

Perfil de agroquímicos en el cultivo de maíz (*Zea mays*)

Vargas Guillen, P. *; Vera Avendaño, R. ; Ávila Franco, A. ; Carrasco Schuldt, A. ; Morán Castro, C. ¹

¹Universidad Agraria del Ecuador. Guayaquil, Guayas, Ecuador

*autor por correspondencia: pvargas@uagraria.edu.ec

Perfil de agroquímicos en el cultivo de maíz (*Zea mays*). El presente trabajo busca determinar la presencia de ingredientes activos derivados de la aplicación de agroquímicos, en el cultivo de maíz (grano) y suelo, implementando la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia con Detector de Masas doble (UHPLC/MS/MS), en productos organofosforados y carbamatos: para la determinación de plaguicidas Organoclorados se utilizó el método de Cromatografía de gases con detector de captura de Electrones (GC-ECD). Los resultados obtenidos para residuos de plaguicidas organoclorados mostraron valores por debajo del límite de detección del método, 0,61 µg/kg. El perfil de plaguicidas organofosforados en suelos identificó 9 ingredientes activos como son: Metribuzin (herbicida), Diuron (herbicida), Imidacloprid (insecticida), Fosalone (insecticida), Buprofezin (insecticida), Oxamil (insecticida-nematicida), Carbendazim (fungicida), Tetraconazole (fungicida) y Thiabendazol (fungicida), todos ellos con un límite de detención de 0,002 µg/kg, y un límite de cuantificación de 0,005 µg/kg, por debajo de los Límites Máximos de Residuos permitidos, que están en 0,1 µg/kg. El análisis de perfil de plaguicidas en las muestras (grano de maíz) con un límite de detección de 0,6161 µg/Kg y un límite de cuantificación de 2,00 µg/kg, no detectó residuos organoclorados. El análisis del perfil de plaguicidas Organofosforados (grano de maíz) identificó 13 ingredientes activos como son: Procloraz, Methio-carb, Bromacil, Oxadiazon, EPTC, Tiacloprid, Diflubenzuron, Piraclostrobina, Metribuzin (herbicida), Imidacloprid (insecticida), Fosalone (insecticida), Buprofezin (insecticida), Carbendazim (fungicida), todos ellos con un límite de detención de 0,002 µg/kg, y un límite de cuantificación de 0,005 µg/kg, encontrando los resultados muy por debajo de los Límites Máximos de Residuos Permitidos para maíz que están en 0,1 ppm.

Palabras clave: organofosforados. organoclorados. plaguicidas, perfil

Profile of agrochemicals in the corn crop (*Zea mays*). This work seeks to determine the presence of active ingredients derived from the application of agrochemicals in the cultivation of corn (grain) and soil, implementing the High Efficiency Liquid Chromatography with Double Mass Detector (UHPLC/MS/MS) technique in organophosphate and carbamate products: for the determination of Organochlorine pesticides, the Gas Chromatography with Electron Capture Detector (GC-ECD) method was used. The results obtained for organochlorine pesticide residues showed values below the detection limit of the method, 0.61 µg/kg. The profile of organophosphate pesticides in soils identified 9 active ingredients such as: Metribuzin (herbicide), Diuron (herbicide), Imidacloprid (insecticide), Phosalone (insecticide), Buprofezin (insecticide), Oxamil (insecticide-nematicide), Carbendazim (fungicide), Te-

traconazole (fungicide) and Thiabendazole (fungicide), all of them with a detection limit of 0.002 µg/kg, and a quantification limit of 0.005 µg/kg, below the Maximum Residue Limits allowed, which are at 0,1 µg/kg. The pesticide profile analysis in the samples (corn grain) with a stopping limit of 0.6161 µg/Kg and a quantification limit of 2.00 µg/kg, did not detect organochlorine residues. The analysis of the profile of Organophosphate pesticides (corn grain) identified 13 active ingredients such as: Prochloraz, Methiocarb, Bromacil, Oxadiazon, EPTC, Thiachlopid, Diflubenzuron, Piraclostrobin, Metribuzin (herbicide), Imidaclopid (insecticide), Phosalone (insecticide), Buprofezin (insecticide), Carbendazim (fungicide), all of them with a detention limit of 0.002 µg/kg, and a quantification limit of 0.005 µg/kg, finding the results well below the Maximum Allowable Residue Limits for corn, at 0.1 ppm.

Keywords: organophosphates. organochlorines. pesticides. residuality

INTRODUCCIÓN

Las actividades antrópicas han ocasionado graves desequilibrios en la estructura de los ecosistemas. La agricultura es uno de los sectores productivos que mayormente aporta a éstos cambios, siendo el manejo convencional, sobre todo basado en la utilización de agroquímicos, el que mayores riesgos ambientales produce. Desde la aparición de la Revolución Verde hasta la actualidad, es evidente la dependencia al uso incesante y desmedido de plaguicidas, debido al acentuado aumento y persistencia en la proliferación y ataque de plagas en los cultivos sobre todo a aquellos con un amplio interés comercial. El Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar (INSSBT, 2017), menciona que aproximadamente el 85% de los plaguicidas empleados en el mundo se dedican al sector agropecuario para evitar los daños ocasionados por plagas a los cultivos. De la misma manera Pacheco, Reséndiz, y Arriola (2019), exponen que el uso indiscriminado de plaguicidas sintéticos es la causa directa de la resistencia de diferentes organismos, y por consiguiente de la pérdida de su efectividad. Ante esto, es común aumentar las dosis y preparar mezclas de varios productos, con frecuencia más tóxicos, por lo que el problema de la resistencia lejos de solucionarse, se agrava. El control químico también produce otros efectos como: brotes de plagas secundarias, resurgencia de plagas y disminución de las poblaciones de enemigos na-

turales. (Elizondo, 2006).

Hoy en día se utilizan más de 1000 plaguicidas en todo el mundo para garantizar que las plagas no dañen ni destruyan los alimentos. Cada plaguicida tiene diferentes propiedades y efectos toxicológicos. Muchos de los plaguicidas más antiguos y menos costosos (sin patente), como el diclorodifeniltricloroetano (DDT) y el lindano, pueden permanecer durante años en el suelo y el agua. Estas sustancias químicas han sido prohibidas por los países que firmaron el Convenio de Estocolmo de 2001, un tratado internacional que tiene como objetivo eliminar o restringir la producción y el uso de contaminantes orgánicos persistentes (OMS, 2022).

Si bien los plaguicidas agrícolas eliminan la plaga “problema” de manera “inmediata”, destruyen también otras poblaciones de insectos útiles que actúan como controladores biológicos. Los efectos negativos de los plaguicidas, como contaminación del medio ambiente y seres vivos, son más notorios en países en desarrollo que en el mundo industrializado. De acuerdo con diversos estudios, se estima que, en las naciones en desarrollo, aunque se utiliza solo el 20% de todos los agroquímicos disponibles en el mundo, ocurre el 99% de todas las muertes ocasionadas por su uso arbitrario (Maroni *et al.*, 2006)

Arregui, Grenón, Sánchez, y Ghione (2013), expresan que, los resultados de indicadores al realizar la evaluación de impacto ambiental de plaguicidas en cultivos anuales, destacan que el

maíz es el cultivo con mayor riesgo. El empleo de indicadores podría contribuir a seleccionar los ingredientes activos que muestren el mejor comportamiento ambiental y de esa forma, realizar una planificación más sustentable de los cultivos.

Actualmente existen plataformas y bases de datos que permiten el acceso libre a la información acerca de los agroquímicos, sus características y, sobre todo, niveles de incidencia y toxicidad, como por ejemplo la propuesta por el Departamento de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO), en la cual los usuarios pueden obtener información acerca de los límites máximos de residuos (LMR) del Codex y los límites máximos para residuos extraños (LMRE) tanto para un plaguicida como para varios, y para un producto básico o un grupo de ellos. Los alimentos enumerados no deben contener una cantidad mayor de residuos de plaguicidas (definidos, individualmente, en la definición del residuo) que la que señala el LMR o LMRE (en mg/kg) en: a) el punto de entrada en un país o b) el punto de entrada en los canales comerciales de un país. Los LMR y LMRE son de aplicación para el contenido en residuos de la muestra final representativa del lote y de la porción de los productos básicos analizados (FAO, 2022).

La toxicidad, se define en su contexto, como el grado en el cual una sustancia, puede ser nociva o tóxica para un entorno o un organismo en general. Su ponderación se confina a la dosis, duración, ruta de exposición, así como la forma y estructura de la sustancia química. La movilidad de los pesticidas, se da lugar en función de las características del producto y el suelo, sin embargo, en la mayoría de los casos es alta, en contraste con la captación del producto por parte de la plaga, que en su casa es reducido.

Se estima que sólo un 0,1 por ciento de la cantidad de plaguicidas aplicados llega a la plaga, mientras que el restante circula en el ambiente, contaminando el suelo, agua y la biota; por lo tanto, es importante caracterizar el destino y la toxicidad no prevista de estos plaguicidas para

evaluar con certeza el riesgo asociado a su uso (Carvalho *et al.*, 1998).

La movilidad de los agroquímicos en el suelo, si no existe una barrera de contención o retención, puede ocasionar su lixiviación y por consiguiente la contaminación del agua y otros recursos; por lo que la presencia de materia orgánica puede cumplir la función de recepción en el suelo y contribuir a la degradación de los mismos.

Las rutas en las que pueden estar involucrados los plaguicidas aplicados en suelo son muy diversas y se alteran de manera importante con las características del producto, del suelo y del ambiente, por lo que se pueden dar dos o más procesos al mismo tiempo. Las aplicaciones no son eliminadas totalmente cuando entran al sistema suelo, porque contaminan y persisten en el ambiente y afectan a diferentes organismos. Una herramienta para amortiguar esta acumulación es mantener una buena condición biológica del suelo con adiciones de materia orgánica y conservación de la microbiota. Además, es importante hacer un seguimiento del uso e impacto de cada plaguicida, así como su evolución, con la finalidad de maximizar los beneficios y minimizar los riesgos e impactos negativos. Instituto para la Innovación Tecnológica en la Agricultura (IN-TAGRI, 2017).

La alteración de los ecosistemas, en gran medida se han originado por una mala práctica en el desarrollo de las actividades antrópicas, encontrando en la agricultura, la principal fuente de contaminación, principalmente por la utilización de plaguicidas; por tanto es necesario enfatizar el estudio hacia el análisis de la información de la situación actual de la residualidad y carácter contaminante de los plaguicidas, así como la búsqueda de estrategias que permitan cambiar la estructura de producción existente y desequilibrante, optando por estrategias más ecológicas y sostenibles.

El uso de agroquímicos en el cultivo de maíz, si bien, puede mejorar el rendimiento del cultivo de forma temporal, a corto y largo plazo ocasiona

graves daños. Tanto el uso indiscriminado como racionalizado promueven la residualidad de los ingredientes activos en suelo y grano por periodos de tiempo prolongados, pudiendo inferir en la estabilidad del ecosistema, los materiales vegetales y la salud humana; sin menoscabar el encarecimiento en los costos de producción de la gramínea, razón por la cual se plantea la elaboración del presente trabajo.

MATERIALES Y METODOS

Sitio de estudio

El trabajo se llevó a cabo en el sector la Isla, perteneciente al cantón Marcelino Maridueña, Provincia del Guayas, Ecuador, ubicado en las coordenadas 17 M, E 690683 y N 9756660 U.T.M. El punto está posicionado en la zona ecuatorial costera, cuya altitud no sobrepasa los 100 msnm, la precipitación anual promedio alcanza los 480 mm, la evapotranspiración potencial de 1,4 mm/d, clasificándolo como “estepa”, de acuerdo a las zonas de vida mencionadas por Holdridge (1947), posee suelos aluviales, cuyo uso principalmente presenta un carácter agrícola, predominando cultivos de ciclo corto, plantaciones de banano y caña de azúcar.

Muestreo

Para la obtención de la información de campo, se extrajo tres muestras de suelo a una profundidad de 20 cm y distribuidas geográficamente en un cultivo comunitario compuesto de 150 Ha, aplicando el método de muestreo en zig-zag, es decir formando triángulos entre puntos de colecta (formando líneas cruzadas), caminando de 30 a 50 pasos desde cada punto seleccionado de muestreo, obteniendo alrededor de 20 sub muestras; éste método facilita la representatividad de las muestras y submuestras; finalmente se homogenizó en tres muestras de 500 g, según recomendaciones de la Agencia de Regulación Control Fito y Zoonosanitario (Agrocalidad, 2018). Por su parte para el análisis de grano, se escogieron tres

plantas y su respectiva mazorca (1); siendo éstas recolectadas y analizadas, cuando el cultivo llegó a su madurez fisiológica, reuniendo un peso aproximado de 500 g. Al recorrer la variabilidad espacial del suelo, el método de zig – zag, concentra las diferencias representativas presentes de forma sistemática y aleatoria, brindando un modelo homogéneo; no persigue un patrón en específico, de tal forma que no sesga la uniformidad muestral.

Materiales, reactivos y software

Los materiales, reactivos y programas que se empleó en este estudio fueron: muestras de suelo y grano, filtro de PTFE, papel toalla, isooctano, acetonitrilo, ácido fórmico, agua, helio, tubos de ensayo de 50 y 100 mL, pipetas, centrifuga y agitador automático, concentrador con corriente de gas inerte, kit de QuEChERS, cromatógrafo VWR con software OpenLab, sistema UHPCL, bomba programada, gradiente con mezclador dinámico de baja presión, desgasificador de solventes para bomba, inyector automático, horno de columna, detector con arreglo de diodos, celda de flujo estándar, organizador UHPCL, software de validación Clarity Data Apex.

Tratamiento de las muestras

El tratamiento de las muestras de maíz y suelo para su análisis mediante UHPLC-MS/MS y GC-ECD implicó varios pasos importantes para preparar las muestras y extraer los analitos de interés.

Para UHPLC-MS/MS se llevó a cabo una extracción de los analitos de las muestras de maíz y suelo. Esto se realizó mediante la técnica de extracción QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe). Posteriormente se concentró y purificó la muestra de manera a eliminar posibles interferencias y mejorar la sensibilidad del análisis. Se filtró la muestra para eliminar cualquier material particulado que pueda obstruir la columna de la UHPLC o dañar el detector de masas. La muestra preparada se inyectó en el sistema de UHPLC-MS/MS para su análisis cromatográfico.

tográfico mediante espectrometría de masas en tándem. Se optimizaron las condiciones cromatografías (fase móvil y gradiente de elución) para separar y detectar los analitos de interés.

Características adicionales

En la fase estacionaria, se seleccionó la columna de alta eficiencia y baja resistencia al flujo, como la columna C18 de partículas submicrométricas, mientras que en la fase móvil, se utilizó una mezcla de solventes orgánicos (acetonitrilo) y solventes acuosos (agua) con adición opcional de ácido fórmico o acetato de amonio para mejorar la separación y la sensibilidad. Normalmente se utiliza la cromatografía líquida de fase inversa. El flujo se matuvo entre 0,5 mL/min para conservar la presión y la eficiencia de la separación. Se inyectó pequeños volúmenes, típicamente en una variante de 5 µL para evitar sobrecargar la columna y garantizar una buena resolución; mientras que generalmente, la temperatura se mantiene a temperatura ambiente o ligeramente por debajo para evitar problemas de desnaturalización o degradación de los analitos. Se implementó un tipo de fuente, APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization).

Para GC-ECD Antes de la extracción, las muestras de maíz y suelo requirieron un pretratamiento para descomponer la matriz y facilitar la extracción de los analitos. Esto incluyó la trituración, molienda y homogeneización de las muestras. Posteriormente se realizó una extracción de los analitos utilizando el solvente. La extracción se realizó mediante la técnica de la extracción por fluido supercrítico (SFE). Después de la extracción, la muestra se purificó para eliminar compuestos interferentes y mejorar la selectividad del análisis. Esto puede hacerse mediante técnicas como la columna de purificación en fase sólida (SPE) o la derivatización de los analitos para mejorar su detectabilidad en GC. Finalmente la muestra purificada se inyectó en el sistema de cromatografía de gases equipado con un detector de captura de electrones (ECD) para su análisis.

Se optimizó las condiciones cromatográficas, como la columna capilar, la temperatura del horno y el programa de temperatura, para separar y detectar los analitos de interés.

Características adicionales

El gas utilizado en la experimentación fue Helio, como gas portador para el transporte de los analitos a través de la columna; siendo éstas columnas de sílice fundida capilar recubierta con una película estacionaria de baja polaridad, como una columna DB-5 (dimetilsilicona), presentando una temperatura variable, sin embargo, se inició a una temperatura baja (alrededor de 60°C) y se aumentó gradualmente durante el análisis para separar los diferentes compuestos presentes en la muestra. El volumen de inyección, estuvo basado en pequeños volúmenes de inyección, alrededor de 1 µL, para evitar la sobrecarga de la columna y garantizar una buena separación. El flujo de gas portador se mantuvo constante en 2 mL/min. Además, se utilizó una rampa de temperatura programada para aumentar la temperatura de la columna a una tasa constante durante el análisis, lo que permitió una separación eficiente de los analitos en función de sus puntos de ebullición y volatilidades (Agrocalidad, 2023)

Procedimiento específico de ensayo: El método referencial / método interno: PEE/L-p/13 basado en: AOAC Oficial Method 2007.01, “Pesticide Residues in foods by Acetonitrille Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate.

Técnicas

Para el análisis de perfil de plaguicidas Organofosforados y Carbamatos se utilizó el método de Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia con Detector de Masas doble (UHPLC/MS/MS). Para la determinación de plaguicidas Organoclorados se utilizó el método de Cromatografía de gases con detector de captura de Electrones (GC-ECD).

La aplicación de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con detector de masa doble (MS/MS) para detectar agroquímicos carbama-

tos y organofosforados presenta condiciones y características idóneas para el trabajo, en lo que podemos citar, la combinación de HPLC con MS/MS ofrece una sensibilidad y especificidad excepcionales en la detección de compuestos químicos, como los agroquímicos carbamatos y organofosforados, incluso en concentraciones muy bajas, garantizando resultados fiables y precisos. El MS/MS permite la identificación positiva del compuesto objetivo y la detección simultánea de múltiples analitos en una sola corrida cromatográfica, aumentando la eficiencia del análisis. Además, es menos susceptible a interferencias de matriz, mejorando la selectividad y fiabilidad de los resultados, cumpliendo así con regulaciones internacionales. Por otro lado, la cromatografía de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD) es altamente justificada para detectar agroquímicos organoclorados debido a su alta especificidad y sensibilidad. Esta técnica permite la rápida separación e identificación de componentes en muestras complejas, ofreciendo resultados reproducibles y cumpliendo con los requisitos normativos de seguridad alimentaria y protección ambiental.

Las condiciones cromatográficas asociadas al método de Espectrometría de Masas (MS/MS) acoplado a Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC-MS/MS) y reunidas en el ensayo fueron: ionización: electrospray positiva, temperatura fuente: 150°C, temperatura de desolvatación: 550°C, voltaje capilar: 1,0 Kv, voltaje del cono 20 V, flujo del gas del cono (nitrógeno): 200 l/h, flujo del gas de desolvatación (nitrógeno): 900 l/h, flujo del gas de colisión (argón): 0,15 ml/minutos, presión del gas de nebulización (nitrógeno): 7 bares, sensibilidad del tubo multiplicador: 5%, sensibilidad de las masas bajas (MS1): 2,6, sensibilidad de las masas altas (MS1): 14,9; sensibilidad de las masas bajas (MS2): 2,7; sensibilidad de las masas altas (MS2): 15,0.

Procedimiento

En el laboratorio se procedió a limpiar con agua y secar con papel toalla, la superficie sobre la cual se manipularon las muestras. Se retiró las disoluciones de trabajo de la refrigeradora, esperando aproximadamente una hora hasta que se acondicionen a la temperatura ambiente del laboratorio; luego se codificó e identificó las curvas de preparación. En las disoluciones de control se adicionó para las muestras y blanco de matriz 100 µL de estándar interno de 6 ppm por un peso de 15 g de muestra, así como para la muestra enriquecida; a ésta última se agregó, 100 µL de estándar de recuperación (mix de plaguicidas) de 6 ppm, se colocó la tapa de los tubos, homogenizó en el agitador mecánico por 5 minutos, y dejó en reposo 30 minutos (Agrocalidad, 2023).

Método de extracción

Para el presente trabajo utilizó acetonitrilo, dadas sus características solventes ampliamente utilizado en la HPLC con detector de masa doble (MS/MS) debido a su compatibilidad con la espectrometría de masas, bajo punto de ebullición, buena solubilidad y baja viscosidad, que son características deseables para una separación cromatográfica eficiente y una detección sensible de los analitos.

Procedimiento

Se agregó con dispensador, 15 mL de acetonitrilo grado HPLC, removiendo 5 minutos con el agitador automático en modo pulsante a 2500 rpm. Posteriormente se añadió las sales de extracción (Tubo 1, de 50 mL – Kit de QuEChERS), se tapó bien cada tubo y se homogeniza en el agitador automático durante 15 minutos a 2500 rpm. Las muestras fueron retiradas del agitador y colocadas en la centrífuga por 7 minutos a 4200 rpm y 10 °C. En la limpieza del extracto, se tomó una proporción de 8 mL de la fase orgánica de las muestras, muestra enriquecida y blancos de matriz en los tubos con las sales de limpieza. Se

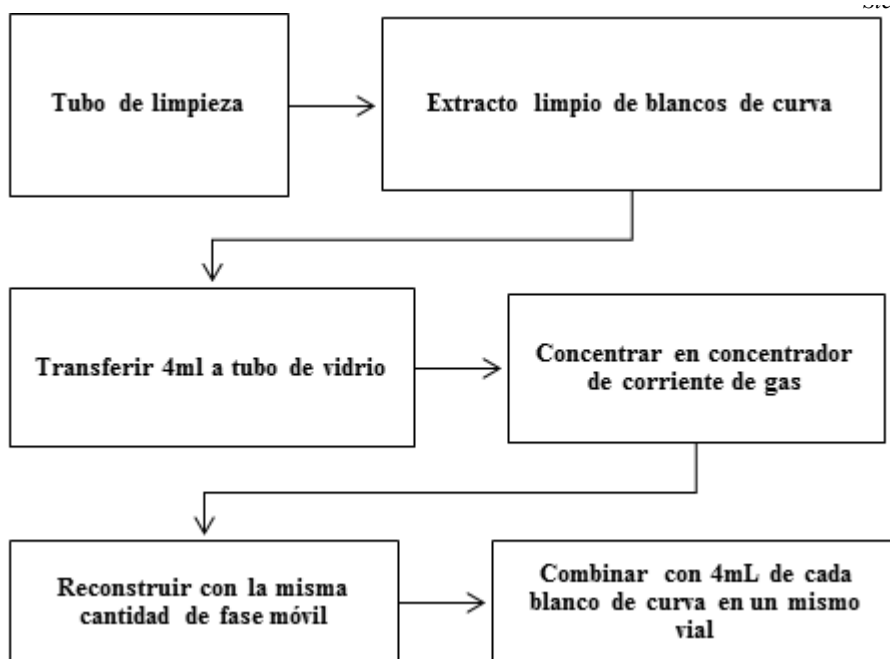


Figura 1. Esquema integral para la extracción de muestras para cromatografía

cerró bien los tubos y homogenizó durante 30 segundos con el agitador mecánico o por 1 minuto en modo “pulsante” con el agitador automático. Se centrifugó las muestras por 7 minutos a 4100 rpm y 10 °C. Finalmente se cambió de disolvente y aforo de las muestras; para ello se colocó los tubos de vidrio en el concentrador con corriente de gas inerte y se llevó a sequedad con una temperatura entre 25 °C y 35 °C (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher y Schenck, 2003). Para la extracción de la muestra base, muestra enriquecida y el blanco de matriz, se procedió conforme al diagrama de la Figura 1.

Para cromatografía de gases se cambió de solvente, se evaporó a sequedad el acetonitrilo y se reconstituyó con solventes como el isooctano. Para cromatografía líquida se diluyó el extracto con una porción de fase móvil acuosa para lograr una buena cromatografía.

Finalmente se filtró los blancos de curva con un filtro de PTFE y combinó los extractos en un vial de vidrio con capacidad mínima para 15 mL.

A posteriori se homogenizó el contenido de los tubos una vez reconstituidos con ayuda de baño ultrasónico durante 30 segundos visualizando que el extracto se disuelva completamente. Después se filtró las muestras y los controles con filtros de PTFE, dejándolos inmediatamente en un vial de cromatografía, listas para la inyección en el cromatógrafo líquido con detector de espectrometría de masas (Anastassiades, Lehotay, Stajnbaher y Schenck, 2003).

En la cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas en tándem (HPLC-MS/MS), la cuantificación de los analitos se realiza mediante el método de la curva de calibrado. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) se determinan a partir del ruido de fondo del cromatograma y la pendiente de la curva de calibrado. El LD se define como la concentración más baja de analito que puede ser detectada con una relación señal-ruido (S/N) aceptable (generalmente $S/N \geq 3$), mientras que el LC es la concentración más baja que puede ser

Tabla 1. Análisis de perfil de plaguicidas en suelo. Plaguicidas Organoclorados. Análisis instrumental (GC/ECD)

Código de muestra laboratorio	Identificación de campo de la muestra	Pesticidas detectados	Residuos reportados ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
RP-160070	SUELO M-1	OC	ND
RP-160071	SUELO M-2	OC	ND
RP-160072	SUELO M-3	OC	ND

OC: plaguicidas organoclorados ND: no detectado

cuantificada con precisión y precisión aceptable (generalmente $S/N \geq 10$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de perfil en las muestras de suelo nos indica que no se detectó residuos de plaguicidas organoclorados, con un límite de detección (LD) de $0,61 \mu\text{g/kg}$, esto quiere decir que el nivel de perfil de plaguicidas organoclorados está por debajo del límite de detección ($< 0,61 \mu\text{g/kg}$) y por tal motivo no se revela la presencia del agroquímico a través de la Cromatografía de gases, como se observa en la Tabla 1.

Como resultado, el análisis de perfil de plaguicidas Organofosforados en suelo, detectó 9

ingredientes activos: Metribuzin (herbicida), Diuron (herbicida), Imidacloprid (insecticida), Phosalone (insecticida), Buprofezin (insecticida), Oxamil (insecticida-nematicida), Carben-dazim (fungicida), Tetraconazole (fungicida) y Thiabendazol (fungicida), todos ellos con un límite de detención (LD) de $0,002 \mu\text{g/kg}$ y un límite de cuantificación (LC) de $0,005 \mu\text{g/kg}$ muy por debajo de los Límites Máximos de Residuos permitidos (LMR's) que están en $0,1 \mu\text{g/kg}$ para plaguicidas, manifestado en la Tabla 2.

El análisis de perfil de plaguicidas en las muestras de planta (grano de maíz) con un límite de detección de $0,6161 \mu\text{g/kg}$ y un límite de cuantificación de $2,00 \mu\text{g/kg}$, no detectó residuos de plaguicidas organoclorados, esto indica que

Tabla 2. Análisis de perfil de plaguicidas en suelo. Plaguicidas Organofosforados. Análisis instrumental (UHPLC/MS/MS)

Código de muestra laboratorio	Identificación de campo de la muestra	Pesticidas detectados	Reportado ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
RP-160070	SUELO M-1	Carbendazim	29,00
		Thiabendazol	13,00
		Oxamil	10,00
		Imidacloprid	8,00
RP-160071	SUELO M-2	Buprofezin	167,25
		Carbendazim	20,25
		Imidacloprid	10,25
RP-160072	SUELO M-3	Buprofezin	26,50
		Carbendazim	24,00
		Metribuzin	5,75
		Diuron	4,75
		Imidacloprid	7,25
		Phosalone	9,75
		Tetraconazole	3,00

Tabla 3. Análisis de perfil de plaguicidas en planta. Plaguicidas Organoclorados. Análisis instrumental (GC/ECD)

Código de muestra laboratorio	Identificación de campo de la muestra	Pesticidas detectados	Residuos reportados ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
RP-160073	GRANO M-1	OC	ND
RP-160074	GRANO M-2	OC	ND
RP-160075	GRANO M-3	OC	ND

OC: plaguicidas organoclorados ND: no detectado

los residuos de plaguicidas están por debajo del límite de detección de 0,61 partes por billón por tal motivo no lo detecta el análisis de cromatografía de gases, como se expone en la Tabla 3.

En la Tabla 4, se muestra el análisis de perfil de plaguicidas Organofosforados en planta (grano de maíz), en el cual fueron identificados 13 ingredientes activos: Procloraz, Methiocarb,

Tabla 4. Análisis de perfil de plaguicidas en planta. Plaguicidas Organofosforados. Análisis instrumental (UHPLC/MS/MS)

Código de muestra laboratorio	Identificación de campo de la muestra	Pesticidas detectados	Residuos reportados($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
RP-160073	PLANTA M-1	Procloraz	19,50
		Carbendazim	10,50
		Methiocarb	5,25
		Imidacloprid	21,75
		Bromacil	43,50
		Buprofezin	111,00
		Oxadiazon	27,75
RP-160074	PLANTA M-2	Phosalone	7,50
		EPTC	52,50
		Carbendazim	25,50
		Methiocarb	6,00
		Thiacloprid	18,00
		Imidacloprid	20,25
		Bromacil	63,00
		Buprofezin	142,50
		Diflubenzuron	21,00
		Oxadiazon	27,75
RP-160075	PLANTA M-3	Phosalone	34,50
		Bromacil	147,75
		Carbendazim	33,00
		Metribuzin	42,00
		Imidacloprid	21,00
		Buprofezin	588,00
		Phosalone	40,50
Piraclostrobin	27,00		

Bromacil, Oxadiazon, EPTC, Thiacloprid, Diflufenzuron, Piraclostrobin, Metribuzin (herbicida), Imidacloprid (insecticida), Phosalone (insecticida), Buprofezin (insecticida), Carbendazim (fungicida), todos ellos con un límite de detección (LD) de 0,002 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y un límite de cuantificación (LC) de 0,005 $\mu\text{g}/\text{kg}$. La tabla nos indica que los límites detectados están muy por debajo de los Límites Máximos de Residuos Permitidos (LMR's) para maíz que están en 0,1 ppm para plaguicidas.

Los análisis de perfil para plaguicidas Organoclorados y Organofosforados en muestras de suelo, no detectaron residuos de plaguicidas para Organoclorados mientras que para residuos de plaguicidas Organofosforados detectó 9 ingredientes activos, todos ellos con un límite de detección (LD) de 0,002 y un límite de cuantificación (LC) de 0,005 muy por debajo de los Límites Máximos de Residuos permitidos (LMR's) que están en 0,1 para plaguicidas. Por lo general, en el grano, a medida que pasa el tiempo, el perfil de agroquímicos disminuye, sobre todo si este se almacena. Strada *et al.* (2012), menciona que, luego de largos períodos de almacenamiento los niveles de residuos de plaguicidas en granos almacenados disminuyen notoriamente, encontrándose reducciones de hasta el 85% del nivel inicial de residuos. De acuerdo con Arregui *et al.* (2013), en maíz, la presencia de 6 y 7 ingredientes activos representa un impacto ambiental relevante con un 60% y 75% respectivamente de todas las aplicaciones realizadas desde el barbecho hasta la cosecha del cultivo.

El análisis de perfil de plaguicidas Organoclorados y Organofosforados en las muestras de planta (grano de maíz) no detectó residuos de plaguicidas Organoclorados mientras que para plaguicidas Organofosforados en planta (grano de maíz) detectó 13 ingredientes activos, todos ellos con un límite de detección (LD) de 0,002 $\mu\text{g}/\text{kg}$, y un límite de cuantificación (LC) de 0,005 $\mu\text{g}/\text{kg}$, la tabla nos indica que los límites detectados están muy por debajo de los Límites

Máximos de Residuos Permitidos (LMR's) para maíz que están en 0,1 ppm para plaguicidas.

En los resultados se muestra la presencia de productos que no son exclusivos para su uso en el cultivo de maíz, por lo que no guardan relación con plagas específicas de la planta; sin embargo el perfil de los agroquímicos subsiste en el suelo, inclusive luego de haber transcurrido días, meses y hasta años, inclusive de presentarse rotación de cultivos con es el presente caso; por ello se entendería la presencia de los mismos en las muestras colectadas, como lo menciona García y Dorransoro (2015), quienes explican que los plaguicidas más persistentes en el suelo son los organoclorados (3 a 5 años).

Para reducir la incidencia negativa de los agroquímicos en el suelo y planta en el cultivo de maíz es necesario considerar productos que tengan niveles bajos de persistencia, y de ser el caso tratar de buscar herramientas ecológicas; tal como lo exponen Sandoval y Vargas (2020) los cuales mencionan que, los agroquímicos alteran el comportamiento y equilibrio del medio de cultivo, encontrando sobre todo en el análisis del perfil, un grave problema, que pueden permanecer largos periodos de tiempo.

CONCLUSIONES

Los análisis de perfil demuestran el uso inadecuado de los plaguicidas empleados a lo largo del ciclo del cultivo, comparten similitud en términos del manejo de plagas y enfermedades, entre las que se destacan el uso mayoritario de plaguicidas Organofosforados altamente tóxicos detectando 9 y 13 ingredientes activos, levantados en muestras de suelo y planta (grano de maíz) respectivamente. La presencia de estos ingredientes activos no supera el límite máximo de perfil, 0,01 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

El nivel de perfil de plaguicidas organoclorados está por debajo del límite de detección (< 0,61 $\mu\text{g}/\text{kg}$) y por tal motivo no es detectado por la Cromatografía de gases.

Los resultados obtenidos destacan que el maíz es un cultivo con alto riesgo de impacto ambiental. Por lo tanto, el reemplazo de estos ingredientes activos, debería considerarse para evitar los riesgos de contaminación en el suelo y el producto final; pudiendo optarse por la incorporación de prácticas agrosostenibles.

El uso indiscriminado y hasta racional incide a corto o largo plazo en la permanencia de plagas y enfermedades en los cultivos, creando resistencia y persistencia; así como da lugar a componentes residuales que alteran la naturaleza y deteriora los recursos naturales. La afectación más generalizada se da en la contaminación del producto final de consumo, que repercute en la salud y economía de la población.

La aplicación de herramientas ecológicas, podrían contribuir a la reducción e incluso a la sustitución de muchos de los pesticidas comúnmente utilizados en el control fitosanitario; dirigiendo el análisis hacia el entorno, los hábitos alimenticios y de vida de la población plaga; promoviendo un manejo integrado, con diversas prácticas etológicas, y con ello, a un ambiente complejo de autorregulación.

APORTES DE LOS AUTORES

Los investigadores han desarrollado actividades propuestas, desde la colecta de las muestras en campo realizado por Ricardo Vera, realizando el envío y posterior recepción de los resultados a través de Albino Ávila, hasta el análisis e interpretación de la información desarrollado por Pablo Vargas, así como la redacción ajuste en el esquema ejecutado por César Morán y Ángel Carrasco; quienes han aportado de forma significativa en la construcción del artículo.

CONFLICTO DE INTERÉS

No existe ningún tipo de conflicto de interés.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrocalidad (2018). Instructivo INT/SFA/10. Muestreo para análisis de suelos. Quito: Agencia de Regulación Control Fito y Zoonosanitario.
- Agrocalidad (2023). Procedimiento de QuE-ChERS. Quito: Agencia de Regulación y Control Fito y Zoonosanitario.
- Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, Schenck FJ. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J AOAC Int.* 2003 Mar-Apr;86(2):412-31. PMID: 12723926.
- Arregui, M., Grenón, D., Sánchez, D., y Ghione, J. (2013). Evaluación del riesgo de impacto ambiental de plaguicidas en cultivos anuales del centro de Santa Fe. *Fave. Sección ciencias agrarias*, 13-21.
- Carvalho, F., Nhan, D., Zhong, C., & Tarares, T. (1998). Tracking Pesticides in the Tropics., *Bulletin IAEA*.
- Elizondo, E. (2006). *Insecticidas, Fungicidas y Nematicidas Naturales*. San José, Costa Rica.
- FAO (2021). Departamento de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. *Codex Alimentarius. Normas Internacionales de los alimentos. Residuos de plaguicidas en los alimentos y piensos*. <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/es/#:~:text=En%20la%20base%20de%20datos,o%20un%20grupo%20de%20ellos>.
- García, I., & Dorronsoro, C. (2015). Documento amplio de Edafología. Contaminación del suelo. Tema 13. Contaminación por fitosanitarios. Plaguicidas. Persistencia. Granada: Universidad de Granada.
- Holdridge, L.R., W.C. Grenke, W.H. Hatheway, T. Liang & J.A. Tosi. 1947. Forest environ-

- ments in tropical life zones, a pilot study. Pergamon Press, Oxford.
- INSSBT (2017). Prevención de riesgos durante el uso de productos fitosanitarios. Madrid: Servicio de Ediciones y Publicaciones del Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar (INSSBT).
- INTAGRI (2017). Evolución de plaguicidas en el suelo. México D.F.: Instituto para la Innovación Tecnológica en la Agricultura .
- Maroni, M.; Fanetti, A., & Metruccio, F. (2006). *Risk assessment and management of occupational exposure to pesticides in agriculture*. Med Lav., 97 (2), 430-7.
- OMS (2022). Organización Mundial de la Salud. Residuos de plaguicidas en los alimentos. Datos y cifras. Información general. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/pesticide-residues-in-food>
- Pacheco, M; Reséndiz, J., y Arriola, V. (2019). Organismos entomopatógenos como control biológico en los sectores agropecuario y forestal de México: una revisión. Revista Mexicana de Ciencias Forestales, 10 (56), 12-23.
- Sandoval, I., y Vargas, P. (2020). Comportamiento agronómico de híbridos de maíz (*Zea mays* L.) cultivados a diferentes distancias de siembra. Turismo y Desarrollo Sostenible, 13 (29), 384 - 397.
- Strada, J., Ricca, A., Conles, M., Silva, M., Rojas, D., Casini, C., Piatti, F y Martínez, M. (2012). Evaluación de residuos de plaguicidas en granos de maíz (*Zea mays* L.) y trigo (*Triticum aestivum* L.), posterior a la aplicación en el almacenamiento y en el campo. Interciencia. 37 (6), 412-413.