MBF)*, *Etion (ETN)* y *cumafos (CMF)*. Además se pueden detectar otros como: *dioxation*, *malation*, *paration*, *etilbromofos*, *trition*, etc.

EXTRACCIÓN (MILLS)(CHC1 - FSIS)





PERMEACIÓN POR GEL (GPC)



18.2.1. *En hígado* (ORP1 – FSIS):

El tejido homogeneizado se extrae con una mezcla de acetato de etilo – hexano, para eliminar la mayor cantidad de las grasas coextraídas se particiona el extracto con acetonitrilo y luego la remoción de los compuestos interferentes se realiza en una columna rellena con óxido de magnesio, carbón activado y celite, el eluyente usado es cloruro de metileno, el cual luego de pasar por la columna se evapora y se cambia a acetato de etilo o isooctano para su inyección y posterior identificación y cuantificación por GLC con detector fotométrico de llama.

18.2.2. *En grasa* (ORP2 – FSIS):

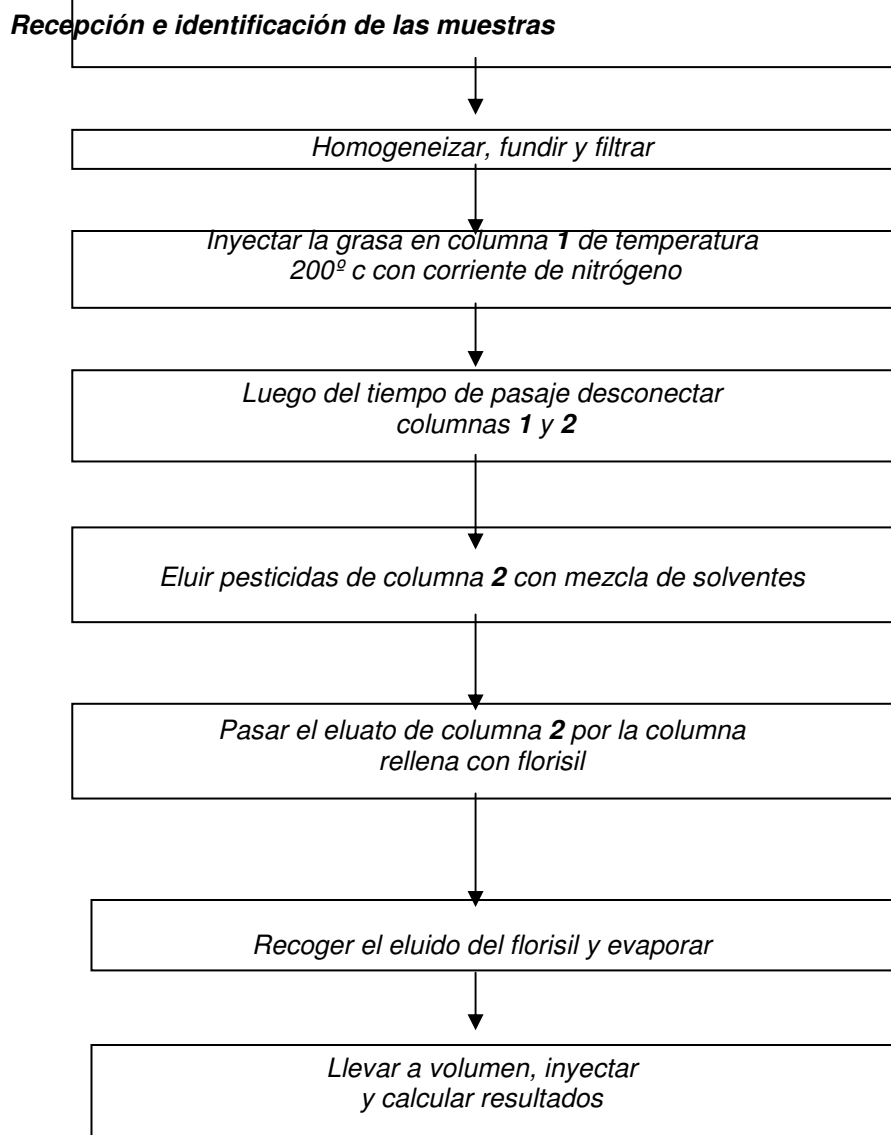
Se puede utilizar cualquiera de las metodologías analíticas mencionadas anteriormente para pesticidas clorados, prefiriéndose, por los resultados obtenidos, GPC a.4), codestilación a.5) o Mills (CHC1 – FSIS) a.3).

18.3. *Endosulfan* (EDS I, EDS II Y EDS SULFATO):

Se trata de un monitoreo especial ya que los métodos más corrientes para pesticidas clorados (véase 18.1.1 y 18.1.2) presentan dificultades para la extracción total de los tres EDS.

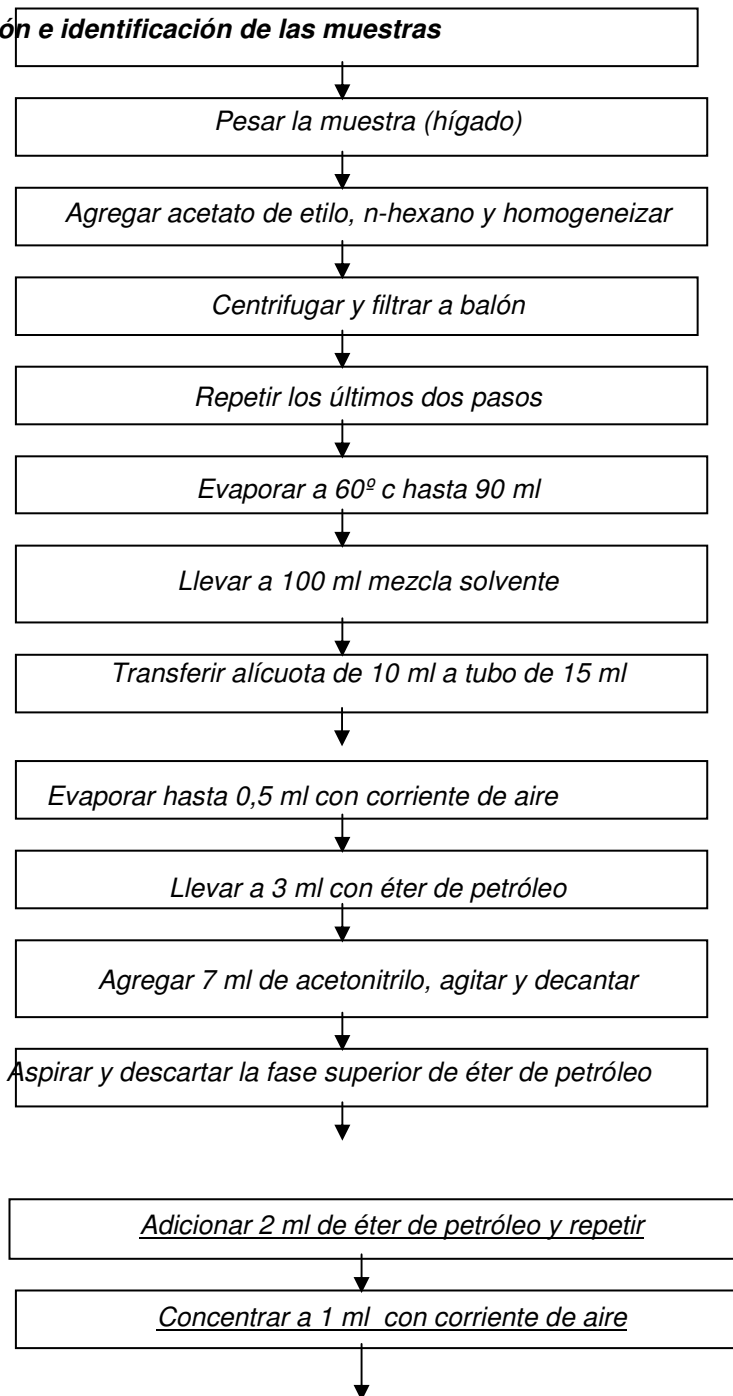
c.1) Se utiliza una de las metodologías (véase 18.1.3.ó 18.1.4).

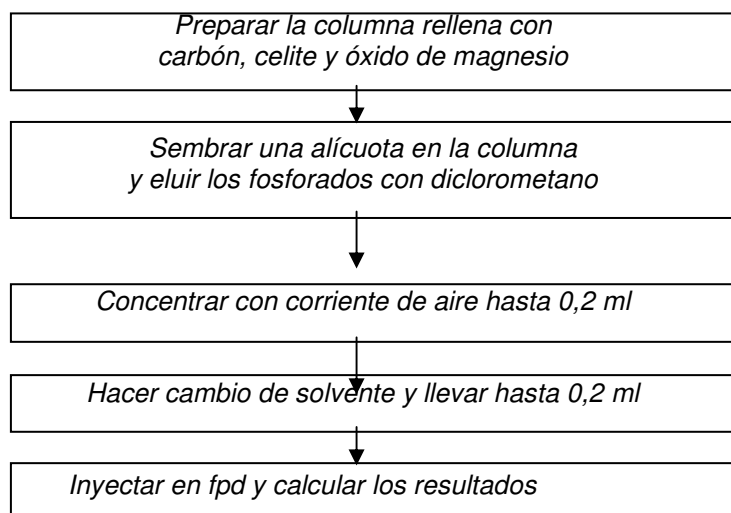
CODESTILACIÓN



PESTICIDAS FOSFORADOS (EN HÍGADO) (ORP1 - FSIS)

Recepción e identificación de las muestras





19. INSTRUMENTOS Y EQUIPAMIENTO BÁSICO

19.1 Cromatógrafo

Obviamente cualquiera de los ofrecidos en plaza que cumplan con las condiciones necesarias para poder trabajar en este campo de la química.

19.2 Columnas:

Se usan mayormente las empacadas pero cada vez más, son reemplazadas por las megabore o capilares.

Algunos rellenos utilizados son: OV – 17 / OV – 210
OV – 101
SP - 2250 / SP - 2401
SP - 30 / OV – 210
DEGS

Algunas columnas capilares son:
DB – 608
DB – 5
HP – 5
DB – 1701
HP – 35
HP – 1701

19.3 Detectores

ECD con fuente de ^{63}Ni y **FPD** llama de aire hidrógeno con filtro selectivo para fósforo.

19.4 Registro y procesamiento de datos:

Se usan integradores y sistemas de computación.

19.5 Confirmación (GC / MS)

Para confirmar la presencia de un residuo de pesticida, usualmente se inyecta el mismo extracto en dos columnas de polaridades diferentes y se verifica, con patrones, la concordancia en los tiempos de retención para ambas columnas.

Se debe disponer de cromatógrafos acoplados a detectores de masas específicos, que son utilizados para llevar a cabo estas confirmaciones.

Los extractos obtenidos por los métodos antes mencionados pueden usarse para este propósito. Sin embargo, se recomienda utilizar los métodos a.3) o a.4) para la limpieza de las muestras ya que son los que eliminan mejor todas las interferencias que pueden ensuciar el detector de masas.

La identidad de los picos cromatográficos correspondientes a cada compuesto se confirma por GC / MS en modo SIM (Monitoreo de Ion Selectivo), ya que generalmente los mismos se encuentran en bajas concentraciones. A continuación se detallan los iones monitoreados y las abundancias relativas para algunos pesticidas clorados:

HCB	217/100	219/95	181/97	145/21
LIN	183/100	219/92	217/83	181/86
HTX	355/100	353/80	237/20	181/86
DLD	263/100	279/52	277/98	191/37
DDE	318/100	316/76	248/42	246/92
MTX	277/100	223/43	238/40	152/37

y algunos fosforados:

CPF	314/100	197/79	258/44	169/12
CFV	267/100	323/92	325/64	170/12
CMF	362/100	226/46	364/43	210/30

Las abundancias relativas son siempre aproximadas, existiendo distintos criterios de aceptación, siendo uno de los más recomendados aceptar una variación de +/- 10 % con respecto a la del standard previamente inyectado.

20. ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD Y BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO

a) Performance:

Los porcentajes de recuperación de muestras fortificadas generalmente deben oscilar entre 70 – 110 %, con un CV % de repetibilidad < 12 % y de reproducibilidad < 20 %.

b) Puntos críticos de control:

En cada método se debe llevar una tabla de puntos de control y puntos críticos de control, para asegurar que en el desarrollo de la técnica no se cometieron errores, que podrían derivar en resultados falsos o incumplimiento de los parámetros de calidad.

c) Familiarización:

Para cada nueva presentación para habilitación o cuando se cambia de analista, se debe realizar una familiarización en dos etapas.

ETAPA I: Standards

- Deben prepararse e inyectarse al menos por triplicado, tres standards de diferentes concentraciones.
- Se debe obtener un CV % entre réplicas < 5 % y un coeficiente de correlación > 0,990 para la curva de respuesta en función de la concentración.

ETAPA I: Fortificados.

- Deben evaluarse al menos por triplicado y a tres niveles de concentración diferente (a la concentración nominal de referencia establecida, al medio y al doble de la CNR), muestras fortificadas; también deben incluirse un blanco de reactivos y uno de matriz.
- Se debe obtener un CV % < 12 % y las recuperaciones de todas las muestras deben hallarse dentro del rango establecido.

d) Preparación de standards:

- Deben utilizarse patrones fiables de concentración, pureza y origen conocidas.
- Debe llevarse el control de caducidad de cada solución y al reemplazarse, se debe verificar la concentración mediante comparación con la solución a descartar.
- Todas las soluciones standard deben estar identificadas con un nombre, concentración, fecha de preparación y de vencimiento.
- Deben almacenarse en la condición apropiada para cada caso, ambiente, heladera o *freezer*.

e) *Reactivos:*

Cada nuevo lote de reactivo debe ser chequeado para determinar si contiene impurezas que puedan afectar los resultados.

f) *Niveles mínimos cuantificables y detectables:*

Para cada técnica analítica y para cada compuesto deben hallarse los NMC y NMD.

g) *Controles intra e interlaboratorio:*

Con cada tanda de muestras (máximo 25), se procesa una muestra fortificada para evaluación de la recuperación de los pesticidas más comunes y diariamente se analizan recuperados de otros pesticidas. Se llevan cartas de control de *Sheawart* para evaluación de desempeño.

Dos veces por mes, por analista, para pesticidas clorados y una para pesticidas fosforados, EDS y PCB's se analizan muestras intralaboratorio, siempre que sea posible deben ser ciegas.

Al inicio del día se inyecta un patrón de HPT de 0,01 ppm para evaluar la respuesta del detector.

Cada 10 muestras (máximo) inyectadas se inyecta un standard para verificar fluctuaciones tanto de respuesta como de tiempos de retención.

Periódicamente se revisa el rango lineal de respuesta de cada detector, para no incurrir en errores de cuantificación.

Se lleva un registro de control y mantenimiento preventivo de cada instrumento (planilla pegada al equipo), además existe una carpeta con las reparaciones efectuadas por el servicio técnico de ser requerido.

Cada dos meses se recibe una muestra interlaboratorio (SENASA), la cual debe ser analizada y reportada con un error menor al 20 %.

Periódicamente ocurren inspecciones de auditores del SENASA y de organismos oficiales extranjeros (USDA, CEE).

21. NIVELES DE ACEPTACIÓN

ANEXO II

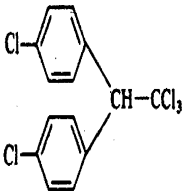
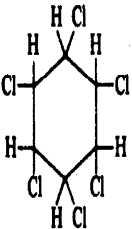
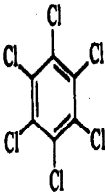
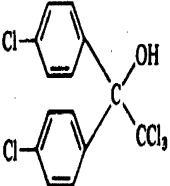
NIVELES MAXIMOS DE RESIDUOS Y PARAMETROS DE TRABAJO (sujetos a modificaciones cuando sea necesario)

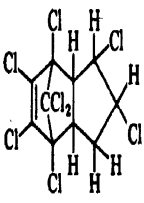
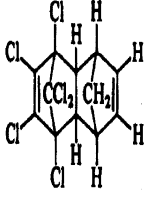
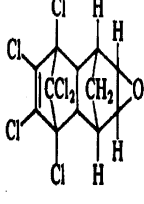
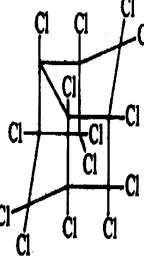
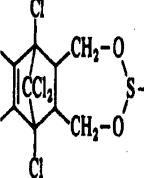
SUSTANCIA	Nivel Máximo de Residuos (NMR)	MND ppm	MNC ppm	CNR ppm	NMR CBE ppm						
HCB	0.5 ppm	0.01	0.02	0.15	0.20						
HCH	0.3 ppm	0.01	0.02	0.15	AHC:0.20;BHC:0.10						
LIN	7 ppm	0.02	0.03	0.15	2.00						
HHX	0.2 ppm	0.01	0.02	0.15	0.20						
ALD+DLD	0.3 ppm	0.01	0.02	0.15	0.20						
END	0.3 ppm	0.03	0.05	0.30	0.05						
DDT	5 ppm	0.01	0.02	0.15	1.00						
		0.02	0.03	0.30							
		0.02	0.06	0.30							
CLD	0.3 ppm	0.01	0.02	0.15	0.05						
		0.01	0.02	0.15							
MTX	3 ppm	0.05	0.12	1.20	10.00						
MRX	0.1 ppm	0.02	0.03	0.30							
TXF	7 ppm	0.07	0.20	1.20	0.40						
EDS	0.2 ppm	0.01	0.02	0.10							
		0.02	0.04	0.10							
		Aroclor			MND	MNC	CNR	MIX I	MND	MNC	CNR
							No				
PCB's	3 ppm	A16	0.10	0.25	2	28	0.06	0.12	0.50		
		A32	0.10	0.30	2						
		A42	0.10	0.40	2						
						52	0.04	0.08	0.50		
		A48	0.10	0.20	2	101	0.05	0.10	0.50		
						153	0.05	0.11	0.50		
		A54	0.10	0.20	2	138	0.05	0.10	0.50		
		A60	0.10	0.20	2	180	0.05	0.10	0.50		

SUSTANCIA	Nivel Máximo de Residuos (NMR)	MND ppm	MNC ppm	CNR
DZN	0.7 ppm	0.01	0.02	0.10 ppm
CFV	0.2 ppm	0.014	0.02	0.10 ppm
FNT		0.01	0.02	0.10 ppm
CPF	2 ppm	0.01	0.02	0.10 ppm
BMF		0.01	0.02	0.10 ppm
BME		0.01	0.02	0.10 ppm
ETN	1 ppm	0.01	0.02	0.10 ppm
CMF	1 ppm	0.01	0.02	0.20 ppm
FEN	0.1 ppm	0.01	0.02	0.10 ppm
MPT		0.01	0.02	0.10 ppm
As	0.5 ppm	0.01	0.02	0.25 ppm
Pb		0.10	0.30	2 ppm
Cd		0.10	0.20	2 ppm
CLF	0 ppb RIA	0.30	0.70	2.5 ppb
CLF	GC	0.30	0.60	
SUL	0.1 ppm	0.02*	0.03*	0.1 ppm
		0.03*	0.05*	0.1 ppm
SDX, SQX, SMZ, STZ, SMP			(*) depende del analito	
NTF				
NFZ, NFT, FZD	1 ppb	1	2	2.5 ó 5 ppb
FTD		1	2	5 ó 10 ppb
ATP				
LVS	10 ppb	5	10	10 ppb
	RIA	0.3	0.7	5 ppb
IVR	15 ppb	2	4	15 ppb
CYR	50 ppb	30	40	100 ppb
MLM	50 ppb	30	40	100 ppb
ABZ	200 ppb	10	20	100 ppb
FBZ	800 ppb	40	55	200 ppb
OXZ	800 ppb	10	30	100 ppb
TAZ	100 ppb	30	50	100 ppb
THZ	100 ppb	30	50	100 ppb
MDZ		30	50	100 ppb
BEN	100 ppb	30	50	100 ppb
LSL	700 ppb	45	70	400 ppb

NOTA: Las tolerancias están expresadas tomando como tejido de referencia hígado para : IVR-ABZ-FBZ-OXF-LSL-MBZ, y tomando como tejido de referencia músculo para: CYR-MLM-TAZ-THZ-LVS.

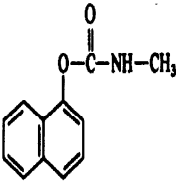
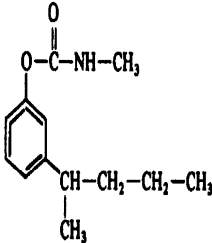
22. CLASIFICACIÓN DE LOS DISTINTOS PESTICIDAS Y SU CORRESPONDIENTE FÓRMULA ESTRUCTURAL

Nombre	Estructura	Intermediarios importantes	Usos y propiedades
DDT		Clorobenceno, cloral	Insecticida general (control de paludismo)
Toxafeno	Mezcla compleja	Canfeno clorado (68-69% cloro)	Insecticida (algodón)
BHC Lindano (99% de pureza de isómero γ)		Benceno, cloro (<i>hu</i>).	Insecticida muy usado en Japón (arroz)
Hexaclorobenceno		Benceno, cloro	Fungicida (tratamiento de semillas de cereales)
dicofol		DDT, cloro (hidrólisis)	Acaricida; arancida

<i>Nombre</i>	<i>Estructura</i>	<i>Intermediarios importantes</i>	<i>Usos</i>
Clordano		Hexaclorociclopentadieno, ciclopentadieno, cloro (mezcla isomérica)	Insecticida; control de garrachuelo
Aldrina		Hexaclorociclopentadieno, acetileno, ciclopentadieno	Insecticida de amplio espectro (insectos terrestres)
Dieldrina		Hexaclorociclopentadieno, acetileno, ciclopentadieno, ácido peracético	Insecticida de amplio espectro
Mirex		Hexaclorociclopentadieno, cloro	Insecticida (control de hormigas tropicales,
Endosulfano		Hexaclorociclopentadieno, 1,4-butenodiol, cloruro de tionilo	Insecticida, aficida

Nombre	Estructura	Intermediarios importantes	Usos
paratión	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{NO}_2 \end{array}$	<i>p</i> -Nitrofenol, etanol, tricloruro de fósforo, azufre	Insecticida general
Metilparatión	Homólogo metílico del paratión		Insecticida (algodón)
Malatión	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Metanol, pentasulfuro de fósforo, maleato de etilo	Insecticida general
Dimetoato	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$	Metanol, pentasulfuro de fósforo, ácido cloroacético, metilamina	Insecticida sistémico
Naled	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \quad \text{OCH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{Br} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \end{array}$	Cloral, bromo, fosfito de trimetilo	Insecticida no persistente
Demeton (O) (Muchos insecticidas comerciales son variaciones de esta estructura.)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \text{O} \text{---} \text{C}_2\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Etanol, tricloruro de fósforo, etiltioetanol	Insecticida sistémico
Folex®	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \end{array} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C}_4\text{H}_9$	Tricloruro de fósforo, butilmercaptano	Desfoliador (algodón)
DEF®	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{S} \quad \text{S} \text{---} \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	Oxícloruro de fósforo, butilmercaptano	Desfoliador (algodón)
ORTENO	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{S} \quad \text{NH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$	Ditionofosforocloridato de dimetilo, NH ₃ , cloruro de acetilo	Oruga geométrica de la col, áfidos
Etel	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2 \text{---} \text{P} \text{---} \text{OH} \end{array}$	PCl ₃ , óxido de etileno, H ₂ O	Regulador del crecimiento de las plantas
Glifosato	$\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{OH} \end{array}$	PCl ₃ , CH ₂ O, glicina	Herbicida de postaparición

PESTICIDAS ORGANOCLORADOS

Nombre	Estructura	Intermediarios químicos	Usos
Carbarilo		-Naftol, isocianato de metilo	Insecticida de espectro amplio (larvas <i>Lepidoptera</i>)
Metomilo	$\text{CH}_3-\text{S}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_3$	Cloruro de acetilo, metilmercaptano, hidroxilamina, isocianato de metilo	Insecticida de contacto
BUX		Fenol, penteno, isocianato de metilo	Insecticida para el suelo (malz)
PESTICIDAS DE CARBAMATOS			
Maneb	$\begin{array}{c} \text{S}^- - \text{C} - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{C} - \text{S}^- \\ \parallel \quad \quad \quad \quad \quad \parallel \\ \text{S} \quad \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{S} \\ \text{Mn}^{++} \end{array}$	Etilendiamina, disulfuro de carbono, sosa, Mn^{++}	Fungicida
Vapam	$\text{CH}_3 - \text{NH} - \underset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}} - \text{S} - \text{Na}$	Metilamina, disulfuro de carbono, sosa	Fungicida terrestre; nematocida
Ferbam	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{S} \\ \quad \parallel \\ \text{N} - \text{C} - \text{S} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 \text{Fe}$	Dimetilamina, disulfuro de carbono, Fe^{++}	Fungicida (plantas ornamentales)
Eptam	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	Dipropilamina, fósgeno, etiltiol	Herbicida de preparación
Sulfalato	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{S} - \overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}} - \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	Dietilamina, fósgeno, 2,3-dicloropropeno	Herbicida

BIBLIOGRAFÍA

- CRAFS, A.S. *The Chemistry and Mode of Action of Herbicides*. New York, John Wiley & Sons, 1961. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México.
- METCALF, R. L., *Organic Insecticides*. New York, John Wiley & Sons, 1955. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México.
- KLIMMER, O.R., *Plaguicidas. Toxicología, sintomatología y terapia*. Barcelona, Ed. Oikos-Tau. 1968.
- Manual GIFAP (*Groupement International des Associations Nationales de Fabricants de Produits Agrochimiques*). Bruselas. Ed. GIFAP 1985.
- Manual (*Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes*). Bs. As., Ed. CA-SAFE, 1985.
- Pesticide Standards & Metabolites*. (Chem Service, Inc. 66 Tower Lane P.O. Box 3106, West Chester, PA 19381 – 3108. United States, Ed. Chem Service, 1993-1994.
- CENTRAL INSTITUTE FOR NUTRITION AND RESEARCH TNO – Zeist, The Netherlanda – *Determination of some chlorinated pesticides in cereales and animal fats by gas chromatography*.
- Nota de aplicación N° 228 – 337 de Hewlett-Packard sobre *características y uso en el cromatógrafo gaseoso HP empleando el detector de captura de electrones*. 1990.
- Norma IRAM 23027 – *Método de determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en cereales y oleaginosas por cromatografía gaseosa*. Buenos Aires, Ed. Instituto Argentino de Racionalización de Materiales, 1984.
- AA.VV. - *Seminario de Pesticidas*, realizado en Hewlett – Packard Buenos Aires, Diciembre de 1996.
- BELITZ, Hans Dieter – GROSCH, Werner. *Química de los Alimentos*. Zaragoza, Ed. Acribia, 1997.
- ETTRE Leslie S., HINSHAW John V., ROHRSCHEIDER Lutz – *Grundbe-*

griffe und Gleichungen der Gaschromatographie. Heidelberg, Ed. Hüthig Verlag Heidelberg, 1995.

KOHN Gustave K. LA INDUSTRIA DE LOS PESTICIDAS. Cap. 20. Manual de Riegel de Química Industrial. México, Continental, 1984.

LINDNER, Ernst; *Toxicología de los alimentos*. Zaragoza, Ed. Acribia, 1995.

DABRIO, M.V., *Cromatografía de gases*. Granada, Ed. Alhambra, 1973.

Nota de aplicación nº 228 – 116 de Hewlett-Packard sobre *El diseño, performance y uso del detector de captura de electrones empleando el cromatógrafo gaseoso*. HP. 1990.

LUKE, Milton A.; FROBERG, Jerry E.; DOOSE, Gregory M. And MASUMOTO, Herbert T. *Pesticide Residues*. Luke et al: Assoc. Off. Anal. Chem. (vol. 64, Nº 5) – Los Angeles, USA, 1981.

N.B. El autor agradece los materiales *Know – how* ofrecidos por SENASA.

Miguel Diego Isern es Licenciado en Química Industrial y Licenciado en Tecnología de los

Alimentos. Quality Manager (Deutsche Gesellschaft für Qualität) y Auditor interno y externo (Associazione Nazionale Garanzia della Qualità). Es docente titular en la cátedra de *Química Analítica I y II*, y en la cátedra de *Instrumentación y Control* en la Universidad del Centro Educativo Latinoamericano. Trabaja actualmente en el Laboratorio de la Cámara Arbitral de Cereales en la Bolsa de Comercio de Rosario. Ex docente en la cátedra de *Química Orgánica Superior* como Jefe de Trabajos Prácticos en la Universidad Católica. Se ha desempeñado en Industrias Lácteas y Cárnicas.



UNIVERSIDAD DEL CENTRO EDUCATIVO
LATINOAMERICANO
Autorizada provisionalmente por R.M.Nº 3502/92 según lo
establecido en el Art. 64 de la Ley 24.521
