



Pesticidas organoclorados residuales en leche cruda procedente de la provincia El Oro, Ecuador

Residual organochlorine pesticides in raw milk from El Oro province, Ecuador

Pesticidas organoclorados residuais em leite cru da província de El Oro, Equador

ARTÍCULO ORIGINAL



Wilmer Andrés López Pinta
correodelautor@investigación.com

Carmen Elizabeth Silverio Calderón
silcal2004@yahoo.com

Universidad Técnica de Machala. Machala, Ecuador

Escanea en tu dispositivo móvil

o revisa este artículo en:

<https://doi.org/10.33996/revistaalfa.v6i18.176>

Artículo recibido el 23 de agosto 2022 / Arbitrado el 21 de septiembre 2022 / Publicado el 4 de noviembre 2022

RESUMEN

Para el control de las plagas en agricultura y ganadería se han utilizado herbicidas y pesticidas, en diferentes países de América y Europa está prohibido el uso de pesticidas organoclorados por el riesgo que representan para la salud de la vida animal y el ambiente. Sin embargo, a pesar de las restricciones estas sustancias permanecen en la cadena alimenticia porque se acumulan en el tejido graso, al ser insolubles en agua. El objetivo de este estudio fue analizar muestras de leche cruda, provenientes de tres ganaderías ubicadas en dos pisos climáticos de la Provincia de El Oro en Ecuador, para detectar la presencia de pesticidas organoclorados residuales. La toma de seis muestras de leche cruda se realizó según la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-ISO 707. Para la preparación y análisis de las muestras se utilizó la versión Quechers y la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masa. En esta investigación se evaluaron residuos de: alfa BHC, beta BHC, delta BHC, gama BHC, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro Epóxido, Alfa Clordano, Gama Clordano, alfa Endosulfán, beta Endosulfán, 4-4' DDE, Dieldrin, Endrin, 4-4' DDD, Endrin Aldehído, 4-4' DDT, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro y Endrin Ketona en muestras de leche cruda. Los resultados de los análisis realizados en el Laboratorio de Investigación en Toxicología en Salud de la Universidad Andina Simón Bolívar concluyeron que no hubo presencia de estos analitos. Se concluye que la leche de estas ganaderías puede ser comercializada y consumida por la población y que no representa riesgo en cuanto al contenido de pesticidas organoclorados.

Palabras clave: Pesticidas organoclorados; Leche cruda; Pisos climáticos; Cromatografía de gases; Espectrometría de masa; Quechers

ABSTRACT

For the control of pests in agriculture and livestock, herbicides and pesticides have been used, in different countries of America and Europe the use of organochlorine pesticides is prohibited due to the risk they represent for the health of animal life and the environment. However, despite the restrictions, these substances remain in the food chain because they accumulate in fatty tissue, being insoluble in water. The objective of this study was to analyze samples of raw milk from three farms located in two climatic zones of the Province of El Oro in Ecuador, to detect the presence of residual organochlorine pesticides. Taken six samples of raw milk according to the Ecuadorian Technical Standard NTE INEN-ISO 707. For the preparation and analysis of the samples, the Quechers version and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry were used. In this research, residues of: alpha BHC, beta BHC, delta BHC, gamma BHC, Heptachlor, Aldrin, Heptachlor Epoxide, Alpha Chlordane, Gamma Chlordane, alpha Endosulfan, beta Endosulfan, 4-4' DDE, Dieldrin, Endrin, 4-4' DDD, Endrin Aldehyde, 4-4' DDT, Endosulfan Sulfate, Methoxychlor and Endrin Ketone in samples of raw milk. The results of the analyzes carried out at the Health Toxicology Research Laboratory of the Universidad Andina Simón Bolívar concluded that there was no presence of these analytes. The conclusion is that the milk from these herds can be marketed and consumed by the population and that it does not represent a risk in terms of the content of organochlorine pesticides.

Key words: Organ chlorine pesticides; raw milk; climatic floors; gas chromatography; mass spectrometry; Quechers

RESUMO

Para o controle de pragas na agricultura e pecuária, herbicidas e pesticidas têm sido utilizados, em diferentes países da América e Europa o uso de pesticidas organoclorados é proibido devido ao risco que representam para a saúde da vida animal e do meio ambiente. No entanto, apesar das restrições, essas substâncias permanecem na cadeia alimentar porque se acumulam no tecido adiposo, sendo insolúveis em água. O objetivo deste estudo foi analisar amostras de leite cru de três fazendas localizadas em duas zonas climáticas da Província de El Oro no Equador, para detectar a presença de pesticidas organoclorados residuais. Foram retiradas seis amostras de leite cru de acordo com a Norma Técnica Equatoriana NTE INEN-ISO 707. Para a preparação e análise das amostras foram utilizadas a versão Quechers e Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas. Nesta pesquisa, resíduos de: alfa BHC, beta BHC, delta BHC, gama BHC, Heptacloro, Aldrin, Heptacloro Epóxido, Alfa Clordano, Gama Clordano, alfa Endosulfan, beta Endosulfan, 4-4' DDE, Dieldrin, Endrin, 4-4' DDD, Endrin Aldehyde, 4-4' DDT, Endosulfan Sulfate, Methoxychlor e Endrin Ketone em amostras de leite cru. Os resultados das análises realizadas no Laboratório de Pesquisa em Toxicologia em Saúde da Universidad Andina Simón Bolívar concluíram que não havia presença desses analitos. Conclui-se que o leite dessas fazendas pode ser comercializado e consumido pela população e que não representa risco quanto ao teor de agrotóxicos organoclorados.

Palavras-chave: Pesticidas organoclorados; Leite cru; Pisos climáticos; Cromatografia em fase gasosa; Espectrometria de massa; Quechers

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental por los pesticidas es provocada por el uso de estos químicos de forma directa en la agricultura y en la ganadería, si bien es cierto, que su uso mejora la calidad de los cultivos y la producción ganadera, también lo es que la aplicación incorrecta de estos químicos en las actividades agropecuarias genera un problema de salud pública (1).

El uso inapropiado de los pesticidas por parte de la población como el lavado inadecuado de los tanques contenedores y los derrames accidentales de los mismos ocasionan que estos puedan encontrarse en grandes concentraciones en el aire, agua y suelo. De esta manera los residuos de pesticidas se esparcen en el ambiente perjudicando a los seres vivos como microorganismos, hongos animales y plantas, presentes en todos los ambientes terrestres o acuáticos del planeta, representando un problema de salud pública (2,3). En consecuencia, pueden estar presentes en alimentos de frecuente y elevado consumo diario (4). El efecto en la salud por consumo de alimentos con residuos de plaguicidas, transferidos a través de la cadena alimentaria, se ha asociado con alteraciones en el sistema reproductivo, endocrino, respiratorio y nervioso. Los plaguicidas presentes en los alimentos, agua o aire tienen diferentes vías de penetración en los organismos como puede ser por: absorción a través de la piel, inhalación en el tracto respiratorio y por ingestión al sistema digestivo (5,6).

Por lo tanto, un pesticida puede ocasionar daños severos a la salud de los seres humanos cuando su concentración supera los niveles

permisibles. Esto se hace evidente en personas, con alto riesgo, como trabajadores de las industrias que fabrican pesticidas y también los que realizan su labor en la agricultura y la ganadería. También existe riesgo para la población que consume alimentos con altas concentraciones de pesticidas. Por estas razones es importante el control de estas sustancias en el medio ambiente y en los productos alimenticios (3).

Según la Organización de las Naciones Unidas (ONU) (7) los pesticidas que han sido comercializados en Ecuador pertenecen al grupo III y IV de la categoría toxicológica siendo los menos peligrosos en cuanto a intoxicaciones agudas. No obstante, en la actualidad son trece los principios activos de la categoría IA e IB que se distribuyen en diferentes mercados del país, de acuerdo al registro 2016 de AGROCALIDAD (8,9). Existen plaguicidas sumamente peligrosos en el Ecuador que pueden estar presentes en los alimentos que forman parte de la canasta básica familiar, un total de 428 pesticidas han sido registrados por la Agencia de Regulación y Control Fito y Zoonosanitario, de los cuales 108 son considerados plaguicidas altamente peligrosos (PAP), representando el 25,2 % del total de registros a nivel nacional y con un valor del 36,7 % a nivel internacional (9).

Los cultivos que contienen altas concentraciones de plaguicidas, son los que están directamente asociados con la dieta ecuatoriana, como el arroz, banano, maíz, papa y tomate. Sin embargo, el investigador Guillermo March, recalcó que un plaguicida de la categoría IV y que es usado constantemente, puede ser

más perjudicial para la salud y el ambiente, a diferencia de los pesticidas de la categoría IB que han sido usados una sola vez. El glifosato y el mancozeb son los ingredientes activos más utilizados por los agricultores, deduciendo que el 56 % de los PAP son Insecticidas, el resto de porcentaje lo ocupan los Herbicidas y Fungicidas (8).

Las prohibiciones de plaguicidas en Ecuador se realizan a través de los Acuerdos Ministeriales, con la Resolución Número 0112, en noviembre de 1992 se prohibieron 25 pesticidas por estar comprobados sus efectos nocivos para la salud, entre estos se puede mencionar el parathion y el pantaclorofenol. En 1999 se prohibió la aplicación del pesticida AldicarbTemik en las plantaciones de banano. Para el año 2013 ya se contabilizaban 43 pesticidas prohibidos tanto para uso agrícola como pecuario (9).

Por sus características los pesticidas organoclorados (POC) se dispersan en la atmósfera, se almacenan en el agua potable y se mantienen dentro de los tejidos de todo organismo vivo; a su vez que se acumulan en el pasto, y permanecen durante largos periodos de tiempo por su lenta descomposición (6). Por lo tanto, el ganado vacuno puede obtener estos pesticidas a través del agua contaminada que la consumen constantemente de diferentes sistemas de riego sin tratamiento adecuado y en el consumo de pasto el cual crece en suelos con alta concentración de POC. (1,6).

Otras causas de contaminación de los POC en el ganado vacuno son los alimentos preparados para uso animal (balanceado y ensilaje de maíz) que manipulan los vaqueros sin una utilización de protección personal; inspección irregular de insectos en los establos y un descontrol de parásitos, ácaros o pulgas que provocan daños al pelaje de las vacas lecheras (2).

Por lo antes planteado, los investigadores reconocen la importancia de realizar estudios para determinar la presencia y concentraciones de POC y se plantean como objetivo analizar muestras de leche cruda, provenientes de tres ganaderías ubicadas en dos pisos climáticos de la Provincia de El Oro en Ecuador, para detectar la presencia de pesticidas organoclorados residuales. Para el logro de este objetivo se escogió la cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por su demostrada utilidad en la determinación de plaguicidas (10-12), sin embargo, constantemente están siendo reportados nuevos procedimientos de extracción, inyección y análisis (13).

MATERIALES Y MÉTODOS

El contexto de la investigación son tres ganaderías ubicadas en dos pisos climáticos de la Provincia de El Oro al sur de Ecuador, en los cantones Balsas (parte alta), Santa Rosa y Machala (parte baja), que pertenecen a diferentes distritos de la zona 7, cuyas coordenadas y altitud se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Localización geográfica de las ganaderías.

Coordenadas Geográficas	Latitud Sur	Longitud Oeste	Altitud
Ganadería 1	3°46'11"	79° 50'18"	670 msnm
Ganadería 2	3°27'08"	79°57'42"	12-18 msnm
Ganadería 3	3°23'67"	79°54'52"	6 msnm

Considerando las tres ganaderías se contabilizan 302 vacas en producción lechera, se tienen razas puras y mestizas. Las vacas de la ganadería del cantón Balsas son de raza pura, Holstein negro; las vacas del cantón Santa Rosa son mestizas, Bos Taurus y las que se ubican en el cantón Machala son de raza mixta Holstein, Brown Swiss con Brahman. Este ganado se encuentra bajo un sistema alimentación basado en pasto y balanceado con rechazo de guineo, ensillaje y turalla de maíz. El agua para los animales es obtenida de varias formas: en el cantón Balsas se obtiene desde los canales de riego hasta los efluentes del río Balsas; en la parroquia Bellavista perteneciente al cantón Santa Rosa, el ganado obtiene agua proveniente de un pozo y de la laguna La Tembladera y en la parroquia El Retiro perteneciente al cantón Machala, el ganado obtiene el agua de un pozo la cual se cambia a diario. Es importante este dato ya que si los alimentos y el agua que consume el ganado vacuno está contaminado por sustancias organocloradas estas se van a almacenar en el tejido graso del animal y va a aparecer en la leche y en la carne.

Procedimiento

La primera toma de muestras se realizó en el mes de junio, en cada una de las ganaderías; las muestras de leche cruda fueron tomadas en la mañana en un horario de 5:30 - 6:00, am, 8:00 - 8:30

am y 6:30 - 7:00, esto con el fin de aprovechar el momento del ordeño. La segunda toma de muestra se efectuó en el mes de julio estableciéndose el mismo horario, se aplicó en todos los casos la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-ISO 707 (14).

Las muestras de leche cruda fueron trasvasadas a frascos de vidrio con su respectiva rotulación, conservadas a 4°C y manteniendo la temperatura en bolsas de gel hielo y colocadas en una cava Cooler de plástico durante el transporte de 10 horas.

Se realizaron los análisis respectivos en el Laboratorio de Investigación en Toxicología en Salud-Ambiental del Centro de Investigación y Laboratorios de Evaluación de Impactos en la Salud Colectiva de la Universidad Andina Simón Bolívar de la ciudad de Quito.

Identificación y separación de pesticidas

Para la etapa de extracción-particionamiento de las muestras de leche cruda, se implementó la versión QUEChERS: AOAC 2007.01. Se utilizó el kit de extracción QuEChERS con 15 ml de leche cruda (3 repeticiones de cada muestra), el cual consta de: 12 tubos de polipropileno de 50 ml, incluye dos tubos de control y blanco, 12 paquetes con 6,0 g de Sulfato de Magnesio y 15 ml de Acetonitrilo con un 1% de Ácido Acético como solvente de extracción (13).

La limpieza de los extractos se realizó en fase sólida dispersiva (d-SPE), para lo cual: se tomó una alícuota de 8 ml de la fase superior del producto de extracción del método AOAC 2007.01, se le adicionó un tubo con 900 mg de MgSO₄ para eliminar el exceso de agua residual, 150 mg de PSA (Amina Primaria/Secundaria) para eliminar ácidos orgánicos, ácidos grasos y azúcares y 150 mg de C18 (Octadecilsilano Agilent), con el fin de eliminar grasas, esteroides y otras interferencias no polares de las muestras (15).

La mezcla se agitó por 30 segundos en el Vortex y se centrifugó por 10 minutos a 4500 rpm. Se tomó el sobrenadante de los tubos de 15 ml y se añadió a unos balones de fondo redondo los cuales fueron utilizados por el sistema de Roto evaporación a una presión de 273 Barr y una temperatura de 65°C con el fin de evaporar los solventes orgánicos o acuosos. Se adicionaron 3 repeticiones de 500 ul de Acetato de Etilo + Hexano 1:1 (solventes usados para la cromatografía de gases) a cada balón y se trasvasó en pequeños viales de 1,5 ml que sirvieron como inyectores para el GC-MG y así determinar el o los pesticidas organoclorados en las distintas muestras de leche cruda.

Técnica de análisis. Se realizó por cromatografía de gases acoplado al espectrofotómetro de masa.

El volumen de inyección fue de 3 ul en modo de inyección Splitless, gas portador helio, en una columna HP-5 MS AGILENT (30m x 250um x 0,25um). La programación de temperatura de horno fue la siguiente: 70°C (1 min), 190°C (4min), hasta 300°C (17,5 min); la temperatura del inyector fue de 250°C. El detector espectrofotómetro de masa trabajó en modo de ionización bajo una

temperatura de fuentes de iones de 230°C y de 150°C de cuadrupolo. La separación de los picos fue analizada en una columna SPBB-5,30 m x 0.53 mm x 1.5um de 150°C a 300°C (10 min) en 4°C/min. Fueron utilizados como gas portador (Helio 99,999%) y como gas auxiliar N₂ (99,999%) (15).

Equipos

Sistema de Cromatografía de Gases. Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N, acoplado a espectrómetro de masas 5973N, autosampler 7683 series, MSD Productivity ChemStation, Revision D.02.00.SP1, NIST, Mass Spectral Library, Revision 2005, NBS, Wiley, NIST 98, NIST05; Columnas: HP – 5MS. Agilent; Plancha de Agitación: Barnstead SHKA2000; Vortex: Heidolph REAXtop; Campana de extracción de gases: ESCO SPD-4A2; Centrífuga: Thermo scientific IEC CL10; Sistema de Roto evaporación con accesorios marca Buchi modelo V-700; balanza analítica, refrigerador.

Materiales, reactivos y sustancias

Frascos de vidrio ámbar 1000 ml, balones fondo redondo de 50 y 100 ml, boca esmerilada, viales de almacenamiento de 4ml, viales de inyección 2ml, gradilla de madera para tubos de centrifuga, probeta de 25 ml, Tubos FalconFT de 50 y 15 ml, Micropipetas automáticas de 10 - 100 ul y 100 - 1000 ul, puntas para micropipetas automáticas, Hielera Cooler de plástico, bolsas de hielo gel, baldes de plásticos embudos pequeños de plásticos, cucharones de aluminio, cinta Parafilm, etiquetas, marcador, Kit Quechers Extraction Mix, Kit Quechers Clean Up (Alto Contenido de Grasa), gases: Helio, Nitrógeno – calidad comercial estándar alta pureza (99.9990%).

Acetato de Etilo grado analítico o pesticida, Acetonitrilo grado analítico o pesticida, acetona, agua destilada, agua tipo I, metanol grado analítico o pesticida, N- Hexano grado analítico o pesticida, estándar analítico de pesticidas organoclorados, SS CLP Mezcla de Pesticida Organoclorado 2000 ug/ml en tolueno: hexano (50:50), SUPELCO 4S7426-U, sulfato de sodio anhidro granular.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características físico química de las muestras en la primera y segunda toma se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Características fisicoquímicas de las muestras de leche cruda.

Características Toma de muestra 1	pH	Temperatura (°C)	Densidad (g/ml)	Grasa (%)
Ganadería 1	6,79	16,3	1,028	3,77
Ganadería 2	6,93	15,7	1,026	3,94
Ganadería 3	6,80	20,4	1,029	4,30
Características Toma de muestra 2	pH	Temperatura	Densidad	Grasa
Ganadería 1	6,77	17,3	1,028	3,77
Ganadería 2	6,89	17	1,026	3,93
Ganadería 3	6,81	20,9	1,029	4,29

En la Tabla 2 se expresan los valores de las características fisicoquímicas de las muestras de leche, estas se mantienen casi constantes en la primera y segunda toma de las muestras: el pH oscila entre 6,77 y 6,93; la densidad se considera como 1,03 y el % de grasa en la ganadería 3 es ligeramente mayor, oscilando en todas las muestras entre 3,77% y 4,30%. Estos valores coinciden con los requisitos estandarizados para la leche cruda reportados por Instituto Nacional de Estandarización Ecuatoriano, en su norma, NTE

INEN 9:2012 (16). El cual refiere que la densidad debe estar entre 1,028 y 1,032; el contenido de grasas mínimo de 3, y el pH desde 6,70 hasta 6,94.

Otro resultado importante es la identificación de pesticidas utilizados en las tres ganaderías del estudio, ya que por el uso como herbicidas o insecticidas estos pueden pasar a los organismos del ganado vacuno y contaminar la leche, los pesticidas se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Pesticidas utilizados en las ganaderías.

		Pesticidas		
Ganadería 1	Aminapac	Estribo SL	Matancha	
Ganadería 2		Cosmo - IN d	Glifopac	
Ganadería 3	Glifoned	Tordon 101	Amitraz fulminado	

El único organoclorado es el herbicida Aminapac cuyo principio activo es el Ácido 2,4-D (diclorofenoxiacético), los otros 6 pesticidas restantes que pertenecen a la familia de los Herbicidas como: Estribo SL, Matancha, Cosmo - IN d, Glifopac, Glifoned, Tordon 101 que se utilizan para eliminar la mala hierba del pasto y el Amitraz fulminado usado como insecticida para erradicar los ácaros y garrapatas que se adhieren al pelaje del ganado vacuno.

Para la identificación de pesticidas organoclorados, en primer lugar, se obtuvo la curva de calibración para la cromatografía de gases acoplada la espectrometría de gases. En la Tabla 4 se muestra el tiempo de retención y los iones principales utilizados para la detección de los analitos de interés a través del programa Data Analysis del equipo.

Tabla 4. Datos para la curva de calibración.

Número	Tiempo de Retención	Iones	Analitos
1	9.8	181-183-219-111	α -Lindano
2	10.3	181-183-219-111	γ -Lindano
3	10.8	100-272-237-337	Heptacloro
4	11.4	263-66-91-293	Aldrín
5	11.75	181-219-109-145	β -Lindano
6	11.75	181-219-109-145	δ -Lindano
7	12.8	353-81-237-357	Heptacloro Epóxido
8	13.5	195-241-170-339	Endosulfán I
9	13.9	373-377-237-272	Trans Clordano
10	13.9	373-377-237-272	Clordano
11	14.1	246-318-176-105	pp DDE
12	14.5	79-263-108-345	Dieldrín
13	15.1	263-81-209-281	Endrín
14	16	235-165-199-237	44' DDD
15	16.6	195-237-159-269	Endosulfán II
16	16.8	235-165-237-199	pp' DDT
17	17.6	67-345-250-279	Endrín Aldehído
18	18.2	272-229-387-422	Endosulfán Sulfato
19	19	227-228-152-274	Metoxicloro
20	19.5	317-67-250-345	Endrín Ketona

Una vez realizada la curva de calibración se obtuvieron los resultados al aplicar la técnica QUECHERS para la separación e identificación de organoclorados. Al colocar las muestras en el

Cromatógrafo de Gases Agilent 6890 N, acoplado a espectrómetro de masas 5973 N, los resultados para la ganadería 1, 2 y 3 se reportan en las Tablas 5, 6 y 7 respectivamente.

Tabla 5. Determinación de organoclorados en leche cruda de la ganadería 1.

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	9.989	181	492	Below Cal (*)	#1
Gama BHC	10.603	181	185	Below Cal	#1
Heptacloro	11.036	100	4256	34.57 ppb (†)	#35
Aldrín	0.000	263	0	N.D. (‡)	
Beta BHC	11.870	181	2800	Below Cal	#1
Delta BHC	12.430	181	4666	74.22 ppb	#1
Heptacloro epóxido	0.000	353	0	N.D.	
Endosulfan I	13.729	195	344	Below Cal	#14
Trans clordano	0.000	373	0	N.D.	
Cis clordano	0.000	373	0	N.D.	
pp DDE	14.195	246	71	Below Cal	#25
Dieldrín	14.747	79	3928	15.49 ppb	#27
Endrín	15.509	263	115	Below Cal	#1
44' DDD	0.000	235	0	N.D.	
Endosulfan II	16.744	195	11	Below Cal	#19
pp' DDT	16.852	235	1141	21.93 ppb	#1
Endrín aldehído	17.788	345	2253	Below Cal	#15
Endosulfan sulfato	18.649	272	133	5.67 ppb	#33
Metoxicloro	18.620	227	363	8.53 ppb	#1
Endrín Ketona	19.528	67	7259	224.36 ppb	#26

* Debajo del valor de calibración, †partes por billón, ‡ No detectado .

En la Tabla 5 los resultados muestran que no fueron detectados los analitos: Aldrín, Heptacloro epóxido, Trans y Cis Clordano y 44' DDD; ocho analitos estuvieron por debajo de sus unidades de concentración: Alfa, Gama, Beta BHC, Endosulfán I, pp DDE, Endrín, Endosulfán II, Endrín Aldehído. Los analitos calificados fuera del rango

fueron; Heptacloro, Delta BHC, Dieldrín, pp' DDT, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro y Endrín Ketona y que no fueron mayores al 80% del valor de Q para ser considerados como positivos. En consecuencia, no se detectaron pesticidas organoclorados en las muestras de leche cruda provenientes de la ganadería 1.

Tabla 6. Determinación de organoclorados en leche cruda de la ganadería 2.

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	10.003	181	4126	13.27 ppb	# 1
Gama BHC	10.606	181	354	Below Cal	# 1
Heptacloro	11.038	100	2317	17.90 ppb	# 39
Aldrín	11.631	263	299	Below Cal	# 1
Beta BHC	11.875	181	4159	Below Cal	# 1
Delta BHC	12.431	181	4819	76.71 ppb	# 1
Heptacloro epóxido	0.000	353	0	N.D.	
Endosulfan I	13.774	195	2535	45.30 ppb	# 29
Trans clordano	0.000	373	0	N.D.	
Cis clordano	0.000	373	0	N.D.	
pp DDE	14.190	246	179	Below Cal	# 79
Dieldrín	14.745	79	4990	21.57 ppb	# 16
Endrín	15.508	263	230	0.71 ppb	# 1
44' DDD	16.475	235	211	Below Cal	# 1
Endosulfan II	16.708	195	48	Below Cal	# 19
pp' DDT	17.194	235	518	17.66 ppb	# 1
Endrín aldehído	17.752	345	624	Below Cal	# 15
Endosulfan sulfato	18.557	272	823	42.53 ppb	# 31
Metoxicloro	18.631	227	34235	114.29 ppb	#1
Endrín Ketona	19.575	67	81822	253.74 ppb	# 28

* Debajo del valor de calibración, †partes por billón, ‡ No detectado.

En la Tabla 6 no fueron detectados los analitos: Heptacloro epóxido, Trans y Cis Clordano; Los analitos que estuvieron por debajo de sus unidades de concentración fueron siete: Gama BHC, Aldrín, Beta BHC, pp DDE, 44' DDD, Endosulfán II, Endrín

Aldehído y diez de los analitos calificaron fuera del rangopor su valor de Q, para ser considerados positivos: Alfa BHC, Heptacloro, Delta BHC, Endosulfán I, Dieldrín, Endrín, pp' DDT, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro, Endrín Ketona.

Tabla 7. Determinación de organoclorados en leche cruda de la ganadería 3.

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	9.990	181	770	Below Cal	# 1
Gama BHC	10.609	181	406	Below Cal	# 1
Heptacloro	11.039	100	4634	37.81 ppb	# 35
Aldrín	11.600	263	141	Below Cal	# 1
Beta BHC	11.871	181	354	Below Cal	# 1
Delta BHC	12.432	181	6109	97.75 ppb	# 1
Heptacloro epóxido	12.910	353	1592	1.92 ppb	# 1
Endosulfan I	13.727	195	404	0.62 ppb	# 40
Trans clordano	13.583	373	1034	Below Cal	# 63
Cis clordano	0.000	373	0	N.D.	
pp DDE	14.199	246	700	Below Cal	# 29
Dieldrín	14.750	79	3202	11.34 ppb	# 44
Endrín	15.521	263	354	2.79 ppb	# 1
44' DDD	16.271	235	219	Below Cal	# 45
Endosulfan II	16.764	195	58	Below Cal	# 19
pp' DDT	17.040	235	232	15.70 ppb	# 28
Endrín aldehído	17.954	345	8544	52.45 ppb	# 15
Endosulfan sulfato	18.689	272	2396	126.61 ppb	# 10
Metoxicloro	18.861	227	3917	19.63 ppb	# 1
Endrín Ketona	19.567	67	9738	303.25 ppb	# 26

* Debajo del valor de calibración, †partes por billón, ‡ No detectado.

En la Tabla 7 se observa que un analito no fue detectado el Cis Clordano; ocho analitos estuvieron por debajo de sus unidades de concentración: Alfa BHC, Gama BHC, Aldrín, Beta BHC, Trans Clordano, pp DDE, 44' DDD, Endosulfán II y once analitos calificaron fuera del rango: Heptacloro, Delta BHC, Heptacloro Epóxido, Endosulfán I, Dieldrín, Endrín, pp' DDT, Endrín Aldehído, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro, Endrín Ketona ya que sus valores no fueron mayores al 80% del valor de Q, para ser considerados como positivos.

Discusión

Se consideraba positiva la detección, en las muestras de leche cruda, de cualquiera de los 20 pesticidas organoclorados utilizados como estándares internos, si el porcentaje era mayor a 80 de acuerdo al Q-value o valor de Q del cromatógrafo de gas acoplado al espectrómetro de masas; en ninguno de las muestras se superó este valor. No se detectaron pesticidas organoclorados en ninguna de las muestras.

Estos resultados coinciden con los reportados por Jerez (17), quien encontró que

en todas las muestras de su estudio fue negativa la presencia de pesticidas organoclorados, en el suelo agrícola y productos agropecuarios de la Comuna de Chonchi, Provincia de Chiloé en Chile. La autora señala que alguna de las causas fueron las condiciones socio culturales y económicas, en esta población, lo que ocasionó una mínima o nula aplicación de químicos ya que por el elevado costo de los pesticidas se hacen inaccesibles para la mayoría de los agropecuarios de la zona.

En la Provincia de El Oro en Ecuador, no existen estudios actuales que identifiquen la presencia de pesticidas organoclorados en alimentos como la leche cruda, tampoco en el agua, forraje o suelo (8). Sin embargo, existen estudios similares en otros productos al respecto cabe citar el estudio de Cueva (18), para la determinación de residuos del Herbicida 2,4-Diclorofenoxy-ácido acético en naranjilla (*Solanum quitoense*) por Cromatografía de gases con detector de captura de electrones (ECD), en la Provincia de Pichincha cantón Quito, los resultados revelaron que todas las muestras de naranjilla analizadas presentaron un nivel de contaminación residual de 2,4D en un rango que va desde los 37.7 mg/Kg hasta los 282 mg/Kg, datos que superaron visiblemente el Límite Máximo Residual recomendado por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO)(19) que es de 0.1 mg/Kg. Esta autora utilizó el método de extracción metélica, hidrólisis y posterior esterificación del herbicida a diferencia del método empleado en esta investigación que fue la Extracción en Fase Sólida Dispersiva:

Quechers para insecticidas, además del detector del cromatógrafo de gases que fue la espectrometría de masa en lugar de la captura de electrones, esta puede ser una de las razones por las cuales no se detectó este herbicida en la presente investigación.

Otro estudio realizado en la provincia de Pichincha para la determinación de residuos de pesticidas organoclorados en frutillas (*Fragaria spp.*), con un análisis por cromatografía de gases acoplada a detector de captura de electrones (20), se encontraron residuos del pesticida Heptacloro epóxido en concentraciones de 38,12 y 13,74 ppb, que sobrepasaron los límites máximos establecidos por la Unión Europea y la legislación japonesa que son de 10 ppb. Este estudio también coloca en evidencia el incumplimiento de la normativa legal ecuatoriana que prohíbe el uso de este pesticida organoclorado por ser nocivo para el ser humano y el ambiente.

CONCLUSIONES

No se detectó la presencia de pesticidas organoclorados en las muestras de leche cruda recolectada en tres ganaderías y analizada a través de la cromatografía y espectrofotometría de masas.

Entre los pesticidas que se emplean en las ganaderías de este estudio, el Aminapac es considerado un herbicida organoclorado, su principio activo 2,4 D (diclorofenoxyacético), es causante del linfoma, alterando al sistema nervioso central y provocando daños al hígado y riñón. No se detectó en las muestras de leche cruda analizadas.

El pasto y el agua obtenida en varios sistemas de riego son las vías mediante las cuales el ganado vacuno puede estar expuesto a los pesticidas organoclorados, al no estar estos dos medios contaminados las muestras de leche cruda están libres de estos pesticidas.

Se considera que no existe riesgo asociado con la presencia de plaguicidas organoclorados en leche cruda proveniente de la provincia de El Oro, en Ecuador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sajid M, Basheer C, Mansha M. Membrane Protected Micro-Solid-Phase Extraction of Organochlorine Pesticides in Milk Samples Using Zinc Oxide Incorporated Carbon Foam as Sorbent. *J. Chromatogr. A*; 2016; 1475:110–115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.008>.
2. Gómez Xicoténca T, Miranda Cruz E, Olvera Pérez A, Rodríguez Blanco L. Análisis de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en leche cruda por CG-MS. Centro de Investigación en Ciencias Agropecuarias. México 2015, pp 60–69. <https://n9.cl/ucrhr>
3. Rodríguez A, Suárez Tamayo S, Palacio Estrada, D. Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud. *Rev. Cuba. Hig. y Epidemiol.* 2014, 52, 372–387. <https://n9.cl/toha2>
4. Tadeo L. Analysis of pesticides in food and environmental samples. Madrid, España. INIA; 2008: 177 - 200. <https://n9.cl/57f2x>
5. Lucero P. Agrotóxicos y vida cotidiana: Impacto del agronegocio en la salud de los habitantes rurales en la última década. VII Jornada de Sociología de la UNLP, 3 al 5 de diciembre de 2014, Ensenada, Argentina. http://www.memoria.fahce.unlp.edu.ar/trab_eventos/ev.4749/ev.4749.pdf.
6. Jáquez Matas S, González Valdez L, Irigoyen Campuzano Rl, Ortega Martínez V. Comportamiento de plaguicidas persistentes en el medio ambiente. Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango del Instituto Politécnico Nacional. Durango November 20, 2013, pp 1–17. <http://www.repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/16959>
7. Organización de las Naciones Unidas ONU FAO. FAO en Ecuador. Oficina regional de la FAO para América Latina y el Caribe. FAO Américas.
8. Naranjo Márquez A. La otra guerra: la situación de los plaguicidas en el Ecuador.; Maldonado A, Chérrez C, Bravo, E. B., Ed.; ISBN: 978-9942-28-632-1: Quito, 2017.
9. AGROCALIDAD Ministerio de Agricultura y Ganadería. Agencia de control fito y zoo sanitario, Coordinación General de Registro de Insumos Agropecuarios Dirección de Registro de Insumos Agrícolas <https://www.agrocalidad.gob.ec/wp-content/uploads/2020/05/Plaguicidas-prohibidos-en-Ecuador-1.pdf>
10. Chen X, Panuwet P, Hunter R, Riederer A, Bernoudy G, Barr D, Ryan P. Method for the quantification of current use and persistent pesticides in cow milk, human milk and baby formula using gas chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 2014, 970, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.08.018>.
11. Espinosa Ruiz J. Análisis de pesticidas en muestras de alimentos: tratamiento de la muestra y determinación por LC y GC acoplada a MS. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante - España, agosto de 2018. bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Jlespinosa. <http://e-spacio.uned.es/fez/view/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Jlespinosa>
12. Fong W, Moye H, Seiber J y Toth J. Pesticides residues in foods: techniques and regulations. 1999; Munich: John Wiley & Sons. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19991102612>
13. Romero Hernández J, Amaya Chávez A, Miranda Rivera M, García Fabila M. Métodos cromatográficos para la determinación de Endosulfán En Alimentos. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 2018, Vol. 34, 81–94. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.esp01.06>.
14. Reglamento de Control y Regulación de Cadena de Producción de leche. Acuerdo Ministerial 36 - Registro Oficial 231 de 27-abr-2018. Estado: Vigente <https://n9.cl/jo1q4>.

15. Zheng G, Han C, Liu Y, Wang J, Zhu M, Wang C, Shen Y. Multiresidue Analysis of 30 Organochlorine Pesticides in Milk and Milk Powder by Gel Permeation Chromatography-Solid Phase Extraction-Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Am. Dairy Sci. Assoc.* 2014, 97(10): 6016–6026. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8192>.

16. Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización (INEN). Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 9:2012. Quinta revisión Leche y productos lácteos. Directrices para la toma de muestras (ISO 707:2008, IDT) https://www.normalizacion.gob.ec/buzon/normas/nte_inen_iso_707extracto.pdf

17. Observatorio para la Innovación Silvoagropecuaria y la Cadena Agroalimentaria. Determinación de pesticidas organoclorados en suelo agrícola y productos agropecuarios de la comuna de Chonchi, Provincia de Chiloé. <https://opia.fia.cl/601/w3-article-7776.html>

18. Cueva G. Determinación de residuos del herbicida 2,4-diclorofenoxi-ácido acético en

naranja (Solanum quitoense) por cromatografía de gases; *Infoanalítica*; 2013.

19. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Disponible en <http://www.fao.org>.

20. Goetschel Gómez M, Coba J. Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en frutillas (*fragaria spp.*), recolectadas en la provincia de Pichincha por cromatografía de gases (CG-ECD); 2017 <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/10780>

Conflicto de Intereses. Los autores declaran que no existe conflicto de intereses para la publicación del presente artículo científico.

Financiamiento. Los autores declaran si recibieron financiamiento.

Agradecimiento. Los autores reflejan el esfuerzo y el aporte que las personas aportaron al desarrollo del presente artículo científico