



COMUNICACIONES CIENTÍFICAS. Sección: Ciencias de la Ingeniería, Agronomía y Tecnología.

Metodologías Analíticas Cromatográficas en la Evaluación de Suelos usados para el Cultivo de Especies Aromáticas y Medicinales.

Autores: *Heit, Cecilia Inés; Viturro, Carmen Inés; Molina, Ana Cristina.*

Dirección: cheit@imagine.com.ar

Universidad Nacional de Jujuy - Facultad de Ingeniería

Gorriti 237. (4600) San Salvador de Jujuy. Jujuy. Tel.-Fax: (0388) 4221576

Introducción:

La utilización de especies aromáticas fue de gran interés desde la antigüedad, a tal punto que se remonta a la época del hombre de Neandertal, el cual, según creen los arqueólogos, fue uno de los primeros en usar medicamentos a base de plantas. En 1975 se descubrió un esqueleto de alrededor de setenta mil años en Irak. Al lado de este hombre, llamado Shanidar IV, se encontraron depósitos concentrados de polen de milenrama, hierba cana y jacinto racimoso, plantas medicinales aún cultivadas y usadas por los campesinos iraquíes (Jackson, J. ,1986).

La historia registra innumerables casos que, como éste, datan de los usos y comercialización de las especies aromáticas y medicinales. Si bien cuando apareció la medicina moderna, la gente empezó a confiar más en la rápida acción de los productos farmacéuticos, en la actualidad las prácticas de utilización de especies vegetales en forma de aceites esenciales, ungüentos, inciensos e infusiones se han retomado con mayor fuerza, y las exigencias en el control de calidad de estos productos son cada vez más rigurosas.

En la Provincia de Jujuy se realizan estudios sistemáticos de cultivos, adaptación, composición y control de calidad de especies aromáticas y medicinales. La cromatografía de alta resolución es una herramienta indispensable para el control de calidad integral que permite la determinación de residuos de plaguicidas en la droga cruda vegetal. En tal sentido, los datos obtenidos respecto a la presencia de

algunos pesticidas en el material vegetal, llevan a la necesaria evaluación de calidad de un componente primario en su producción: el suelo donde se cultivan.

Existen trabajos previos que demuestran la presencia de pesticidas en cultivos de algunas especies aromáticas testeadas, aún cuando la mayoría de los agroquímicos identificados no fueron aplicados a los cultivos en forma directa. Parte de esta presencia puede deberse a contaminaciones previas del suelo o al arrastre por aire provocado por el uso de estos químicos en plantaciones vecinas.

Pesticidas tales como Clordano, Endrin, Lindano, DDT, Clorotalonil y Clorobencilato se detectan actualmente en muy bajas concentraciones en el tabaco de la Provincia de Jujuy, aún cuando no se aplican en forma directa desde hace más de 20 años, o cuando no se utilizaron nunca en tabaco sino en cultivos de rotación o en plantaciones vecinas, como en el caso de los dos últimos productos mencionados.

Isómeros del DDT, el γ -Clordano, isómeros de la Cipermetrina, el Lindano y otros Hexaclorociclohexanos (HCH) y el Heptacloro fueron encontrados en cultivos experimentales de *Origanum majorana* (Mejorana) y *Ocimum basilicum* (Albahaca) realizados en el Campo Experimental Severino de la Facultad de Ciencias Agrarias de la UNJu (Heit, C. et al., 2002). Estos cultivos experimentales no fueron tratados con los productos mencionados.

Presentamos en este trabajo los estudios preliminares de metodologías analíticas para cuantificar pesticidas órganoclorados en el suelo que pueden afectar la calidad de estas especies vegetales y sus subproductos.

Materiales y Métodos:

Los análisis de pesticidas en *Origanum majorana* y *Ocimum basilicum* cultivados en el Campo Experimental Severino se realizaron siguiendo la metodología descrita en la publicación de referencia (Heit, C. et al., 2001). Se incluyeron además determinaciones de Lindano y sus isómeros encontrándose valores significativos para los mismos.

Se extrajeron muestras de suelos de este campo de cultivo experimental y los análisis de las mismas se realizaron con la metodología que se describe a continuación.

Extracción:

Las muestras de suelo fueron previamente tratadas secándolas en condiciones controladas ($T < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) para evitar pérdidas de pesticidas. Luego fueron molidas y tamizadas para evitar la inclusión de piedras y otros materiales extraños.

La extracción se realizó poniendo en contacto una cantidad exactamente pesada del suelo con n-hexano p.a.r.p. (pro análisis grado residuo plaguicida) en cantidad necesaria para cubrir la muestra completamente y dejándolos en reposo

durante toda la noche. El extracto se pasó cuantitativamente por una columna de Florisil r.p. cubierta por 2 cm de Na₂SO₄ anhidro, granular, r.p., siguiendo las indicaciones del método EPA 3620A. La columna se eluyó y enjuagó con n-hexano r.p. El extracto fue concentrado a 10 mL. Se usó Mirex como estándar interno para la cuantificación.

Para la evaluación del método de extracción se trabajó con muestras de tierra exentas de pesticidas a las que se le aplicaron cantidades conocidas de pesticidas órganoclorados. Los valores de recuperación de tales sustancias se ubicaron por encima del 90% de la cantidad incorporada a esas muestras.

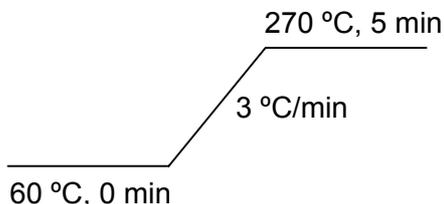
En la **Tabla 2** del apartado RESULTADOS se detallan todos los pesticidas analizados en esta evaluación.

Análisis:

Las determinaciones cuantitativas se realizaron con un cromatógrafo HP 6890 Plus con detector de captura de electrones (ECD). La columna de GC fue una columna capilar HP 1701 PAS diseñada para trabajar con pesticidas órganohalogenados y testeada para ECD.

Condiciones de trabajo en el GC:

- Programa de temperatura en el horno:



- Gas Carrier: He UAP
- Flujo por columna: 1,7 mL/min
- Gas de Make-up:..... N₂ UAP, 60 mL/min
- Temperatura del detector: 320 °C

Resultados:

Los valores encontrados en las muestras de suelo fueron corregidos por el contenido de humedad de los mismos. Se realizaron determinaciones sobre 2 lotes, por duplicado, tanto en las determinaciones de humedad, como en las extracciones y en los análisis por GC.

La **Tabla 1** resume los valores obtenidos en las determinaciones de humedad.

En la **Tabla 2** se presentan los pesticidas analizados y los datos encontrados de los mismos en los análisis de suelos.

Tabla 1: Determinaciones de Humedad en los Suelos Analizados.

MUESTRA ANALIZADA	LOTE 1	LOTE 2
Humedad	3.46 %	7.08 %

Tabla 2: Resultados de las Determinaciones de Pesticidas efectuadas a dos Muestras de Suelo del Campo Experimental de Severino.

RESIDUO	LOTE 1	LOTE 2
Hexaclorobenceno	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Heptacloro	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Heptacloro epóxido	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
γ -Clordano	NO DETECTABLE	< 0.05 $\mu\text{g/g}$
α -Clordano	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Endosulfán I	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Endosulfán II	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Endosulfán sulfato	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Aldrin	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Dieldrin	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Endrin	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
<i>o,p</i> -DDE	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
<i>p,p</i> -DDE	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
<i>o,p</i> -DDD	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
<i>p,p</i> -DDD	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
<i>o,p</i> -DDT	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
<i>p,p</i> -DDT	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Metoxicloro	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
<i>cis</i> -Permetrina	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
<i>trans</i> -Permetrina	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Cipermetrina (isómero 1)	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Cipermetrina (isómero 2)	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Cipermetrina (isómero 3)	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
Cipermetrina (isómero 4)	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
α -HCH	< 0.01 $\mu\text{g/g}$	NO DETECTABLE
β -HCH	0.01 $\mu\text{g/g}$	< 0.01 $\mu\text{g/g}$
γ -HCH (Lindano)	0.01 $\mu\text{g/g}$	< 0.01 $\mu\text{g/g}$
δ -HCH	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE

Conclusiones:

En el análisis de los resultados obtenidos es necesario conocer la ubicación geográfica del Campo Experimental Severino. Dicho terreno está inserto dentro del área de producción de tabaco y de leguminosas de la Provincia de Jujuy, por lo que los cultivos realizados en él podrían estar afectados, en cierto modo, por los tratamientos que reciben las plantaciones vecinas.

Las muestras analizadas de *Origanum majorana* habían acusado presencia de 3 isómeros del DDT y de α , β y γ -HCH. Las muestras de *Ocimum basilicum* registraron valores positivos en Heptacloro, Cipermetrina (isómeros 1 y 3) y γ -HCH.

La correlación de estos datos con los encontrados en los resultados presentados se suelos puede hacerse de la siguiente manera:

- ❖ La Cipermetrina es un producto de mediana a baja comercialización actual y a veces utilizado en cultivos de gran escala. Se poseen registros de presencia en bajas concentraciones de este pesticida en muestras de tabaco cultivadas entre 1998 y 2002 en la zona (Datos no publicados).
- ❖ El Heptacloro y el DDT, aún cuando su aplicación está prohibida en las producciones de tabaco y leguminosas y se comercializan en muy baja escala, siguen utilizándose en forma casera o en los cultivos familiares para combatir plagas. Tanto estos pesticidas como el descrito en el párrafo anterior pueden encontrarse en las especies aromáticas debido a contaminaciones cruzadas por aplicaciones realizadas en la zona evaluada.
- ❖ Por otra parte la presencia del Lindano y sus isómeros como así también del γ -Clordano, se confirma también en los suelos donde fueron cultivadas las especies aromáticas estudiadas. Si bien es poco probable que este tipo de sustancias orgánicas, muy poco solubles en solventes polares (The Pesticide Manual, 1997), hayan llegado a los órganos superiores de la planta conducidos desde la raíz por la savia, se puede suponer que existen mecanismos de asociación de estas moléculas con otras especies hidrófobas de cubierta hidrófila que realizan el transporte para ser luego liberadas en ambiente hidrófobo, quedando almacenadas en la parte aérea de las plantas.

Estos datos nos llevan a concluir que es necesario continuar las evaluaciones ya iniciadas en este trabajo, para correlacionar suelos y cultivos. La prevención de posibles contaminaciones y la protección de los cultivos será la meta final de este estudio que pretende optimizar la calidad de las especies aromáticas y medicinales tan apreciadas en la actualidad.

Referencias Bibliográficas:

- Jackson, J. 1986. Aromaterapia. Ediciones Urano. Barcelona.
- Heit, C; Viturro, C; Molina, C. 2001. Estudios preliminares de metodologías analíticas de químicos contaminantes de especies aromáticas adaptadas. En prensa para publicarse en las Memorias del V Congreso Latinoamericano de Ecología. Jujuy. Argentina.
- Heit, C; Viturro, C; Molina, C. 2002. Métodos cromatográficos en la determinación de pesticidas en especies aromáticas adaptadas y sus aceites esenciales. Resumen publicado en el Libro de Resúmenes del IX Congreso Latinoamericano de Cromatografía y Técnicas Afines. Colombia.
- Datos no publicados de determinaciones realizadas entre 1998 y 2002 en el Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de Masas de Agua de los Andes - Facultad de Ingeniería. Jujuy. Argentina.
- Method EPA 3620A for Florisil Column Cleanup. 1992. Revision 1. EE.UU.
- The Pesticide Manual 11th Edition. 1997. Editorial British Crop Protection Council. Gran Bretaña.