

# Desarrollo de un método cromatográfico para la determinación de plaguicidas organoclorados en muestras de café

Carlos Vallejos<sup>1</sup> y Gema Medina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Investigador y docente de la Facultad de Ciencia, Tecnología y Ambiente, Universidad Centroamericana. Rotonda Rubén Darío 150 mts. al oeste. Apartado 69, Managua, Nicaragua. Correo electrónico: carlosv@ns.uca.edu.ni

<sup>2</sup>Estudiante de Ingeniería en Calidad Ambiental, UCA. Correo electrónico: ameg\_anidem1@hotmail.com

64

*Recibido: junio de 2009 / Aceptado: julio de 2009*

A PESAR DE QUE EXISTE EL COMPROMISO DE CUMPLIR CON EL Convenio de Estocolmo, en Nicaragua se siguen utilizando plaguicidas organoclorados en la producción de café y otros rubros de exportación. En esta investigación se ha hecho un inventario de los plaguicidas más utilizados en la producción de café en Nicaragua, y a partir de la evaluación del inventario, se ha considerado oportuno poner a punto un procedimiento cromatográfico para la determinación de plaguicidas organoclorados en muestras de café.

La determinación se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases con columna capilar y un detector de captura de electrones específico para el análisis de estos plaguicidas. Previo a la determinación cromatográfica se ha optimizado un método de extracción y purificación a fin de eliminar componentes de la matriz que pudieran interferir en la cuantificación de los plaguicidas.

Con esta investigación se pretende apoyar al sector cafetalero en el análisis de estos plaguicidas, lo que constituye un parámetro de control de calidad que exigen actualmente los importadores de café y está contemplado en las legislaciones de los países.

**Palabras clave:** café / cromatografía de gases / plaguicidas / extracción / purificación

## 1. Introducción

En el mundo, particularmente en los países latinoamericanos, se está afrontando un serio deterioro del ambiente que incluye la degradación de ríos, lagos y mares por el vertido de

residuos industriales y domésticos, y la contaminación del aire, suelos y alimentos. En algunos casos este deterioro origina la aparición de plagas como la broca (*Hypothenemus hampei*), insecto plaga que ha causado daños a la producción cafetalera de varios países del mundo, entre ellos Nicaragua, donde se han detectado pérdidas de hasta un 25% de la cosecha cuando ésta no se controla de manera eficiente y oportuna.

El país se ha caracterizado en las últimas cinco décadas por el uso intensivo de plaguicidas en el ámbito agrícola. El aumento de la demanda interna para el cultivo de granos básicos (arroz, maíz y frijol) y la introducción de cultivos de exportación como algodón, tabaco, banano, café y caña, han contribuido al uso generalizado -y muchas veces indiscriminado de plaguicidas para la protección de cultivos. Como consecuencia, muchos de estos productos han causado por décadas daños importantes a la salud humana y al ambiente (Guharay *et al.*, 2000).

Los principales riesgos toxicológicos y ecotoxicológicos del uso intensivo de plaguicidas de alta toxicidad aguda con efectos crónicos (metamidofós, clorpirifós), de alta persistencia ambiental (endosulfán), y prohibidos (DDT, toxafeno) se resumen en:

- Alta incidencia de intoxicaciones agudas por plaguicidas, con tasas promedio superiores a los 50 casos por 100,000 habitantes, a expensas principalmente de metamidofós, paraquat y fosfuro de aluminio.
- Altas tasas de letalidad y mortalidad por intoxicaciones agudas por plaguicidas de carácter intencional, a expensas del uso de fosfuro de aluminio y paraquat (14 y 5 por 100,000 respectivamente).
- Presencia importante de residuos de plaguicidas en tejidos humanos, sangre y leche materna en áreas de alta exposición.
- Informes científicamente documentados de polineuropatía periférica retardada (PNPROF) vinculada con la exposición a metamidofós, clorpirifós y malatión.
- Alta contaminación de hortalizas de varias zonas del país con residuos de plaguicidas organofosforados y organoclorados.
- Alta contaminación de suelo y aguas de varias zonas del país con residuos de plaguicidas organofosforados y organoclorados.
- Alta contaminación de peces, conchas y crustáceos de varias zonas del país con residuos de plaguicidas organofosforados y organoclorados.
- Prácticas agrícolas y ambientales de alto riesgo (condiciones y actos inseguros) para la salud humana y ambiental (Eslaquit & Hruska, 2001).

En la producción de café en Nicaragua se utilizan plaguicidas químico-sintéticos para el control de malezas, insectos y hongos. Al café producido mediante la utilización de plaguicidas se le llama comúnmente café convencional. Aunque en los últimos años también se ha fomentado la producción de café orgánico -modalidad de producción que emplea métodos biológicos para el control de malezas, insectos y hongos- ésta se concentra sobre todo en los pequeños caficultores.

El control de la broca del café se está realizando sólo con el uso de insecticidas (Endosulfan I y Endosulfan II). Además, con la llegada de esta plaga se incrementó la demanda para

la comercialización de otros insecticidas. En 1998, en el eje cafetalero, con una superficie sembrada de 62,000 Ha, se aplicaron más de 500,000 litros de nuevos ingredientes activos como el clorpirifós, fenitrothion, malatión, diazinón, entre otros (Castillo & López, 1998).

Lamentablemente, no se considera el impacto ambiental que los plaguicidas pueden causar o su efecto sobre la población que vive en las zonas cafetaleras. Además, si los plaguicidas no se aplican de manera controlada podrían dejar residuos en el producto final. Estos residuos tienen unos límites máximos permitidos según parámetros internacionales, por encima de los cuales podrían afectar la salud humana. Los límites máximos de residuos (LMR) establecidos por cada país se basan en el Codex Alimentarius de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) o en legislaciones propias de los países. Por ende, es importante desarrollar metodologías fiables y reproducibles que garanticen que el café producido no supera los LMR y que es inocuo y seguro para el consumo nacional y para la exportación.

66

Existen en la actualidad metodologías para la determinación de residuos de plaguicidas en diferentes matrices, por ejemplo en cereales, frutas y vegetales (PNTs-IQS, 2004). En muestras de café se conoce la experiencia de la Universidad Nacional de Colombia en la determinación cromatográfica de los plaguicidas utilizados en la producción cafetalera. Dallos Corredor & Guerrero Dallos (2005) mencionan en su artículo que residuos de Endosulfán, Clorotalonil y Clorpirifós se encontraron en muestras de café, incluso en café orgánico. Esto puede deberse a que los plaguicidas aplicados en fincas cafetaleras convencionales son transportados a las fincas orgánicas por medio del agua y el viento, sobre todo cuando hay diferencias de altitud entre una finca y la otra.

Dallos Corredor & Guerrero Dallos (2005) también mencionan en su artículo que para determinar cromatográficamente plaguicidas en café es necesario conocer la composición del mismo con el objetivo de eliminar la grasa presente en la matriz. En el cuadro 1 se muestra la composición general del café verde. Para muestras de café con un porcentaje máximo en grasa de 14.2 % se recomienda la purificación por cromatografía de gel permeación y posterior determinación por GC-ECD (cuadro 1).

**Cuadro 1.** Composición general del café verde

Café verde	Porcentajes	
	Mínimo	Máximo
Agua	8,0	12,0
Cafeína	0,8	1,8
<b>Grasa</b>	<b>11,4</b>	<b>14,2</b>
Azúcares	5,8	7,8
Celulosa	16,6	42,3
Nitrógeno	1,1	2,2
Proteína	6,9	13,7
Cenizas	3,5	4,0

Fuente: Dallos Corredor & Guerrero Dallos (2005)

Otros autores, entre ellos Cetinkaya *et al.* (1985), indican que la muestra de café puede tratarse con acetona y extraerse con Soxhlet durante cinco horas, seguido de rotaevaporación. El cuadro 2 indica los resultados de este estudio.

**Cuadro 2.** Niveles de plaguicidas organoclorados en café verde (en  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

Procedencia del café	Tipo de plaguicida					
	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	Dieldrin	op'-DDT	pp'-DDT
Costa Rica *	ND	ND	20,0	4,3	4,5	ND
El Salvador*	ND	2,0	ND	ND	ND	ND
Colombia*	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Brasil*	7,0	ND	ND	ND	ND	ND
Brasil* (robusta)	1,8	ND	ND	ND	ND	ND
Etiopía*	ND	ND	4,0	ND	ND	ND
Kenia*	ND	ND	3,0	ND	ND	ND
Tanzania*	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Camerún*	5,0	4,0	15,0	ND	ND	ND
Costa de Marfil (robusta)	20,0	ND	5,0	ND	ND	ND
Nueva Guinea*	ND	4,0	ND	ND	ND	ND
Indonesia (robusta)	ND	ND	3,0	ND	ND	3,0
Límite de detección	0,5	0,8	0,6	1,0	1,0	2,0

\*Café Arábica; ND: No detectable

Fuente: Cetinkaya *et al.*, 1985

Partiendo de estos estudios previos presentamos una propuesta para la determinación de plaguicidas en muestras de café utilizando el método de extracción con ultrasonidos y hexano como solvente. Esta determinación se llevó a cabo mediante cromatografía de gases con detector de captura de electrones, específico para el análisis de plaguicidas. Posterior a la extracción se purifican los extractos de muestras utilizando el método de extracción en fase sólida con cartuchos Sep-Pak Florisil (PNT-IQS, 2004) y también los QuEChERS, (Anastassiades, 2003) donde la muestra se extrae con Acetonitrilo seguido de una partición líquido-líquido. Una modificación a la propuesta de Anastassiades fue introducida por Waters Corporation con el uso del Kit de extracción en fase sólida DisQuE™, en el cual se hace referencia a Lehotay (2007).

## 2. Objetivos

A raíz de lo expuesto en el acápite anterior, los objetivos del estudio son:

- Ensayar métodos de extracción y purificación de plaguicidas organoclorados en muestras de café.
- Ensayar un método de cromatografía de gases con columna capilar y detector ECD para plaguicidas organoclorados en extractos de café.
- Analizar el contenido de plaguicidas organoclorados en café verde orgánico y convencional mediante GC-ECD.

## 3. Materiales y método

### 3.1. Preparación de la mezcla de plaguicidas

68

Se preparó una mezcla de plaguicidas (PGA) a una concentración de 0.01mg/L para obtener un perfil del cromatograma con las siguientes condiciones cromatográficas según Portillo (1997):

#### Rampa de temperatura:

Rate	Temp. final	Tiempo final
50	190	3.0
1.5	220	5.0
6.0	260	5.0

Temp. inicial: 100°C, Temp. máxima: 300°C, Tiempo de equilibrio: 1.00 min.

Temperatura del detector ECD: 350°C

Tipo de columna: Capilar HP-5(5/95% Phenyl Methyl Siloxane), Longitud: 30m, diámetro Interior: 0.32 mm., espesor de fase: 0.25 micras ( $\mu\text{m}$ )

Flujo de columna: 4.7 mL/min

Gas portador: Helio

Gas auxiliar: Nitrógeno

Volumen de inyección: 2  $\mu\text{L}$

Equipo: HP 6890  $\mu\text{ECD}$

El detector de captura de electrones es el más utilizado para el análisis de compuestos organoclorados de alto peso molecular a nivel de trazas debido a su alta sensibilidad y selectividad hacia los productos halogenados. La parte principal del detector es un cilindro hueco de Níquel<sup>63</sup> que genera un ambiente de electrones. Cuando los compuestos fluyen a través del cilindro capturan y reducen el número de electrones en el detector. El cromatograma es un registro de esta reducción de los electrones (Broto, 1992).

### 3.2. Obtención y preparación de la muestra blanco

Se prepararon muestras blanco de café verde tanto convencional como orgánico. Ambos tipos de café se obtuvieron de la Cooperativa CECOSEMAC de Matagalpa.

El proceso de molienda se llevó a cabo en un molino eléctrico convencional. Sin embargo, fue necesario tomar precauciones para evitar recalentamiento de la matriz, según Dallos Corredor & Guerrero Dallos (2005).

### 3.3. Plaguicidas a determinar

En la selección de los plaguicidas a analizar se tuvieron en cuenta los estándares internacionales de residuos de plaguicidas en café como el Codex Alimentarius, la EPA y la legislación del Japón para límites máximos de residuos (LMR). También se tuvieron en cuenta los plaguicidas aplicados en el país al cultivo de café, que se establecieron por medio de una encuesta a caficultores del departamento de Matagalpa. Se consultó también al Marena por los datos del inventario de 2004. Los datos se presentan en el cuadro siguiente.

**Cuadro 3.** Plaguicidas utilizados por los caficultores en Matagalpa

Nombre	Grupo químico	Clasificación
Aldrin	Organoclorado	Insecticida
Dieldrin	Organoclorado	Insecticida
Endrin	Organoclorado	Insecticida
Clordano	Organoclorado	Insecticida
Heptacloro	Organoclorado	Insecticida
Hexaclorobenceno	Organoclorado	Fungicida
Endosulfán	Organoclorado	Insecticida
DDT	Organoclorado	Insecticida
HCH ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ )	Organoclorado	Insecticida
Toxafeno	Organoclorado	Insecticida
Mirex	Organoclorado	Insecticida

Fuente: Inventario Marena, 2004

Para nuestro estudio fueron objeto de análisis los plaguicidas:  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, Aldrin, cis-Clordano-trans-Clordano, oxi-Clordano, Dieldrin, pp'-DDE, Endrin, pp'-TDE, op'-DDT y pp'-DDT.

### 3.4. Optimización del método y solvente de extracción en café verde

Para optimizar el método de extracción para muestras de café verde se probaron diferentes solventes: acetona, acetato de etilo, mezclas de acetona/hexano y hexano. Se escogió el hexano como solvente y la técnica de baño con ultrasonidos.

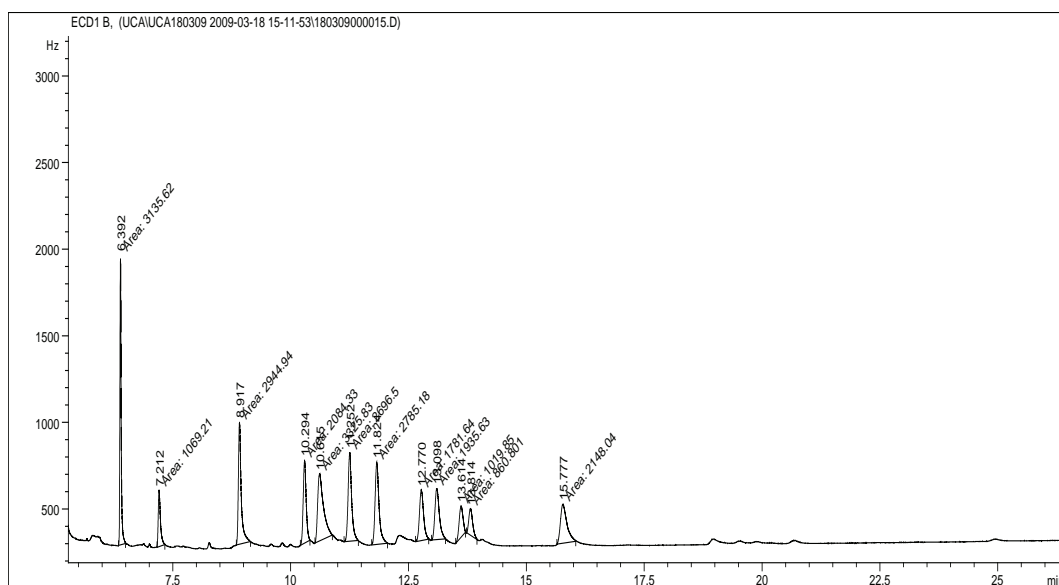
### 3.5. Optimización del método de purificación

A fin de no ensuciar el sistema con la muestra problema y eliminar las interferencias observadas en los extractos, tanto en el ECD como en el espectrómetro de masas, se trató de optimizar un método de purificación. Se ensayó la purificación con cartuchos Sep-Pak de Florisil y QuEChERS (Lehotay, 2007) que hace referencia a Anastassiades (2003).

## 4. Resultados y discusión

El perfil del cromatograma de la mezcla de patrón PGA (0,01 mg/l) se presenta en la ilustración 1.

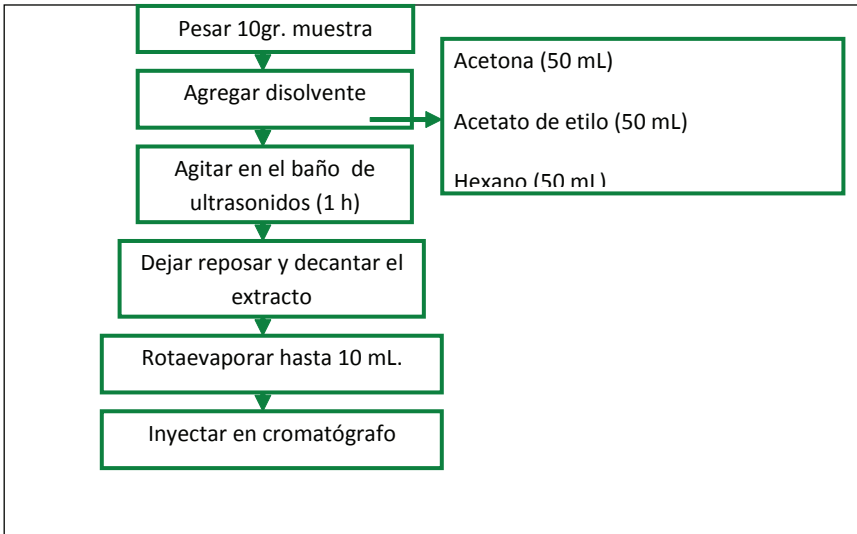
70



**Ilustración 1.** Mezcla de plaguicidas organoclorados (PGA): de izquierda a derecha  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, Aldrin, cis-Clordano-trans-Clordano, oxi-Clordano, Dieldrin, pp'-DDE, Endrin, pp'-TDE, op'-DDT y pp'-DDT.

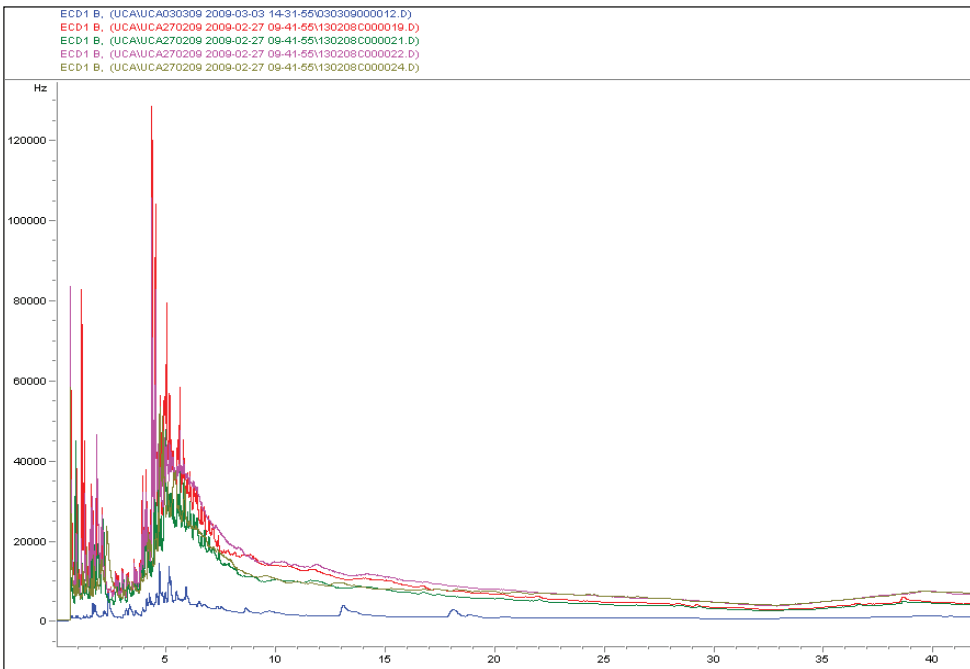
En la ilustración anterior se indican los tiempos de retención y áreas de los plaguicidas presentes en la mezcla, obtenidos en las condiciones cromatográficas indicadas en la metodología. Una vez conocido el perfil del cromatograma de la mezcla de plaguicidas se procedió a optimizar el método y solvente de extracción en café verde orgánico.

El procedimiento se indica a continuación:



**Ilustración 2.** Procedimiento de extracción de la muestra de café

Los cromatogramas correspondientes a este ensayo se indican a continuación:



**Ilustración 3.** Superposición de los cromatogramas de los extractos obtenidos con: acetona acetona/hexano separados, acetona/hexano mezclados y acetato de etilo (cromatogramas superiores-juntos) y hexano (inferior-último).



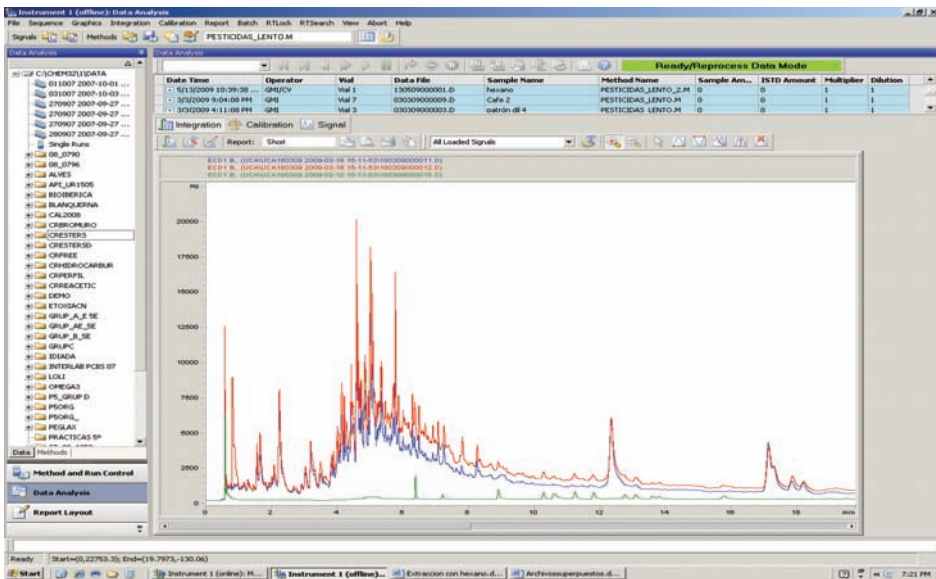
Como se puede observar, la extracción de muestras es más recomendable con hexano porque dicho disolvente muestra un perfil de cromatograma más limpio que los otros disolventes, es decir que no arrastra posibles interferencias que puedan afectar la determinación de los analitos de interés. Por ello se decidió trabajar con hexano como disolvente de extracción.

Una vez escogido el solvente para la extracción de muestras de café se realizó otro ensayo adicionando patrón de pesticidas PGA de 0.1 mg/L al extracto de muestra a fin de observar el crecimiento de los posibles picos de interés en la muestra. El procedimiento se indica a continuación.

Se pesaron 5 gr. de café molido en dos Erlenmeyers y se les agregó a cada uno 50 mL de hexano. Se agitaron en el baño de ultrasonidos por una hora a temperatura ambiente y se les cambió el agua destilada cada 15 minutos para evitar recalentamiento. Se dejaron reposar y decantar y se transfirió el contenido con pipetas Pasteur a un tubo de centrifuga. Luego se lavó el residuo con solvente y se agregó al tubo de centrifuga. Se centrifugó 15 minutos a 3,000 rpm, se trasladó el contenido a un matraz aforado de 50 mL y se enrasó. Se filtraron dos porciones en recipientes diferentes y de cada porción se tomó 5 mL que se trasvasaron a un tubo graduado y se concentraron hasta 0.5 mL con corriente de Nitrógeno. Posteriormente se agregó al segundo tubo graduado 50 microlitros de patrón PGA de 0.1 mg/L (de concentración diez veces superior a la utilizada en los ensayos anteriores). El primer tubo sirvió como muestra blanco.

72

Los cromatogramas correspondientes a este ensayo se presentan a continuación:



**Ilustración 4.** Patrón PGA 0,1 mg/L (superior-rojo), muestra (central-azul) y muestra adicionada (inferior-verde)

Como se observa en la figura anterior, el crecimiento de los picos de los plaguicidas adicionados a la muestra se detecta en esta experiencia en la que se ha agregado una

concentración diez veces mayor (0.1 mg/L en lugar de 0.01 mg/L). La cantidad de plaguicidas agregada al extracto de la muestra equivaldría a 0.010 mg/kg. Este valor correspondería al límite de cuantificación que se ha decidido fijar en este trabajo, inferior a los LMR que fija la legislación japonesa para la mayoría de los plaguicidas en café.

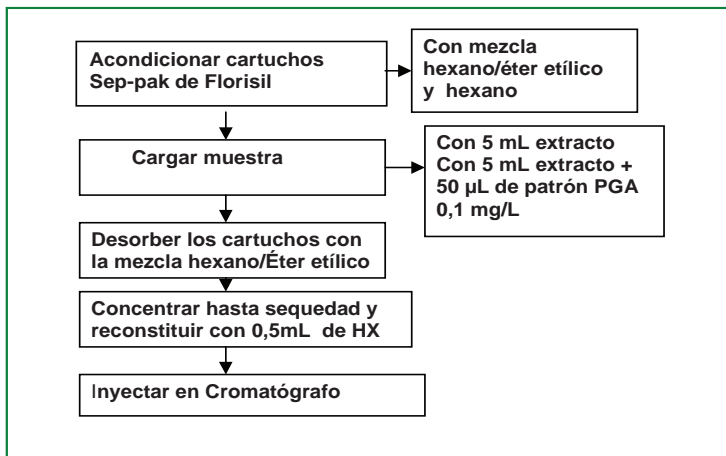
En resumen, para la extracción de muestras de café verde orgánico se han utilizado varios solventes: hexano, acetona, acetato de etilo y una mezcla de hexano/acetona. De acuerdo al perfil de los cromatogramas se eligió al hexano como el solvente más adecuado para la extracción tomando en cuenta lo siguiente:

- El perfil del cromatograma del hexano es más limpio comparado con los demás solventes.
- Al igual que la acetona es un solvente de uso diario en el laboratorio, con lo cual es más disponible.
- El hexano es un buen disolvente para extraer plaguicidas organoclorados de matrices tan diversas como agua, sedimentos, suelos, vegetales, crustáceos y pescado (Broto, 1992).

También se ha ensayado, además de diferentes tipos de solventes, el método de extracción con baño de ultrasonidos seguido de centrifugación. Debido a que la extracción con baño de ultrasonidos es más sencilla, rápida y de menor costo, se decidió trabajar con esta técnica.

Para eliminar las interferencias observadas en el GC-ECD se ensayaron dos métodos de purificación, primeramente con cartuchos Sep-Pak de Florisil (de extractos obtenidos con hexano) y con QuEChERS.

El procedimiento para la purificación con cartuchos Sep-Pak, así como los cromatogramas obtenidos se muestran a continuación:



**Ilustración 5.** Procedimiento de purificación con cartuchos Sep-Pak de Florisil



74

**Ilustración 6.** Extracto de muestra no purificada (superior-rojo) y purificada (inferior-azul)

A partir de los resultados obtenidos se observa que en el ensayo en blanco no aparecen picos interferentes por lo que no se contamina la muestra durante el procedimiento de trabajo. Las interferencias de la muestra purificada son mucho menores que en la muestra sin purificar y los niveles de plaguicidas adicionados antes y después de purificar son similares

A continuación se compara el método de purificación con Florisil con el método QuEChERS. Para ello se ensayó el KIT Disque™ de Waters Corporation que incluye:

- Tubos de extracción DISQUE de 50 mL que contienen 1.5 g de acetato de sodio y 6 g de sulfato de magnesio.
- Tubos de extracción DISQUE de 2 mL que contienen 50 mg de PSA y 150 mg de sulfato de magnesio.

En este trabajo se sustituyó el solvente de reconstitución acetonitrilo por hexano antes de inyectar el extracto en el GC-ECD. Esto debido a que el acetonitrilo no es el solvente adecuado para la inyección en modo Splitless (Butler *et al.*, 2008).

El procedimiento, así como los cromatogramas obtenidos se muestran a continuación:

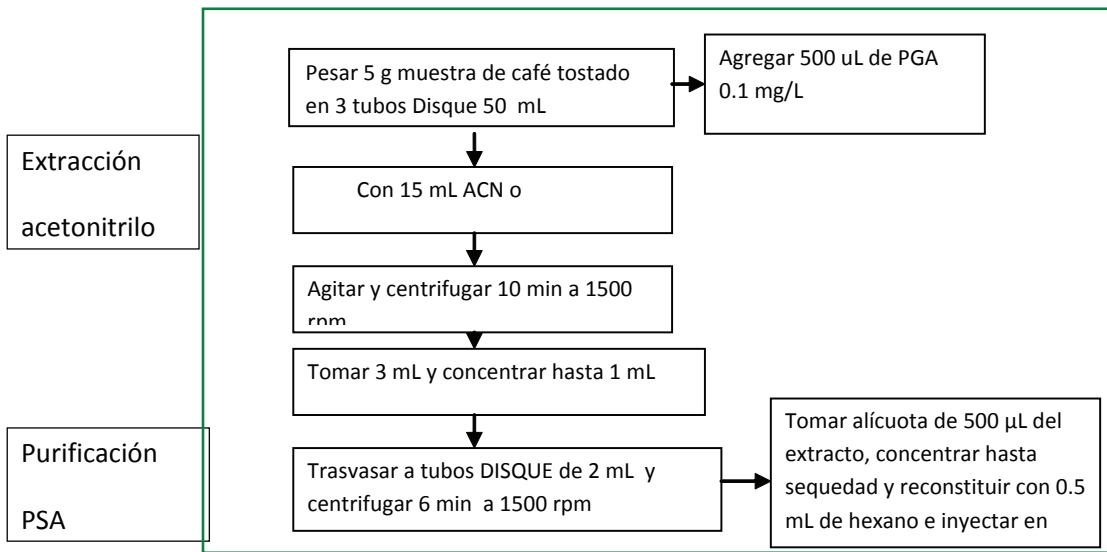


Ilustración 7. Procedimiento de purificación con QuEChERS

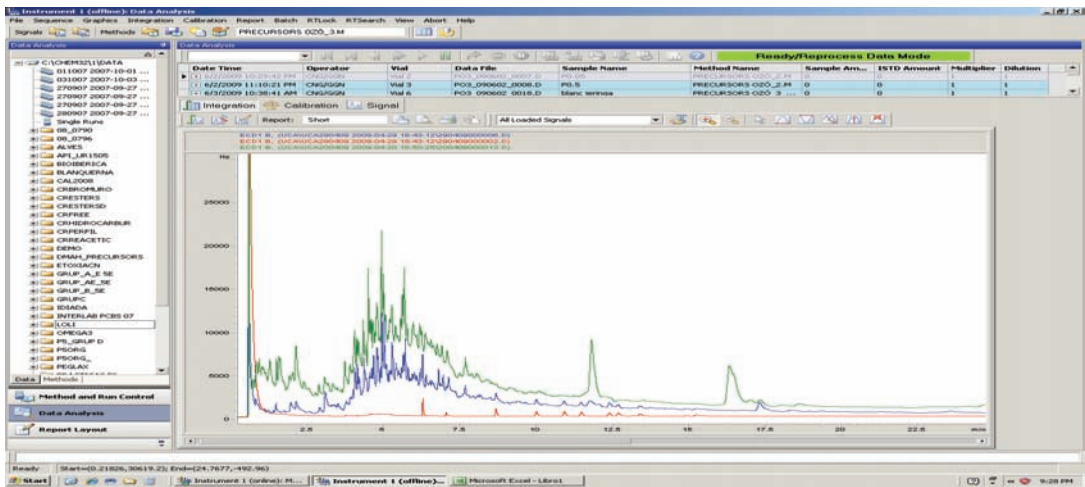


Ilustración 8. Muestra extraída con hexano y ultrasonidos, sin purificar (superior-verde), muestra adicionada extraída (con ACN) y purificada con QuEChERS (central-azul) y patrón (inferior-rojo).

La purificación con Florisil presenta niveles de interferencia inferiores a los de la purificación con QuEChERS. En el cuadro siguiente se presentan los resultados de ambos métodos.

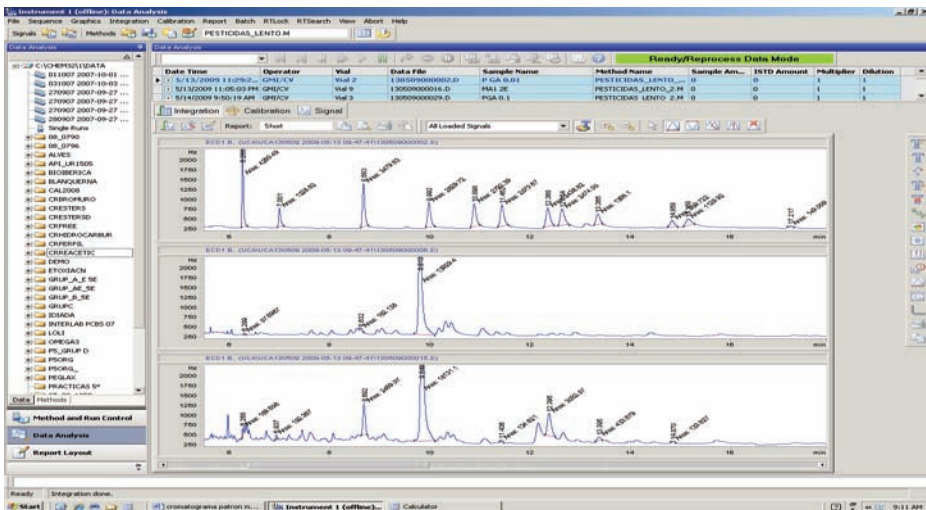
**Cuadro 4.** Comparación de ambos métodos (Florisil y QuEChERS)

Muestras	% Recuperación con Florisil	% Recuperación con QuEChERS
$\alpha$ HCH	94	95
$\beta$ HCH	96	96
Aldrin	95	97
Cis-Clordano	82	95
Trans-Clordano	94	90
Oxi-Clordano	91	87
Dieldrin	93	95
pp'-DDE	93	96
Endrin	89	94
pp'-TDE + op'-DDT	94	93
pp'-DDT	85	92

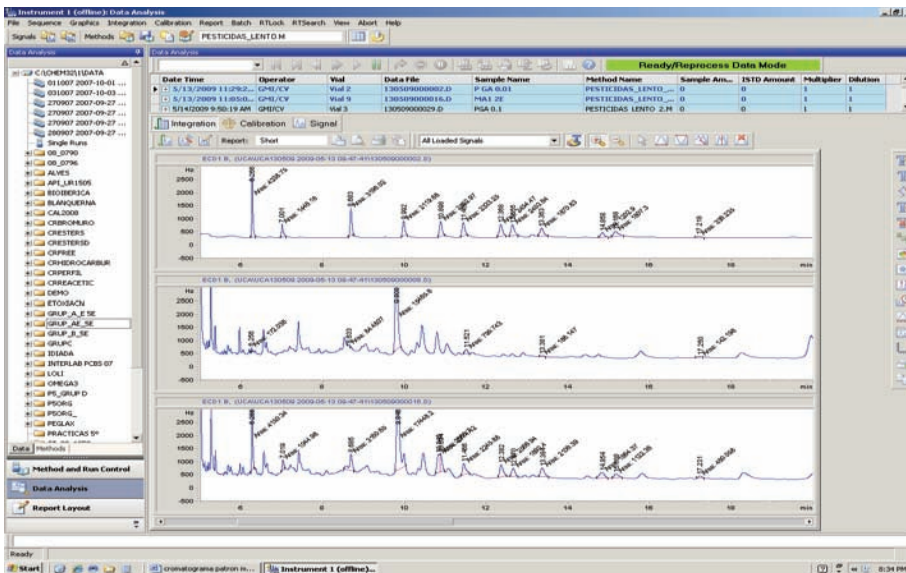
76

En el cuadro 4 se observa que los porcentajes de recuperación para ambos métodos son comparables, no obstante el perfil del cromatograma de la muestra purificada con Florisil es más limpio y mejor definido sobre la línea base.

Partiendo de este ensayo se procedió a la determinación de plaguicidas en una muestra de café convencional, café al que han tratado con algún tipo de plaguicidas. Para ello se siguió el mismo procedimiento de extracción y purificación con Florisil, con la única variante de que en esta experiencia se tomaron en cuenta los dos eluatos (al cargar y al desorber la muestra). Los cromatogramas para ambos eluatos se presentan a continuación.



**Ilustración 9.** Café verde convencional (primer eluato)



**Ilustración 10.** Café verde convencional (segundo eluato)

En ambas ilustraciones el primer cromatograma corresponde al patrón de plaguicidas PGA, el segundo a la muestra y el tercero a la muestra adicionada con plaguicidas. Se observa que algunos plaguicidas se retienen en el primer eluato y otros en el segundo. Esto se explica porque los cartuchos están rellenos con silicato de magnesio (polar) y por lo tanto algunos plaguicidas polares pasarán en el primer eluato y los apolares se retendrán en el cartucho relleno con la fase sólida. En el siguiente cuadro se presentan los datos de los porcentajes de recuperación para café verde convencional.

**Cuadro 5.** Recuperaciones para café verde convencional

Muestras	Promedio área de muestra adicionada*	Promedio área de muestra	Adición	% Recuperación	CV
$\alpha$ HCH	4507	199	4308	<b>92</b>	0,99
$\beta$ HCH	927		927	<b>90</b>	1,99
Aldrin	3127	162	2965	<b>86</b>	3,62
Cis-Clordano	2407		2407	<b>93</b>	6,67
Trans-Clordano	2683		2683	<b>100</b>	6,46
Oxi-Clordano	2288		2288	<b>90</b>	6,16
Dieldrin	2567	287	2280	<b>84</b>	1,34
pp'-DDE	2934		2934	<b>101</b>	0,60
Endrin	1754	284	1470	<b>83</b>	1,52
pp'-TDE	1058		1058	<b>88</b>	0,74
op'-DDT	1340		1340	<b>81</b>	1,67
pp'-DDT	358		358	<b>94</b>	2,97



Como se observa en el cuadro, los porcentajes de recuperación están por encima del 80% y el coeficiente de variación por debajo del 10%. Al comparar los resultados para café verde orgánico y convencional se obtienen los siguientes resultados:

**Cuadro 6.** Cuantificación de café verde orgánico y convencional

Plaguicidas	Familia	Muestra	
		Café verde orgánico ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Café verde convencional ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Insecticidas	Organoclorados		
Aldrin		<10	<10
Dieldrin		<10	<10
Endrin		<10	<10
op'-DDT		<10	<10
pp'-DDT		<10	<10
pp'-DDE		<10	<10
pp'-TDE		<10	<10
Cis-Clordano		<10	<10
Trans-Clordano		<10	<10
Oxi-Clordano		<10	<10
$\alpha$ -HCH		<10	<10
$\beta$ -HCH		<10	<10

78

## 5. Conclusiones

Se ensayó un método de extracción de muestras con ultrasonidos y diferentes solventes, concluyendo que el hexano es un disolvente idóneo para la extracción de compuestos organoclorados de muestras de café. La extracción con ultrasonidos y con Soxhlet utilizando hexano permite obtener resultados comparables.

Se ensayaron dos métodos de purificación de muestras, con cartuchos Sep-Pak Florisil y QuEChERS. Ambos métodos son efectivos para la purificación de extractos de café. En ambos métodos se obtienen porcentajes de recuperación por encima de 80% y coeficientes de variación promedio menores a 10 %.

Se ensayó con éxito un método cromatográfico con columna capilar y detector ECD para plaguicidas organoclorados en café que permite su cuantificación por el método del patrón externo.

Se analizó el contenido de plaguicidas organoclorados en café verde orgánico y convencional, obteniendo como resultado una cantidad inferior a 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (límite de cuantificación). En el café verde tipo convencional se identificaron por coincidencia de tiempos de retención los

plaguicidas  $\alpha$ -HCH, Aldrin, Dieldrin y Endrin, sin embargo su concentración está por debajo de lo que exige la legislación.

### Agradecimientos

Este proyecto de investigación fue posible gracias al apoyo de los fondos FIUCA de la Dirección de Investigación y Proyección Social de la UCA, el Instituto Químico de Sarria de Barcelona y la Cooperativa de Caficultores CECOSEMAM de Matagalpa.

### Referencias bibliográficas

- ANASTASSIADES, M. (2003) "QuEChERS for Sample Preparation and Analysis of Chemical Residues in Foods by Mass Spectrometric Detection". *J. AOAC*. 86: 412-431.
- BROTO, F. (1992) *Metodología analítica para la determinación de contaminantes organoclorados de alto peso molecular (PCBs y plaguicidas) en muestras ambientales: Desarrollo y aplicación a sedimentos marinos*. Tesis Doctoral. Mimeo.
- BUTLER, J. ; STEINIGER, D. & PHILLIPS, E. (2008) *Análisis de residuos de plaguicidas en lechuga usando una técnica de extracción modificada QuEChERS y GC-MS con Cuadrupolo Simple*. Austin, TX, USA: Thermo Fisher Scientific.
- CASTILLO, S. & LÓPEZ, N. (1998) *Diagnóstico del café y su impacto en el medio ambiente*. Managua: CATIE
- CETINKAYA, M; SILWAR, R. & THIEMAN, W. (1985) "Organochlor-Pestizidruueckstaende in Kafeekirschen, Rohrkaffee und Blaettern des Kafeebaumes". *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 9, 33-36.
- DALLOS CORREDOR, D. & GUERRERO DALLOS, J.A. (2005) "Method Development and Validation for the Determination of Pesticides in Green Coffee by Gas Chromatography". *Revista Colombiana de Química*. Dic. Vol.34, No.2: 175-188.
- ESLAQUIT, J. & HRUSKA, A. (2001). *Situación actual de los plaguicidas en Nicaragua*. Tegucigalpa: El Zamorano
- GUHARAY, F; MONTERREY, J.; MONTERROSO, D. & STAVAR, C. (2000) *Manejo integrado de plagas en el cultivo del café*. Managua: CATIE.
- LEHOTAY, J. (2007) "Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate". *AOAC Int.* 90(2):485-520.
- INSTITUTO DE TECNOLOGÍA AGROPECUARIA (2009) *Manual de Toxicología de Plaguicidas*. Managua: Gobierno de Nicaragua. Disponible en: [www.inta.gob.ni/extension\\_informacion/toxicologiadeplaguicidas.doc](http://www.inta.gob.ni/extension_informacion/toxicologiadeplaguicidas.doc), Consultado el: 20/02/09
- MARENA (2004) *Inventario nacional de plaguicidas COPs en Nicaragua*, Managua: MARENA.
- PNT-IQS (2004) *Procedimientos Normativos de Trabajo para Cereales, Frutas y Vegetales*. Mimeo.
- PORTILLO, J.(1997) *Desarrollo de métodos multiresiduos para la determinación de plaguicidas en productos vegetales por HPLC y HRGC*. Tesis doctoral IQS. Mimeo.