

**DETERMINACION DE ORGANOCORADOS NO IONICOS EN  
ALIMENTOS NO GRASOS MEDIANTE UN METODO DE EXTRACCION  
POR ARRASTRE DE VAPOR CON RECICLAJE SOBRE ISOCTANO  
(MAVRI)<sup>1</sup>**

**Determination of non ionic chlorinated pesticides in non fatty foods by  
entrainment distillation and recycling isooctane (MAVRI)**

**Claudio Ciudad B.<sup>2</sup>, Stella Moyano A.<sup>2</sup>**

**S U M M A R Y**

The determination of organochlorinated residues in non-fatty foods, by conventional methods, is a very complex and expensive technique, becoming critical for those laboratories where large numbers of samples have to be analyzed

To overcome these problems, a different technique, based on the extraction of organochlorinated residues from the matrix by entrainment distillation and recycling isooctane (MAVRI), was designed.

Working with 0.02 ppm solutions of Lindane, Heptachlor, Aldrin, DDE, Dieldrin and DDT, the best extracting time was determined as two hours.

It was concluded that, though MAVRI presented a higher variation coefficient (lower confidence) than the FDA's method, its use is highly convenient when selective studies involving a large number of samples are concerned. MAVRI proved to be cheaper and less time consuming.

**INTRODUCCION**

La evaluación de sustancias organocloradas (O.C.) y sus residuos en alimentos, desde el punto de vista analítico, debe pasar por dos etapas básicas, aparentemente ineludibles:

1. La extracción de los O.C. de la matriz que los contiene, mediante el uso de solventes orgánicos, seguida de un doble proceso de purificación (clean-up) y concentración. Estos últimos son realizados en todos los métodos convencionales recomendados (USFDA, 1972); y

2. La cuantificación de los O.C. por cromatografía de gases, por detector de captura de electrones (CGD CE), introducida por Lovelock y Lipsky (1960). Esta segunda etapa, por su alta sensibilidad y precisión, en la actualidad es prácticamente insustituible.

De tal manera que, si quisiéramos introducir algún cambio en la metodología actual, la única alternativa posible está en modificar la primera etapa, que es precisamente cuestionable por constituirse en un proceso demoroso y, además, de alto costo, por el uso de solventes orgánicos y reactivos de calidad superlativa.

Así se ha ideado sustituir la extracción con solventes por una extracción continua por arrastre de vapor, utilizando adecuados equipos de vidrio, según Kahn y Wayman (1964) y, específicamente, un extractor de aceites esenciales, según Stijve y Cardinale (1973).

<sup>1</sup> Recepción de originales: 20 de septiembre de 1983.

<sup>2</sup> Estación Experimental La Platina (INIA), Casilla 5427, Santiago, Chile.

La forma más directa para evaluar la eficiencia de un proceso extractivo, como es el caso del método de extracción por arrastre de vapor con reciclaje sobre isoocetano (MAVRI), es a través de una prueba de recuperación (expresado como porcentaje de recuperación), confrontada a un método propuesto por organismos oficiales, como es el Método del Food and Drug Administration (MFDA).

## MATERIALES

### Equipos

- Aparato de vidrio para la extracción de O.C. por arrastre de vapor con reciclaje sobre isoocetano (Figura 1). Básicamente, es un equipo de destilación de aceites esenciales, modificado para nuestros propósitos.
- Cromatógrafo de gases Sigma 3 con detector de captura de electrones (CGDCE) y gas portador Argón/Metano 100/o.
- Consola y registrador automático de integración. Sigma 10.
- Columnas de vidrio de 6' x 1/8'', rellenas con 40/o SE-30/60/o SP-2401 sobre Supercoport 100 – 120 mesh.
- Columnas de vidrio de 40 x 2,2 cm, rellenas con Florisil y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro (anh.) Merck para residuos (p.r.).
- Embudos de decantación de 1lt.
- Concentrador rotatorio termostataado, Buchi.
- Homogeneizador, Waring – Blendor.

### Reactivos

- Acetonitrilo Merck p.r.
- Eter de petróleo Merck para análisis (p.a.) redest.
- Eter etílico Merck p.a. redest.
- Tierra de infusorios – Celite.
- Cloruro de Na Merck p.a.
- Isoocetano Merck Uvasol.
- Acetona p.r. Merck.
- Florisil para cromatografía de columna 60 – 100 mesh.

### Estándares

- Lindano, Heptacloro, Aldrin, DDE, Dieldrin y DDT Supelco.

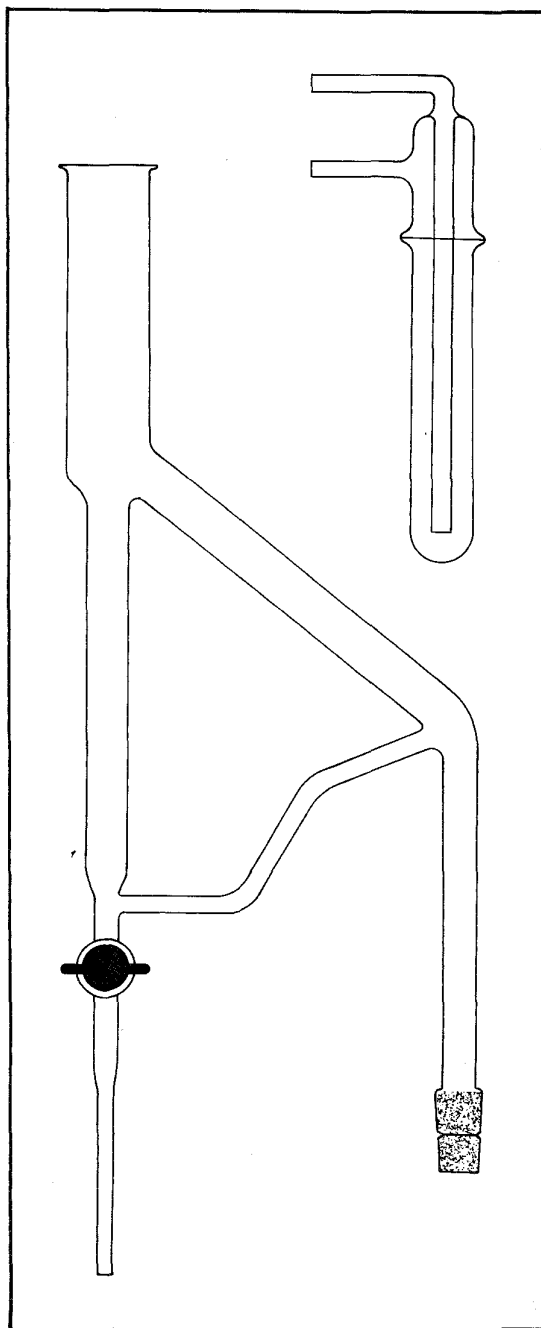


FIGURA 1. Aparato de vidrio para extracción de O.C. de alimentos no grasos, por arrastre de vapor.

FIGURE 1. Glass apparatus for the extraction of O.C. from non fatty foods, by entrainment distillation.

- Solución intermedia = 10 ppm c/u estándar en mezcla sobre acetona.
- Solución trabajo = 0,04 ppm c/u estándar en mezcla sobre isooctano
- Parámetros Cromatográficos:
  - Flujo portador Argón—Metano, en la columna: 20 ml/min.
  - Flujo portador Argón—Metano, en el detector: 60 ml/min.
- Temperatura inyector—detector: 300° C
- Temperatura columna: 200° C
- Volumen inyección: 2 a 5  $\mu$ l

## MÉTODOS

### Preparación de una muestra estándar de tomate fortificada con O.C.

A 500 g de tomate fresco y libre de O.C., se le agregó 1 ml de solución intermedia (10 ppm); se homogeneizó en una Waring—Blendor a 20.000 rpm por 1 min, resultando una concentración final en la matriz de cada O.C. en la mezcla, de 0,02 ppm. Esta matriz fue utilizada para las pruebas de tiempo óptimo de recuperación (TOR) y para los estudios de rendimiento, expresados como porcentaje de recuperación (O/o Rcn).

### Método de extracción por arrastre de vapor con reciclaje sobre isooctano(MAVRI), para el cálculo de TOR

10 g de la muestra estándar de tomate fortificada con O.C., junto con 800 ml de agua libre de O.C., se pusieron en un balón de 1.000 ml, conectado a un aparato de extracción, como el de la Figura 1. Este tenía en la columna de reflujo 5 ml de isooctano equilibrado con una columna de agua. El equipo así dispuesto fue sometido a un calentamiento a ebullición, con manta calefactora termostataada, por tiempo variable, al final del cual se tomó una alícuota del isooctano que había estado sometido al reciclaje de los O.C., se desecó con sulfato de Na anh. y se inyectó directamente en el CGDCE, a partir de cuyo cromatograma se calculó la concentración de O.C. recuperados (O/o Rcn).

Esta operación fue ensayada por 1, 2 y 3 hr, para encontrar gráficamente el TOR, que es el tiempo necesario de calentamiento para alcanzar la máxima recuperación de O.C.

## Análisis Estadístico

Para interpretar estadísticamente la confiabilidad del método MAVRI en su TOR, se estudió el coeficiente de variación de la recuperación de cada O.C., en cuadruplicado, contenido en la matriz estándar de tomate y se comparó, mediante un análisis de varianza, con una forma de clasificación con el método oficial de USFDA (1972).

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 2 aparecen graficados los resultados de la eficiencia de la extracción por el método MAVRI, expresado como porcentaje de recuperación para cada O.C. en estudio, en función del tiempo de calentamiento a reflujo: 1, 2 y 3 hr. Se puede observar que el TOR es a las 2 hr de efectuado el proceso, para todos los O.C. ensayados, alcanzando valores cercanos a un 100°/o, excepto el Heptacloro que alcanza como máxima recuperación un 30°/o. Esto nos señala que es posible cuantificar estas sustancias O.C. mediante el MAVRI, sin ningún problema aparente, en muestras de alimentos no grasos, ya que es posible calcular la concentración de O.C. a nivel de 0,02 ppm, a partir de alícuotas tan pequeñas como 10 g de muestra.

Es importante señalar, también, que en el presente método no se ha recurrido en ningún momento a procesos de purificación y concentración, ni se han utili-

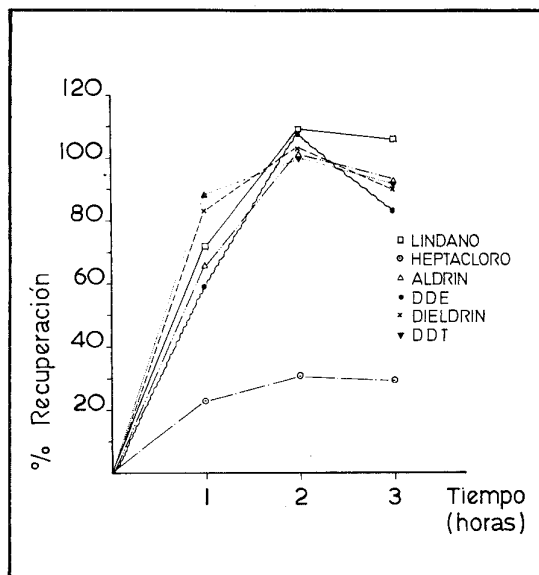


FIGURA 2. Eficiencia de extracción de O.C. en el tiempo de calentamiento y reflujo.

FIGURE 2. O.C. extraction efficiency in relation to time of heating.

zados reactivos para análisis de residuos, sino que sólo se han gastado 5 ml de isoctano (Uvasol) por muestra analizada.

En el Cuadro 1, con el estudio comparativo entre el MFDA y el MAVRI para los seis O.C. sometidos a prueba, queda en evidencia el bajo porcentaje de recuperación del MAVRI después de 1 hr de extracción, que es significativamente diferente a los niveles obtenidos por el MFDA, cercanos al 90%.

Sin embargo, al prolongar a 2 hr el tiempo de extracción, que corresponde al TOR del método de arrastre de vapor, no se encuentran diferencias significativas al 5%, entre la recuperación de los dos métodos ensayados, excepto en la recuperación del Heptacloro, que para el MAVRI es de sólo un 25,54%, frente al MFDA, que es de 88,29%.

También es importante señalar que el porcentaje de variación de los valores arrojados por el MFDA está muy por debajo del correspondiente a los valores que da el MAVRI, lo que estaría indicando una mayor confiabilidad en los resultados del método oficial. Esto en ningún caso descalifica al MAVRI, ya que es un método en evolución, que creemos posible mejorar, mediante las modificaciones pertinentes al sistema de refrigeración en el condensador, que es donde posiblemente haya pérdida de O.C.

A modo de conclusión de este trabajo preliminar, podemos adelantar que, a pesar de las limitaciones indicadas, resulta altamente conveniente en estudios selectivos de cantidades masivas de muestras, por su bajo costo y rapidez.

**CUADRO 1. Porcentaje de recuperación promedio (% RCN) y porcentaje de variación (% VRN) en tomate fortificado con 6 O.C., para los métodos ensayados (MFDA y MAVRI)**

**TABLE 1. Average recovery percent (% RCN) and percent variation (% VRN) for the methods (MFDA and MAVRI) used with tomatoes fortified with 6 O.C.**

Organoclorados	MFDA		MAVRI (1 hora)		MAVRI (2 horas)	
	% RCN	% VRN	% RCN	% VRN	% RCN	% VRN
Lindano	81,72 A	1,03	43,35 B	31,76	88,86 A	10,24
Heptacloro	88,29 A	4,47	25,30 B	9,67	25,54 B	24,76
Aldrin	92,58 A	8,00	66,67 B	8,75	73,53 A	20,65
DDE	89,65 A	5,78	70,42 B	6,03	80,80 A	20,06
Dieldrin	94,42 A	4,03	67,40 B	6,23	103,14 A	4,59
DDT	91,03 A	2,40	66,67 B	8,74	91,70 A	3,35

<sup>1</sup> Valores con igual letra dentro de cada fila son estadísticamente iguales, según Tukey, para un nivel de protección del 5%.

#### LITERATURA CITADA

KAHN, LL. and WAYMAN, C. 1964. Apparatus for continuous extraction of nonpolar compounds from water applied to determination of chlorinated pesticides and intermediates. *Analytical Chemistry* 36: 1340–1343.

LOVELOCK, J. and LIPSKY, S. 1960. Electron affinity spectroscopy: A new method for the identification of functional groups in chemical compounds separated by gas chromatography. *J. Am. Chem. Soc.* 82: 431.

STIJVE, T. and CARDINALE, E. 1973. The determination of chlorinated pesticide residues by entrainment distillation with water. *Mitteilungen ans dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* 64: 415–426.

U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (USFDA). 1972. Method for non ionic chlorinated and phosphates residues in nonfatty foods. En: *Handbook series in chromatography*. G. Zweig & J. Sherma (Ed) Section A, Vol. II. CRC Press, Florida p: 240.