



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOCLORADOS RESIDUALES
EN LECHE CRUDA EN DOS PISOS CLIMÁTICOS DE LA PROVINCIA DE
EL ORO, 2019

LOPEZ PINTA WILMER ANDRES
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

ULLOA QUEZADA BRYAN XAVIER
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

MACHALA
2019



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS
RESIDUALES EN LECHE CRUDA EN DOS PISOS CLIMÁTICOS
DE LA PROVINCIA DE EL ORO, 2019

LOPEZ PINTA WILMER ANDRES
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

ULLOA QUEZADA BRYAN XAVIER
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

MACHALA
2019



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS RESIDUALES EN
LECHE CRUDA EN DOS PISOS CLIMÁTICOS DE LA PROVINCIA DE EL ORO, 2019

LOPEZ PINTA WILMER ANDRES
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

ULLOA QUEZADA BRYAN XAVIER
BIOQUÍMICO FARMACÉUTICO

SILVERIO CALDERON CARMEN ELIZABETH

MACHALA, 18 DE SEPTIEMBRE DE 2019

MACHALA
2019

Nota de aceptación:

Quienes suscriben, en nuestra condición de evaluadores del trabajo de titulación denominado DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS RESIDUALES EN LECHE CRUDA EN DOS PISOS CLIMÁTICOS DE LA PROVINCIA DE EL ORO, 2019, hacemos constar que luego de haber revisado el manuscrito del precitado trabajo, consideramos que reúne las condiciones académicas para continuar con la fase de evaluación correspondiente.

SILVERIO CALDERON CARMEN ELIZABETH
0702531351
TUTOR - ESPECIALISTA 1

GONZALEZ CARRASCO VICTOR HUGO
0702323809
ESPECIALISTA 2

LOGROÑO BARRIONUEVO JORGE ISRAEL
1705120192
ESPECIALISTA 3

Machala, 18 de septiembre de 2019

Titulación

INFORME DE ORIGINALIDAD

0%

INDICE DE SIMILITUD

0%

FUENTES DE
INTERNET

0%

PUBLICACIONES

0%

TRABAJOS DEL
ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

Submitted to Universidad de Chile

Trabajo del estudiante

<1%

Excluir citas

Activo

Excluir coincidencias

< 20 words

Excluir bibliografía

Activo

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Los que suscriben, LOPEZ PINTA WILMER ANDRES y ULLOA QUEZADA BRYAN XAVIER, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado DETERMINACIÓN DE PESTICIDAS ORGANOCORADOS RESIDUALES EN LECHE CRUDA EN DOS PISOS CLIMÁTICOS DE LA PROVINCIA DE EL ORO, 2019, otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

Los autores declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

Los autores como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 18 de septiembre de 2019



LOPEZ PINTA WILMER ANDRES
1310695729



ULLOA QUEZADA BRYAN XAVIER
0704280601

DEDICATORIA

Dedicamos el presente trabajo de investigación a nuestras familias por su motivación y cariño constante.

A nuestros seres queridos hermano y abuelo que ya no están con nosotros en la tierra, pero estamos convencidos que se sentirán orgullosos desde el cielo por haber cumplido una meta más en nuestras.

En especial a nuestros padres, Ricardo López Bailón, Suly Pinta Calvopiña, Javier Ulloa Molina, Pilly Quezada Calle, que con su amor, sacrificio y paciencia nos impulsaron a ser mejores cada día, tanto en lo personal como en lo académico y sobre todo nos enseñaron que a pesar de las adversidades debemos de triunfar en la vida.

A nuestros amigos/as que de una u otra manera han llenado de sabiduría nuestros conocimientos para la culminación de la tesis de grado.

A todos en general por brindarnos el tiempo para realizarnos profesionalmente.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Dios por ser el pilar fundamental en nuestras vidas cotidianas, a nuestros padres por brindarnos su amor y apoyo incondicional, a nuestras familias por transmitirnos buena vibra en todo este tiempo, en especial a la Dra. Carmen Elizabeth Silverio Calderón, Mgs y al Ing. Orlando Manuel Felicita Nato por su aporte y orientación constante, sin ellos no sería posible la culminación de nuestro trabajo de titulación.

RESUMEN

Los pesticidas organoclorados se han empleado en todo el mundo desde la década de 1940 en actividades agrícolas para conservar y mantener un control de las plagas. Sin embargo, en los países de América del Sur y Europa, se han excluido en la agricultura y en actividades domésticas algunas sustancias químicas como: Lindano, Epóxido, Heptacloro, Dieldrín, Aldrín y aunque la mayoría de estos pesticidas están restringidos hoy en día, sus residuos aún permanecen en los alimentos de origen animal y vegetal por ser solubles en grasas e insolubles en el agua. En el presente estudio se propuso evaluar la presencia de pesticidas organoclorados residuales que pueden estar presentes en muestras de leche cruda, producto que es expendido diariamente a la comunidad, consumido por moradores y comunidad en general que habitan en sectores cercanos a las ganaderías que se encuentran en dos pisos climáticos de la Provincia de El Oro. Realizamos la respectiva toma de muestra aplicando la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-ISO 707, donde tomamos 6 muestras de leche cruda de razas puras que pertenecen a la ganadería de la parte alta y de razas mixtas que corresponden a las ganaderías de la parte baja de la Provincia de El Oro, considerando 3 por cada período (Junio y Julio). Por tal motivo, aplicamos la Extracción en Fase Sólida - QUECHERS y la Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masa - GC-MS por ser técnicas analíticas, sencillas y confiables para la detección de esta familia de pesticidas, permitiéndonos obtener valores confiables, eficaces y seguros. Se ha demostrado que las acumulaciones excesivas de estos residuos de pesticidas pueden generar a largo plazo algunas enfermedades degenerativas: cáncer de seno, cuello uterino, próstata y pulmón a través de diferentes vías de exposición: respiratoria, dérmica, digestiva y rutas de exposición: inhalatoria, absorción cutánea e ingestión por alimentos contaminados, ésta última es la de mayor impacto. En esta investigación se evaluaron residuos de los siguientes estándares internos: alfa BHC, beta BHC, delta BHC, gama BHC, Heptacloro, Aldrín, Heptacloro Epóxido, Alfa Clordano, Gama Clordano, alfa Endosulfán, beta Endosulfán, 4-4' DDE, Dieldrín, Endrín, 4-4' DDD, Endrín Aldehído, 4-4' DDT, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro y Endrín Cetona en diferentes muestras de leche cruda. Los resultados de los análisis realizados en el Laboratorio de Investigación en Toxicología en Salud - Ambiental del Centro de Investigación y Laboratorios de Evaluación de Impactos en la Salud Colectiva de la Universidad Andina Simón Bolívar concluyeron que hubo ausencia de estos analitos, afirmándose que el producto puede ser consumido por la población y comercializado con regularidad, además, se confirmó que los diferentes tipos de pasto y el agua que se obtiene en varios sistemas de riego, no se consideran contaminantes para el ganado vacuno. No obstante, se recomienda realizar estudios de los pesticidas que son utilizados en las vaquerías y que contienen ingredientes químicos tóxicos, entre ellos: la sal

isopropilamina de Glifosato (organofosforados), utilizada como herbicida y causante de alteraciones en el sistema nervioso, su alta toxicidad perjudica los sistemas bióticos, especialmente la salud humana y de la comunidad en general, en los sistemas ecológicos alterando el suelo, el agua y el aire. Por todo lo antes expuesto, es necesario insistir en investigaciones que comprueben la ausencia de sustancias químicas organofosforadas en leche cruda y de ser necesario en otros tipos de leche.

Palabras claves: pesticidas organoclorados, leche cruda, pisos climáticos, cromatografía de gases, espectrometría de masa.

ABSTRACT

Organochlorine pesticides have been used worldwide since the 1940s in agricultural activities to conserve and maintain pest control. However, in the countries of South America and Europe, have been excluded in agriculture and domestic activities some chemical substances as: Lindane, Epoxide, Heptachlor, Dieldrin, Aldrin, and although most of these pesticides are nowadays restricted, their residues still remain in animal and plant foods because they are soluble and insoluble fats in water. In the present study it was proposed to evaluate the presence of organochlorine pesticides residues that may be present in samples of raw milk, product that is sold daily into the community, consumed by residents and the community in general who live in sectors close to the livestock farms that are in two climatic floors of the Province of El Oro. We carry out the respective sampling by applying the Ecuadorian Technical Standard NTE INEN-ISO 707, where we took 6 samples of raw milk of pure breeds that belonged to the livestock farm of the high part and of mixed breeds that corresponded to the livestock farm of the lower part, considering 3 for each period (June and July). Somake use of Solid Phase Extraction - QUECHERS and Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry - GC-MS as analytical techniques, simple and reliable for the detection of this pesticide family, allowing yield to have reliable, effective and safe values. It has been shown that the excesses accumulations of these pesticides residues can generate long time some degenerative diseases breast, cervix, prostate and lung cancer through different routes of exposure: inhalation, skin absorption and ingestion by contaminated food, the latter is the one with the greatest impact. In this investigation, of the followings inner standard alpha BHC, beta BHC, delta BHC, BHC range, Heptachlor, Aldrin, Heptachloro Epoxide, Alfa Chlordane, Clordane Range, alpha Endosulfan I -, beta Endosulfan II, 4.4 'DDE, Dieldrin, Endrin, 4.4 'DDD, Endrin Aldehyde, 4.4' DDT, Endosulfan Sulfate, Methoxychloro and Endrin Ketone were evaluated in differents raw milk samples. The results of analysis carried out in the Investigation Laboratory in Toxicology in Health - Environmental Investigation Center and Laboratories for the Evaluation of Impacts on Collective Health of the Universidad Andina Simón Bolívar concluded that the levels of organochlorines were low, stating that the product can be consumed by the population and marketed regularly, also confirmed that both the different types of grass, the water obtained in various irrigation systems, they are not considered contaminants for bovine cattle. However, it is recommended to carry out studies of the pesticides that are used in the farms and that contain chemical toxics ingredients between glyphosate isopropylamine salt (organophosphorus) used as a herbicide and cause alterations in the nervous system its high toxicity damages the biotic systems, especially human and community health in general, in ecological systems altering soil, water and air. For all the above, it is necessary to insist on

investigations that check the absence of organophosphorus chemicals in raw milk and if necessary in other types of milk.

Keywords: organochlorine pesticides, raw milk, climatic floors, Gas Chromatography, Mass Spectrometry.

ÍNDICE

RESUMEN.....	VI
ABSTRACT.....	VII
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS.....	IX
INTRODUCCIÓN.....	3-4
CAPÍTULO I.....	5
1.1 El Problema.....	5
1.1.1 Planteamiento del Problema.....	6
1.2 Justificación.....	6-7
1.3 Objetivos.....	7
1.3.1 Objetivo General:.....	7
1.3.2 Objetivos Específicos:.....	7
1.4 Hipótesis.....	7
1.5 Variables.....	8
1.5.1 Variable Independiente.....	8
1.5.2 Variable Dependiente.....	8
CAPÍTULO II.....	9
2.1. Definición de leche.....	9
2.1.2 Composición química de la leche cruda.....	9
2.1.3 Propiedades Físico – Químicas de la leche.....	9-10
2.2 La leche en la alimentación humana.....	10-11
2.3 Concepto de pesticidas.	11
2.3.1 Clasificación de los pesticidas.	11
2.3.2 Clasificación de los pesticidas según el tipo de plaga.....	12-13
2.4 Pesticidas Organoclorados.....	13
2.4.1 Propiedades de los Pesticidas Organoclorados.....	13
2.4.2 Clasificación de los Pesticidas Organoclorados.....	14
2.5 Efectos de los pesticidas sobre el medio ambiente.....	14

2.5.1	Contaminación del aire por pesticidas.....	14
2.5.2	Contaminación del agua por pesticidas.....	15
2.5.3	Contaminación del suelo por pesticidas.....	15
2.6	Efectos de los pesticidas sobre la salud.....	15
2.7	Pesticidas utilizados en las ganaderías de estudio.....	16
2.7.1	Cantón Balsas.....	16-17
2.7.2	Cantón Santa Rosa.....	17-18
2.7.3	Cantón Machala.....	18-19
2.8	Pesticidas en el Ecuador.....	20
2.8.1	Agrotóxicos Altamente Tóxicos en el Ecuador.....	21
2.9	Datos Generales de los pisos climáticos.....	25
2.9.1	Cantón Balsas.....	25
2.9.2	Cantón Santa Rosa.....	27
2.9.3	Cantón Machala.....	29
2.10	CONSTITUCIÓN POLÍTICA DEL ECUADOR.....	30
2.10.1	Derechos del buen vivir.....	30
2.10.2	Salud.....	30
2.10.3	Soberanía Alimentaria.....	31
2.11	LEY ORGÁNICA DE SALUD 2017.....	33
2.11.1	De la alimentación y nutrición.....	33
2.11.2	Salud y seguridad ambiental.....	33
2.12	REGLAMENTO DE CONTROL Y REGULACIÓN DE CADENA DE PRODUCCIÓN DE LECHE 2018.....	33
2.12.1	Objeto, Ámbito de Aplicación y Principios.....	33
2.12.2	De la recolección de la leche.....	34
2.13	REGLAMENTO REGISTRO SANITARIO, PLAGUICIDAS, USO DOMÉSTICO, INDUSTRIAL Y SALUD PÚBLICA.....	35
2.13.1	De la Comercialización.....	35
	CAPÍTULO III.....	36

3.1	DISEÑO METODOLÓGICO.....	36
3.1.1	Objeto de estudio.....	36
3.1.2	Unidad de Análisis.....	36
3.1.3	Ubicación Geográfica.....	36
3.1.4	Universo.....	36
3.1.5	Población de estudio.....	37
3.1.6	Muestras de estudio.....	37
3.1.7	Tipo y Diseño de Investigación.....	37
3.2	Materiales y Métodos.....	38
3.2.1	Equipos, Materiales, Reactivos y Sustancias.....	38
3.2.2	Métodos.....	39
3.3	Técnicas.....	40
3.3.1	Técnica de Muestreo (Recolección y Transporte de las muestras).....	40
3.3.2	Técnica para la separación de pesticidas en leche cruda.....	41
3.3.3	Técnica del Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masa.....	42
	CAPÍTULO IV.....	40
4.1	RESULTADOS.....	43
4.2	DISCUSIÓN.....	54
	CONCLUSIONES.....	54
	RECOMENDACIONES.....	55
	BIBLIOGRAFÍA.....	56-61
	ANEXOS.....	62-71
	ANEXOS.....	84-93

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Aminapac 720.....	14
Cuadro 2. Estribo SL.....	14
Cuadro 3. Matancha 60 WG.....	15
Cuadro 4. Cosmo - IN d.....	15
Cuadro 5. Glifopac 480.....	16
Cuadro 6. Glifoned.....	16
Cuadro 7. Tordon 101.....	16
Cuadro 8. Amitraz Fulminado 20,8%38.....	17
Cuadro 9. Coordenadas Geográficas de las ganaderías en estudio.....	33
Cuadro 10. Horario de recolección de muestras, transporte y análisis.....	34
Cuadro 11. Pesticidas que se utilizan en los pisos climáticos en estudio.....	40
Cuadro 12. Rutas y Vías de Exposición de Organoclorados del ganado vacuno.....	40
Cuadro 13. Características consideradas para la primera toma de muestra.....	41
Cuadro 14. Características consideradas para la segunda toma de muestra.....	41
Cuadro 15. Características consideradas para la última toma de muestra.....	41
Cuadro 16. Tiempo de retención y principales Iones de los analitos.....	42
Cuadro 17. Resultados de análisis de la primera muestra de la Ganadería 1.....	43
Cuadro 18. Resultados de análisis de la primera muestra de la Ganadería 2.....	44
Cuadro 19. Resultados de análisis de la primera muestra de la Ganadería 3.....	45
Cuadro 20. Resultados de análisis de la segunda muestra de la Ganadería 1.....	46

Cuadro 21. Resultados de análisis de la segunda muestra de la Ganadería 2.....	47
Cuadro 22. Resultados de análisis de la segunda muestra de la Ganadería 3.....	48
Cuadro 23. Resultados de análisis de la tercera muestra de la Ganadería 1.....	49

LISTA DE TABLAS

Tabla 2. Valores normales de la densidad de la leche cruda en las ganaderías en estudio...	9
Tabla 3. Clasificación de los pesticidas según la familia química a la que pertenecen.....	10
Tabla 4. Plaguicidas Prohibidos y Restringidos en el Ecuador.....	19
Tabla 5. Población del cantón Balsas y la Parroquia Bellamaria.....	24
Tabla 6. Población de las Parroquias y del cantón Santa Rosa.....	25
Tabla 5. Población del Cantón Santa Rosa y la Parroquia El Retiro.....	27

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Distribución de pesticidas de acuerdo a su clasificación (%)	18
Figura 2. Parroquias del cantón Balsas.....	23
Figura 3. Parroquias del cantón Santa Rosa.....	24
Figura 4. Parroquias del cantón Machala.....	25

LISTA DE ILUSTRACIONES

	pág.
Ilustración 1. Toma de muestras de las ganaderías de estudio.....	65
Ilustración 2. Análisis en el equipo LACTOSCAN para determinación de parámetros físicos y químicos de las muestras de leche recolectadas en las ganaderías en estudio.	65
Ilustración 3. Método oficial AOAC 2007.01. (Fase de extracción).....	66
Ilustración 4. Método oficial AOAC 2007.01. (Fase SPE Dispersiva).....	67

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

AGROCALIDAD: Agencia de Regulación y Control Fito y Zoonosanitario

AOAC: Asociación Oficial de Químicos Analistas

CAN: Comunidad Andina

CEN: Comité Europeo de Normalización

COP: Contaminantes Orgánicos Persistentes

EPA: Agencia de Protección Ambiental

FAO: Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

GC/MS: Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas

IARC: Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer

INEC: Instituto Nacional de Estadística y Censos

INEN: Instituto Ecuatoriano de Normalización

LMR: Límites Máximos Residuales

MAG: Ministerio de Agricultura y Ganadería

MAGAP: Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuicultura y Pesca

ONU: Organización de las Naciones Unidas

PAP: Pesticidas Altamente Peligrosos

PAP: Plaguicidas Altamente Tóxicos

PNUMA: Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente

POC: Pesticidas Organoclorados

QUECHERS: Quick (rápido), Easy (fácil), Cheap (barato), Efecty (efectivo), Ruggid (robusto), Safe (seguro)

SPE: Extracción en Fase Sólida

INTRODUCCIÓN

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), estableció que el consumo mundial de plaguicidas en el 2014 supera los 3.000 millones de kilogramos al año, considerando que hay 4.900 hectáreas fértiles en el planeta. China es el país que consume la mayor cantidad de pesticidas con un promedio de 1800 millones de Kg, consecutivamente España ocupando la séptima posición en el mundo¹. Por otra parte, los pesticidas organoclorados (POC), se han empleado desde la década de 1940 en actividades agrícolas para conservar los cultivos y erradicar una complejidad de plagas. El Lindano, Heptacloro, Dieldrín, Aldrín son componentes químicos organoclorados, excluidos de la agricultura y actividades domésticas en países de América del Sur y Europa por ser nocivos para la humanidad; sin embargo, aunque la mayoría de estos pesticidas no se usan en la actualidad, sus restos aún se encuentran en alimentos de origen animal y vegetal por ser solubles en grasas e insolubles en el agua²⁻³.

En ocasiones, los organoclorados se dispersan en la atmósfera, se almacenan en el agua potable y se impregnan en todo organismo vivo; a su vez que se acumulan en el pasto, degradan variedad de alimentos y permanecen por largos periodos de tiempo para su descomposición⁴. Por lo tanto, el ganado vacuno se encuentra afectado por factores contaminantes como el agua debido a que la beben constantemente en diferentes sistemas de riego sin tratamiento adecuado y el suelo debido a la dosis desmesurada de exposición de estos pesticidas en los pastos⁵. Otras causas de contaminación de los POC en el ganado vacuno son los alimentos preparados para uso animal (balanceado y ensilaje de maíz) que manipulan los vaqueros sin una utilización de protección personal ; inspección irregular de insectos en los establos y un descontrol de parásitos, ácaros o pulgas que provocan daños al pelaje de las vacas lecheras⁶.

La exposición a estos pesticidas, se origina por varias rutas: inhalación, causando alteraciones al sistema respiratorio; absorción cutánea, provocando lesiones en la piel y la ingestión, que es provocado por el consumo de alimentos contaminados, siendo esta última la de mayor impacto. Son pequeñas las cantidades de organoclorados que entran al cuerpo de los rumiantes, concentrándose en el tejido graso, luego son transportadas a las lipoproteínas circulantes y por último son expulsados por la leche y orina⁷. Particularmente estos pesticidas se los considera contaminantes orgánicos persistentes porque se mantienen por mucho tiempo en el ambiente y se trasladan a largas distancias en cualquier parte del planeta, contagiando la vida silvestre y del ser humano⁸.

Si bien es cierto, el almacenamiento de los organoclorados en el ser humano, se ha relacionado directamente con enfermedades degenerativas: cáncer de seno, cuello uterino y estudios realizados en los últimos años se ha evidenciado casos de desórdenes reproductivos en el hombre por la disminución de espermatozoides y cáncer testicular originados por la exposición de estos componentes químicos, llegando al hombre por medio del agua, alimentos y vapores contaminantes⁹.

En Ecuador las políticas de estado pretenden mejorar la producción pecuaria y con la participación del Ministerio de Agricultura y Ganadería, se ha implementado el proyecto de ganadería sostenible con la finalidad de capacitar a los vaqueros para mejorar la conservación de los pastos y forrajes. En nuestro país, el ganado vacuno es liderado con un promedio de 5,13 millones de cabezas ocupando la región Sierra la mayor cantidad de producción pecuaria con 48,87%, seguido de la región Costa con 42,32% y por último la región Amazónica con 8,77% del total nacional. Por lo tanto, la región sierra establece la mayor producción ganadera del Ecuador en comparación con las provincias de Santa Elena, Los Ríos, El Oro, Pastaza y Tena son menores¹⁰.

Para la determinación de organoclorados residuales en leche cruda se requiere aplicar técnicas analíticas, sencillas y confiables. La extracción en Fase Sólida (SPE) QUECHERS, método que se aplica para la extracción de pesticidas aprobados por la Asociación Oficial de Químicos Analistas (AOAC), y por el Comité Europeo de Normalización (CEN). La Cromatografía de Gases acoplada a espectrometría de masa (GC-MS), es otra de las técnicas que se emplea para el análisis y cuantificación de una variedad de pesticidas en diferentes matrices, logrando obtener resultados con exactitud y precisión¹¹. Nuestro estudio se fundamenta precisamente en la determinación de pesticidas organoclorados residuales en distintas muestras de leche cruda que pueden estar contaminadas a través de diferentes rutas de exposición como: ingestión de residuos organoclorados por acumulación en el pasto, absorción cutánea debido al uso directo de acaricidas e inhalatoria debido a la fumigación aérea y manual.

CAPÍTULO I

1.1 El Problema

De acuerdo a estudios realizados en Argentina y Cartagena - Colombia, se reveló los niveles de POC en leche pasteurizada y cruda, hallándose concentraciones que superan los Límites Máximos de Residuos (LMR), expresados en mg/kg y decretados por el Codex Alimentarius del 2013¹². En la ciudad de Barcelona – España, se detectó la presencia de residuos de Endosulfán, isómeros de Lindano y metabolitos del DDT, en la leche cruda y productos lácteos excediendo el Límite Máximo Permitido por la FAO¹³.

Colombia es el país que prohibió el uso de algunos pesticidas organoclorados en la década de los 80. En la agricultura el Endrín no ha sido utilizado desde 1985, seguido del DDT en 1986, el Clordano en 1988 y por último se prohibió su fabricación e importación del Endosulfán en 1997, decisión que se decretó en el año 2001 por el consejo del Estado¹⁴.

En Ecuador la Agencia de Regulación y Control Fito y Zoosanitario (AGROCALIDAD), cancela el uso de pesticidas de la categoría toxicológica IA y IB a través de la resolución N° 29 del 14 de mayo del 2010; prohibiendo su comercialización y empleo en el Art. 28 de la Decisión N° 436 de la Comunidad Andina (CAN)¹⁵. En nuestro país, según el Acuerdo Ministerial N° 0112 publicado en el Registro Oficial N° 64 con fecha 12 de noviembre de 1992 y la Resolución N° 178 publicada en el Registro Oficial N° 594 con fecha 12 de diciembre de 2011, se prohíbe la producción y comercialización de los organoclorados por ser nocivos para la salud y el ambiente¹⁶.

Los propietarios de cada ganadería recurren al uso de pesticidas para eliminar malezas de sus pastizales y para curarlas de enfermedades que son producidas por ectoparásitos hematófagos. Los propietarios tienen un desconocimiento en cuanto a la actividad química y la correcta dosificación de los pesticidas ya que acceden a la compra de los mismos sin medir los daños que le puedan ocasionar a futuro. La investigación se desarrollará en las ganaderías de los cantones Balsas, Santa Rosa y Machala que emplean el recurso suelo con doble propósito (agrícola y ganadero), sospechando la incidencia de varios residuos de organoclorados, debido a su persistencia en el suelo y llegando de manera indirecta al ganado bovino. En este contexto, se encuentra la motivación de la presente investigación, orientada a identificar los niveles de residuos de POC que podrían estar presentes en muestras de leche cruda

1.1.1 Planteamiento del Problema

¿En qué medida la leche que se produce en dos pisos climáticos de la Provincia de El Oro está contaminada con residuos de pesticidas organoclorados?

1.2 Justificación

Según datos del Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca (MAGAP), actualmente se producen a diario 5,4 millones de litros de leche en Ecuador. De este monto, 4 millones son comercializados en los distintos mercados del país; a su vez, se conoce que 1,4 millones de litros quedarían en las haciendas para autoconsumo y para la alimentación de los terneros.

Se establece que los pesticidas organoclorados son persistentes en el ambiente y se transfieren de manera indirecta en la cadena alimenticia, sus residuos están presentes en alimentos grasos de origen animal: carne, pollo, pescado, huevo, leche y los de origen vegetal: frutos secos, verduras y aceites acumulándose en las glándulas mamarias y el cerebro del ser humano, causando trastornos en los sistemas endocrino y nervioso. La Organización de las Naciones Unidas en el año 2017, indicó que anualmente fallecen 200 mil personas envenenadas por el uso indiscriminado de estos pesticidas por motivo de que el ingrediente químico se libera en el ambiente de manera intencional.

La contaminación del pasto se considera la mayor fuente de residuos de pesticidas organoclorados en el ganado vacuno por ser persistentes y peligrosos e inclusive al haber transcurrido mucho tiempo después de su aplicación. Por lo tanto, indagamos en los pisos climáticos de estudio que pertenecen en la Provincia de El Oro, si los trabajadores manipulan esta familia de pesticidas con el propósito de elaborar una base de datos descrita en Excel e investigar los ingredientes activos, categoría toxicológica, grupo al que pertenecen, el tipo de aplicación y trastornos que pueden provocar a nivel genético en el ser humano y animal.

Se presenta una problemática por la exposición de estos pesticidas que son altamente tóxicos, dispersándose de manera rápida a través de las aspersiones vías áreas para eliminar las plagas que perjudican las bananeras que se encuentran cercanas a las vaquerías y del rociamiento manual directo en los pastos, siendo la comida principal de los rumiantes. De esta manera, debemos de preservar la calidad de la leche cruda, por ser uno de los alimentos altamente consumidos, debido a los beneficios nutricionales e inmunológicos y verificar si el producto cumple con el Reglamento de control de Cadena de producción de leche establecido por la Constitución Política del Ecuador. Por todo lo

mencionado anteriormente, el propósito de nuestro trabajo de investigación es determinar la presencia de pesticidas organoclorados residuales en muestras de leche cruda que serán recolectadas en ganaderías diferentes, estableciendo las vías y rutas de exposición a lo que está expuesto el ganado vacuno y con la finalidad de prevenir riesgos en la salud de los propietarios y de la población en general.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General:

Evaluar la presencia de pesticidas organoclorados residuales en leche cruda en dos pisos climáticos de la Provincia de El Oro para prevenir riesgos en la salud humana.

1.3.2 Objetivos Específicos:

- a. Identificar los pesticidas que se encuentran en las ganaderías de estudio mediante una base de datos descrita en Excel y para el levantamiento de la información.
- b. Determinar las rutas y vías de exposición de los pesticidas organoclorados a los que está expuesto el ganado vacuno.
- c. Cuantificar los pesticidas organoclorado en leche cruda mediante la técnica de extracción en fase sólida SPE Quechers y Cromatografía de Gases con columna capilar acoplado a espectrometría de masa GC-MS.

1.4 Hipótesis

¿Las muestras de leche cruda obtenidas en diferentes ganaderías están contaminadas con residuos de pesticidas organoclorados?

1.5 Variables

1.5.1 Variable Independiente

Presencia de organoclorados residuales en muestras de leche cruda.

1.5.2 Variable Dependiente

Cantidad de organoclorados presentes en muestras de leche cruda.

CAPÍTULO II

2.1. Definición de leche

La leche natural conforme al Código Alimentario Español, es un producto íntegro, no adulterado y sin calostro que se obtiene del ordeño higiénico e ininterrumpido de las vacas lecheras sanas y bien alimentadas. Cabe recalcar que la denominación de leche es únicamente leche natural de vaca, las leches que se obtienen de otros animales domésticos sugieren el nombre de la especie correspondiente: leche de chiva, leche de oveja, leche de yegua, leche de búfalo, etc¹⁷.

2.2 Composición química de la leche cruda

La leche cruda está constituida por diversos nutrientes principales (Hidratos de Carbono, Proteínas y Grasas), incluyendo las vitaminas, sales minerales y otros componentes en pequeñas proporciones, pero que no ha sido calentada a una temperatura superior de 40 °C ni sujeto a un tratamiento de efecto equivalente¹⁷.

2.2.1 Propiedades Físico – Químicas de la leche

a. Punto de Congelación

La leche se congela por debajo de los 0°C y a medida que se adhiere agua a la leche, el punto de congelación está más cercano a cero; siendo una de las características más constantes¹⁷.

Tabla 1. Valores normales del punto de congelación de la leche¹⁷.

Leche de vaca	-0,53 y -0,57°C
Leche de cabra	-0,54 y -0,57°C
Leche de oveja	-0,57 y -0,58°C

Fuente: IFAPA, 2016

b. Punto de Ebullición

Es la temperatura de una sustancia que cambia de un estado líquido a gaseoso. La leche requiere de una temperatura mayor que la del agua alrededor de los 100,17 °C¹⁷.

c. Densidad

- ❖ La densidad de la leche de una especie determinada va a depender de varios factores:
- ❖ v La densidad varía proporcionalmente a la concentración de sólidos disueltos y en suspensión¹⁷.
- ❖ v La densidad cambia con la temperatura, siendo menor al aumentar esta¹⁷.
- ❖ v La densidad varía de forma inversa al contenido graso¹⁷.

Tabla 2. Valores normales de la densidad de la leche cruda en las ganaderías en estudio

Ganadería 1	1,028 g/ml
Ganadería 2	1,028g/ml
Ganadería 3	1,029g/ml

Se utilizó el equipo Lactoscan SA50 Número Serial 9134 determinando la densidad de las tres ganaderías en estudio y cuyos valores son los establecidos por las Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 9:2012.

d. Viscosidad

La leche es más viscosa que el agua por motivo de que las macromoléculas proteicas y la materia grasa en estado globular están presentes en la leche, la viscosidad de la leche es responsable de la resistencia de los glóbulos grasos para formar la nata¹⁷.

e. Apariencia

La leche es un líquido turbio de color blanco, el aspecto se debe a la presencia de caseínas que están unidas a iones de calcio y que contiene pigmentos importantes como son: la riboflavina y el caroteno, la leche de cabra y oveja, tiene un déficit de estos pigmentos y por tal razón la leche tendrá un color más blanco¹⁷.

2.3 La leche en la alimentación humana

La leche es uno de los alimentos que se incluye en la dieta diaria y sirve como fuente de energía para el mantenimiento del cuerpo humano. Desempeña un papel importante en el desarrollo de los dientes y huesos, fundamentalmente en los niños. Un vaso de leche ingerido, constituye el 23% de las necesidades diarias de calcio, proporcionando elementos

anticancerígenos como: ácido linoleico, esfingomiélin y el aporte de las vitaminas A y D¹⁸. La calidad de la leche se asegura con una apropiada higiene y buena manipulación, por lo tanto, el ordeño debe ser limpio, el agua que se utiliza debe ser potable o estar purificada y la recolección de la leche cruda debe ser rápida colocándolos en baldes esterilizados y adecuados. Una vez que llega a la industria el procesamiento también debe ser rápido y estar libre de contaminación¹⁹.

2.4 Concepto de pesticidas

Los pesticidas son sustancias químicas tóxicas que se utilizan para prevenir, controlar y eliminar las plagas que están presentes en los cultivos y que pueden generar graves impactos al ecosistema, producción agropecuaria y en la salud pública²⁰. Los pesticidas actúan atrayendo, seduciendo y mitigando las plagas, pero a su vez estos pueden ser muy desagradables para las plantas y animales exponiendo en peligro los alimentos que consumimos, nuestro entorno y la salud del ser humano²¹. Los pesticidas pueden ser de origen natural o sintético, estimulando o retrasando el crecimiento de las malezas en plantas, incluyendo las hojas defoliantes u hojas desecadas; para atraer y repeler a insectos, roedores u otros tipos de plagas que son nocivas para la salud²².

2.5 Clasificación de los pesticidas

Los pesticidas se clasifican de acuerdo a las características de cada grupo al que pertenecen, incluyendo su estructura química, el empleo en hogares, industrias y en la producción agropecuaria, su alta o baja toxicidad y el tiempo de prolongación en el ambiente. En la tabla 3 se describe las familia química de cada pesticida que pueden provocar daños agudos o crónicos en todo organismo vivo y que han tenido una gran demanda en las últimas décadas por la incorrecta manipulación y sobredosificación de los mismos⁴.

Tabla 3. Clasificación de los pesticidas, según la familia química⁴.

FAMILIA QUÍMICA	INGREDIENTE ACTIVO
Carbamatos	Carbaryl, methomyl, propoxur
Compuestos de origen botánico	Aceite de canola, nicotina, rotenona
Compuestos orgánicos del estaño	Cyhexatin, dowco, plictrán
Compuestos inorgánicos	Arsénico pentóxido, fosfito de magnesio, cloruro de mercurio, arseniato de plomo,

	bromuro de metilo, antimonio y fósforo blanco
Derivados del ácido fenoxiacético	Dicloroprop, picloram, silvex
Derivados bipyridilos	Cloromequat, diquat, paraquat
Derivados cloronitrofenólicos	Dinocap, dinoterb
Derivados de triazina	Atrazine, desmetryn, simazine
Organoclorados	Aldrín, endrín, DDT, endosulfán
Organofosforados	Bromophos, diclorvos, malatión
Piretroides	Cipermetrin, fenvalerato, permetrín
Tiocarbamatos	Mancozeb, maneb

Fuente: Jáquez Matas, 2013.

2.5.1 Clasificación de los pesticidas según el tipo de plaga

Existen diferentes clases de pesticidas de acuerdo a su uso y al hospedante sobre el cual actúa²³. Los principales grupos, según el tipo de plaga son:

- a. **Acaricidas:** para el control de ácaros o garrapatas que perjudican a plantas y animales.
- b. **Algicidas:** se utilizan para la destrucción de algas y otros tipos de vegetación acuática.
- c. **Bactericidas:** se emplea para el control de enfermedades bacterianas en las plantas.
- d. **Fungicidas:** destruyen los hongos que pueden perjudicar al pasto que es el alimento principal del ganado vacuno y ocasionar enfermedades en el ser humano.
- e. **Herbicidas:** destruyen la maleza y otras plantas no deseadas en el campo agropecuario.
- f. **Insecticidas:** se utilizan para controlar o matar a insectos nocivos.
- g. **Molusquicidas:** destruyen a caracoles y babosas que se impregnan en los establos de la producción pecuaria.
- h. **Nematicidas:** eliminan a toda clase de nemátodos, es decir, todos los organismos microscópicos como la lombriz que se alimenta de la raíz de la planta.

2.6 Pesticidas Organoclorados

Los pesticidas organoclorados son sustancias o mezcla de sustancias que se han utilizado desde la antigüedad para atraer, destruir o repeler plagas, plantas o animales indeseables, que perjudicarán al almacenamiento, transporte, distribución y elaboración de los alimentos. En 1960, el gobierno de EE.UU normalizó el uso del DDT por su alta toxicidad ambiental, por causar efectos perjudiciales en las glándulas suprarrenales, provocando cáncer de hígado en el ser humano. En 1972, la Agencia de Protección Ambiental (EPA), prohibió el DDT porque perjudica la vida silvestre y del individuo²⁴.

La reunión de 90 países en Suecia país Anfitrión del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), en donde se llevó a cabo la firma del Convenio de Estocolmo de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), prohibiendo el uso y la producción de 12 tóxicos orgánicos de la familia de los organoclorados, entre ellos Aldrín, Clordano, Endrín, DDT, Dieldrín, Endosulfán, Heptacloro, Heptacloro epóxido y los isómeros (alfa, beta, delta, gama) Lindano, que pueden acumularse en la grasa de los animales y tener efectos fisiológicos en un prolongado tiempo²⁴.

2.6.1 Propiedades de los Pesticidas Organoclorados

Los pesticidas organoclorados son moléculas cíclicas orgánicas e hidrocarburos clorados, algunos con poseen átomos de O en su estructura química (Metoxicloro) y otros con presencia de átomos de S (Endosulfán), tienen una alta estabilidad química, siendo resistentes al ataque de microorganismos. Son solubles en disolventes orgánicos, pero poco solubles en el agua, se acumulan en la grasa del tejido celular subcutáneo, principalmente en la leche y sangre, se eliminan del 30 – 40 % en la leche y no se destruyen con el calor²⁴.

Son volátiles y estables; algunos pueden adherirse al suelo o esparcirse en el aire, incrementado su alta persistencia en el medio natural y por ende se los identifica como agentes de exposición crónicos al individuo y animales²⁵.

2.6.2 Clasificación de los Pesticidas Organoclorados

Se clasifican en 4 grupos principales:

1. **Aromáticos:** DDT, DDD, Metoxicloro.
2. **Ciclo Alcanos:** Hexaclorociclohexano (HCH), isómero Lindano.

3. Ciclodienos: Aldrín, Clordano, Dieldrín, Endrín, Endosulfán, Heptacloro.

4. Terpenos: Canfeclor.

2.7 Efectos de los pesticidas sobre el medio ambiente

El primer uso de los hidrocarburos clorados u organoclorados fue para diferir en el fuego, el uso de estos compuestos como insecticidas se produjo cuando el benceno se enlazó al cloro líquido y tal producto sirvió para extinguir una multitud de insectos. Los Ciclodienos como Aldrín y Dieldrín se utilizaron en la década de 1940 y que, según estudios realizados, el DDT estuvo disponible durante la Segunda Guerra Mundial considerándose como el insecticida más potente en todo el mundo. Debido a su persistencia en el ambiente y en los sistemas biológicos, la mayoría de insecticidas de este grupo han sido descartados hoy en día. Sin embargo, el Endosulfán y el Lindano son los pesticidas organoclorados más biodegradables y aún se siguen utilizando en la actualidad²⁶.

La contaminación ambiental de los pesticidas es provocada por la aplicación directa en las actividades agropecuarias, el uso inapropiado de los pesticidas por parte de la población, lavado inadecuado de los tanques contenedores y los derrames accidentales de los mismos. Los residuos de pesticidas se esparcen en el ambiente perjudicando a los factores bióticos (plantas y animales), abióticos (aire, agua y suelo) y que representan un problema de salud pública en la actualidad²⁷.

2.7.1 Contaminación del aire por pesticidas

Se trata de la contaminación en el entorno aéreo por la gran extensión de los pesticidas en amplios terrenos y del arrastre de partículas en zonas vecinas, sin embargo, la dispersión de estas sustancias químicas en su forma líquida o polvo, utilizadas para descartar las plagas, es una de las prácticas aceptadas por una multitud de países, especialmente los estados desarrollados. Los insecticidas, por ejemplo pueden esparcirse en el aire para combatir insectos y por tal motivo la atmósfera se contamina con uno o varios productos químicos que pueden ser nocivos para la humanidad y el medio ambiente²⁷.

2.7.2 Contaminación del agua por pesticidas

Las impurezas de los pesticidas pueden llegar de manera directa al ser humano a través de la manipulación del agua potable o indirectamente por la cadena trófica de una complejidad de alimentos. Estos ingredientes activos pueden ser resistentes a la degradación y como consecuencia prolongarse por amplios periodos de tiempo afectando las aguas superficiales

y subterráneas en lugares de recreación, además de las necesidades domésticas, productividad en los cultivos o cuando se ingieren alimentos contaminados por estos residuos de pesticidas²⁸.

2.7.3 Contaminación del suelo por pesticidas

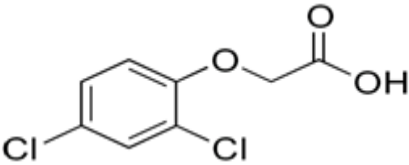
Se relaciona con la aplicación de un conjunto de insecticidas dispuestos en el suelo y que las partículas de los pesticidas son arrastradas por la lluvia que se depositan en todo organismo vivo. La acumulación de residuos de pesticidas depende del tipo de suelo, el de mayor riesgo ha sido de la familia de los organoclorados que son muy difíciles de eliminar, persistiendo en el suelo por mucho tiempo, así el Aldrín se lo ha detectado después de 4 años, seguido del hexaclorociclohexano que se conserva en un lapso de 11 años después de su aplicación y del Dicloro-difenil-tricloroetano (DDT), cuya duración es de 5-30 años, siendo el más persistente en la naturaleza. En sectores ganaderos los pesticidas se alojan en el suelo, forrajes y se adhieren en los animales domésticos, sus concentraciones se originan en la grasa del animal y por consiguiente sus residuos persisten en la leche, carne y derivados lácteos, productos que son altamente consumidos a diario²⁸.

2.8 Efectos de los pesticidas sobre la salud

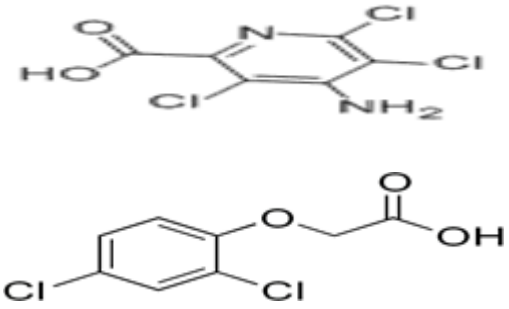
Los plaguicidas afectan al hombre a través de rutas de exposición: absorción cutánea (piel) dérmica, inhalación (tracto respiratorio) e Ingestión (sistema digestivo), aquellas rutas pueden encontrarse en alimentos, agua y en el aire, entre otros medios ambientales. Un plaguicida puede provocar daños negativos a la salud humana cuando el grado de exposición supera los niveles permisibles, con respecto a una exposición directa de plaguicidas (en la industria de los trabajadores que fabrican los pesticidas y en particular los agricultores que lo aplican), o la exposición indirecta (consumidores y transeúntes)²⁸.

2.9 Pesticidas que se utilizan en las ganaderías de estudio

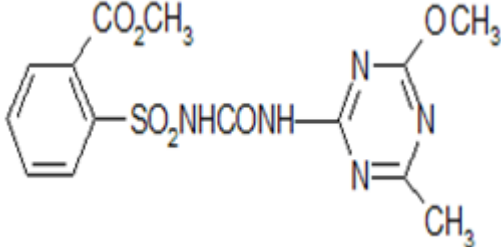
2.9.1 Cantón Balsas

Cuadro 1. Aminapac 720		
Ingrediente activo Ácido 2,4-D (diclorofenoxi acético)	Estructura Química 	Peso Molecular 221,04 g/mol
		Fórmula química $C_8H_6Cl_2O_3$
Concentración: 720 g/L	Categoría Toxicológica: II - Moderadamente peligroso	
No Cas: 94-75-7	Color de Etiqueta: Amarilla	Grupo: Herbicida Familia: Organoclorado
Tipo: sistémico selectivo hormonal	Aplicación: Para control de malezas de hoja ancha en post-emergencia	
Daño a nivel genético:	Posible causante de linfomas, efectos en el SNC, rigidez en las extremidades superiores e inferiores, daños al hígado y riñones.	

Fuente: PROFICOL, (2014).

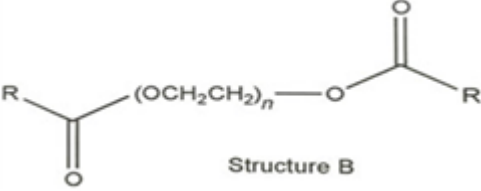
Cuadro 2. Estribo SL.		
Ingrediente activo Ácido 2,4-D + Picloram	Estructura Química 	Peso Molecular 241,46 g/mol 221,04 g/mol
		Fórmula química $C_6H_3Cl_3N_2O_2$ $C_8H_6Cl_2O_3$
Concentración: 15-150g/L	Categoría Toxicológica: II - Moderadamente peligroso	
No Cas: 1918-02-1/ 94-75-7	Color de Etiqueta: Azul	Grupo: Herbicida
Tipo: sistémico selectivo de tipo hormonal.	Aplicación: Para control de malezas de hoja en el cultivo de pastos.	
Daño a nivel genético	El picloram y el 2,4-D han causado defectos de nacimiento en animales de laboratorio.	

Fuente: Dow AgroSciences,
(2013).

Cuadro 3. Matancha 60 WG.		
Ingrediente activo metsulfuron metil 60 %	Estructura Química 	Peso Molecular 381,36 g/mol
		Fórmula química $C_{14}H_{15}N_5O_6S$ (Sulfonilurea)
Concentración: 600 g/kg	Categoría Toxicológica: IV - Producto que no ofrece peligro	
No Cas: 74223-64-6	Color de Etiqueta: Verde	Grupo: Herbicida
Tipo: sistémico, selectivo no hormonal y no volátil	Aplicación: Su uso principal es el combate post emergente de malezas de hoja ancha	
Daño a nivel genético:	No es mutagénico, no carcinogénico y no teratogénico.	

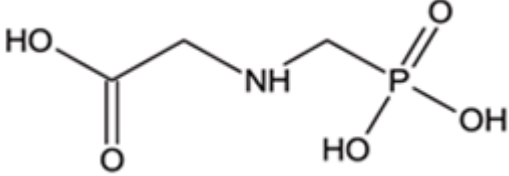
Fuente:Salas. K, LAQUINSA (2014).

2.9.2 Cantón Santa Rosa

Cuadro 4. Cosmo- IN d.		
Ingrediente activo Alquilo éter de polioxietileno	Estructura Química 	Peso Molecular 370 g/mol
		Fórmula química C ₂₃ H ₄₆ O ₃
Concentración: 271,8 g/L	Categoría Toxicológica: III - Ligeramente peligroso	
No Cas: 52292-17-8	Color de Etiqueta: Azul	Grupo: Herbicida
Tipo: no selectivo con actividad sistémica post emergente	Aplicación: Control de malezas de hoja ancha y angosta.	
Daño a nivel genético: No es fitotóxico y es inocuo para los animales y el hombre. Es degradado por los microorganismos.		

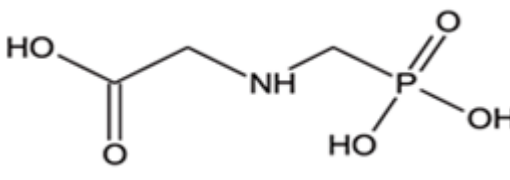
Fuente:Cosmoagro, (2013).

Cuadro 5. Glifopac 480.

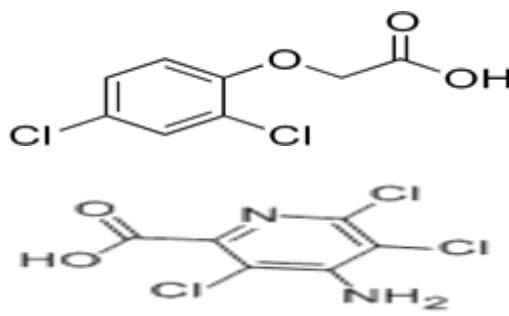
<p>Ingrediente activo</p> <p>sal isopropilamina de Glifosato</p>	<p>Estructura Química</p> 	<p>Peso Molecular</p> <p>180,063 g/mol</p>
<p>Concentración:480 g/L</p>		<p>Fórmula química</p> <p>C₄H₇NO₅P</p>
<p>Categoría Toxicológica: III - Ligeramente peligroso</p>		<p>No Cas: 38611-94-0</p>
<p>Color de Etiqueta:</p> <p>Azul</p>	<p>Grupo:</p> <p>Herbicida</p>	<p>Tipo: sistémico post emergente no selectivo</p>
<p>Aplicación: Gran control de malezas de hoja ancha y angosta</p>		
<p>Daño a nivel genético: Genera mutaciones genéticas que pueden derivar de un cáncer, generar abortos espontáneos y nacimientos con mal formaciones.</p>		

Fuente: DRAGON, (2013).

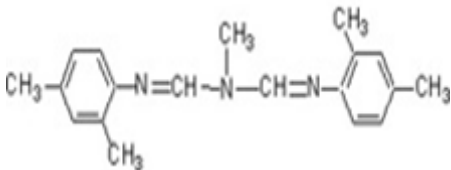
2.9.3 Cantón Machala

Cuadro 6. Glifoned.		
Ingrediente activo Glifosato	Estructura Química 	Peso Molecular 169,014 g/mol
		Fórmula química $C_3H_8NO_5P$
Concentración: 480 g/L	Categoría Toxicológica: III - Ligeramente peligroso	
No Cas: 011007	Color de Etiqueta: Azul	Grupo: Herbicida
Tipo: sistémico no selectivo post emergente	Aplicación: Se puede aplicar sobre una gran variedad de malezas gramíneas y de hoja ancha en cultivos como banano, cacao, café, etc.	
Daño a nivel genético: No es carcinogénicos en humanos, pero es mutagénico revelándose un estudio en linfocitos humanos (“in vitro”).		

Fuente: NEDERAGRO, (2014).

Cuadro 7. Tordon 101.		
Ingrediente activo Picloram + 2,4-D	Estructura Química 	Peso Molecular 241,46 g/mol 221,04 g/mol Fórmula química $C_6H_3Cl_3N_2O_2$ $C_8H_6Cl_2O_3$
Concentración: 304 g/L	Categoría Toxicológica: II - Moderadamente peligroso	
No Cas: 006753-47-5	Color de Etiqueta: Amarilla	Grupo: Herbicida
Tipo: Sistémico y selectivo	Aplicación: Para control de malezas de hoja ancha (herbáceas y arbustivas), en cultivos de cereales, praderas de gramíneas, parques y áreas no cultivadas.	
Daño a nivel genético: La exposición a cantidades excesivas puede causar efectos gastrointestinales, musculares y afectar al hígado, riñones y SNC.		

Fuente: Dow AgroSciences. (2013).

Cuadro 8. Amitraz Fulminado 20,8%.		
Ingrediente activo Amitraz	Estructura Química	Peso Molecular 293,45 g/mol
		Fórmula química C ₁₉ H ₂₃ N ₃
Concentración: 20,8 g/ml	Categoría Toxicológica: III - Ligeramente peligroso	
No Cas: 33089-61-1	Color de Etiqueta: Azul	Grupo: Insecticida (Acaricida y Garrapaticida)
Tipo: Concentrado emulsionable	Aplicación: Indicado para el control de las garrapatas del ganado vacuno y de los perros incluyendo la resistencia a los organofosforados y controlando ácaros de la sarna.	
Daño a nivel genético: Neurotoxicidad: no es clara. Teratogenicidad: negativa. Mutagenicidad: negativa. Carcinogenicidad: Posible carcinógeno humano.		

Fuente: Edifarm, (2015).

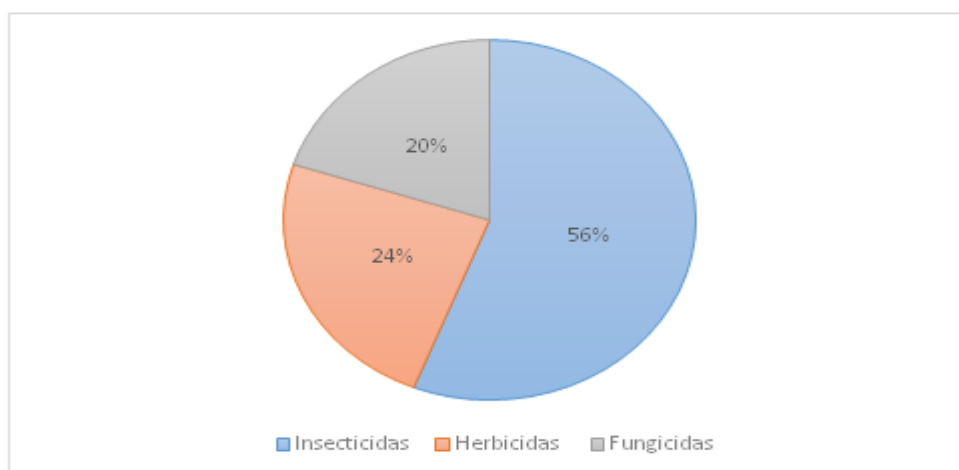
2.10 Pesticidas en el Ecuador

Según la Organización de las Naciones Unidas (ONU), los pesticidas que han sido comercializados en el Ecuador pertenecen al grupo III y IV de la categoría toxicológica siendo los menos peligrosos en cuanto a intoxicaciones agudas. Sin embargo, en la actualidad son trece los principios activos de la categoría IA y IB que se distribuyen por diferentes mercados del país, de acuerdo al registro 2016 de AGROCALIDAD¹⁶.

Se ha establecido que existen plaguicidas sumamente peligrosos en el Ecuador para los alimentos que forman parte de la canasta básica familiar, siendo un total de 428 pesticidas que han sido registrados por la Agencia de Regulación y Control Fito y Zoonosanitario, de los cuales 108 son considerados plaguicidas altamente peligrosos (PAP), representando el 25,2 % del total de registros a nivel nacional y con un valor del 36,7 % a nivel internacional¹⁶.

Los cultivos que contienen gran cantidad de plaguicidas en nuestro país, son los que están directamente asociados con la dieta ecuatoriana, destacando el arroz, banano, maíz, papa y tomate. Sin embargo, el investigador Guillermo March, recalcó que un plaguicida de la categoría IV y que es usado constantemente, puede ser más perjudicial para la salud y el ambiente, a diferencia de los pesticidas de la categoría IB que han sido usado una sola vez. El glifosato y el mancozeb son los ingredientes activos más utilizados por los agricultores, deduciendo que el 56 % de los PAP son Insecticidas, el resto de porcentaje lo ocupan los Herbicidas y Fungicidas. En la figura 1 se destaca el % de pesticidas altamente tóxicos en el Ecuador¹⁶.

Figura 1. Distribución de pesticidas de acuerdo a su clasificación (%)



Fuente:Naranjo Márquez, 2017.

Los insecticidas son una familia de pesticidas muy tóxicos porque están constituidos de ingredientes activos de mayor toxicidad, por ser los más persistentes en el ambiente y los más nocivos en el ser humano. Por lo tanto, se ha registrado en el mes de marzo del 2017 que el sector maicero sufrió una crisis desmesurada, por la presencia de un gusano denominado “cogollero”, por lo que los productores del sector, sintieron gran amenaza y alto riesgo en su inversión, lo que conllevó a un aumento de plaguicidas de la categoría I, sin darse cuenta que estas sustancias tóxicas ocasionarían un impacto en la salud de los campesinos, reportándose muchos casos de intoxicaciones por la presencia de estos pesticidas¹⁶.

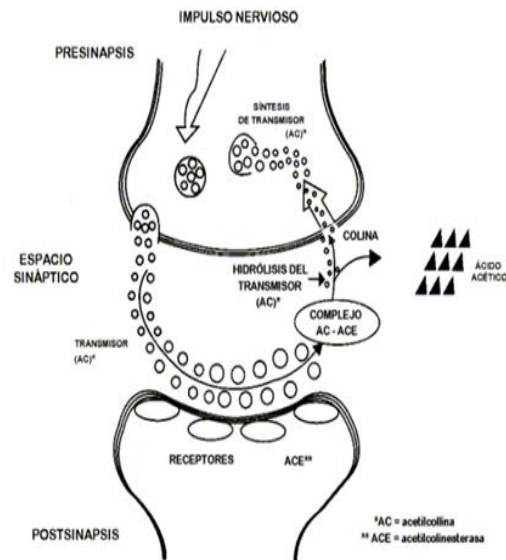
2.10.1 Agrotóxicos Altamente Tóxicos en el Ecuador

A continuación, se hace referencia de los pesticidas que se siguen utilizando en el Ecuador en relación a la categoría toxicológica IA y IB que son comercializados en el mercado nacional¹⁶.

- a. **Alaclor:** es un herbicida que se usó para el control de las hierbas de hoja ancha y se prohibió su venta por AGROCALIDAD, el 31 de diciembre del 2015 por la resolución 0364 - Reglamento para el manejo integral de desechos peligrosos, por ser nocivo para la salud y el ambiente¹⁶.
- b. **Carbofuran:** es un insecticida sistémico al cual se prohibió su comercialización el 18 de octubre del 2013 por la resolución 136 siendo pernicioso para la salud y el ambiente. Cinco años más tarde, la Unión Europea demostró que esta sustancia era la más tóxica del grupo de los CARBAMATOS y según estadísticas demostraron que existió una multitud de intoxicaciones y muertes por este mortal pesticida¹⁶.
- c. **Glifosato:** La Agencia Internacional de Investigación sobre el cáncer, determinó que es un herbicida de amplio espectro formando parte de la categoría toxicológica IIA y posiblemente cancerígeno para el ser humano. Nuestro país lo utiliza frecuentemente en el banano, caña de azúcar, papa, frejol y piña. Lamentablemente su uso excesivo ha conllevado a nacimientos prematuros y abortos. Sin embargo, el registro actualizado de AGROCALIDAD en el 2016, continúa en el grupo III, es decir, ligeramente tóxico propuesto por la OMS¹⁶.
- d. **Metamidofos:** es un insecticida organofosforado sistémico que perteneció al grupo IB. Se prohibió su uso el 23 de octubre del 2015 en la resolución 0298. Estas sustancias son inhibidores de la colinesterasa provocando hemorragias, catarro y disnea cuando son inhalados; el contacto con la piel puede causar contracciones musculares involuntarias y el contacto con los ojos puede provocar contracción de la

pupila y visión borrosa. Aunque haya sido prohibido su venta en Ecuador, aún consta en el registro del 2016¹⁶.

Figura 2: Esquema de una sinapsis colinérgica



Fuente: (Milla & Palomino, 2002:3)

- e. **Paraquat:** es un herbicida que puede ocasionar el Parkinson según estudios realizados por los Estados Unidos. En países como Suiza y Europa ha sido prohibido su venta por ser un pesticida altamente peligroso, pero que actualmente goza de registro en nuestro país. El producto más vendido que contiene paraquat es el Gramaxone¹⁶.

Tabla 4. Plaguicidas Prohibidos y Restringidos en el Ecuador¹⁶.

ACUERDO/ RESOLUCIÓN	CANTIDAD DE PRODUCTOS	CANTIDAD DE PRODUCTOS	JUSTIFICATIVO
<p>Acuerdo Ministerial No 0112.- Publicado en el Registro Oficial No 64 con fecha 12 de noviembre de 1992</p>	<p>1. Aldrín 2. Dieldrín 3. Endrín 4. BHC 5. Toxafeno 6. Clordimeform 7. Clordano 8. DDT 9. DBCP</p>	<p>10. Lindano 11. EDB 12. 2,4,5T 13. Amitrole 14. Comp. Hg y Pb 15. TCC 16. Leptophos 17. Heptacloro 18. Chlorobenzilato</p>	<p>Por ser nocivos para la salud y haber sido prohibido su fabricación y comercialización en varios países</p>
	<p>19. Methyl Parathion 20. Diethyl Parathion 21. Ethyl Parathion</p>	<p>22. Mirex 23. Dinoseb</p>	<p>Por producir contaminación ambiental</p>
	<p>24. Pentacloro-fenol</p>	<p>25. Arseniato de cobre</p>	<p>Únicamente para uso industrial no para uso agrícola</p>
<p>Acuerdo Ministerial No 333.- Publicado en el Registro Oficial</p>		<p>Para evitar la aplicación del plaguicida en el banano</p>	

No 288 con fecha 30 de septiembre de 1999	26. Aldicarb Temik 10% y 15% G		procedente de Ecuador
Acuerdo Ministerial No 123.- Publicado en el Registro Oficial No 326 con fecha 15 de mayo del 2001	27. Zineb o en combinación con otros fungicidas		Por ser potencialmente nocivo para la salud humana y prohibido su uso en algunos países
Resolución No. 015, Publicado en el Registro Oficial No. 116 con fecha 3 de octubre de 2005	28. Binapacril 29. Óxido de etileno 30. Biclورو de etileno		Por riesgos carcinogénicos y nocivos para la salud humana, animal y el ambiente
	31. Monocrotofos		Nocivos para la salud y el ambiente
	32. Dinitro Orto Cresol		Por ser un producto peligroso
Resolución No. 073, Publicado en el Registro Oficial No. 505 con fecha 13 de enero de 2009	33. Captafol 34. Fluoroacetamida 35. HCH 36. HCB 37. Paration	38. Pentaclorofenol 39. Formulaciones de polvo seco 40. Methamidophos 41. Fosfamidón	Por ser dañinos para la salud y el ambiente

Resolución No. 178, Publicado en el Registro Oficial No. 594 con fecha 12 de diciembre de 2011	42. Endosulfán y sus mezclas	Pasó a formar parte de los contaminantes orgánicos persistentes (COPs), Ecuador lo eliminó de la lista de pesticidas registrados
Resolución 136, Aprobada el 18 de octubre del 2013	43. Carbofuran y sus mezclas	Por ser nocivos para el ambiente y la salud
Resolución 0298, Aprobada el 23 de octubre del 2015	44. Metamidofos y mezclas	Ingreso al Convenio de Rotterdam por sus propiedades nocivas para la salud y el ambiente.
Resolución 136, Aprobada el 31 de diciembre del 2015	45. Alaclor y sus mezclas	Ingreso al Convenio de Rotterdam por ser nocivas para la salud y el ambiente.
Resolución 150, Aprobada el 14 de noviembre de 2017	46. Carbofuran y sus mezclas 47. Trichlorfon y sus mezclas	Ingreso al Convenio de Rotterdam por ser nocivas para la salud y el ambiente.

Fuente: AGROCALIDAD, 2018.

2.11 Datos Generales de los pisos climáticos

2.11.1 Cantón Balsas

Según datos del Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca (MAGAP), el cantón Balsas posee un clima semi-húmedo y se caracteriza por dos períodos: lluvioso y seco, cuya temperatura varía los 10 - 20°C, con una humedad relativa entre el 70 y 85 %. Las épocas de lluvia se presentan desde noviembre hasta abril y las épocas secas de mayo a octubre. Posee un clima que favorece actividades productivas: avicultura, agricultura, porcicultura y ganadería, sin embargo, esas actividades se ven limitadas por las estaciones de lluvia y sequía. Por lo tanto, es necesario implementar sistemas de riego para mantener constante la producción²⁸.

El revestimiento vegetal - natural ocupa una gran parte del territorio en el cantón Balsas y está conformada de bosques, matorrales y vegetaciones herbáceas húmedas. El pasto es el principal cultivo para el ganado vacuno con el fin de obtener una mayor producción de carne y leche; la especie de pasto cultivado es el pasto miel o chilena ocupando un área de 261,694 de hectáreas de la superficie total cantonal. Gracias a las condiciones climáticas y de fertilidad, se han podido cultivar productos agrícolas y forestales como el arroz, café, cacao, caña de azúcar, maíz y la teca, siendo esta última de gran resistencia y durabilidad²⁸. En el cantón Balsas el recurso agua se origina en las altas colinas, una de las cuencas hidrográficas es del Puyango con el 99,99 % y la cuenca del Río Arenillas que representa el 0,01 % del territorio. La red hidrográfica está constituida por ríos y quebradas, el principal es el río Balsas que es perdurable, a su vez consta de quebradas irregulares: la Tinajas, Milagro y La Esperanza²⁸.

a. Ubicación

El cantón Balsas está ubicado al Sur de la Provincia de El Oro y al Noroccidente de la Provincia de Loja²⁸.

b. Límites y Coordenadas Geográficas

La ganadería del cantón Balsas, está ubicada en las coordenadas geográficas 3°46'11'' Latitud Sur y 79°50'18'' Longitud Oeste, con una altitud de 670 msnm. Los límites son::

NORTE: Cantón Piñas

SUR: Provincia de Loja (Río Puyango)

ESTE: Sector Milagro

OESTE: Cantón Marcabellí

c. Población

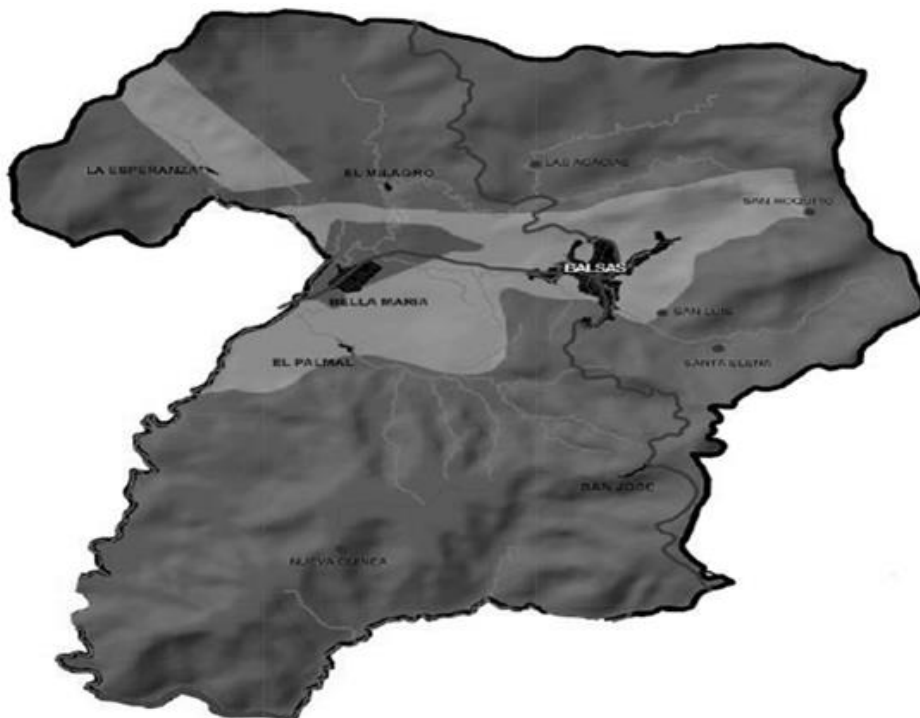
Según el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), registró el último censo en el año 2001 con una población 6,861 habitantes.

Tabla 5. Población del cantón Balsas y la Parroquia Bellamaria

Cantón/Parroquia	Población
Balsas	5,630
Bellamaria	1,231
Total	6,861

Fuente: INEC, CVPV 2001 y 2010.

Figura 3. Parroquias del cantón Balsas



Fuente: GADMB,2019.

2.11.2 Cantón Santa Rosa

El cantón Santa Rosa posee una humedad relativa del 90% y una temperatura media anual de 26°C. El uso del suelo es destinado a los pastos que son cultivados para la actividad ganadera de la zona sin olvidar los cultivos agrícolas para las siembras de banano, cacao y café²⁹.

a. Ubicación

El cantón Santa Rosa se encuentra ubicada en la parte sur occidental de la provincia de El Oro²⁹.

b. Límites y Coordenadas Geográficas

La ganadería del cantón Santa Rosa, está ubicada en las coordenadas geográficas 3°27'08" Latitud Sur y 79° 57'42" Longitud Oeste, con una altura de 12-18 msnm. Los límites son:

NORTE: cabecera cantonal del cantón Santa Rosa

SUR: con la Parroquia La Avanzada

ESTE: con la Parroquia Bellamaria

OESTE: con la Parroquia de San Antonio y Río Arenillas

c. Población

Según el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), registró el último censo en el año 2001 con una población 271,696 habitantes.

Tabla 6. Población de las Parroquias y del cantón Santa Rosa

Cantón/Parroquia	Población	%
Santa Rosa	46,200	76,51
Bellavista	2,627	4,35
Jambelí	1,565	2,59
La Avanzada	2,229	3,69
San Antonio	1,492	2,47

Torata	1,671	2,77
La Victoria	2,737	4,53
Bellamaria	1,867	3,09
Total	60,388	100

Fuente: INEC: Censo de Población, 2001.

Figura 4. Parroquias del cantón Santa Rosa



Fuente: Cartografía INEC 2001, Elaborado por: PYDLOS

2.11.3 Cantón Machala

Machala es la capital de la provincia de El Oro y es una de las ciudades principales del Ecuador. Incluye parroquias urbanas como: El Cambio, Nueve de Mayo, La Providencia, Puerto Bolívar y El Retiro considerada una parroquia rural. El clima es tropical, es decir, subhúmedo con una temperatura que varía entre los 22 – 35 °C. El cantón domina ampliamente la agricultura, la ganadería, la pesca, el comercio, la construcción y el transporte, este último está enlazado en la actividad bananera y portuaria²⁹.

a. Ubicación

El cantón Machala se encuentra ubicado al sur oeste del país y al noroeste con la provincia de El Oro²⁹.

b. Límites y Coordenadas Geográficas

La ganadería del cantón Machala está ubicado en las coordenadas geográficas 3°23'67" Latitud Sur, 79°54'52" Longitud Oeste con una altura de 6 msnm. Los límites son:

NORTE: con el cantón Machala y la Parroquia el Cambio

SUR: con el cantón Santa Rosa

ESTE: con las Parroquias La Victoria y Buenavista

OESTE: con el Archipiélago de Jambelí

c. Población

Según el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC), registró el último censo en el año 2001 con una población 271,696 habitantes.

Tabla 7. Población del Cantón Santa Rosa y la Parroquia El Retiro.

Cantón/Parroquia	Población	%
Machala	213,850	98,23
El Retiro	3,846	1,77
Total	217,696	100

Fuente: Cartografía INEC 2001/Elaborado por: PYDLOS

Figura 5. Parroquias del cantón Machala.



Fuente: Cartografía INEC 2001/Elaborado por: PYDLOS

2.12 CONSTITUCIÓN POLÍTICA DEL ECUADOR

2.12.1 Derechos del buen vivir

Art. 13.- Las personas y colectividades tienen derecho al acceso seguro y permanente a alimentos sanos, suficientes y nutritivos; preferentemente producidos a nivel local y en correspondencia con sus diversas identidades y tradiciones culturales.

El Estado ecuatoriano promoverá la soberanía alimentaria³⁰.

2.12.2 Salud

Art. 32.- La salud es un derecho que garantiza el Estado, cuya realización se vincula al ejercicio de otros derechos, entre ellos el derecho al agua, la alimentación, la educación, la cultura física, el trabajo, la seguridad social, los ambientes sanos y otros que sustentan el buen vivir.

El Estado garantizará este derecho mediante políticas económicas, sociales, culturales, educativas y ambientales y el acceso permanente, oportuno y sin exclusión a programas, acciones y servicios de promoción y atención integral de salud, salud sexual y salud reproductiva. La prestación de los servicios de salud se regirán por los principios de equidad, universalidad, solidaridad, interculturalidad, calidad, eficiencia, eficacia, precaución y bioética, con enfoque de género y generacional³⁰.

2.12.3 Soberanía Alimentaria

Art. 281.- La soberanía alimentaria constituye un objetivo estratégico y una obligación del Estado para garantizar que las personas, comunidades, pueblos y nacionalidades alcancen la autosuficiencia de alimentos sanos y culturalmente apropiados de forma permanente. Para ello, será responsabilidad del Estado:

- 1.** Impulsar la producción, transformación agroalimentaria y pesquera de las pequeñas y medianas unidades de producción, comunitarias y de la economía social y solidaria.
- 2.** Adoptar políticas fiscales, tributarias y arancelarias que protejan al sector agroalimentario y pesquero nacional, para evitar la dependencia de importaciones de alimentos.
- 3.** Fortalecer la diversificación y la introducción de tecnologías ecológicas y orgánicas en la producción agropecuaria.

- 4.** Promover políticas redistributivas que permitan el acceso del campesinado a la tierra, al agua y otros recursos productivos.
- 5.** Establecer mecanismos preferenciales de financiamiento para los pequeños y medianos productores y productoras, facilitándoles la adquisición de medios de producción.
- 6.** Promover la preservación y recuperación de la agrobiodiversidad y de los saberes ancestrales vinculados a ella; así como el uso, la conservación e intercambio libre de semillas.
- 7.** Precautelar que los animales destinados a la alimentación humana estén sanos y sean criados en un entorno saludable.
- 8.** Asegurar el desarrollo de la investigación científica y de la innovación tecnológica apropiada para garantizar la soberanía alimentaria.
- 9.** Regular bajo normas de bioseguridad el uso y desarrollo de biotecnología, así como su experimentación, uso y comercialización.
- 10.** Fortalecer el desarrollo de organizaciones y redes de productores y de consumidores, así como la de comercialización y distribución de alimentos que promueva la equidad entre espacios rurales y urbanos.
- 11.** Generar sistemas justos y solidarios de distribución y comercialización de alimentos. Impedir prácticas monopólicas y cualquier tipo de especulación con productos alimenticios.
- 12.** Dotar de alimentos a las poblaciones víctimas de desastres naturales o antrópicos que pongan en riesgo el acceso a la alimentación. Los alimentos recibidos de ayuda internacional no deberán afectar la salud ni el futuro de la producción de alimentos producidos localmente.
- 13.** Prevenir y proteger a la población del consumo de alimentos contaminados o que pongan en riesgo su salud o que la ciencia tenga incertidumbre sobre sus efectos.
- 14.** Adquirir alimentos y materias primas para programas sociales y alimenticios, prioritariamente a redes asociativas de pequeños productores y productoras³⁰.

2.13 LEY ORGÁNICA DE SALUD - 2017

2.13.1 De la alimentación y nutrición

Art. 16.- El Estado establecerá una política intersectorial de seguridad alimentaria y nutricional, que propenda a eliminar los malos hábitos alimenticios, respete y fomente los conocimientos y prácticas alimentarias tradicionales, así como el uso y consumo de productos y alimentos propios de cada región y garantizará a las personas, el acceso permanente a alimentos sanos, variados, nutritivos, inocuos y suficientes.

Esta política estará especialmente orientada a prevenir trastornos ocasionados por deficiencias de micronutrientes o alteraciones provocadas por desórdenes alimentarios³¹.

Art. 18.- La autoridad sanitaria nacional, en coordinación con los gobiernos seccionales, las cámaras de la producción y centros universitarios desarrollará actividades de información, educación, comunicación y participación comunitaria dirigidas al conocimiento del valor nutricional de los alimentos, su calidad, suficiencia e inocuidad, de conformidad con las normas técnicas que dicte para el efecto el organismo competente y de la presente Ley³¹.

2.13.2 Salud y seguridad ambiental

Art. 95.- La autoridad sanitaria nacional en coordinación con el Ministerio de Ambiente, establecerá las normas básicas para la preservación del ambiente en materias relacionadas con la salud humana, las mismas que serán de cumplimiento obligatorio para todas las personas naturales, entidades públicas, privadas y comunitarias.

El Estado a través de los organismos competentes y el sector privado está obligado a proporcionar a la población, información adecuada y veraz respecto del impacto ambiental y sus consecuencias para la salud individual y colectiva³¹.

Art. 129.- El cumplimiento de las normas de vigilancia y control sanitario es obligatorio para todas las instituciones, organismos y establecimientos públicos y privados que realicen actividades de producción, importación, exportación, almacenamiento, transporte, distribución, comercialización y expendio de productos de uso y consumo humano.

La observancia de las normas de vigilancia y control sanitario se aplican también a los servicios de salud públicos y privados, con y sin fines de lucro, autónomos, comunitarios y de las empresas privadas de salud y medicina prepagada³¹.

2.14 REGLAMENTO DE CONTROL Y REGULACIÓN DE CADENA DE PRODUCCIÓN DE LECHE. ACUERDO MINISTERIAL 36 - REGISTRO OFICIAL 231 DE 27-ABR.-2018

2.14.1 Objeto, Ámbito de Aplicación y Principios

Art. 1.- Asegurar la inocuidad y calidad en los procesos de producción, manipulación, elaboración, almacenamiento, transporte y comercialización de la leche y sus derivados, incluido suero de leche, para garantizar el acceso a los mercados, enmarcadas en el fomento, promoción, desarrollo de la producción delimitando las competencias de las instituciones para regular y controlar la cadena de producción de leche y sus derivados; prevenir las prácticas anticompetitivas que puedan inducir a un error, confusión o engaño a los consumidores³².

Art.2.- Las disposiciones contenidas en este Reglamento se aplicarán en todo el territorio nacional, y en los siguientes ámbitos:

1. A la leche obtenida de animales de la especie bovina, caprina, ovina y bufalina, destinada al procesamiento, elaboración y comercialización de productos y sus derivados; para el consumo humano.
2. A todos los establecimientos donde se ordeñe, acopie, procese, manipule, envase, transporte, comercialice, importe o exporte leche y sus derivados; incluido el suero de leche.
3. A las actividades de inspección, vigilancia y control que ejerzan las autoridades competentes sobre la producción primaria, acopio, industrialización (procesamiento y envase), manipulación, almacenamiento, transporte y comercialización; así como también a los insumos utilizados en la cadena de producción³².

Art. 3.- Para la aplicación de este reglamento, se observarán los principios de legalidad, trato justo, igualdad, calidad, vigencia tecnológica, oportunidad, concurrencia, inclusión económica y social, soberanía alimentaria y transparencia⁴³.

2.14.2 De la recolección de la leche

Art.15.- Recolección de la leche cruda:

1. La leche cruda debe cumplir con lo establecido en las Normas Técnicas y Reglamentos vigentes en el ámbito de competencia de cada una de las partes, previo a la recepción en las fincas y/o centros de acopio o plantas procesadoras lácteas;

2. La leche deberá recolectarse en recipientes fabricados con materiales de grado alimenticio con especificidad en leche y se deberá presentar la documentación técnica de los mismos. Estos recipientes serán de uso exclusivo para la recolección de leche.
3. Todas las personas que estén en contacto y manipulen leche cruda al momento de su recolección, deberán cumplir con lo estipulado en la Guía de Buenas Prácticas de Pecuarias de Producción de Leche emitida por la autoridad competente³².

Art. 16.- La leche ordeñada y filtrada se enfriará inmediatamente a una temperatura no superior a 4 grados centígrados +/- 2 grados centígrados, y se mantendrá en estas condiciones, durante el almacenamiento en finca y/o centro de acopio. En el caso del ordeño de la tarde, se podrá consolidar con la leche del ordeño del día siguiente, para su entrega³².

Art. 17.- Las fincas productoras de leche que no dispongan de equipamiento para enfriar leche, contarán como mínimo con fosas debidamente acondicionadas, limpias y protegidas de contaminación y radiación solar, que cuente con suministro de agua fría corriente, con capacidad para almacenamiento de todos los recipientes que contengan leche cruda correspondiente a la recolección de un ordeño debidamente identificados, debiendo transportar en un lapso no mayor una hora a un centro de acopio a la planta procesadora³².

2.15 REGLAMENTO REGISTRO SANITARIO, PLAGUICIDAS, USO DOMÉSTICO, INDUSTRIAL Y SALUD PÚBLICA

2.15.1 De la Comercialización

Art. 29.- De acuerdo a los requerimientos de preparación, el contenido máximo unitario, la toxicidad del ingrediente activo y del producto final, los plaguicidas podrán ser de venta libre o de venta especializada, condición que será establecida en el respectivo Registro Sanitario³³.

Art.30.- Serán plaguicidas de venta libre aquellos plaguicidas de uso doméstico, que cuentan con Registro Sanitario vigente, cuyo ingrediente activo corresponda a la categoría toxicológica III o IV de la Organización Mundial de la Salud, y estén listos para su uso sin requerir manipulación o preparación posterior. Los rodenticidas que se expendan listos para su utilización podrán ser de cualquier categoría toxicológica³³.

CAPÍTULO III

3.1 DISEÑO METODOLÓGICO

3.1.1 Objeto de estudio

El objeto de estudio de la presente investigación son muestras de leche cruda que serán recolectadas en tres ganaderías correspondientes a dos pisos climáticos de la provincia de El Oro e identificaremos si existe la presencia de residuos de pesticidas organoclorados en el producto.

3.1.2 Unidad de Análisis

La unidad de análisis para el respectivo estudio de investigación son las muestras de leche cruda que serán recolectadas durante el período Junio - Julio del 2019 aplicando la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-ISO 707.

3.1.3 Ubicación Geográfica

Geográficamente los cantones Balsas (parte alta), Santa Rosa y Machala (parte baja) pertenecen a diferentes distritos N° 07D04, 07D06 y 07D02 ubicados en los dos pisos climáticos respectivamente de la zona 7, Provincia de El Oro.

Cuadro 9. Coordenadas Geográficas de las ganaderías en estudio

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

3.1.4 Universo

Las tres ganaderías en estudio tienen un total de 302 vacas lecheras.

a. Características del Ganado Vacuno en los pisos climáticos de estudio

Las vacas existentes en la ganadería del cantón Balsas son de razas puras (Holstein negro); las vacas mestizas Bos Taurus (Brown Swiss, Brahman, Jersey, Holstein negro, Holstein rojo), pertenecen al cantón Santa Rosa y las vacas de razas mixtas (Brown Swiss con Brahman) corresponden al cantón Machala. El ganado vacuno se encuentra bajo un sistema de manejo alimentario basado en pasto y balanceado que es elaborado por los empleados de cada vaquería, además se alimentan de ensilaje de maíz (triturado), turalla de maíz y rechazo de guineo.

El agua de bebida para los animales es obtenida de varias formas: en el cantón Balsas se obtiene desde los canales de riego hasta los efluentes del río Balsas; la parroquia Bellavista perteneciente al cantón Santa Rosa, el ganado vacuno obtiene agua para beber a partir de pozo y de la laguna La Tembladera y en la parroquia El Retiro perteneciente al cantón Machala, el ganado vacuno obtiene el agua de bebida de un pozo realizándose el cambio diario de la misma.

3.1.5 Población de estudio

Leche cruda del ganado vacuno en los dos pisos climáticos de la provincia de El Oro.

3.1.6 Muestras de estudio

Se realizará la toma de muestra en dos períodos diferentes:

Se tomaron 6 muestras de leche cruda, considerándose 3 en cada período (junio - julio), que se extraerán de tres ganaderías diferentes, cada uno formado por razas puras (ganadería de la parte alta) y razas mezcladas y mixtas (ganaderías de la parte baja), escogidas aleatoriamente al momento del ordeño.

Cuadro 10. Horario de recolección de muestras, transporte y análisis

Hora Ganaderías	Hora de recolección de las muestras	Hora del transporte de las muestras	Hora de los análisis
Ganadería 1	5:30 - 6:00 am	9:00 pm- 7:00 am	8:00 am - 17:00 pm
Ganadería 2	8:00 - 8:30 am	9:00 pm - 7:00 am	8:00 am - 17:00 pm
Ganadería 3	6:30 - 7:00 am	9:00pm - 7:00 am	8:00 am - 17:00 pm

3.1.7 Tipo y Diseño de Investigación

Tipo de investigación: Experimental

Diseño de Investigación: Transversal

3.2 Materiales y Métodos

3.2.1 Equipos

- a. Sistema de Cromatografía de Gases. Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N, acoplado a espectrómetro de masas 5973N, autosampler 7683 series, MSD Productivity ChemStation, Revision D.02.00.SP1, NIST, Mass Spectral Library, Revision 2005, NBS, Wiley, NIST 98, NIST05.
- b. Columnas: HP – 5MS. Agilent.
- c. Plancha de Agitación: Barnstead SHKA 2000
- d. Vortex: Heidolph REAXtop
- e. Campana de extracción de gases:ESCO SPD-4A2
- f. Centrífuga: Thermo scientific IEC CL10
- g. Sistema de Roto evaporación con accesorios marca Buchi modelo V-700
- h. Balanza Analítica
- i. Refrigerador

3.2.2 Materiales

- a. Frascos de vidrio ámbar 1000 ml
- b. Balones fondo redondo de 50 y 100 mL, boca esmerilada
- c. Viales de almacenamiento de 4 mL
- d. Viales de inyección 2 mL
- e. Gradilla de madera para tubos de centrífuga
- f. Probeta de plástico de 25 mL

- g. Tubos Falcon^{FT} de 50 mL y 15 mL
- h. Micropipetas automáticas de 10 - 100 uL y 100 - 1000 uL
- i. Puntas para micropipetas automáticas 10 – 100 uL y 100 uL – 1000 uL
- j. Hielera Cooler de plástico
- k. Baldes de plásticos
- l. Embudos pequeños de plásticos
- m. Cucharones de aluminio
- n. Cinta Parafilm
- o. Etiquetas
- p. Marcador
- q. KIT QUECHERS EXTRACTION MIX
- r. KIT QUECHERS CLEAN UP (ALTO CONTENIDO DE GRASA)
- s. Gases: Helio, Nitrógeno – calidad comercial estándar alta pureza (99.9990%)
- t. Bolsas de Hielo Gel
- u. Leche (muestra)

3.2.3 Reactivos y sustancias

- a. Acetato de Etilo grado analítico o pesticida
- b. Acetonitrilo grado analítico o pesticida
- c. Acetona
- d. Agua destilada
- e. Agua tipo I
- f. Metanol grado analítico o pesticida
- g. N- Hexano grado analítico o pesticida

h. Estándar analítico de pesticidas organoclorados, SS CLP Organochlorine Pesticide Mix 2000 ug/ml in tolueno: hexano (50:50), SUPELCO 4S7426-U.

i. Sulfato de sodio anhidro granular

3.2.4 Métodos

a. **Extracción de Pesticidas:** es la primera etapa en la preparación y tratamiento de la muestra en estudio. Durante la extracción, se logra aislar los analitos de la matriz; las interferencias se pretenden eliminar durante el proceso de purificación, después de la etapa de extracción. Sin embargo, al momento de elegir un método para la extracción de los pesticidas que se desea identificar en cualquier alimento, se deberá tener en consideración las particularidades del compuesto a separar, así como la naturaleza de la matriz y de esta manera optimizar la efectividad de esta etapa¹.

b. **Extracción Quechers:** consiste en una partición líquida con un disolvente orgánico, en la que ha sido aplicable por muchos laboratorios en todo el mundo y por ende se la considera una técnica rápida en la que nos permite conseguir resultados precisos y de alta calidad; es económica porque se necesita poca cantidad de solventes y reactivos para determinar los residuos de pesticidas que se pretende analizar en diferentes matrices complejas, dígase de las frutas y hortalizas, realizando el trabajo experimental de manera simple y rápida³⁴⁻³⁵.

c. **Extracción en Fase Sólida:** se realiza una extracción con disolventes miscible en agua (Acetona o Acetonitrilo) de una pequeña cantidad de muestra representativa de la original. Posteriormente se adicionan sales de cloruro de sodio o sulfato de magnesio, en la que se produce la separación del líquido en dos fases, de tal manera que los pesticidas se transfieran de la fase acuosa a la orgánica; y se pretende tener en consideración el tipo de muestra que se va analizar, la naturaleza del disolvente, las sales que se pretende emplear, el pH y todo los factores que pueden influir en la efectividad final de la extracción³⁶.

d. **Extracción en fase sólida dispersiva (dSPE):** consiste en la eliminación del agua y la respectiva purificación de la muestra, en esta etapa se añade un material absorbente como es el caso de la amina primaria y secundaria (PSA), cuya función es eliminar las interferencias de la matriz y aplicar un agente desecante adecuado³⁷.

e. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas: es la técnica más utilizada para la determinación de residuos de pesticidas, detectando los analitos principales de una matriz, a través de la selección de iones específicos, proporcionando información necesaria, sin interferencia misteriosa y a su vez que inducen análisis efectivos³⁸⁻³⁹. Por medio de este método, se logra disminuir interferencias de la matriz y permite mejorar los límites de detección y cuantificación, resultando ser un método de cuantificación de interés e identificar sus metabolitos siendo íntegro en concentraciones trazas de una variedad de matrices, mostrando una alta selectividad al localizar los comportamientos de ionización para cada compuesto. La GC-MS se ha convertido en uno de los métodos analíticos más utilizados para la identificación y cuantificación de residuos de pesticidas en alimentos debido a su mayor selectividad, sensibilidad y la necesidad de confirmación⁴⁰.

3.3 Técnicas

a. Técnica de Muestreo (Recolección y Transporte de las muestras)

Se establecieron 3 ganaderías (1 de la parte alta y 2 de la parte baja), se realizó dos tomas de muestras, la primera fue en el mes de Junio, se recolectó muestras de leche cruda (mezcla de varias vacas) de cada ganadería, las muestras de leche cruda fueron tomadas por la mañana en un horario de 5:30 - 6:00 am, 8:00 - 8:30 am y 6.30 - 7:00, esto con el fin de aprovechar el momento del ordeño; la segunda toma de muestra se efectuó en el mes de Julio estableciéndose, aplicando la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-ISO 707. Las muestras de leche cruda fueron trasvasadas en frascos de vidrio con su respectiva rotulación, conservadas a 4 °C y manteniendo la temperatura de las muestras de leche cruda en bolsas de gel hielo y colocadas en un Cooler de plástico durante el transporte (10 horas). De esta manera realizamos los análisis respectivos en el Laboratorio de Investigación en Toxicología en Salud - Ambiental del Centro de Investigación y Laboratorios de Evaluación de Impactos en la Salud Colectiva de la Universidad Andina Simón Bolívar.

b. Técnica para la separación de pesticidas en leche cruda

Las muestras de leche cruda tuvieron una etapa de extracción-particionamiento. En esta etapa, se implementó la versión QUEChERS: método oficial AOAC 2007.01. Para este método, se usó el kit de extracción QuEChERS AOAC 2007.01 con 15 mL de leche cruda (3 repeticiones), dotado de 12 tubos de polipropileno para centrifuga de 50 mL (incluidos los dos tubos que sirvieron de control y un tubo que sirvió de blanco), 12 paquetes con 6,0 g de

Sulfato de Magnesio ($MgSO_4$) el cual está encargado de mejorar la recuperación del analito facilitando la partición de los pesticidas organoclorados en la fase orgánica (acetonitrilo), gracias a que retiene agua y 1,5 g de acetato de sodio aplicado para compuestos sensibles a pH alcalinos. Como solvente de extracción se usaron 15 mL de Acetonitrilo con un 1% de Ácido acético.

Para la limpieza de los extractos se estableció la extracción en fase sólida dispersiva (d-SPE), en la que se tomó una alícuota de 8 mL de la fase superior del producto de extracción del método AOAC 2007.01, se le adicionó un tubo con 900 mg de $MgSO_4$ para eliminar el exceso de agua residual, 150 mg de PSA (Amina Primaria/Secundaria) para eliminar ácidos orgánicos, ácidos grasos y azúcares y 150 mg de C18 (Octadecilsilano Agilent), con el fin de eliminar grasas, esteroides y otras interferencias no polares de las muestras. La mezcla se agitó por 30 segundos en el Vortex y se centrifugó por 10 minutos a 4500 rpm. Se tomaron 5 mL de la capa superior y se añadió a unos balones de fondo redondo los cuales fueron utilizados por el sistema de Roto evaporación a una presión de 273 Barr y una temperatura de 65 °C con el fin de evaporar los solventes orgánicos o acuosos. Se adicionó 3 repeticiones de 500 uL de Acetato de Etilo + Hexano 1:1 (solventes usados para la cromatografía de gases) a cada balón y se trasvasó en pequeños viales de 1,5 ml que sirvieron de inyectores para el análisis en la GC-MGy así determinar los pesticidas organoclorados en las distintas muestras de leche cruda.

c. Técnica para la separación de pesticidas en leche cruda

Para el análisis por GC/MS se usó un volumen de inyección de 3 uL en modo de inyección Splitless, gas portador helio, en una columna HP-5 MS AGILENT (30m x 250 um x 0,25 um). La programación de temperatura de horno fue la siguiente: 70 °C (1 min), 190 °C (4 min), hasta 300 °C (17,5 min); la temperatura del inyector fue de 250 °C. El detector espectrofotómetro de masa trabajó en modo de ionización bajo una temperatura de fuentes de iones de 230°C y de 150 °C de cuadrupolo. La separación de los picos fue analizada en una columna SPBB-5,30 m x 0.53 mm x 1.5 um de 150°C a 300°C (10 min) en 4°C/min. Fueron utilizados como gas portador (Helio 99,999%) y como gas auxiliar N_2 (99,999%).

CAPÍTULO IV

4.1 RESULTADOS

Nuestra investigación se basó en la evaluación de los valores residuales de pesticidas organoclorados en leche cruda, cuyas muestras las obtuvimos directamente del ordeño manual y mecánico en tres ganaderías que se encuentran en dos pisos climáticos de la Provincia de El Oro y seleccionadas por su buena producción y demanda. Las instituciones MAGAP y AGROCALIDAD no facilitaron un registro de pesticidas que se manipulan con frecuencia a nivel cantonal y provincial, confirmando que dichas entidades no pueden aportar con la información necesaria para nuestro estudio de investigación, por cumplimiento de reglamentos o directrices a los que se rigen.

Cuadro 11. Pesticidas que se utilizan en las ganaderías en estudio

En el cuadro 11, se indican los pesticidas que son utilizados en los pisos climáticos en estudio, confirmando la inexistencia de la familia de los organoclorados, pero si la presencia de 7 Herbicidas como: Aminapac, Estribo SL, Matancha, Cosmo - IN d, Glifopac, Glifoned, Tordon 101 utilizados para eliminar la mala hierba del pasto y sólo un Insecticida (Acaricida - Garrapaticida) que es el Amitraz fulminado usado para erradicar los ácaros y garrapatas que se adhieren al pelaje del ganado vacuno.

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

Cuadro 12. Características consideradas para la primera toma de muestra

Características Ganaderías	pH	Temperatura	Densidad	% Grasa
Ganadería 1	6,79	16,3 °C	1,028 g/mL	3,77%
Ganadería 2	6,93	15,7 °C	1,026 g/mL	3,94%
Ganadería 3	6,80	20,4 °C	1,029 g/mL	4,30%

Cuadro 13. Características consideradas para la segunda toma de muestra

Características Ganaderías	pH	Temperatura	Densidad	% Grasa
Ganadería 1	6,77	17,3 °C	1,028 g/mL	3,77%
Ganadería 2	6,89	17 °C	1,026 g/mL	3,93%
Ganadería 3	6,81	20,9 °C	1,029 g/mL	4,29%

Cu

adro 14. Características consideradas para la última toma de muestra

Características Ganaderías	pH	Temperatura	Densidad	% Grasa
Ganadería 1	6,76	17,7 °C	1,028 g/mL	3,76%

En los cuadros 12 y 13 se consideran las características físicas y químicas de la primera y segunda toma de muestra obteniendo el % Grasa de la Ganadería 1 que es menor a diferencia de las Ganaderías 2 y 3, debido a la presencia de agua, sin embargo, en el cuadro 14, se consideran las características físicas y químicas de la última toma de muestra de la Ganadería 1, en la que los valores se mantienen estables.

Cuadro 15. Tiempo de retención y principales Iones de los analitos

Número	Tiempo de Retención	Iones	Analitos
1	9.8	181-183-219-111	α -Lindano
2	10.3	181-183-219-111	γ -Lindano
3	10.8	100-272-237-337	Heptacloro
4	11.4	263-66-91-293	Aldrín

5	11.75	181-219-109-145	β -Lindano
6	11.75	181-219-109-145	δ -Lindano
7	12.8	353-81-237-357	Heptacloro Epóxido
8	13.5	195-241-170-339	Endosulfán I
9	13.9	373-377-237-272	Trans Clordano
10	13.9	373-377-237-272	Clordano
11	14.1	246-318-176-105	pp DDE
12	14.5	79-263-108-345	Dieldrín
13	15.1	263-81-209-281	Endrín
14	16	235-165-199-237	44' DDD
15	16.6	195-237-159-269	Endosulfán II
16	16.8	235-165-237-199	pp' DDT
17	17.6	67-345-250-279	Endrín Aldehído
18	18.2	272-229-387-422	Endosulfán Sulfato
19	19	227-228-152-274	Metoxicloro
20	19.5	317-67-250-345	Endrín Ketona

En el cuadro 15, se muestra el tiempo de retención y los iones principales que se utilizaron para el desarrollo de la curva de calibración que junto con el cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas detectarán los analitos de interés a través del programa DataAnalysis propio del equipo.

Las muestras fueron recolectadas en dos períodos (junio y julio), las mismas que fueron analizadas con la técnica QUECHERS por ser una de las más efectivas, rápida y sencilla en cuanto a la separación de los Organoclorados en diferentes matrices. Posteriormente se utilizó el Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N, acoplado a espectrómetro de masas 5973N, por ser una técnica analítica que es sensible al momento de detectar compuestos volátiles y que tienen un peso molecular menor a 1000 g/mol.

Los resultados se mostrarán en el siguiente orden: primero los resultados de los análisis de las primeras muestras recolectadas de las tres ganaderías en estudio, posteriormente se presentarán los resultados de los análisis de las segundas muestras y adicional obtuvimos resultados de la última muestra de una ganadería en específica para confirmar la presencia o no de los analitos; las mismas que fueron analizadas en el en el Laboratorio de Investigación en Toxicología en Salud - Ambiental del Centro de Investigación y Laboratorios de Evaluación de Impactos en la Salud Colectiva de la Universidad Andina Simón Bolívar de la ciudad de Quito.

Cuadro 16. Resultados de análisis de la primera toma de muestra de la Ganadería 1

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	9.989	181	492	Below Cal	#1
Gama BHC	10.603	181	185	Below Cal	#1
Heptacloro	11.036	100	4256	34.57 ppb	#35
Aldrín	0.000	263	0	N.D.	
Beta BHC	11.870	181	2800	Below Cal	#1

Delta BHC	12.430	181	4666	74.22 ppb	#1
Heptacloro epóxido	0.000	353	0	N.D.	
Endosulfan I	13.729	195	344	Below Cal	#14
Trans clordano	0.000	373	0	N.D.	
Cis clordano	0.000	373	0	N.D.	
pp DDE	14.195	246	71	Below Cal	#25
Dieldrín	14.747	79	3928	15.49 ppb	#27
Endrín	15.509	263	115	Below Cal	#1
44' DDD	0.000	235	0	N.D.	
Endosulfan II	16.744	195	11	Below Cal	#19
pp' DDT	16.852	235	1141	21.93 ppb	#1
Endrín aldehído	17.788	345	2253	Below Cal	#15
Endosulfan sulfato	18.649	272	133	5.67 ppb	#33
Metoxicloro	18.620	227	363	8.53 ppb	#1
Endrín Ketona	19.528	67	7259	224.36 ppb	#26

En el cuadro 16 se muestran los resultados de la primera muestra de la G1 en el mes de Junio, en donde 5 analitos no fueron detectados, entre ellos: Aldrín, Heptacloro epóxido, Trans y Cis Clordano y 44' DDD; 8 analitos estuvieron por debajo de sus unidades de concentración: Alfa, Gama, Beta BHC, Endosulfán I, pp DDE, Endrín, Endosulfán II, Endrín Aldehído y 7 analitos calificados fuera del rango: Heptacloro, Delta BHC, Dieldrín, pp' DDT, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro y Endrín Ketona y que no fueron mayores al 80% del Q value para ser considerados como positivos.

Cuadro 17. Resultados de análisis de la primera toma muestra de la Ganadería 2

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	10.003	181	4126	13.27 ppb	# 1
Gama BHC	10.606	181	354	Below Cal	# 1
Heptacloro	11.038	100	2317	17.90 ppb	# 39
Aldrín	11.631	263	299	Below Cal	# 1
Beta BHC	11.875	181	4159	Below Cal	# 1
Delta BHC	12.431	181	4819	76.71 ppb	# 1
Heptacloro epóxido	0.000	353	0	N.D.	
Endosulfan I	13.774	195	2535	45.30 ppb	# 29
Trans clordano	0.000	373	0	N.D.	
Cis clordano	0.000	373	0	N.D.	

pp DDE	14.190	246	179	Below Cal	# 79
Dieldrín	14.745	79	4990	21.57 ppb	# 16
Endrín	15.508	263	230	0.71 ppb	# 1
44' DDD	16.475	235	211	Below Cal	# 1
Endosulfan II	16.708	195	48	Below Cal	# 19
pp' DDT	17.194	235	518	17.66 ppb	# 1
Endrín aldehído	17.752	345	624	Below Cal	# 15
Endosulfan sulfato	18.557	272	823	42.53 ppb	# 31
Metoxicloro	18.631	227	34235	114.29 ppb	#1
Endrín Ketona	19.575	67	81822	253.74 ppb	# 28

En el cuadro 17 se muestran los resultados de la primera muestra de la G2, en donde 3 analitos no fueron detectados, entre ellos: Heptacloro epóxido, Trans y Cis Clordano; 7 analitos estuvieron por debajo de sus unidades de concentración: Gama BHC, Aldrín, Beta BHC, pp DDE, 44' DDD, Endosulfán II, Endrín Aldehído y 10 analitos calificados fuera del rango: Alfa BHC, Heptacloro, Delta BHC, Endosulfán I, Dieldrín, Endrín, pp' DDT, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro, Endrín Ketona y que no fueron mayores al 80% del Q value para ser considerados como positivos.

Cuadro 18. Resultados de análisis de la primera toma de muestra de la Ganadería 3

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	9.990	181	770	Below Cal	# 1
Gama BHC	10.609	181	406	Below Cal	# 1
Heptacloro	11.039	100	4634	37.81 ppb	# 35
Aldrín	11.600	263	141	Below Cal	# 1
Beta BHC	11.871	181	354	Below Cal	# 1
Delta BHC	12.432	181	6109	97.75 ppb	# 1
Heptacloro epóxido	12.910	353	1592	1.92 ppb	# 1
Endosulfan I	13.727	195	404	0.62 ppb	# 40
Trans clordano	13.583	373	1034	Below Cal	# 63
Cis clordano	0.000	373	0	N.D.	
pp DDE	14.199	246	700	Below Cal	# 29
Dieldrín	14.750	79	3202	11.34 ppb	# 44
Endrín	15.521	263	354	2.79 ppb	# 1

44' DDD	16.271	235	219	Below Cal	# 45
Endosulfan II	16.764	195	58	Below Cal	# 19
pp' DDT	17.040	235	232	15.70 ppb	# 28
Endrín aldehído	17.954	345	8544	52.45 ppb	# 15
Endosulfan sulfato	18.689	272	2396	126.61 ppb	# 10
Metoxicloro	18.861	227	3917	19.63 ppb	# 1
Endrín Ketona	19.567	67	9738	303.25 ppb	# 26

En el cuadro 18 se muestran los resultados de la primera toma de muestra de la G3, en donde 1 analito no fue detectado: Cis Clordano; 8 analitos estuvieron por debajo de sus unidades de concentración que fueron: Alfa BHC, Gama BHC, Aldrín, Beta BHC, Trans Clordano, pp DDE, 44' DDD, Endosulfán II y 11 analitos calificados fuera del rango: Heptacloro, Delta BHC, Heptacloro Epóxido, Endosulfán I, Dieldrín, Endrín, pp' DDT, Endrín Aldehído, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro, Endrín Ketona ya que no fueron mayores al 80% del Q value para ser considerados como positivos.

Cuadro 19. Resultados de análisis de la segunda toma de muestra de la Ganadería 1

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	10.009	181	3555	23.41 ppb	# 1
Gama BHC	10.594	181	19	Below Cal	# 1

Heptacloro	11.022	100	8804	111.50 ppb	93
Aldrín	11.615	263	476	6.29 ppb	# 1
Beta BHC	11.858	181	7375	37.87 ppb	# 1
Delta BHC	12.449	181	1865	48.62 ppb	# 11
Heptacloro epóxido	13.093	353	106	3.88 ppb	#35
Endosulfan I	13.801	195	3161	90.22 ppb	# 46
Trans clordano	13.793	373	335	8.23 ppb	# 1
Cis clordano	14.000	373	329	5.55 ppb	# 1
pp DDE	14.163	246	1683	5.19 ppb	# 81
Dieldrín	14.721	79	47675	402.20 ppb	# 39
Endrín	15.481	263	1310	38.70 ppb	# 1
44' DDD	16.519	235	222	8.85 ppb	# 1
Endosulfan II	0.000	195	0	N.D.	
pp' DDT	17.030	235	328	36.54 ppb	# 1
Endrín aldehído	17.832	345	66	Below Cal	# 15

Endosulfan sulfato	18.540	272	530	54.02 ppb	# 40
Metoxicloro	18.599	227	1511	37.85 ppb	# 1
Endrín Ketona	19.486	67	14129	549.98 ppb	# 35

En el cuadro 19 se muestran los resultados de la segunda toma de muestra de la G1 mes de Julio, en donde 1 analito no fue detectado: Endosulfán II; 2 analitos estuvieron por debajo de sus unidades de concentración que fueron: Gama BHC, Endrín Aldehído, 16 analitos calificados fuera del rango: Alfa BHC, Heptacloro, Aldrín; Beta BHC, Delta BHC, Heptacloro Epóxido, Endosulfán I, Trans y Cis Clordano, pp DDE, Dieldrín, Endrín, 44' DDD, pp' DDT, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro, Endrín Ketona ya que no fueron mayores al 80% del Q value para ser considerados como positivos, pero no fue positivo con un Q-value del 93%.

Cuadro 20. Resultados de análisis de la segunda toma de muestra de la Ganadería 2

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	9.998	181	5176	33.16 ppb	# 1
Gama BHC	10.673	181	11823	110.53 ppb	# 1
Heptacloro	11.024	100	9335	117.74 ppb	# 4
Aldrín	11.617	263	770	9.18 ppb	# 1
Beta BHC	11.860	181	9318	55.67 ppb	# 1
Delta BHC	12.448	181	2428	58.60 ppb	# 11
Heptacloro epóxido	13.042	353	118	3.98 ppb	# 1

Endosulfan I	13.805	195	4887	139.41 ppb	# 40
Trans clordano	13.807	373	264	7.87 ppb	# 1
Cis clordano	14.044	373	526	6.76 ppb	# 57
pp DDE	14.170	246	1900	5.95 ppb	# 12
Dieldrín	14.740	79	48076	405.57 ppb	# 62
Endrín	15.486	263	2682	71.07 ppb	# 1
44' DDD	16.457	235	53	8.43 ppb	# 50
Endosulfan II	16.760	195	47	9.38 ppb	# 1
pp' DDT	17.027	235	344	36.71 ppb	# 28
Endrín aldehído	17.835	345	3015	59.24 ppb	# 15
Endosulfan sulfato	18.627	272	84	27.48 ppb	# 1
Metoxicloro	18.601	227	235885	1167.33 ppb	# 8
Endrín Ketona	19.490	67	10165	399.09 ppb	# 50

En el cuadro 20 se muestran los resultados de la segunda toma de muestra de la G2, en donde no fueron detectados y por debajo de sus unidades de concentración no existió la presencia de los analitos; sin embargo, cabe recalcar que todos los analitos no fueron mayores al 80% del Q value para ser considerados como positivos.

Cuadro 21. Resultados de análisis de la segunda toma de muestra de la Ganadería 3

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-Value
Alfa BHC	9.990	181	770	6.65 ppb	# 1
Gama BHC	10.609	181	406	1.26 ppb	# 1
Heptacloro	11.039	100	4634	62.55 ppb	# 35
Aldrín	11.600	263	141	2.98 ppb	# 1
Beta BHC	11.871	181	354	Below Cal	# 1
Delta BHC	12.432	181	6109	123.87 ppb	# 1
Heptacloro epóxido	12.910	353	1592	15.45 ppb	# 1
Endosulfan I	13.727	195	404	11.66 ppb	# 40
Trans clordano	13.583	373	1034	11.75 ppb	# 63
Cis clordano	0.000	373	0	N.D.	
pp DDE	14.199	246	700	1.73 ppb	# 29
Dieldrín	14.750	79	3202	27.94 ppb	# 44
Endrín	15.521	263	354	16.15 ppb	# 1

44' DDD	16.271	235	219	8.85 ppb	# 45
Endosulfan II	16.764	195	58	9.73 ppb	# 19
pp' DDT	17.040	235	232	35.53 ppb	# 28
Endrín aldehído	17.954	345	8544	193.39 ppb	# 15
Endosulfan sulfato	18.689	272	2396	165.19 ppb	# 10
Metoxicloro	18.861	227	3917	49.45 ppb	# 1
Endrín Ketona	19.567	67	9738	382.82 ppb	# 26

En el cuadro 21 se muestran los resultados de la segunda toma de muestra de la G3, en donde 1 analito no fue detectado: Cis Clordano; 1 analito estuvo por debajo de sus unidades de concentración que fue: Beta BHC y 18 analitos calificados fuera del rango: Alfa BHC, Gama BHC, Heptacloro, Aldrín, Delta BHC, Heptacloro Epóxido, Endosulfán I, Trans Clordano, pp DDE, Dieldrín, Endrín, 44' DDD, Endosulfán Sulfato, pp' DDT, Endrín Aldehído, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro, Endrín Ketona ya que no fueron mayores al 80% del Q value para ser considerados como positivos.

Cuadro 22. Resultados de análisis de la tercera toma de muestra de la Ganadería 1

Estándares Internos	Tiempo de Retención	Q-Ion	Respuesta	Unidades de concentración	Dev (Min)/Q-value
Alfa BHC	10.012	181	701	6.23 ppb	# 1
Gama BHC	10.593	181	1079	7.70 ppb	# 1
Heptacloro	11.078	100	2622	38.94 ppb	# 35

Aldrín	11.443	263	590	7.41 ppb	# 1
Beta BHC	11.853	181	10415	65.71 ppb	# 36
Delta BHC	12.438	181	7327	145.47 ppb	# 11
Heptacloro epóxido	12.892	353	1067	11.36 ppb	# 1
Endosulfan I	13.704	195	261	7.59 ppb	# 1
Trans clordano	13.866	373	55	6.81 ppb	# 51
Cis clordano	14.014	373	150	4.46 ppb	# 57
pp DDE	14.369	246	116	Below Cal	# 1
Dieldrín	14.731	79	4779	41.21 ppb	# 31
Endrín	15.203	263	75	9.57 ppb	# 1
44' DDD	16.399	235	60	8.44 ppb	# 1
Endosulfan II	16.723	195	238	15.72 ppb	# 31
pp' DDT	17.000	235	1702	51.08 ppb	# 1
Endrín aldehído	17.842	345	1779	29.24 ppb	# 2
Endosulfan sulfato	18.551	272	285	39.41 ppb	# 1

Metoxicloro	18.587	227	631	33.61 ppb	# 1
Endrín Ketona	19.540	67	1143	55.60 ppb	# 32

En el cuadro 22 se muestran los resultados de la tercera toma de muestra de la G1 mes de Agosto, en donde no fue detectado ningún analito; 1 analito estuvo por debajo de sus unidades de concentración que fue: pp DDE y 19 analitos calificados fuera del rango: Alfa BHC, Gama BHC, Heptacloro, Aldrín; Beta BHC, Delta BHC, Heptacloro Epóxido, Endosulfán I, Trans y Cis Clordano, Dieldrín, Endrín, 44' DDD, Endosulfán II, pp' DDT, Endrín Aldehído, Endosulfán Sulfato, Metoxicloro y Endrín Ketona ya que no fueron mayores al 80% del Q value para ser considerados como positivos. Se obtuvieron resultados negativos en la primera muestra de la ganadería 1 ya que no existieron analitos, pero hubo una particularidad en los análisis de la segunda muestra con respecto al Heptacloro obteniendo un resultado positivo con el 93% de Q-value. Por tal motivo se procedió a evaluar una tercera muestra para confirmar si el analito antes mencionado estaba o no presente en la leche cruda. El resultado fue de un 35% no mayor al 80% de Q-value considerándose como falso positivo al resultado de la segunda muestra.

El falso positivo pudo originarse a diversas interferencias en el método como contaminantes presentes en los reactivos, material de vidrio, equipos y materiales usados en la preparación de la muestra que incide en artefactos o elevación de la línea base, por eso es necesario lavar con precaución los materiales de vidrio, inmediatamente de que el análisis haya finalizado, por consiguiente, se realiza un lavado con detergente libre de contaminantes y agua de tipo I (libre de impurezas). Se efectúa un secado a una temperatura de 400 °C durante 15 a 30 minutos. Una vez lavado todos los materiales de vidrio deben ser cubiertos con papel aluminio y guardados en un lugar limpio y seguro. Para evitar interferencia en la matriz aplicamos el procedimiento de limpieza del extracto (clean-up) del equipo, pero debemos considerar que no todas las interferencias son eliminadas cuando se aplica este tipo de procedimiento. En nuestro país en los años 1992 y 2011 se prohibieron algunos pesticidas como el Aldrín, Dieldrín, Endrín, BHC, Lindano, Heptacloro, Endosulfán y sus mezclas¹⁷.

Cuadro 23. Rutas y Vías de Exposición de Organoclorados del ganado vacuno

Vías	Rutas
Dérmica	Absorción cutánea
Respiratoria	Inhalatoria
Digestiva	Ingestión

En el cuadro 23, se muestran las vías y rutas de exposición de los pesticidas utilizados para erradicar las malezas de los pastos, plagas o animales indeseables en las ganaderías estudiadas, los cuales no se consideraron como contaminantes puesto que el producto presentó ausencia de residuos de organoclorados y se consideró apto para el consumo de los moradores del sector.

4.2 DISCUSIÓN

Con el presente trabajo de investigación se comprobó que los análisis de laboratorio responden a nuestra hipótesis planteada, sobre la presencia o ausencia de residuos de pesticidas organoclorados en muestras de leche cruda obtenidas en diferentes ganaderías, de acuerdo a un Q-value del cromatógrafo de gas acoplado a espectrometría de masa que consideraba positivo la detección de cualquiera de los 20 pesticidas utilizados como estándares internos, si el porcentaje era mayor a 80.

Los resultados encontrados en esta investigación coinciden con Sandra Jerez Fuenzalida 1999 en su estudio “Determinación de pesticidas Organoclorados en suelo agrícola y productos agropecuarios de la Comuna de Chonchi, Provincia de Chiloé” - Chile⁴¹; obteniéndose resultados negativos en todas sus muestras analizadas por múltiples razones como las condiciones socioculturales por una mínima o nula aplicación de químicos y por el elevado costo de los pesticidas inaccesibles para la mayoría de los propietarios agropecuario.

Estudios actuales como el de Coba Tamayo, 2017 “Determinación de residuos de pesticidas organoclorados en frutilla recolectadas en la provincia de Pichincha, por cromatografía de gases acoplada a detector de captura de electrones”⁴², donde encontraron residuos del pesticida Heptacloro epóxido en concentraciones de 38,12 y 13,74 ppb, que sobrepasaron los LMRs establecidos por la Unión Europea y legislación japonesa que son de 10 ppb, así como el incumplimiento de la normativa ecuatoriana el cual tiene prohibido a este pesticida organoclorado por la legislación del país por ser nocivo en el ser humano y ambiente.

En la Provincia de El Oro no hay estudios actuales que evalúen la presencia de POC en alimentos como es la leche cruda ni tampoco ha existido en factores ambientales (agua, forraje y suelo). Otro estudio como el de Gabriela Cueva 2013, con el tema “Determinación de residuos del Herbicida 2,4-Diclorofenoxi-ácido acético en naranjilla (*Solanum quitoense*) por Cromatografía de gases con detector de captura de electrones (ECD)” en la Provincia de Pichincha cantón Quito⁴³, reveló que todas las muestras de naranjilla analizadas presentaron un nivel de contaminación residual de 2,4-D en un rango que va desde los 37.7 mg/Kg hasta los 282 mg/Kg, datos que superaron visiblemente el Límite Máximo Residual por la FAO que es de 0.1 mg/Kg y que en cuanto al método empleado consistió en la extracción metélica, hidrólisis y posterior esterificación del herbicida a diferencia del método empleado en esta investigación que fue la Extracción en Fase Sólida Dispersiva: Quechers para insecticidas, además del detector del cromatógrafo de gases que fue la espectrometría de masa en lugar de la captura de electrones, razones por las cuales no se detectó este herbicida.

4.3 CONCLUSIONES

- a.** La mayoría de pesticidas estudiados pertenecen a familias diferentes a los organoclorados, sin embargo, uno de ellos “Aminapac” conocido como herbicida organoclorado fue observado en una de las ganaderías, sin ser detectado por el cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masa debido a que no se pudo encontrar el estándar apropiado para este herbicida.
- b.** Las rutas y vías de exposición como: pasto, fumigación aérea, fumigación manual y el agua obtenida en varios sistemas de riego no se los considera como factores contaminantes para el ganado vacuno en este estudio y por tal motivo, las muestras de leche cruda que se recolectaron en distintas ganaderías están libres de pesticidas organoclorados.
- c.** Los valores que arrojó el cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masa indicaron la ausencia de pesticidas organoclorados en las muestras de leche cruda, por lo tanto, aseguramos que la producción de leche cruda es apta para su comercialización y consumo por parte de los moradores de la comunidad y la población.

4.4 RECOMENDACIONES

- a. Se recomienda realizar estudios del herbicida organoclorado “Aminapac” tanto en la agricultura y ganadería que es causante de linfoma, altera al Sistema Nervioso Central y provoca daños al hígado y riñón.
- b. Se recomienda al MAGAP de la Provincia de El Oro establecer un programa de capacitación frecuente, en cuanto al buen manejo y uso apropiado de los pesticidas que son manipulados por los trabajadores, dirigidos a la comunidad y propietarios de las ganaderías, monitorear la aplicación de estos programas con el objetivo de minimizar la contaminación.
- c. La Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro - AGROCALIDAD debe efectuar controles y seguimientos constantes de estos pesticidas que pueden estar en alimentos, incluyendo la leche cruda y productos lácteos.

4.5 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Espinosa Ruiz, J. L. Análisis de Pesticidas En Muestras de Alimentos: Tratamiento de La Muestra y Determinación Por LC y GC Acopladas a MS. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante - España, agosto de 2018.
- (2) Castilla Pineda, Yolanda; Mercado Martínez, Iván; Jurado Eraso, M. Presencia de Residuos de Plaguicidas Organoclorados En Leche Pasteurizada. *Av. Investig. en Ing.* **2014**, Vol. 11, 66–72.
- (3) Zaragoza Bastidas, Adrian; Balladares Carranza, Benjamín; Ortega Santas, César; Zamora Espinoza José; Velásquez Ordoñez Valente; Aparicio Burgos, J. Implications of the Use of Organochlorine in the Environment, and Public Health. *Revisión Lit. Enero-Abril* **2016**, Vol. 6, 43–55.
- (4) Jáquez Matas, Sandra; González Valdez, Laura; Irigoyen Campuzano Rafael; Ortega Martínez, V. Comportamiento de Plaguicidas Persistentes En El Medio Ambiente. *Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango del Instituto Politécnico Nacional*. Durango November 20, 2013, pp 1–17.
- (5) Sajid, M.; Basheer, C.; Mansha, M. Membrane Protected Micro-Solid-Phase Extraction of Organochlorine Pesticides in Milk Samples Using Zinc Oxide

Incorporated Carbon Foam as Sorbent. *J. Chromatogr. A* **2016**, Vol. 1475, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.008>.

- (6) Gómez Xicoténca, Teresita; Miranda Cruz, Edith; Olvera Pérez, Antonia; Rodríguez Blanco, L. Análisis de Residuos de Plaguicidas Organoclorados y Organofosforados En Leche Cruda Por CG-MS. *Centro de Investigación en Ciencias Agropecuarias*. Mexico 2015, pp 60–69.
- (7) Murga Juárez, M.; Gutiérrez Tolentino, R.; Vega y León, S.; Pérez González, J.; Schettino Bermúdez, B.; Ruíz Rojas, J.; Yamazaki Maza, A. Presencia de Plaguicidas Organoclorados En Forraje Para Ganado En Unidades de Producción de Leche Orgánica En Tecpatán, Chiapas. *Rev. Mex. Ciencias Pecu.* **2017**, Vol. 8, 157–166. <https://doi.org/10.22319/rmcp.v8i2.4432>.
- (8) Dănu Mocanu, G.; Viorela Nistor, O.; Botez, E.; Georgeta Andronoiu, D.; Viorica Maria, M. Trace Elements and Organochlorine Pesticides in Raw Milk from South Eastern Regions of Romania. *J. Food Sci. Eng.* **2012**, 2 (3), 143–148. <https://doi.org/10.17265/2159-5828/2012.03.003>.
- (9) Solano Solano, Harold; Marrugo Negrete, J. Plaguicidas Organoclorados En Leche de Ganado Vacuno de Zona Arrocera Del Hatco, Municipio de Fonseca – La Guajira. *Rev. la Asoc. Colomb. Cienc. y Tecnol. Aliment.* **2014**, Vol.23, 1–11.
- (10) Vite Cevallos, H.; Vargas González Oliverio, O. Ganadería de Precisión En La Provincia de El Oro. Diagnostico Situacional. *Espiraes Rev. Multidiscip. Investig.* **2018**, Vol.2, 2–16.
- (11) Deti, H.; Hymete, A.; Bekhit, Adnan; Maaboah Mohamed, A.; Bekhit, A. E. D. A. Persistent Organochlorine Pesticides Residues in Cow and Goat Milks Collected from Different Regions of Ethiopia. *Chemosphere* **2014**, Vol. 106, 70–74. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.02.012>.
- (12) Lans Ceballos, E.; Lombana Gómez, M.; Pinedo Hernández, J. Residuos de Pesticidas Organoclorados En Leche Pasteurizada Distribuida En Montería, Colombia. *Rev. Salud Pública* **2018**, Vo. 20, 208–214. <https://doi.org/10.15446/rsap.v20n2.51175>.
- (13) Rai, S. y; Bajpai, S. P. A Review on Levels of Organochlorine Pesticides in Animal Milk. *Int. J. Sci. Dev. Res.* **2017**, Vol. 2 (4), 647–651.

- (14) Castilla Pinedo, Y.; Mercado Martínez, I.; González Silva, G. Determinación y Cuantificación de Los Niveles de Compuestos Organoclorados En Leche Pasteurizada. *Prod. + Limpia*. **2012**, Vol. 7, 19–31.
- (15) Naranjo Márquez, A. *La Otra Guerra: La Situación de Los Plaguicidas En El Ecuador*.; Maldonado, Adolfo; Chérrez, Cecilia; Bravo, E. B., Ed.; ISBN:978-9942-28-632-1: Quito,2017.
- (16) Sara, B. Coordinación General de Registro de Insumos Agropecuarios - Dirección de Registro de Insumos Agrícolas. <http://www.agrocalidad.gob.ec/wp-content/uploads/Plaguicidas-prohibidos-en-Ecuador.pdf>.
- (17) López Luis , Angel; y Barriga Velo, D. La Leche. Composición y Características. In *Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera -Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural*.; Sevilla, 2016; pp 1–36.
- (18) Motta Delgado, Pablo Andrés; Rivera M., Malhory Stefanny; Duque T., Jairo Andrés; Guevara, F. A. Factores Inherentes a La Calidad de La Leche En La Agroindustria Alimentaria. *Rev. Colomb. Cienc. Anim.* **2018**, Vol. 6, 223–242. <https://doi.org/10.24188/recia.v6.n1.2014.265>.
- (19) Martínez Vasallo, A.; Ribot Enríquez, A.; Villoch Cambas, A.; Montes de Oca, N.; Remón Díaz, D.; Ponce Ceballos, P. Calidad e Inocuidad de La Leche Cruda En Las Condiciones Actuales de Cuba. *Rev. Salud Anim.* **2017**, 39, 51–61.
- (20) Lucero, P. A. Agrotóxicos y vida cotidiana: Impacto del agronegocio en la salud de los habitantes rurales en la última década. VII Jornada de Sociología de la UNLP, 3 al 5 de diciembre de 2014, Ensenada, Argentina. http://www.memoria.fahce.unlp.edu.ar/trab_eventos/ev.4749/ev.4749.pdf.
- (21) Hakeem, K. R.; Akhtar, M. S.; Abdullah, S. N. A. Effects of Pesticides on Environment. *Dep. Plant Sci.* **2016**, Vol. 1, 253–269. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27455-3>.
- (22) Tusinski, T. Herbicides and Pesticides. *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.* **2018**, 1–9. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.14395-1>.
- (23) Moreno Guzmán, B. Capítulo 2: Plaguicidas Químicos, Composición y Formulaciones, Etiquetado, Clasificación Toxicológica, Residuos y Métodos de

Aplicación. In *Aplicación Eficientes de Fitosanitarios.*; Kugler Walter, S. C., Ed.; Argentina, 2018; pp 1–14.

- (24) Hernández Camarillo, E. Riesgo a La Salud Del Consumidor Por La Contaminación, de Plaguicidas Organoclorados y Aflatoxinas, En Quesos, Fresco y Oaxaca, de La Ciudad de Veracruz. Tesis Doctoral, Universidad de Breña Occidental, febrero de 2018.
- (25) Jayaraj, R.; Megha, P.; Sreedee, P. Organochlorine Pesticides, Their Toxic Effects on Living Organisms and Their Fate in the Environment. *Interdiscip. Toxicol.* **2016**, Vol. 9 (3–4), 90–100. <https://doi.org/10.1515/intox-2016-0012>.
- (26) Dejan, M. Insecticidas. In *Biomarkers in Toxicology.*; Gupta, R., Ed.; Elsevier Inc.: Murray, 2014; pp 389–407. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-404630-6.00023-3>.
- (27) Rodríguez, A. M. .; Suárez Tamayo, S.; Palacio Estrada, D. E. Efectos de Los Plaguicidas Sobre El Ambiente y La Salud. *Rev. Cuba. Hig. y Epidemiol.* **2014**, Vol. 52, 372–387.
- (28) Mora, M.; Ruiz, C.; Palacios, Y.; Michler, H.; Yépez, R. Gobierno Autónomo Descentralizado Municipal de Balsas. *Plan de Desarrollo y Ordenamiento Territorial*; Carrera Palacio, Alex; Robles Torres, Mirian; Cuenca, Pablo; Sánchez, J., Ed.; cantón Balsas - Provincia de El Oro, 2015; pp 1–164. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (29) Escudero Durán, L. Línea Base de La Provincia de El Oro. In *Programa Conjunto “Juventud, Empleo y Migración para reducir la Inequidad en el Ecuador”*; cantón Santa Rosa y Machala - Provincia de El Oro; pp 1–50.
- (30) Constitución de la República del Ecuador Registro Oficial -Asamblea Constituyente. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (31) Ley Orgánica de Salud - Resgistro Oficial Suplemento 423 del 22-Dec-2006 <http://www.lexis.com.ec/wp-content/uploads/2018/07/LI-LEY-ORGANICA-DE-SALUD.pdf>.
- (32) Reglamento de Control y Regulación de Cadena de Producción de leche. Acuerdo Ministerial 36 - Registro Oficial 231 de 27-abr.-2018. Estado: Vigente <https://www.controlsanitario.gob.ec/wp->

content/uploads/downloads/2019/04/AM-036_REGLAMENTO-DE-CONTROL-Y-REGULACION-DE-CADENA-DE-PRODUCCION-DE-LECHE.pdf.

- (33) Reglamento Registro Sanitario Plaguicidas Uso Doméstico, Industrial - Resolución 29. Registro Oficial 538 de 08-julio.-2015. Estado: Vigente https://www.controlsanitario.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2016/12/Resolucion-ARCSA-DE-029-2015-GGG_Reglamento_Registro_de-Plaguicidas_uso_domestico_industrial.pdf.
- (34) Romero Hernández, J. A.; Amaya Chávez, A.; Miranda Rivera, M. G.; García Fabila, M. M. Métodos Cromatográficos Para La Determinación de Endosulfán En Alimentos. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2018**, Vol. 34, 81–94. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.esp01.06>.
- (35) Chang, P. L.; Hsieh, M. M.; Chiu, T. C. Recent Advances in the Determination of Pesticides in Environmental Samples by Capillary Electrophoresis. *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* **2016**, Vol. 13 (4), 409–429. <https://doi.org/10.3390/ijerph13040409>.
- (36) Zheng, G.; Han, C.; Liu, Y.; Wang, J.; Zhu, M.; Wang, C.; Shen, Y. Multiresidue Analysis of 30 Organochlorine Pesticides in Milk and Milk Powder by Gel Permeation Chromatography-Solid Phase Extraction-Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Am. Dairy Sci. Assoc.* **2014**, Vol. 97 (10), 6016–6026. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8192>.
- (37) Jawaid, S.; Talpur, F. N.; Nizamani, S. M.; Khaskheli, A. A.; Afridi, H. I. Multipesticide Residue Levels in UHT and Raw Milk Samples by GC-MECD after QuEChER Extraction Method. *Environ. Monit. Assess.* **2016**, Vol. 188 (4), 230–237. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5222-6>.
- (38) Mendieta, C. J. .; Ortega, N. A. .; Solano Cueva, N. .; Figueroa, J. G. Metodología Para La Determinación de Pesticidas Organoclorados Mediante Cromatografía de Gases Acoplado Espectrometría de Masas y Detector de Captura de Electrones. *Rev. Politécnica* **2017**, 40 (1), 21–28. <https://doi.org/10.33333/rp.v40i1.891>.
- (39) Akhtar, S. and A. K. Pesticides Residue in Milk and Milk Products: Mini Review. *Pakistan J. Anal. Environ. Chem.* **2017**, Vol. 18 (1), 37–45. <https://doi.org/10.21743/pjaec/2017.06.03>.

- (40) Tripathy, V.; Sharma, K. K.; Yadav, R.; Devi, S.; Tayade, A.; Sharma, K.; Pandey, P.; Singh, G.; Patel, A. N.; Gautam, R.; et al. Development, Validation of QuEChERS-Based Method for Simultaneous Determination of Multiclass Pesticide Residue in Milk, and Evaluation of the Matrix Effect. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **2019**, *54* (5), 394–406. <https://doi.org/10.1080/03601234.2019.1574169>.
- (41) Murga, M. N.; Gutiérrez, R.; Vega, S.; Pérez, J. J.; Ortiz, R.; Schettino, B.; Yamasaki, A.; Ruíz, J. L. Organochlorine Pesticide Distribution in an Organic Production System for Cow's Milk in Chiapas, Mexico. *J. Environ. Sci. Heal. - Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **2016**, *51* (9), 589–593. <https://doi.org/10.1080/03601234.2016.1181901>.
- (42) Ishaq, Z.; Nawaz, M. A. Analysis of Contaminated Milk with Organochlorine Pesticide Residues Using Gas Chromatography. *Int. J. Food Prop.* **2018**, *21* (1), 878–890. <https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1460607>.
- (43) Chen, X.; Panuwet, P.; Hunter, R. E.; Riederer, A. M.; Bernoudy, G. C.; Barr, D. B.; Ryan, P. B. Method for the Quantification of Current Use and Persistent Pesticides in Cow Milk, Human Milk and Baby Formula Using Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* **2014**, *970*, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2014.08.018>.

ANEXOS

Anexo 1: FICHAS PARA EL LEVANTAMIENTO DE LA INFORMACIÓN



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

Calidad, Pertinencia y Calidez

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

FICHA DE LEVANTAMIENTO DE LA INFORMACIÓN

TEMA: Determinación de pesticidas organoclorados en leche cruda en dos pisos climáticos de la provincia de El Oro, 2019.											
AUTORES: <ul style="list-style-type: none">- Wilmer Andrés López Pinta.- Bryan Xavier Ulloa Quezada.											
TUTORA DE TESIS: <ul style="list-style-type: none">- Dra. Carmen Elizabeth Silverio Calderón, Mg.											
NOMBRE DEL LUGAR: Sector la Esperanza (Finca "La Esperanza"), con un terreno de 60 hectáreas.											
FECHA DE LA VISITA: Domingo, 11 de noviembre de 2018.											
UBICACIÓN GEOGRÁFICA (LÍMITES Y COORDENADAS DE LA FINCA): El sector la Esperanza pertenece a la parroquia rural Bellamaria del cantón Balsas.											
<table border="1"><thead><tr><th>Límites</th><th>Coordenadas Geográficas</th></tr></thead><tbody><tr><td>NORTE: Cantón Piñas</td><td>Lat Sur: 3°46'11"</td></tr><tr><td>SUR: Parroquia Bellamaria</td><td>Lat Oeste: 79° 50'18"</td></tr><tr><td>ESTE: Sector Milagro</td><td>Altitud Media: 670 msnm</td></tr><tr><td>OESTE: Cantón Marcabellí</td><td></td></tr></tbody></table>	Límites	Coordenadas Geográficas	NORTE: Cantón Piñas	Lat Sur: 3°46'11"	SUR: Parroquia Bellamaria	Lat Oeste: 79° 50'18"	ESTE: Sector Milagro	Altitud Media: 670 msnm	OESTE: Cantón Marcabellí		
Límites	Coordenadas Geográficas										
NORTE: Cantón Piñas	Lat Sur: 3°46'11"										
SUR: Parroquia Bellamaria	Lat Oeste: 79° 50'18"										
ESTE: Sector Milagro	Altitud Media: 670 msnm										
OESTE: Cantón Marcabellí											
PROPIETARIO DE LA FINCA: Sr. Vicente Ramírez.											
NÚMERO DE CELULAR: 0980241883.											

¿Cuántas vacas tiene la finca?

20 vacas y 1 toro. Ahora existen 4 más. En total son 24 vacas lecheras.

¿Cuántas vacas son productoras de leche?

Todas son productoras de leche.

¿De qué se alimentan las vacas y en qué lugar lo hacen?

Se alimentan de pasto y balanceado el cual lo elaboran los trabajadores de la finca utilizando palmiste, melaza, trigo de arroz y pecutrín (para una mayor producción de leche).

¿Cuál es el tipo de pasto que se alimentan las vacas?

Hierba chilena.

¿Dónde proviene el agua que beben las vacas?

De la vertiente (montaña) y mediante sistemas de tuberías.

¿A qué hora realizan el respectivo ordeño?

Lo realizan todos los días a partir de las 5:30 y 11:00 am.

¿Dónde expenden la leche y cómo es su producción (diaria, semanal o mensual)?

La leche la expenden a una microempresa del cantón Balsas y a los pobladores que habitan en la Parroquia Bellamaría.

Cuentan con una producción de 150 litros diarios.

¿De qué raza son las vacas?

Son de raza pura (Holstein negro).

¿Qué tipo de pesticidas utilizan para el pasto y como es su aplicación?

- Aminapac 720
- Estribo SL
- Matancha 60 WG

Nota: Todos estos agrotóxicos son aplicados con una bomba estacionaria con presión de 0 bar a 40 bar.

Anexo 2: FICHA PARA EL LEVANTAMIENTO DE LA INFORMACIÓN



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

Calidad, Pertinencia y Calidez

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

FICHA DE LEVANTAMIENTO DE LA INFORMACIÓN

TEMA: Determinación de pesticidas organoclorados en leche cruda en dos pisos climáticos de la provincia de El Oro, 2019.					
AUTORES: <ul style="list-style-type: none">- Wilmer Andrés López Pinta.- Bryan Xavier Ulloa Quezada.					
TUTORA DE TESIS: <ul style="list-style-type: none">- Dra. Carmen Elizabeth Silverio Calderón, Mg.					
NOMBRE DEL LUGAR: (Hacienda "Cabuya"), con un terreno de 300 hectáreas.					
FECHA DE LA VISITA: Domingo, 16 de diciembre de 2018.					
UBICACIÓN GEOGRÁFICA (LÍMITES Y COORDENADAS DE LA FINCA): Está ubicada en la Laguna de la TEMBLADERA que pertenece a la parroquia rural Bellavista, junto al sitio San José, del cantón Santa Rosa.					
<table border="1"><thead><tr><th>Límites</th><th>Coordenadas Geográficas</th></tr></thead><tbody><tr><td>NORTE: Cabecera cantonal de Santa Rosa SUR: Con la Parroquia La Avanzada ESTE: Con la Parroquia Bellamaria OESTE: Con la Parroquia de San Antonio y el Río Arenillas</td><td>Lat. Sur: 3°27'08" Log. Oeste: 79°57'42" Altitud: 12-18 msnm</td></tr></tbody></table>	Límites	Coordenadas Geográficas	NORTE: Cabecera cantonal de Santa Rosa SUR: Con la Parroquia La Avanzada ESTE: Con la Parroquia Bellamaria OESTE: Con la Parroquia de San Antonio y el Río Arenillas	Lat. Sur: 3°27'08" Log. Oeste: 79°57'42" Altitud: 12-18 msnm	
Límites	Coordenadas Geográficas				
NORTE: Cabecera cantonal de Santa Rosa SUR: Con la Parroquia La Avanzada ESTE: Con la Parroquia Bellamaria OESTE: Con la Parroquia de San Antonio y el Río Arenillas	Lat. Sur: 3°27'08" Log. Oeste: 79°57'42" Altitud: 12-18 msnm				
PROPIETARIO DE LA FINCA: Econ. Agr. Manuel Benjamín Pesántez Abad.					
NUMERO DE CELULAR: 0997249756.					
¿Cuántas vacas tiene la finca? 400 vacas.					
¿Cuántas vacas son productoras de leche? 270 son productoras de leche, 130 están en manejo sanitario eficiente.					
¿De qué se alimentan las vacas y en qué lugar lo hacen? Se alimentan de ensilaje de maíz (triturado), el cual se lo siembra en un periodo de					

90-95 días y el respectivo pasto.

¿Cuál es el tipo de pasto que se alimentan las vacas?

95 % Pasto Saboya, 4% pasto janeiro y 1% pasto tifton.

¿Dónde proviene el agua que beben las vacas?

Del agua de lluvia, de la Tembladera (laguna), la hacienda tiene un pozo (que es bebedora de las vacas).

¿A qué hora realizan el respectivo ordeño?

Lo realizan todos los días ya sea en la mañana y en la tarde.

¿Dónde expenden la leche y cómo es su producción (diaria, semanal o mensual)?

La leche la expenden a la Industria Láctea Tony y la producción es diaria.

Cuentan con una producción diaria de 2100 L.

¿De qué raza son las vacas?

Bos Taurus (Brown Swiss, Jersey, Holstein negro, Holstein rojo).

Nota: La raza Holstein es la de mayor producción de leche, pero la de color roja es más rústica, las vacas Jersey no son las mejores productoras de leche, pero en sus sólidos hay alta cantidad de grasa y proteína, que le servirá a la empresa Tony a elaborar cualquier derivado lácteo.

¿Qué tipo de agrotóxicos utilizan para el pasto y como es su aplicación?

- Glifopac 480
- Cosmo - IN d

Anexo 3: FICHAS PARA EL LEVANTAMIENTO DE LA INFORMACIÓN



UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

Calidad, Pertinencia y Calidez

CARRERA DE BIOQUÍMICA Y FARMACIA

FICHA DE LEVANTAMIENTO DE LA INFORMACIÓN

TEMA: Determinación de pesticidas organoclorados en leche cruda en dos pisos climáticos de la provincia de El Oro, 2019.											
AUTORES: <ul style="list-style-type: none">- Wilmer Andrés López Pinta.- Bryan Xavier Ulloa Quezada.											
TUTORA DE TESIS: <ul style="list-style-type: none">- Dra. Carmen Elizabeth Silverio Calderón, Mg.											
NOMBRE DEL LUGAR: Parroquia El Retiro (Finca "El Recreo"), con un terreno de 8 hectáreas.											
FECHA DE LA VISITA: Domingo, 27 de enero del 2019.											
UBICACION GEOGRAFICA (LIMITES Y COORDENADAS DE LA FINCA): La finca El Recreo está ubicado en el sector meridional del cantón Machala (en la vía entre Machala y Santa Rosa).											
<table border="1"><thead><tr><th>Limites</th><th>Coordenadas Geográficas</th></tr></thead><tbody><tr><td>NORTE: con el cantón Machala y la Parroquia el Cambio</td><td>Lat Sur: 3°23'87"</td></tr><tr><td>SUR: con el cantón Santa Rosa</td><td>Log Oeste: 79°54'52"</td></tr><tr><td>ESTE: con las Parroquias La Victoria y Buenavista</td><td>Altitud: 6 msnm</td></tr><tr><td>OESTE: con el Archipiélago de Jambelí</td><td></td></tr></tbody></table>	Limites	Coordenadas Geográficas	NORTE: con el cantón Machala y la Parroquia el Cambio	Lat Sur: 3°23'87"	SUR: con el cantón Santa Rosa	Log Oeste: 79°54'52"	ESTE: con las Parroquias La Victoria y Buenavista	Altitud: 6 msnm	OESTE: con el Archipiélago de Jambelí		
Limites	Coordenadas Geográficas										
NORTE: con el cantón Machala y la Parroquia el Cambio	Lat Sur: 3°23'87"										
SUR: con el cantón Santa Rosa	Log Oeste: 79°54'52"										
ESTE: con las Parroquias La Victoria y Buenavista	Altitud: 6 msnm										
OESTE: con el Archipiélago de Jambelí											
PROPIETARIO DE LA FINCA: Ing. Fernando Quezada (0984018754).											
NUMERO DE CELULAR: Sr. Juan Gonzales – trabajador de la finca (0969670863).											

¿Cuántas vacas tiene la finca?

14 vacas (8 vacas adultas y 6 terneros), también 1 toro.

19/06/2019: 8 vacas son productoras de leche por motivo de que van a cambiar el tipo de raza del ganado vacuno.

¿Cuántas vacas son productoras de leche?

8 vacas son productoras de leche

¿De qué se alimentan las vacas y en qué lugar lo hacen?

Se alimentan de pasto y balanceado que lo hacen ellos mismos con melaza, guineo y sal mineral.

19/06/2019: melaza ya no se incluye en la dieta de las vacas, pero guineo y sal mineral se mantiene.

¿Cuál es el tipo de pasto que se alimentan las vacas?

Pasto elefante.

¿Dónde proviene el agua que beben las vacas?

De pozo el cual la cambian todos los días

¿A qué hora realizan el respectivo ordeño?

Lo realizan todos los días a partir de las 6:30 am.

¿Dónde expenden la leche y cómo es su producción (diaria, semanal o mensual)?

La leche la expenden a Machala. Cuentan con una producción de 20 L diario.

19/06/2019: Ahora la leche ya no la expenden, sino que es solo de uso personal ya que el trabajador elabora queso.

¿De qué raza son las vacas?

Las vacas son de razas cruzadas Brown Swiss con brahmán para mejor producción de carne y leche.

¿Qué tipos de pesticidas utilizan para el pasto y como es su aplicación?

- Tordon 101
- Glifoned
- Fulminado 20.8% les aplican a las vacas cada 8 días para eliminar las garrapatas.

Todos estos agrotóxicos son aplicados con una bomba de mochila manual.

Ivomec inyectable antiparasitario más efectivo que el fulminado 20.8%.

Nota: Transitan las avionetas que fumigan las bananeras que quedan cerca de la ganadería El Recreo.

Anexo 2: TOMA DE MUESTRA

Ilustración 1. Toma de muestras de las ganaderías de estudio



Homogenización de la muestra



Trasvasado de la muestra homogenizada en los frascos ámbar previamente rotulados



Colocación de los frascos con las muestras recolectadas dentro del Cooler y llevadas al laboratorio para su respectivo análisis

Anexo 3: ANÁLISIS FÍSICO – QUÍMICAS DE LAS MUESTRAS DE LECHE CRUDA

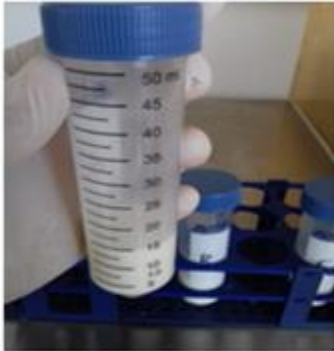
Ilustración 2. Análisis en el equipo LACTOSCAN para determinación de parámetros físicos y químicos de las muestras de leche recolectada en las ganaderías en estudio



Determinación del pH, temperatura, densidad y porcentaje de grasas en el equipo Lactoscan

Anexo 4: ANÁLISIS EXPERIMENTAL

Ilustración 3. Método oficial AOAC 2007.01. (Fase de extracción)



Se adicionó 15 mL de leche de cada ganadería a todos los tubos de polipropileno de 50 mL



Se adicionó 15 mL de Acetonitrilo con 1% de Ácido acético como solventes de extracción, a cada uno de los tubos para centrifuga que contenían los 15 mL de muestra



Se añadió los kits roQ QuEhERS que contenían las sales de extracción (Sulfato de Magnesio y Acetato de Sodio)



Introducimos los tubos de 50 mL que contienen la matriz, los solventes y las sales de extracción a la centrifuga



Mezcla de la leche cruda, acetonitrilo con 1% de Ácido acético y las sales de extracción



Se volvió a centrifugar los tubos durante 10 minutos, obteniendo separación de fases tras la centrifugación

Ilustración 4. Método oficial AOAC 2007.01. (Fase SPE Dispersiva)



Se tomó una alícuota de 8 mL del sobrenadante del producto de la fase de extracción y se le adicionó a unos tubos para centrifuga de 15 mL donde en su interior contenían $MgSO_4$, PSA, C18 para la limpieza de los extractos



Se agitó en el Vortex la mezcla durante 30 segundos



Se centrifugó por 10 minutos a 4500 rpm.



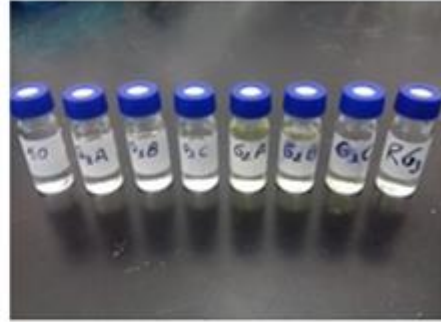
Se tomaron 5 mL del sobrenadante de cada uno de los tubos de centrifugación de 15 mL y se trasvasaron a balones de fondo redondo



Se utilizaron cada uno de esos balones en el equipo rotavapor a una presión de 273 Barr y a una temperatura de 65°C para evaporar los solventes orgánicos u acuosos sobrantes



Se adicionó a cada balón después de haber pasado por el rotavapor, 3 repeticiones de 500 uL de Acetato de Etilo + Hexano 1:1 (solventes usados para la cromatografía de gases)



Se trasvasó a pequeños viales de 1,5 mL (usados como inyectores para la cromatografía de gases)



Análisis en el equipo GC-MG para determinar la presencia o ausencia de los POC en leche cruda, obteniendo resultados negativos.