

RESIDUOS DE INSECTICIDAS ORGANOCORADOS PRESENTES EN LECHE CRUDA COMERCIALIZADA EN EL DEPARTAMENTO DE CORDOBA, COLOMBIA

Basilio Díaz-Pongutá^{1*}, Edinaldo Lans-Ceballos¹, y José Luis Barrera-Violeth². 2012. Acta Agronómica. Dr. Joel Tupac Otero Ospina, Editor Jefe, Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira, Cra. 32 N° 12-00, Correo-e: actaagronomica_pal@unal.edu.co

¹Grupo de Investigación en Aguas Pesticidas y Metales Pesados. Universidad de Córdoba, Montería, Colombia.

²Departamento de Ingeniería Agronómica y Desarrollo Rural, Universidad de Córdoba, Código Postal 354, Montería, Córdoba, Colombia.

*Autor para correspondencia: basilio_diaz@yahoo.com
www.produccion-animal.com.ar

Volver a: [Leche y derivados](#)

Resumen

En el estudio se determinaron residuos de plaguicidas organoclorados en leche cruda proveniente de hatos lecheros del departamento de Córdoba, Colombia. Durante el procedimiento de extracción se utilizó una columna de tierra de diatomeas y como sistema eluyente una mezcla de n-hexano-acetonaacetato de etilo (4:2:1), seguida de metanol al 5% en hexano. Para la determinación se usó un cromatógrafo de gases Perkin Elmer, Autosystem XL con detector captura de electrones, en modo de inyección splitless, una columna capilar Rtx-5 30 m, 0.25 mm di y 0.25 µm de espesor de película. El porcentaje de recuperación para los plaguicidas determinados se encontró entre 88.5 y 96%, los límites de detección se definieron entre 0.01 y 0.04 ng/g con desviaciones estándar < 6%. En las 63 muestras analizadas se determinaron p,p-DDT, α-HCH, δ-HCH, aldrín, dieldrín, endrín, heptacloro, heptacloro epóxido y γ-clordano, estableciendo concentraciones entre 27.1 y 469.6 ng/g. Las frecuencias de aparición oscilaron entre 1.6 y 65.1% para heptacloro y p,p-DDT, respectivamente. La población adulta mayor que habita en las subregiones Sinú Medio, San Jorge y Sabanas se encuentra expuesta a riesgo alto en la salud, asociado con la concentración de α-HCH, aldrín y dieldrín en leche cruda.

Palabra clave: Leche de vaca, persistencia de los plaguicidas, plaguicidas organoclorados, residuos.

INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas son un grupo de productos químicos utilizados para el control de plagas o para prevenir y reducir los daños de éstas en los cultivos, en el paisaje y en los animales; en consecuencia, pueden estar presentes en alimentos de frecuente y elevado consumo diario (Tadeo, 2008). El efecto en la salud por consumo de alimentos con residuos de plaguicidas, transferidos a través de la cadena alimentaria, se ha asociado con alteraciones en el sistema reproductivo. Langer (2003) encontró una relación significativa entre la presencia de insecticidas organoclorados y alteraciones en la glándula tiroides. Goutner *et al.* (2001) reportaron los niveles residuales de plaguicidas organoclorados y PCB en muestras de huevos de gaviota recolectados en 1997 y 1998 y establecieron un patrón temporal de contaminación por la presencia de este tipo de residuos en el ambiente del mar Egeo.

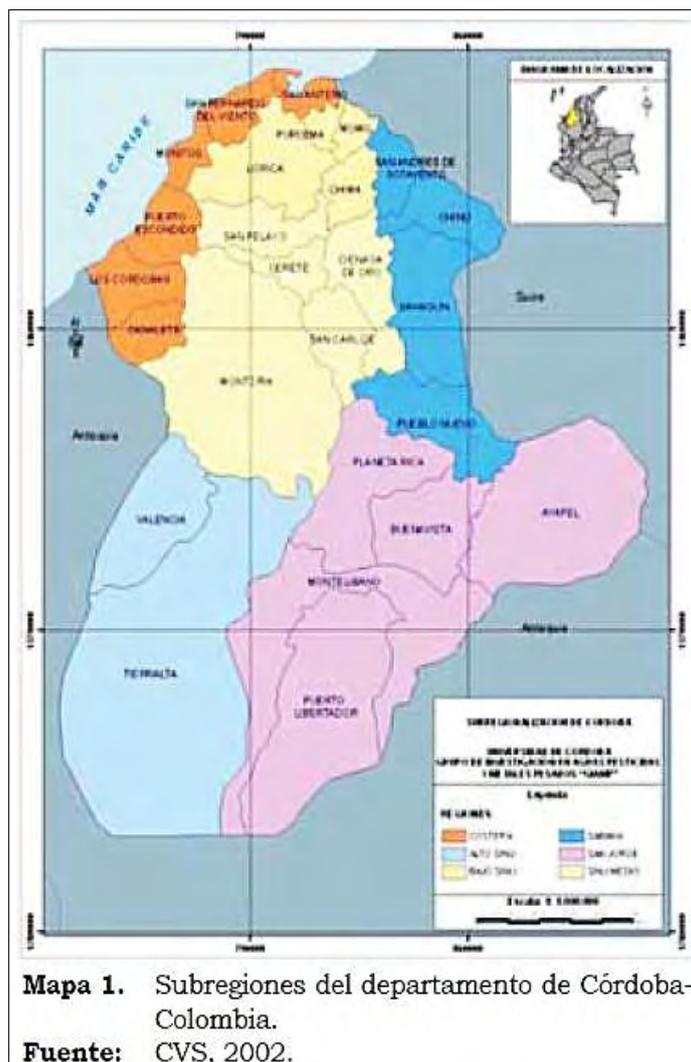
La cromatografía de gases es útil para la determinación de plaguicidas (Fong *et al.*, 1999), no obstante frecuentemente se presentan variantes novedosos en los procedimientos de extracción, limpieza e inyección; Valsamaki *et al.* (2006) desarrollaron un método cromatográfico para el análisis multiresidual de veinte insecticidas organoclorados y ocho análogos de PCBs, presentes en matriz huevo de gallina, la cual fue dispersada en florilil y eluida con una mezcla diclorometano-hexano (1:1). Por otra parte, Lambropoulou *et al.* (2006) en Grecia propusieron un método analítico útil para la determinación de residuos de organoclorados en muestras de hígado de varias especies de aves, empleando ultrasonido durante la extracción y ácido sulfúrico en la limpieza. Hussien *et al.* (2007) desarrollaron un procedimiento de extracción selectivo para el análisis multiresidual de plaguicidas organoclorados en muestras de suelo de Etiopía, empleando líquido presurizado (SPLE) capaz de realizar simultáneamente extracción y limpieza, obteniendo porcentajes de recuperación superiores a 80% para endosulfán, endosulfán sulfato, p,p-DDT y p,p-DDE. Kalyoncu *et al.* (2009) emplearon cromatografía gaseosa con detector para captura de electrones al evaluar dieciocho organoclorados en tejido de peces provenientes de los mercados de Konya, Turquía, y hallaron residuos de DDT y HCH como predominantes. La suma de las concentraciones promedio de DDT varió entre 0.0008 y 0.0828 µg/g. Los bajos niveles residuales no estuvieron asociados con el riesgo en la salud y el consumo del alimento.

En Colombia el uso de insecticidas organoclorados está restringido y prohibido desde la década de los años setenta (ICA, 2004). En el departamento de Córdoba estos insecticidas se usaron intensamente para el control de plagas que atacan los monocultivos de algodón, maíz, sorgo y plátano (CVS, 2002). Adicionalmente, el desarrollo

de la ganadería intensiva favorece la producción y comercialización de leche y derivados, alimentos que pueden servir de vehículo para contaminantes y residuos, entre ellos los insecticidas organoclorados (Pardio *et al.* 2003; Waliszewskiet *al.* 2003; Zhong *et al.* 2003; Realet *al.* 2005). Para la región del estudio Lanset *al.* (2008) encontraron niveles residuales de α -HCH, β -HCH, γ -HCH, aldrín y heptacloro epóxido en concentraciones de 0.112 μ g/lit; 0.586 μ g/lit; 0.112 μ g/lit; 0.280 μ g/lit y 0.323 μ g/lit, respectivamente, en el agua de la Ciénaga Grande del Valle Bajo del río Sinú. El objetivo de la presente investigación fue determinar el nivel residual de plaguicidas organoclorados en muestras de leche cruda comercializada en las subregiones lecheras del departamento de Córdoba.

MATERIALES Y MÉTODOS

El departamento de Córdoba está situado en la parte noroccidental de Colombia entre 7° 22' y 9° 26' de latitud norte y entre 74° 47' y 76° 30' de longitud oeste. El área de estudio la conformaron diez municipios, pertenecientes a cuatro subregiones: San Jorge, Sinú Medio, Sabanas y Costanera (Mapa 1). Se realizaron seis muestreos durante un año en los picos climáticos húmedo, seco y de transición o lluvias menores de la zona.



Equipos

Para las mediciones se utilizaron cromatógrafo de gases Perkin Elmer, Autosystem XL, equipado con un detector captura de electrones ECD Ni⁶³, serie 61N9060517 y un computador con software Turbochrom Navigator para la lectura de datos. Para confirmar la identificación de los plaguicidas se usó un GC/MS Thermo Trace Ultra.

Condiciones cromatográficas

Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 200 °C y 300 °C respectivamente. El horno fue programado a una temperatura inicial de 100 °C por 15 °C/min hasta 160 °C (6 min), 3 °C/min hasta 250 °C (10 min). Se empleó helio y nitrógeno de alta pureza como gas de arrastre (12 psi) y gas make up (60 ml/min).

Extracción, limpieza y determinación analítica

A través de una columna de tierras diatomeas se pasó 1 ml de leche, usando una mezcla de solventes de n-hexano-acetona-acetato de etilo (4:2:1), seguido de metanol a 5% en hexano. El eluato se evaporó a sequedad en

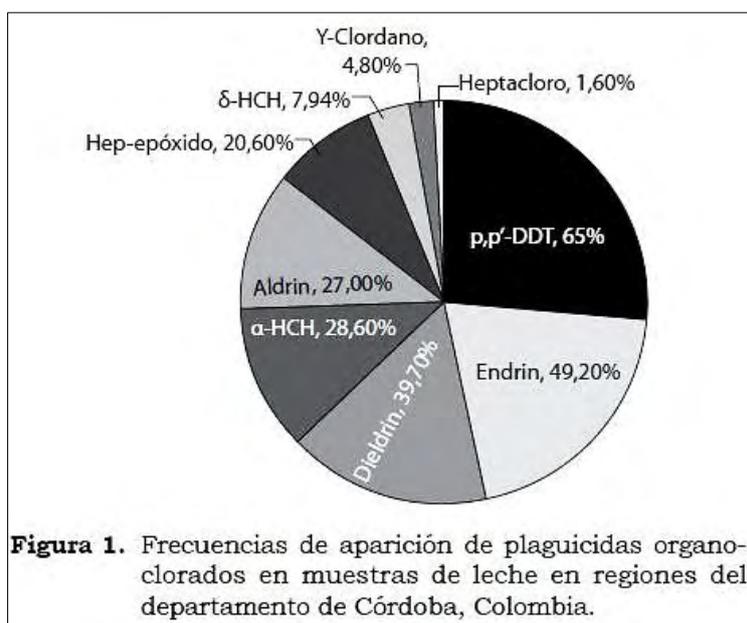
un rotavaporador a 70 °C y 60 r.p.m., al extracto concentrado se le adicionó 1.0 ml de *n*-hexano. Para la limpieza del extracto se usó un cartucho C-18 pre-acondicionado eluyendo 6.0 ml de agua-metanol (1:1) seguido de 6.0 ml de acetonitrilo-acetato de etilo (3:2); el extracto se eluyó con 6 ml de *n*-hexano. El eluato se evaporó a sequedad; el concentrado se llevó hasta 1.0 ml por adición de *n*-hexano y se inyectaron 2 µl del extracto en el cromatógrafo para su análisis (Wu-Hsiung y Li-Jun, 2000).

Análisis estadístico y control de calidad

Los valores de concentración aparecen como la media \pm desviación estándar (DE) de las mediciones por triplicado, la distribución normal fue evaluada utilizando la prueba de Kolmogorov-Smirnov (Kolmogorov, 1933). Cuando los resultados no siguieron una distribución normal se emplearon métodos noparamétricos (Wilcoxon, 1945). Para comprobar que las medidas se encontraban dentro de los parámetros de validación del método, cada 10 corridas se leyeron por duplicado una muestra estándar y otra previamente leída, las que fueron verificadas con las cartas de control del estándar y la muestra respectiva.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los plaguicidas con mayores frecuencias de aparición en las muestras de leche fueron p,p- DDT (65.1%), endrín (49.2%) y dieldrín (39.7%); el heptacloro, δ -HCH y γ -clordano mostraron frecuencia de aparición de 1.6%, 7.9% y 4.8 % respectivamente (Figura 1). En estudios similares realizados en México, Real *et al.* (2005) encontraron frecuencias de aparición de 67.7% para aldrín + dieldrín y 93.6% para el endrín. Estos valores fueron asociados con el nivel de metabolización del compuesto original aldrín.



Los mayores valores promedio de concentración fueron 469.6 ng/g en α -HCH, 47.17 ng/g en p,p-DDT y 38.3 ng/g en δ -HCH (Cuadro 1). En contraste, Zapata *et al.* (1996), Prado (1998), Waliszewski *et al.* (2003), Realet *et al.* (2005) y Vallejo (1993) en Nicaragua, México y Colombia, respectivamente, hallaron concentraciones de DDT total y (α + δ)-HCH superiores a los hallados en el presente estudio. La biodisponibilidad de este tipo de residuos en Córdoba fue asociada con el empleo de dosis de plaguicidas de 50 kg/ha en el cultivo del algodón, cuando lo recomendado por el Instituto Colombiano Agropecuario (ICA) era 2 kg/ha cultivada (CVS, 2002). Una situación similar se presentó en Jordania por el uso excesivo de HCH y DDT durante los procesos agrícolas en India (Salemet *et al.*, 2009).

Se encontraron, además, concentraciones máximas de 36.6 ng/g en aldrín, 48.7 ng/g de dieldrín y 47.1 ng/g de endrín (Cuadro 1). Las concentraciones en muestras de leche recolectadas en la subregión Sinú Medio siguieron la tendencia: endrín > dieldrín > aldrín, y fueron asociadas con el nivel de metabolismo del aldrín en los suelos (Casarett *et al.*, 2008). De la misma manera, Vallejo (1993) en Colombia encontró concentraciones de aldrín de 100 ng/g y dieldrín de 40 ng/g. Prado (1998) en México observó concentraciones de 250 ng/g (aldrín + dieldrín) y 50 ng/g de endrín.

Las concentraciones máximas de heptacloro en leche cruda fueron de 27.1 ng/g, de heptacloro epóxido de 65.3 ng/g y de δ -clordano de 2.6 ng/g (Cuadro 1). En estudios similares, Vallejo (1993) en Colombia encontró valores superiores (170 ng/g) y Zapata *et al.* (1996) en Nicaragua de 63 ng/g de este mismo compuesto. En México, Prado (1998) encontró en leche un valor de 150 ng/g para la suma de heptacloro + heptacloro epóxido, y Real *et al.* (2005) un valor de 90 ng/g para esta misma mezcla.

Cuadro 1. Concentración en ng/g de plaguicidas organoclorados en leche cruda^a de las diferentes subregiones del departamento de Córdoba, Colombia.

| Subregión | p,p'- DDT | α -HCH | δ -HCH | Aldrín | Dieldrín | Endrín | Hepta- cloro | Hepcl.- epóxido | γ -Clordano |
|---------------|-----------|---------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------------|--------------------|--------------------|
| San Jorge | 47.2±29.0 | 260.2±112.6 | NR | 31.4±6.1 | 48.7±24.9 | 37.6±12.2 | NR | 61.7±18.6 | NR |
| Sinú Medio | 36.5±12.2 | 232.8±139.9 | 38.2±5.4 | 33.5±9.2 | 40.3±10.6 | 47.1±19.3 | 27.1±0.5 | 50.2±4.7 | 40.8±11.4 |
| Sabanas | 34.3±7.5 | 469.6±7.2 | NR | 36.6±14.8 | 43.5±11.5 | 37.9±10.7 | NR | 60.1±12.4 | NR |
| Costanera | 37.1±9.2 | 122.3±32.7 | 34.9±1.0 | NR | 30.7±6.2 | 37.2±4.5 | NR | NR | NR |

a. Densidad promedio de la leche: 1.032 g/ml; porcentaje promedio de grasa en leche cruda: 4.0%. * Base grasa de leche.

Nivel de metabolización

Para las muestras analizadas provenientes de las subregiones Sinú Medio y Costanera, el valor promedio de la relación concentraciones δ -HCH/ α -HCH fue de 0.16 y 0.28 respectivamente, lo que indica un uso cercano en el tiempo de α -HCH y lo que se asocia con una lenta metabolización. Las concentraciones promedio de α -HCH en las muestras de leche tomadas en la subregión Sinú Medio durante ambas épocas del estudio fueron diferentes ($P < 0.05$), lo cual sugiere el uso actual del insecticida en esta subregión, resultado que contrasta con los hallazgos en muestras de la subregión costanera. La relación de concentraciones dieldrín/aldrín determinadas en muestras provenientes de las subregiones San Jorge (1.55 ng/g), Sinú Medio (1.20 ng/g), y Sabanas (1.19 ng/g) indican la ausencia del uso reciente del compuesto aldrín, y un nivel medio de metabolización. No se hallaron diferencias ($P > 0.05$) entre los promedios de las concentraciones de este tipo de insecticida entre épocas del estudio, lo cual sugiere el poco uso de aldrín en estas subregiones.

Riesgo del consumo de leche cruda contaminada con organoclorados

Los valores de consumo diario alimentario (CDA) propuestos por Codex Alimentarius (2005) fueron ajustados de acuerdo con el promedio del peso corporal de una persona adulta mayor que habita en la Costa Atlántica de Colombia (Castilla *et al.*, 2010). Para calificar el riesgo asociado con el consumo de leche cruda y contaminada por plaguicidas organoclorados, el consumo diario posible (CDP) se comparó con el consumo diario admisible (CDA), y se concluyó que para valores de CDP $< 30\%$ del CDA el riesgo asociado fue bajo; mientras que valores de CDP entre 30 y 100 % del CDA se asociaron con riesgo medio y valores de CDP $> 100\%$ del CDA presentan un riesgo alto (Majul *et al.*, 2004) (Cuadro 2).

El riesgo asociado con la salud humana por la presencia de residuos de p,p-DDT, δ -HCH, heptacloro y heptacloro epóxido, en muestras de leche recolectadas en las subregiones de estudio fue considerado de un nivel bajo, con excepción de las muestras de la subregión del San Jorge con presencia de heptacloro epóxido. Se determinó un riesgo alto por la presencia y concentración de α -HCH, aldrín y dieldrín en muestras de leche recolectada en las subregiones San Jorge, Sinú Medio y Sabana, resultados que contrastan con los obtenidos por Castilla *et al.* (2010) para estos mismos analitos. Asimismo, Heck *et al.* (2007) hallaron concentraciones muy inferiores a las obtenidas en esta investigación y la ausencia de riesgo en la salud por su presencia en muestras de leche consumida por la población infantil de Rio Grande do Sul en Brasil.

Cuadro 2. Riesgo para la salud por presencia de insecticidas organoclorados en muestras de leche cruda recolectada en subregiones del departamento de Córdoba, Colombia

| Plaguicida | (CDP/CDA-ajustada)*100 por regiones | | | |
|--------------------|-------------------------------------|------------|-----------|-----------|
| | San Jorge | Sinú Medio | Sabanas | Costanera |
| DDT | 11.4 (b)* | 8.8 (b) | 8.2 (b) | 8.9 (b) |
| α -HCH | 156.3 (a) | 140.0 (a) | 282.4 (a) | 73.5 (m) |
| δ -HCH | nr | 23.0 (b) | nr | 5.2 (b) |
| Aldrín | 151.0 (a) | 161.1 (a) | 176.1 (a) | nr |
| Dieldrín | 234.3 (a) | 193.8 (a) | 209.2 (a) | 147.7 (a) |
| Endrín | 90.4 (m) | 113.3 (a) | 91.2 (m) | 89.5 (m) |
| Heptacloro | nr | 2.9 (b) | nr | nr |
| Heptacloro-epóxido | 59.4 (m) | 16.1 (b) | 57.8 (m) | nr |
| γ -Clordano | nr | 39.3 (m) | nr | nr |

* Riesgo: (a) alto; (m) medio; (b) bajo; nr: no registrado.

CONCLUSIONES

- ◆ Los pesticidas organoclorados p,p-DDT, α -HCH, δ -HCH, aldrín, dieldrín, endrín, heptacloro, heptacloro epóxido y γ -clordano se encontraron en muestras de leche cruda de las subregiones San Jorge, Sinú Medio, Sabanas y Costanera, en Córdoba, Colombia. Las muestras recolectadas en la subregión Sinú Medio presentaron mayor variedad de contaminantes, caso contrario se observó en muestras provenientes de la subregión Costanera.
- ◆ En las muestras de leche analizadas no se registraron seales analíticamente detectables en: β -HCH, γ -HCH, α -Clordano, p,p- DDD, endosulfán I, endosulfán sulfato, endrín aldehído.
- ◆ El riesgo asociado con la presencia de plaguicidas organoclorados en leche cruda consumida en las diferentes subregiones del departamento de Córdoba (Colombia), se califica como alto por la presencia de α -HCH, aldrín y dieldrín en muestras provenientes de las subregiones San Jorge, Sinú Medio y Sabanas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los directivos de la Universidad de Córdoba representados por la Oficina de la División de Investigación, la cual revisó, avaló y financió esta investigación.

REFERENCIAS

- Casarett, L.; Klaassen, C.; y Doull, J. 2008. Casarett and Doulls toxicology: the basic science of poisons. McGraw-Hill Professional. p. 150 - 165.
- Castilla, P. Y.; Alvis, E. L.; y Alvis, G. N. 2010. Exposición a organoclorados por ingesta de leche pasteurizada comercializada en Cartagena, Colombia. *Rev. Salud Pública* 12(1):14 - 26.
- Codex Alimentarius. 2005. Pesticide residues in food. Maximum residue limits. Second edition, CODEX Alimentarius. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Vol 2B. Roma.
- CVS (Corporación Autónoma Regional de los Valles del Sinú y del San Jorge). 2002. Plan de Gestión Ambiental Regional. PGAR 2002 2012. En: Corporación Autónoma Regional de los Valles del Sinú y del San Jorge (ed.). Noviembre, Montería.
- Fong, W. G.; Moye, H. A.; Seiber, J. N.; y Toth, J. P. 1999. Pesticides residues in foods: techniques and regulations. Munich: John Wiley & Sons.
- Goutner, V.; Albanis, T.; Konstantinou, I.; y Papakonstantinou, K. 2001. PCBs and organochlorine pesticide residues in eggs of audouins gull (*Larus audouinii*) in the North-Eastern Mediterranean. *Mar pollut. bull.* 42:377 - 388.
- Heck, M. C.; Sifuentes dos Santos, J.; Bogusz Jr. S.; Costabeber, I.; y Emanuelli, T. 2007. Estimation of children exposure to organochlorine compounds through milk in Rio Grande do Sul, Brazil. *Food Chem.* 102:288 - 294.
- Hussen, A.; Westbom, R.; Megersa, N.; Mathiasson, L.; y Björklund, E. 2007. Selective pressurized liquid extraction for multi-residue analysis of organochlorine pesticides in soil. *J. Chromatogr.* 1152:247 - 253.
- ICA (Instituto Colombiano Agropecuario). 2004. Restricciones, prohibiciones y suspensión de registros de plaguicidas de uso agrícola en Colombia. En: agrícola, S. P. y R. (ed.). Bogotá.
- Kalyoncu, L.; Agca, I.; y Aktumsek, A. 2009. Some organochlorine pesticide residues in fish species in Konya, Turkey. *Chemosphere* 74:885 - 889.
- Kolmogorov, A. 1933. Sulla determinazione empirica di una legge di distribuzione, *Giornale dell Istituto Italiano degli Attuari* 4:83 - 91.
- Lambropoulou, D.; Konstantinou, I.; y Albanis, T. 2006. Coupling of headspace solid phase microextraction with ultrasonic extraction for the determination of chlorinated pesticides in bird livers using gas chromatography. *Anal. Chim. Acta* 573:223 - 230.
- Langer, P. 2003. Possible effects of polychlorinated biphenyls and organochlorinated pesticides on the thyroid after long-term exposure to heavy environmental pollution. *Joem* 45:526.
- Lans, C. E.; Marrugo Negrete J. L.; y Díaz Pongutá, B. 2008. Estudio de la contaminación por pesticidas organoclorados en aguas de la Ciénaga Grande del Valle Bajo del río Sinú. *Temas Agrarios* 13:49.
- Majul, E. M.; Morón-Jiménez, M. J.; y Ramón, A. N. 2004. Estimación de la ingesta diaria potencial de nitritos en productos cárnicos de mayor consumo en adolescentes. Julio septiembre. *Respyn* 5(3)17 26.
- Pardio, V. T.; Waliszewski, K. N.; Landin, L. A.; y Bautista, R. G. 2003. Organochlorine pesticide residue in cows milk from a tropical region of Mexico. *Food Addit. Contam.* 20:259 - 269.
- Prado G. 1998. Residuos de plaguicidas organoclorados en leche pasteurizada comercializada en Ciudad de México. *Arch. Med. Vet.* 55 - 66.
- Real, M.; Ramírez, A.; Pérez, E.; y Noa, M. 2005. Residuos de plaguicidas organoclorados en leche cruda y pasteurizada de la zona metropolitana de Guadalajara, México. *Rev. Salud Anim.* 27:48 54.
- Salem, N. M.; Ahmad, R.; y Estaitieh, H. 2009. Organochlorine pesticide residues in dairy products in Jordan. *Chemosphere* 77:673 678.
- Tadeo, L. J. 2008. Analysis of pesticides in food and environmental samples. *Madrid, Espaa. INIA*177 - 200.
- Vallejo, M. C. 1993. Residualidad de los plaguicidas en los alimentos. En: Universitario, F. N., (ed.). Toxicología y seguridad de los alimentos. Bogotá, Colombia. Primera ed. 151 p.
- Valsamaki, V.; Boti, V.; Sakkas, V.; y Albanis, T. 2006. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in chicken eggs by matrix solid phase dispersion. *Anal. Chim. Acta.* 573:195 - 201.

- Waliszewski, S. M.; Villalobos-Pietrini, R.; Gómez-Arroyo, S.; e Infanzon, R. M. 2003. Persistent organochlorine pesticide levels in cows milk samples from tropical regions of México. *Food Addit. Contam.* 20:270 - 275.
- Wilcoxon, F. 1945. Comparaciones individuales por métodos que alinean. *Bol. biomét.* 1:80 - 83.
- Wu-Hsiung, Ho; y Li-Jun, Yu. 2000. Determination of organochlorine pesticides in milk by electron capture capillary gas chromatography. *J Chin. Chem. Soc.* 47(3):469 - 473.
- Zapata, M.; Santamaría, R.; Alvarez, I.; Salazar, V.; y Müller, U. 1996. Organochlorine pesticide residues in cows milk, Nicaragua. *Bol. Oficina Sanitaria Panamericana* 120:483.
- Zhong, W.; Xu, D.; Chai, Z.; y Mao, X. 2003. Survey of organochlorine pesticide in retail milk from Beijing, PR China. *Food Addit. Contam.* 20:254-258.

Volver a: [Leche y derivados](#)