

0/H.12223  
626  
I

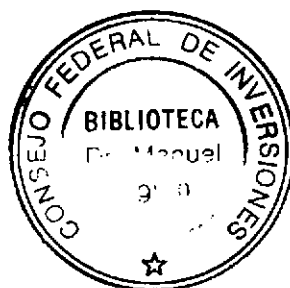
41980

## CONVENIO

### CONSEJO FEDERAL DE INVERSIONES - PROVINCIA DE MISIONES

#### Proyecto

#### Estudio de Residualidad de Plaguicidas en el Cultivo de Yerba Mate



**Primer Informe de Avance**  
20 de enero de 1997

Experto:  
Lic. Gabriela Ríos Gottschalk

## ESTUDIO DE DEGRADACION DE PLAGUICIDAS EN EL CULTIVO DE LA YERBA MATE

De conformidad con los objetivos planteados para el desarrollo del presente estudio, se remite informe correspondiente a las tres primeras actividades.

### Actividad n° 1:

Con fecha 24 de noviembre p.p., se realizó la primera reunión conjunta con el equipo técnico de investigación, a los fines de acordar y ajustar los criterios y procedimientos a seguir para el cumplimiento de las actividades previstas.

En la mencionada reunión se acordó con UNaM- Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, un plazo de 90 días para trabajar inicialmente sobre la puesta a punto de la técnica de análisis del dimetoato.

### Actividad n° 2:

En calidad de Anexo I, se adjunta Primer Informe de UNaM.-

### Actividades n° 3 y 4:

En virtud del informe mencionado en párrafo anterior, se realizó en instalaciones de la Estación Experimental INTA Cerro Azul, una segunda reunión a efectos de analizar la continuidad del proyecto, con la participación de los Ingenieros, Marcelo Mayol, Luis Belinghier y Humberto Fontana por parte del INTA y la participación de los Ings. Qcos Miguel Schmalko, Laura Ramallo y Dra. Carmen M. Floridia por parte de la coordinación conjunta con UNaM.

Dada la amplia experiencia de los expertos de INTA y el conocimiento que al respecto tienen de las prácticas de rutina para el control de plagas y hierbas que se operan en las diferentes zonas de cultivo de yerba mate, muchas de ellas, actualmente comprometidas con el cultivo y cuidados de plantaciones de tabaco, para el que se usa un herbicida comercialmente conocido bajo el nombre de TORDON, se decidió cambiar el estudio de Dicofol por el estudio del producto activo de dicho herbicida, (Piclorán). Se adjunta nota informativa.

Conforme lo previsto para el desarrollo de esta actividad, también se procedió a la identificación de organismos con competencia en la materia, y se iniciaron los respectivos contactos para obtener información precisa sobre las normativas y reglamentaciones vigentes tanto a nivel nacional, como regional e internacional (Para el caso: Códex Alimentarius en su carácter de compendio de normas de referencia internacional).

# ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS EN EL CULTIVO DE LA YERBA MATE

## INFORME DE AVANCE

Fecha : 20/01/98

### Introducción


En este periodo se trabajó sobre la puesta a punto de la técnica de análisis del dimetoato, aplicado a las hojas de la yerba mate. Para ello se realiza una aplicación a la planta y se seleccionan dos técnicas, la primera de ellas sugerida por la firma Merck, es la mas simple, pero debido a los numerosos compuestos que tiene la yerba mate, y además la interferencia que presentaba la cafeína, muy abundante en las hojas de yerba mate, no se tuvo éxito en la aplicación.

Con la segunda de ellas , sugerida por Hewlett-Packard, que se aplica en general a productos vegetales, se llegó a buen término.

En el anexo se presenta la descripción de las dos técnicas analíticas.

También cabe mencionar, que se realizó un convenio de trabajo con el INTA, estación experimental Cerro Azul, para llevar adelante este estudio.

SECRETARIA DE COMERCIO E INTEGRACION	
PROVINCIA DE MISIONES	
Nota No. ....	
E N T R O	
Día <u>20</u>	Hs. <u>8,00</u>
Mes <u>1</u>	
Año <u>98</u>	

  
Ing. MIGUEL E. SCHMALKO  
DIRECTOR DEL PROYECTO  
"Estudio de la Yerba Mate"

# **DESARROLLO DE UNA TÉCNICA ANALÍTICA PARA CUANTIFICAR EL DIMETOATO EN LA PLANTA DE LA YERBA MATE.**

Equipo de trabajo :

1) Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales :

Ferreira, Darío ; Ramallo, Laura ; Schmalko, Miguel ; Kolb, Nicolás y Escalada, Andrea

2) Estación Experimental Agropecuaria Cerro Azul-INTA :

Mayol, Marcelo Ramón y Belingheri, Luis Darío

## **Material**

Se utilizaron ramas de yerba mate proveniente de un cultivo rociado con una solución de dimetoato. La aplicación del dimetoato sobre las plantas de yerba mate se realizó en la Estación Experimental del INTA de la localidad de Cerro Azul, Misiones. Se seleccionaron 5 parcelas en diferentes lugares de la Estación Experimental. Se aplicó el dimetoato en solución con concentraciones que normalmente se utilizan en las cultivo. Las muestras se tomaron el día posterior a la aplicación. Una vez cosechadas, las ramas eran puestas en un freezer hasta su análisis.

## **Métodos de Análisis**

Se utilizaron dos técnicas de análisis. La primera en ensayar fue la más simple, utilizando cartuchos adsorbentes y ante la imposibilidad de aplicación de la misma se utilizó otra técnica mas de extracción con solventes.

1) Método de la extracción en fase sólida. (Técnica desarrollada por Merck)

Este método se utiliza normalmente en agua y consiste en hacer pasar una cantidad de la misma por una columna adsorbente en la que es retenido el plaguicida.

La técnica que se intentó utilizar para la yerba mate consistió en :

Se colocaron 20 g de yerba mate seca y 1.000 ml de agua en un recipiente y se llevó a ultrasonido durante 30 minutos. Posteriormente se filtró con papel de filtro y el filtrado se hizo pasar por una columna de extracción LiChrolut EN, 3 ml, 200 mg Standard S2. La parte retenida en la columna se extrajo con 4.5 ml de metanol, se evaporó a sequedad en un evaporador rotatorio de vacío, luego con corriente de nitrógeno y se extrajo con 150 µl de metanol. Esta solución se inyectó en el cromatografo.

El equipo utilizado es de marca Hewlett Packard Vectra 486/66xM

Detector Selectivo de Masas

Gas portador : Helio

Temperatura : 234 C

Caudal : 0.5 ml/min.

El inconveniente que se tuvo con esta técnica es que la cafeína se adsorbía junto con el plaguicida y como su concentración es de unas diez mil veces mayor que la concentración

del plaguicida, saturaba la columna de adsorción, reteniéndose solamente parte del plaguicida y además en el cromatograma su pico, al tener una concentración muy elevada, se superponía con el del plaguicida. Al intentar realizar la extracción de la columna de adsorción con nuevas porciones de metanol, en las 5 primeras, aún se tenían grandes cantidades de cafeína, por lo que después de una serie de ensayos se descartó el método.

## 2) Método de extracción y purificación con solventes (Método de Hewlett-Packard) fase

Este método es aplicado en general a productos de origen vegetal.

Se trituran 20 g de yerba seca (calculado a partir de su contenido de humedad), con agua durante 30 minutos en un mortero (El agua teniendo en cuenta su contenido de humedad deberá tener en total 100 ml).

Se agregan 200 ml de acetona y se agita durante 10 minutos. Se agregan 10 g de celite y se filtra con vacío. Se pasa a una ampolla de decantación, se agregan 20 g de  $\text{ClNa}$ , se agita y luego se deja en reposo hasta que se separan 2 fases (aproximadamente 1 hora).

Se agregan 200 ml de diclorometano, se agita fuertemente y se deja en reposo hasta separación completa de las fases (unas 12 hs). Se separan y se desecha la fase acuosa. La separación se completa centrifugando la zona de la interfase.

A la fase orgánica que queda en la ampolla se le agregan 30 g de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ . Se agita y se deja en reposo durante 20 minutos. Se filtra a través de un soporte de lana de vidrio (previamente lavado con acetona y llevado a estufa hasta sequedad) y 3 g de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

El filtrado se evapora hasta sequedad en un evaporador rotatorio de vacío y luego se pasa nitrógeno gaseoso durante 15 minutos.

Al sólido obtenido se le añaden 2 ml de isooctano y se hace pasar por una columna rellena con silicagel 60 (Mezcla N°7734, 70-230 mesh). Luego, al sólido, se le agregan 2 ml de tolueno y se pasa por la misma columna. Posteriormente se le añade a la columna 6 ml de tolueno y el líquido recogido se evapora a 1 ml y luego se se agrega tolueno hasta completar 2 ml de solución. Esta fracción constituye la **Fracción 1**.

Luego al sólido antes mencionado se le añaden 2 ml de una solución tolueno acetona (80-20 en volumen) y este líquido se vuelve a pasar por la columna. A la columna se le añaden 6 ml. El líquido recogido se evapora a 1 ml y luego se agrega mas solución hasta completar 2 ml. Esta fracción constituye la **Fracción 2**.

El procedimiento se repite utilizando como solvente acetona y la fracción recogida constituye la **Fracción 3**.

Cada una de las fracciones se inyecta en el cromatógrafo. Las condiciones de trabajo, fueron :

El equipo utilizado es de marca Hewlett Packard Vectra 486/66xM

Detector Selectivo de Masas

Gas portador : Helio

Temperatura : 234 C

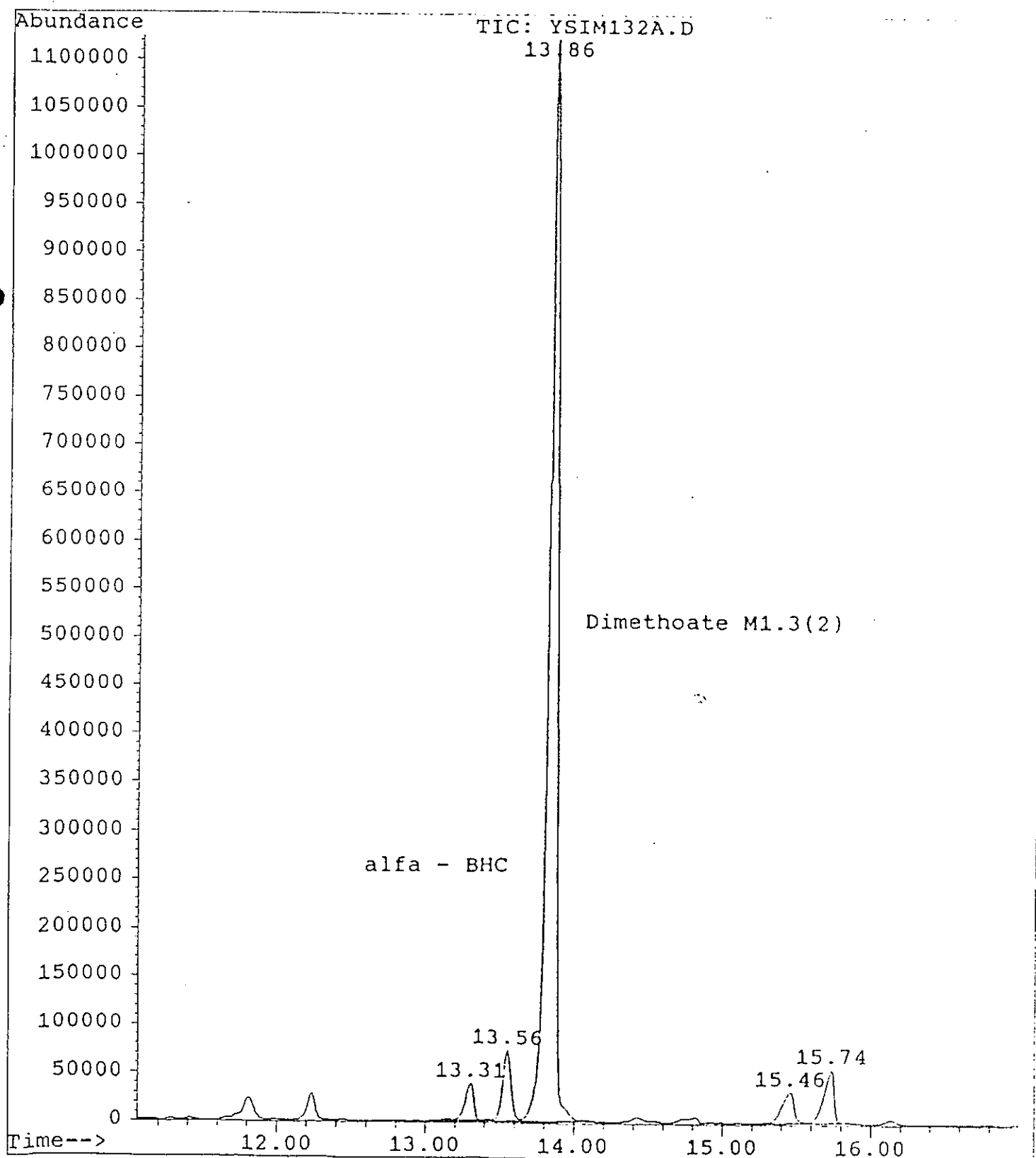
Caudal : 0.5 ml/min.

En un principio se utilizó como patrón interno el plaguicida Aldrin (recomendado por la EPA). Pero debido a que se superponía con el pico correspondiente al dimetoato (cabe mencionar que se dispone de un archivo que identifica los picos correspondiente a cada

plaguicida) se buscó utilizar otros patrones internos. Se encontró separación apreciable utilizando el isómero alfa del BHC (Lindano). Para este primer análisis, el valor de concentración encontrado fue de 4,56 partes por millón de materia seca. En la Figura 1 se puede observar el cromatograma obtenido para la Fracción 2 de la muestra. (Fracción en la que aparece el dimetoato).

FIGURA 1: Cromatograma correspondiente a la Fracción 2 de la Extracción.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\YSIM132A.D  
Operator :  
Acquired : 3 Nov 97 11:29 pm using AcqMethod PESTPPR3  
Instrument : UNaM-LAB.  
Sample Name: Yerba 1.3 fr.2 método SIM  
Misc Info : 1 ul, splitless  
Vial Number: 1



## Bibliografía

- \*Hewlett Packard. Mass Spectral Library of Pesticides. Introduction to pesticide Residue Analysis. Sample Preparation. GC/MS Parameters. 1989
- \*Merck. Liquid Chromatography in Environmental Analysis.. Custom-made products for environmental analysis. Fast and efficient : LiChrolut solid phase extraction. Pags 2-4
- \*Beltran, J. ; Hernandez, I.; Morell, I. ; Navarrete, P. and Aroca, E. Analysis of several pesticides along the unsaturated zone in an experimental citrus grove of Castellon (Spain). The Science of the total Environment, 132 . Pags 243-257. 1993
- \*Bostanian, N.J. ; Bélanger, A. ; Boudreau, F. and Mailloux, G. Dissipation of Cyhalotrin Residues on Apple Foilage and Apples at harvest. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 41. Pags 292-295. 1993.
- \*Gibbons, J.H. Pesticide Residues in Food. Technologies for Detection. Technomic Publishing Co., Inc. Pennsylvania, USA. 1989.
- \*Schmalko, M.E. ; Morawicki, R.O. ; Herrera, J.L. Santos, N.H. y Ferreyra, M.A. Estudio sobre los efectos de los productos tóxicos utilizados en el control de plagas en el cultivo de la yerba mate. Diagnóstico de la situación. Informe Final. Inédito. 1994.
- \*Ministerio de Salud y Acción Social de la Nación. Plaguicidas. La Prevención de riesgos en su uso. Manual de Adiestramiento. 2da. Edición. 1986.



## ACUERDO DE TRABAJO

EEA CERRO AZUL - INTA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, QUÍMICAS Y NATURALES - UNaM

----- En el marco del Convenio firmado entre el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) y la Universidad Nacional de Misiones (UNaM), la Estación Experimental Agropecuaria Cerro Azul, en adelante *La Estación*, representada en este acto por el Presidente del Consejo de Dirección del Centro Regional Misiones (INTA) Sr. Enrique PECZAK por una parte y la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, en adelante *La Facultad*, representada en este acto por su Decano Sr. Carlos Emilio GALIAN, celebran el presente Acuerdo de Trabajo de Colaboración Recíproca, para realizar trabajos conjuntos en el área de **PLAGUICIDAS EN YERBA MATE**, estableciendo como tema de trabajo el "Estudio de la degradación de plaguicidas en la yerba mate", esto por medio de la integración y complementación operativa-funcional de las respectivas Instituciones participantes, permitiendo de este modo la ejecución de tareas en común, facilitando el mejor aprovechamiento de los recursos humanos, técnicos, infraestructura y equipamiento. Esta modalidad de trabajo lleva implícita la posibilidad de la inclusión de acciones no expresas en el texto del presente documento, ésto con el fin único de dotar de elasticidad necesaria que permitan mediar de común acuerdo entre las partes un desarrollo más efectivo y amplio que podrá darse a través de la inclusión de otras líneas de acción que comprendan otros rubros, que no sea/n el/los referido/s en las cláusulas que se enuncian.-----

-----A los efectos de dotar de formalidad y coherencia entre las partes intervinientes y las acciones programadas se establecen las siguientes cláusulas normativas: -----

- PRIMERA: La Estación y La Facultad para la consecución del propósito expresado por una vía de una suma de medios, esfuerzos y voluntades, se comprometen a coordinar los estudios e investigación existentes o por crearse en ambas partes.-----
- SEGUNDA: La Facultad, de acuerdo a sus posibilidades aportará el equipamiento disponible y personal que actualmente ejerce las tareas en los proyectos relacionados al Área de alimentos y al Laboratorio Central, con la dedicación que se decida afectar de acuerdo a su disponibilidad.-----
- TERCERA: La Estación, de acuerdo a sus posibilidades, aportará lo siguiente: personal con dedicación establecida de acuerdo a la actividad, las parcelas donde serán aplicados los plaguicidas, su aplicación, mantenimiento de la plantación y la recolección de las muestras de hojas en las cuales se determinarán los plaguicidas.-----

- CUARTA: : Serán responsables, de la determinación de las actividades a desarrollarse, la instrumentación formal de las mismas con sus respectivos cronogramas de actividades y presupuesto, como así también la supervisión de los emprendimientos que surjan del presente acuerdo y las resultantes de las mismas. . Asignándose un coordinador o representante por cada parte interesada. De ser necesario el cambio de alguno de los representantes, la parte interesada lo comunicará a la otra por escrito.-----
- QUINTA: Las tareas que impliquen o demanden el Acuerdo deberán ser instrumentadas, bajo la forma de Proyecto de Investigación, en los cuales se determinarán en forma analítica los objetivos, materiales, métodos, recursos humanos y presupuesto necesarios para su ejecución.-----
- SEXTA: Los resultados obtenidos podrán ser utilizados por cualquiera de las partes para los fines que se consideren necesarios. Si los trabajos son divulgados en Congresos, Revistas de cualquier tipo y/o cualquier otra publicación, figurarán como autores los profesionales y las Instituciones participantes de la misma.-----
- SEPTIMA: Los bienes muebles o inmuebles que destinen al desarrollo de las actividades, continuarán en el patrimonio de la parte a la cual los mismos pertenecen.-----
- OCTAVA: Las partes se comprometen a consultarse previamente, observarán en sus relaciones el mayor espíritu de colaboración y las mismas se basarán en los principios de buena fé y cordialidad. Ambas tomarán en forma separada o conjunta recaudos a los fines de evitar cualquier tipo de interferencia que alteren el normal desarrollo de las actividades.-----
- NOVENA: En caso de ingreso de fondos y compra de nuevos bienes, se resolverá en cada caso en forma conjunta la propiedad de los mismos.-----
- DECIMA: El presente Acuerdo tendrá una duración de 3 años, a partir de su firma. De común, justificado, formal y escrito acuerdo, podrá ser ampliado por el término que se crea conveniente También determinar su conclusión y/o suspensión bajo las mismas formas.-----

-----En prueba de conformidad con las cláusulas precedentes se formaliza el presente Acuerdo, en cuatro ejemplares rubricados de igual tenor y a un mismo efecto, por La Facultad, el Sr. Decano Ing. Carlos GALIÁN y por La Estación el Sr. Presidente del Consejo de Dirección del Centro Regional Misiones - INTA. Sr. Enrique PECZAK, en Cerro Azul, Provincia de Misiones, a los .....días del mes de Junio del año mil novecientos noventa y siete.-----