Bioagro 27(1): 27-36. 2015

RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN LA CÁSCARA E INTERIOR DE LA PAPA (*Solanum tuberosum* L.) PROVENIENTE DE UNA REGIÓN AGRÍCOLA DEL ESTADO MÉRIDA, VENEZUELA

Pedro Benítez-Díaz[1,2], Leticia Miranda-Contreras[1], Yuri Molina-Morales[1], Beluardi Sánchez-Gil[1] y Alirio Balza-Quintero[1]

RESUMEN

Dada la naturaleza tóxica de los plaguicidas y a su constante aplicación en cultivos agrícolas destinados al consumo humano, el objetivo del presente trabajo fue determinar la presencia de residuos plaguicidas en la cáscara y la porción interna de la papa (*Solanum tuberosum* L.), cosechadas en el Municipio Rivas Dávila del estado Mérida, Venezuela. Para el análisis, se utilizó el método SPE-HPLC-DAD. En la cáscara se detectaron ocho plaguicidas: clorpirifos (7,3 mg·kg^{-1}), diazinon (11,8 mg·kg^{-1}), dimetoato (0,56 mg·kg^{-1}), metamidofos (5,0 mg·kg^{-1}), carbofuran (1,4 mg·kg^{-1}), mancozeb (11,4 mg·kg^{-1}), metomilo (0,030 mg·kg^{-1}) y metribuzin (0,10 mg·kg^{-1}), todos ellos por encima del límite máximo de residuos (LMR) establecidos por el Codex Alimentarius y la Comunidad Europea. En la porción interna se detectaron residuos de cinco plaguicidas considerados potentes neurotóxicos y disruptores endocrinos: clorpirifos (13 mg·kg^{-1}), diazinon (5,2 mg·kg^{-1}), metamidofos (4,5 mg·kg^{-1}), carbofuran (1,13 mg·kg^{-1}) y mancozeb (2,51 mg·kg^{-1}), todos por encima del LMR. Llama particularmente la atención las concentraciones extremadamente altas del diazinon y clorpirifos; este último parece concentrarse en el interior del tubérculo. Se recomienda eliminar la cáscara antes de consumir o procesar la papa, particularmente porque en el interior del tubérculo disminuye la frecuencia de detección y casi todos los plaguicidas disminuyen su concentración. Estos resultados demuestran que el uso inadecuado de plaguicidas en cultivos de papa podría afectar negativamente la calidad del tubérculo, poniendo en riesgo la salud de los consumidores finales del producto.

Palabras clave adicionales: Agroquímicos, Bailadores, seguridad alimentaria, SPE-HPLC-DAD

ABSTRACT

Pesticide residues in peel and pulp of potato (*Solanum tuberosum* L.) coming from an agricultural region of Mérida State, Venezuela

Given the toxic nature of pesticides and their usual application in agricultural crops grown for human consumption, the aim of this study was to determine the presence of pesticide residues in peel and pulp of potato (*Solanum tuberosum* L.), harvested at the Rivas Dávila Municipality of Mérida, Venezuela. For analysis, the SPE-HPLC-DAD method was used. In the peel, eight pesticide residues, considered as potent neurotoxic and endocrine disruptors, were detected: chlorpyrifos (7.3 mg·kg^{-1}), diazinon (11.8 mg·kg^{-1}), dimethoate (0.56 mg·kg^{-1}), methamidophos (5.0 mg·kg^{-1}), carbofuran (1.4 mg·kg^{-1}), mancozeb (11.4 mg·kg^{-1}), methomyl (0.030 mg·kg^{-1}) and metribuzin (0.10 mg·kg^{-1}), all exceeding the MRLs set by Codex Alimentarius and the European Community. In the pulp, just five pesticide residues were detected: chlorpyrifos (13 mg·kg^{-1}), diazinon (5.2 mg·kg^{-1}), methamidophos (4.5 mg·kg^{-1}), carbofuran (1.13 mg·kg^{-1}) and mancozeb (2.51 mg·kg^{-1}), all of them above the MRLs. The extremely high concentrations of diazinon and chlorpyrifos particularly draws attention, the latter seems to concentrate more in the pulp. It is recommended to remove the skin before eating or processing potatoes, particularly because in the pulp, the frequency of detection diminished and almost all of the pesticides decreased in concentration. These results demonstrate that the improper use of pesticides in potato crops could adversely affect tuber quality, making vulnerable the health of the final consumers of the product.

Additional key words: Agrochemicals, alimentary security, Bailadores, SPE-HPLC-DAD

Recibido: Octubre 6, 2014 Aceptado: Febrero 10, 2015

[1] Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Ernesto Palacios Prü", Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.
[2] Dpto. de Botánica y Ciencias Básicas, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, Universidad de Los Andes. Mérida 5101. Venezuela. e-mail: lmiranda@ula.ve

INTRODUCCIÓN

Entre los compuestos químicos más utilizados y de mayor relevancia en la agricultura moderna se encuentran los plaguicidas sintéticos. Estos compuestos contribuyen a la reducción de daños y pérdidas producidas por malezas, insectos y enfermedades infecciosas, redundando además en la calidad y durabilidad de los productos alimenticios (Benítez y Miranda, 2013). Sin embargo, debido a su naturaleza tóxica, cancerígena, teratogénica, capacidad de bioacumulación y persistencia en el medio ambiente, los plaguicidas se encuentran entre las sustancias químicas más peligrosas a las cuales está expuesto el ser humano (Damalas y Eleftherohorinos, 2011). Además de la contaminación de los suelos y fuentes de agua, podría decirse que uno de los principales problemas a los que se enfrenta la población mundial es la presencia de residuos de plaguicidas en los productos agrícolas de consumo humano (Murcia y Stashenko, 2008; Damalas y Eleftherohorinos, 2011). Esta preocupación se pone de manifiesto en la normativa establecida por las organizaciones multinacionales (FAO y OMS, 2005; OIT, 2010; EFSA-UE, 2012; US-EPA, 2012), con el fin de garantizar la salud de los trabajadores agrícolas y consumidores finales de los productos alimenticios, así como la protección del medio ambiente.

Venezuela no escapa a esta problemática, razón por la cual en los últimos años se han realizado una serie de estudios sobre la contaminación ambiental por agroquímicos en áreas de intensa actividad agrícola (Flores et al., 2011; Uzcátegui et al., 2011; Molina et al., 2013) y el efecto de la exposición a plaguicidas sobre animales de laboratorio y trabajadores agrícolas (Segnini de Bravo et al., 2005; Benítez y Miranda, 2009; Miranda et al., 2013). Adicionalmente, se han realizado trabajos sobre la presencia de residuos de plaguicidas en diferentes productos agropecuarios tales como productos lácteos, frutas y vegetales (Izquierdo et al., 2004; Quintero et al., 2008; Medina et al., 2010). Uno de los productos agrícolas de mayor interés para su estudio es la papa (*Solanum tuberosum* L.) debido a su alto consumo y volumen de producción mundial y nacional (Rodríguez, 2012).

En Venezuela la papa llegó a ser el principal cultivo en el renglón de raíces y tubérculos, estimándose su consumo en 17,9 kg por persona por año (FAO, 2009; Zambrano et al., 2010). Las mejores condiciones para el cultivo de la papa se encuentran en la región andina que comprende los estados Táchira, Mérida y Trujillo, los cuales contribuyen con el 69 % de la producción nacional, siendo el estado Mérida el que ocupa el primer lugar (Corporación de Los Andes, 2010). Dentro del estado Mérida, una de las zonas con características geográficas más propicias para el cultivo de papa es el municipio Rivas Dávila. En trabajos realizados anteriormente en este municipio, se ha encontrado evidencia que apuntan hacia una sobredosificación y redundancia en la aplicación de plaguicidas que actúan sobre la misma plaga (Flores et al., 2011; Molina et al., 2013), coincidiendo con lo reportado para otros municipios del estado Mérida, otras regiones del país y otros países (Ospina et al., 2008; Yari y Ripanti, 2008; Benítez y Miranda, 2013). Por otra parte, se ha reportado que los trabajadores agrícolas de la zona muestran alteraciones en algunos indicadores bioquímicos de intoxicación por plaguicidas organofosforados y carbamatos (Miranda et al., 2013).

El objetivo del presente trabajo fue realizar un estudio sobre la presencia de residuos de plaguicidas en la cáscara y la porción interna de papas cosechadas en municipio Rivas Dávila. Específicamente, se determinó la presencia de los plaguicidas organofosforados (OF): malation, etil paration, metil paration, metamidofos, dimetoato, clorpirifos y diazinon; carbamatos y ditiocarbamatos (CB): carbofuran, metomilo y mancozeb; triazinas (TA): atrazina y metribuzin; y el derivado de urea (DU): linuron.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los siguientes estándares de plaguicidas fueron obtenidos de la casa comercial AccuStandard: metil paration (99%), paration etílico (100,1 $\mu g \cdot mL^{-1}$), metamidofos (100,4 $\mu g \cdot mL^{-1}$), dimetoato (98,9 $\mu g \cdot mL^{-1}$), diazinon (100,2 $\mu g \cdot mL^{-1}$), clorpirifos (100,1 $\mu g \cdot mL^{-1}$), malation (100,4 $\mu g \cdot mL^{-1}$), carbofuran (98,5 %), metomilo (100,1 $\mu g \cdot mL^{-1}$), mancozeb (99 %), atrazina (99 %), metribuzin (99 %) y linuron (100,7

$\mu g \cdot mL^{-1}$). Los solventes orgánicos utilizados fueron de grado HPLC: acetonitrilo (Mallinckrodt), metanol (J.T. Baker), dicloroetano (Merck) y acetona (Merck). El agua ultra pura fue obtenida de un sistema de purificación Millipore Milli Q. Para la extracción en fase sólida y preconcentración de las muestras se emplearon cartuchos C_{18} Waters (Sep-Pak C_{18} VAC RC, 500 mg, 3 mL).

Para la recolección de muestras se seleccionaron al azar cuatro fincas con sembradíos de papa, ubicadas en los alrededores de la población de Bailadores, capital del municipio Rivas Dávila del estado Mérida, Venezuela. Las dimensiones de las fincas variaron entre 1 y 4 ha, con pendientes que se encuentran entre 40 y 50 %, según mediciones topográficas realizadas por los propietarios de las fincas. El municipio Rivas Dávila se encuentra ubicado al suroeste del estado Mérida con una altitud promedio de 1774 msnm, sobre una amplia meseta de tipo aluvial originada por los sedimentos del río Mocotíes.

La temperatura media anual en la zona de muestreo, fluctúa entre 10 y 18 ºC (Corporación de Los Andes, 2010). Al momento de la cosecha se recolectaron de cada finca seis submuestras de 500 g, tratando de cubrir toda su extensión, para obtener una muestra compuesta de 3 kg, las cuales fueron transportadas al laboratorio y lavadas con agua corriente. De cada muestra compuesta se seleccionaron al azar cinco tubérculos de cada finca para un total de 20 muestras, de aproximadamente 600 g cada una, a las cuales se analizó la cáscara (peridermis) y la parte interna del tubérculo (conjunto de tejidos: corteza, parénquima vascular y médula).

Para extraer los residuos de plaguicidas se utilizó el procedimiento recomendado en el Bulletin 900B de Supelco (2004) para frutas y hortalizas, mediante el cual se homogeneizaron por separado la cáscara y porción interna de papa en acetonitrilo. Luego se añadió cloruro de sodio y la mezcla fue homogeneizada nuevamente. Se dejó decantar y posteriormente se transfirió el sobrenadante a un tubo de centrífuga, se agregó sulfato de sodio y se agitó vigorosamente para después centrifugar a 3000 rpm durante 5 min. Al finalizar la centrifugación, se transfirió una alícuota del sobrenadante a un tubo de ensayo de 15 mL y se evaporó el solvente en una centrífuga al vacío hasta llevar el volumen del extracto a 1,0 mL.

Una vez realizado el procedimiento descrito anteriormente, se llevó a cabo la extracción en fase sólida, según el procedimiento desarrollado y validado por Flores et al. (2011), el cual consistió en activar los cartuchos Sep-Pak mediante una bomba de vacío, pasando volúmenes iguales de dicloroetano, acetonitrilo y agua MilliQ a pH 3. Una vez activados los cartuchos se pasaron los extractos de plaguicidas, se hizo un lavado con agua MiliQ y posteriormente secados aplicando vacío. Seguidamente, los plaguicidas retenidos fueron eluidos con acetona grado HPLC, la cual fue evaporada posteriormente en una centrífuga al vacío y finalmente el residuo de plaguicida fue resuspendido en fase móvil A, empleada para el análisis cromatográfico. Las muestras obtenidas fueron filtradas por una membrana Durapore de 0,45 µm y refrigeradas a -20 °C hasta el momento del analisis.

El análisis de residuos de plaguicidas fue realizado en un sistema de HPLC-DAD Agilent serie 1200, el cual permite trabajar simultáneamente en diferentes longitudes de onda (λ) y seleccionar el valor de λ que proporciona la mayor sensibilidad (el mayor coeficiente de extinción molar) para cada analito en la misma corrida. En este caso, los compuestos fueron detectados y cuantificados por su absorbancia a 220, 230 y 300 nm.

La cuantificación se llevó a cabo por el método del estándar externo identificando los picos por su tiempo de retención y confirmada su identidad a través de los espectros de la librería construida en el programa ChemStation. Los parámetros y datos cromatográficos fueron controlados y analizados a través del ChemStation. Para el análisis se utilizó una columna de fase reversa C_{18} de 5 µm de tamaño de partícula y dimensiones de 4,6 mm x 250 mm (Spherisorb), la cual se mantuvo a 33 °C. Para la separación fue empleado un gradiente lineal de 0-100 % de fase móvil B, en 115 min, a un flujo de 0,7 $mL \cdot min^{-1}$. La fase móvil A estaba compuesta por 20 % de metanol en agua ajustada a pH 4,6 con ácido fosfórico, y la fase móvil B contenía 90 % de metanol en agua con pH 4,6.

Los resultados fueron expresados como el promedio ± desviación estándar, la significación estadística se calculó por el método t-Student

utilizando el programa Graph Pad InStat 3.

RESULTADOS

En el Cuadro 1 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de los residuos de plaguicidas presentes en cáscara y porción interna de papa. Como se puede observar, la variabilidad de los resultados es bastante grande para cada uno de los plaguicidas analizados, la desviación estándar relativa en la cáscara varía entre 16 % (clorpirifos) y 65 % (mancozeb), y en el interior de la papa entre 23 % (clorpirifos) y 40 % (metamidofos).

Los principios activos etil paration, malation y metil paration, pertenecientes al grupo químico OF, así como atrazina (TA) y linuron (DU) no fueron encontrados en las muestras analizadas. La frecuencia de detección de plaguicidas en la cáscara de papa fue de 61,5 % (8 de los 13 principios activos estudiados), mientras que en el interior disminuyó a 38,5 % debido a que no fueron detectados los principios activos dimetoato (OF), metomilo (CB) y metribuzin (TA). Tanto en la cáscara como en la porción interna, los plaguicidas que presentaron la mayor frecuencia de detección individual fueron metamidofos (OF), carbofuran (CB) y mancozeb (CB). Los principios activos encontrados en mayor concentración en la cáscara fueron diazinon (11,8 $mg \cdot kg^{-1}$) y mancozeb (11,4 $mg \cdot kg^{-1}$), mientras que en el interior las mayores concentraciones las presentaron clorpirifos (13 $mg \cdot kg^{-1}$) y diazinon (5,2 $mg \cdot kg^{-1}$).

Cuadro 1. Residuos de plaguicidas ($\overline{X} \pm$ SD) en cáscara y porción interna de la papa cosechada en el municipio Rivas Dávila del estado Mérida, Venezuela. Los principios activos se reúnen por grupo químico y se presenta la frecuencia de detección en las muestras analizadas

Grupo químico	Plaguicida	Cáscara		Porción interna	
		$mg \cdot kg^{-1}$	Frecuencia (%)	$mg \cdot kg^{-1}$	Frecuencia (%)
Organofosforados (OF)	Clorpirifos	7,3 ± 1,2 B	56,3	13 ± 3 A	37,5
	Diazinon	11,8 ± 4,2 A	62,5	5,2 ± 1,7 B	31,3
	Dimetoato	0,56 ± 0,12	18,8	ND	ND
	Metamidofos	5,0 ± 1,3 a	75,0	4,5 ± 1,8 a	81,3
Carbamatos (CB)	Carbofuran	1,40 ± 0,43 a	100	1,13 ± 0,34 b	100
	Mancozeb	11,4 ± 7,4 A	93,8	2,51 ± 0,87 B	81,3
	Metomilo	0,030 ± 0,009	50,0	ND	ND
Triazina (TZ)	Metribuzin	0,10 ± 0,02	37,5	ND	ND

Letras mayúsculas diferentes junto a la concentración de cada plaguicida indican diferencias estadísticas extremadamente significativas ($P \leq 0,0001$) entre la cáscara y la porción interna; letras minúsculas diferentes indican diferencia estadísticas moderadamente significativas ($P \leq 0,03$); letras minúsculas iguales indican ausencia de diferencias ($P > 0,20$). ND: No detectado

Se puede observar que la tendencia mayoritaria es que la concentración de los plaguicidas en la porción interna de la papa fue menor que en la cáscara (Cuadro 1). El único principio activo que tuvo un comportamiento diferente fue clorpirifos, cuya concentración en el interior del tubérculo fue casi el doble que en la cáscara, siendo esta diferencia estadísticamente significativa ($P \leq 0,0001$). Para el caso de metamidofos y carbofuran, las concentraciones en la porción interna fueron ligeramente menores que en la cáscara, pero no hubo diferencias significativas en el metamidofos ($P \geq 0,20$) pero sí fueron significativas para carbofuran ($P \leq 0,03$).

En el caso del diazinon, la concentración en la porción interna fue prácticamente la mitad que en la cáscara, y en el mancozeb la concentración fue la quinta parte que en la cáscara; en ambos casos las diferencias fueron estadísticamente significativas ($P \leq 0,0001$). Como se comentó anteriormente, dimetoato, metomilo y metribuzin no fueron detectados en la porción interna del tubérculo.

En la Figura 1 se muestra una comparación del contenido total de plaguicidas OF y CB presentes en la cáscara e interior de la papa. Se encontró

que el contenido total de OF en el interior y cáscara fue prácticamente el mismo (P>0,05), alrededor de 24 $mg \cdot kg^{-1}$, lo cual se debe fundamentalmente al alto contenido de clorpirifos en el interior de la papa. Para el caso de los CB, la concentración total en la porción interna (4 $mg \cdot kg^{-1}$) fue tres veces menor a la encontrada en la cáscara (13 $mg \cdot kg^{-1}$), con diferencias estadísticamente significativas (P≤0,0001). La concentración total de CB en la cáscara fue prácticamente la mitad de la concentración total de OF (P≤0,001), y la concentración total de CB en la porción interna fue seis veces menor que la concentración total de OF (P≤0,001). Las TA presentaron niveles muy bajos en la cáscara y no se detectaron en la porción interna.

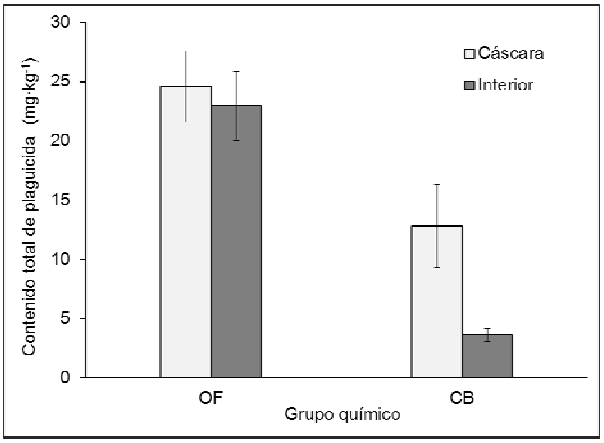

Figura 1. Contenido total de plaguicidas organofosforados (OF) y carbamatos (CB) detectados en cáscara e interior de la papa. La diferencia entre la concentración total de CB en la cáscara y la porción interna es estadísticamente significativa (P≤0,0001). Las líneas verticales representan el error estándar

DISCUSIÓN

El Reglamento General de Plaguicidas actualmente vigente en Venezuela fue publicado el año 1992 y no contiene regulaciones para los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos (LMR), pero en las disposiciones transitorias (Artículo 40) se indica que para efectos de prohibición y restricciones en el uso de plaguicidas se deberán tomar en consideración las disposiciones de la OMS, US-EPA y EU (Gaceta Oficial, 1992). En la actual Ley de Salud Agrícola Integral (Gaceta Oficial, 2008), se establecen los procedimientos para el control e inspección de las actividades que involucran fabricación, comercialización, almacenamiento, transporte y aplicación de plaguicidas, pero no se actualiza la normativa sobre el control de los residuos de estos productos químicos en el ambiente, ni las restricciones que deben ser tomadas en cuenta para evitar los problemas de salud públicas ocasionados por la utilización inadecuada de los mismos (Benítez y Miranda, 2013).

Por las razones expuestas, para la discusión de los resultados obtenidos se utilizan los LMR establecidos por la Comisión del Codex Alimentarius (FAO y OMS, 2005) y la Unión Europea (EFSA-UE, 2012; EU Pesticide Database, 2013) para el rubro papa, los cuales se muestran en Cuadro 2.

La gran variabilidad observada en los datos que se recogen en el Cuadro 1, se debe entre otros factores a la accidentada topografía de la zona donde se realizó el estudio. La pendiente del terreno influye sobre la dinámica de los plaguicidas en el suelo, afectando los procesos de lixiviación y arrastre, los cuales a su vez dependen de las características fisicoquímicas del suelo y los plaguicidas, y de la cantidad de agua que cae al suelo por lluvia y riego (Leistra y Boesten, 2010; Duffner et al., 2012). En los alrededores de la población de Bailadores, el relieve varía entre fondo de valle y alta montaña, con cambios de altitud que van de 1000 a 4500 msnm (Corporación de Los Andes, 2010).

Específicamente, la pendiente de las parcelas donde fueron tomadas las muestras varía entre 40 y 50 %. En otras palabras, existen variables relacionadas con la ubicación del cultivo que pueden tener incidencia sobre la cantidad de plaguicidas a la que están expuestos los tubérculos, lo que trae como consecuencia los altos valores de desviación estándar observados. Este comportamiento coincide con lo reportado por otros autores que han determinado residuos de plaguicidas en papa y otros productos agrícolas (Murcia y Stashenko, 2008; Thompson et al., 2011).

En primera instancia, al revisar la frecuencia de detección de plaguicidas (Cuadro 1), los resultados parecen indicar que la eliminación de la

cáscara reduce parcialmente el riesgo de contaminación para el consumidor de papa. En la porción interna se detectaron tres plaguicidas menos que en la cáscara y además, la frecuencia de detección disminuyó para los principios activos clorpirifos, diazinon y mancozeb. Para el carbofuran, la frecuencia de detección se mantuvo constante y sólo se detectó un ligero aumento en la frecuencia de detección para el metamidofos.

En la cáscara de papa, prácticamente todos los plaguicidas detectados se encuentran por encima de los límites permitidos, sólo metomilo y metribuzin están cercanos, aunque ligeramente por encima de sus LMR (Cuadros 1 y 2). El resto de los plaguicidas muestran concentraciones alarmantemente altas, siendo el caso más importante el diazinon (11,8 $mg \cdot kg^{-1}$) que se encuentra 1.180 veces por encima del LMR.

En el caso de la porción interna del tubérculo, a pesar de que sólo se detectaron cinco de los ocho plaguicidas encontrados en la cáscara, sus niveles se mantienen por encima del LMR y siguen siendo extremadamente altos, llamando particularmente la atención los casos del clorpirifos y diazinon (Cuadros 1 y 2). Para clorpirifos, se encontró que su concentración en la porción interna fue casi el doble que en la cáscara, para ubicarse 6,5 veces por encima del LMR (Cuadro 1).

Con respecto al diazinon, a pesar de que su concentración disminuyó a la mitad, se mantiene 520 veces por encima de su LMR (Cuadro 1 y 2). Por tanto, los resultados parecen indicar que a pesar de que en la cáscara se encuentra un mayor número de plaguicidas y en general, en mayor concentración, eliminarla sólo resuelve el problema parcialmente debido a que los principios activos que penetran y permanecen en el interior de la papa siguen constituyendo un riesgo de contaminación para el consumidor final del producto.

Es importante destacar que metamidofos (insecticida OF) y carbofuran (fungicida CB) son plaguicidas de acción sistémica (Murcia y Stashenko, 2008) que penetran a la planta a través de la raíz, por lo tanto no sorprende encontrarlos en el interior de la papa, y que además mantengan su frecuencia de detección y concentración prácticamente iguales que en la cáscara (Cuadro 1). Estos resultados también podrían sugerir que no se esperó el tiempo suficiente, después de la fumigación, para que estos plaguicidas sistémicos fueran eliminados por el metabolismo de la planta y pudieran alcanzar los niveles permisibles antes que el tubérculo sea cosechado. Por el contrario, los insecticidas (OF) clorpirifos y diazinon, y el fungicida mancozeb (CB), son plaguicidas no sistémicos que actúan por contacto, ingestión o inhalación, los cuales en principio deberían ser eliminados en el proceso de descascarado o pelado (Murcia y Stashenko, 2008).

Cuadro 2. Límites máximos de residuos (LMR) permitidos para los plaguicidas detectados en cáscara e interior de la papa cosechada en el municipio Rivas Dávila del estado Mérida, Venezuela

Compuesto	LMR ($mg \cdot kg^{-1}$)
Clorpirifos	2,000 *
Diazinon	0,010 *
Dimetoato	0,050 *
Metamidofos	0,050 *
Carbofuran	0,100 *
Mancozeb	0,200 *
Metomilo	0,020 *
Metribuzin	0,100 **

*: según la Comisión del Codex Alimentarius; **: según la EU Pesticides Data Base

Los principios activos clorpirifos, diazinon, metamidofos y mancozeb fueron reportados en aguas superficiales del municipio Rivas Dávila, en concentraciones que superan ampliamente los límites permitidos (Molina et al., 2013) y los autores reportan que hay indicios de sobredosificación de estos plaguicidas en la práctica agrícola que se realiza en la zona, además de una redundancia en la utilización de insecticidas OF que actúan sobre la misma plaga. Flores et al. (2011) también indican que la utilización excesiva de plaguicidas ha tenido efecto sobre la calidad del agua potable que se consume en la región de Bailadores, donde se han reportado residuos de mancozeb, carbofuran, diazinon y metamidofos en varios acueductos. Es probable que la sobredosificación de los plaguicidas no sistémicos, aunado al hecho de no esperar el tiempo suficiente entre la fumigación y

la cosecha, para que estos se degraden en el ambiente, esté relacionada con su aparición y permanencia en la porción interna de papa en niveles por encima del LMR. La tesis de la sobredosificación y cosecha antes de tiempo cobra mayor importancia cuando encontramos estudios que indican que al utilizar clorpirifos, siguiendo las instrucciones del proveedor, su concentración en papa se encuentra por debajo del LMR (Rigueira et al., 2013). Más aún, en otros países productores de papa y considerados grandes consumidores de plaguicidas como Bangladesh y China no se reportan cantidades tan altas de plaguicidas y particularmente de clorpirifos, como las encontradas en la papa cultivada en la región de Bailadores (Chowdhury et al., 2013; Yuan et al., 2014).

Los residuos de plaguicidas presentes en la cáscara e interior de la papa pueden tener efectos nocivos sobre la salud de los consumidores debido a que los principios activos mancozeb, carbofuran, diazinon y clorpirifos han sido catalogados como compuestos disruptores endocrinos (CDE). Este tipo de compuestos afecta negativamente el sistema endocrino y los procesos controlados por las hormonas en el humano (Frye et al., 2011; Mnif et al., 2011). Tal es el caso del mancozeb, que actúa inhibiendo la producción de la hormona tiroidea, lo cual a su vez tiene un efecto negativo sobre el desarrollo del sistema nervioso central (Miranda-Contreras et al., 2005).

Aunado al efecto negativo de los CDE se presenta el bien conocido efecto de los plaguicidas OF como inhibidores de la acetilcolinesterasa. Más aún, se ha señalado que los principios activos clorpirifos y metamidofos son potenciales inductores de la neuropatía retardada inducida por OF (OPIDN, por sus siglas en inglés); éste es un desorden neurodegenerativo que surge como consecuencia de la exposición crónica a estas sustancias (Emerick et al., 2012). Adicionalmente, se ha demostrado en animales de laboratorio que los plaguicidas metamidofos y mancozeb pueden ocasionar alteraciones en la liberación de neurotransmisores en el sistema nervioso central (Miranda et al., 2005; Noriega et al., 2011).

Lo discutido anteriormente sugiere que el consumidor final del producto, con o sin cáscara, podría estar expuesto simultáneamente a un conjunto de sustancias que pueden tener un efecto sinérgico o aditivo, lo cual podría ocasionar al organismo un daño mayor que el producido por cada uno de ellos cuando actúan por separado (Mnif et al., 2011; Frye et al., 2011). Los resultados indican que la concentración total de OF prácticamente es la misma en cáscara y porción interna (Figura 1), encontrándose alrededor de 11 veces por encima de la sumatoria de los respectivos LMR (2,11 $mg \cdot kg^{-1}$). En el caso de los CB, a pesar de que hay una disminución importante de su concentración total en el interior del tubérculo (Figura 1), aún se encuentra casi 13 veces por encima de la sumatoria de los LMR (0,30 $mg \cdot kg^{-1}$).

CONCLUSIONES

En conclusión, se detectaron residuos de los plaguicidas clorpirifos, diazinon, dimetoato, metamidofos, carbofuran, mancozeb, metomilo y metribuzin en la cáscara y porción interna de la papa (*Solanum tuberosum* L.) cultivada en el municipio Rivas Dávila del estado Mérida, Venezuela. Los niveles encontrados se ubicaron por encima de los LMR (FAO/OMS y UE) y la mayoría de ellos mostraron concentraciones alarmantemente altas. Es recomendable eliminar la cáscara del tubérculo antes de consumirlo o procesarlo, debido a que a través de esta práctica se pueden eliminar principios activos como dimetoato, metomilo y metribuzin. Además, la mayoría de los plaguicidas que penetran al interior del tubérculo se encuentran en concentraciones menores que en la cáscara.

Es importante remarcar que el uso inadecuado de plaguicidas en el municipio Rivas Dávila del estado Mérida, Venezuela, pudiera estar afectando la calidad de otros rubros agrícolas que allí se producen y la seguridad alimentaria de los consumidores finales de estos productos. La información obtenida refleja la importancia de implementar programas de vigilancia y monitoreo de residuos de plaguicidas en alimentos y más allá de esto, la necesidad de implementar nuevos mecanismos de producción que permitan una utilización racional de los plaguicidas.

Un cambio hacia una práctica agrícola sostenible u orgánica, basada en el manejo integral de plagas se reflejaría directamente en el

incremento de la calidad de los productos agrícolas, la salud y calidad de vida de los pobladores de las zonas de producción agrícola y en la calidad de la dieta del consumidor final de los alimentos.

AGRADECIMIENTO

Al Ing. Carlos Alberto Contreras Oballos por su valiosa colaboración en la realización del presente trabajo. Esta investigación fue financiada por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) a través del Proyecto S1-2002000281.

LITERATURA CITADA

1. Benítez-Díaz, P. y L. Miranda-Contreras. 2013. Contaminación de aguas superficiales por residuos de plaguicidas en Venezuela y otros países de Latinoamérica. Rev. Int. Contam. Ambie. 29: 7-23.
2. Benítez-Díaz, P. y L. Miranda-Contreras. 2009. Efectos de la exposición prenatal a paraquat sobre el desarrollo de la transmisión sináptica aminoacídica en la corteza cerebral parietal del ratón. Invest. Clín. 50(4): 465-478.
3. Chowdhury, A.M., A.N. Fakhruddin, M. Islam, M. Moniruzzaman, S.H. Gan y M.K. Alam. 2013. Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography-mass spectrometry. Food Control 34: 457-465.
4. Corporación de Los Andes. 2010. Dossier Estadal y Municipal, Mérida. http://www.corpoandes.gov.ve/ (consulta del 01/2013).
5. Damalas, C. e I. Eleftherohorinos. 2011. Pesticide exposure, safety issues, and risk assessment indicators. Int. J. Environ. Res. Public. Health 8(5): 1402-1419.
6. Duffner, A., J. Ingwersen, C. Hugenschmidt y T. Streck. 2012. Pesticide transport pathways from a sloped Litchi orchard to an adjacent tropical stream as identified by hydrograph separation. J. Environ. Qual. 41(4): 1315-1323.
7. EFSA-UE. 2012. European Food Safety Authority http://www.efsa.europa.eu/. (consulta del 12/11/2012).
8. Emerick, G., G. De Oliveira y A. dos Santos, M. 2012. Ehrich. Mechanisms for consideration for intervention in the development of organophosphorus-induced delayed neuropathy. Chem. Biol. Interact. 199(3): 177-184.
9. EU Pesticide database. 2013. http:/ec.europa.eu/ (consulta del 01/2013).
10. FAO, OMS. 2005. El codex alimentarius, Roma, Italia: Servicio de gestión de publicaciones FAO. 1-41.
11. FAO. 2009. FAOSTAT. http://faostat.fao.org/ (consulta del 01/2013).
12. Flores-García, M., Y. Molina-Morales, A. Balza-Quintero, P. Benítez-Díaz y L. Miranda-Contreras. 2011. Residuos de plaguicidas en aguas para consumo humano en una comunidad agrícola del estado Mérida, Venezuela. Invest. Clín. 52(4): 295-310.
13. Frye, C., E. Bo, G. Calamandreis, L. Calzá, F. Dessi-Fulgheri, M. Fernández, L. Fusani, O. Kahss, M. Kajta, Y. Le Pagess, H.B. Patisaul, A. Venerosi, A.K. Wojtowicz y G.C. Panzica. 2011. Endocrine disrupters: A review of some sources, effects, and mechanisms of actions on behaviour and neuroendocrine system. J. Neuroendocrinol. 24: 144-159.
14. Gaceta Oficial. 1992. Reglamento General de Plaguicidas. República de Venezuela. Decreto 1847. Caracas.
15. Gaceta Oficial. 2008. Ley de Salud Agrícola Integral. República Bolivariana de Venezuela. Decreto 5890. Caracas.
16. Izquierdo, P., M. Allara, G. Torres, A. García y M. Piñero. 2004. Residuos de plaguicidas organoclorados en fórmulas infantiles. Rev. Cient. FCV-LUZ 14(2): 147-152.
17. Leistra, M. y J. Boesten. 2010. Pesticide leaching from agricultural fields with ridges and furrows. Water Air Soil Pollut 213: 341-352.
18. Medina, C., M. Allara, P. Izquierdo, E. Sánchez, M. Piñero y G. Torres. 2010. Residuos de insecticidas organoclorados en yogurt firme de tres marcas comerciales, elaborado en Venezuela. Rev. Cient. FCV-LUZ 20(2): 203-211.

19. Miranda-Contreras, L., R. Dávila-Ovalles, P. Benítez-Díaz, Z. Peña-Contreras y E. Palacios-Prü. 2005. Effects of paraquat and mancozeb exposure on amino acid synaptic transmission in developing mouse cerebellar cortex. Brain Res. Dev. Brain Res. 160(1): 19-27.

20. Miranda-Contreras L., R. Gómez-Pérez, G. Rojas, I. Cruz, L. Berrueta, S. Salmen, M. Comenares, S. Barreto, A. Balza, L. Zavala, Y. Morales, Y. Molina, L. Valeri, C.A. Contreras y J.A. Ozuna. 2013. Occupational exposure to organophosphate and carbamate pesticides affects sperm chromatin integrity and reproductive hormone levels among venezuelan farm workers. J. Occup. Health 55: 195-203.

21. Mnif, W., A. Hadj Hassine, A. Bouaziz, A. Bartegi, O. Thomas y B. Roig. 2011. Effect of endocrine disruptor pesticides: A Review. Int. J. Environ. Res. Public Health 8: 2265-2303.

22. Molina-Morales, Y., M. Flores-García, A. Balza-Quintero, P. Benítez-Díaz y L. Miranda-Contreras. 2013. Niveles de contaminación por plaguicidas en aguas superficiales de una región agrícola del Estado Mérida, Venezuela, entre 2008 y 2010. Rev. Int. Contam. Ambient. 29(1): 289-301.

23. Murcia, A., E. Stashenko. 2008. Determinación de plaguicidas organofosforados en vegetales producidos en Colombia. Agro Sur 36(2): 71-81.

24. Noriega-Ortega, B., E. Armienta-Aldana, J. Cervantes-Pompa, E. Armienta-Aldana, E. Hernández-Ruiz, V. Chaparro-Huerta, A. Bravo-Cuellar y C. Beas-Zárate. 2011. GABA and dopamine release from different brain regions in mice with chronic exposure to organophosphate methamidophos. J. Toxicol. Pathol. 24: 163-168.

25. OIT. 2010. Organización Internacional del Trabajo. Repertorio de recomendaciones prácticas sobre seguridad y salud en la agricultura. Oficina Internacional del Trabajo Ginebra, Ginebra, 1-4.

26. Ospina J., F. Manrique y N. Ariza. 2008. Salud, ambiente y trabajo en poblaciones vulnerables: los cultivadores de papa en el centro de Boyacá. Rev. Fac. Nac. Salud Pública 26(2): 143-152.

27. Quintero, A., M. Caselles y G. Ettiene. 2008. Monitoring of organophosphorus pesticide residues in vegetables of agricultural area in Venezuela. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 81(4): 393-396.

28. Rigueira L.M., K.L. Ribeiro, M.E. Queiroz, A.A. Neves, L. Zambolim y R.M. Oliveira. 2013. Determination of chlorpyrifos and thiamethoxam in potato tuber (*Solanum tuberosum* L.) and soil of Brazil using solid-liquid extraction with low temperatura partitioning (SLE/LTP). J. Braz. Chem. Soc. 24(12): 2042-2049.

29. Rodríguez-Pérez, L. 2012. Ecofisiología del cultivo de la papa (*Solanum tuberosum* L.). Rev. Colomb. Cien. Hortic. 4(1): 97-108.

30. Segnini de Bravo, M., J. Medina, S. Marcano, H. Finol y A. Boada. 2005. Effects of herbicide on the kidney of two Venezuelan cultured fishes: *Caquetaia kraussii* and *Colossoma macropomum* (Pisces: Ciclidae and Characeae). Rev. Biol. Trop. 53(1): 55-59.

31. Supelco. 2004. Grupo Sigma-Aldrich. Solid phase extraction of pesticides from fruits and vegetables, for analysis by GC or HPLC. Sigma-Aldrich Co., Bellefonte, PA - USA.

32. Thompson, T., R. Dimock, R. Bradbury, R. Rieve y M. Fehr. 2011. Pesticides in fresh potato sold in farmer's markets in Alberta, Canada. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 87(5): 580-585.

33. US-EPA. 2012. US Environmental Protection Agency. Pesticides: Regulating Pesticides. http://www.epa.gov/pesticides/regulating/tolerances.htm (consulta del 29/10/2013).

34. Uzcátegui, J., Y. Araujo y L. Mendoza. 2011. Residuos de plaguicidas organoclorados y su relación con parámetros físico-químicos en suelos del Municipio Pueblo Llano, Estado Mérida. Bioagro 23(2): 115-120.

35. Yari, Z. y F. Ripanti. 2008. Evaluación diagnostica preliminar de tipos de control y uso de plaguicidas en los municipios Miranda y Pueblo Llano, estado Mérida. Agric. Andina. 14: 59-83.

36. Yuan, Y., C. Chen, C. Zheng, X. Wang, G. Yang, Q. Wang y Z. Zhang. 2014. Residues of chlorpyrifos and cypermethrin in vegetables and probabilistic exposure assessment for consumers in Zhejiang Province. Food Control 36: 63-68.

37. Zambrano, J., I. Quintero, A. Valera, M. Maffei, H. Coraspe y W. Materano. 2010. Evaluación de clones promisorios de papa (*Solanum tuberosum* L.) en el estado Trujillo. II Atributos de calidad. Rev. Fac. Agron. LUZ 27: 399-417.