



Residuos de  
Plaguicidas

Los plaguicidas son sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos y otros productos agrícolas.

Bajo el término plaguicidas se incluye una gran variedad de productos químicos que difieren considerablemente en cuanto a modo de acción, absorción por el organismo, metabolismo, eliminación y toxicidad para el ser humano.

La utilización de plaguicidas ofrece ventajas tan importantes para el rendimiento de los cultivos que hace que sea muy difícil prescindir de esta práctica tal y como está concebida hoy la agricultura. Sin embargo, no hay que olvidar que se trata de sustancias que han de ser utilizadas adecuadamente para evitar su toxicidad tanto para los aplicadores de los productos en el campo, como para el medio ambiente y para los consumidores de los alimentos, ya que en éstos pueden quedar residuos de los tratamientos. Para que no representen riesgos para la salud de los consumidores, los plaguicidas deben utilizarse siguiendo los códigos de buenas prácticas agrícolas.

La legislación establece cuáles son los Límites Máximos de Residuos (LMRs) permitidos para cada plaguicida en cada producto alimenticio. En concreto en España, el RD 280/1994<sup>46</sup> regula los límites máximos de residuos de plaguicidas y su control en determinados productos de origen vegetal. Asimismo se han establecido contenidos máximos para los residuos de plaguicidas en los productos alimenticios de origen animal<sup>47,48</sup>.

El control de la adecuación de los productos alimenticios a lo dispuesto en los Decretos anteriores constituye una importante tarea de vigilancia compartida por las Instituciones competentes en materia de Agricultura y Sanidad. Pero, desde el punto de vista sanitario, es además muy importante valorar la exposición real a los residuos de plaguicidas presentes en el conjunto de la dieta y determinar su relación con los valores toxicológicos de referencia (IDTs).

La determinación de ingestas de residuos de plaguicidas a través de la dieta comenzó en 1990 con la vigilancia de 16 compuestos pertenecientes al grupo de los organoclorados. En 1992 se incluyó la determinación de N-metil carbamatos (17 compuestos) y ditiocarbamatos y en 1994 se añadieron también plaguicidas organofosforados (25 compuestos). Sólo se han calculado ingestas para aquéllos plaguicidas que aparecen en más de una ocasión por encima de los límites de determinación de las técnicas analíticas. Para la estimación de las ingestas de residuos de plaguicidas, los valores inferiores al límite de determinación se han considerado iguales a cero.

## P plaguicidas organoclorados

El riesgo de la exposición a plaguicidas organoclorados se asocia fundamentalmente con la exposición a largo plazo, debido a su persistencia en el medio ambiente, acumulación en la grasa corporal y carcinogenicidad en animales de experimentación. Muchos de estos compuestos son potentes inductores de enzimas microsomales y pueden modificar el metabolismo de otras sustancias químicas<sup>49</sup>.

Debido a su liposolubilidad son bien absorbidos por vía oral y tras su distribución en el organismo se acumulan en el tejido adiposo. Los procesos de biotransformación generan en muchos casos metabolitos tóxicos con capacidad de acumulación similar a la del compuesto original. Se excretan principalmente en orina pero también pueden eliminarse por la leche. Por todo ello la vigilancia de los residuos de plaguicidas organoclorados ha de incluir algunos de los principales metabolitos. Cabe esperar que los alimentos de origen animal sean los que presenten los contenidos mayores.

La legislación establece límites máximos de residuos para muchos plaguicidas organoclorados pero las materias activas autorizadas en el Estado español para aplicaciones agrícolas sólo son: endosulfan, lindano y metoxicloro<sup>50</sup>.

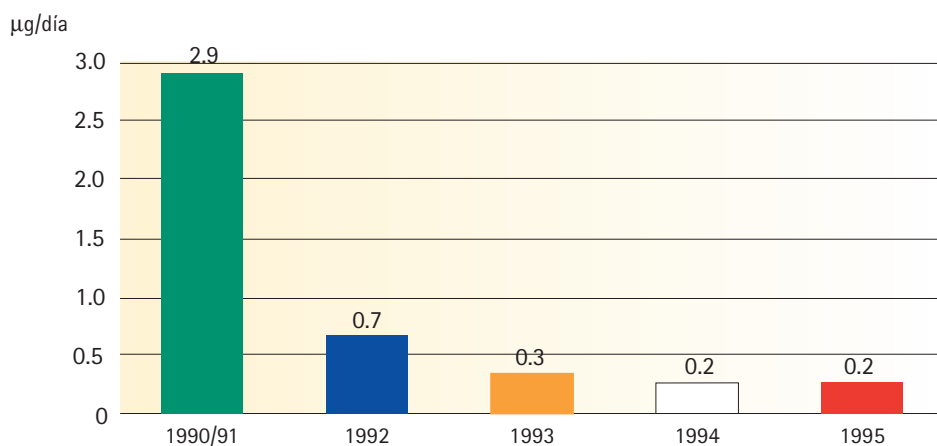
Los plaguicidas organoclorados han sido analizados en los 16 grupos de la dieta. Durante el periodo 1990/91 se analizaron 10 dietas consecutivas, pero los bajos valores obtenidos condujeron a una reducción de la frecuencia de las determinaciones, que se han limitado a dos dietas anuales durante el periodo 1992-1995.

Los análisis incluyen la determinación de 16 compuestos:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$ -HCH, HCB, heptacloro, heptacloro-epóxido, aldrin, dieldrin, endrin,  $\alpha$  y  $\beta$ -endosulfan, DDT, DDD, DDE y metoxicloro.

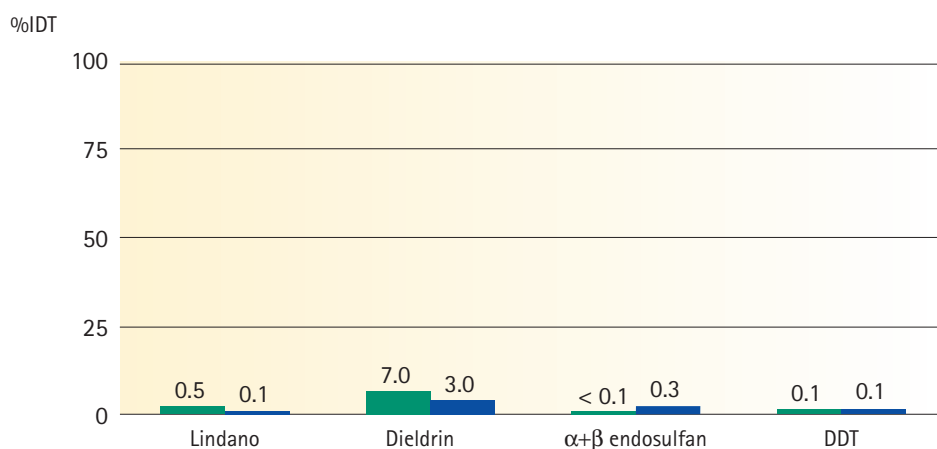
De las 4608 posibles combinaciones grupo de la dieta/plaguicida individual, sólo en un 5% de las ocasiones los niveles han superado el límite de determinación de la técnica analítica y siempre, excepto en el caso del lindano ( $\gamma$ -HCH), las concentraciones han sido muy bajas, cercanas a dicho límite (1-10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  según los grupos). El DDE es el compuesto que se detectó con mayor frecuencia seguido del lindano y del dieldrin.

Los niveles de lindano en la mayoría de las muestras del grupo del pan están por debajo del límite de determinación (1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) o no superan los 3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Sin embargo, en dos de las dietas del periodo marzo 1990-marzo 1991 se detectaron cantidades anormalmente elevadas (31 y 133  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) que, como fue caracterizado en su día, se debían a la utilización incorrecta de dicho plaguicida en una panificadora. Tras solucionarse el problema se ha podido comprobar que la ingesta de lindano, que fue de 2.9  $\mu\text{g}/\text{día}$  en ese periodo, descendió considerablemente

en los años posteriores (Figura 12). La IDT para el lindano es de 8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  peso<sup>51</sup> por lo que una ingesta de 2.9  $\mu\text{g}/\text{día}$  en una persona de 68 kg representa únicamente un 0.5% de dicho valor (Figura 13).



**F** Figura 12 Evolución de la ingesta de lindano, 1990-1995  
*Trends in the dietary intake of lindane, 1990-1995*



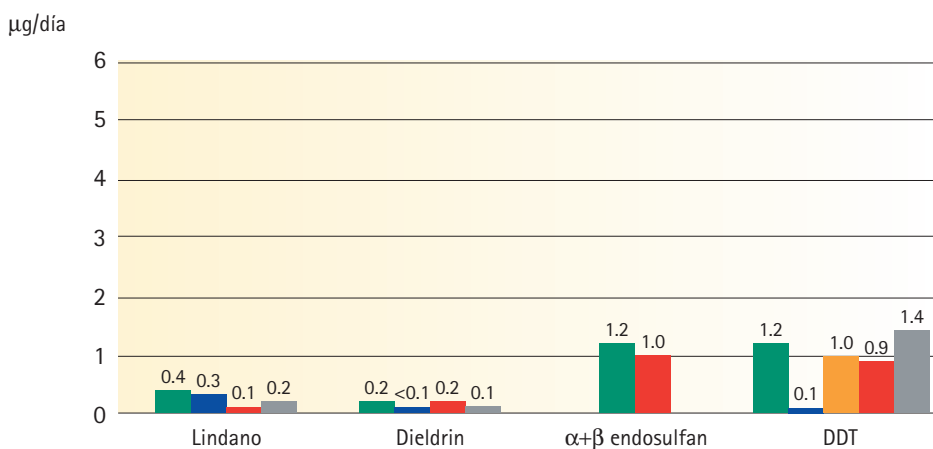
**F** Figura 13 Ingestas de plaguicidas organoclorados expresadas como porcentaje de la IDT correspondiente  
*Dietary intake of organochlorine pesticide residues expressed as percentage of the appropriate TDI*

En la Figura 13 se presentan las ingestas medias de lindano, dieldrin (aldrin+dieldrin), endosulfan ( $\alpha+\beta$ ) y DDT (DDT+DDE+DDD) separadas en dos periodos 1990/91 y 1992/95 como porcentajes de sus correspondientes IDTs. Dichas ingestas han resultado muy bajas, inferiores en todos los casos al 7% de las IDTs correspondientes.



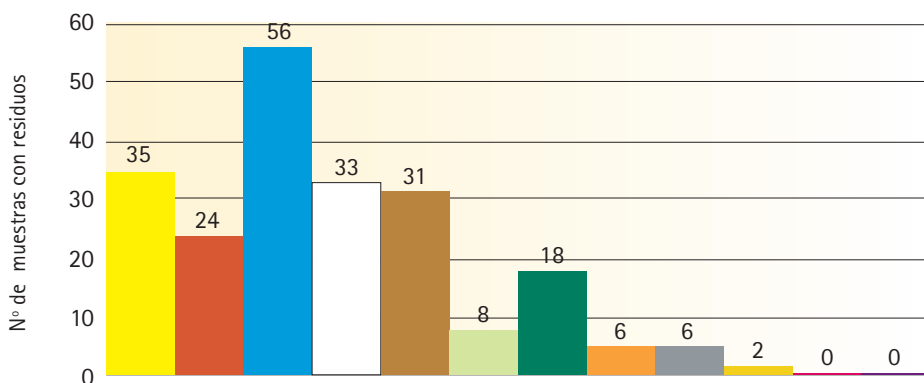
En la Figura 14 se presentan los datos más recientes de la vigilancia de plaguicidas organoclorados llevados a cabo por otros países. Los resultados del Reino Unido, Holanda, EEUU y Japón de los últimos años se comparan con los de la CAPV 1992/95 y como se puede observar las ingestas de plaguicidas organoclorados son en general muy pequeñas. Se ha evitado presentar junto a estos datos los correspondientes a estudios anteriores llevados a cabo por otros países, ya que las ingestas han experimentado un descenso progresivo desde la prohibición y/o limitación de su uso en las décadas anteriores y se dificultaría la comparación de los resultados.

- CAPV (1992-1995)
- Reino Unido (MAFF, 1992)<sup>52</sup>
- Holanda (Brussaard et al., 1996)<sup>23</sup>
- EEUU (Gunderson, 1995)<sup>26</sup>
- Japón (Nakagawa et al., 1995)<sup>53</sup>



**F** Figura 14 Ingestas de plaguicidas organoclorados en distintos países  
*Dietary intake of organochlorine pesticide residues in different countries*

- Huevos / Eggs
- Carnes y D. cárnicos  
*Meat and Meat P.*
- Pescados / Fish
- Leche y D. Lácteos  
*Milk an Dairy P.*
- Pan y Cereales  
*Bread and Cereals*
- Legumbres y Frutos secos  
*Pulses and Nuts*
- Patatas y Verduras  
*Potatoes and Vegetables*
- Frutas / Fruits
- Azúcares  
*Sugar and Preserves*
- Aceites y grasas  
*Fats and Oils*
- Bebidas no-alcohólicas  
*Non-alcoholic beverages*
- Bebidas alcohólicas  
*Alcoholic beverages*



**F** Figura 15 Número de muestras con residuos de plaguicidas organoclorados en los distintos grupos de la dieta  
*No of samples with detected organochlorine pesticide residues in the different total diet groups*

Como ya se ha dicho, los plaguicidas organoclorados se acumulan en la grasa de los animales dada su liposolubilidad y persistencia y, por tanto, es lógico que sea en los alimentos de origen animal (pescados, huevos, leche y productos lácteos) donde se hayan encontrado residuos con mayor frecuencia (Figura 15).

## P plaguicidas organofosforados

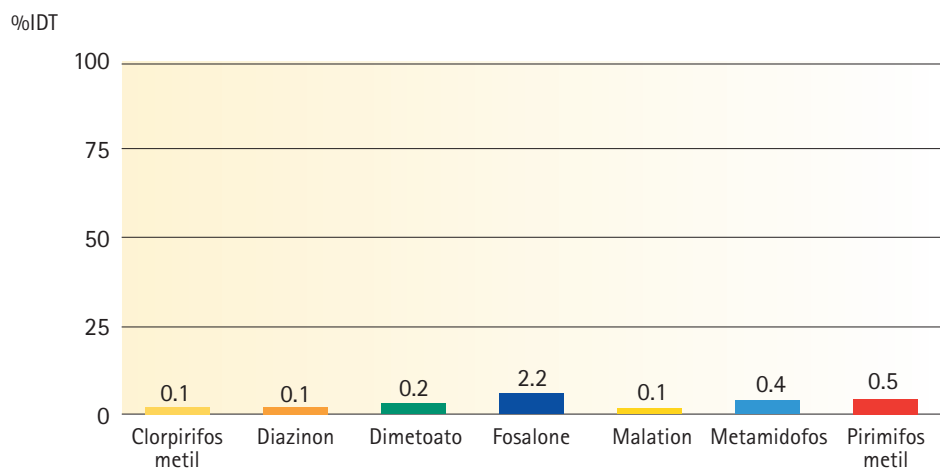
Los plaguicidas organofosforados son los más utilizados en la agricultura debido a su escasa persistencia en el medio ambiente y a su gran actividad. Son potencialmente muy tóxicos para el hombre pero los riesgos se asocian sobre todo con episodios de intoxicaciones agudas que cursan con la sintomatología colinérgica propia de la inhibición de colinesterasas. Algunos compuestos organofosforados producen además una neuropatía retardada por acción sobre la esterasa neurotóxica<sup>33</sup>.

Por sus características fisicoquímicas se absorben en proporciones elevadas por todas las vías, incluida la oral. Se metabolizan ampliamente, generando compuestos activos que, a su vez, son biotransformados a metabolitos no tóxicos. Teniendo en cuenta su degradación medioambiental y sus aspectos cinéticos se comprende que la vigilancia de sus residuos sólo se lleve a cabo sobre productos de origen vegetal.

Los plaguicidas organofosforados han sido analizados en los grupos de pan, cereales, patatas, verduras y frutas de las doce dietas correspondientes a 1994 y de seis de 1995. Se han determinado 25 materias activas: acefato, azinfos etil, azinfos metil, clorfenvinfos, clorpirifos-etil, clorpirifos-metil, diazinon, dimetoato, etion, fenitrotion, fentoato, fonofos, fosalone, fosfamidon, heptenofos, malation, metacrifos, metamidofos, metidation, ometoato, paration-etil, paration-metil, pirazofos, pirimifos-metil y quinalfos.

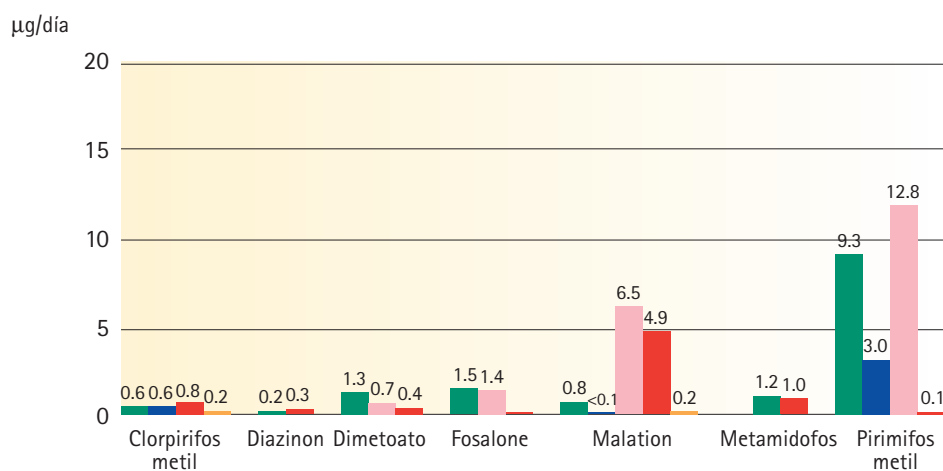
De las 2250 posibles combinaciones plaguicida/alimento, sólo se han detectado residuos en un 2% de los casos. En total, se han detectado 11 plaguicidas organofosforados de los que 4 (ometoato, acefato, clorpirifos-etil y metidation) sólo han aparecido en una única ocasión y por ello no se ha calculado una ingesta. Las ingestas de los otros 7 (clorpirifos-metil, pirimifos-metil, dimetoato, metamidofos, diazinon, fosalone y malation) están muy por debajo de las correspondientes IDTs (inferiores al 2.2% de las mismas) (Figura 16).

Por otra parte y para localizar la procedencia de los residuos, en las dietas recogidas durante 1995 se analizaron separadamente los alimentos de todos los grupos de verduras y frutas en los que se había detectado algún plaguicida. Los resultados confirmaron que los residuos se encontraban a niveles muy bajos en todos los alimentos analizados, siendo siempre inferiores a los correspondientes LMRs.



**F** Figura 16 Ingestas de plaguicidas organofosforados expresadas como porcentaje de las correspondientes IDTs, 1994-1995  
*Dietary intake of organophosphorus pesticide residues expressed as percentage of the appropriate TDI, 1994-1995*

Como se observa en la Figura 17 las ingestas de plaguicidas organofosforados son similares a las determinadas en estudios comparables llevados a cabo en otros países.



**F** Figura 17 Ingestas de plaguicidas organofosforados en distintos países.  
*Dietary intake of organophosphorus pesticide residues in different countries.*

El pirimifos-metil se ha detectado prácticamente en todas las ocasiones en los grupos de pan y cereales, a veces en cantidades elevadas si se comparan con los LMRs permitidos en granos de cereales. La presencia de residuos se debe sobre todo a su utilización postcosecha pero las ingestas representan únicamente el 0.5% de su IDT (Figura 16).

---

## Plaguicidas carbamatos

Los carbamatos tienen un comportamiento toxicológico similar al de los compuestos organofosforados ya que también son inhibidores de colinesterasas, aunque en este caso la inhibición enzimática es reversible. Al igual que los organofosforados se han relacionado con episodios de intoxicaciones agudas, pero el riesgo con los carbamatos es menor debido a la regeneración espontánea y paulatina de la actividad enzimática.

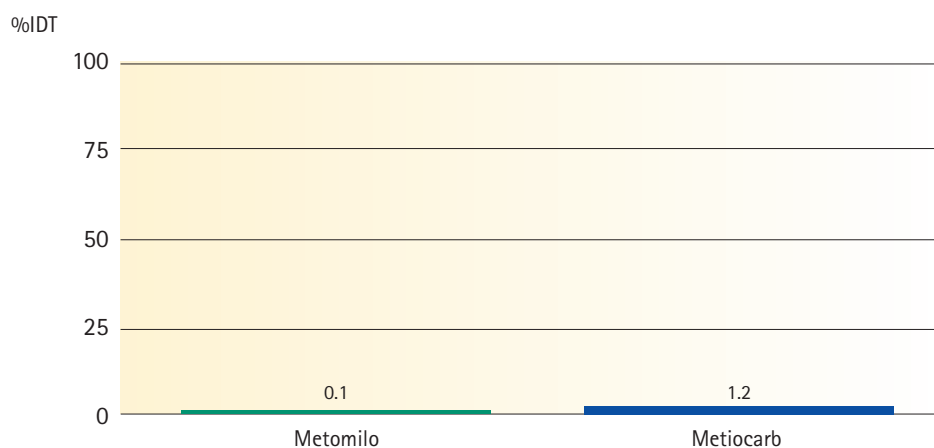
En cuanto a la vigilancia de sus residuos en alimentos, son válidas las mismas consideraciones realizadas para los organofosforados, pero por su menor utilización en los cereales no han sido analizados en este grupo. Junto al análisis de muchos de los plaguicidas N-metil carbamatos se incluyen sus principales metabolitos.

En total se han analizado 17 compuestos (aldicarb, aldicarb sulfóxido, aldicarb sulfona, bendiocarb, carbaril, carbofurano, 3-hidroxi-carbofurano, etiofencarb, etiofencarb sulfóxido, etiofencarb sulfona, metiocarb, metiocarb sulfóxido, metiocarb sulfona, metomilo, oxamilo, propoxur y tiofanox) en tres grupos de la dieta (patatas, verduras y frutas) correspondientes a 14 dietas recogidas en el periodo noviembre 1992 - diciembre 1993.

Se han detectado residuos en el 0.9% de las determinaciones. Solamente 4 plaguicidas carbamatos han aparecido por encima del límite de determinación en alguna ocasión (etiofencarb sulfóxido, metomilo, metiocarb y metiocarb sulfóxido) y de ellos el etiofencarb sulfóxido sólo lo ha hecho en una ocasión por lo que no se ha calculado una ingesta. Las ingestas de metomilo y metiocarb (incluye metiocarb sulfóxido) representan unos porcentajes muy bajos de las correspondientes IDTs, siempre inferiores al 1.2% de las mismas (Figura 18).







**F** Figura 18 Ingestas de plaguicidas N-metil carbamatos expresadas como porcentaje de la IDT correspondiente, 1992-1993  
*Dietary intake of N-methyl carbamates expressed as % of the appropriate TDI, 1992-1993*

Existen pocas estimaciones de la ingesta de plaguicidas carbamatos a través de la dieta en otros países. Las ingestas determinadas en la CAPV son bastante similares a las de EEUU<sup>26</sup>. En cuanto a los 3 grupos de la dieta en los que se han analizado estos plaguicidas, es el de verduras el que presenta el mayor porcentaje de los residuos detectados (67%). En patatas no se han encontrado residuos en ninguna ocasión aunque los plaguicidas N-metil-carbamatos son bastante utilizados en este tipo de cultivo. Esto puede atribuirse a que los compuestos más persistentes se utilizan sobre todo en los tratamientos anteriores a la siembra y que los análisis se realizan sobre la patata que previamente ha sufrido un tratamiento térmico.

## Ditiocarbamatos

Los plaguicidas ditiocarbamatos son compuestos derivados del ácido carbámico que poseen una ligera actividad anticolinesterásica y presentan una gran capacidad para la captación de metales e interacción con radicales sulfidrílo.

Dentro de este grupo de plaguicidas tienen especial interés los etilenbisditiocarbamatos (EBDCs) ya que pueden contener etilentiourea (ETU) bien como impureza o bien como producto de su degradación y/o metabolismo. La formación de ETU se favorece cuando los productos tratados con EBDCs se someten a tratamientos térmicos. La ETU posee actividad bociógena, carcinógena y teratógena<sup>55</sup>.

---

Los plaguicidas ditiocarbamatos se analizaron de forma conjunta mediante su conversión en  $CS_2$ , en los grupos de patatas, verduras y frutas correspondientes a 12 dietas, durante el periodo abril 1992 - abril 1993.

Sólo en una ocasión se obtuvieron valores por encima del límite de determinación de la técnica analítica. Se trataba de una muestra del grupo de frutas que contenía 0.14 mg/kg de  $CS_2$ . Por esta razón no se ha calculado una ingesta media para este grupo de plaguicidas. La ingesta máxima correspondiente a la dieta en la que aparece este valor resultaría ser de 53  $\mu g/día$ , es decir, inferior al 4% del valor más restrictivo para las IDTs de los compuestos de este grupo (la de ferbam y ziram)<sup>56</sup>.

Se ha estudiado la posibilidad de vigilar la exposición a estos compuestos a través de la determinación de ETU procedente de los EBDCs, en muestras de dieta total. A pesar de que la determinación de ETU es interesante desde el punto de vista toxicológico, los inconvenientes derivados de su análisis han desaconsejado la realización de ese proyecto. Teniendo en cuenta asimismo los bajos niveles de  $CS_2$  detectados en muestras de dieta total, la vigilancia de estos plaguicidas se limita en la actualidad a aquellos productos donde existen evidencias de un empleo generalizado o incorrecto (fundamentalmente vegetales de hoja).

## Controles selectivos de plaguicidas

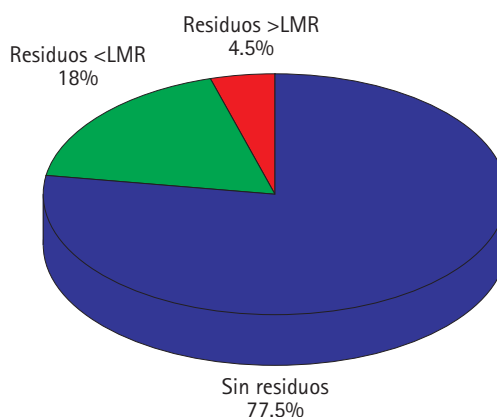
Una vez comprobado que la ingesta de residuos de plaguicidas es muy pequeña, la vigilancia de estos compuestos se orienta fundamentalmente a la realización de controles selectivos en determinados alimentos. En el establecimiento de las prioridades de selección de los alimentos que han de incluirse en los controles, se ha tenido en cuenta su importancia en el



conjunto de la dieta (alimentos básicos), los hábitos alimentarios en relación al alimento (consumo en crudo o no) y la existencia de problemas potenciales concretos (prácticas de mayor riesgo en determinados cultivos).

### Residuos de ditiocarbamatos en lechugas

Los controles selectivos de plaguicidas en la CAPV se iniciaron con la vigilancia de residuos de ditiocarbamatos en lechugas comercializadas en Guipuzcoa en 1993<sup>57</sup>. Se analizaron 66 muestras y en un 4.5% de ellas se encontraron residuos en cantidades superiores al LMR. En otro 18% de las lechugas se detectaron ditiocarbamatos pero en cantidades inferiores al LMR (Figura 19).



**F** Figura 19 Control selectivo de ditiocarbamatos en lechuga, 1993  
*Selective control of dithiocarbamate residues in lettuce, 1993*

### Residuos de plaguicidas en pan

En numerosas ocasiones se han detectado residuos de plaguicidas en el grupo del pan del estudio de dieta total por lo que se decidió llevar a cabo un control selectivo de plaguicidas en este alimento.

Se investigaron los residuos de los siguientes plaguicidas: lindano, hexaclorobenceno,  $\alpha$  y  $\beta$  - endosulfan, clorpirifos, clorpirifos-metil, malation y pirimifos-metil y en total se analizaron 82 muestras (69 de pan blanco y 13 de pan integral) en toda la CAPV. Como era de prever, se detectaron más residuos en el pan integral que en el blanco (23% en pan blanco y 69% en pan integral), aunque siempre en niveles bajos. En concreto se hallaron residuos de lindano (13  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), clorpirifos (10-24  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) y metil-pirimifos (100-218  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

El metil-pirimifos es el plaguicida que aparece más frecuentemente y en mayores cantidades en el pan, y aunque en la legislación española no se han establecido LMRs de plaguicidas en pan (sólo en granos de cereales) la Comisión del Codex Alimentarius ha fijado el LMR para metil-pirimifos en pan en 0.5 mg/kg para pan blanco y 1 mg/kg para pan integral<sup>58</sup>. Los residuos detectados han sido siempre muy inferiores a este valor.



- Las ingestas de residuos de plaguicidas a través de los alimentos son muy bajas y representan en todos los casos porcentajes de las correspondientes Ingestas Diarias Tolerables inferiores al 7%.
- En cuanto a los plaguicidas organoclorados, las ingestas se mantienen bajas durante todo el periodo 1990-1995. En el caso del lindano, a partir de 1991, se observa un descenso importante de su ingesta como consecuencia de las medidas correctoras puestas en marcha al detectar un problema de contaminación en una panificadora.
- Los grupos que más plaguicidas organoclorados aportan son los de origen animal: pescados, huevos, leche y productos lácteos.
- La presencia de residuos de plaguicidas organofosforados en cereales y pan, y especialmente de pirimifos-metil, es una constante debido a su uso en tratamientos postcosecha, aunque la ingesta de este plaguicida no representa más del 0.5% de la correspondiente IDT.
- Al igual que en el resto de países desarrollados, pero contrariamente a la percepción generalizada de la población, la presencia de residuos de plaguicidas en los alimentos presenta un amplio margen de seguridad.