

Comparación de los resultados de análisis de pesticidas y PCB's realizados por los laboratorios de Intertek (Alemania) y del CENATOXA, de la Universidad de Buenos Aires.

Como parte de las actividades de la campaña de Relevamiento de Pesquerías Artesanales realizada entre el 16 y el 23 de noviembre de 2010, se recolectaron muestras de tejidos de peces de varias especies y localidades para realizar análisis de xenobióticos bioacumulables, y evaluar su aptitud para el consumo humano.

De seis de los ejemplares colectados se obtuvieron muestras individuales duplicadas de tejido muscular, y de hígado en dos de ellos, que se enviaron para realizar análisis de pesticidas organoclorados (OC's) y bifenilos policlorados (PCB's) a Intertek Food Service GmbH, en Bremen, Alemania y al CENATOXA, Cátedra de Toxicología y Química Legal de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad de Buenos Aires (UBA), con el fin de comparar los resultados.

| Muestra | Lugar | Fecha | Especie | Nº Ejemplar | Edad (años) | Tejido |
|---------|----------------|------------|---------|-------------|-------------|---------|
| 1 | Arapey | 16/11/2010 | sábalo | 1 | 13,87 | Músculo |
| 2 | Arapey | 16/11/2010 | sábalo | 1 | 13,87 | Hígado |
| 3 | B. Legerén | 18/11/2010 | boga | 1 | 3,88 | Músculo |
| 4 | C. del Uruguay | 18/11/2010 | dorado | 27 | 1,88 | Músculo |
| 5 | N. Berlín | 20/11/2010 | boga | 3 | 3,88 | Músculo |
| 6 | N. Berlín | 20/11/2010 | dorado | 13 | 1,88 | Músculo |
| 7 | N. Berlín | 20/11/2010 | dorado | 13 | 1,88 | Hígado |
| 8 | N. Berlín | 20/11/2010 | sábalo | 1 | 13,89 | Músculo |

En Intertek (Alemania) se investigaron, mediante cromatografía en fase gaseosa, 54 biocidas organoclorados y 18 congéneres de PCB's, listados a continuación con sus límites de cuantificación (LOQs), **ninguno de los cuales fue detectado** en las muestras enviadas, que cumplían así con todas las normas europeas sobre residuos de estas sustancias en pescado para consumo humano.

**Pesticides-Screening in Fish (OC),
Limits of quantification (LOQs) (Sept. 1st 2010)**

| Substance | LOQ GC-MS(/MS) [mg/kg] |
|---|---------------------------|
| Aclonifen | 0.01 |
| Aldrin | 0.01 |
| Benfluralin | 0.01 |
| Binapacryl | 0.01 |
| Captan | 0.01 |
| Chlorbenzilat | 0.01 |
| Chlordan, α - (cis-) | 0.01 |
| Chlordan, γ - (trans-) | 0.01 |
| Chlordan, Oxy- | 0.01 |
| Chlorfenapyr | 0.01 |
| Chlorfenson | 0.01 |
| Chloroneb | 0.01 |
| Chlorthal-dimethyl | 0.01 |
| Chlorthalonil | 0.01 |
| DDD, o,p'- | 0.01 |
| DDD, p,p'- | 0.01 |
| DDE, o,p'- | 0.01 |
| DDE, p,p'- | 0.01 |
| DDT, o,p'- | 0.01 |
| DDT, p,p'- | 0.01 |
| Dichlobenil | 0.01 |
| Dicloran | 0.01 |
| Dieldrin | 0.01 |
| Endosulfan, alpha- | 0.01 |
| Endosulfan, beta- | 0.01 |
| Endosulfansulfate | 0.01 |
| Endrin | 0.01 |
| Fenson | 0.01 |
| Fluchloralin | 0.01 |
| Hexachlorocyclohexane (HCH), α - | 0.01 |
| Hexachlorocyclohexane (HCH), β - | 0.01 |
| Hexachlorocyclohexane (HCH), δ - | 0.01 |
| Heptachlor | 0.01 |
| Heptachloroepoxide, cis- | 0.01 |
| Heptachloroepoxide, trans- | 0.01 |
| Hexachlorobenzene (HCB) | 0.01 |
| Iprodion | 0.01 |
| Isodrin | 0.01 |
| Lindan (γ -HCH) | 0.01 |
| Methoxychlor | 0.01 |
| Mirex | 0.01 |
| Nitrapyrin | 0.01 |
| Nitrofen | 0.01 |
| Pendimethalin | 0.01 |
| Pentachloranilin | 0.01 |
| Profuralin | 0.01 |

| Substance, continued | LOQ GC-MS(/MS) [mg/kg] |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| Quintozen | 0.01 |
| S421 (Octachlorodipropylether) | 0.01 |
| Tecnazen | 0.01 |
| Tetradifon | 0.01 |
| Tetrasul | 0.01 |
| Triallat | 0.01 |
| Trifluralin | 0.01 |
| Vinclozolin | 0.01 |

El límite de cuantificación de los pesticidas órgano-clorados es en todos los casos de 10 ng/g (0,01 mg/kg)

**Screening of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in Fish by GC-MS/MS,
Limits of Quantification (LOQ) (Nov. 30th 2010)**

| Substance | GC-MS/MS LOQ [mg/kg] |
|------------------|---------------------------------|
| PCB 28 | 0.005 |
| PCB 52 | 0.005 |
| PCB 95 | 0.005 |
| PCB 99 | 0.005 |
| PCB 101 | 0.005 |
| PCB 105 | 0.005 |
| PCB 110 | 0.006 |
| PCB 118 | 0.005 |
| PCB 138 | 0.009 |
| PCB 146 | 0.008 |
| PCB 149 | 0.005 |
| PCB 151 | 0.005 |
| PCB 153 | 0.005 |
| PCB 170 | 0.007 |
| PCB 177 | 0.006 |
| PCB 180 | 0.008 |
| PCB 183 | 0.006 |
| PCB 187 | 0.008 |

Los límites de cuantificación de los PCB's varían entre 5 ng/g y 9 ng/g según el congénere

En el CENATOXA, utilizando el método de cromatografía gaseosa con captura de electrones, se investigaron los analitos que se listan a continuación, con sus correspondientes límites de detección (LD) y de cuantificación (LC). Los 20 OC's analizados están comprendidos en el conjunto analizado por Intertek. En el caso de los PCB's, de los 28 congéneres considerados, 12 son coincidentes (28, 52, 95, 99, 101, 138, 151, 153, 170, 180, 183, 187).

| Plaguicidas OC | LD (ng/g) | LC (ng/g) | Plaguicidas OC | LD (ng/g) | LC (ng/g) |
|-------------------|-----------|-----------|---------------------|-----------|-----------|
| HCB | 2 | 6 | γ Clordano | 4 | 10 |
| α HCH | 0,5 | 2 | α Endosulfán | 1 | 3 |
| β HCH | 2 | 6 | β Endosulfán | 0,5 | 2 |
| γ HCH | 1 | 3 | op' DDE | 4 | 12 |
| δ HCH | 1 | 3 | pp' DDE | 4 | 12 |
| Heptacloro | 4 | 10 | op' DDD | 4 | 12 |
| Epóxido de Hept. | 3 | 6 | pp' DDD | 4 | 12 |
| Aldrin | 2 | 6 | op' DDT | 1 | 3 |
| Dieldrin | 2 | 6 | pp' DDT | 2 | 6 |
| α Clordano | 5 | 15 | Mirex | 1 | 3 |

| PCBs- Bifenilos Policlorados | LD (ng/g) | LC (ng/g) | PCBs- Bifenilos Policlorados | LD (ng/g) | LC (ng/g) |
|------------------------------|-----------|-----------|------------------------------|-----------|-----------|
| 18 | 1 | 3 | 126 | 0,2 | 0,6 |
| 28 | 0,3 | 1 | 138 | 0,1 | 0,5 |
| 31 | 1 | 3 | 151 | 2 | 4 |
| 44 | 0,2 | 0,6 | 153 | 1 | 3 |
| 49 | 1 | 3 | 156 | 1 | 3 |
| 52 | 0,2 | 0,6 | 157 | 1 | 3 |
| 70 | 0,3 | 1 | 158 | 2 | 6 |
| 74 | 0,3 | 1 | 167 | 2 | 6 |
| 77 | 0,2 | 0,6 | 169 | 0,7 | 2 |
| 95 | 0,3 | 1 | 170 | 0,2 | 0,6 |
| 99 | 1 | 3 | 180 | 1 | 3 |
| 101 | 0,3 | 1 | 183 | 0,3 | 1 |
| 114 | 0,2 | 0,6 | 187 | 0,2 | 0,6 |
| 118 | 0,4 | 1 | 189 | 1 | 3 |

| Plaguicidas OF | LD (ng/g) | LC (ng/g) | Plaguicidas OF | LD (ng/g) | LC (ng/g) |
|-------------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|
| Metil clorpirifós | 10 | 30 | Etil clorpirifós | 10 | 30 |

ng/g= nanogramos por gramo de tejido húmedo

Plaguicidas

Ninguno de los dos plaguicidas órgano-fosforados fue detectado. Sólo en dos de los ejemplares se detectaron residuos de plaguicidas órgano-clorados, en muy baja concentración:

| Muestra | Lugar | Especie | Edad (años) | Tejido | Pesticida | Conc. (ng/g) | LD (ng/g) | LC (ng/g) |
|---------|-----------|---------|-------------|---------|-----------------------|--------------|-----------|-----------|
| 6 | N. Berlín | Dorado | 1,88 | Músculo | α - HCH | 5 | 0,5 | 2 |
| 8 | N. Berlín | Sábalo | 13,89 | Músculo | α - Endosulfán | < 3 | 1 | 3 |

Estos valores de concentración de α - HCH y α - Endosulfán están por debajo de los límites de cuantificación del método de análisis utilizado por Intertek y por lo tanto no pudieron ser reportados por ese laboratorio. El resto de los resultados es totalmente coincidente.

Bifenilos policlorados (PCB's)

Considerando los 12 congéneres comunes en los análisis de ambos laboratorios, las discrepancias se deben simplemente a las diferencias en los niveles de cuantificación que varían entre 5 ng/g y 9 ng/g (Intertek) y entre 0,5 ng/g y 4 ng/g (CENATOXA), con la única posible excepción del congénere 52 en las muestras 1 y 4.

Diferencias en las concentraciones de los congéneres de PCB's analizados por ambos laboratorios (ng/g):

| Congénere | MUESTRA | | | | | | | | Suma |
|-------------|-----------|----------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| 28 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 52 | 10 | 1 | 1 | 7 | < 0,6 | 4 | 0 | 3 | 26,6 |
| 95 | < 1 | < 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 |
| 99 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 101 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 138 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 151 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 153 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | < 3 | 0 | 3 |
| 170 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 180 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 183 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 187 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Suma | 11 | 5 | 1 | 9 | 0,6 | 4 | 3 | 3 | 0 |

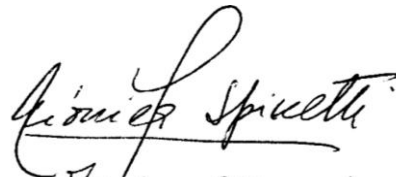
Las diferencias en los límites de detección y cuantificación, tanto en los análisis de pesticidas como en los de de PCB's, no son importantes cuando el objetivo es verificar el cumplimiento de normas de tolerancia para el consumo general o cuando se utilizan para el diagnóstico de mortandades, pero resultan críticos para

la evaluación de niveles de riesgo en grupos con alto consumo de pescado. Por ejemplo, la baja concentración de α - HCH de 5 ng/g detectada con el análisis más sensible realizado por el CENATOXA en la muestra 4 (dorado), está próxima a l valor de referencia o "screening value" (SV) basado en efectos cancerígenos de la US EPA para pescadores deportivos (6,35 ng/g) y sobrepasa el de pescadores de subsistencia (0,78 ng/g). Lo mismo ocurre en el caso de los PCB's, ya que la sumatoria de las concentraciones de sólo 12 congéneres en los análisis del CENATOXA (0,6 ng/g a 11 ng/g) son significativas en relación con un SV (pescadores de subsistencia) para PCB's totales de 20 ng/g.

25 de abril de 2011



A. Espinosa Ros



Mónica Spivetti
MÓNICA SPIVETTI