

## DETERMINACION DE RESIDUOS DE PESTICIDAS EN TOMATE

Stella Moyano Arancibia, Químico Lab. M.Sc.  
smoyano@platina.inia.cl

### Introducción

La determinación de residuos de pesticidas es la herramienta que nos permite conocer el contenido de ellos en las distintas etapas del proceso de un alimento hortofrutícola, (campo, packing, industrialización, supermercados, etc.). Además en ensayos supervisados, con buenas prácticas agrícolas, al realizar las determinaciones se pueden establecer las dosis de pesticidas apropiadas y los períodos de carencia, haciendo curvas de degradación de los pesticidas en el alimento en estudio considerando para ello los Límites Máximos Permitidos, tanto para el país como para otros países, si se pretende exportar, y así llegar al consumidor con un alimento inocuo para la salud, sin dañar además el medio ambiente.

### Definiciones Generales

Según el Codex Alimentarius (Programa conjunto FAO/OMS), se entiende por:

**Alimento:** toda sustancia elaborada, semielaborada o bruta, que se destina al consumo humano y cualesquiera otras sustancias que se utilicen en la fabricación, preparación o tratamiento de los alimentos.

**Contaminante:** cualquier sustancia no añadida intencionalmente al alimento, que está presente en dicho alimento como resultado de la producción (incluidas las operaciones realizadas en agricultura, zootecnia y medicina veterinaria), fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, envasado, empaquetado, transporte o almacenamiento de dicho alimento o como resultado de contaminación ambiental.

**Plaguicida:** cualquier sustancia destinada a prevenir, destruir, atraer, repeler o combatir cualquier plaga, incluidas las especies indeseadas de plantas o animales, durante la producción, almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales. El término incluye las sustancias a utilizarse como reguladores del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o inhibidores de la germinación, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento y transporte.

**Residuo de plaguicida:** cualquier sustancia especificada presente en alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales como consecuencia del uso de un plaguicida. El término incluye cualquier derivado de un plaguicida, tales como productos de conversión, metabolitos y productos de reacción y las impurezas consideradas de importancia toxicológica.

**Límite máximo para residuo de plaguicida (LMRP):** La concentración máxima de residuos de un plaguicida (expresada en mg/kg), que se recomienda se permita legalmente su uso en la superficie o la parte interna de productos alimenticios para consumo humano y de piensos.

Los límites máximos de residuos (LMR) se basan en datos de Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) y tienen por objeto lograr que los alimentos derivados de productos básicos que se ajustan a los respectivos LMR sean toxicológicamente aceptables.

Se entiende por:

**Dosis:** Cantidad de producto fitosanitario que se aplica en una determinada superficie

**Período de Carencia:** El tiempo legalmente establecido, expresado usualmente en números de días que debe transcurrir entre la última aplicación de un fitosanitario y la cosecha. En el caso de aplicaciones post cosecha, se refiere al intervalo entre la última aplicación y el consumo del producto agrícola.

**Muestreo - Algunas consideraciones**

Obtener una muestra representativa es un paso de fundamental importancia para la validez de los resultados de análisis de residuos de pesticidas y para su interpretación. Por eso los resultados obtenidos sin un criterio definido tienen escaso valor, o ninguno, y peor aún, pueden llevar a interpretaciones erróneas, con consecuencias a menudo serias y comprometedoras.

Puede haber necesidad de diferentes métodos de obtención de muestras en las siguientes situaciones: estimación de niveles máximos de residuos en los cultivos de experimentos bajo supervisión; determinación de la distribución de los pesticidas en un campo sometido a tratamiento, o en el suelo; estudios de degradación; monitoreo de niveles de residuos de pesticidas en el medio ambiente. Es decir, que la información buscada es la que determina el método de obtención y análisis de las muestras, o en otras palabras, el procedimiento de obtención de las muestras se escoge según la finalidad específica del caso en cuestión.

Por regla general, la selección de las porciones que componen la muestra primaria se hace al azar, de forma sistemática o selectivamente, en sitios predeterminados.

FAO para las muestras de cultivos recomienda superponer una cuadrícula imaginaria sobre el campo a fin de dividirlo en 100 zonas aproximadamente, elegir al azar 10 de estas zonas para constituir una muestra representativa del campo, combinar las 10 porciones y formar una muestra mixta. Otra forma de recolección, es tomar las submuestras considerando imaginariamente en el campo una Z ó una X, igual tomar 10 submuestras y formar con ellas una muestra compuesta.

En cualquier caso, la finalidad del procedimiento de recolección de muestras es la de obtener una muestra final representativa de la partida, para poder determinar el contenido medio de residuos de pesticidas.

Dependiendo del alimento es la cantidad mínima de muestra requerida para entregar al laboratorio, el Codex considera para el caso de frutas y hortalizas, cuyas unidades pesan menos de 250 gramos, un peso mínimo de 1kilo (ó 10 unidades) y para las muestras cuyas unidades pesan más de 250grs, un peso mínimo de 2 kilos (ó por lo menos 5 unidades).

Las muestras (ej. tomates) se colocan en bolsas de papel, bien etiquetadas y se mantienen en frío hasta llegar al laboratorio. En ningún caso usar mallas ni bolsas plásticas porque pueden presentar interferencias en el análisis de residuos.

Es muy importante entregar el máximo de antecedentes al laboratorio, sobre todo los plaguicidas que se aplicaron, esta información es vital, pues permite detallar el proceso de análisis para asegurar la detección de los plaguicidas que se sabe fueron usados.

### Determinación de residuos

Consiste a grandes rasgos en varias etapas, entre ellas:

#### 1.- Ingreso de la muestra

Una vez que la muestra llega al laboratorio se ingresan todos los datos en un libro de registro y se le asigna un número interno de identificación.

## 2.- Preparación de la muestra

Si la muestra contiene partes no comestibles, estas partes son descartadas y se procede a la homogeneización. En el caso de tomates, estos son molidos, puede ser en juguera con frasco de vidrio, el homogeneizado es separado en varias fracciones dependiendo del número de métodos que se van a realizar, se envasa en frascos de vidrio (200cc) y si no se analiza en el momento, se deben mantener congelados a -20°C hasta su análisis.

En algunos casos puede dividirse la muestra original en dos porciones, una de ellas se guarda intacta a -20°C, como contramuestra y la otra porción se homogeneiza para el análisis.

## 3.- Selección de métodos analíticos

Por lo general la selección de los métodos analíticos va a depender entre otros, del objetivo del muestreo, de los plaguicidas aplicados (grupo químico) y de la composición de la matriz, como son el contenido de agua, grasa y azúcar.

Si no se conocen los plaguicidas aplicados, se usan métodos publicados multiresiduales (por ejemplo contenidos en el Pesticide Analytical Manual - FDA o en publicaciones AOAC), los cuales permiten simultáneamente determinar muchos tipos de residuos. Estos métodos se seleccionan de acuerdo al tipo de muestra, y se debe tener en cuenta que no abarcan todos los plaguicidas y para algunos la recuperación es parcial.

Si los pesticidas aplicados se conocen, por lo general se usan métodos específicos, que llegan a niveles de detección más bajos. En el caso de nuevos productos en estudio, donde no hay métodos publicados, la metodología es entregada por la Empresa Química.

## 4.- Análisis propiamente tal

- **Extracción:** consiste en extraer el pesticida de la muestra con un solvente, (ej. acetona, acetonitrilo, diclorometano, acetato de etilo etc., o con mezclas de ellos.
- **Purificación o clean-up:** este paso es indispensable en la gran mayoría de los métodos para evitar las interferencias. Hay varios tipos, puede ser por partición líquido - líquido, usando dos solventes de polaridades diferentes; también puede ser por cromatografía de columna, que consiste en rellenar una

columna con un adsorbente apropiado (ej. sílica gel, florisil, alúmina), se pasa el extracto por estas columnas y luego se eluye el pesticida con un solvente. Otro sistema es por extracción en fase sólida, en el que se usan cartridge con diversos rellenos, estos se colocan en un equipo cerrado con sistema de vacío, se pasa el extracto por los cartridge y posteriormente se eluye el pesticida con solvente.

- **Concentración:** el solvente que contiene el pesticida extraído y purificado, se evapora en un equipo como el evaporador rotatorio con sistema de vacío y temperatura controlada, o con corriente de nitrógeno o en otro tipo de sistema como los Kuderna Danish.
- **Derivatización:** se usa sólo en algunos casos como por ejemplo para Abamectina y los metil-carbamatos para poderlos medir con detector de fluorescencia (más sensible y así llegar a valores de detección más bajos).
- **Cuantificación - Instrumental:** por lo general la cuantificación se hace por cromatografía, que permite separar compuestos orgánicos y dependiendo del pesticida a determinar se requiere disponer de:

Cromatógrafos de gases equipados con:

- Detector de captura de electrones (ECD), para determinar compuestos que contengan halógenos, (ej. pesticidas organoclorados, piretroides etc.).
- Detector de nitrógeno / fósforo (NPD), para la determinación de pesticidas que contengan nitrógeno o fósforo, (ej. pesticidas organofosforados como metamidofos, profenofos etc.).
- Detector fotométrico de llama para la determinación de compuestos que contengan azufre (FPD/S), (ej. thiabendazole)

HPLC (Cromatógrafo líquido de alta resolución) equipados con:

- Detector ultravioleta (ej. para la determinación de imidacloprid)
- Detector de fluorescencia (ej. Abamectina, metil-carbamatos).

En algunas determinaciones se usa espectrofotómetro uv/vis (ej. ditiocarbamatos).

**Observación:** En todos los casos para el análisis de residuos de plaguicidas, se requiere de estándares o patrones puros y certificados, de cada uno de los compuestos en estudio, pues todas las determinaciones se hacen comparando las muestras con estos estándares.

## PROYECTOS EFECTUADOS EN EL TEMA

Desde el año 1994 hasta agosto del presente año, se ha estado trabajando en la determinación de residuos de pesticidas en tomates, como una etapa dentro de diferentes Proyectos.

**Resultados:** A continuación se presenta un resumen en forma de cuadros, de los niveles de residuos encontrados en las muestras y los Límites Máximos Permitidos (LMR), para diferentes países.

**Cuadro 1:** PROYECTO BID/INIA 1994 - 1995. Determinación de insecticidas  
Regiones V, VI y RM

**Cuadro 2:** INIA 1995. Determinación de insecticidas en muestras de supermercados R.M.

**Cuadro 3:** FONTEC (INIA/IANSA) 1995-1997. Determinación de insecticidas

**Cuadro 4:** FONTEC (INIA/IANSA) 1997-1998. Determinación de fungicidas

**Cuadro 5:** FDI- CORFO (INIA/IANSAFRUT) 1998-2001. Determinación de  
Insecticidas

**Cuadro 6:** LMRs

Cuadro 1. Niveles de residuos en muestras - Proyecto BID/INIA (1994-1995)  
Regiones V, Metropolitana y VI

V REGIÓN: Tomate en invernadero y al aire libre (49 muestras)			
INSECTICIDAS	Nº ANÁLISIS	% DE OCURRENCIA	RANGO DE RESIDUOS (ppm)
Metamidofos	20	80	Trazas-0.84
Metomilo	41	0	ND
Clorhidrato de Cartap	9	33.9	0.058-0.076
Permetrina	10	60	Traza-0.85
REGIÓN METROPOLITANA: Tomate al aire libre (6 muestras)			
Metamidofos	4	25	Trazas
Clorhidrato de Cartap	2	0	ND
VI REGIÓN: Tomate al aire libre (19 muestras)			
Metamidofos	6	50	0.01-0.06
Metomilo	12	0	ND
Clorhidrato de Cartap	3	0	ND

Cuadro 2. Residuos de insecticidas (ppm) en diferentes variedades de tomates muestreados en supermercados. región metropolitana, feb. 1995

Tipo	Nº de muestras	Clorhidrato de Cartap	Metamidofos	Metomilo	Permetrina	Profenofos
Corriente						
-Granel	8	ND	ND-traza	ND	ND	ND
-Bandeja	1	ND	ND	ND	ND	ND
Rocky						
-Granel	10	ND	ND-0.06	ND	ND-0.09	ND
-Malla	1	ND	ND	ND	0.08	ND
-Bandeja	4	ND	ND-0.03	ND	ND-traza	ND
Conservero						
-Granel	8	ND	ND-0.09	ND	ND-0.03	ND
Ocurrencia (%)		0	37.5	0	22.6	0

Cuadro 3. Niveles de residuos en muestras - Proyecto FONTEC / IANSA (1995-1997)

Insecticidas (i. a.)	Nº Total de muestras analizadas	Residuos Máx. Detectados ppm	Nº de muestras ≥ LC	Nº de muestras < LC (trazas)	lc del método ppm
Clorfenapyr	59	0.046	13	6	0.01
Ciflutrin	74	ND	-	-	0.04
Diazinon	18	0.025	2	5	0.02
Esfenvalerato	61	0.203	5	6	0.01
Lambdacihalotrina	75	0.026	5	4	0.01
Metamidofos	138	0.369	62	21	0.01
Metomilo	36	0.090	2	-	0.05
Tebufenozide	24	0.032	1	2	0.02

Cuadro 4. Niveles de residuos en muestras - PROYECTO FONTEC / IANSA (1997-1998)

Fungicidas (i. a.)	Nº Total de muestras analizadas	Residuos máx. detectados ppm	Nº de muestras ≥ LC	Nº de muestras < LC (trazas)	lc del método ppm
Clorotalonil	60	0.62	48	3	0.03
Difenoconazole	12	0.09	8	4	0.02
Mancozeb	60	0.81	30	12	0.25

Cuadro 5. Niveles de residuos en muestras - PROYECTO FDI (1998-2001)

Insecticidas (i. a.)	Nº Total de muestras analizadas	Residuos máx. detectados ppm	Nº de muestras ≥ LC	Nº de muestras < LC (trazas)	LC del método Ppm
Abamectina	8	ND	-	-	0.004
Alfacipermetrina	13	ND	-	-	0.01
Ciflutrín	6	0.030	2	-	0.01
Clorfenapyr	44	0.030	8	13	0.01
Clorpirifos	2	0.011	1	-	0.01
Deltametrina	19	0.013	1	-	0.01
Esfenvalerato	26	Tr	-	1	0.01
Imidacloprid	15	ND	-	-	0.01
Lambdacihalotrina	48	0.019	2	5	0.01
Metamidofos	29	0.240	19	1	0.01
Tebufenozide	15	0.040	3	8	0.02
Teflubenzuron	19	Tr	-	2	0.05
Riazamato	17	ND	-	-	0.02

Cuadro 6. LMRs

TOMATES (Fresco)  
Raw Tomatoes

INSECTICIDAS	ABAMECTINA		CARRARYL		CHLORPYRIFOS		CYFLUTRIN		DELTAMETHRIN		DIAZINON		DICHLORVOS (DDVP)		DIMETHOATE		ESFENVALERATE		IMIDACLOPRID		MALATHION		METHAMIDOPHOS		MEHOMYL		PERMETHRIN		SPINOSAD		TEBUPENOZIDE	
	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días		
EE.UU.	0,01	3	10	2	0,5	15	0,2	12	0,2	7	0,75	7	0,05	18	2	10	0,05	12	1	10	8	3	1	15	1	3	2	1	0,4	2	1	15
Canadá	0,01	3	5	4	0,1	-	0,1	-	0,1	8	0,75	7	0,25	5	0,5	21	0,1	-	1	10	3	12	0,5	20	0,1	5	0,5	3	0,1	3	0,1	20
U.E.	-	-	1	10	0,5	15	0,05	18	0,2	7	0,5	10	0,1	7	1	18	1	2	-	-	3	12	0,5	20	-	-	0,5	3	-	-	-	-
Alemania	0,02	3																	0,3	18					0,05	10			NR	-	0,02	25
Bélgica	NR	-																	0,05	-					1	3			NR	-	0,1	-
Francia	0,02	3																	0,5	15					0,05	10			NR	-	NR	-
Holanda	0,02	3																	0,5	15					0,05	10			NR	-	NR	-
Inglaterra	NR	-																	NR	-					NR	-			NR	-	NR	-
Italia	0,01	3																	0,3	18					0,05	10			NR	-	NR	-
Argentina	0,01	3	3	6	0,5	15	0,05	18	0,1	8	0,05	15	0,5	5	0,1	25	NR	-	0,3	18	3(a)	12	0,5	20	0,1	5	1	1	NR	-	0,5	3
Brasil	0,01	3	5	4	0,5	15	0,5	7	0,03	15	0,5	10	0,5	5	1	15	0,05	12	0,5	15	3(a)	12	0,3	25	1	3	0,3	3	0,1	3	0,5	3
Codex-cxl	-		5		0,5		0,5		0,2		0,5		-		1		-		-		3		-		1		1		-		-	

Po. POSTCOSECHA  
(a) VALORES CODEX

TOMATES (Fresco)  
Raw Tomatoes

FUNGICIDAS	AZOXYSTROBIN		BENOMYL		CAPTAN		CHLOROTHALONI L		FENBUCONAZOLE		FOLPET		IPRODIONE		MANCOZEB		METALAXYL		TRIFORINE	
	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días	ppm	días
EE.UU.	0,2	2	5	1	25	Po.	5	2	NR	-	25	Po.	NR	-	4	8	1*	15	NR	-
Canada	0,1	6	2,5	5	5	3	5	2	0,1	-	25	Po.	0,5	21	0,1	-	1	15	0,1	-
U.E.	0,05	-	0,5	7	3	5	2	5	-	-	3	5	5	1	3	10	-	-	-	-
Alemania									0,05	10							0,05	30	0,5	7
Bélgica									0,02	15							0,05	30	0,5	7
Francia									0,5	5							0,2	18	0,5	7
Holanda									0,05	10							0,05	30	0,5	7
Inglaterra									NR	-							NR	-	NR	-
Italia									0,05	10							1	15	0,05	
Argentina	NR	-	2,5	5	15	1	1	12	NR	-	15	2	5(a)	1	1	18	0,5	5	0,5	7
Brasil	0,01	25	1	3	15	1	5	2	NR	-	NR	-	4	1	3	10	0,05	30	0,5(a)	7
Codex-cxl	-		-		15		5		-		-		5		3		0,5		0,5	

Po. POSTCOSECHA

(a) VALORES CODEX

• EN EL CASO DE METALAXYL, EE.UU. TIENE TOLERANCIAS ESTABLECIDAS COMO ADITIVO ALIMENTARIO (NO APLICABLE A TOMATES FRESCOS)

20 ppm = SECO

20 ppm = HUMEDAD

3 ppm = PROCESADO

## CONCLUSIONES

Al analizar los resultados obtenidos en los diferentes proyectos se puede concluir que al respetar las dosis y períodos de carencia, de los ingredientes activos estudiados, ninguno de los productos registrados en los mercados de exportación de tomate fresco, presentó niveles sobre los Límites Máximos Permitidos (LMRs). En los ingredientes activos no registrados como son alfacipermetrina y triazamato no se detectaron residuos, en cambio si hubo muestras positivas para clorfenapyr y difenoconazole que aún no están registrados.