

EVALUACION DE LA CONTAMINACION CON PLAGUICIDAS EN PRODUCTOS LACTEOS

LORENZATTI, E. A.¹; MAITRE, M. I.¹ & LENARDON, A.¹

RESUMEN

Se estudió la presencia de residuos de los plaguicidas organoclorados a-hch, g -hch, heptacloro, heptacloro epóxido, aldrin, dieldrin, a-clordano, g-clordano, a-endosulfán, b-endosulfán e isómeros del ddt, como contaminantes en leche y manteca bovina, leche de búfala y en un sustituto lácteo de origen vegetal destinado a alimentación de bebés. Se establecieron relaciones con el uso de agroquímicos en la actividad agropecuaria y hogareña y se compararon los valores de residuos con los hallados en manteca y leche bovina en 1994 y leche materna en 1999.

Ninguno de los plaguicidas investigados superó los valores recomendados por FAO/WHO. Las concentraciones de residuos estuvieron comprendidas entre 0,001 (a-hch) y 0,016 mg/kg (isómeros del ddt) en manteca bovina, entre 0,001 (a-hch) y 0,011 mg/kg (isómeros del ddt) en leche fluida bovina, entre valores no detectados (isómeros del ddt) y 0,0069 mg/kg (heptacloro + su epóxido) en leche fluida de búfalas, mientras que en el sustituto lácteo de origen vegetal, las concentraciones fueron menores al límite de detección del método analítico.

El trabajo tuvo como objetivo evaluar la calidad de los productos lácteos en cuanto a presencia y concentración de plaguicidas organoclorados, y compararlos con otros estudios anteriores realizados en la misma región geográfica de Argentina, dado que en la última década la actividad agrícola sufrió importantes cambios y se restringió y prohibió el uso de la mayoría de los compuestos organoclorados, mediante leyes, decretos y resoluciones de alcance nacional. Dichos cambios pueden explicar la disminución en las concentraciones de residuos de plaguicidas organoclorados en leche bovina, en los últimos seis años.

Palabras clave: leche, búfala, plaguicidas, organoclorados.

SUMMARY

Pesticides residues in milk; relationship with law and agricultural uses.

Levels of organochlorinated pesticide residues in milk, butter, vegetable milk -milk substitute for babies- were analysed in order to determine the contamination level in every matrix, trying to establish their relationship with agricultural and domestic uses. a and g-hch, heptachlor, heptachlor epoxide,

1.- Laboratorio de Medio Ambiente. Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, INTEC (UNL-CONICET) Güemes 3450. (3000) Santa Fe. E-mail: lorenzatti@ceride.gov.ar
Manuscrito recibido el 21 de agosto de 2002 y aceptado para su publicación el 2 de abril de 2003.

aldrin, dieldrin, a and g-chlordane, a and b-endosulfan and ddt isomers were investigated.

Neither organochlorinated pesticide residues concentration were upper FAO/WHO request. Residues concentrations were ranged from 0,001 (a-hch) and 0,016 mg/kg (ddt isomers) in butter, 0,001 (a-hch) and 0,011 mg/kg (ddt isomers) in bovine milk. The lowest residue was found in buffalo milk. Vegetable milk results were under the analytical detection limits.

Organochlorinated residue compounds were studied in dairy products in the central area of Argentina. The change in law and regulations in the last decade, made that organochlorinated compounds were virtually eliminated. This and the new agricultural practices can explain the decrease in pesticide contamination in bovine milk in the last six years.

Key words: cowmilk, buffalo milk, organochlorinated pesticides.

INTRODUCCIÓN

La presencia de agroquímicos en alimentos representa un riesgo para la salud humana (Allsopp, 1998) a lo que se suma la característica que tienen los plaguicidas organoclorados de disolverse en fase lipídica y por tanto acumularse en vegetales y animales (Brooks, 1974).

Los plaguicidas organoclorados pertenecen al grupo de compuestos orgánicos denominados Compuestos Orgánicos Persistentes cuya movilidad y deposición global se ha estudiado extensamente en los últimos años (Albert, 1997; Naumann, 2000; Schenck, 2000; Volz *et al.*, 2001; Kalantzi *et al.*, 2001 y Lohman *et al.*, 2001).

En Argentina el 60% de la producción lechera corresponde a la provincia de Santa Fe, donde se realizó este estudio (MAGyC, 2002), y también se desarrolla agricultura extensiva que se caracteriza por el mínimo laboreo y uso de plaguicidas. Parte de los granos producidos en la zona y sus subproductos son utilizados como alimento del ganado lechero. La producción de leche de búfala, cabra y oveja, es muy reducida en comparación a la de vaca y se realiza en zonas de tierras no aptas para producción extensiva de vacas de lechería.

En los últimos años los sistemas de la-

branza tradicional y la lechería, han experimentado un cambio profundo caracterizado por la intensificación de la producción. Los actuales métodos intensivos demandan importantes cantidades de agroquímicos y la producción de leche requiere de mejores pasturas y suplementos dietarios, fundamentalmente granos y ensilados, generalmente tratados químicamente.

Desde hace menos de una década, Argentina restringe legalmente el uso de la mayoría de los compuestos organoclorados, coincidiendo con el advenimiento del MERCOSUR (Mercado Común del Sur); a pesar de ello los insecticidas lindano (g-hexaclorociclohexano), endosulfán y clordano aún se utilizan y se encuentran en ambientes naturales (Lenardón & Enrique, 1998 y Mattuo *et al.*, 1992).

Las prohibiciones de la mayoría de los plaguicidas organoclorados en Argentina y en gran parte del resto del mundo, no implica la ausencia de residuos de estos en medio ambiente y alimentos (Lenardón & Lorenzatti, 2000). Además, existen algunos de curso legal para ciertas aplicaciones masivas como el endosulfán usado en soja, una oleaginosa que en Argentina cubre más de 10.000.000 de hectáreas (CASAFE, 2001), por lo que sus residuos podrían llegar

a la leche y productos lácteos (Lorenzatti, 2002). El hecho de encontrar residuos de plaguicidas en leche de vaca, materna y distintos estratos de ecosistemas cercanos (Lenardón & Enrique, 1998; Lenardón *et al.*, 1998; Lenardón & Lorenzatti, 2000), se puede asociar con el uso de agroquímicos tanto en el hogar, en actividad agrícola, y como resultado de la bioacu-mulación que se produce en la cadena alimentaria.

Kalantzi *et al.* (2001) publica el resultado de un estudio sobre muestras de manteca de 22 países diferentes, donde investiga p'p'ddt, p'p'dde e isómeros del hexaclorociclohexano (hch), y atribuye la presencia a múltiples vías de ingreso al animal, fundamentalmente a través de la dieta. Ali *et al.* (1993) en Egipto, Jhon *et al.* (1993) en India y Kara *et al.* (1999) en Turquía encuentran residuos de plaguicidas en muestras de leche para consumo humano.

La leche está considerada por FAO (1998) como un alimento completo. El trabajo tuvo como objetivo evaluar la calidad de manteca y leche fluida de vaca, leche de búfalas destinadas a producción de quesos y sustituto lácteo de origen vegetal destinado a infantes, para conocer el nivel de contaminación por plaguicidas organoclorados, por ser uno de los alimentos esenciales para niños y ancianos y a la vez uno de los últimos eslabones en el proceso de bioacumulación de contaminantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con muestras de leche fluida pasteurizada y manteca de origen bovino, leche de búfala y un sustituto lácteo en polvo de origen vegetal destinado a lactantes. Se tomaron los datos de otros estudios realizados en el mismo laboratorio y se analizaron

junto con los obtenidos en este trabajo.

1. TOMA DE MUESTRAS

La selección de las muestras de leche entera y manteca bovina se realizó considerando dos marcas comerciales de importancia regional en producción y que fueron las mismas que se analizaron hace casi una década, en este laboratorio (Lenardón *et al.*, 1994 y Maitre *et al.*, 1994). Tanto las muestras de leche de vaca como las de manteca fueron tomadas al azar de góndolas de comercios de alimentos de Santa Fe (Argentina). Se analizaron 24 muestras de manteca y 24 de leche fluida de cada marca obtenidas entre febrero y julio de 2000.

Un total de 16 muestras de sustituto lácteo de origen vegetal, también denominada sustituto lácteo en polvo, envasadas en potes metálicos, se adquirieron en farmacia de la ciudad, considerándose tres marcas comerciales.

Se estudiaron 60 muestras de leche extraídas manualmente en 5 oportunidades en periodos quincenales, de 12 búfalas de la raza Murrah, durante 1998. Se descartaron los primeros cinco chorros y se recogió aproximadamente 300 ml en potes de vidrio limpios y de cierre hermético. Los animales destinados a la explotación láctea se alimentaron con vegetación natural en San Cristóbal, Provincia de Santa Fe, Argentina.

2. ANÁLISIS

Se analizaron los compuestos: hexaclorociclohexano (a y g-hch) heptacloro y su epóxido, aldrin, dieldrin, clordano (isómeros a y g), endosulfán I y II (ó a y b), p'p'ddt y p'p'dde.

Los solventes y reactivos utilizados fueron los siguientes: solución de p-metoxiazobenceno 0,3 g/100ml n-hexano; éter de petróleo, éter etílico, acetona, n-hexano y metanol calidad plaguicida; sulfato de sodio

tratado con n-hexano en extractor Soxhlet y conservado luego a 130 °C hasta su uso; patrones de plaguicidas certificados (Applied Science USA).

El clean-up (o limpieza de los extractos) se realizó con alúmina neutra Fluka, 100-120 mesh, activada durante 4 horas a 800 °C en muffa y conservada posteriormente en estufa a 130 °C.

Previo a su uso, la misma fue desactivada al 5% en peso, mediante la adición de agua destilada; luego se dejó reposar durante una noche previa a su uso.

La obtención de la grasa en manteca se realizó de acuerdo a Lenardón *et al.* (1994) fundiendo a baja temperatura una alícuota sobre papel de filtro; en leche se siguió la técnica usada por Maitre *et al.* (1994) en la que se extrae la grasa con metanol y éter de petróleo.

La técnica utilizada para la extracción de la grasa de sustituto lácteo en polvo fue la propuesta por la Association of Official Analytical Chemist (AOAC 1984), para lo cual se disolvió en agua de alta pureza.

La instrumentación analítica se compuso de cromatógrafos VARIAN 3400 y 3700 con detectores de captura electrónica (ECD) Ni⁶³. Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: columna: DB 5 y DB 608 de 30 m x 0,25 y 0,53mm; carrier helio y nitrógeno; temperatura de horno: 200 y 210° C; temperatura del detector: 320 °C; temperatura de inyección: 220 y 230° C

Para la separación de los plaguicidas y análisis cromatográfico se siguió el procedimiento de Maitre *et al.* (1994); se determinaron porcentajes de recuperación, límites de detección y repetibilidad (CV%), trabajando con blancos de grasa fortificada con cantidades conocidas de soluciones estándar de los plaguicidas en estudio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La técnica analítica utilizada mostró buenos valores de recuperación de los plaguicidas en estudio y alta sensibilidad que se manifiesta en los valores de límite de detección, Cuadro 1.

En el 87 % y 79 % de las muestras de manteca y leche respectivamente, se encontró al menos uno de los plaguicidas investigados sin haberse superado en ningún caso individual, los valores sugeridos por FAO (1998) y WHO (1985), Cuadro 2. Esto pone de manifiesto que en todas las muestras se detectan compuestos pero que el grado de contaminación cuantitativo es bajo.

El hecho de encontrarse cantidades importantes de metabolitos en relación a la concentración de sus predecesores, sugiere que los residuos provienen de larga data en razón de la perdurabilidad que caracteriza a los organoclorados. Aún cuando los valores son bajos, hay aparición de compuestos cuyo uso está prohibido desde hace 7 años (Poder Ejecutivo 1992). Comparando los resultados publicados con anterioridad para manteca (Lenardón *et al.*, 1994) y leche (Maitre *et al.*, 1994), sobre un estudio similar realizado en muestras de la misma zona geográfica e idénticas marcas comerciales (Cuadro 2), se verifica una fuerte disminución en las concentraciones de los residuos de todos los compuestos estudiados en ambas matrices.

Los valores de insecticidas organoclorados detectados en leche de búfala son muy inferiores a los de vaca y sensiblemente diferentes a los propuestos por FAO/WHO. Sin embargo los valores toman importancia debido a que las muestras de leche de búfalas provienen de una región donde el uso de agroquímicos es escasa o nula. La alimentación del ganado constituye la principal fuente que origina la presencia de los resi-

Cuadro 1. Valores medios de recuperación (R), Coeficiente de Variación (CV%) y límite de detección (LD) en grasa de leche fortificada.

Plaguicidas	R %	CV %	LD (mg/kg)
α -hch	92,4	18,3	0.0010
γ -hch	100,8	15,8	0.0010
heptacloro	88,5	12	0.0001
h. epoxi	80,7	13,5	0.0006
aldrin	89,2	9,8	0.0008
dieldrin	86,3	8,5	0.0019
α -clordano	103,4	7,3	0.0018
γ -clordano	100,5	9,5	0.0005
endosulfan I	85,8	9,6	0.0005
endosulfan II	91,3	11,5	0.0007
p'p'ddt	85,3	17,6	0.0020
p'p'dde	87,4	5,3	0.0020

Cuadro 2. Concentración media de compuestos organoclorados en muestras de leche de vaca (n = 48), manteca (n = 48), leche de búfala (n = 60), sustituto lácteo (n = 16), en Argentina y LMRs propuestos en el Codex (mg/kg de grasa).

Plaguicida	manteca (autores)	leche de vaca (autores)	sustituto lácteo (autores)	búfalo (autores)	leche de vaca 1994 ^(z)	manteca 1994 ^(y)	FAO/WHO
α -hch	0,001	0,001	n.d.	0,0038	0,0085	0,018	0.01
γ -hch	0,005	0,003	n.d.	0,0038	0,0421	0,040	0.006
heptac. + epoxi	0,011	0,008	n.d.	0,0069	0,0549	0,016	0.006
aldrin + dieldrin	0,007	0,003	n.d.	0,0021	0,0388	0,058	0.006
α + γ -Clordano	0,0031	0,001	n.d.	0,0040	0,0232	s.d.	0.002
Endosulfán I + II	0,012	0,009	n.d.	s.d.	0,0169	s.d.	0.004
isómeros del ddt	0,016	0,011	n.d.	n.d.	0,9900	0,036	0.02

n.d. = no detectado; s.d. = sin dato; z Maitre 1994; y Lenardón 1994

duos de compuestos clorados en la leche. Si bien no existen antecedentes del uso de estos compuestos en la región donde se desarrolla la producción de búfalos, su presencia podría deberse a las precipitaciones características de un clima subtropical que lavan la atmósfera y arrastran plaguicidas provenientes de otras regiones (Kalantzi *et al.*, 2001).

El sustituto lácteo de origen vegetal, mostró carencia de residuos, ya que los valores hallados no superaron el límite de detección calculado para el método analítico.

Los valores hallados, Cuadro 2 permiten concluir que en forma generalizada, los residuos de plaguicidas de origen agrícola llegan a la leche fluida de vaca y a su subproducto manteca.

Las bajas concentraciones encontradas en este estudio y el hecho de no superar los valores sugeridos por FAO demuestran que el grado de contaminación es cuantitativamente bajo. A pesar de ello, la importancia de los residuos de plaguicidas clorados se debe a que debido a su liposolubilidad se depositan y acumulan en materia grasa lo cual favorece los procesos de bioconcentración. Dichos procesos se evidencian en el orden de magnitud de los residuos en leche materna encontrados por Lenardón *et al.*, (2000), es decir son valores elevados si se los compara con las concentraciones halladas en otras matrices estudiadas en este trabajo. Esto coincide con los hallazgos de Allsopp *et al.* (1998), Nriangu & Simmons (1990) y Stevens *et al.* (1993).

Ali *et al.* (1993) señala que en India las concentraciones de p'p'ddt, p'p'dde, p'p'ddd, lindano y aldrin no superan a los límites de tolerancias establecidos por FAO/WHO en las diferentes muestras estudiadas y son mayores a los de este estudio. John *et al.* (2001) encuentra contaminación de residuos de plaguicidas en leche de búfalos de India que resultan superiores a los hallados para

vaca en Argentina, de modo similar a lo que encuentra Kara *et al.* (1999) en leche bovina de una región de Turquía.

CONCLUSIONES

El estudio pone de manifiesto la disminución en las concentraciones de residuos de plaguicidas en las matrices estudiadas, respecto a años anteriores. Asimismo, queda evidenciado que el uso masivo del organoclorado endosulfán en soja, no se manifiesta como un factor de contaminación en leche, manteca ni tampoco en el sustituto lácteo. Por el contrario los resultados refuerzan las teorías de que los plaguicidas organoclorados, muchos de ellos cuales han sido dejados de lado hace muchos años, siguen presentes en el ecosistema y se bioconcentran.

Los valores encontrados en este trabajo pueden ser una muestra de la incidencia de las reglamentaciones impulsado por procesos de integración económica (MERCOSUR) y exigencias comerciales (Unión Europea) que favorecieron la disminución en el uso de clorados.

BIBLIOGRAFIA

- ALBERT, L.** 1997. Compuestos orgánicos persistentes. En: Introducción a la toxicología ambiental. Cap.20. Centro de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud de la OMS.
- ALI, A.; M. METWALLY; N. AHMED & A. ANV.** 1993. Pesticide residues in milk and their distribution among dairy products. Egyptian Journal of Dairy Science, 21 (2): 291 – 299.
- ALLSOPP, M.; R. STRINGER & P. JOHNSTON.** 1998. Persistent organochlorines in

- humans. Greenpeace Laboratories, Dept. Biological Sciences. University of Exeter. Príncipe of Road, Exeter EX4 4PS, UK.
- AOAC.** 1984. Official Methods of Analysis. Method 29.012. Association of Official Analytical Chemistry.
- BROOKS, G.T.** Chlorinated Insecticides. Vol I. 1974. CRC Press, Ohio. 249p.
- CASAFE.** Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizante. 2001. Guía de productos fito-sanitarios 2001. CASAFE. 9 edición. Buenos Aires.
- FAO.** 1998. El estado mundial de la agricultura y la alimentación. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma.
- JOHN, P.; N. BAKORE & P. BHATNAGAR.** 2001. Assessment of organochlorine pesticide residue levels in dairy milk and buffalo milk from Jaipur City, Rajasthan, India. *Environmental International* 26; 231-236.
- KARA, H.; A. AKTUMSEK & F. NIZANHOGLU.** 1999. Some organochlorine pesticides in commercial milk Konya-region/Turkey. *Fresenius Envir. Bull.* 8: 257- 263.
- KALANTZI, O; R. ALCOCK; P. JOHNSTON; D. SANTILLO & R. JONES.** 2001. The global distribution of PCB's and organochlorine pesticides in butter. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1013 – 1018.
- LENARDON, A.; M. MAITRE DE HEVIA & S. ENRIQUE DE CARBONE.** 1994. Organochlorine pesticides in Argentinean butter. *Sci. Total Environ.* 144. 273-277.
- LENARDÓN, A.; E. LORENZATTI & S. ENRIQUE.** 1998. Monitoreo de insecticidas organoclorados y organofosforados en el río Paraná (km 600). *Pesticidas Revista de Ecotoxicología e Meio Ambiente* 8, 57-66.
- LENARDÓN, A & S. ENRIQUE.** 1998. Plaguicidas organoclorados en peces del río Paraná. *Nature Neotropicalis.* 29 (2).
- LENARDON, A & E. LORENZATTI.** 2000. Un arma de doble filo. *Enfasis Alimentación.* 2: 38-40.
- LENARDON, A.; M. MAITRE; E. LORENZATTI & S. ENRIQUE.** 2000. Plaguicidas organoclorados en leche de madres de Santa Fe, Argentina *Acta Toxicológica Argentina* 8 (1): 2-4.
- LOHMAN, R.; A. OCKENDEN; J. SHEARS & K. JONES.** 2001. Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins-dibenzofurans (PCDD/FS) and non-orthobiphenyls (PCB) along North South Atlantic transect. *Env. Sci and Technol.* 35.,4046-4053
- LORENZATTI, E.** 2002. Seguimiento de las concentraciones de residuo de endosulfán durante la producción y procesamiento de soja (*Glycine max*). Tesis de Magister. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina.
- MAGyC.** 2002. Ministerio de Agricultura Industria y Comercio. <http://www.santa-fe.gov.ar/magic>
- MAITRE, M; P. DE LA SIERRA; A. LENARDON; S. ENRIQUE & F. MARINO.** 1994. Pesticide residue levels in Argentinian pasteurised milk. *Sci. Total Environ.* 155. 105-108.
- MATTUO, Y.; J. LOPEZ; Y. CASANOVA; T. MATUO & L. LOPEZ.** 1992. Organochlorine pesticide residues in human milk in the Riberão Preto region, state of São Paulo. Brazil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22:167-175.
- NAUMANN, K.** 2000 Influence of chlorine substituents in biological activity of chemicals: a review. *Pest Mang. Sci.* 56: 3-21.
- NRIANGU, J & M. SIMMONS.** 1990. Food contamination from environmental sources. *Advances in Environ. Sci Technol.* Vol 23 Wiley Series.
- PODER LEGISLATIVO NACIONAL.** 1992. Ley 24051 Residuos Peligrosos y sus decretos reglamentarios. Poder Legislativo Nacional. Buenos Aires, Argentina.

- SCHENCK, F.** 2000. Determination of organochlorine and organophosphorus pesticides in eggs using a solid phase extraction clean-up. *J. Agric. Food Chem.* 48, 6412–6415.
- STEVENS, M. F.; G. EBELL & P. SAILASAVONA.** 1993. Organochlorine pesticides in western Australian nursing mothers. *The Medical Journal of Australia.* 158, 15th 238-241.
- WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION.** 1985. Regional Office for Europe. European Regional Programme on Chemical Safety. Organohalogen compounds in human milk and related hazard. bilthoven: WHO; January 9-11.
- VOLZ, A.; J. JOHNSTON. & D. GRIFFIN.** 2001. Solid phase extraction gas chromatography/electron capture detector method for the determination of organochlorine Pesticides in Wildlife Whole Blood. *J. Agric. Food Chem.* 49 2741–2745.