

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Ciencias e Ingenierías

Análisis de residuos de plaguicidas químicos en alimentos de consumo humano con la metodología de laboratorio ELISA

Trabajo de Investigación

Sofía Gabriela Curillo Dávila

Ingeniería en Agroempresas

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de Ingeniera en Agroempresas

Quito, 17 de julio de 2015

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERIAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

Análisis de residuos de plaguicidas químicos en alimentos de consumo humano con la metodología de laboratorio ELISA

Sofía Gabriela Curillo Dávila

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Antonio León-Reyes, PhD.

Firma del profesor

Quito, 17 de julio de 2014

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Sofía Gabriela Curillo Dávila

Código: 00101140

Cédula de Identidad: 1723542187

Lugar y fecha: Quito, Julio de 2015

RESUMEN

El uso de plaguicidas químicos dentro de la agricultura se ha considerado una actividad indispensable para el manejo de plagas y enfermedades que se presenten en todo el cultivo y procesamiento. Entre los distintos factores negativos que ocasiona el uso de plaguicidas se encuentra la residualidad que estos otorgan a los alimentos de consumo humano. Anualmente distintas entidades como la European Food Safety Authority (EFSA), determinan el grado porcentual de concentración de plaguicidas en distintos alimentos para asegurar la calidad y el estado de cada producto. Con el objetivo de aportar a un mejor conocimiento residual de alimentos, se realizó un análisis de plaguicidas (organofosforados, carbamatos y piretroides) en cuatro diferentes mercados en tres productos diferentes (frutilla, papa y tomate).

Las muestras fueron analizadas bajo dos parámetros su corteza y su pulpa bajo la metodología ELISA; para carbamatos y organofosforados se obtuvieron resultados positivo/negativo valorados en su densidad óptica (O.D.). Los valores negativos son considerados aquellas densidades ópticas que superan el valor de 0,50, valores inferiores a este son consideradas muestras positivas en residualidad. De esta forma, la corteza de frutilla el alimento con mayor valor de O.D. para absorción de plaguicidas carbamatos y organofosforados todas las muestra expresaron valores positivos entre un rango de O.D. de 0,14 -0,49.

El análisis de plaguicidas piretroides permitió evaluar la concentración de plaguicida en ppb siendo este un análisis cuantitativo; el cual demostró que la corteza de frutilla orgánica y de frutilla convencional contiene mayores niveles de residualidad con valores superiores a 120 ppb y 75,63 ppb respectivamente, sobrepasando el límite máximo de residuos permitidos (LMR) en frutilla para el insecticida control utilizado (cipermetrina) el cual determina que es aceptable una residualidad de 70ppb.

ABSTRACT

In agriculture, the use of chemical pesticides has been considered as an indispensable activity to control plagues and diseases present in the processes and the crop. Residuality is one of the many negative consequences that affect food and it is caused by pesticides. Every year, different entities, such as, the European Food Safety Authority (EFSA), decide the concentration percentage grade of pesticides in different food to assure quality and condition of the product.

In order to present a better residual knowledge of food, a pesticide analysis has been developed (organophosphate, carbamate and pyrethroids) in three products (strawberries, potatoes and tomatoes) from four different markets.

The samples of crust and pulp were analyzed by ELISA, the results of organophosphates and carbamates were positive/negative validated by its optical density (O.D.). The values over 0.50 are considered negative values and values under 0.50 are considered positive values. Finally, the strawberry crust has the higher O.D. to absorb organophosphates and carbamates. All samples show positive values between a 0.14-0.49 O.D. range. The pyrethroid pesticide analysis allow to evaluate the concentration of pesticide (ppb) in a quantitative analysis, proving that the organic and traditional strawberry crust have both higher levels of residuality (120 ppb and 75.63 ppb) exceeding the maximum level of allowed remnants (LMR) which determines that a 70 ppb value of residuality is acceptable.

TABLA DE CONTENIDO

I.	Introducción	10
II.	Marco Teórico.....	16
	2.1. Plaguicidas.....	16
	2.2. Clasificación de los plaguicidas.....	17
	2.3. Carbamatos	20
	2.3.1. Estructura Química Carbamatos	21
	2.3.2. Modo de Acción Carbamatos	22
	2.3.3. Daños en la salud por interacción con Carbamatos.....	24
	2.3.4. Límites máximos para residuos permitidos (LMR) para Carbamatos	24
	2.4. Organofosforados	25
	2.4.1. Estructura Química Organofosforados.....	26
	2.4.2. Modo de acción Organofosforado.....	27
	2.4.3. Daños en la salud por interacción con Organofosforados	27
	2.4.4. Límites máximos para residuos permitidos (LMR) para organofosforados.	29
	2.5. Piretroides	29
	2.6 Estudios en residuos de plaguicidas en alimentos en Ecuador	35
	2.7 Modos de detección de plaguicidas.....	36
III.	Objetivo General	40
	3.1. Objetivos Específicos.....	40
	3.2. Hipótesis	40
IV.	Materiales y Métodos.....	40
	4.1. Toma de muestras	40
	4.2. Preparación de muestras y extracción de plaguicida.....	41
	4.3. Análisis de muestras kit ELISA Carbamato/Organofosforados	43
	4.4. Análisis de muestras kit ELISA Piretroides.....	43
	4.5. Análisis Estadístico	46
V.	Resultados	47
	5.1... Análisis cualitativo de pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en frutilla	48
	5.2..... Análisis cualitativo de pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en papa	51
	5.3...Análisis cualitativo de pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en tomate	52
	5.4.. Análisis cualitativo de pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en frutilla dentro de cada mercado.....	54
	5.5..... Análisis de cualitativo pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en papa dentro de cada mercado.....	56
	5.6...Análisis cualitativo de pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en tomate dentro de cada mercado.....	58
	5.7..... Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en frutilla	59
	5.8..... Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en papa	62
	5.9..... Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en tomate	63
	5.10.....Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en frutilla dentro de cada mercado	64

5.11.....Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en papa dentro de cada mercado.....	67
5.12..... Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en tomate dentro de cada mercado.....	69
VI. Discusión.....	73
VII. Conclusiones:.....	79
VIII. Recomendaciones:	80
IX. Bibliografía:	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N°1: Clasificación de los plaguicidas por toxicidad expresada en DL50	17
Tabla N°2: Clasificación de los plaguicidas por su principio activo	18
Tabla N°3: Clasificación de los plaguicidas por tipo y su acción principal.....	19
Tabla N°4: Acción que pueden tener los carbamatos de acuerdo a la variación de su grupo sustituyente.....	22
Tabla N°5: Límite máximo de residuos de ciertos plaguicidas carbamatos en frutilla, papa y tomate.....	25
Tabla N°6: Respuesta de órganos efectores por acción de organofosforados.....	28
Tabla N°7: Límites máximos de residuos organofosforados permitidos.....	29
Tabla N°8: Límites máximos de residuos piretroides permitidos.....	35
Tabla N°9: Metodologías utilizadas para detección de residuos de plaguicidas químicos.....	38
Tabla N°10: Modelo de la distribución de muestras para mercados convencionales	41
Tabla N°11: Modelo de la distribución de muestras utilizando al mercado orgánico como control.....	42
Tabla N°12: Análisis de la varianza de pulpa de frutilla expresada en ppb.....	66
Tabla N°13: Prueba Tukey para pulpa de frutilla de cuatro localidades analizadas	67
Tabla N°14: ANOVA obtenido de las muestras de pulpa de tomate de los cuatro mercados ..	71
Tabla N°15: Prueba Tukey para pulpa de tomate de cuatro mercados analizados	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N°1: Estructura básica del ácido carbámico que da paso a la estructura química de los carbamatos.....	21
Figura N°2: Inhibición de la enzima acetil-colinesterasa.....	23
Figura N°3: Estructura química del organofosforado. R1 y R2: grupos variables compuestos por grupos metilo (CH ₃) o etilo (CCH ₃ CH ₂). *Grupo libre: generalmente es una oxima o un grupo aromático.....	27
Figura N°4: Estructura química de un piretroide Tipo 1 y Tipo 2.	32
Figura N°5: Modo de acción de los plaguicidas químicos piretroides.....	33
Figura N°6: Curva modelo de los estándares utilizados medidos en su valor porcentual por su concentración en ppb.....	45
Figura N°7: Promedio de residuos de plaguicidas carbamatos y organofosforados en corteza y pulpa de frutilla.	49
Figura N°8: Promedio de residuos de plaguicidas carbamatos y organofosforados en corteza y pulpa de papa.....	51
Figura N°9: Promedio de residuos de plaguicidas carbamatos y organofosforados en corteza y pulpa de tomate.	53
Figura N°10: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de frutilla dentro de los 4 mercados.	55
Figura N°11: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de papa dentro de los 4 mercados.....	57
Figura N°12: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de tomate..	58
Figura N°13: Promedio de residuos de plaguicidas piretroides en corteza y pulpa de frutilla.....	60
Figura N°14: Promedio de residuos de plaguicidas piretroides en corteza y pulpa de papa. ..	62
Figura N°15: Promedio de residuos de plaguicidas piretroides en corteza y pulpa de tomate	64
Figura N°16: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de frutilla dentro de los 4 mercados	65
Figura N°17: Prueba Tukey para pulpa de frutilla de cuatro localidades analizadas.....	67
Figura N°18: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de papa dentro de los 4 mercados.....	68
Figura N°19: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de tomate dentro de los 4 mercados	70
Figura N° 20: Prueba Tukey para pulpa de tomate de cuatro localidades analizadas.....	72
A nivel estadístico la mayor concentración en ppb de plaguicida piretroide posee el mercado dos, el mismo que es indiferente de las demás concentraciones residuales de los mercados 1, 3 y 4.....	72

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El origen de los plaguicidas proviene del siglo XIX con el uso de los plaguicidas conocidos como “productos naturales” en los cuales se utilizaban sustancias como el azufre para combatir hongos o flores de piretro como insecticidas para control de plagas. La era de los plaguicidas naturales cambia en la revolución industrial por su alta demanda en alimentos debido al crecimiento exponencial de la sociedad como tal, y aparecen plaguicidas químicos mucho más eficientes y a bajo costo. A este periodo se lo conoce como “Era de los fumigantes y derivados del petróleo”. Finalmente aparece “La era de los productos sintéticos”, donde se desarrollaron la mayoría de plaguicidas sintéticos de uso actual (Albert, 1997).

Los plaguicidas sintéticos son un amplio grupo de sustancias químicas que en combinación han logrado desarrollar diferentes funciones tales como: insecticidas, fungicidas, herbicidas, rodenticidas, acaricidas, etc. En la actualidad existen más de 600 ingredientes activos que combinados entre sí y adicionalmente con ingredientes inertes pueden crear nuevos productos comerciales para diferentes usos y aplicaciones agrícolas (Olea, 2002)

Uno de los primeros plaguicidas químicos comercializados fue el Diclorodifeniltricloroetano (DDT), que al mismo tiempo fue sacado del mercado por sus efectos nocivos en la salud humana. Investigaciones realizadas comenzaron a relacionar las concentraciones del DDT en el tejido adiposo con el cáncer de mamas, principalmente en países como México, quienes tenían una larga historia de aplicaciones del plaguicida. Adicionalmente se comprobó que el DDT altera la función reproductora del hombre. Según la revista médica *Epidemiology* la comparación entre varones del Canadá y México revela que los últimos poseían

concentraciones de DDT 300 veces superiores a los primeros y que esas altas concentraciones estaban relacionadas con un menor nivel de testosterona, bajo volumen de semen y reducido número de esperma (Franco, 2008).

En cuanto a las distintas familias químicas de plaguicidas principalmente, las más utilizadas pertenecen al grupo de los organofosforados, carbamatos y piretroides y su mayor uso se encuentra en países desarrollados. Se trata de compuestos químicos con una vida media mucho más corta que los organoclorados, de tal manera que no se acumulan en el tejido adiposo.

Por otro lado, la orientación de la siguiente investigación está basada en tres cultivos principalmente (papa, frutilla y tomate), que han demostrado ser alimentos de importancia económica y social en la dieta diaria. En el caso de la papa (*Solanum tuberosum*), es uno de los principales cultivos tradicionales con mayor consumo en la población ecuatoriana; el consumo per cápita anual en Quito es de 122 kg (Peña, 2011). En promedio la superficie cosechada fluctúa alrededor de 49.000 hectáreas, la que origina una producción total promedio de 307 mil toneladas métricas anuales (Reinoso I, 2011). Mientras que en el Ecuador, según estudios de Suquilanda (2009), en cuanto al uso de plaguicidas todos los productores de papa usan agroquímicos (23 fungicidas y 19 insecticidas). En promedio, éstos realizan siete aplicaciones por parcela y un promedio de 2,5 productos diferentes en cada aplicación. Entre los plaguicidas más utilizados predominó, como insecticidas Carbofurán y Metamidofos, clasificados por la OMS como “altamente tóxicos” (categoría Ib). En cuanto al uso de fungicidas, predominó el uso de Mancozeb, sustancia mutagénica a nivel celular y un posible cancerígeno (Suquilanda, 2009).

En el caso del tomate (*Lycopersicum esculentum*), el cultivo presenta gran importancia en la Sierra central, especialmente en varias zonas de la provincia de Tungurahua en donde se encuentra el 60% de la producción. Según el III Censo Nacional Agropecuario la superficie total sembrada fue de 3054 ha.

Para la frutilla (*Fragaria* spp) en los últimos años la superficie plantada se ha incrementado, pasando de 125 hectáreas (año 2003) a 250 ha. (año 2007), lo que implica una tendencia de crecimiento anual de entre el 20 y el 30%. El 60% se destina al consumo nacional y el resto se exporta, en almíbar o fresca, a Estados Unidos de América, España y los Países Bajos (Agronegocios, 2013). En Pichincha la zona de mayor producción de fresas está en el valle noroccidental de Quito, siendo Yaruquí, Pifo, Tababela, Checa, Quinche, Ascázubi algunas de las parroquias más productivas de frutilla en el país. Aunque no hay datos estadísticos se cree que la zona produce entre 5 mil a 6 mil cajas diarias de frutilla. El cultivo tiene un 20% de incremento anual (Agronegocios, 2013).

Bajo estos parámetros cada cultivo tiene su importancia en el país y más allá de eso en el caso de la frutilla y tomate son productos que pueden consumirse de manera cruda sin ninguna cocción, lo que indica un contacto directo entre el producto y el consumidor, viéndose de esta manera más expuesto a algún tipo de residuo de plaguicida.

1.2 Justificación

Siendo la agricultura una actividad de enorme importancia económica y social en el Ecuador, la aplicación de plaguicidas químicos es una actividad que se realiza de manera constante para combatir plagas y enfermedades que se presentan en los cultivos. La necesidad de los agricultores de controlar las plagas y enfermedades durante todo el ciclo de cultivo, incluyendo la post-cosecha, y las demandas de los mercados por productos estéticamente limpios, hacen que la herramienta química para el control sea “indispensable”. Además, en la generalidad de los casos se desconocen otros métodos alternativos de manejo integrado para disminuir el exceso de plaguicidas de origen químico.

Con el uso constante de plaguicidas químicos para la obtención de un producto libre de plagas y enfermedades, los consumidores también se ven expuestos a la cantidad residual de todos los insecticidas y fungicidas que se quedan en cada producto que consumimos. Por otro lado, cabe mencionar que el incremento de los monocultivos ha acentuado el crecimiento de plagas y enfermedades. Además, al tener una gran demanda por diferentes productos el uso de plaguicidas es mayor para lograr cubrir satisfactoriamente esa demanda y evitar daños económicos (Farrera R., 2004).

Se considera que los residuos de los plaguicidas químicos constituyen una de las categorías más importantes entre los contaminantes de los alimentos. Por ello, la identificación, cuantificación y valoración toxicológica del agente contaminante debe ser la base para la ejecución de medidas de control, orientadas a salvaguardar la salud humana y a proteger el ambiente. En la época actual existe una tendencia hacia un mayor consumo de frutas y

hortalizas, dada también la creciente preocupación por la alimentación sana y la buena salud. La demanda de frutas y hortalizas se incrementa a la par de las exigencias de calidad y, sobre todo, de inocuidad (FAO, 2003, 2009). Los pesticidas al poseer una variedad de agentes químicos de los cuales se encuentran formados tienen un impacto sobre la salud humana, siendo el cáncer una de sus consecuencias (Lebailly y otros, 2007). Los diferentes efectos de la exposición a plaguicidas y sus daños colaterales en la salud humana abarca desde alteraciones neurológicas, reproductivas, endócrinas o inmunológicas, a fracasos funcionales y alteraciones importantes del comportamiento (Olea y otros, 1996; Parrón y otros, 1996). En un principio se ha nombrado los efectos que tienen los plaguicidas sobre de la salud humana, y cómo éstos han sido principales causantes de varias enfermedades tales como posibilidad de contraer cáncer, activar las células cancerígenas, estrés oxidativo, el daño en el ADN, la aberración cromosómica, la anormalidad en la respuesta inmune y la inflamación crónica entre otras (Hou y otros, 2013)

La importancia del estudio reside en la preocupación por el consumidor y por perseverar su salud para brindar un producto que no solo luzca saludable sino que lo sea al momento de consumirse.

Se han realizado diferentes estudios de determinación residual pues es necesario conocer el impacto que los mismos ocasionan. En Estados Unidos se analizan diferentes productos agrícolas, con una base de datos de 165 diferentes pesticidas, para comprobar que no sean perjudiciales para la salud. Esto se hace tanto a los productos de producción local como a aquellos de importación (Sapahin, 2014). Diferentes organismos públicos de los Estados Unidos publican periódicamente una lista con los productos agrícolas de mayor concentración de pesticidas. El último reporte menciona que el 99% de las manzanas consumidas tienen trazas de pesticidas, al igual que el 98% de melocotones, 97% de

duraznos, entre otros (Carneiro y otros, 2013). El producto que tiene la mayor concentración de pesticidas por peso son las papas. Las uvas y pimientos dulces, tienen cada uno al menos trazas de 15 pesticidas diferentes.

De acuerdo con los informes anuales de la European Food Safety Authority (EFSA) correspondientes al año 2013, se analizaron 80 967 muestras de una gran variedad de productos agrícolas crudos no elaborados y los productos alimenticios elaborados en el cual se analizaron los residuos de 685 pesticidas diferentes. Se tomaron un número considerable de muestras (8 270) para productos procedentes de terceros países. En general, el 97,4% de las muestras de alimentos analizadas cayó dentro de los límites legales y 54.6% de la muestras no contenían residuos cuantificables en absoluto. De manera global, existe una mayor prevalencia de residuos que superan los niveles máximos de residuos (LMR) en los productos importados de terceros países con un valor del 5,7% para los productos importados frente a 1,4% para los productos producidos en el propio país (EFSA, 2015).

Ecuador siendo un país que destina gran cantidad de su producción a la exportación de alimentos, se encuentra dentro de este 5,7% indicándonos de manera indirecta que nuestros productos poseen más residuos de pesticidas que los países de la Unión Europea. Bajo este parámetro se considera importante conocer y poder detectar en que cantidad los productos de consumo local poseen residuos de plaguicidas químicos.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Plaguicidas

La FAO define a un plaguicida como la sustancia o mezcla de ellas, destinada a prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedad humana o animal, especies no deseadas de plantas o animales que ocasionan un daño duradero u otras que interfieren con la producción, procesamiento, almacenamiento, transporte y comercialización de alimentos (FAO, 2013). Bajo esta definición el uso e incorporación del control químico ha permitido a través de los años la reducción sustancial de la pérdida de cultivos por efectos de plagas o enfermedades, permitiendo obtener un mejor rendimiento y producción

Los plaguicidas sintéticos surgen entre 1930 y 1940 como resultado de investigaciones enfocadas al desarrollo de armas químicas que originalmente fueron probadas en insectos. Uno de los primeros compuestos, el diclorodifeniltricloroetano (DDT), se utilizó por primera vez durante la segunda Guerra Mundial y posteriormente se comercializó en los EE.UU (Ramírez, Lascaña, 2001). El DDT comenzó a aplicarse para el control de insectos transmisores de enfermedades como la malaria y el tifus mostrando gran eficacia, y posteriormente se comenzó a utilizar para el control de plagas en diferentes cultivos; se estima que entre 1945 y 1955 la producción de DDT se incrementó de 125 a 600 millones de libras.

Sin embargo, evaluaciones posteriores detectaron efectos nocivos a causa del uso de DDT tales como la afectación a la reproducción de varias especies, huevos de aves con cáscaras más delgadas que se rompía durante la incubación, muerte de especies benéficas, y desarrollo de resistencia de los insectos a la sustancia por medio de mutaciones genéticas

(Franco, 2008). Finalmente, el DDT fue prohibido en todos los países por sus diferentes efectos nocivos.

2.2. Clasificación de los plaguicidas

Teniendo en cuenta la diversidad de plaguicidas existentes, así como sus diferentes orígenes y funciones, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés para World Health Organization) los plaguicidas se pueden clasificar en tres categorías diferentes, de acuerdo a criterios de toxicidad, principio activo y su uso (WHO, 2004). Las diferentes clasificaciones se presentan de manera detallada en las Tabla N°1 (Moreno, 2013).

Tabla N°1: Clasificación de los plaguicidas por toxicidad expresada en DL50

Clase	Toxicidad	DL ₅₀
Clase IA	Extremadamente peligrosos	0-5 mg kg ⁻¹
Clase IB	Altamente peligrosos	5-50 mg kg ⁻¹
Clase II	Moderadamente peligrosos	50-500 mg kg ⁻¹
Clase III	Ligeramente peligrosos	mayor de 500 mg kg ⁻¹

Fuente: Moreno, 2013

Se conoce como toxicidad a la capacidad intrínseca que posee un agente químico de producir efectos adversos sobre un órgano, sin embargo, existen diferentes niveles de toxicidad en los cuales se evalúa el efecto que causan los plaguicidas al estar expuestos o en interacción con el ambiente. La literatura refiere a la DL₅₀ (dosis letal) como la dosis que produce una mortalidad del 50 % en una población animal. La DL50 se considera como una medida de la toxicidad aguda de las sustancias químicas. A mayor DL50, menor toxicidad aguda, es decir,

una sustancia química muy tóxica (con una DL50 baja) muestra mayor grado letal de mortalidad y viceversa (Holmberg y otros, 2000).

Por otro lado, se encuentra la clasificación por principio activo o familia química, dicha clasificación se la realiza con el afán de agruparlos con un criterio uniforme y poder establecer correlaciones estructura-actividad, estructura-toxicidad, estructura-mecanismo de degradación, etc. (Albert, 1997). En la Tabla N°2 se muestran solo algunos de los grupos de plaguicidas por estructuras químicas

Tabla N°2: Clasificación de los plaguicidas por su principio activo

Tipo	Principal uso
Organoclorados	Insecticida
Organofosforados	Insecticida
Carbamatos	Insecticida
Derivados del ácido carboxílico	Herbicida
Triazinas	Herbicida
Ureas sustituidas	Herbicida
Piretroides	Insecticida
Organometálicos	Fungicida
Tiocianatos	Insecticida
Fenoles	Insecticida

Fuente: Moreno, 2013

Teniendo en cuenta la función de control que cumplen los plaguicidas, también se los clasifica por plaga o enfermedad que controlan. De acuerdo con la U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) la clasificación de plaguicidas por plaga o enfermedad se muestra en la tabla N°3 (EPA, 2014).

Tabla N°3: Clasificación de los plaguicidas por tipo y su acción principal.

Tipo	Acción principal
Insecticidas	Control de insectos
Fungicidas	Control de hongos causantes de enfermedades
Herbicidas	Luchan contra las malas hierbas, ya sea de un modo general o selectivo, es decir, dejando indemne el cultivo y destruyendo todas o buena parte de las hierbas adventicias (malas hierbas)
Acaricidas	Combaten la araña roja y los ácaros
Nematicidas	Control de nemátodos
Molusquicidas	Control de babosas y caracoles
Rodenticidas	Control de roedores (ratas, ratones, topillos, etc)
Desinfectantes del suelo	Su acción se extiende a nemátodos, insectos, hongos y malas hierbas que se encuentran en los suelos destinados a cultivo
Antibióticos de uso agrícola	Luchan contra las bacteriosis propias de los cultivos
Reguladores fisiológicos	Aceleran o retardan el crecimiento, estimulan la floración o fructificación o cambian en alguna forma el comportamiento normal de las plantas
Repelentes	Usados para ahuyentar las plagas
Atrayentes	Usados para atraer las plagas (generalmente a trampas)
Defoliantes	Provocan la caída de las hojas sin matar las plantas

Fuente: Moreno, 2013

Una vez expuestos los plaguicidas, su clasificación, y uso de todos los plaguicidas, es necesario detallar ciertos plaguicidas químicos que serán analizados en el siguiente estudio. Se consideró su frecuencia de uso e impacto ocasionado ante la exposición de las personas. Los tres plaguicidas a explicar en este estudio constan de las tres familias químicas: Carbamatos, Organofosforados y Piretroides, los mismos que serán expuestos a continuación.

2.3. Carbamatos

Dentro de la historia, la actividad biológica de los carbamatos se descubrió en 1923, cuando se encontró por primera vez la estructura del alcaloide eserina (o fisostigmina) contenido en la nuez de eseré (Osindky, Stellman, 1998). Como resultado del descubrimiento del alcaloide para el año de 1929 se sintetizaron análogos de fisostigmina, lo que permitió que en poco tiempo se disponga de derivados del ácido ditiocarbámico tales como tiram y ziram.

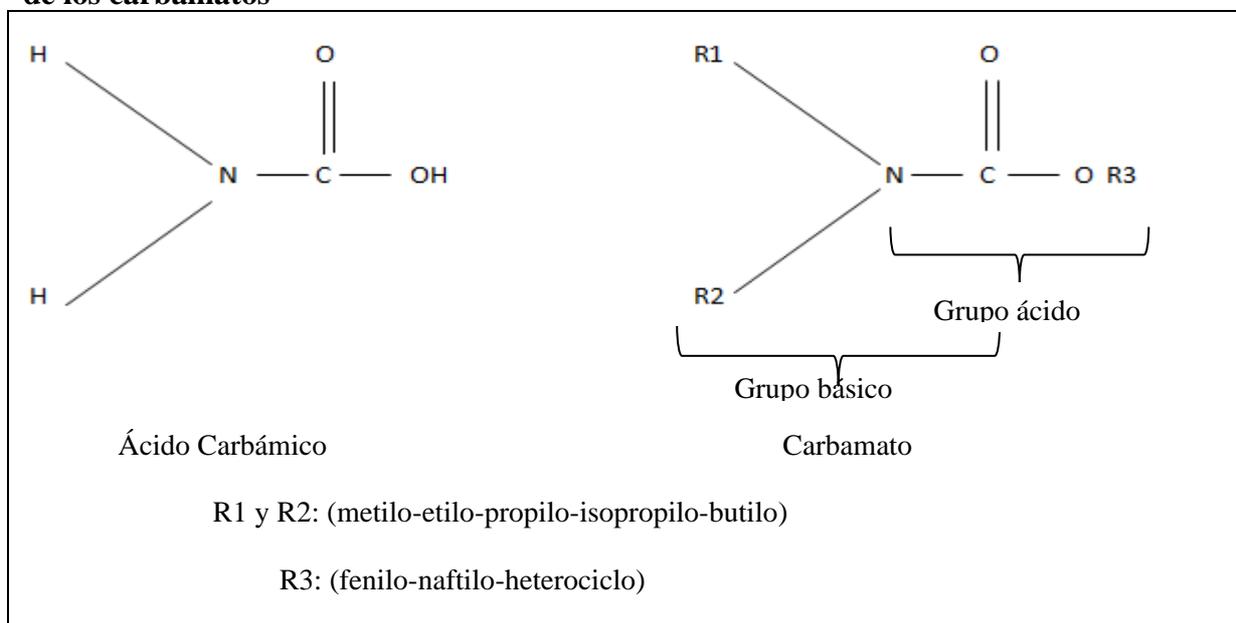
El mismo año se dio paso al estudio de los compuestos carbámicos teniendo como resultado hasta el momento el descubrimiento de más de 1000 derivados del ácido carbámico, de los cuales más de 50 se utilizan como plaguicidas. Los carbamatos fueron sintetizados en productos con propiedades insecticidas desde el año 1947 mostrando eficacia para el control de plagas (Nudelman, 2004). En cuanto a los insecticidas hechos a base de carbamatos, los primeros fueron desarrollados por la firma Geigy a finales de los años 40 e introducidos por primera vez en Europa en 1953, mientras que en el año de 1958, el insecticida Sevin se comercializó por primera vez en Estados Unidos, siendo de gran efectividad, de amplio espectro, barato y relativamente baja en toxicidad (Cortés, 2011).

Dentro de la familia química de los carbamatos se encuentran tres tipos de compuestos principales: derivados de ésteres carbamatados comúnmente usados como insecticidas, derivados del ácido tiocarbámico, utilizados como fungicidas, y carbamatos propiamente dichos, que se emplean como herbicidas. (Ramírez, Lascaña, 2001).

2.3.1. Estructura Química Carbamatos

La estructura química de los carbamatos viene dada por el grupo químico de los carbamatos que corresponde a ésteres derivados de los ácidos N-metil o dimetil carbámico el mismo que comprende más de 25 compuestos que se emplean como insecticidas y algunos como fungicidas, herbicidas o nemátocidas. En la Figura N°1 se exponen de manera química su estructura.

Figura N°1: Estructura básica del ácido carbámico que da paso a la estructura química de los carbamatos



Fuente: Curillo, 2015

Los radiales (R1, R2, R3) realizan una función sustituyente que presenta diferentes acciones lo que da lugar a la formación de fungicidas, herbicidas o insecticidas como se muestra en la Tabla N°4 (Moreno, 2013).

Tabla N°4: Acción que pueden tener los carbamatos de acuerdo a la variación de su grupo sustituyente.

Tipo	Sustituyentes	Acción
Metilcarbamatos	R ₁ grupo metilo, R ₂ Hidrógeno y R ₃ grupo aromático o alifático	Insecticida
Carbamatos	R ₁ grupo aromático, R ₂ Hidrógeno y R ₃ grupo aromático o alifático	Fungicida
Ditiocarbamatos	R ₁ grupo aromático, R ₂ Hidrógeno y R ₃ grupo aromático o alifático; los dos oxígenos se sustituyen por azufre	Fungicida
Tiocarbamatos	R ₁ grupo aromático o alifático, R ₂ Hidrógeno y R ₃ grupo benzimidazol; uno de los dos oxígenos se puede sustituir por azufre	Herbicida
Fenilcarbamatos	R ₁ grupo aromático o alifático, R ₂ Hidrógeno y R ₃ grupo benzimidazol	Herbicida

Fuente: Moreno, 2013

2.3.2. Modo de Acción Carbamatos

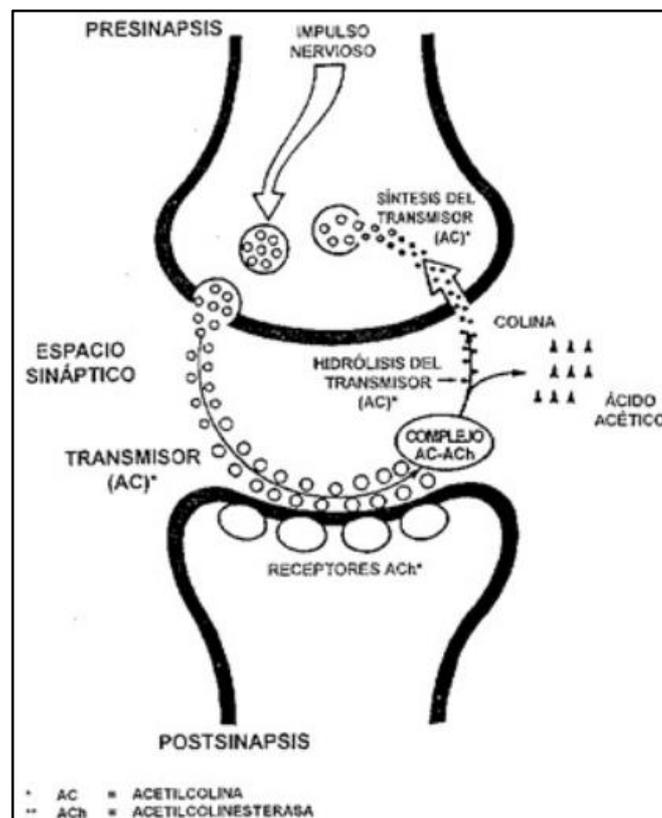
Los carbamatos tienen como principal modo de acción la capacidad de inhibir la enzima acetil-colinestrasa en el sistema nervioso. Esta enzima es la responsable de la rápida degradación hidrolítica del neurotransmisor acetilcolina en productos inactivos de colina y ácido acético (Fukuto, 1990). Al poseer la capacidad de inhibición de esta enzima por fosforilación, provocan una acumulación del neurotransmisor acetilcolina en los receptores y de esta manera la enzima es incapaz de degradar la acetilcolina causando finalmente una hiperestimulación e interrupción de la transmisión nerviosa que muchas veces puede causar incluso la muerte en personas (Pacheco, y otros 2009).

La importancia fisiológica de la acetilcolina involucra la transmisión de impulsos nerviosos a las células colinérgicas, sinápticas y uniones neuromusculares. Ésta actúa como neurotransmisor de todas las fibras autonómicas, de todas las fibras simpáticas y

parasimpáticas postganglionares; además, es un neurotransmisor de la placa motora y de alguna sinapsis interneuronal del sistema nervioso central (Fukuto, 1990).

En conclusión, la inhibición de la enzima se da por la unión de los carbamatos dentro de su sitio activo, que da paso a la acumulación de acetilcolina en la hendidura sináptica como se indica en la Figura N°2.

Figura N°2: Inhibición de la enzima acetil-colinesterasa



Fuente: Fukuto, 1990

2.3.3. Daños en la salud por interacción con Carbamatos

Una vez conocido el modo de acción sobre la enzima acetil-colinesterasa, es preciso conocer, además, los diferentes efectos que causan estos plaguicidas por la inhibición de dicha enzima.

Estudios han demostrado que la falta de la acción de la acetilcolinesterasa tiene como consecuencia la presencia de infecciones en vías respiratorias, bronquitis, asma, infecciones estomacales, parasitosis, enfermedades al corazón, siendo los niños más propensos a estas enfermedades (Nava, y otros 2009). De la misma manera los plaguicidas Carbamatos son considerados, como posibles agentes cancerígenos y mutagénicos (Fu y otros, 2009).

Los plaguicidas carbamatos afectan al sistema nervioso periférico y central, los músculos, el hígado, páncreas y cerebro y, por otro lado, los organoclorados son neurotóxicos alterando los canales iónicos. Existen además informes de trastornos metabólicos como hiperglicemia y estrés oxidativo relacionados con exposiciones agudas y crónicas a los pesticidas, los mismos que se encuentran vinculados con la diabetes y otras perturbaciones metabólicas (Karami, Mohammad, 2010)

2.3.4. Límites máximos para residuos permitidos (LMR) para Carbamatos

Con la finalidad de poseer un mayor control y garantizar un mejor manejo de la agricultura se da origen a los denominados "LMR", los cuales se basan en la concentración máxima de residuos de un plaguicida (expresada en mg/kg). Esta concentración es recomendada por la Comisión del Codex Alimentarius, en la cual se permite el uso legalmente de cierta dosificación de plaguicida en la superficie o la parte interna de productos alimenticios para consumo humano, es decir, que estos LMR sean toxicológicamente aceptables (FAO, 2015).

En la Tabla N°5 se nombran algunos de los plaguicidas usados para control de plagas y enfermedades que se incorporan durante el cultivo y conjuntamente los LMR permitidos de acuerdo a cada pesticida utilizado.

Tabla N°5: Límite máximo de residuos de ciertos plaguicidas carbamatos en frutilla, papa y tomate.

Ingrediente Activo	Acción	Toxicidad	LMRS ppb		
			Frutilla	Papa	Tomate
Aldicarb	Insecticida Nematicida	Ia	20 ppb	10 ppb	10 ppb
Benomyl	Fungicida	III	3000 ppb	3000 ppb	2500 ppb
Carbofuran	Insecticida	Ib	100 ppb	500 ppb	100 ppb
Carbaril	Insecticida	III	3000 ppb	200 ppb	3000 ppb
Methomyl	Insecticida	Ib	50 ppb	20 ppb	100 ppb
Methiocarb	Insecticida	II	100 ppb	50 ppb	200 ppb
Tiodicarb	Insecticida	Ib	50 ppb	50 ppb	200 ppb

Fuente: CODEX, 2013

2.4. Organofosforados

Los plaguicidas organofosforados se desarrollan en Alemania a partir de distintas investigaciones realizadas en base a gases neurotóxicos que se utilizaron como armas químicas (Albert, 1997). Los gases desarrollados a partir de los compuestos organofosforados para la guerra se los llegó a conocer bajo el apelativo de ‘gases nerviosos’, dentro de estos gases nerviosos se encuentran sarin, tabun y soman, que proliferaron de manera especial a partir de la Segunda Guerra Mundial (Obiols, 1999).

En los años de 1950 Sharder y Ghosh localizan las actividades insecticidas. El primer gas insecticida organofosforado se conoce como Amiton sintetizado por Ghosh y Newman en 1954, calificado como buen controlador. La última sustancia tóxica descubierta fue el gas

“VX” descubierta en 1958 cuya fórmula se pública no antes de 1972 (Tejedor, 2005). Finalmente, como resultado de más investigaciones acerca de las propiedades del gas nervioso se localizan características insecticidas para estos compuestos, y para el año de 1959 se sintetizaron alrededor de 50.000 compuestos bajo estas particularidades a las que se les fue integrando distintos componentes para tener una mayor eficacia en su ingrediente activo (Allsop, y otros 1995) (Obiols, 1999).

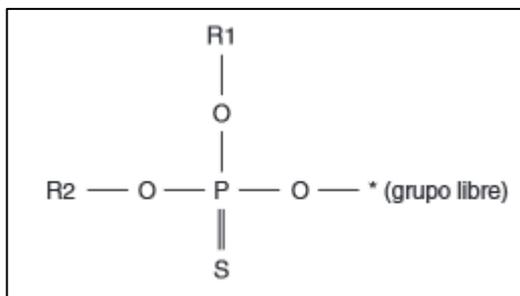
Además estas sustancias se han utilizado clásicamente en medicina para el tratamiento de diferentes enfermedades: miastenia grave, glaucoma, íleo paralítico, atonía vesical enfermedad de Alzheimer y retinitis por citomegalovirus (Rubi, Martínez, 2006). Dentro de la agricultura, los plaguicidas organofosforados se emplean como insecticidas, acaricidas, nematocidas y fungicidas, algunos actúan como insecticidas de contacto y otros como insecticidas sistémicos (Ferrer, 2003).

2.4.1. Estructura Química Organofosforados

La familia de los organofosforados representa compuestos químicos orgánicos derivados del ácido fosfórico (unión de un ácido y un alcohol) y una variedad de alcoholes (Fernández y otros, 2010) como se indica en la Figura N°3.

Estos compuestos se caracterizan por ser elementos de elevada toxicidad además de ser liposolubles. Pertenecen a diferentes familias: fosfatos, fosfonatos, fosforoamidotoatoos, fosforodiamidatos, varias de ellas azufradas (Ferrer, 2003).

Figura N°3: Estructura química del organofosforado. R1 y R2: grupos variables compuestos por grupos metilo (CH3) o etilo (CCH3 CH2). *Grupo libre: generalmente es una oxima o un grupo aromático



Fuente: Rubi et al., 2006

2.4.2. Modo de acción Organofosforado

Los organofosforados poseen el mismo mecanismo de acción que los plaguicidas carbamatos. Como se mencionó anteriormente, los organofosforados son ésteres de ácido fosfórico que comparten la característica de inhibir enzimas con capacidad esterásica, es decir, la actividad de la acetilcolinesterasa en las terminaciones nerviosas. En consecuencia de esta inhibición, el funcionamiento del sistema nervioso es alterado (Fernández y otros, 2010), así como se explicó de manera más detallada en la sección anterior de los carbamatos.

2.4.3. Daños en la salud por interacción con Organofosforados

Los diferentes efectos causados por pesticidas organofosforados van a depender de las vías de absorción del pesticida, estos pueden ingresar al organismo por inhalación de vapores, vacíos o polvos, por absorción gastrointestinal y por penetración dérmica y de mucosas expuestas. La exposición dérmica se da mayormente a temperaturas elevadas y mayor en presencia de dermatitis (Badii, Varela, 2008). Como parte de la inhibición de la enzima acetilcolinesterasa por consecuencia de la exposición de pesticidas se presentan diferentes respuestas alteradas por parte de los diferentes órganos humanos como se muestra en la tabla N°6.

Tabla N°6: Respuesta de órganos efectores por acción de organofosforados

Síndrome Muscarínico	Síndrome Nicotínico	Síndrome neurológico central
Sist. Ocular: Visión borrosa, cefalea	Sistema de músculo estriado	Ansiedad, vértigo, insomnio, cefalea
Sist. Glandular: Sudoración, hipersecreción, bronquial.	Debilidad muscular	Dificultad para concentración.
Sist. Cardiovascular: Bradicardia, hipertensión arterial, edema pulmonar.	Sist. Ganglionares sinápticos, taquicardia, hipertensión arterial.	Trastornos de lenguaje, alucinaciones, convulsiones, coma.
Sist. Gastrointestinal: Anorexia, diarrea, dolor abdominal.		

Fuente: Badii, Varela. 2008

De acuerdo con Beard y otros, 2014, la exposición de pesticidas, en particular de insecticidas organofosforados, se encuentran asociada con el trastorno de depresión. Dentro de su estudio, se realizó un análisis con los datos de 10 clases de plaguicidas y 50 pesticidas específicos utilizados por 21.208 aplicadores; para el caso de organofosforados el resultado obtenido muestra una correlación positiva entre la exposición a plaguicidas y depresión, y entre los insecticidas estudiados se obtuvo un mayor valor con el insecticida Malathion. De la misma manera, en un estudio realizado en California a 651 agricultores y sus cónyuges, en el cual se evaluaron niveles de depresión por tres años, se encontró que las personas que han sufrido anteriormente algún tipo de intoxicación poseen el doble de posibilidades de ser personas deprimidas (Beseler y otros, 2008).

2.4.4. Límites máximos para residuos permitidos (LMR) para organofosforados.

Se muestran en la Tabla N°7 las diferentes cantidades que son permitidas en los alimentos (frutilla, papa y tomate), de pesticidas de la familia química organofosforados las mismas dadas en ppb o en su defecto $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Tabla N°7: Límites máximos de residuos organofosforados permitidos.

Ingrediente Activo	Acción	Toxicidad	LMRS ppb		
			Frutilla	Papa	Tomate
Pirimifos-metil	Insecticida	II	50 ppb	50 ppb	100 ppb
Profenofos	Insecticida-Acaricida	II	-----	50 ppb	10000 ppb
Malathion	Insecticida-Acaricida	II	1000 ppb	500 ppb	500 ppb
Dimetoato	Insecticida-Acaricida	II	1000 ppb	1000 ppb	50 ppb
Matamidofos	Insecticida	II	500 ppb	50 ppb	10 ppb
Cloropirifos	Insecticida	II	300 ppb	200 ppb	500 ppb
Diazinon	Insecticida	III	100 ppb	10 ppb	500 ppb
Paration-metil	Insecticida	I	10 ppb	50 ppb	20 ppb
Etoprofos	Insecticida-Nematicida	Ib	20 ppb	20 ppb	20 ppb

Fuente: CODEX 2013

2.5. Piretroides

Los plaguicidas piretroides, a diferencia de los otros plaguicidas, son derivados de piretrinas. Las piretrinas son compuestos naturales con propiedades insecticidas otorgadas por las flores de crisantemo (*Chrysanthemum cinerariaefolium*). Dicha característica es dada pues las flores poseen piretros que cuentan con una mezcla de piretrinas, cinerinas, y jasmolinas (Palmquist y otros, 2012). El término "piretro" se refiere al secado y polvo de las cabezas de las flores de una planta similar a la margarita de flores blancas perteneciente al género crisantemo. Las propiedades insecticidas del piretro fueron reconocidos en la mitad del siglo XIX, cuando el estadounidense llamado Junticoff descubrió que muchas tribus lo utilizaban para el control de los piojos del cuerpo, siendo el cultivo más antiguo el de piretro

persa o polvo persa. El primer polvo persa fue comercializado y procesado en Europa a partir de la mezcla de *C. roseum* y *C. corneum*. Para el año de 1879 se introdujo en Estados Unidos, Japón, África y América del Sur (Schleier, Peterson, 2011).

Las piretrinas tienen una relativa selectividad, por lo que su toxicidad es baja en organismos sobre los cuales no son destinados a combatir. Las moléculas de piretrinas son neuroactivas, de baja absorción dérmica, con un metabolismo rápido y no dejan residuos en la atmósfera (Ramírez, Lascaña, 2001). Bajo este concepto, las piretrinas se usan a menudo en insecticidas domésticos y productos para el control de insectos en animales domésticos o ganado y además se caracterizan por degradarse rápidamente en el medio ambiente, sobre todo cuando se expone a la luz solar natural (Todd y otros, 2003).

Los piretroides son piretrinas que han sido sintetizadas para poseer las mismas características pero con mayor efectividad, es decir, con mayor toxicidad y mayor estabilidad en el medio ambiente (Cecchine y otros, 2000)

Más de 1000 piretroides que se han desarrollado, normalmente son combinados con químicos llamados agentes sinérgicos, que mejoran la actividad insecticida tanto de piretrinas como en piretroides. Los sinergistas pueden prevenir que algunas enzimas de ciertos piretroides y piretrinas se descompongan creando así un aumento en su toxicidad (Todd y otros, 2003). De esta forma, el primer piretroide sintético fue la aletrina, la misma que fue sintetizada en 1949 y comercializado en 1952 para el control de insectos domésticos (Palmquist, y otros 2012).

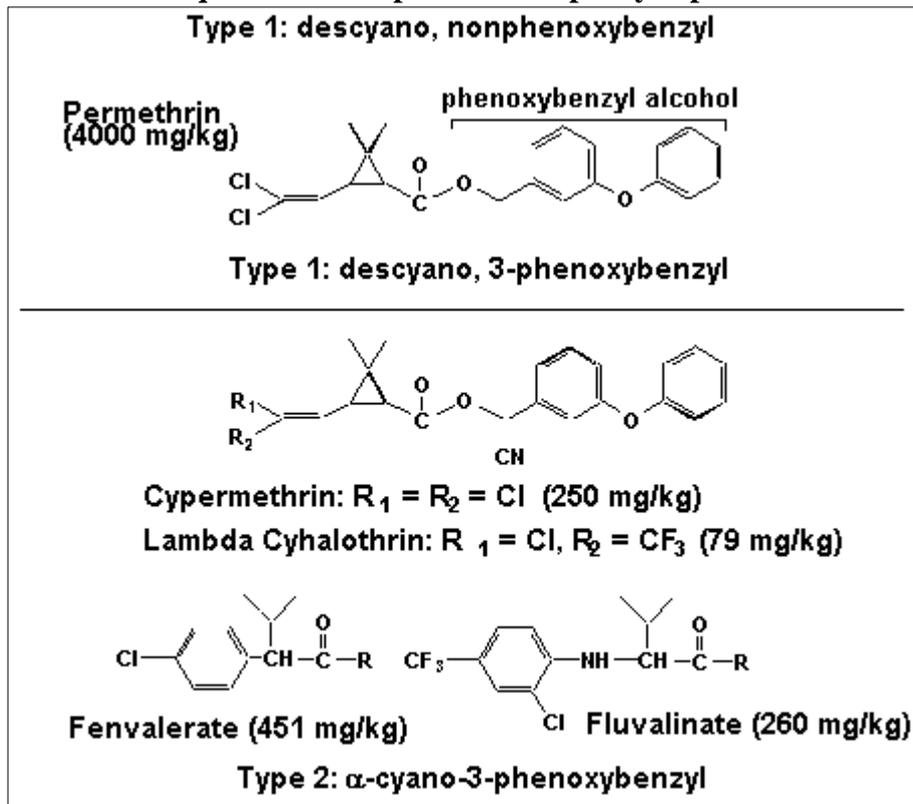
2.5.1 Estructura Química Piretroides

Los primeros compuestos piretroides sintéticos fueron derivados del ácido crisantémico, conocidos bajo el nombre de piretroides de primera generación como la resmetrina y la alletrina. En cuanto a los piretroides tanto su química como su modo de acción son clasificados del Tipo 1 y de Tipo 2, esto depende del alcohol sustitutivo que posean.

Los piretroides de Tipo 1 incluyen a aquellos que contienen desciano-3-fenoxibencil u otros alcoholes. Dentro de estos piretroides se encuentran las piretrinas, aletrina, tetrametrina; los mismos que poseen cierta inestabilidad bajo condiciones ambientales, dicha característica impide su uso en cultivos de campo. Para mejorar su estabilidad química se introdujo el fenoxibencil (permetrina) o ciertos alcoholes halogenados (teflutrina) que permitieron el uso de los piretroides en el campo (Bloomquist, 1996).

Los piretroides del Tipo 2 contienen un alcohol α -ciano-3-fenoxibencil, el cual aumenta la actividad insecticida aproximadamente por un factor de 10. En algunos piretroides de mayor importancia se ha alterado la porción ácido de la molécula para incluir un anillo fenílico (fenvalerato y fluvalinato) (Bloomquist, 1996). En la figura N°4 se muestra la estructura química tanto de un piretroide de tipo 1 como de tipo 2.

Figura N°4: Estructura química de un piretroide Tipo 1 y Tipo 2.



Fuente: Bloomquist, 1996

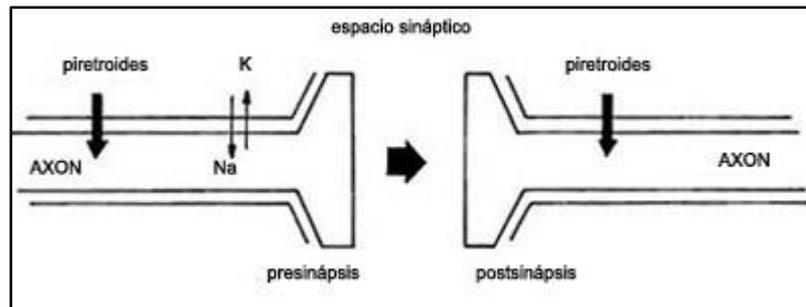
2.5.2 Modo de Acción Piretroides

El mecanismo de acción se limita fundamentalmente a las células nerviosas excitables, es decir, con canales iónicos abiertos. Su comportamiento puede variar de acuerdo a las dosis de piretroide. En grandes dosis son capaces de despolarizar completamente la membrana neuronal y bloquear la excitabilidad, mientras que en dosis menores retrasan el cierre de canales de sodio de la membrana axón, sobre los que poseen afinidad (Repetto, y otros, 2006).

Los piretroides se comportan como neurotóxicos, actúan a nivel del axón sobre canales de sodio (Na⁺). La molécula del compuesto se fija al canal dejándolo abierto por un lapso de tiempo mayor, es decir, la acción de los piretroides producen cambios de permeabilidad en la membrana a nivel del axón a los iones Na⁺ y K⁺. Como resultado de este mecanismo

también se genera una hiper-excitación y posteriormente un bloqueo del impulso eléctrico, y parálisis, como se muestra en la Figura N°5 (Elanco, 1998).

Figura N°5: Modo de acción de los plaguicidas químicos piretroides



Fuente: Elanco, 1998

Sin embargo, existe una diferencia entre el modo de acción de piretroides de Tipo 1 y piretroides de tipo 2. Los compuestos del Tipo 1 inducen picos múltiples de las descargas en los nervios sensoriales periferales y de los nervios motores; mientras que los de Tipo 2 despolarizan el potencial de las membranas de los axones reduciendo la amplitud del potencial de acción y eventualmente lleva a la pérdida de excitabilidad eléctrica.

Así mismo existen diferencias fisiológicas de los dos tipos. Los de Tipo 1 su duración es de décimas o centésimas de milisegundos, mientras que las del Tipo 2 duran algunos minutos. (Bloomquist, 1996)

2.5.3 Daños en la salud por interacción con Piretroides

Dentro de los daños provocados por los plaguicidas piretroides se encuentra la interferencia con la función a nivel nervioso y cerebral. Como se había mencionado anteriormente los piretroides son piretrinas sintetizadas con la finalidad de mejorar sus propiedades insecticidas, sobre todo la prevalencia dentro de ecosistema, que su acción

insecticida sea más duradera para poder combatir plagas y enfermedades. Los piretroides podría ser uno de los causantes de cáncer en las personas, aunque la evidencia fue tomada de animales que consumían grandes cantidades de piretrinas o piretroides, sin embargo, estudios realizados muestran que los efectos tanto de piretrinas como de piretroides son similares a los observados en las personas expuestas a grandes cantidades de estos compuestos, además de afectar también a su capacidad de reproducirse; cabe aclarar que, aunque los efectos de piretroides al ser sustancias químicas se presentan con mayor impacto en relación a las piretrinas, (Todd y otros, 2003).

Adicionalmente, se encontró un aumento en la incidencia de tumores de células foliculares tiroideas en un estudio realizado a ratas machos y hembras con una dieta de extracto de piretro de 57,57% durante dos años. También se mostró la concurrencia de adenomas hepatocelulares y adenomas combinados o carcinomas y tumores en el hígado. Como parte de los efectos de los piretroides sobre los órganos reproductivos se encuentran características anormales en los espermatozoides mientras que una reducción en la testosterona plasmática y reducción en fertilidad (Todd y otros, 2003).

Sin embargo, existen también efectos negativos en la salud producidos por los dos grupos de piretroides respectivamente. Los piretroides de tipo I (que carecen del grupo ciano) producen temblores, actitudes agresivas y mayor sobresalto ante las respuestas a un estímulo. Por otro lado los piretroides de tipo II (que contienen el grupo ciano) producen el síndrome de CS que incluye coreoatetosis, salivación, y convulsiones. (Cecchine y otros, 2000),

2.5.4 Límites máximos para residuos permitidos (LMR) para piretroides

Dentro de la Tabla N°8 se indican algunos de los plaguicidas de familia química piretroides con su acción sobre la plaga o enfermedad

Tabla N°8: Límites máximos de residuos piretroides permitidos.

Ingrediente Activo	Acción	Toxicidad	LMRS ppb		
			Frutilla	Papa	Tomate
Cipermetrina	Insecticida	II	70 ppb	50 ppb	200 ppb
Permetrina	Insecticida	II	1000 ppb	50 ppb	1000 ppb
Deltametrina	Insecticida	III	200 ppb	10 ppb	300 ppb
Clofentezine	Insecticida-Acaricida	IV	20000 ppb	2000 ppb	500 ppb
Bifentrin	Insecticida-Acaricida	II	1000 ppb	50 ppb	3000 ppb

Fuente: CODEX 2013

2.6 Estudios en residuos de plaguicidas en alimentos en Ecuador

En Ecuador, el tema de residualidad en alimentos ha sido tratado sin embargo no se han realizados ensayos de manera masiva o constante. Uno de los estudios en realizarse lo hizo INIAP en el año de 1997 en el cual evaluó los niveles residuales en frutas andinas (tomate de árbol y naranjilla) en el cual, por la metodología ELISA se analizaron tres diferentes pesticidas: Carbofuran, Aldicarb y 2,4D; como resultado se obtuvo un porcentaje de muestras contaminadas de 70%, 90%, 60% respectivamente en tomate, mientras que en naranjilla los porcentajes correspondientes a los plaguicidas fueron: Carbofuran 90%, Aldicarb 80% y 2,4D 100% (Lucio y otros, 1997).

Por otro lado un estudio realizado en Ambato y Tisaleo para determinar la cantidad de residuos organofosforados en el cultivo de mora. Como resultados se obtuvo que, dentro de Tisaleo los organofosforados que presentan mayor residualidad son los Monocrotofos con un

valor de 51,64 ppb, Metamidofos con 34,82ppb, Malathion con 16,9 ppb ocupando los tres mayores niveles encontrados entre 10 pesticidas analizados. En cuanto a la mora de la localidad de Ambato, los tres plaguicidas organofosforados con mayor residualidad fueron Dimetoato 2,5 ppb, Monocrotofos 1,97 ppb, Acefato 1,86 ppb de los 10 plaguicidas analizados (Mariño, 2005).

Considerando la importancia que posee del cultivo de banano, su residualidad también fue evaluada por medio de la metodología de cromatografía líquida indicando como conclusión que todos los plaguicidas que fueron evaluados se encontraban por debajo de los LMRs permitidos por el Codex sientos estos Carbendazim, Propicozanol, DifenconazoleImazalil, Trifloxistrobin, Azoxistrobin, Bitertanol y Thiabendazole (Huayamave y Resabala, 2007). Otro estudio realizado en el mismo cultivo, banano, en el cual se examinó la presencia de los pesticidas Ethoprofos y Cloropirifos, determinando que los dos resultados se encontraban dentro del rango permitido con medidas de 0,01 mg/kg y 0,02 mg/kg, siendo sus valores máximos de residuo de 0,02 mg/kg de Ethoprofos y 2 mg/kg de Cloropirifos (Zhunaula, 2011).

Si bien Ecuador ha realizado algunos estudios en residuos de plaguicidas químicos en alimentos, aún la información puede ampliarse dando un monitoreo regular bajo otras metodologías, para asegurar de mejor manera la inocuidad alimenticia en el país.

2.7 Modos de detección de plaguicidas

Aunque los pesticidas sin duda juegan un papel muy importante dentro del manejo de los cultivos, un rol aún más alarmante es la presencia que se podría detectar en alimentos, agua o suelo; pues son elementos sobre los cuales las todas las personas se encuentran

expuestas. Bajo este parámetro se han desarrollado diferentes tecnologías que han permitido determinar el residuo de pesticidas en diferentes muestras. En la Tabla N°9 se explican algunas de las metodologías usadas para detección de residuos con una breve explicación de cada método.

Tabla N°9: Metodologías utilizadas para detección de residuos de plaguicidas químicos.

Método	Descripción
Espectrofotometría	Mide la cantidad de luz absorbida por una solución que contiene una cantidad de soluto y una cantidad de sustancia. Se basa en dos propiedades: la naturaleza de las partículas de luz y la naturaleza de la onda de la luz
Técnicas Electroanalíticas	Son técnicas sensibles, selectivas de fácil operación
*Conductometría	Se basa en la propiedad que poseen las soluciones de electrolitos para disociar iones. Mide el cambio en la resistencia eléctrica de una solución.
* Voltametría	Mide el cambio en las características potenciales de una celda electroquímica. Este cambio es directamente proporcional a la concentración del analito.
Técnicas Cromatográficas	Fueron las primeras técnicas expuestas para la detección de residuos de pesticidas.
*Cromatografía de Capa Fina	Posee dos fases. Una fase estacionaria que está enlazado a un vidrio o un metal. La muestra se inocula o se aplica como una banda delgada cerca del extremo de la placa. La fase móvil fluye sobre la fase estacionaria por acción capilar, se da la separación de los analitos por adsorción o partición o intercambio de iones o exclusión molecular.
*Cromatografía de Gases	La GC se basa en la diferencia en la partición coeficientes entre una fase estacionaria líquida y una fase móvil gaseosa. Este método solo sirve en compuestos volátiles.
*Cromatografía Líquida	Es una técnica de separación que permite separar físicamente los distintos componentes de una solución por la adsorción selectiva de los constituyentes de una mezcla.
Sensores y Biosensores Electroquímicos	Se han descrito como máquinas analíticas junto con elementos de bio-reconocimiento con diversas técnicas. Los componentes biológicos incluyen enzimas, anticuerpos, microorganismos o ADN
*Biosensores basados en enzimas	Miden la actividad de la enzima o enzimas utilizadas en el sistema. La actividad va a depender de diversos factores como cantidad de sustrato, tiempo de incubación, presencia de inhibidores, condiciones como pH, etc.
*Inmunosensores	Se basan en la unión de dos moléculas inmunológicas, antígeno y anticuerpos. Se caracterizan por la sensibilidad, rapidez, especificidad, bajo costo y capacidad de analizar grandes número de muestras.
*Biosensores basados en ácidos nucleicos	Estos biosensores utilizan la propiedad oxidación del nucleico guanina. Se basan en la interacción de moléculas de ADN con pesticidas. tales reacciones puede ser detectadas mediante la supervisión del cambio en el potencial redox.
*Biosensores Usados en Nano Partículas	Incluye el uso de nanopartículas de oro para aumentar la precisión. Por otra parte estos sensores tienen instalaciones de múltiple acción que permiten la detección de trazas de pesticidas.
Electroforesis Capilar	La técnica es útil para la detección de pesticidas quirales como propiconazol. Esta técnica es una herramienta analítica útil para medir la cinética de bio-transformación de los estereoisómeros de pesticida quiral y otros contaminantes de los sedimentos del suelo.
Ensayo por Inmuno- absorción Ligado a Enzimas	Es una técnica de inmunoensayo en la cual un antígeno inmovilizado se detecta mediante un anticuerpo enlazado a una enzima capaz de generar un producto detectable, como cambio de color o algún otro tipo.

Fuente: (Bhadekar y otros, 2011)

2.7.1 Metodología de Laboratorio ELISA

La metodología ELISA (enzyme.linked immunosorbent assay) es una técnica muy usada para ensayos específicos y sensibles a ciertos compuestos, en los que los anticuerpos monoclonales o policlonales encajan a los compuestos están disponibles dependiendo si tienen o no afinidad a los mismos (Crowther, 2008)

El principio general de la prueba de laboratorio ELISA directo consiste en un sistema sánduche de doble anticuerpo. La unión con el primer anticuerpo al antígeno es seguida por la adición del segundo anticuerpo que tiene una afinidad al primer anticuerpo. El segundo anticuerpo está unido una enzima que reacciona con el substrato cromogénico. El color formado como resultado de la reacción es proporcional a la cantidad de los dos anticuerpos y por lo tanto a la cantidad del antígeno (Makarananda y otros 1998).

En el ELISA de competencia, el objetivo es poner en competencia la muestra desconocida con la sustancia marcada, pues las dos presentan la misma especificidad por el blanco conocido, pegado en la fase sólida. En esta reacción, la cantidad de la muestra que se quiere determinar es lo que genera la competencia, ya que a la sustancia marcada se agrega en una concentración constante y conocida. Esta reacción a diferencia del ELISA sánduche es inversamente proporcional en color y concentración de antígeno o anticuerpo a determinar, es decir, mientras en ELISA sánduche a mayor color y mayor concentración de antígeno o anticuerpo mayor será la proporción del antígeno o anticuerpo que se está determinando, en ELISA de competencia a mayor color y mayor concentración de antígeno o anticuerpo menor será la proporción del antígeno o anticuerpo que se está determinado en la muestra (Florentino y otros, 1994).

III. . OBJETIVO GENERAL

Determinar residuos de plaguicidas químicos en alimentos de consumo humano con la metodología de laboratorio ELISA

3.1.Objetivos Específicos

- Tomar muestras de los tres cultivos (frutilla, papa, tomate) en distintas mercados locales de la ciudad de Quito.
- Evaluar los contenidos residuales de los plaguicidas: carbamatos, organofosforados y piretroides en las muestras (corteza y pulpa) de los tres productos vegetales, mediante la metodología de laboratorio ELISA por competencia.
- Evaluar y comparar que muestras poseen residualidad de los plaguicidas por cultivo, por corteza y pulpa y por mercado local evaluado.

3.2.Hipótesis

Existirá presencia residual de los plaguicidas organofosforados, piretroides y carbamatos en los tres cultivos a estudiar: frutilla, papa y tomate.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1.Toma de muestras

Se tomaron las muestras de cuatro mercados principales de la ciudad de Quito con la finalidad de poder abarcar mercados de mayor impacto y de consumo global de la provincia.

Se recolectaron dos veces las muestras, la primera vez se recolectó para la estandarización del método ELISA en el mes de marzo del 2015, mientras que la segunda vez se colectaron

muestras para la determinación de presencia de plaguicidas en los productos en el mes de mayo del 2015.

Se tomaron alrededor de 12-15 muestras de cada producto a examinar siendo éste el caso de frutilla, papa y tomate.

Para el control se tomaron adicionalmente muestras de frutilla, papa y tomate orgánico de un mercado orgánico ubicado en la ciudad.

4.2.Preparación de muestras y extracción de plaguicida.

Una vez tomadas las muestras se dividieron las muestras por cada lugar de expendio.

Se procedió a separar la corteza de la pulpa de cada producto. Una vez separadas las muestras estas fueron maceradas para obtener un producto homogéneo.

El resultado de la distribución se muestra en la Tabla N°10. Se obtuvo un total de 24 muestras a analizar de mercados convencionales.

Tabla N°10: Modelo de la distribución de muestras para mercados convencionales

Mercado 1		Mercado 2		Mercado 3		Mercado 4	
Frutilla	Corteza	Frutilla	Corteza	Frutilla	Corteza	Frutilla	Corteza
	Pulpa		Pulpa		Pulpa		Pulpa
Papa	Corteza	Papa	Corteza	Papa	Corteza	Papa	Corteza
	Pulpa		Pulpa		Pulpa		Pulpa
Tomate	Corteza	Tomate	Corteza	Tomate	Corteza	Tomate	Corteza
	Pulpa		Pulpa		Pulpa		Pulpa

En cuanto al control como se mencionó anteriormente se lo realizó con frutilla, papa y tomate orgánicos. Para poder examinar el exceso y deficiencia de residuos de plaguicidas se

tomó cuatro frutillas, papas y tomates orgánicos y se realizó tres inmersiones en plaguicidas organofosforados, carbamatos y piretroides respectivamente, dejando una muestra más sin inmersión pues representa el control negativo orgánico y como control completamente negativo se utilizó agua destilada. El proceso se muestra en la Tabla N°11.

Tabla N°11: Modelo de la distribución de muestras utilizando al mercado orgánico como control

<u>Control Negativo</u>		<u>Control Positivo</u>		
Agua Destilada	Orgánica	Orgánica	Orgánica	Orgánica
	Sin Inmersión	Carbamato Metomyl	Organofosforado Malathion	Piretroide Cipermetrina

Dentro de las muestras orgánicas se obtuvo un total de 8 muestras a analizar.

Posteriormente, todas las muestras fueron sometidas al siguiente tratamiento para la extracción de plaguicidas:

- Se pesaron 20 gr. de cada muestra.
- Se añadieron 40 µl de metanol
- Se mezcló por 30 segundos
- Se dejó reposar por 3 minutos
- Se añadieron 40 µl de agua destilada
- Se mezcló por 1 minuto
- Se dejó reposar por 2 horas.

Una vez completado el procedimiento anterior se tomaron 2 µl de cada muestra y se transfirieron a tubos eppendorf; el procedimiento se repitió duplicando el número de muestras, para un total de 64 muestras a analizar.

Finalmente, se centrifugaron todas las muestras tres veces por un tiempo de 3 minutos, cambiando de tubo eppendorf en cada centrifugación para evitar que la muestra quede turbia.

4.3. Análisis de muestras kit ELISA Carbamato/Organofosforados

Todas las muestras fueron sometidas a una prueba de ELISA para determinar la presencia de residuos de plaguicidas de las familias químicas Carbamatos y Organofosforados. La metodología consiste en un ensayo colorimétrico cualitativo basado en la inhibición de la enzima acetil colinesterasa (ACh - E). ACh -E hidroliza acetiltiocolina (ATC) que reacciona para producir un color amarillo a una lectura de 405 nm. Si existiese presencia de cualquiera de las dos familias químicas en una muestra, se inhibirá la ACh -E y por lo tanto la formación de color se reducirá o estará ausente dependiendo de su concentración. El estudio se realizó de acuerdo al protocolo prescrito en Screen Kits Organophosphate/Carbamate (OP/C) de Abraxis Lab.

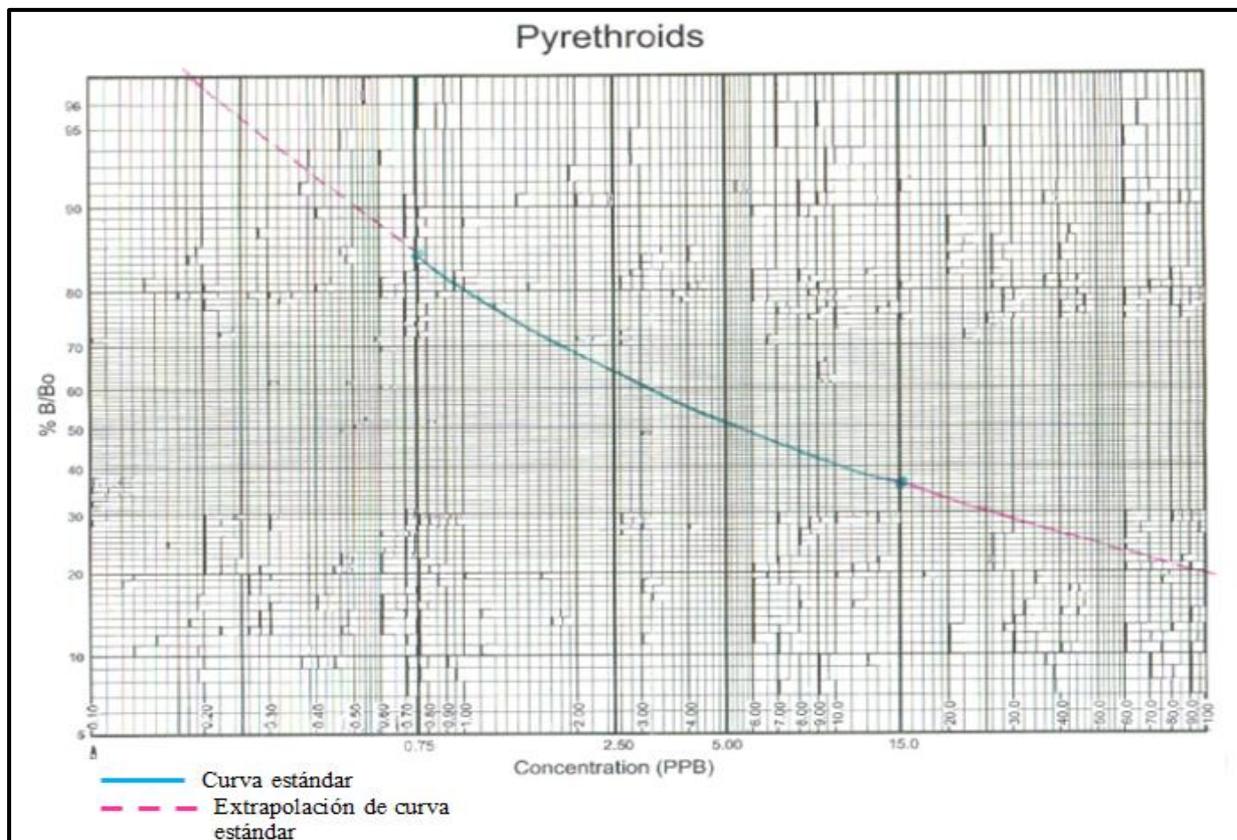
4.4. Análisis de muestras kit ELISA Piretroides

De la misma manera, se analizaron todas las muestras para detectar residuos de plaguicidas de la familia química Piretroides. Se aplicó la prueba ELISA para la determinación de permetrina y de piretroides relacionados. A la muestra que va a ser analizada se le añadió conjuntamente partículas paramagnéticas que permiten que estas se unan con anticuerpos específicos a los piretroides, adicionalmente el kit se posee una enzima piretroide conjugada. Ambos piretroides, la muestra a analizar y la enzima conjugada

compiten por el anticuerpo y los sitios de unión en las partículas magnéticas. La presencia de los piretroides se detecta mediante la adición de la enzima sustrato y cromógeno. Dado que la enzima conjugada estaba en competencia con la muestra analizada por los sitios de anticuerpos, el color desarrollado es inversamente proporcional a la concentración de los piretroides en la muestra. Para realizar la prueba se siguió los pasos dispuestos en el protocolo Pyrethroids, ELISA Kit de Abraxis Lab.

En esta prueba para conocer el valor de concentración en ppb, se tomó de referencia los O.D de los estándares y sus respectivos ppb y se entabló una relación de porcentaje (B/Bo) sobre su concentración ppb teniendo como resultado una gráfica, como se muestra en la figura N°6, la misma que es la base para conocer las demás concentraciones de las muestras de los cultivos analizados.

Figura N°6: Curva modelo de los estándares utilizados medidos en su valor porcentual por su concentración en ppb.



Fuente: Abraxis Laboratoire 2015

Dentro de la figura N°6 se muestra la curva de los estándares obtenida, está expresada en el eje de las Y por el valor porcentual de su densidad óptica, resultado de dividir el valor O.D. del estándar₀ por cada O.D. de muestra multiplicado por 100; en el eje de las X se encuentran las diferentes concentraciones de los estándares siendo estas (0 ppb, 0,75 ppb, 2,5 ppb, 3 ppb, 5 ppb y 15 ppb). Se determinó las concentraciones de las muestras analizadas considerando en que parte de la curva se encuentra cada resultado, teniendo como resultado su concentración en ppb, sin embargo, hubieron valores tanto superiores como inferiores a 0 ppb y 15 ppb por lo que se extrapolaron los datos tanto al extremo derecho como al extremo izquierdo. Aun así existieron datos superiores e inferiores a los que la tabla nos presenta, a estos valores se les dio una nomenclatura de <0,10 y >100. Para poder graficarlos,

considerando que no se conoce en qué nivel superior o inferior 100 y 0,1 se encuentran los valores se tomaron de referencia para $>100\text{ppb}$ el valor de 120ppb y para $<0,10\text{ppb}$ el valor de $0,10\text{ppb}$.

4.5. Análisis Estadístico

Para determinar las respuestas en relación con el contenido de piretroides expresada en ppb se utilizó un diseño completamente al azar (DCA) con 4 tratamientos y 2 repeticiones solo para pulpa. Los contenidos de carbamatos y organofosforados no se analizaron estadísticamente por cuanto sus respuestas fueron cualitativas.

V. RESULTADOS

Presencia de residuos de plaguicidas organofosforados y carbamatos

De manera principal es necesario aclarar que el kit empleado para esta detección de organofosforados y carbamatos es netamente cualitativo, es decir los resultados obtenidos varían solamente entre positivos o son negativos dependiendo cada muestra analizada. Los valores obtenidos son valores representados en densidad óptica (O.D.) y medidos a una escala de 450nm.

Se evaluó el contenido de residuos de plaguicidas organofosforados y carbamatos detectados en muestras de corteza y pulpa de los tres cultivos estudiados (frutilla, papa y tomate) en cada uno de los cuatro mercados ubicados en Pichincha. Como resultado se tienen los valores de densidad óptica (O.D.) de cada cultivo por mercado que permiten establecer una comparación entre su corteza y pulpa.

Al ser una prueba de ELISA por competencia los resultados de O.D. obtenidos son inversamente proporcionales al contenido de plaguicida encontrado. Es decir, un resultado de O.D. mayor indica un contenido menor de pesticida mientras que, un resultado de O.D. menor indica un contenido mayor de pesticida. Los controles sobre los cuales se trabajó fueron: control positivo (O.D. 0,09) y control negativo (O.D. 0,64). La prueba cuenta con un 20% de inhibición, al mismo que le corresponde un O.D. de 0,50, es decir los valores que se encuentren sobre el 20% de inhibición (O.D. 0,50) son considerados como muestras sin pesticidas organofosforados y carbamatos. Por el contrario aquellas muestras que son inferiores a un O.D. de 0,50 responden a ser muestras positivas al análisis de residualidad.

Como se mencionó, se realizaron controles positivos y negativos además de los que proporciona el kit ELISA. Para el control positivo de carbamatos se ocupó el plaguicida

Metomyl, haciendo una inmersión del cultivo orgánico dentro de una solución de Metomyl con agua destilada. La concentración utilizada de Metomyl es la dosis recomendada del uso del plaguicida en campo de 0,5-1 Kg/ha, proporcionada por la ficha técnica, transformándose a una dosis más pequeña de 0,5gr/l; mientras que, para el caso de organofosforados se utilizó el ingrediente activo Malathion bajo la dosis recomendada 1,5-3,0 l/ha transformada a una solución de 420 µl/l. Tanto para carbamatos (Metomyl) y para organofosforados (Malathion) se obtuvo un O.D. de 0,14.

Por otro lado, el control negativo se realizó con una muestra del cultivo orgánico sin ningún tipo de inmersión en agua destilada o cualquier otra solución.

5.1. Análisis cualitativo de pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en frutilla

La hipótesis inicial del estudio está basada en la presencia o la ausencia de plaguicidas (organofosforados y carbamatos) en los cultivos de frutilla, papa y tomate sin tomar en cuenta el mercado de donde provienen los mismos.

El primer cultivo a analizar es la frutilla, dentro de la Figura N°7 se muestra el promedio obtenido tanto en la corteza como en la pulpa para el cultivo de frutilla

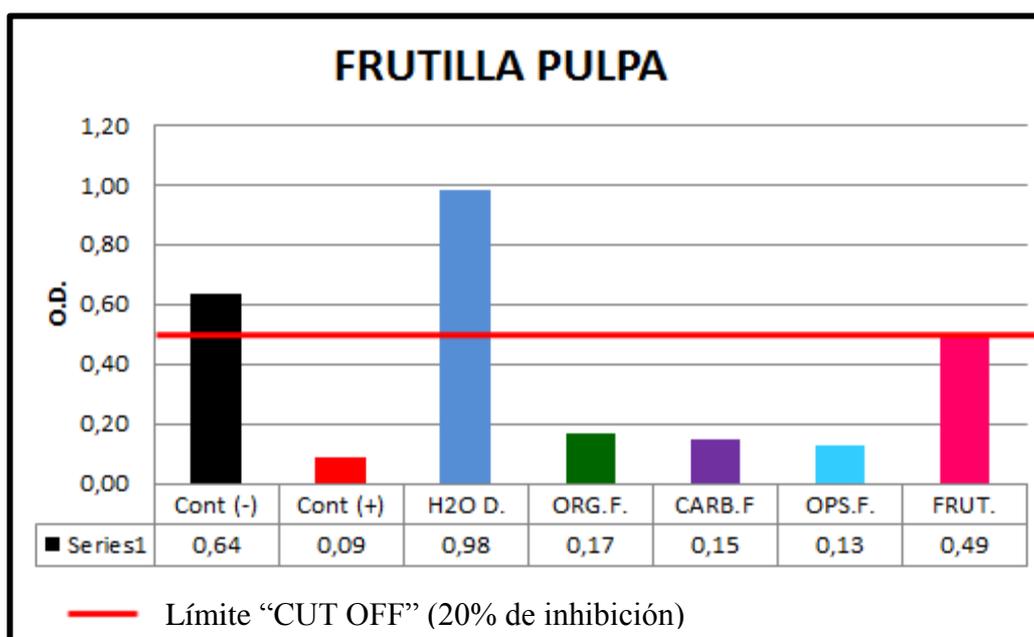
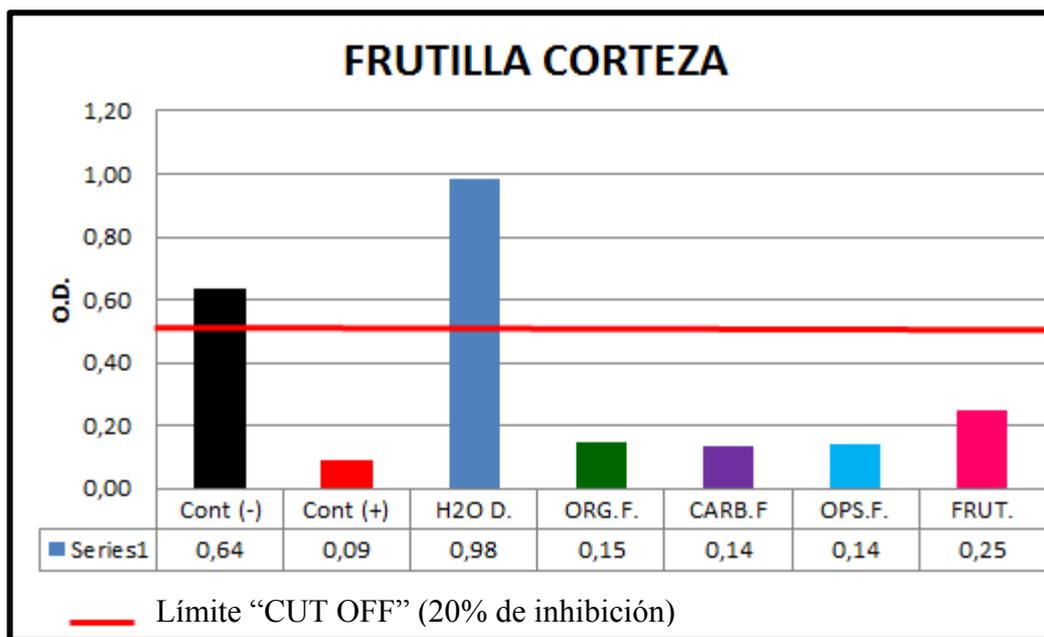


Figura N°7: Promedio de residuos de plaguicidas carbamatos y organofosforados en corteza y pulpa de frutilla. (Cont. (-)=Control negativo, Cont. (+) = Control positivo, H2O D.= Agua destilada, ORG F.= Frutilla Orgánica, CARB F= Frutilla inmersión con carbamato, OPS F= Frutilla inmersión organofosforado, FRUT= Promedio frutilla)

En promedio la frutilla recolectada dentro de los cuatro mercados mostró valores que son positivos tanto en su corteza como en su pulpa. Sin embargo la corteza muestra mayor residualidad con un promedio de 0,25 O.D., mientras que la pulpa muestra un valor cercano

al “Cut Off” de 0,49. Como se explicó anteriormente el “Cut Off “muestra límite de detección entre una muestra positiva y negativa. Para el caso de frutilla todas son positivas, incluyendo las muestras orgánicas. Estas muestran valores mayores que las frutillas de mercados convencionales, con valores en su corteza de 0,15 O.D y en su pulpa presenta un valor O.D. de 0,17. En cuanto a los controles realizados con la inmersión de frutillas en plaguicidas, para el caso de Metomyl (carbamato) su corteza tiene un O.D. de 0,14 y pulpa 0,15 sin encontrar mayor diferencia entre los dos, para el caso de Malathion (organofosforados) se tiene un valor promedio en corteza de 0,14 y en pulpa 0,13; teniendo como resultados generales las muestras orgánicas superiores a los mercados convencionales y casi iguales a los controles con plaguicidas, finalmente todas las muestras son positivas tanto para carbamatos y organofosforados siendo la corteza la que presenta mayor residualidad.

5.2. Análisis cualitativo de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en papa

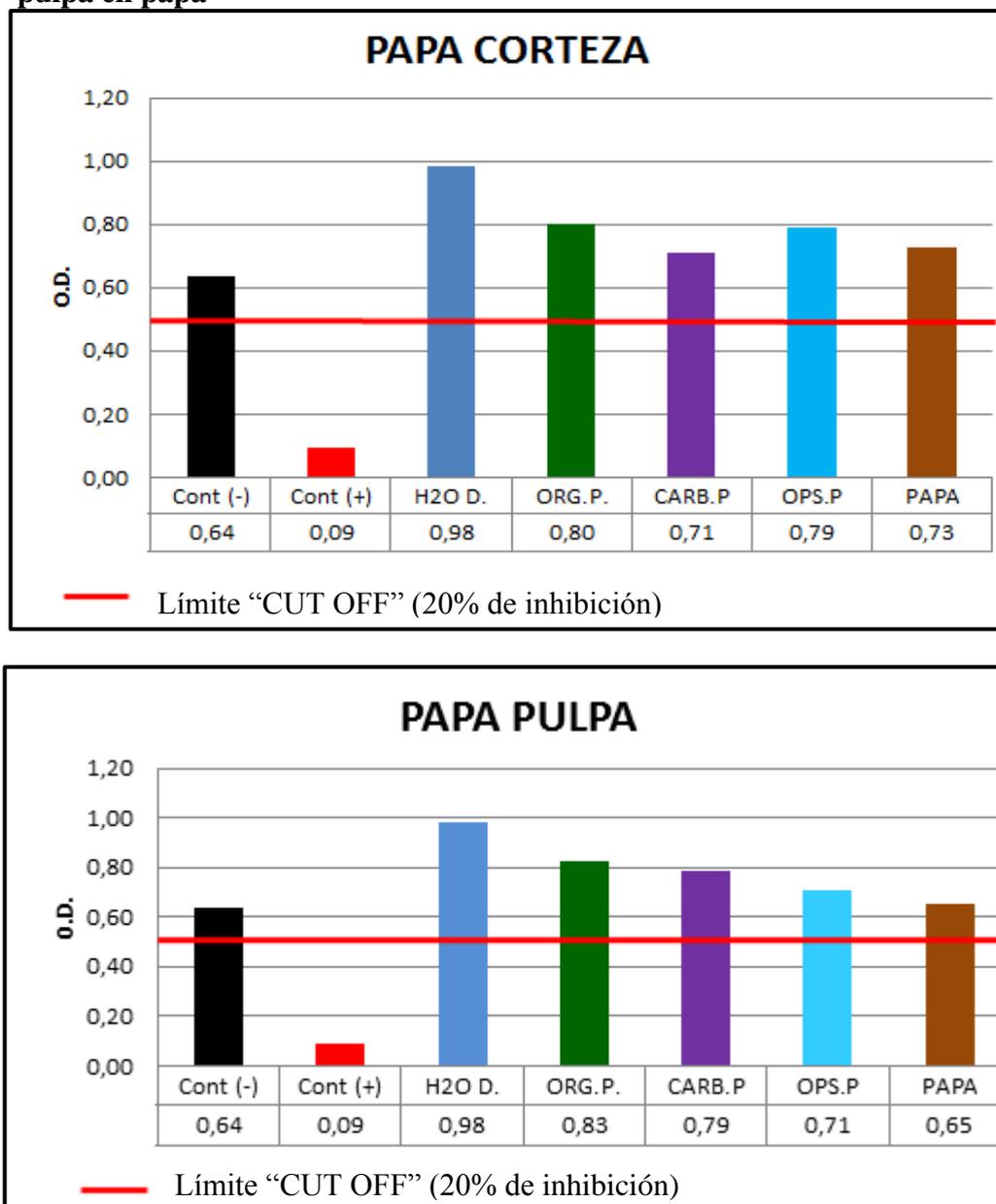
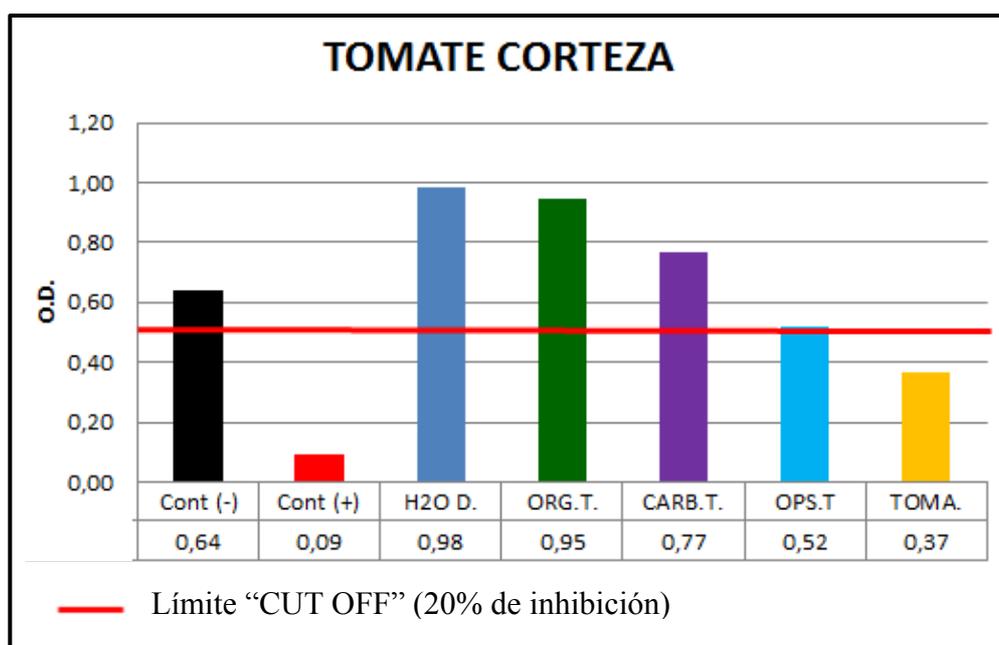


Figura N°8: Promedio de residuos de plaguicidas carbamatos y organofosforados en corteza y pulpa de papa. (Cont. (-)=Control negativo, Cont. (+) = Control positivo, H2O D.= Agua destilada, ORG P.= Papa Orgánica, CARB P= Papa inmersión carbamato, OPS P= Papa inmersión organofosforado)

En la figura N°8 se encuentran los valores promedio de plaguicidas analizados en papa tanto en corteza como en pulpa, en este caso todas las muestras resultaron negativas al análisis

tanto en plaguicidas carbamatos como en organofosforados. Aunque las muestras sean negativas, existe una mayor residualidad en la pulpa que en la corteza, con promedios de 0,73 y 0,65 respectivamente. Todos los valores sobrepasan el “Cut Off” de 0,50. Así mismo, aunque las muestras fueron sumergidas en plaguicidas químicos y luego evaluadas, las dos se indican valores negativos para el caso de Metomyl con un valor O.D. de 0,71 para corteza y 0,79 para pulpa y de Malathion de 0,79 para corteza y 0,71 para pulpa presentando menor residualidad que los mercados convencionales.

5.3. Análisis cualitativo de pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en tomate



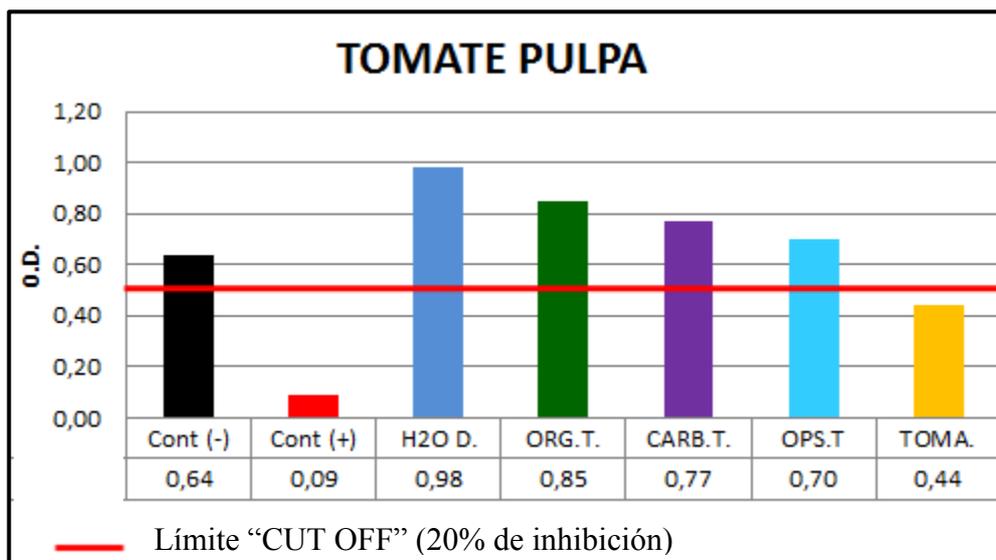


Figura N°9: Promedio de residuos de plaguicidas carbamatos y organofosforados en corteza y pulpa de tomate. (Cont. (-)=Control negativo, Cont. (+) = Control positivo, H2O D.= Agua destilada, ORG T.= Tomate Orgánica, CARB T= Tomate inmersión carbamato, OPS T= Tomate inmersión organofosforado, TOMA= Promedio tomate)

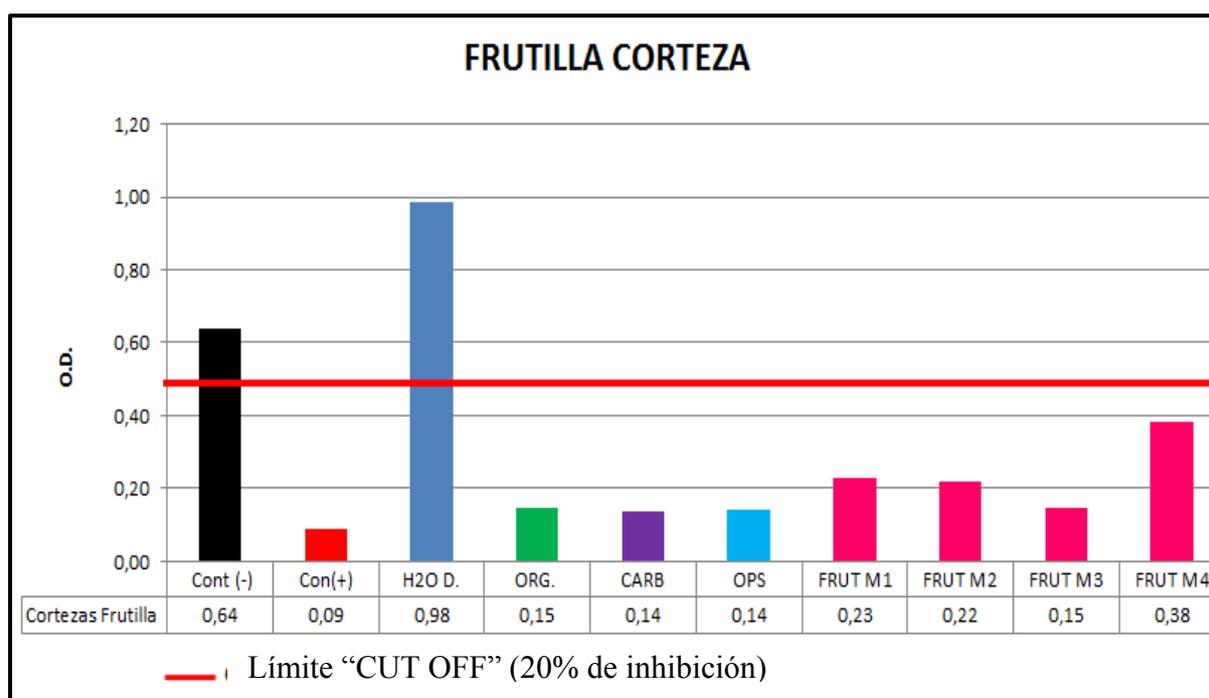
En el caso del tomate como se observa en la Figura N°9, las muestras de control orgánico y las muestras de control de plaguicidas (carbamatos y organofosforados) no señalan residualidad de plaguicidas en su corteza y tampoco en su pulpa, caso parecido al de la papa, aunque siendo negativas existen una mayor absorción de pesticida por parte de la pulpa orgánica con un valor de 0,85 vs su corteza de 0,95; en el caso de la muestra de carbamato (Metomyl) permanece constante tanto para corteza como pulpa con un O.D. de 0,77 y el control organofosforado (Malathion) presenta mayor residualidad en su corteza (O.D. 0,52) en relación a su pulpa (O.D. 0,70).

Las muestras de tomate de los mercados analizados resultaron positivas. Los valores en promedio observados tanto en corteza como en pulpa son de 0,37 y 0,44, en este caso la corteza presenta mayor absorción de plaguicidas de familias químicas carbamatos y organofosforados.

5.4. Análisis cualitativo de pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en frutilla dentro de cada mercado

Una vez examinados los resultados obtenidos en promedio de los mercados y conociendo que, efectivamente existe residualidad de plaguicidas carbamatos y organofosforados dentro de los cultivos de frutilla, papa y tomate, se examinarán los diferentes mercados encargados de la distribución y venta de estos productos.

Los resultados están expuestos de manera individual por cultivo indicando su O.D. y entablando una comparación por mercado. En la Figura N° 10 consta el análisis de la corteza de frutilla en el mercado1.



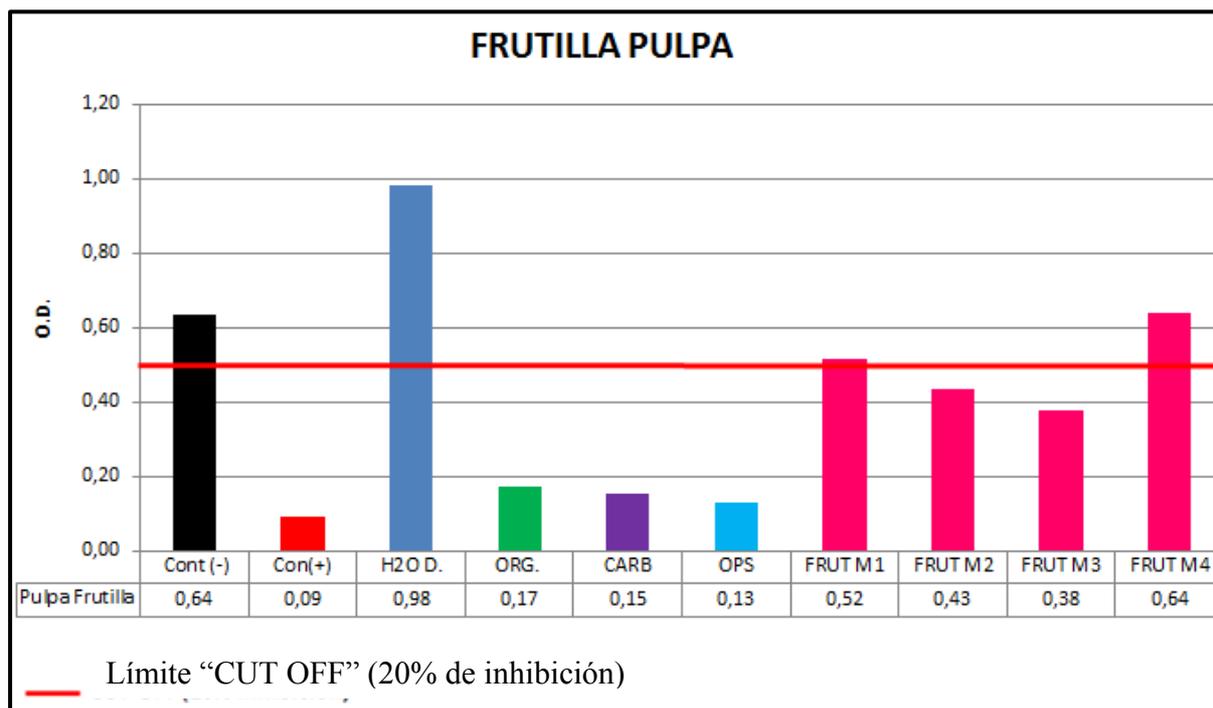


Figura N°10: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de frutilla dentro de los 4 mercados. (Cont. (-)=Control negativo, Cont. (+) = Control positivo, H2O D.= Agua destilada, ORG.= Frutilla Orgánica, CARB= Frutilla inmersión con carbamato, OPS= Frutilla inmersión organofosforados)

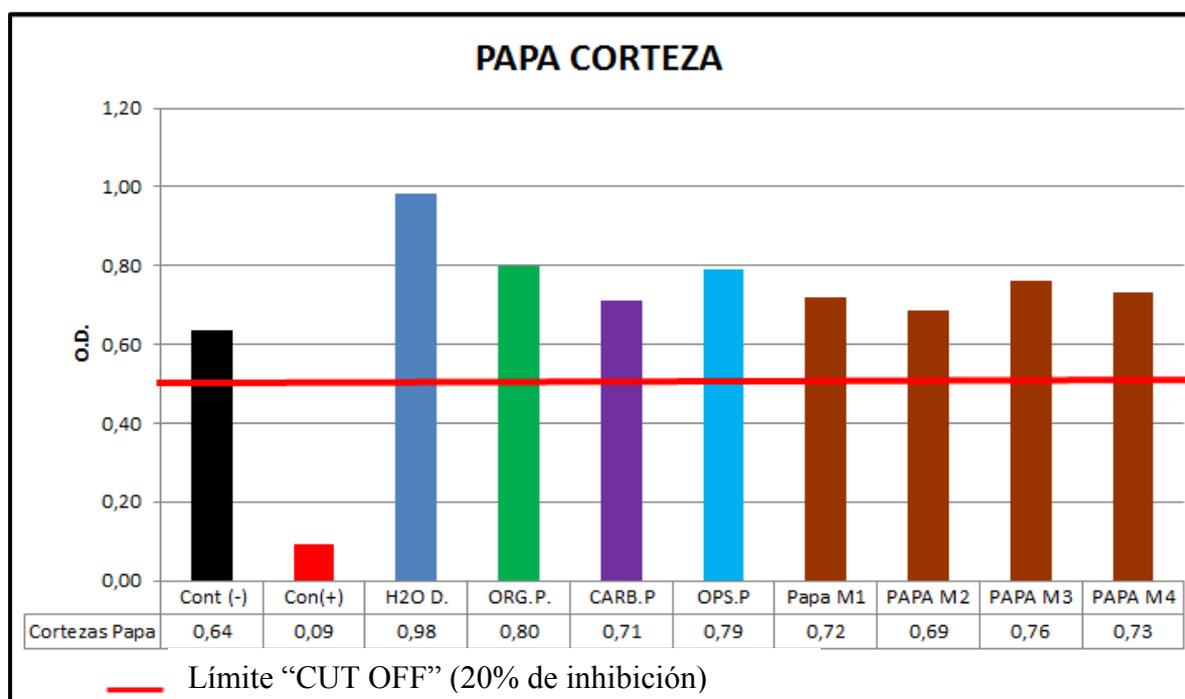
De acuerdo a los datos establecidos en la Figura N° 10, todas las muestras de corteza de frutilla son positivas en todos los mercados con un promedio de O.D. de 0,25. La menor cantidad de plaguicida encontrado en la frutilla pertenece al mercado 4 con un O.D. de 0,38 mientras que, la mayor concentración se encuentra dentro del mercado 3 con un O.D. de 0,15. Por otro lado, todas las muestras se encuentran por encima de la dosis óptima de aplicación de plaguicida, indicando que la aplicación de Metomyl y Malathion en el cultivo está por debajo de la dosis óptima.

En cuanto a su pulpa, en este caso se presentan resultados tanto positivos como negativos. El mercado 1 y el mercado 4 son negativos y se encuentran dentro del rango del control negativo y del “Cut Off” con densidades ópticas de 0,52 y 0,64 respectivamente. Mientras

que, el mercado 2 y mercado 3 las muestras resultaron positivas con O.D. de 0,43 y 0,38, en este caso el mercado 3 presenta la menor absorbancia y mayor residualidad de carbamatos y organofosforados.

5.5. Análisis de cualitativo pesticidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en papa dentro de cada mercado

Por otro lado, los datos de interacción de mercados en tomate son expuestos en la Figura N°11.



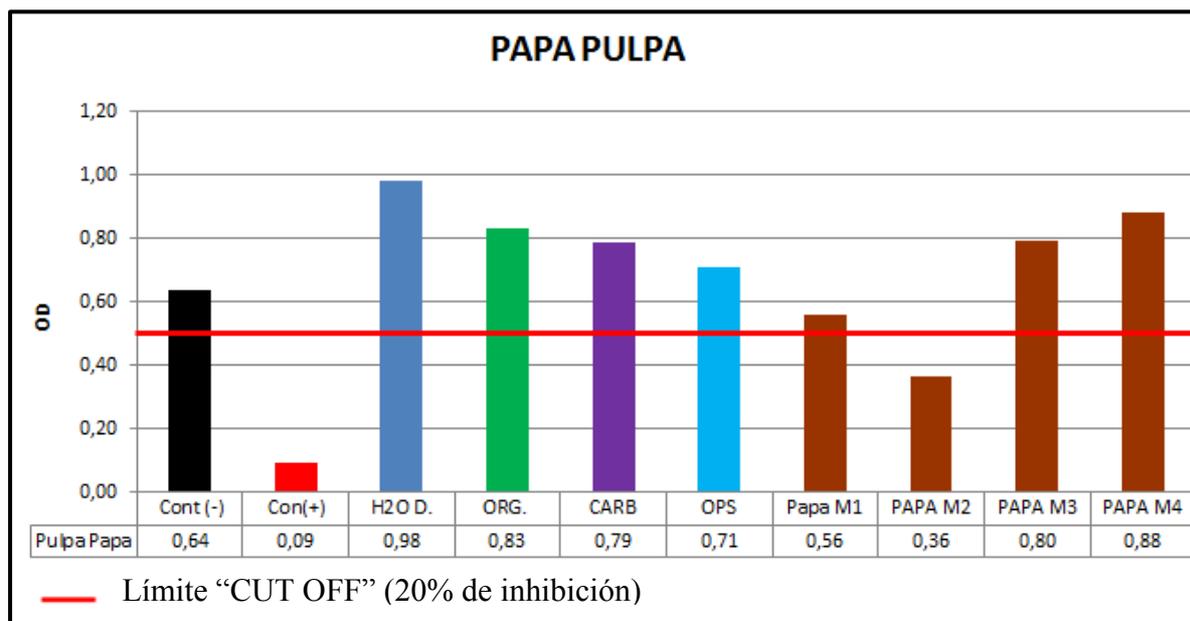


Figura N°11: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de papa dentro de los 4 mercados. (Cont. (-)=Control negativo, Cont. (+) = Control positivo, H2O D.= Agua destilada, ORG.= Papa Orgánica, CARB = Papa inmersión con carbamato, OPS= Papa inmersión organofosforados

De acuerdo con la Figura N°11 todas las muestras de papa sobrepasan el “Cut Off” y el control negativo indicando que no existe presencia de pesticidas organofosforados y carbamatos en las muestras de corteza. El promedio de su densidad óptica es negativa con un valor de 0,73; Siendo el mercado 2 el que posee menor absorbancia con 0,69 y el mercado 3 el que mayor absorbancia muestra con 0,76 O.D.

Dentro de la figura de las pulpa, tres mercados confieren resultados negativos a la presencia de residuos de plaguicidas con valores de: mercado 1 O.D. 0,56, mercado 3 O.D. 0,80 y mercado 4 con un O.D. de 0,88; el mercado 3 y 4 se encuentran fuera del rango otorgado por el control negativo y el mercado 1 se encuentra en el rango entre el límite “Cut Off” y el control negativo (0,50-0,64).

Solo el mercado 2 presenta un valor positivo de residuos con un valor O.D. de 0,36.

5.6. Análisis cualitativo de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa en tomate dentro de cada mercado

La Figura N°12 indica el contenido residual presente en la corteza y pulpa de tomate dentro de los cuatro diferentes mercados analizados.

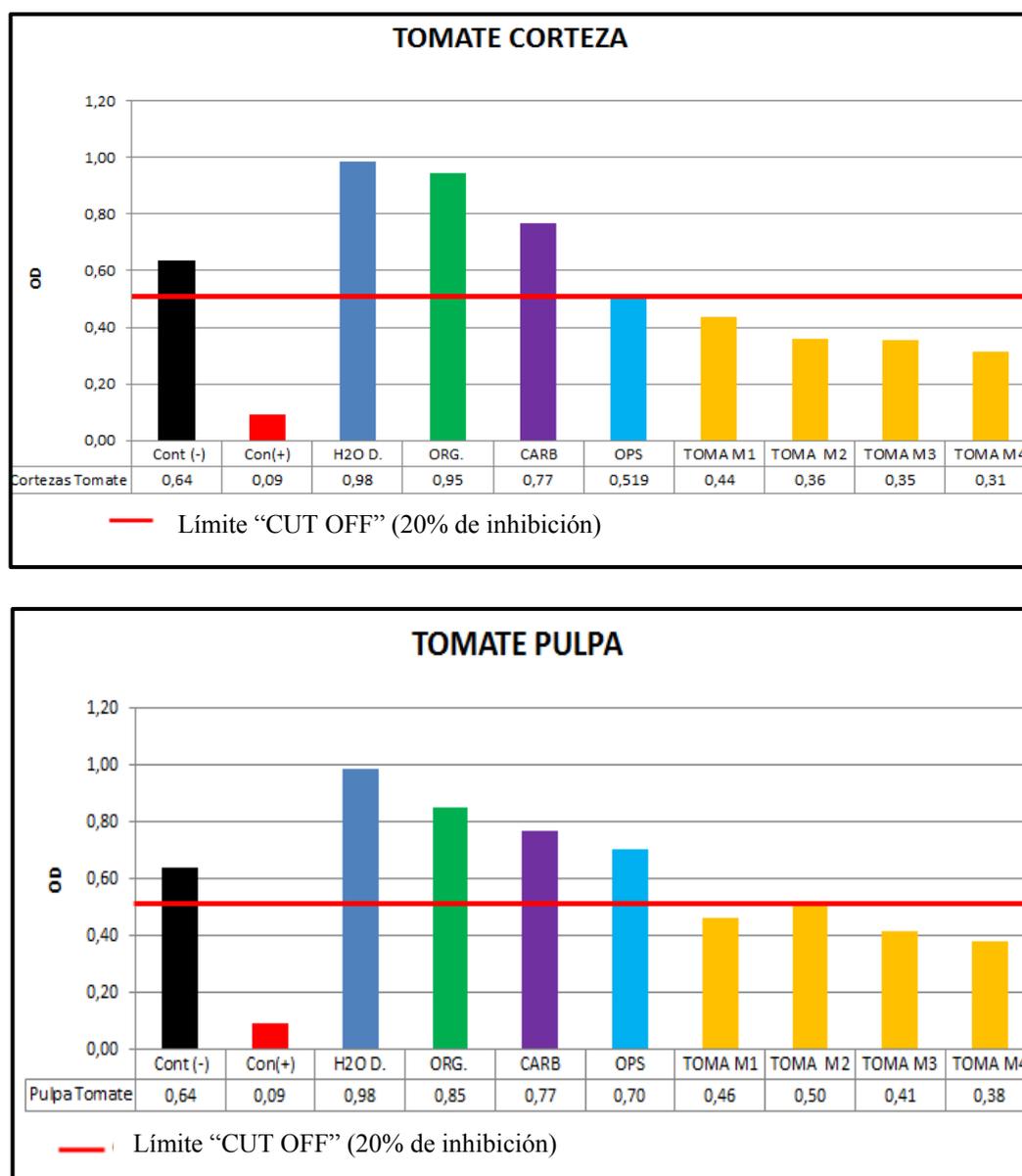


Figura N°12: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de tomate. (Cont. (-)=Control negativo, Cont. (+) = Control positivo, H2O D.= Agua destilada, ORG.= Tomate Orgánica, CARB = Tomate inmersión con carbamato, OPS= Tomate inmersión organofosforados.

En promedio la cantidad residual encontrada en la corteza de tomate posee un O.D. de 0,37, indicando que todas las muestras si poseen residuos carbamatos y organofosforados, presentando O.D de: mercado 1 (0,44), mercado 2 (0,36), mercado 3 (0,35) y mercado 4 (0,31). De esta manera el mercado 1 presenta la mínima residualidad mientras que el mercado 4 presenta la mayor. Todas las muestras están por encima de la dosis recomendada tanto de Metomyl como de Malathion. Con valores de 0,77 y 0,70 respectivamente. Se observa en la figura de las cortezas, que la muestra de tomate del mercado 2 se encuentra tiene la misma absorbancia que el “Cut Off” de 0,50 siendo así la única muestra negativa. Las muestras tanto del mercado 1, 3, y 4 son positivas con valores O.D. de 0,46 0,41 y 0,38 respectivamente, teniendo como resultado final una mayor concentración de plaguicidas químicos en la pulpa y no en la corteza como fue el caso de la frutilla.

Presencia de residuos de plaguicidas piretroides

Los datos obtenidos dentro del estudio de plaguicidas piretroides son cuantitativos, es decir, son cuantificables, todas las concentraciones obtenidas se basan en diferentes estándares de comparación que presentan diferentes concentraciones medidas en ppb. Los estándares sobre los cuales se evaluó el estudio son: estándar 0 (0 ppb), estándar 1 (0,75 ppb), estándar 2 (2,5 ppb), estándar 3 (5 ppb), estándar 4 (15 ppb) y control (3 ppb).

5.7. Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en frutilla

Los resultados que se muestran a continuación están distribuidos de manera individual por cultivo y por mercado, con el fin de partir de lo general conociendo si existe presencia de plaguicidas piretroides dentro de los cultivos analizados para posteriormente conocer en qué mercados existe una mayor influencia de estos plaguicidas.

En la Figura N°13 se muestra el promedio obtenido tanto en la corteza como el la pulpa para el cultivo de frutilla-

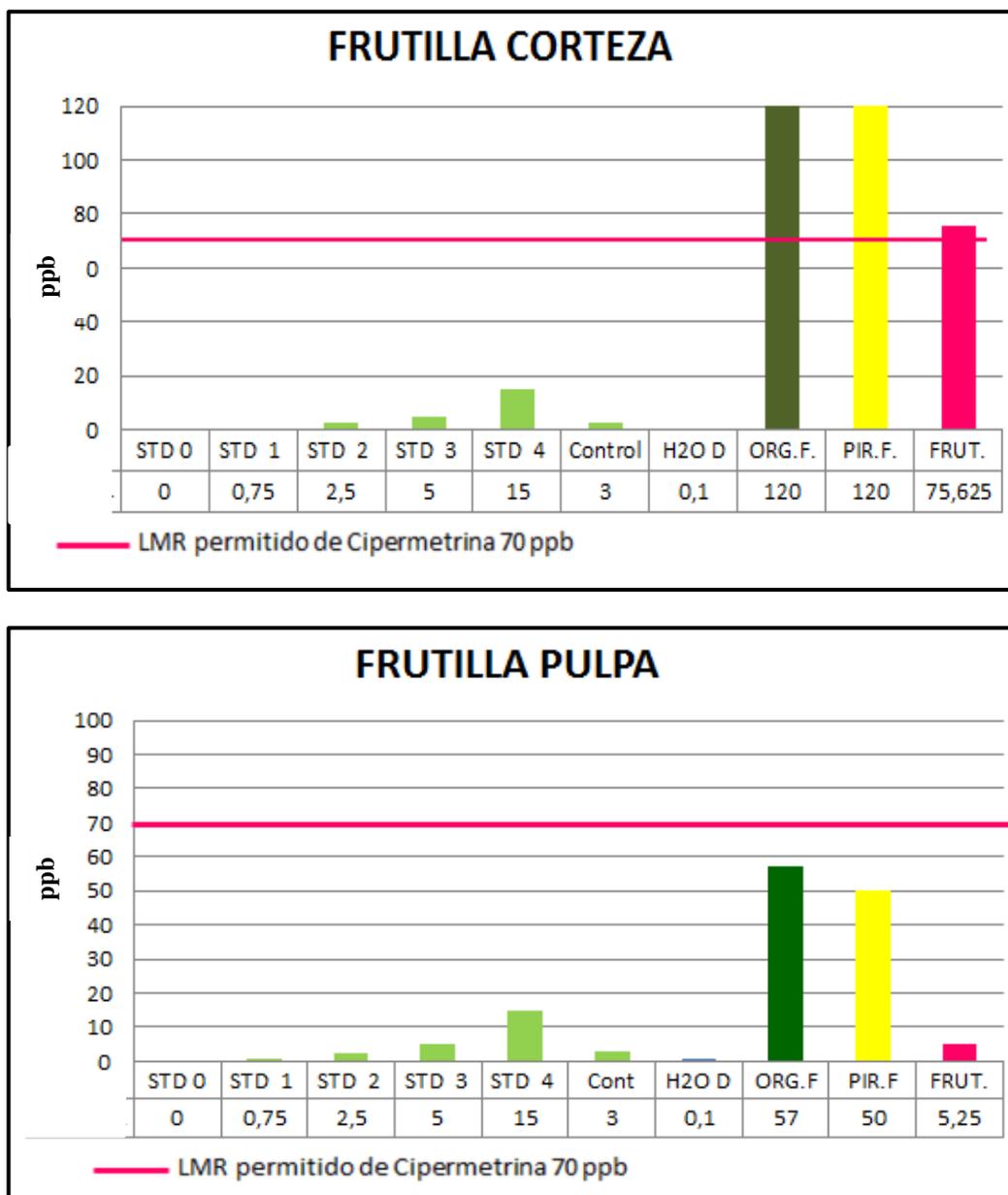


Figura N°13: Promedio de residuos de plaguicidas piretroides en corteza y pulpa de frutilla. (H2O D= Agua destilada, ORG F= Frutilla orgánica, PIR F= Frutilla inmersión piretroide, FRUT=Frutilla promedio)

En la Figura N°13 se compara la presencia de plaguicidas piretroides en su corteza y pulpa incluyendo sus controles y estándares. Como controles se tienen: control de frutilla orgánica,

frutilla en inmersión de dosis recomendada del piretroide cipermetrina y el promedio de las muestras de los cuatro mercados.

Existe una mayor presencia de piretroides en las muestras de corteza, todas rebasan el LMR permitido par cipermetrina incluyendo el control orgánico. Los valores tanto de la muestra orgánica como de cipermetrina son de 120; este valor es referencial pues se sabe que las muestras presentaron un valor de concentración >100 ppb, sin embargo son necesarias disoluciones de la muestra para conocer el valor de concentración en ppb exacto, finalmente, el promedio de muestras de frutilla tiene una concentración de 75,6 ppb.

A diferencia de la corteza, la pulpa si muestra menor concentración residual de los plaguicidas analizados y ninguna muestra supera las 70 ppb (LMR de cipermetrina). Sin embargo, la muestra que presenta mayor concentración de plaguicidas es la orgánica con 57 ppb a diferencia las muestras de los mercados que solo tienen una concentración de piretroides de 5,25 ppb.

5.8. Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en papa

En la Figura N°14 se muestra el promedio obtenido tanto en la corteza como el la pulpa para el cultivo de papa

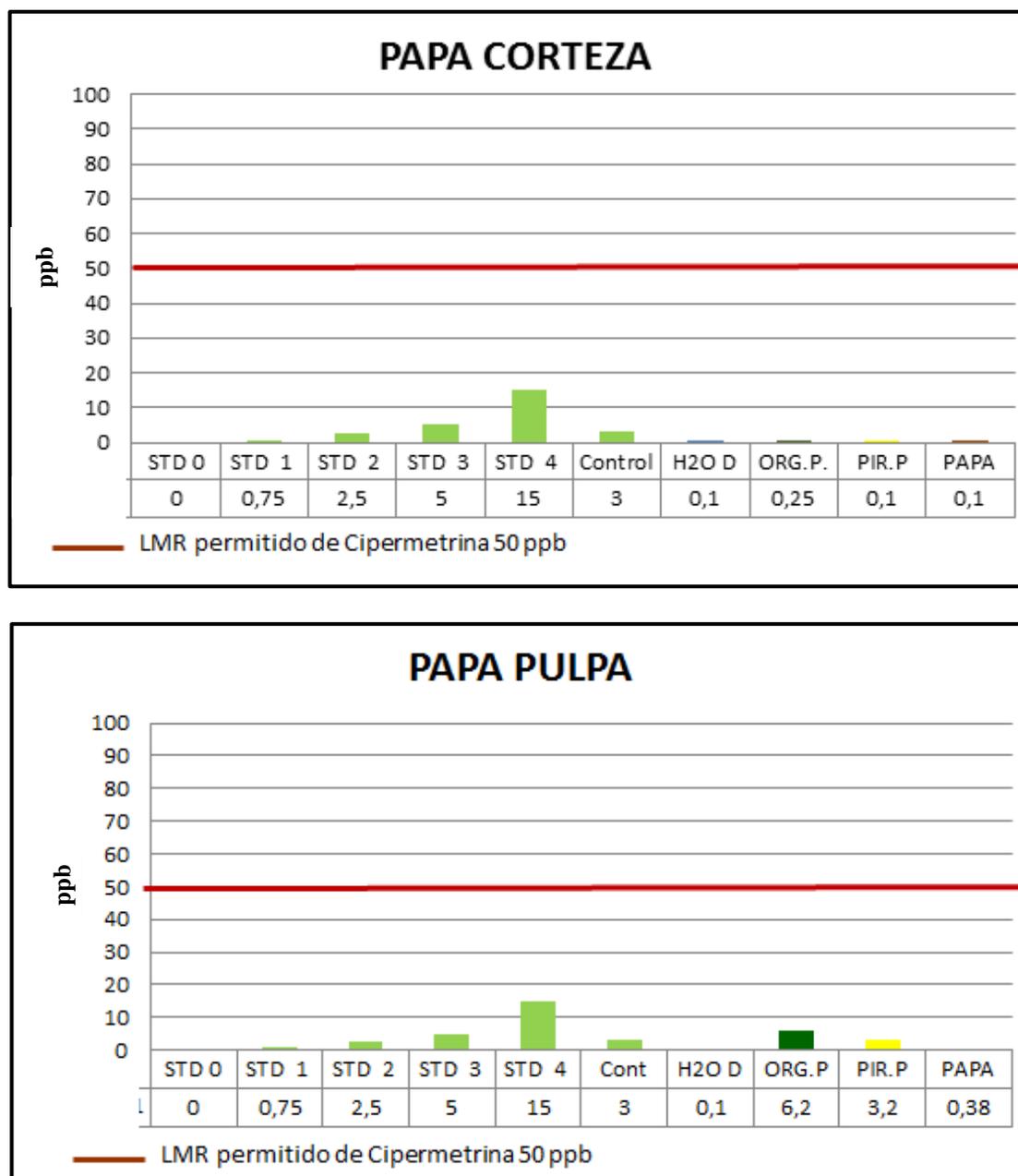
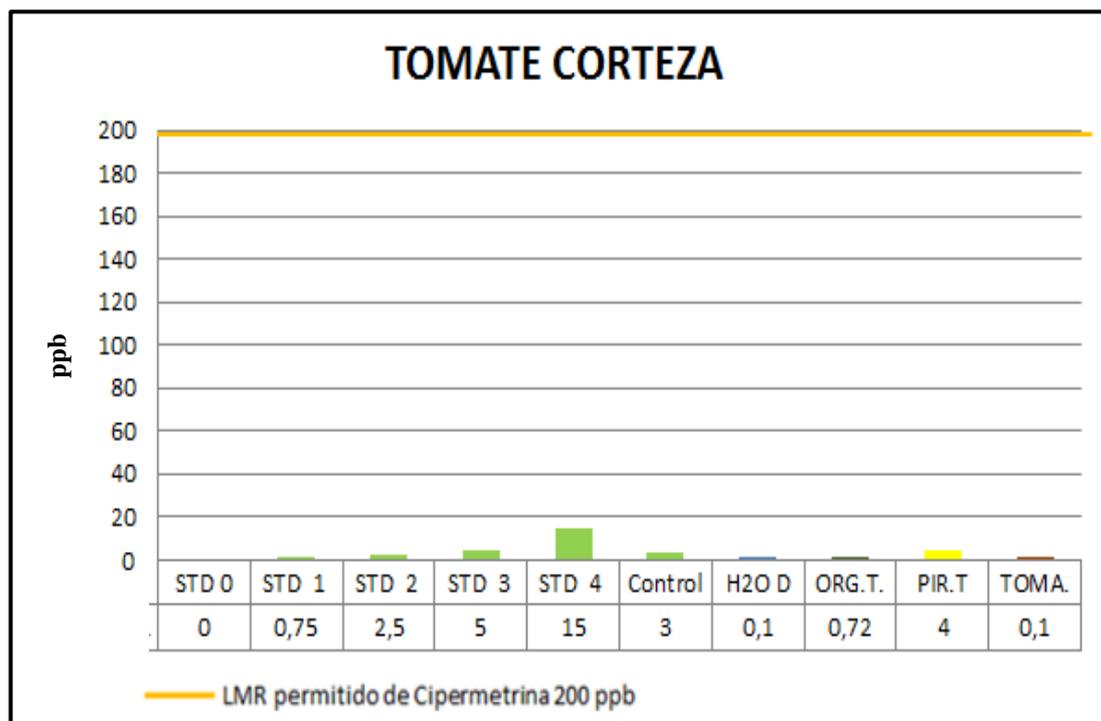


Figura N°14: Promedio de residuos de plaguicidas piretroides en corteza y pulpa de papa. . (H2O D= Agua destilada, ORG P= Papa orgánica, PIR P= Papa inmersión piretroide, PAPA=Papa promedio)

Todas las muestras evaluadas fueron inferiores al LMR tanto en corteza como en pulpa, no existe una diferencia significativa en los resultados promediados de los productos provenientes de los diferentes mercados. Existe un valor de 0,38 ppb de residualidad que muestra la papa en su pulpa a diferencia de la corteza cuyo valor es inferior a 0,10. Nuevamente, se muestran valores referenciales de 0,10 ppb al igual que el caso del 120 ppb es un valor referencial pues serían necesarias disoluciones de la muestra para saber en qué grado de concentración son menores las muestras de < 0,10.

5.9. Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en tomate

En la figura N°15 se muestra el promedio obtenido tanto en la corteza como en la pulpa para el cultivo de tomate



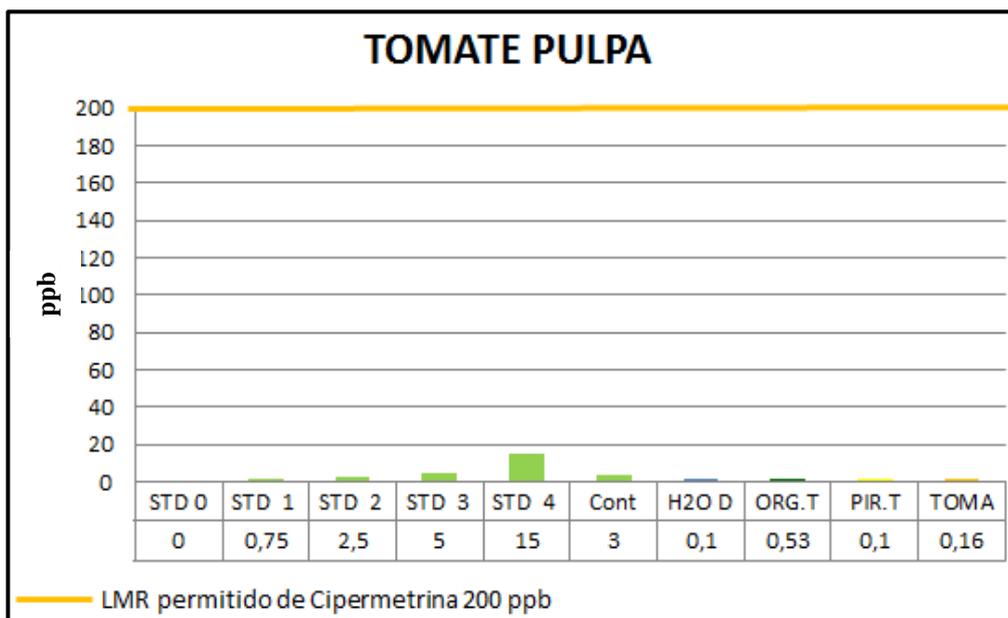


Figura N°15: Promedio de residuos de plaguicidas piretroides en corteza y pulpa de tomate. . (H2O D= Agua destilada, ORG T= Tomate orgánico, PIR T= Tomate inmersión piretroide, TOMA=Tomate promedio)

En cuanto a las muestras analizadas por parte de los mercados ninguna mostró residualidad de plaguicidas piretroides, y no se superan la residualidad permitida en el tomate para el uso de cipermetrina de 200 ppb. La única variante se centra en las concentraciones de cipermetrina en la muestra orgánica en la cual existe mayor residualidad en la corteza con 0,72 ppb a diferencia de la pulpa que presenta solo 0,53 ppb.

5.10. Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en frutilla dentro de cada mercado

Una vez analizados los resultados promedio de cada cultivo, se analizan los resultados con muestras tomadas de los cuatro mercados de la ciudad de Quito.

En la Figura N°15 consta el análisis de la corteza y pulpa de frutilla en el mercado1.



Figura N°16: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de frutilla dentro de los 4 mercados

En base a la figura N°16 las muestras de frutilla orgánica, de cipermetrina, del mercado 1 y del mercado 3 presenta un valor >100 expuesto como 120 ppm al no poder extrapolar los datos en una escala mayor a 100 ppm, siendo este el límite. Las mismas muestras superan el límite máximo de residuos permitido en cipermetrina para frutillas (70 ppb). En cuanto al valor del mercado 2 y mercado 4 los dos presentan residuos de pesticidas en una concentración de plaguicidas de 67,5 ppb y 57,5 ppb dentro de su corteza; todos los datos

necesitaron de una extrapolación pues superan el máximo nivel de los estándares usados también como control de 15 ppb.

En cuanto a la cantidad residual de piretroides en la pulpa de frutilla, todas las muestras se encuentran por debajo de límite máximo de residuos permitidos en el plaguicida cipermetrina. La muestra orgánica posee la mayor residualidad de todas las muestras con valor de concentración de 57 ppb, superando el control de cipermetrina de 50 ppb.

Por parte de los mercados todos poseen una concentración inferior a 15 ppb. La mayor concentración la tiene el mercado 3 con 10,5 ppb y la menor concentración la presenta el mercado 1 con un valor 6,4 ppb. Todas las muestras de los mercados se encuentran dentro del estándar 3 y 4 con concentraciones de 3ppb a 25ppb.

Con los valores obtenidos dentro de los mercados analizados en cuanto a la pulpa de la frutilla, se realizó un análisis de variancia (ANOVA) cuyos resultados se presentan en la Tabla N° 12.

Tabla N°12: Análisis de la varianza de pulpa de frutilla expresada en ppb

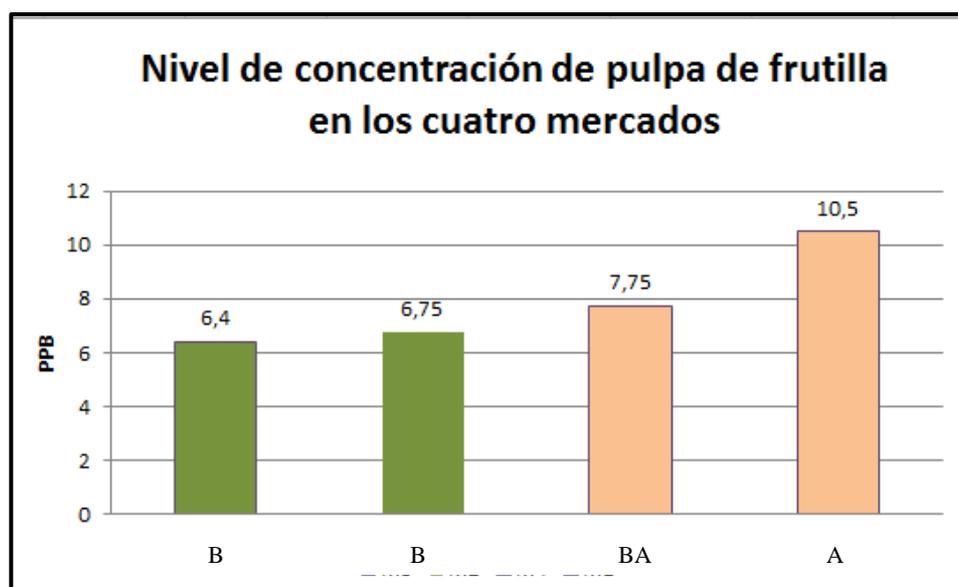
Fuente de Variación	G.L.	S.C.	C.M.	F. Calculada	F. Crítico
Total	7	24,16			
Tratamiento	3	20,69	6,90	9,938	5,41
Error Experimental	5	3,47	0,69		

En base al ANOVA obtenido por la pulpa de frutilla dentro de los mercados analizados, nos indica que si existe significancia estadística en el análisis de piretroides con un CV de 10,58, con una desviación estándar de 0.83.

En base a este resultado se realizó una prueba de medias utilizando la prueba de Tukey. Se tiene como valor T igual a 3,02, los valores obtenidos dentro de la prueba se muestran en la Tabla N°13 y se observan de manera gráfica en la Figura N°17

Tabla N°13: Prueba Tukey para pulpa de frutilla de cuatro localidades analizadas

TRATAMIENTOS			
CONCENTRACIÓN POR MERCADO EN PULPA DE FRUTILLA			
M1	M4	M2	M3
6,4	6,75	7,75	10,5
		A	A
B	B	B	

**Figura N°17: Prueba Tukey para pulpa de frutilla de cuatro localidades analizadas**

Como conclusión, en base a los resultados de la prueba estadística tanto el mercado 3 como el mercado 2 muestran el mismo grado de concentración de plaguicidas a nivel estadístico, siendo diferentes el mercado 3 del resto de mercados.

5.11. Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en papa dentro de cada mercado.

Figura N°18: Cantidad residual de plaguicidas piretroides en corteza y pulpa de papa

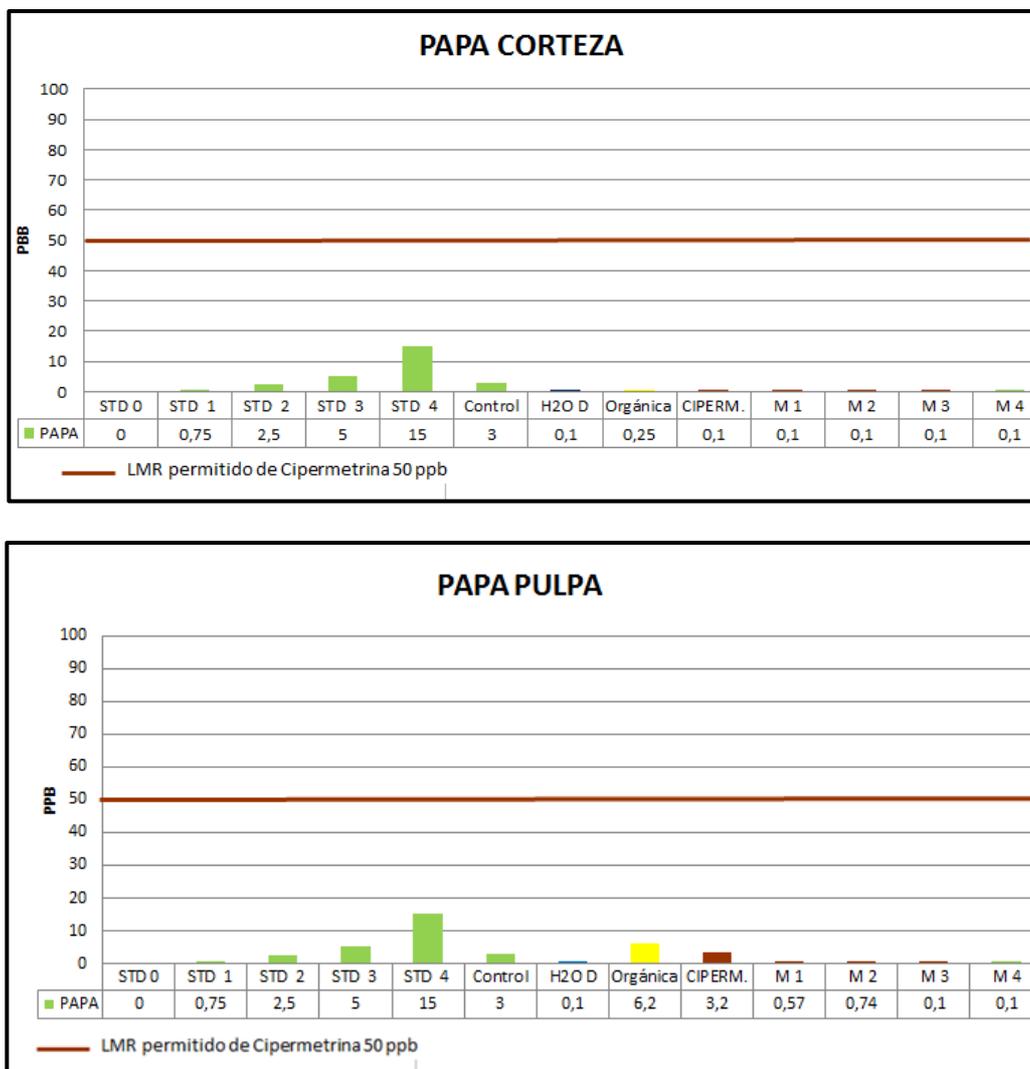


Figura N°18: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de papa dentro de los 4 mercados

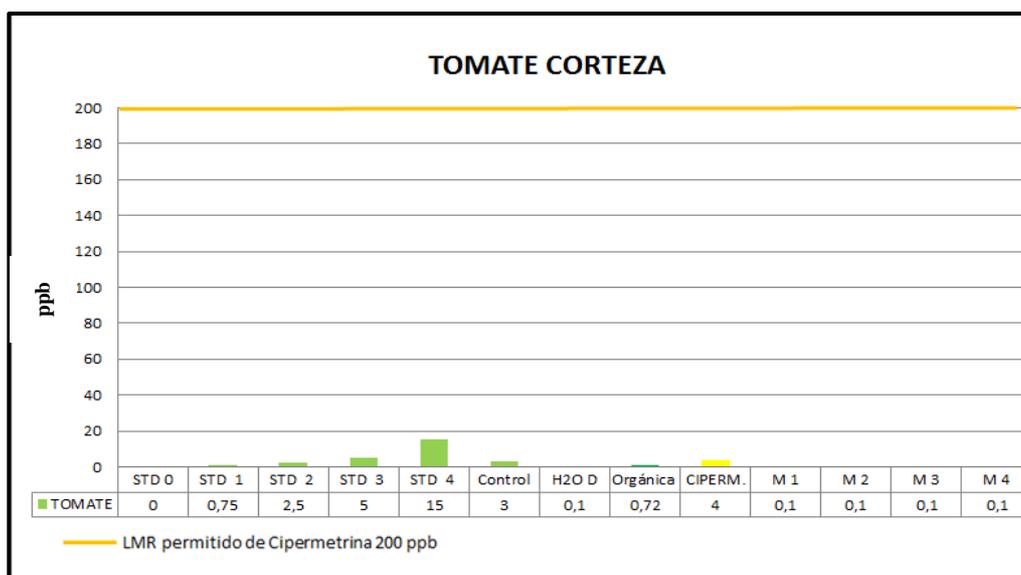
La papa no presenta concentraciones detectables de plaguicidas en su corteza de acuerdo a la Tabla N°16. Todos los valores se encuentran en el rango del estándar 0. Únicamente la muestra de cipermetrina que mostró un valor un poco más alto de plaguicida piretroide fue la muestra orgánica con un valor de 0,25 ppb.

A diferencia de las cortezas, las pulpas de los mercados 1 y 2 muestra un valor más detectable de plaguicida aunque sigue manteniéndose en un valor mínimo de 1 ppb. El

mercado 1 posee una concentración de 0,57 ppb y el mercado 2 un valor de 0,74 ppb los dos valores están dentro del rango de estándares 0 (0 ppb) y el estándar (0,75 ppb). El control cipermetrina es de 3,2 sin embargo mayor residualidad presenta la pulpa orgánica con un valor de 6,2 ppb. Dentro de este estudio no se realizó un análisis estadístico, pues no se encontró significancia estadística en sus resultados.

5.12. Análisis cuantitativo de pesticidas piretroides en corteza y pulpa en tomate dentro de cada mercado

Finalmente, se muestran en la Figura N°19. La cantidad residual de plaguicidas piretroides en corteza y pulpa de papa



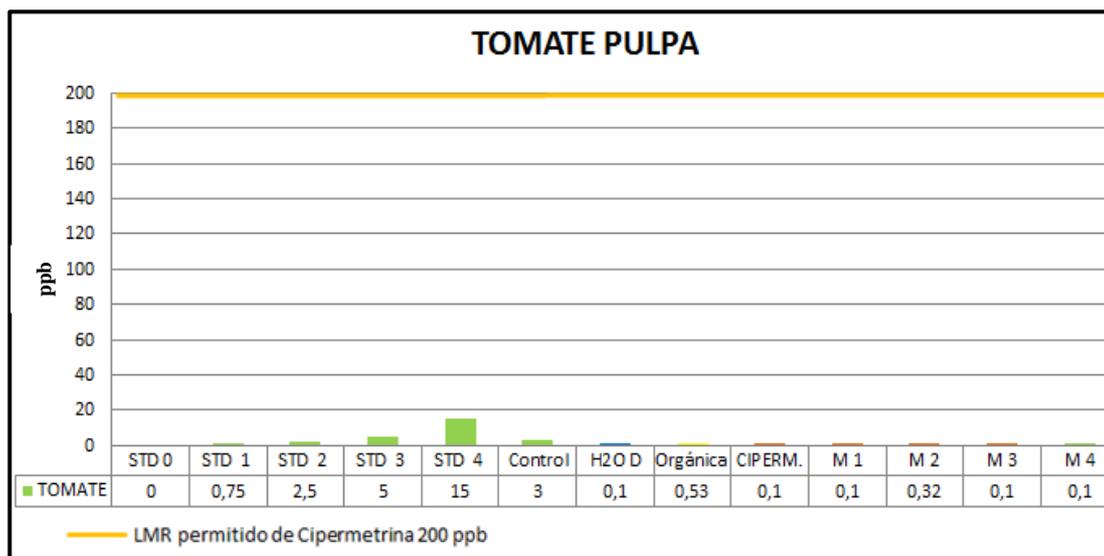


Figura N°19: Cantidad residual de plaguicidas organofosforados y carbamatos en corteza y pulpa de tomate dentro de los 4 mercados

En el caso de las cortezas de tomate analizadas en la Figura N°18, inicialmente se puede apreciar que el límite máximo de residuos de plaguicidas es el mayor entre frutilla y papa, pues tiene un valor de 200ppb; a dicho valor todas las muestras han resultado ser inferiores a 10ppb de concentración colocándose en el rango estándar 0. Las muestras que indican mayor residualidad son las muestras control tanto la orgánica con 0,72 ppb y la de cipermetrina que muestra el valor más alto de todas las muestras 4 ppb.

Los últimos resultados muestran que no existe presencia significativa de plaguicidas dentro de la pulpa de tomate incluyendo el valor de cipermetrina y el valor orgánico pues son menores que los obtenidos en la corteza, indicando que existe una mayor retención de plaguicidas en la corteza.

A nivel estadístico la pulpa de tomate si mostró significancia estadística, se puede observar el análisis estadístico (ANOVA) realizado en la Tabla N°14. La pulpa de tomate muestra un CV igual a 10,33 y una desviación estándar de 0,01.

Tabla N°14: ANOVA obtenido de las muestras de pulpa de tomate de los cuatro mercados

Fuente de Variación	G.L.	S.C.	C.M.	F. Calculada	F. Crítico
Total	7	0,0706			
Tratamiento	3	0,0693	0,0231	92,45	5,41
Error Experimental	5	0,00125	0,00025		

Nuevamente se realizó la prueba de separación de medias Tukey, los valores obtenidos se muestran en la Tabla N°15 y la representación del mismo se puede observar en la Figura N°20

Tabla N°15: Prueba Tukey para pulpa de tomate de cuatro mercados analizados

TRATAMIENTOS			
CONCENTRACIÓN POR MERCADO EN PULPA DE TOMATE			
M1	M4	M3	M2
0,1	0,1	0,1	0,32
			A
B	B	B	

El valor T a comparación para la pulpa de tomate es de 0,057. Sin embargo ningún mercado muestra el mismo grado de concentración de plaguicidas piretroides como el mercado 2, que es el único que a su vez varía en relación de concentración con los demás mercados. En base a este resultado se realizó una prueba de medias utilizando la prueba de Tukey.

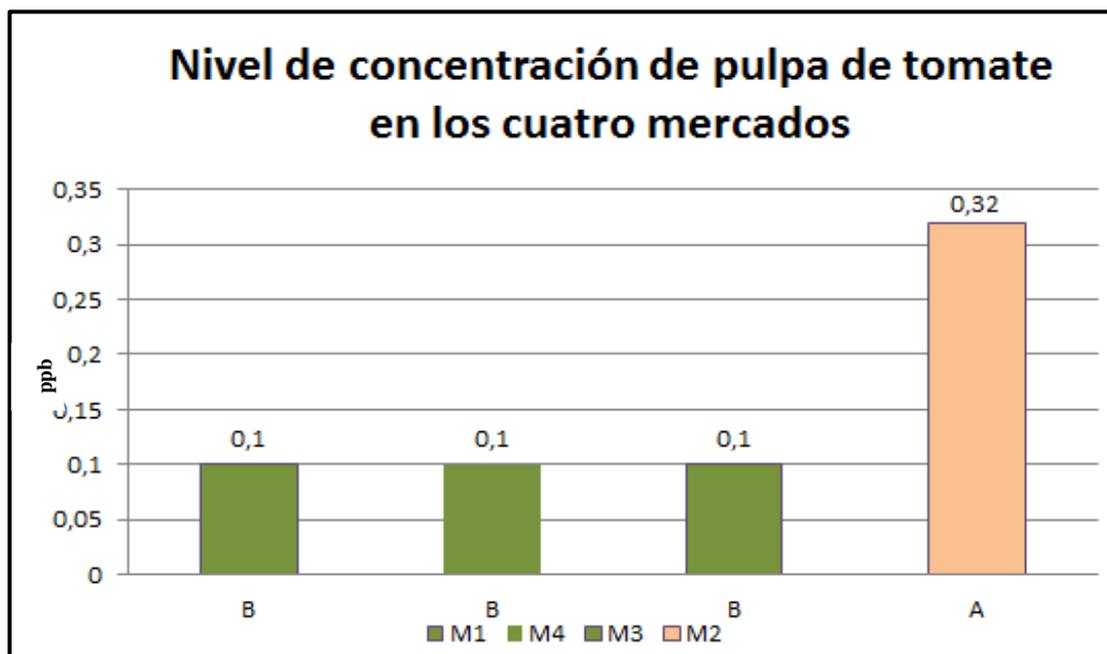


Figura N° 20: Prueba Tukey para pulpa de tomate de cuatro localidades analizadas

A nivel estadístico la mayor concentración en ppb de plaguicida piretroide posee el mercado dos, el mismo que es indiferente de las demás concentraciones residuales de los mercados 1, 3 y 4.

VI. DISCUSIÓN

En este estudio se realizó la determinación de residuos de plaguicidas en tres familias químicas diferentes: carbamatos, organofosforados y piretroides; en tres cultivos diferentes: frutilla, papa y tomate de cuatro mercados de la provincia de Pichincha.

Tanto los plaguicidas organofosforados y carbamatos poseen el mismo modo de acción inhibiendo la acción de la enzima acetilcolinesterasa, mecanismo sobre el cual se basa la prueba de ELISA evaluada en este estudio para los tres cultivos, mientras que el kit ELISA utilizado para la detección de plaguicidas piretroides consiste en la competencia de una enzima conjugada con la muestra piretroide a analizar.

A manera de comparación entre corteza y pulpa de todos los cultivos y todas sus muestras existe una tendencia a determinar mayor residualidad de plaguicidas en la corteza a diferencia de pulpa; doce valores mostraron mayor residualidad en la corteza y en pulpa solo dos se mantuvieron constantes (corteza y pulpa). Dicha diferencia puede hacer referencia a los distintos modos de acción de los insecticidas, los mismos pueden ser: insecticidas sistémicos o insecticidas de contacto. En el caso de insecticidas de contacto, son compuestos químicos que no penetran a la planta, poseen una actividad multisitio, son sustancias estables en condiciones de ambiente y son absorbidas por los insectos que rodean la cutícula (Rogg, 2000), interpretándose como tal que, existe un mayor uso de plaguicidas de contacto en consecuencia de obtener resultados con mayor residualidad en la corteza. Por otro lado, las muestras que presentaron mayor contenido residual en la pulpa, se establece que existen mayor uso de plaguicidas con modo de acción sistémico, que a diferencia de los de contacto, su acción consiste en penetrar y redistribuir el plaguicida en la planta, cuando estos plaguicidas son aplicados en el suelo la planta los absorbe ya sea por las hojas, tallos, corteza

o raíces, los mismos que van a circular en la savia haciéndola tóxica para los insectos que se alimentan del cultivo (Ponce y otros, 2006).

El siguiente resultado obtenido es evaluado principalmente dentro de los controles positivos (cultivos orgánicos) y los controles negativos (inmersión en plaguicida), pues es necesario considerar la notoria diferencia que existen no solo entre cultivos sino también entre familias de plaguicidas. La tendencia que tienen los valores de las muestras orgánicas a indicar residualidad vs muestra de inmersión, siendo los valores de residualidad cercanos, resultados alarmantes considerando que el uso de plaguicidas dentro de la agricultura orgánica es casi nulo. En el caso de muestras orgánicas, nuevamente la frutilla orgánica analizada indica valores elevados tanto en la prueba de carbamatos y organofosforados como en el análisis de piretroides; mientras que la muestra de papa y tomate orgánicos señalan residualidad solo en el caso del análisis de piretroides.

Al ser muestras orgánicas (libres del uso de cualquier tipo de plaguicida) podemos decir que dicha diferencia en presentar residuos de plaguicidas puede ser otorgada por la degradación del plaguicida utilizado y cómo interactúan estos ante factores ambientales, como: el agua de riego utilizada en el cultivo, el suelo del cultivo, el aire, pH, humedad entre otros.

Se ha descubierto que algunos de los plaguicidas pueden bioacumularse en las cadenas tróficas, y pueden persistir en el ambiente durante periodos muy prolongados (Ferrer, 2003)

La degradación de plaguicidas se da en el momento en el cual el plaguicida es liberado al medio ambiente, aquí tiene una interacción con componentes bióticos y abióticos ocasionando transformaciones dentro de su estructura que modifican sus características

físico-químicas y su acción biológica (Mejias, 2014); esa degradación no necesariamente puede tener como resultado un producto menos tóxico que el plaguicida inicial. En el caso de ser menos tóxico se conoce como una inactivación y si por el contrario es más tóxico que el inicial se hablaría de una activación. De la misma manera, esta degradación del plaguicida puede ser tanto parcial como total, y al ser una degradación de campo, pueden producirse varios fenómenos de manera simultánea y existir interacciones entre los diversos agentes degradantes (Mejias, 2014).

En el caso de los carbamatos se degradan con relativa rapidez y tienen una limitada acción residual, la persistencia en el suelo es poco elevada siendo la volatilización factor influyente en ella. Sin embargo, depende bastante del plaguicida que se utilice pues cada plaguicida posee una composición química diferente. En el caso de algunos carbamatos que son aplicados directamente al suelo pueden ser poco solubles en agua, lo cual favorece a la retención del plaguicida en el suelo, haciendo su degradación más lenta, la misma que dependerá de factores como tipo de suelo, pH, absorción y foto-descomposición, en cuanto a la absorción entre mayor sea la absorción menor es la posibilidad de degradación (Terán, 1998).

Por otro lado los compuestos organofosforados son sustancias poco persistentes en el ambiente, por lo que sus efectos sobre él se observan fundamentalmente a corto plazo, es el grupo de insecticidas más grande y versátil en uso en la época presente (Badii, Varela, 2008). Sin embargo, igualmente su degradación en el suelo depende del plaguicida utilizado, dentro de los plaguicidas organofosforados el Diazinon es uno de los más persistentes ya que su vida media en el suelo es de 90 días, poco persistente (4-26 semanas), en contraste, la vida media del Malatión o Paratión es de unas semanas, cabe mencionar que el Paratión puede llegar a

bioacumularse en forma de Paraoxon, el cual es más persistente que su precursor (Alpuche, 1990). El Malathion puede ser transformado en moléculas no tóxicas por medio de la hidrólisis o en productos más tóxicos que el propio plaguicida, esto ocurre cuando por efecto de la temperatura o la acción microbiana el Malathión se convierte en fracciones más tóxicas como el Malaoxón. También es posible que el Malathión se encuentre por accidente en el ambiente con otros plaguicidas previamente utilizados, y que esto aumente o disminuya su efecto (Montenegro, 2001).

En el caso de los plaguicidas piretroides son muy poco solubles en agua y quedan retenidos en las capas superficiales del suelo antes de desaparecer. Al ser compuestos que adsorben fuertemente a la superficie del suelo no son considerados móviles, pues predicen un elevado grado de adsorción y poco potencial de lixiviado. En el suelo se pueden degradar con mayor facilidad que los organofosforados y carbamatos, aunque nuevamente la biodegradación juega un rol importante en la desaparición de estos compuestos en el suelo, y dependiendo del plaguicida piretroide utilizado su presencia en el ambiente sea este el suelo, aire o agua puede variar pues se encuentra expuesto a constantes reacción con diferentes compuestos (Álvarez, 2009).

Considerando que el agua utilizada para el riego del cultivo puede ser uno de los factores ambientales influyentes para la determinación residual de los distintos producto, se realizó una análisis adicional al agua de riego con la que es tratada el cultivo de frutilla, los resultados para las tres familias de plaguicidas (carbamatos, organofosforados y piretroides) detectaron niveles de plaguicidas elevados, aseverando al agua como actor importante para determinar residualidad en los cultivos.

Finalmente, la frutilla es el cultivo que presenta mayor residualidad de todos los plaguicidas examinados, a diferencia de la papa y tomate que no presenta casi residualidad alguna en el análisis de piretroides. En el caso del análisis de carbamatos y organofosforados, el tomate muestra una residualidad constante pero no en elevadas dosis como es el caso de la frutilla.

Por otro lado, la frutilla dobla su concentración de plaguicidas en la corteza en relación a los valores que presenta el grado de residualidad de plaguicidas en pulpa.

Dicha diferencia no es tan notoria en los demás cultivos, considerándose que la única variante entre los cultivos es la membrana que recubre cada cultivo o la diferencia de corteza (cutícula) de cada uno.

Aunque no exista suficiente evidencia de la diferenciación de cada membrana o de cada cutícula dependiendo el cultivo y de cómo interactúan en presencia de plaguicidas, en este punto puede que exista una correlación entre la cutícula de la frutilla, que ocasiona que el plaguicida penetre y se quede mayor tiempo en la corteza, caso que no ocurre en los demás cultivos analizados. La frutilla, a diferencia de la papa y tomate, posee aquenios que se encuentran impregnados en la superficie del fruto, estos aquenios son parte de los factores que permiten una buena formación de fruto pues secretan auxinas para su crecimiento (López, 2008); esta presencia de auxinas podría estar relacionada con la evidencia de residuos de plaguicidas en la frutilla pues se conoce que las auxinas pueden tener cierta compatibilidad con sustancias plaguicidas la misma que es variable y depende del tipo de sustancias que se utilice para que exista dicha compatibilidad (Agustí, 2003).

Se han evaluado todas las diferencias encontradas principalmente a nivel de plaguicidas y cultivos, la última variable a analizar son los mercados sobre los cuales se evaluó cada cultivo obtenido, la presencia o ausencia de plaguicidas dependiendo del cultivo se relaciona

directamente a sus proveedores y con eso al manejo del cultivo que tenga cada uno. Así mismo depende de los diferentes niveles de calidad que cada establecimiento posea. En ciertos mercados al poseer niveles y estándares de calidad más elevados, en los cuales la calidad se mide por como se ve físicamente el producto mas no por cómo se encuentra nutricionalmente o internamente, ocasiona una respuesta elevada en el incremento de plaguicidas para adecuarse a dichos controles.

VII. CONCLUSIONES:

- Todos los resultados obtenidos en la corteza de frutilla y tomate presentan valores residuales de plaguicidas organofosforados y carbamatos en todos los mercados, los mismo se encuentran por debajo del límite “Cut Off” O.D. 0,50
- La frutilla posee mayor cantidad de residuos organofosforados y carbamatos en su corteza, con una diferencia de densidad óptica de 0,25 en relación a su pulpa.
- El tomate presenta mayor residualidad de plaguicidas carbamatos y organofosforados en la pulpa un promedio O.D. de 0,44.
- A nivel estadístico de acuerdo a la prueba Tukey realizada en muestras de pulpa de frutilla el mercado 3 y el mercado 2 poseen la misma de concentración en ppb de plaguicidas piretroides, con un coeficiente de variación de 10,58%.
- La frutilla posee valores de concentración en ppb que sobrepasan los límites de residuos permitidos en cipermetrina. La corteza indica valores superiores a 100 ppb y la pulpa valores superiores a las 50 ppb El tomate y la papa indican una residualidad a plaguicidas piretroides inferiores a 0,10. Existen mayor uso de plaguicidas de contacto (no penetran la membrana del producto) a diferencia de plaguicidas sistémicos (penetran la membrana del producto).
- El agua de riego utilizado en el cultivo de frutilla indica residualidad de plaguicidas (organofosforados, piretroides y carbamatos), siendo factor influyente en el valor O.D y en la concentración en ppb para indicar residualidad.

VIII. RECOMENDACIONES:

- Realizar mayor número de análisis de detección de residuos de plaguicidas considerando un mayor número de variables como: diferentes épocas estacionales del año, mayor incidencia de plagas y enfermedades, diferentes zonas de cultivo, etc.
- Utilizar KITS de ELISA de metodología cuantitativa, para obtener resultados de concentración comparables y más precisos en cuanto a la residualidad de plaguicidas químicos.
- Utilizar metodologías alternas que permitan evaluar la residualidad de plaguicidas químicos: cromatografía de gases, cromatografía líquida, etc.
- Evaluar los demás factores que podrían proporcionar cierta residualidad al cultivo como: muestras de suelo, humedad relativa, pH, interacción de plaguicidas durante su aplicación.

IX. BIBLIOGRAFÍA:

- Agro negocios. (2013). Fresas: su producción y crecimiento. Extraído de: <http://agronegocioecuador.ning.com/page/fresas-su-produccion-y>
- Agusti, M. (2003). Citricultura. Segunda edición.. Ediciones Mundi-Presa. Madrid-España
- Albert, L. (1997). Plaguicidas. Sociedad mexicana de toxicología, México D.F. Cap 21 pp
- Alpuche, G. (1990). Los plaguicidas, el ambiente y la salud. Centro de Eco-desarrollo, México. pag. 121-135.
- Álvarez, M. (2009). Estudio del comportamiento fotoquímico y determinación de compuestos fitosanitarios en matrices medioambientales y agroalimentarias mediante técnicas avanzadas de extracción y microextracción. Universidad de Santiago de Compostela.
- Allsopp, M. Jewell, V. Johnston, P. (1995). Organofosforados y la salud humana: Efectos de plaguicidas organofosforados en la salud humana. Greenpeace international report. Amsterdam.
- Badii, M. Varela, S. (2008). Insecticidas organofosforados: efectos sobre la salud y el ambiente. CULCYT Tecnología de insecticidas.
- Beard, J. y otros (2014). Pesticide exposure and depression among male private pesticide applicators in the agricultural health study. Environmental health perspectives. Vol 122.pp 984-991
- Beseler, C. y otros (2008). Depression and pesticide exposures among private pesticide applicators enrolled in the Agricultural Health Study. Environmental health perspectives. Vol. 116. pp. 1713–1719

- Bhadekar, R. Pote, S. Nirichan, B. (2011). Developments in analytical methods for detection of pesticides in environmental samples. Department of microbial biotechnology. American Journal of Analytical Chemistry.
- Bloomquist, J. (1996). Insecticides: Chemistries and Characteristics. Department of Entomology, Virginia polytechnic institute and state university. Virginia
- Carneiro, R. y otros. (2013). Development and method validation for determination of 128 pesticides in bananas by modified QuEChERS and UHPLC–MS/MS analysis. Food Control 33: 413-423.
- Cecchine, G. y otros (2000). Pesticides: A Review of the Scientific Literature as it Pertains to Gulf War Illnesses. Pyrethroids. National defense researcj intitute. Editorial RAD. Vol. 8
Corporación Proexant. Quito-Ecuador
- Cortés, H. (2011). Ventajas y desventajas de los insecticidas químicos y naturales. Facultad de ciencias químicas. Universidad Veracruzana. Veracruz.
- Crowther, J. (2008). Enzyme linked immunosorbent assay (ELISA). Molecular biomethods handbook. Segunda edición. Humana Press.
- EFSA (2015). The 2013 European Union report on pesticide residues in food1 European Food Safety Authority. European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy.
Extraído de: <http://www.efsa.europa.eu/en/search/doc/4038.pdf>
- Elanco, M. (1998). Manual de resistencia de los insectos a los agroquímicos. Editorial Robyn Heine Dow AgroSciences . Bogota-Colombia.
- EPA (2014). Environmental Protection Agency. Extraído de: <http://www.epa.gov/pesticides/about/types.htm>

FAO (2003); Organización de las naciones unidas para la alimentación y agricultura.

Extraído de: <http://www.fao.org/home/es/>

FAO (2009); Organización de las naciones unidas para la alimentación y agricultura.

Extraído de: <http://www.fao.org/home/es/>

FAO (2013); Organización de las naciones unidas para la alimentación y agricultura.

Extraído de: <http://www.fao.org/home/es/>

FAO (2015); Organización de las naciones unidas para la alimentación y agricultura.

Extraído de: <http://www.fao.org/home/es/>

Farrera, R. (2004). Acerca de los plaguicidas y su uso en la agricultura. Revista digital del centro nacional de investigaciones de Venezuela CENIAP. Caracas-Venezuela. Vol. 6 sep.-diciembre

Fernández, D. Mancipe, L. Fernández D. (2010). Intoxicación por organofosforados. Universidad pedagógica y tecnológica de Colombia UPTC.

Ferrer, A. (2003). Intoxicación por plaguicidas. Unidad de Toxicología Clínica. Hospital Clínico Universitario. Zaragoza.

Florentino, S. Guitiérrez, M. Rueda, N. (1994). ELISA competitivo. La inmunología en el diagnóstico clínico. Centro editorial Javeriano. Bogotá-Colombia.

Franco, J. (2008). Historia del DDT. Ecologistas en acción. Madrid. Extraído de: <http://www.ecologistasenaccion.org/article16473.html>

Fu, G. y otros (2009). Preconcentration and determination of carbamate pesticide residues in vegetable samples by electrokinetic flow analysis with on-line hollow fiber liquid-liquid microextraction and spectrophotometry. Department of Chemistry.

University of Science and technology of China, hefei, anhui, people's republic of China.

Fukuto, R. (1990). Mechanism of action of organophosphorus and carbamate insecticides. Environmental health perspectives. University of California. Vol 87.pp245-254

Holmberg, B. Holberg, J. Johanson, G. (2000), Principios generales de la toxicología. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo.

Hou y otros. (2013). Lifetime pesticide use and telomere shortening among male pesticide applicators in the agricultural health study. Environ health perspect. vol 121 pp. 919-924

Huayamave, S. Resabala C. (2007). Determinación y evaluación de plaguicidas residuales en banano ecuatoriano y consumo en la ciudad de Guayaquil en el marco de seguridad alimentaria. Laboratorio de cromatografía del instituto de ciencias químicas y ambientales. Escuela superior politécnica del litoral. Guayaquil-Ecuador.

Karami, S. Mohammad, A. (2010). Toxic influence of organophosphate, carbamate, and organochlorine pesticides on cellular metabolism of lipids, proteins, and carbohydrates. Human and Experimental Toxicology 30(9) 1119–1140

Lebailly, P. Niez, E. Baldi, I. (2007). Données épidémiologiques sur le lien entre cancers et pesticides. Université de Caen-Basse-Normandie. Springer Oncologie 9 pp. (361-369).

López, J. (2008). Fisiología y anatomía de la planta de frutilla. Instituto de investigación y formación agraria y pesquera. España-

Lucio, D. Espín S. Soria, N. (1997). Niveles residuales de plaguicidas en frutas andinas tomate de árbol (*Cyphomandra betacea* S.) y naranjilla (*Solanum quitoense*). INIAP. Departamento de nutrición y calidad del programa nacional de fruticultura. Quito.

- Makarananda, K. Weir, L. Neal, G. (1998). Competitive ELISA. Methods in molecular biology immunochemical protocols. Segunda Edición. Humana Press. New Jersey.
- Mariño, D. (2005). Determinación de residuos de plaguicidas organofosforados en el cultivo de mora (*rubus glaucus*) en dos cantones de la provincia de Tungurahua. Escuela politécnica del ejército. Facultad de ciencias agropecuarias. Quito.
- Mejias, M. (2014). Degradación e inactivación de plaguicidas. Instituto geológico y minero de España. Madrid.
- Montenegro, R. (2001). Informe sobre los riesgos sanitarios y ambientales del Malathión. Universidad nacional de Córdoba. Argentina.
- Moreno, D. (2013). Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de residuos de carbamatos en alimentos y aguas. Facultad de ciencias departamento de química analítica. Universidad de Granada.
- Nava, M. y otros (2009). Determinación de niveles basales de colinesterasa en jornaleros agrícolas. Departamento de Salud Pública. Facultad de Medicina. UNAM.
- Nudelman N. (2004). Química sustentable. Primera Edición. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe-Argentina.
- Obiols, J. (1999). Plaguicidas organofosforados (I): aspectos generales y toxicocinética. Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo. España.
- Olea, N. (2002). Las consecuencias de la exposición a pesticidas sobre el desarrollo y la funcionalidad de diferentes órganos y sistemas no es bien conocida, pero abarca desde alteraciones neurológicas, reproductivas, endocrinas o inmunológicas, a fracasos funcionales y alteraciones importantes del comportamiento. Informe agricultura y

salud pesticidas, plaguicidas, fitosanitarios, agroquímicos. Universidad de Granada. España.

Olea, N. Molina, MJ. García-Martin. M. Olea, M. (1996). Modern agricultural practices: The human price. Endocrine disruption and reproductive effects in wildlife and humans. Soto, A.M., Sonnenschein, Eds. *Comments in Toxicology*, pp 455-474.

Osindky, D. Stellman, J.M. (1998). *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el trabajo*. Tercera Edición. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales.

Pacheco, M.A. (2009). Recambio sanguíneo en una intoxicación por organofosforado (Pyrinex) reporte de un caso. Hospital Universitario de Los Andes (HULA), Mérida, Venezuela. Unidad de Toxicología Médica. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Palmquist, K. Salatas, J. Fairbrother, A. (2012). *Pyrethroid Insecticides: use, environmental fate, and ecotoxicology* . Editorial Intech. Croacia.

Parrón. T. Hernández, A. Villanueva, E. (1996). Clinical and biochemical changes in greenhouse sprayers chronically exposed to pesticides. *Humana Exposure Toxicology*. Pp 957-963

Peña, W. (2011). Evaluación del contenido de glicoalcaloides en el pelado, cocción y fritura de las variedades de papa nativa. Escuela Politécnica Nacional facultad de ingeniería química y agroindustrial. Quito-Ecuador.

Ponce, G. y otros (2006). *Modo de acción de los insecticidas*. Facultad de Ciencias Biológicas, y Facultad de Salud Pública y Nutrición. Universidad autónoma de nuevo león. Monterrey- México

- Ramírez, J. Lascaña, M. (2001). Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición a exposición. Instituto nacional de salud pública. Dirección de ciencias ambientales. Cuernavaca. México pp. 67-75.
- Reinoso, I. (2011). El cultivo de papa y su participación en la economía ecuatoriana. INIAP. Quito.
- Repetto, M. Martínez, D. Sanz, P. (2006). Toxicología avanzada. Ediciones Díaz de Santos, S.A. Madrid-España. pp. 588
- Rogg, H. (2000). Manejo integrado y control biológico de plagas y enfermedades.
- Rubí, M. Martínez, S. (2006). Intoxicación por insecticidas. Unidad de Cuidados Intensivos. Hospital Torrecárdenas. Almería. Unidad de Cuidados Intensivos. Hospital de Poniente. El Ejido. Almería. España.
- Sapahin, H. (2014). Determination of organophosphorus pesticide residues in vegetables using solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography–flame photometric detector. Arabian Journal of Chemistry.
- Schleier, J. Peterson, R. (2011). Pyrethrins and pyrethroid insecticides. Department of land resources and environmental sciences. Montana State-USA.
- Suquilanda, M. (2009). La producción orgánica de papa: implicaciones y futuro. Universidad Central del Ecuador escuela de ingeniería agronómica. Instituto superior de investigaciones agrícolas. Quito-Ecuador.
- Tejedor, C. (2005). Neurotoxocidad mecanismo de toxicidad de organofosforados y carbamatos. Extraído de http://www2.uah.es/tejedor_bio/bioquimica_ambiental/T12-neurotoxocidad.pdf

- Terán, A. (1998). Determinación de plaguicidas carbámicos y sus productos de degradación en el medio ambiente. Universidad de Sevilla. Departamento de química analítica. Sevilla.
- Todd, D. Wohlers, D. Citra, M. (2003). Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids. U.s. department of health and human services. Public health service agency for toxic substances and disease registry.
- WHO (2004). The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. World Health Organization. Extraído de: http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_rev_3.pdf
- Zhunaula, A. (2011). Determinación de pesticidas organofosforados en banano (*musa sapientum*) mediante cromatografía de gases. Escuela politécnica del ejército. Quito-Ecuador.

Hoja de Vida



Datos personales

- Nombre: Sofía Gabriela Curillo Dávila.
- C.I.: 1723542187
- Edad: 24 años.
- Fecha de nacimiento: 19/03/1991
- Lugar de nacimiento: Quito-Ecuador
- Estado Civil: Soltera
- Dirección: Cumbayá, Urb. Los Almendros Casa A-8.
- E-mail: sofiacurillo@gmail.com
- Teléfono casa: 3-806-007
- Teléfono celular: 0992340871

Estudios:

- Estudios Secundarios: Unidad Educativa “La Providencia”, 2009, “BACHILLER FÍSICO-MATEMÁTICO”.
- Estudios Superiores: Universidad San Francisco de Quito, 2014, “INGENIERÍA EN AGROEMPRESAS”
- Idioma Inglés, Bénédic Schools of Languages, 2006, porcentaje: Oral 100%, Escrito 100%, Auditivo 100%
- Idioma Francés, Alianza Francesa de Quito, 2008, porcentaje: Oral 85%, Escrito 75%, Auditivo: 85%

- Idioma Italiano, Centro Societá Dante Alighieri Quito, 2010, porcentaje: Oral 60%, Escrito 50%. Auditivo 60%.

Experiencia Laboral:

- D&C Export e Import, Asistente de Ventas en fresa de exportación, 3 meses (2012-05 a 2012-08). Lourdes Dávila 0991651513
- MICRO-TECH, Asistente de Laboratorio, 3 meses (2013-05 a 2013-08) Antonio León 0987472675
- Universidad San Francisco de Quito, Asistente de Cátedra, 3 años 6 meses (2010-08 a 2013-06) Eduardo Uzcategui 0998374783
- Universidad San Francisco de Quito, Investigadora y Asistente de laboratorio de agrobiotecnología, 7 meses, en el área residuos d pesticidas, hongos fitopatogenos, ELISA, extracción de DNA. (2012-10 a 2013-05) Antonio León 0987472675
- Agriflor, organización del evento "EXPOFLORES 2014", 1 semana (2014), Yvet Verhoeven tel:0939242470
- "CARRERA SILVER EDITION 5K USFQ", Organizadora del evento, 5 meses (2011-08 2012-01) britom@usfq.edu.ec
- D&C Export e Import, Coordinadora de exportaciones de espárrago y mango e importaciones, (2015-02-presente). Lourdes Dávila 0991651513

Estudios Complementarios:

- "Curso de Pintura Casa de la Cultura", 1 año (2007)
- "Conservatorio Nacional de Música", 2 años (2008-2010)
- "Seminario de Certificación Orgánica", 2 días (2010)
- "III Simposio Nacional de Agro Negocios", 9 horas (2011)
- "I Simposio Internacional: Desarrollo Tecnológico y Apertura de Nuevos Mercados para la Agricultura", 30 horas y Organizadora del mismo evento.(2012)
- "I Simposio de Fitopatología, Control Biológico e Interacción Planta Patógeno", 2 días (2013)

Intereses o Hobbies: Pintura, deporte, viajes al exterior, piano, lectura, naturaleza, negocios, ciencia.