

# ESTUDIO SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN BRÓCOLI DE EXPORTACIÓN Y CONSUMO NACIONAL

Pazmiño, Olga<sup>a\*</sup>; Flores, Miryan<sup>a</sup>; Vallejo, María José<sup>b</sup>; Iturra, Francisco<sup>c</sup>; Ramón, Paola<sup>d</sup>; Medina, Lorena<sup>d</sup>

<sup>a</sup> AGROCALIDAD, Laboratorio de Residuos de Plaguicidas, Km 141/2 Vía Interoceánica, Tumbaco, Pichincha, Ecuador.

<sup>b</sup> Universidad de las Fuerzas Armadas, Facultad de Ingeniería en Biotecnología, Gral. Rumiñahui s/n. Sangolquí, Pichincha, Ecuador.

<sup>c</sup> Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Escuela de Química, Av. 12 de Octubre 1076 y Roca, Quito, Pichincha, Ecuador.

<sup>d</sup> IICA-Ecuador, Av. 12 de Octubre, Quito, Pichincha, Ecuador.

Ingresado: 12/05/2015

Aceptado: 02/10/2015

## Resumen

En Ecuador, actualmente el brócoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) es un producto agrícola de exportación muy importante desde el punto de vista económico, social y sanitario para el país. El 80% de la producción total del brócoli, se destina a la exportación y el 20% restante tiene como destino el mercado nacional. Su proceso de producción involucra el uso de plaguicidas para el control de plagas y de esta manera asegurar su productividad, por lo que se consideró necesario evaluar los niveles residuales de estas sustancias en muestras de brócoli destinado a exportación y al consumo nacional, mediante el método multiresiduos QuEChERS para determinar residuos de plaguicidas en vegetales. Análisis realizados en muestras, revelaron que el 43,06% de éstas contenían residuos de plaguicidas, sin embargo, ninguna de las muestras excedió los límites máximos permitidos estipulados por la Comisión del CODEX Alimentarius.

**Palabras clave:** Contaminación en brócoli, límites máximos permitidos, residuos de plaguicidas.

## STUDY ON PESTICIDE RESIDUES IN BROCCOLI FOR EXPORT AND DOMESTIC CONSUMPTION

\* Correspondencia a: Olga Pazmiño, AGROCALIDAD, Laboratorio de Residuos de Plaguicidas, Km 14 1/2 Vía Interoceánica, Tumbaco, Pichincha, Ecuador. Teléfono: ++593 2372845; fax: ++593 2372844. Correo electrónico: [olga.pazmino@agrocalidad.gob.ec](mailto:olga.pazmino@agrocalidad.gob.ec)

## Abstract

In Ecuador, currently broccoli (*Brassica oleracea* var. *italica*) is a very important agricultural product for export, from a economic, social and nutritional point of view. The 80% of the total production of broccoli is exported and the remaining 20% is to target the domestic market. Its production process involves the use of pesticides to control pests and ensure productivity, so it was considered necessary to evaluate residual levels of these substances in samples of broccoli destined for export and domestic consumption, by the QuEChERS multiresidues method, in order to determine pesticide residues in vegetables, revealed that 46.06% of the analyzed samples presented pesticide residues, however none of the samples exceeded the maximum allowable limits stipulated by the CODEX Alimentarius.

**Keywords:** Contamination in broccoli, maximum limit residue, pesticide residues.

## I. INTRODUCCIÓN

El brócoli es una hortaliza originaria del Mediterráneo y Asia Menor, a la que se le atribuye altas propiedades nutricionales y anticancerígenas, por lo que su consumo se ha incrementado en los últimos años a nivel mundial. Su demanda ha aumentado considerablemente, registrando una tasa de crecimiento anual promedio de 2,99%. [1]

En Ecuador el brócoli es un producto agrícola de exportación, que entre los años 2010 y 2012 incrementó su producción en un 43,79 %, registrando en el año

2012 un volumen de producción de 70000 TM y de exportación 57460 TM, [1] equivalentes en valor FOB (Valor Libre a Bordo) a 35.527.553 USD (Banco Central del Ecuador, 2013), [2] por lo que se lo considera muy importante desde el punto de vista económico, social y alimentario para el país.

Según el III Censo Agropecuario Nacional 2012, [3] existen alrededor de 3.639 hectáreas sembradas de brócoli, las mismas que son manejadas por pequeños (generalmente menos de 1 hectárea) y medianos productores. El uso de plaguicidas, para el control de varias plagas y enfermedades que afectan este cultivo, como polilla (*Plutella sp*), pulgón (*Brevicoryne brassicae*), Mildiu Velloso (*Peronospora parasitica*), Alternariosis (*Alternaria brassicae*), Mancha Angular (*Xanthomonas campestris*), etc. [4], se traduce en posibles fuentes de contaminación, por presencia de sus residuos.

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) a través del CODEX Alimentarius [5] ha promulgado estándares internacionales sobre límites máximos de residuos (LMRs) de varios contaminantes, entre ellos los plaguicidas, los cuales están destinados a proteger la salud de los consumidores y asegurar prácticas equitativas en el comercio internacional de alimentos. LMR es la concentración máxima de residuos de un plaguicida o sus metabolitos (expresada en mg/kg), recomendada por el CODEX, para que se permita legalmente su uso en productos alimenticios. Los LMRs se estiman en base a la exposición dietaria, resultados de estudios toxicológicos, ensayos y usos supervisados basados en buenas prácticas agrícolas, evaluados por expertos intergubernamentales. [6]

En el cultivo de brócoli se aplican principalmente plaguicidas de los grupos organofosforados, carbamatos, piretroides, ditiocarbamatos, triazoles, etc., algunos de ellos clasificados como altamente tóxicos, los mismos que pueden generar serios problemas en la salud de los consumidores. [7]

Considerando que los controles sanitarios de los productos alimenticios que se consumen en el país, son muy débiles y escasos, aparte de existir muy poca información sobre los productos agrícolas de producción nacional y de exportación que han sobrepasado los Límites Máximos de Residuos, [8] se consideró necesario establecer una línea base de información sobre los niveles residuales de plaguicidas en brócoli, que sirva de herramienta para la implementación de un programa nacional de control y vigilancia de contaminantes. Por esta razón, se realizó el presente estudio con el auspicio de la Agencia Ecuatoriana de la Calidad de Agro - AGROCALIDAD, como autoridad gubernamental de control y el apoyo de

la Organización Mundial del Comercio (OMC) y del Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), cuyo objetivo fue conocer la situación sobre los niveles de contaminación de brócoli de consumo nacional y de exportación.

## II. METODOLOGÍA

La metodología aplicada consistió en dos etapas, el muestreo y el análisis de muestras en el laboratorio. Para el muestreo se consideró el número de unidades productivas en cada una de las provincias donde se cultiva esta hortaliza, recolectando muestras en centros de acopio y en centros de expendio (mercados). En cada muestreo se tomó dos kilos de brócoli, conforme a la Guía de Muestreo recomendada para determinación de residuos de plaguicidas a efectos de cumplimiento de los LMRs del CODEX Alimentarius. [9]

Los muestreos se realizaron en las provincias de Azuay, Cotopaxi, Chimborazo, Guayas, Imbabura, Pichincha, Santo Domingo de los Tsáchilas y Tungurahua, con dos meses de intervalo. En la Tabla I se presenta el número de muestras obtenidas por provincias.

Los análisis se realizaron en los Laboratorios de AGROCALIDAD utilizando el procedimiento específico interno PEE/L-P/13 "Procedimiento para determinar residuos de plaguicidas por QuEChERS en frutas y vegetales", que está basado en el método de la AOAC [10] y el método Sanco CSN EN 15662 [11, 12]. A fin de establecer los parámetros de viabilidad, el método fue implementado y estandarizado para la determinación multiresiduos de plaguicidas en brócoli y luego validado para cinco plaguicidas (Profenofos, Carbaryl, Carbofuran, Methiocarb y Methomyl) por UPLC/MS/MS, acorde a la Guía Sanco [13]. La repetibilidad y reproducibilidad del método se obtuvo utilizando curvas de calibración con cinco niveles de concentración entre 5 y 60 ng/mL, con tres repeticiones durante cinco días. La precisión y exactitud se determinó utilizando blancos fortificados de tres niveles de concentración entre 5 y 13 ng/g, con tres repeticiones durante tres días.

**Tabla I.** Número de muestras por provincias

| Provincia    | Cantón       | # de Muestras |
|--------------|--------------|---------------|
| Cotopaxi     | Latacunga    | 30            |
| Chimborazo   | Riobamba     | 9             |
| Guayas       | Guayaquil    | 6             |
| Pichincha    | Quito        | 6             |
| Tungurahua   | Ambato       | 6             |
| Azuay        | Cuenca       | 5             |
| Imbabura     | Ibarra       | 5             |
| Sto. Domingo | Sto. Domingo | 5             |
| <b>Total</b> |              | <b>72</b>     |

El procedimiento empleado para la determinación de los analitos en las muestras se basa en la extracción de los compuestos de la muestra previamente homogenizada, mediante el método QuEChERS, para lo cual se utilizó el tubo 1 del kit (marca Waters) que contiene material adsorbente de sulfato de magnesio, se adicionó Acetonitrilo (marca Fisher, grado masas) acidificado (1% de ácido acético marca Fluka, 99% pureza), se aplicó agitación manual, agitación en vortex y centrifugación a 3450 rpm durante 5 minutos. Luego se realizó un proceso de limpieza o clean-up en 4 mL del sobrenadante, en el tubo 2 del kit que contiene material adsorbente de sulfato de magnesio más aminas primarias y secundarias (marca Waters), seguido de centrifugación. Finalmente el extracto de las muestras se filtró en membranas de 0.22 micras de poro (marca Millipore). 200 µl del extracto se trasvasó a un vial de 2 ml y se aforó a 1 ml con la fase móvil para análisis por UPLC, mientras que 1 ml del extracto se evaporó con una corriente suave de nitrógeno y luego redisoluto con 1 ml de Ethyl Acetato para el análisis por GC-ECD. La identificación y cuantificación de las moléculas se realizó por cromatografía de gases acoplado a un detector de captura de electrones (marca Varian modelo 3800) y una columna TR-5MS de 60m x 0.25mm ID x 0.25 µm film, para los plaguicidas organoclorados y piretroides y por cromatografía líquida con detector de espectrometría de masas tipo tándem en modo ionización Electrospray Positivo (ESI+) (marca Waters, modelo XevoTQS) y columna Acquity UPLC BEH C18 de 1.7µm x 2.1 x 10mm, para los plaguicidas organofosforados y carbamatos. Los plaguicidas incluidos en el estudio pertenecientes a los grupos químicos organoclorados y piretroides fueron  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH (Lindano,  $\delta$ -HCH, BHC, Heptacloro, cis-Heptacloro epóxido, Aldrin,  $\alpha$ -Endosulfan,  $\beta$ -Endosulfan, Endosulfan sulfato, Dieldrin, Endrin, Clorotalonil, Oxi-clordano, Transclordano, p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT,  $\lambda$ -Cyhalotrina, Deltametrina, Cypermetrina, Pendimetalina, Permetrina y Ciflutrin). En la Tabla II se presenta la lista de plaguicidas incluidos en el estudio, que se analizaron por UPLC/MS/MS, indicándose las masas del ión precursor y de los fragmentos de cuantificación y de confirmación, así como la energía del cono y de colisión.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la etapa de muestreo se recolectaron las muestras en las provincias productoras de esta hortaliza, tanto para exportación como para consumo local, alcanzando 72 muestras que se sometieron al análisis de laboratorio por el método descrito en la sección de Metodología. En la etapa de análisis, el método fue previamente

**Tabla II.** Lista de plaguicidas incluidos en el estudio

| Nombre Moléculas | T.R. | Masa del Ion Precursor | Masa de Fragmentos | E. de Cono | E. de Colisión |
|------------------|------|------------------------|--------------------|------------|----------------|
| Methamidofos     | 1.19 | 142.00                 | 94.0<br>125.00     | 20<br>20   | 19<br>19       |
| Metomil          | 2.20 | 163.08                 | 88.10<br>106.00    | 20<br>20   | 8<br>10        |
| Cyromazin        | 9.39 | 167.00                 | 60.00<br>85.00     | 20<br>20   | 19<br>18       |
| Propanocarb      | 1.60 | 189.10                 | 102.00<br>144.00   | 20<br>20   | 17<br>12       |
| Cymoxanil        | 3.37 | 199.00                 | 111.00<br>128.00   | 20<br>20   | 18<br>8        |
| Propoxur         | 4.34 | 210.14                 | 111.10<br>168.10   | 20<br>20   | 14<br>8        |
| Carbofuran       | 4.35 | 222.11                 | 123.00<br>165.10   | 20<br>20   | 21<br>16       |
| Acetamiprid      | 3.15 | 223.00                 | 56.10<br>126.00    | 20<br>20   | 15<br>20       |
| Metiocarb        | 5.37 | 226.10                 | 121.10<br>169.10   | 20<br>20   | 18<br>10       |
| Ametrin          | 3.91 | 228.10                 | 68.10<br>186.10    | 20<br>20   | 36<br>18       |
| Dimethoato       | 3.12 | 230.10                 | 125.00<br>199.00   | 20<br>20   | 20<br>10       |
| Diuron           | 4.90 | 233.00                 | 46.30<br>72.10     | 20<br>20   | 14<br>30       |
| Oxamil           | 2.11 | 237.00                 | 72.00<br>90.00     | 20<br>20   | 12<br>10       |
| Imidacloprid     | 2.80 | 256.10                 | 175.10<br>209.10   | 20<br>20   | 19<br>16       |
| Metalaxil        | 9.26 | 280.10                 | 192.10<br>220.10   | 20<br>20   | 17<br>13       |
| Diazinon         | 5.99 | 305.10                 | 96.90<br>169.00    | 20<br>20   | 35<br>22       |
| Tebuconazole     | 6.00 | 308.00                 | 70.10<br>125.00    | 20<br>20   | 22<br>40       |
| Diflubenzuron    | 5.77 | 311.13                 | 141.02<br>158.07   | 20<br>20   | 30<br>14       |
| Fenamidone       | 4.10 | 312.10                 | 92.20<br>236.10    | 20<br>20   | 33<br>19       |
| Cyazofamid       | 6.40 | 325.00                 | 107.90<br>261.00   | 20<br>20   | 20<br>10       |
| Benalaxyl        | 6.11 | 236.10                 | 91.00<br>148.00    | 20<br>20   | 34<br>20       |
| Malathion        | 5.31 | 331.00                 | 99.00<br>127.00    | 20<br>20   | 29<br>17       |
| Propiconazol     | 6.11 | 342.10                 | 69.10<br>159.00    | 20<br>20   | 33<br>37       |
| Boscalid         | 5.42 | 343.00                 | 139.90<br>307.00   | 20<br>20   | 27<br>27       |
| Chlorpyrifos     | 6.87 | 349.90                 | 197.98<br>96.98    | 20<br>20   | 18<br>32       |
| Metoxyfenocide   | 5.47 | 369.20                 | 133.00<br>149.10   | 20<br>20   | 31<br>23       |
| Profenofos       | 6.51 | 373.03                 | 128.07<br>302.92   | 20<br>20   | 42<br>18       |
| Dimethomorph     | 4.23 | 388.10                 | 165.00<br>300.90   | 20<br>20   | 40<br>20       |
| Difenconazole    | 6.28 | 406.10                 | 111.10<br>251.10   | 20<br>20   | 60<br>25       |

Tabla III. Residuos de plaguicidas detectados

| Provincia    | # de Muestras con Residuos | Plaguicidas Detectados | Concentración encontrada (ng/g) |
|--------------|----------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Cotopaxi     | M.1                        | Boscalid               | 20.47                           |
|              | M.2                        | Boscalid               | <LC                             |
| Chimborazo   | M.1                        | Cypermtrina,           | 146.73                          |
|              | M.2                        | Cypermtrina            | 131.13                          |
|              |                            | Clorpirifos            | <b>62.01</b>                    |
|              | M.3                        | Cypermtrina            | 53.54                           |
|              |                            | Clorpirifos            | <b>184.30</b>                   |
|              |                            | Diflubenzuron          | 6.62                            |
|              | M.4                        | Cypermtrina            | 73.43                           |
|              | M.5                        | Cypermtrina            | 95.17                           |
|              | M.6                        | Cypermtrina            | 111.15                          |
|              | M.7                        | Cypermtrina            | 68.80                           |
|              | M.8                        | Cypermtrina            | 62.20                           |
|              | M.9                        | Cypermtrina            | 160.27                          |
| Guayas       | M.1                        | Cypermtrina            | 167.17                          |
|              | M.2                        | Cypermtrina            | 504.57                          |
|              |                            | Endosulfan             | 25.66                           |
|              | M.3                        | Permetrina             | <b>677.47</b>                   |
|              | M.4                        | Permetrina             | <b>318.99</b>                   |
|              | M.5                        | Permetrina             | <b>588.56</b>                   |
|              | M.6                        | Permetrina             | <b>505.96</b>                   |
| Pichincha    | M.1                        | Cypermtrina            | 101.92                          |
|              | M.2                        | Cypermtrina            | 77.82                           |
|              | M.3                        | Cypermtrina            | 289.35                          |
| Tungurahua   | M.1                        | Clorpirifos            | 31.34                           |
|              |                            | Cypermtrina            | 27.90                           |
|              | M.2                        | Cypermtrina            | 39.88                           |
|              |                            | Difenoconazole         | 8.74                            |
|              | M.3                        | Difenoconazole         | < LC                            |
|              | M.4                        | Cypermtrina            | 24.34                           |
|              |                            | Clorpirifos            | <b>60.19</b>                    |
|              |                            | Metalaxil              | <LC                             |
|              | M.5                        | Cypermtrina            | 38.62                           |
|              |                            | λ Cihalotrina          | 40.37                           |
|              | M.6                        | Cypermtrina            | 91.46                           |
|              |                            | λ Cihalotrina          | 17.87                           |
| Azuay        | M.1                        | λ Cihalotrina          | 10.41                           |
| Imbabura     | M.1                        | Boscalid               | 69.09                           |
| Sto. Domingo | M.1                        | Cypermtrina            | 19.43                           |
| Tsch.        | M.2                        | Cypermtrina            | 17.91                           |
|              | M.3                        | Cypermtrina            | 17.74                           |

validado en la matriz de estudio, proceso que permite el conocimiento de las características de funcionamiento bajo las condiciones particulares de trabajo y proporciona un grado de confianza en su aplicabilidad y en los resultados obtenidos, además evidencia que se puede determinar varios analitos en la matriz seleccionada, con un alto nivel de eficiencia. Como resultado de la validación, la linealidad fue de 0,9998 y

se la obtuvo del promedio de los coeficientes de determinación ( $r^2$ ) de la regresión lineal del análisis de soluciones estándares a cinco niveles de concentración para cada uno de los plaguicidas. Los datos de repetibilidad (% CVr) y reproducibilidad (% CVR) se calcularon del promedio y RSD de soluciones de estándares a cinco niveles de concentración durante cinco días, obteniéndose valores de 12,12% y de 11,38% respectivamente, ajustándose a los criterios recomendados (% CVr <15% y (% CVR <25%). La incertidumbre expandida fue de 0,0011 µg/g, el límite de detección de 0,0024 µg/g y el límite de cuantificación 0.003 µg/g. Los datos de exactitud o porcentaje de recuperación se calcularon del promedio y RSD de muestras fortificadas (spike) a tres niveles de concentración (5, 10 y 13 ng/g) durante tres días, obteniéndose resultados entre 87,8 y 99,6%, valores que se encuentran dentro del rango recomendado de 70 y 120% del método para estudios de residuos de pesticidas. [10]

Luego de evidenciar la idoneidad del método, se realizó el análisis de las muestras de estudio, detectándose la presencia de residuos de varios plaguicidas, cuyos resultados se reportan en la Tabla III, expresados en ng/g (nanogramos de plaguicida encontrado por gramo de muestra).

En la Tabla IV se indica el número de muestras que presentaron residuos de plaguicidas y su porcentaje, en relación a la provincia donde se realizó el muestreo.

Los resultados del análisis de las muestras indican que en brócoli para exportación, provenientes de los centros de producción y acopio en la provincia Cotopaxi, de las 30 muestras analizadas solo 2 muestras contenían residuos del plaguicida Boscalid, que corresponde al 6,7%, mientras que en brócoli de consumo nacional, provenientes de las provincias Chimborazo, Guayas y Tungurahua, el 100% de las muestras contenían residuos de los plaguicidas Cipermetrina, Permetrina, Clorpirifos, lambda- Cyhalotrina, Difenoconazol, Diflubenzuron y Metalaxil. El plaguicida organoclorado Endosulfan, solo se detectó en un caso en la provincia de Guayas. El 60 y 50% de las muestras provenientes de las provincias de Santo Domingo de los Tsáchilas y Pichincha, contenían residuos del plaguicida Cipermetrina, respectivamente. En las provincias de Imbabura y Azuay solo se detectó residuos de los plaguicidas Boscalid y lambda-Cyhalotrina, respectivamente, que corresponde al 20% de las muestras analizadas. En ninguno de los casos, las concentraciones encontradas superaron los LMRs establecidos, en tres casos se obtuvo valores bajo el límite de cuantificación (LC).

En la Tabla V se presenta los plaguicidas detectados pertenecientes a los grupos químicos organofosforados, carbamatos, triazoles, benzimidazoles y acilalaninas,

**Tabla IV.** Número de muestras con residuos de plaguicidas

| Provincia          | # de Muestras Analizadas | # de Muestras con Residuos | % de Muestras con Residuos | Destino     |
|--------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------|
| Cotopaxi           | 30                       | 2                          | 6,67                       | Exportación |
| Chimborazo         | 9                        | 9                          | 100                        | Nacional    |
| Guayas             | 6                        | 6                          | 100                        | Nacional    |
| Pichincha          | 6                        | 6                          | 100                        | Nacional    |
| Tungurahua         | 6                        | 3                          | 50                         | Nacional    |
| Azuay              | 5                        | 1                          | 20                         | Nacional    |
| Imbabura           | 5                        | 1                          | 20                         | Nacional    |
| Sto. Domingo Tsch. | 5                        | 3                          | 60                         | Nacional    |
| <b>Total</b>       | <b>72</b>                | <b>31</b>                  | <b>40,06</b>               |             |

indicándose los rangos de concentración, así como las medias, desviación estándar y coeficiente de variación. De las 72 muestras analizadas, el plaguicida Cypermtrina presentó el mayor número de casos (22), correspondiendo al 54% del total de analitos detectados, frente a 4 casos para los plaguicidas Permetrina y Clorpirifos, 3 casos para Boscalid y lambda Cyhalotrina, 2 casos para Difeconazol y 1 caso para Diflubenzuron, Endosulfan y Metalaxil. Los plaguicidas detectados se encuentran en la lista de plaguicidas registrados en el país, [14] observándose un mayor uso de insecticidas del grupo piretroides, los cuales presentan menor índice de toxicidad al hombre y al ambiente. [15] Solo se detectó un caso de presencia de residuos del insecticida organoclorado Endosulfan (25,66 ppb), en una muestra proveniente de la provincia del Guayas, pudiendo interpretarse este hecho como un indicador de la drástica reducción de los plaguicidas organoclorados, en virtud a normativas de prohibición y restricción de su uso, implementadas desde hace varios años en el país. [16] El uso de plaguicidas

Difenoconazol, Diflubenzuron, Metalaxil, correspondientes a la categoría toxicológica III y el Boscalid, de categoría toxicológica IV, indica que en este cultivo se aplican plaguicidas de categorías toxicológicas de menor toxicidad. En la Tabla VI se presenta la categoría toxicológica establecida por la Organización Mundial de la Salud, de los plaguicidas detectados en el estudio. [17]

Los resultados revelan que en las muestras de brócoli para la exportación, hay una menor variedad de plaguicidas y en concentraciones inferiores a los límites permitidos, mientras que en las muestras destinadas al consumo local, la variedad de plaguicidas detectados es mayor, aunque los niveles de concentración se encuentran también por debajo de los límites permitidos. El 43,06 % de las muestras analizadas, presentó residuos de al menos un plaguicida. Los niveles de Boscalid, lambda Cyhalotrina, Difenoconazol, Diflubenzuron, Endosulfan y Metalaxil no excedieron los límites residuales permisibles estipulados por el Codex Alimentarius y por otros países, solo los niveles de

**Tabla V.** Plaguicidas detectados

| Nombre Pesticida | Grupo químico   | # de Muestras con Residuos | Rango de Concentración (ng/g) | Media  | SD     | % CV |
|------------------|-----------------|----------------------------|-------------------------------|--------|--------|------|
| Cypermtrina      | Piretroide      | 22                         | 17,74 - 504,57                | 100.32 | 103.30 | 1.03 |
| Permetrina       | Piretroide      | 4                          | 318,99 - 677,47               | 522.74 | 152.83 | 0.29 |
| Clorpirifos      | Organofosforado | 4                          | 31,34 - 184,3                 | 84.46  | 68.03  | 0.81 |
| λ Cyhalotrina    | Piretroide      | 3                          | 10,41 - 40,37                 | 22.88  | 15.60  | 0.68 |
| Boscalid         | Organofosforado | 3                          | 20,47 - 69,09                 | 44.78  | 34.38  | 0.77 |
| Difenoconazol    | Triazol         | 2                          | 8.74                          | -      | -      | -    |
| Endosulfan       | Organoclorado   | 1                          | 25,66                         | -      | -      | -    |
| Diflubenzuron    | Benzimidazol    | 1                          | 6.62                          | -      | -      | -    |
| Metalaxil        | Acilalaninas    | 1                          | <LC                           | -      | -      | -    |
| <b>Total</b>     |                 | <b>41</b>                  |                               |        |        |      |

**Tabla VI.** Categoría toxicológica de los plaguicidas detectados

| Pesticida             | Categoría Toxicológica* |
|-----------------------|-------------------------|
| Cipermetrina          | III                     |
| Permetrina            | III                     |
| Clorpirifos           | III                     |
| $\lambda$ Cihalotrina | III                     |
| Boscalid              | IV                      |
| Difenoconazole        | III                     |
| Endosulfan            | II                      |
| Diflubenzuron         | III                     |
| Metalaxil             | III                     |

\* Según la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2009)

Permetrina y Clorpirifos superaron los LMRs establecidos por la unión europea (0,050  $\mu$ /g). En la Tabla VII se indican los valores de LMR de los plaguicidas detectados, para brócoli, establecidos por varios países. [18, 19, 20, 21]

Resultados de estudios realizados sobre residuos de plaguicidas en brócoli y otras hortalizas, en países de la región, evidencian concentraciones inferiores a los límites permitidos, lo cual coincide con los resultados encontrados en el presente estudio. [22, 23, 7]

**Tabla VII.** Límites máximos de residuos (LMRs) para brócoli

| Plaguicida            | EU <sup>a</sup><br>$\mu$ g/g | Japon <sup>b</sup><br>$\mu$ g/g | USA <sup>c</sup><br>$\mu$ g/g | CODEX <sup>d</sup><br>$\mu$ g/g |
|-----------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Cypermetrina          | 1                            | 1                               | 2                             | -                               |
| Permetrina            | 0,05                         | 2                               | 2                             | 2                               |
| Clorpirifos           | 0,05                         | 1                               | 1                             | 2                               |
| Boscalid              | 5                            | 3                               | 3                             | -                               |
| $\lambda$ Cihalotrina | 0,1                          | 0,5                             | 0,4                           | -                               |
| Difenoconazol         | 1                            | 0,2                             | 1,9                           | 0,5                             |
| Diflubenzuron         | -                            | 1                               | -                             | -                               |
| Endosulfan            | 0,05                         | 0,05                            | 3                             | -                               |
| Metalaxil             | 0,2                          | 0,5                             | 2                             | 0,5                             |

<sup>a</sup> Límites establecidos por la Dirección General de Sanidad y Consumo de la Unión Europea, <sup>b</sup> Límites establecidos por el Ministerio de Bienestar Social de Japón, <sup>c</sup> Límites establecidos por la Administración de Alimentos y Drogas de los Estados Unidos de América, <sup>d</sup> Límites establecidos por la Comisión Conjunta del Codex Alimentarius de la FAO y la OMS.

#### IV. CONCLUSIONES

Los resultados revelan que los residuos de plaguicidas encontrados en el brócoli, son principalmente de los grupos Piretroides y Organofosforados, y los niveles de

concentración, no superan los límites permitidos por el codex, no obstante, los residuos son inferiores en los cultivos destinados a exportación, frente a los cultivos de consumo local, por lo que se puede interpretar que se aplican prácticas agrícolas más controladas en las plantaciones con fines de exportación.

Los resultados del presente estudio aportan valiosa información sobre la calidad del brócoli comercializado para el mercado interno y externo. Dadas las implicaciones en la salud pública, el medio ambiente, así como también implicaciones económicas, es recomendable ampliar estudios a otros cultivos de interés tanto económico como alimentario, para contar con un estudio base que apoye en el control y vigilancia de la inocuidad alimentaria nacional.

De igual manera se evidencia la necesidad de aplicar medidas de control más eficaces así como programas de educación a los agricultores, sobre uso racional de plaguicidas, que contribuyan a mejorar la calidad e inocuidad alimentaria de la población.

#### Agradecimientos

Los autores presentan su agradecimiento a las autoridades de AGROCALIDAD, por la apertura y apoyo brindado para la ejecución del presente estudio, así como a los directivos del IICA y al Fondo para la Aplicación de Normas y el Fomento del Comercio (FANFC) de la OMC/FAO/OMS/OIE, por el apoyo técnico y financiero, que permitió culminar este estudio.

#### Referencias

- [1] Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca, Sistema de Información Nacional (2013) "Boletín Situacional 2013" Quito, Ecuador. Disponible online en: <http://sinagap.agricultura.gob.ec/phocadownloadpap/BoletinesCultivos/Brocoli.pdf>
- [2] Banco Central del Ecuador (2013) "Boletín del Departamento de Cuentas Nacionales. 2012". Ecuador.
- [3] Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. (2012). "Resultados III Censo Nacional Agropecuario". Ecuador Disponible online en: <http://servicios.agricultura.gob.ec/sinagap/index.php/censo-nacional-agropecuario/14-sample-data-articles/78-ii-censo-nacional-agropecuario>
- [4] G. Coello (2005) "Evaluación de cuatro Productos Orgánicos en el Combate de Plagas y Enfermedades para la Producción de Brócoli (*Brassica oleracea* Var. *Itálica*) en Yaruquí" Escuela Politécnica del Ejército, IASA. Sangolquí, Ecuador, 2005. Disponible online en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/5038/1/T-ESPE-IASA%20I-002882.pdf>
- [5] CODEX Alimentarius (2013) "Límites de Residuos de Plaguicidas en Alimentos y Piensos", Comisión FAO/OMS, Disponible online en: <http://www.fao.org/waicent/faostat/Pest-Residue/pest-s>.

- htm
- [6] CODEX Alimentarius (2015) "Manual Codex 23 E". Roma, Italia. Disponible online en: <http://www.codexalimentarius.org/normas-oficiales/lista-de-las-normas/es/>
- [7] M. Pérez (2009) "Residuos de Plaguicidas Organofosforados en Cabezuela de Brócoli, (*Brassica oleracea*) Determinados por Cromatografía de Gases". Rev. Int. Contam. Ambient. 25 (2) 103-110. Disponible online en: <http://www.scielo.org.mx/pdf/rica/v25n2/v25n2a5.pdf>
- [8] H. Zumárraga (2011) "Selección de productos agrícolas de exportación importantes desde el punto de vista económico, social y sanitario para el país". IICA, Quito, Ecuador
- [9] CODEX Alimentarius (2004) "Directrices Generales sobre muestreo". CAC/GL 50-2004 Comisión FAO/OMS, Disponible online: [www.codexalimentarius.org/input/download/standards/..../CXG\\_050s.pdf](http://www.codexalimentarius.org/input/download/standards/..../CXG_050s.pdf)
- [10] AOAC (2007) "QuEChERS method" Official Methods of Analysis of AOAC International, 18<sup>o</sup> Edición Maryland, USA, Editorial, Cap. 10 pp.17- 26.
- [11] European Standards (2013) "CSN EN 15662". Disponible online en: <http://www.en-standard.eu/csn-en-15662-foods-of-plant-origin-determination-of-pesticide-residues>
- [12] S. Lehotay (2004) "Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS). Pesticide Analysis in Methods in Biotechnology", U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, Eastern Regional Research Center.. Ed. J.L. Vidal Martínez. Pennsylvania, USA.
- [13] SANCO Guidelines (2009) "Method Validation an Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food an Feed". Disponible online en: [http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/protection/resources/qualcontrol_en.pdf)
- [14] Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro – AGROCALIDAD (2014) "Listados Oficiales de Plaguicidas Agrícolas y Productos Afines Registrados en Agrocalidad", Disponible online en: <http://www.agrocalidad.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2014/04/Plaguicidi%20abril%202014%20Producto.pdf>
- [15] RAPAL (2013) "Clasificación Toxicológica de los Plaguicidas", Disponible online en: <http://www.rapal.org/index.php?seccion=4&f=toxicidad.php>.
- [16] Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro – AGROCALIDAD (2013) "Listados de Plaguicidas Prohibidos en Ecuador". Disponible online en: [http://agrocalidad.gob.ec/agrocalidad/images/pdfs/registro\\_de\\_insumos/PLAGUICIDAS%20PROHIBIDOS\\_EC](http://agrocalidad.gob.ec/agrocalidad/images/pdfs/registro_de_insumos/PLAGUICIDAS%20PROHIBIDOS_EC)
- UA DOR.pdf
- [17] Organización Mundial de la Salud – OMS (2009) "Anexo B Clasificación Toxicológica de los Plaguicidas", OMS.
- [18] European Commission "EU Pesticides Database". Disponible on line en: [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN)
- [19] Ministerio de Salud y Bienestar Social de Japón. LMR Database. Disponible on line en: <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positivelist060228/index.html>
- [20] EPA, Environmental Protection Agency (2004), "Residue Limit in Food", USA. Disponible online en: <http://www.epa.gov/pesticides/a-z/index.htm>
- [21] Codex Alimentarius. "Residuos de Plaguicidas en Alientos y Piensos". Base de datos en línea del Codex Sobre los Residuos de Plaguicidas en Alimentos. Disponible on line en: <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/index.html?lang=es>
- [22] F. Pierre, P. Betancourt (2007) "Residuos de Plaguicidas Organoclorados y Organofosforados en el cultivo de cebolla en la depresión de Quíbor, Venezuela". Bioagro, 19(2)69-78. Venezuela. Disponible online en: [http://www.ucla.edu.ve/bioagro/Rev19\(2\)/2.%20Residuos%20de%20plaguicidas.pdf](http://www.ucla.edu.ve/bioagro/Rev19(2)/2.%20Residuos%20de%20plaguicidas.pdf)
- [23] J. Guerrero (2003) "Estudio de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia". Agronomía Colombiana, 21 (3): 198-209. Colombia, Disponible online en: <http://conectarural.org/sitio/sites/default/files/documentos/Estudio%20de%20residuos%20de%20plaguicidas%20en%20frutas%20y%20hortalizas%20en%20C3%A1reas.pdf>