

# EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS Y ORGANO FOSFORADOS EN AGROQUÍMICOS Y SU IMPACTO AMBIENTAL EN LOS MUNICIPIOS ARZOBISPO CHACÓN, RIVAS DAVILA Y PUEBLO LLANO, ESTADO MÉRIDA, VENEZUELA

## QUANTITATIVE EVALUATION OF ORGANO CHLORINE AND ORGANO PHOSPHORUS PESTICIDES IN AGROCHEMICALS AND THEIR ENVIRONMENTAL IMPACT IN THE MUNICIPALITJES OF ARZOBISPO CHACÓN, RIVAS DAVILA AND PUEBLO LLANO, STATE OF MÉRIDA, VENEZUELA

**Antonella Baldeón,<sup>2</sup> Zarack Chacón,<sup>3</sup> Wilmer Lozada,<sup>2</sup> Jorge Manrique,<sup>2</sup> Fernando Méndez,<sup>\*1</sup> Adriana Rondón,<sup>1</sup> Guillermo Salcedo<sup>3</sup>**

1 Laboratorio de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

2 Laboratorio de Suelos, Instituto de Geografía, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

3 Laboratorio de Microbiología molecular y Biotecnología, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela; Email: mendezpfj@gmail.com

**Recibido:** 22-01-2025

**Aceptado:** 01-03-2025

### RESUMEN

El uso de plaguicidas para el desarrollo agrícola ha aumentado considerablemente en los tiempos recientes por el indiscutible beneficio en los rendimientos en la producción agrícola. Aunque en los países desarrollados hay una tendencia a reducir su uso por los severos daños ambientales que ocasiona, en los países tropicales se sigue aplicando de manera intensiva. En el estado Mérida, un estado de tradición agrícola de larga data, se seleccionaron tres (03) municipios cuya actividad fundamental es la agricultura. El muestreo de los agroquímicos se llevó a cabo de manera aleatoria en productos que se encontraban en unidades de producción. Para la determinación de los plaguicidas organoclorados y el organofosforado clorpirifos se utilizó un cromatógrafo de Gases VARIAN Modelo CP-3800 con el fin de verificar la presencia de dichos agrotóxicos. Es esencial, por tanto, determinar los agrotóxicos presentes para conocer la toxicidad esperada de estos plaguicidas y así evaluar los riesgos asociados a su uso tanto en el medio ambiente como en la salud pública de las comunidades adyacentes.

**Palabras clave:** plaguicidas organoclorados y organofosforados, agrotóxicos.

**Fernando José Méndez Pereira:** Dr en Química Analítica. Universidad de los Andes (ULA) Mérida -Venezuela. Personal docente y de investigación Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, Email: mendezpfj@gmail.com.

**Antonella Baldeón Ruiz:** Licda. En Química Universidad de los Andes (ULA) Mérida –Venezuela Personal de investigación Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales de la Universidad de los Andes. Email: antonellabaldeon2@gmail.com.

**Jorge Manrique:** Geógrafo y Abogado, Msc en Desarrollo Urbano Local (ULA) y Msc en Cooperación Internacional y Ayuda Humanitaria (Instituto Kalu, España), Curso medio en Salud Pública (ULA). Personal de investigación del Instituto de Geografía, Facultad de Ciencias Forestales (ULA). Email: jorgemanriqueviana@gmail.com.

**Wilmer Lozada:** Geógrafo. Msc. en Suelos (UCV), Esp. en Teledetección (UCV). Personal docente del Instituto de Geografía de la Universidad de los Andes. Email: lozadawa@gmail.com.

**Zarack Chacón:** Msc en Biotecnología de microorganismos. Universidad de los Andes (ULA) Mérida -Venezuela. Personal docente y de investigación Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, Email: zarack5272@gmail.com

**Guillermo Salcedo:** Técnico superior en forestal, Investigador de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

**Adriana Rondón:** Licda. En Química Universidad de los Andes (ULA) Mérida –Venezuela, Investigadora. Email: rondon2823@gmail.com.

# EVALUACIÓN CUANTITATIVA DE PLAGUICIDAS ORGANOCORADOS Y ORGANOFOSFORADOS EN AGROQUÍMICOS Y SU IMPACTO AMBIENTAL EN LOS MUNICIPIOS ARZOBISPO CHACÓN, RIVAS DÁVILA Y PUEBLO LLANO, ESTADO MÉRIDA, VENEZUELA

## QUANTITATIVE EVALUATION OF ORGANOCORINE AND ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDES IN AGROCHEMICALS AND THEIR ENVIRONMENTAL IMPACT IN THE MUNICIPALITIES OF ARZOBISPO CHACÓN, RIVAS DAVILA AND PUEBLO LLANO, STATE OF MÉRIDA, VENEZUELA

**Antonella Baldeón,<sup>2</sup> Zarack Chacón,<sup>3</sup> Wilmer Lozada,<sup>2</sup> Jorge Manrique,<sup>2</sup> Fernando Méndez,<sup>\*1</sup> Adriana Rondón,<sup>1</sup> Guillermo Salcedo<sup>3</sup>**

1 Laboratorio de Espectroscopia Molecular, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

2 Laboratorio de Suelos, Instituto de Geografía, Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

3 Laboratorio de Microbiología molecular y Biotecnología, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela; Email: mendezpfj@gmail.com

**Recibido:** 22-01-2025

**Aceptado:** 01-03-2025

### ABSTRACT

The use of pesticides for agricultural development has increased considerably in recent times due to the indisputable benefit in agricultural production yields. Although in developed countries there is a tendency to reduce their use due to the severe environmental damage they cause, in tropical countries they continue to be applied intensively. In the state of Mérida, a state with a long-standing agricultural tradition, three (03) municipalities were selected whose main activity is agriculture. The sampling of agrochemicals was carried out randomly in products that were in production units. To determine the organochlorine pesticides and the organophosphate chlorpyrifos, a VARIAN gas chromatograph Modelo CP-3800 was used in order to verify the presence of said agrottoxins. It is therefore essential to determine the agrottoxins present in order to know the expected toxicity of these pesticides and thus evaluate the risks associated with their use both in the environment and in the public health of the adjacent communities.

**Key words:** organochlorine and organophosphate pesticides, agrottoxins.

**Fernando José Méndez Pereira:** Dr en Química Analítica. Universidad de los Andes (ULA) Mérida -Venezuela. Personal docente y de investigación Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, Email: mendezpfj@gmail.com.

**Antonella Baldeón Ruiz:** Licda. En Química Universidad de los Andes (ULA) Mérida –Venezuela Personal de investigación Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales de la Universidad de los Andes. Email: antonellabaldeon2@gmail.com.

**Jorge Manrique:** Geógrafo y Abogado, Msc en Desarrollo Urbano Local (ULA) y Msc en Cooperación Internacional y Ayuda Humanitaria (Instituto Kalu, España), Curso medio en Salud Pública (ULA). Personal de investigación del Instituto de Geografía, Facultad de Ciencias Forestales (ULA). Email: jorgemanriqueviana@gmail.com.

**Wilmer Lozada:** Geógrafo. Msc. en Suelos (UCV), Esp. en Teledetección (UCV). Personal docente del Instituto de Geografía de la Universidad de los Andes. Email: lozadawa@gmail.com.

**Zarack Chacón:** Msc en Biotecnología de microorganismos. Universidad de los Andes (ULA) Mérida -Venezuela. Personal docente y de investigación Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, Email: zarack5272@gmail.com

**Guillermo Salcedo:** Técnico superior en forestal, Investigador de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes.

**Adriana Rondón:** Licda. En Química Universidad de los Andes (ULA) Mérida –Venezuela, Investigadora. Email: rondon2823@gmail.com.

## Introducción

Desde la década de 1940, el uso de plaguicidas ha aumentado considerablemente, alcanzando los cinco millones de toneladas a nivel mundial en 1995. Aunque en los países desarrollados hay una tendencia a reducir su uso, en los países tropicales se sigue aplicando de manera intensiva. Curiosamente, solo el 0,1% de los plaguicidas aplicados llega a las plagas, mientras que el 99,9% restante se dispersa en el medio ambiente, contaminando el suelo, el agua y la biota.<sup>1</sup> Es esencial, por tanto, caracterizar el destino final y la toxicidad inesperada de estos plaguicidas para evaluar con precisión los riesgos asociados a su uso.

Estudios internacionales resaltan la gravedad del problema. Entre 1973 y 1994, una investigación en Waimea, Nueva Zelanda, mostró que tras un proceso de colmatación en un estuario de Mapua, los niveles de contaminación estaban relacionados con la liberación constante de pesticidas organoclorados.<sup>2</sup> Otra investigación en la India en 1996 reportó niveles de DDT (diclorodifeniltricloroetano) de 2,26 ppm en el suelo y 0,18 ppm en el agua cerca de un área poblada donde se controlaba la malaria.<sup>3</sup>

Estos niveles de contaminación no solo causan daños ambientales significativos, sino también problemas serios de salud en las áreas expuestas. En 1995, un estudio en Tailandia reveló que el 75% de las mujeres embarazadas estaban contaminadas con pesticidas organoclorados, con valores en la sangre entre 10.15 y 1.47 ppb, y los neonatos presentaban niveles de 0.62, 5.05 y 1.24 ppb de p'p DDE (diclorodifenildicloroetileno), DDT, Lindano, HCH (hexaclorociclohexano) y Heptacloro.<sup>4</sup> Similarmente, en Veracruz, México, un estudio mostró niveles extremadamente altos de DDT en jóvenes menores de 20 años, encontrándose entre 9 y 20 ppm.<sup>5</sup>

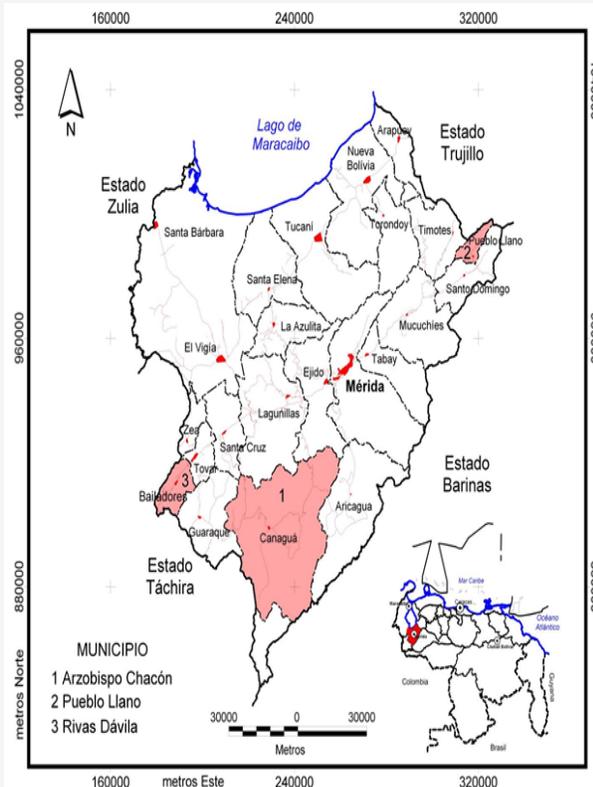
En Venezuela, la situación no es diferente. Un estudio en el área de influencia del sistema de riego del río Guárico encontró trazas de DDT, Endrin y Dieldrin en muestras de agua,

arroz y suelo.<sup>6</sup> Por otra parte, en Guárico también se detectó DDT en muestras de agua del mismo sistema de riego,<sup>7</sup> además se reportó niveles de DDT en el suelo entre 0.1 y 247.9 ppm.<sup>8</sup>

Asimismo un estudio por la Universidad de los Andes, encontró que "los suelos en el municipio Rivas Dávila del estado Mérida, se encuentran potencialmente contaminados con los plaguicidas organoclorados  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, aldrín, dieldrín,  $\alpha$ -endosulfán,  $\beta$ -endosulfán, endosulfán sulfato, metoxicloro, heptacloro, heptacloro exo-epóxido, p,p'-DDT".<sup>9</sup>

## Metodología.

El estudio se realizó en los municipios Arzobispo Chacón, Rivas Dávila y Pueblo Llano, Estado Mérida, Venezuela (Figura 1), el cual forma parte del sistema de la cadena montañosa de los Andes Venezolanos, caracterizados por presentar grandes variaciones altitudinales.



**Figura 1.** Ubicación de Municipios Arzobispo Chacón, Rivas Dávila y Pueblo Llano, Estado Mérida, Venezuela

El muestreo de los agroquímicos se llevó a cabo de manera aleatoria en productos que se encontraban en fincas de las zonas de estudio, previa autorización del dueño o encargado.

Los materiales para el muestreo se utilizaron, cava de plástico mediana, frascos ámbar, marcadores. Por otra parte en el proceso de extracción se utilizaron, vaso de precipitados de 100 mL, vara de vidrio, balanza analítica, papel de filtro Double Rings.15 cm. 102 Qualitative, algodón y soporte universal, nueces y pinzas.

En cuanto a los reactivos se utilizó hexano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) Fisher Scientific. Grado HPLC, 99 % de pureza, diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Fisher Scientific. Grado HPLC, 99% de pureza, acetonitrilo (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N) J.T. Baker. 99,4 % de pureza. Por otra parte las especificaciones de los estándares utilizados para la optimización de las condiciones instrumentales, se realizó las curvas de calibrado y de los experimentos para estudios de porcentajes de extracción. Se muestran a continuación.

**Mezcla 1.** AccuStandard 1.0mg/mL en metil-terc-butil éter. 1mL. Código: M-508P-A. 99.99 % de pureza, esta contiene los POCs: α-HCH, β-HCH, δ-HCH, Heptacloro, Aldrín, Heptacloro Epóxido, α-Endosulfan, 4,4'-DDE, Dieldrin, Endrín, β-Endosulfan, 4,4'-DDD, Endrín Aldehído, Endosulfan Sulfato, 4,4'-DDT, Metoxicloro y γ-HCH.

**Mezcla 2.** AccuStandard 1.0mg/mL en metil-terc-butil éter. 1mL. Código: ISO6468-PEST Lote: 211011259. 99.99 % de pureza. Esta contiene los POCs: α-HCH, β-HCH, δ-HCH, γ-HCH, p,p'-DDT, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-

DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, Metoxiclor, Aldrín, Dieldrin, Endrín, Heptacloro, Heptacloro Epóxido (Isomero A), Heptacloro Epóxido (Isomero B), α-Endosulfan y β-Endosulfan. Patrón individual. Contiene Clorpirifos. AccuStandard 1.0mg/mL en Hexano. Código: M-622-03 Lote: B9010026. 99.99% de pureza.

En las especificaciones del equipo se utilizó un cromatógrafo de Gases VARIAN Modelo CP-3800, configurado con Inyector 1079 Split-Splitless, y una Columna Capilar Varian CP-Sil 19 CB, 30 m x 0.25 mm DI, 0.25µm DF, WCOT FUSED SILICA y Detector de Captura Electrónica con fuente de <sup>63</sup>Ni.

Las condiciones instrumentales del cromatógrafo de gases son: inyector en modalidad Split 2. T °C = 220 modelo 1079, rango 1, temperatura del ECD: 300 °C, gas de arrastre: Helio (1.2 mL/min), gas de complemento: Nitrógeno (29 mL/min), con tiempos de retención para el α-HCH de 7.285 min, γ-HCH de 8.289 min, Heptacloro de 8.855 min, Aldrín de 9.581 min, β-HCH de 10.127 min, Clorpirifos de 10.501 min, δ-HCH de 10.751 min, Heptacloro exo-epoxido de 11.287 min, Heptacloro endo-epoxido de 11.391 min, o,p'-DDE de 11.786 min, α-Endosulfan de 12.053 min, p,p'-DDE de 12.576 min, Dieldrin de 13.158 min, o,p'-DDD de 13.539 min, Endrín de 13.799 min, o,p'-DDT de 14.161 min, p,p'-DDD de 14.880 min, β-Endosulfan de 15.102 min, p,p'-DDT de 15.330 min, Methoxicloro de 16.956 min, Endosulfan Sulfato de 17.044 min, Endrín aldehído de 16.172 min (Figura 2).

Para la determinación de los plaguicidas organoclorados y el organofosforado clorpirifos se utilizó el método de extracción

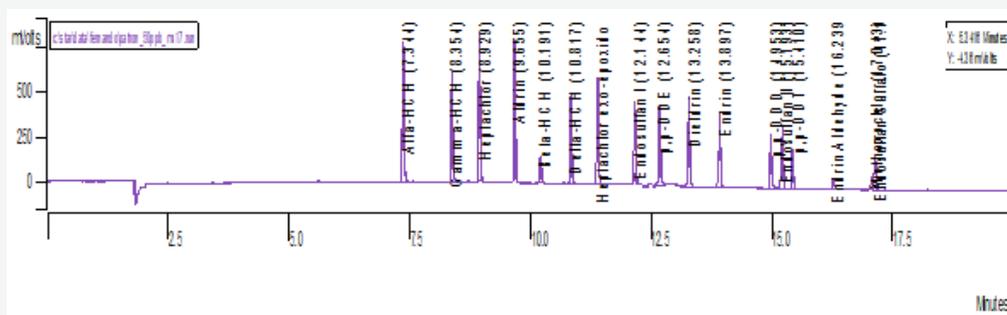


Figura 2. Cromatograma del patrón de la mezcla de 17 plaguicidas.

**Tabla 1.** Resultados obtenidos de la curva de calibrado sencilla y adición estándar para los plaguicidas organoclorados y el organofosforado clorpirifos.

Parámetro Nombre del Plaguicida	Calibración Sencilla			Adición Estándar			Prueba t, entre las pendientes
	Ecuación	R <sup>2</sup>	% RSD	Ecuación	R <sup>2</sup>	% RSD	
$\alpha$ -HCH	y=10799,7x	0,9948	12,63	y=16846,7x	0,9951	8,34	2,25
$\gamma$ -HCH	y=9389,9x	0,9951	8,34	y=14333,3x	0,9941	12,63	2,30
Heptacloro	y=10464,2x	0,9952	8,74	y=15747,3	0,9967	7,22	2,33
Aldrín	y=10340,6x	0,9951	7,22	y=13965,3	0,9960	5,57	2,28
$\beta$ -HCH	y=3022,2x	0,9955	10,32	y=4109,7x	0,9957	6,42	3,01
Clorpirifos	y=9921,3x	0,9961	10,74	y=10698,2x	0,9948	9,74	3,24
$\delta$ -HCH	y=8061,3x	0,9948	9,21	y=11489,3x	0,9952	5,34	2,42
Heptacloro exo-epoxido	y=8309,3x	0,9963	10,33	y=12337,2x	0,9945	10,68	2,35
Heptacloro endo- epoxido	y=17864,2x	0,9957	12,34	y=16403,6x	0,9959	10,81	3,32
o,p'-DDE	y=7982,7x	0,9971	7,01	y=8135,5x	0,9963	8,83	3,29
$\alpha$ - Endosulfan	y=7738,3x	0,9962	7,64	y=11130,2x	0,9959	10,87	2,32
p,p'-DDE	y=8188,2x	0,9949	8,43	y=10911,3x	0,9943	6,79	2,41
Dieldrin	y=8723,9x	0,9951	8,25	y=12663,2x	0,9955	9,44	2,12
o,p'-DDD	y=7155,2x	0,9951	12,34	y=6407,3x	0,9960	8,81	3,10
Endrin	y=7252,8x	0,9959	5,62	y=10427,2x	0,9952	6,55	2,34
o,p'-DDT	y=7947,3x	0,9941	12,34	y=7647,8x	0,9949	11,65	3,30
p,p'-DDD	y=5480,2x	0,9977	5,22	y=6462,7x	0,9967	9,31	3,12
$\beta$ - Endosulfan	y=5761,7x	0,9965	5,83	y=8148,4x	0,9954	7,22	1,85
p,p'-DDT	y=3565,8x	0,9960	6,74	y=5250,2x	0,9943	6,79	2,26
Methoxicloro	y=2817,2x	0,9932	9,74	y=2234,6x	0,9945	12,57	3,14
Endosulfan Sulfato	y=3845,9x	0,9945	8,64	y=5586,6x	0,9952	8,83	1,90
Endrin Aldehido	y=2731,9x	0,9911	12,03	y=1863,8x	0,9662	8,95	2,35

líquido-líquido EPA 3510C<sup>10</sup>, el cual consta de una extracción con un embudo de separación, tomando 1 mL de muestra y 10 mL de hexano, luego de separar el hexano se procedió a rota evaporar y llevar a un volumen final de 1 mL.

Una vez realizada la extracción líquido-líquido con hexano a las muestras de marcas comerciales de agrotóxicos donados por los agricultores, se hizo la determinación de los plaguicidas organoclorados y el organofosforado clorpirifos utilizando la metodología experimental de cromatografía de gases con detector ECD a temperatura constante, con el fin de verificar la presencia de algunos de los plaguicidas organoclorados

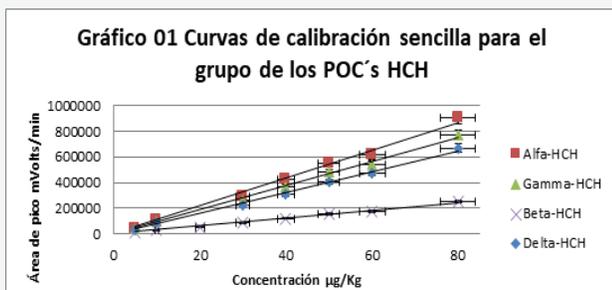
que pudieran estar presentes en dichos agrotóxicos.

### Resultados.

En la tabla 1 se representan los valores correspondientes a la ecuación de la recta, el R<sup>2</sup>, y los resultados de la prueba "t" aplicada a las distintas pendientes de las curvas de adición estándar y curva de calibración sencilla. Es importante destacar que el uso del valor "t" permite decidir si la diferencia entre dos medias es estadísticamente significativa.<sup>11</sup>

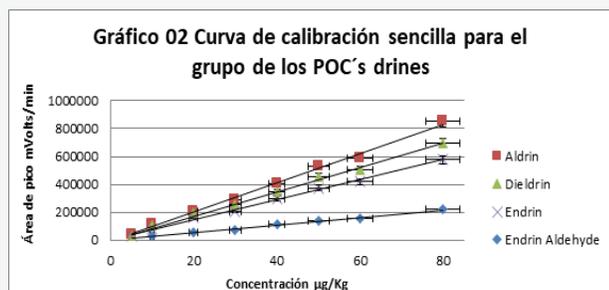
A continuación se presentan las gráficas de las curvas de calibrado obtenidas para los

plaguicidas organoclorados analizados, los cuales fueron agrupados por sus semejanzas estructurales, así como también por sus metabolitos derivados. En el figura 03, se muestran las curvas de calibración sencillas para los plaguicidas organoclorados del hexacloro ciclohexano o (HCH).



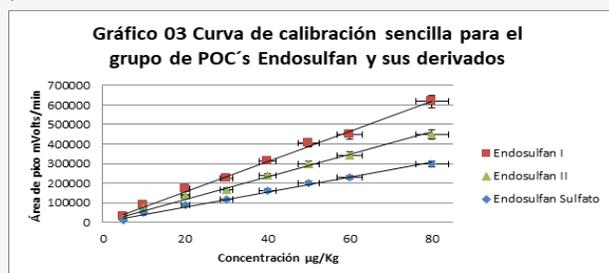
**Figura 03.** Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\beta$ -HCH y  $\delta$ -HCH.

En el figura 04, se muestran las curvas de calibración sencillas para los plaguicidas organoclorados del grupo de los drines.



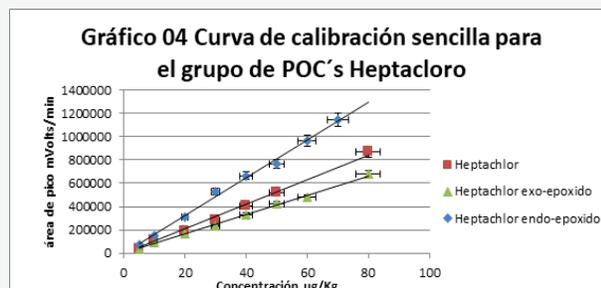
**Figura 04.** Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados aldrín, dieldrín, endrín y endrín aldehído.

Seguidamente en el figura 05, se muestran las curvas de calibración sencillas para los plaguicidas organoclorados del endosulfán y sus derivados



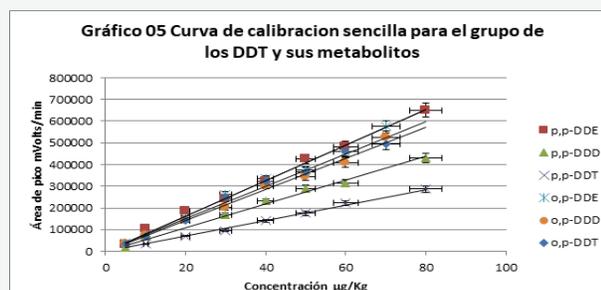
**Figura 05.** Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados  $\alpha$ -endosulfán,  $\beta$ -endosulfán y endosulfán sulfato.

A continuación estudiamos el grupo de los plaguicidas organoclorados denominados heptacloros. En el figura 06, se muestran las curvas de calibración sencillas para los plaguicidas organoclorados del tipo heptacloros.



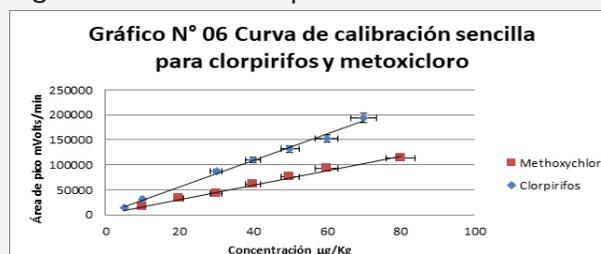
**Figura 06.** Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados heptachlor, heptachloro exo-epóxido, heptachloro endo-epóxido.

Se presentan a continuación en el figura 07, las curvas de calibración sencilla del grupo de los plaguicidas organoclorados del grupo del diclorodifeniltricloroetano (DDT), isómeros y metabolitos correspondientes.



**Figura 07.** Representación de curvas de calibrado de los plaguicidas organoclorados p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD, o,p'-DDT.

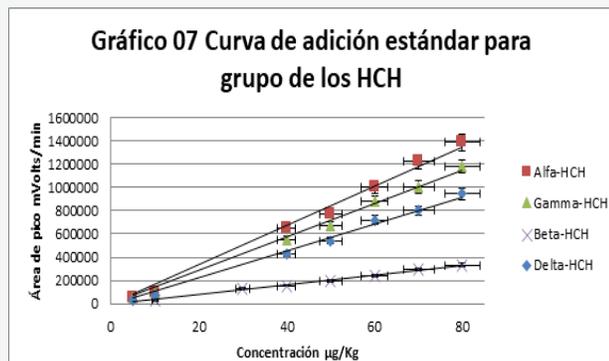
Seguidamente se presenta la curva de calibración sencilla para el plaguicida organoclorado metoxicloro y el organofosforado clorpirifos.



**Figura 08.** Representación de curvas de calibrado sencilla del plaguicida organoclorado metoxicloro y el organofosforado clorpirifos.

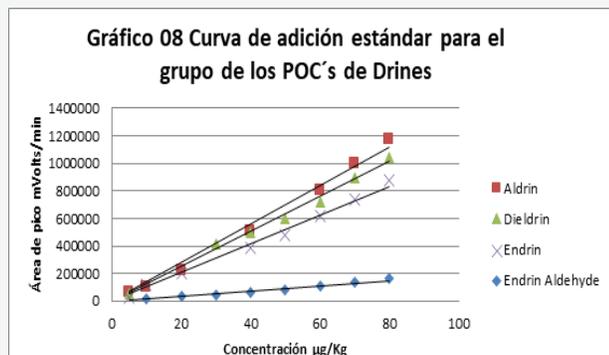
## Curvas de adición estándar para los plaguicidas organoclorados

A continuación se muestra la representación de la figura 09, que contiene las curvas de adición de estándar obtenidas para los plaguicidas organoclorados analizados, los cuales fueron agrupados por sus semejanzas estructurales, así como por sus metabolitos derivados. En el gráfico 07, se exponen las curvas de calibración de adición de estándar para los plaguicidas organoclorados del hexacloro ciclohexano o (HCH).



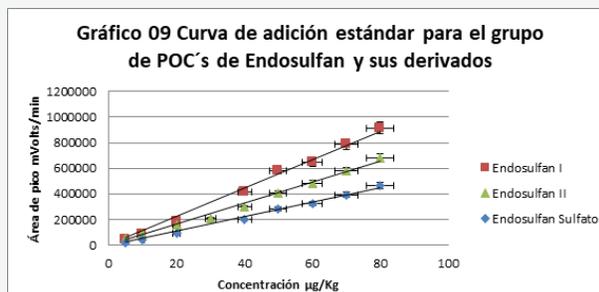
**Figura 09.** Representación de curvas de adición estándar de los plaguicidas organoclorados  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\beta$ -HCH y  $\delta$ -HCH.

En el figura 10, se muestran las curvas de calibración de adición de estándar para los plaguicidas organoclorados del grupo de los drines.



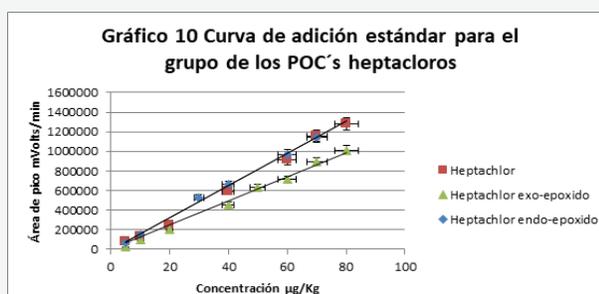
**Figura 10.** Representación de curvas de adición estándar de los plaguicidas organoclorados aldrín, dieldrín, endrín y endrín aldehído.

Seguidamente en el figura 11, se muestran las curvas de calibración de adición de estándar para los plaguicidas organoclorados del endosulfán y sus derivados.



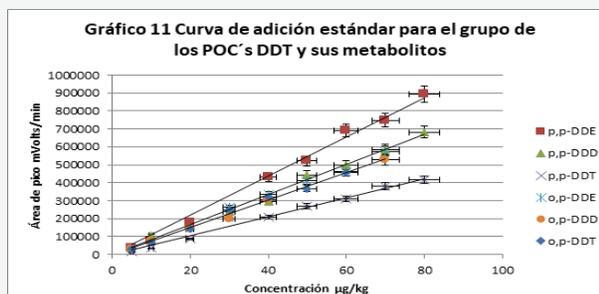
**Figura 11.** Representación de curvas de adición estándar de los plaguicidas organoclorados  $\alpha$ -endosulfán,  $\beta$ -endosulfán y endosulfán sulfato.

A continuación en el figura 12, se muestran las curvas de calibración de adición de estándar para los plaguicidas organoclorados del hexacloro ciclohexano o (HCH) heptacloro.



**Figura 12.** Representación de curvas de adición estándar de los plaguicidas organoclorados heptacloro, heptacloro exo-epóxido, heptacloro endo-epóxido.

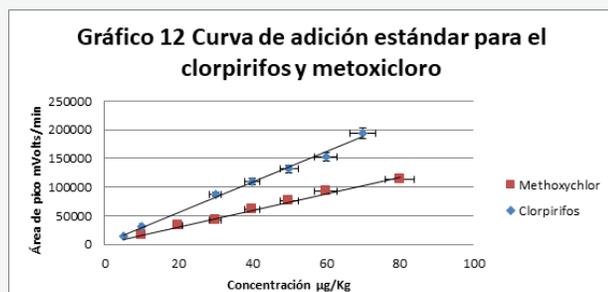
Por otra parte en el figura 13, se muestran las curvas de calibración de adición de estándar para los plaguicidas organoclorados del hexacloro ciclohexano o (HCH) DDT, isómeros y metabolitos.



**Figura 13.** Representación de curvas de adición estándar de los plaguicidas organoclorados p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDD, o,p'-DDT.

Finalmente, se presentan las curvas de calibración de adición de estándar para el

plaguicida organoclorado metoxicloro y el organofosforado clorpirifos.



**Figura 14.** Representación de curvas de adición estándar del plaguicida organoclorado metoxicloro y el organofosforado clorpirifos.

Allí se debe tomar en cuenta si el valor experimental expresado es menor que los correspondientes a las tablas teóricas (para un 99% de confianza el valor teórico es 3,50, para un 95% de confianza el valor teórico es 2,37% y finalmente para un 90% de confianza el valor teórico es 1,90), no existirá diferencia estadística entre las mismas<sup>80</sup>.

Por lo tanto, se observa que los plaguicidas organoclorados, methoxicloro, heptacloro endo-epoxido,  $\beta$ -HCH, o,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDD y el organofosforado clorpirifos poseen un nivel de confianza del 99%, ya que los valores de sus pendientes son tan cercanos que no son estadísticamente significativos. Lo que indica que para el cálculo de la concentración de estos plaguicidas, se puede usar tanto la curva de calibración sencilla como la curva de adición de estándar.

Los plaguicidas organoclorados endrin, p,p'-DDT, endrín aldehído,  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, heptacloro, aldrín,  $\delta$ -HCH, heptachlor exo-epoxido,  $\alpha$ -endosulfán, p,p'-DDE y dieldrín poseen un nivel de confianza del 95%, lo cual revela que para el cálculo de la concentración de estos plaguicidas se puede usar tanto la curva de calibración sencilla como la curva de adición de estándar.

Por último, los plaguicidas organoclorados  $\beta$ -endosulfán II y endosulfán sulfato poseen un nivel de confianza del 90%. Con esto se demuestra que para el cálculo de la concentración de estos plaguicidas se puede usar tanto la curva de calibración sencilla

como la curva de adición de estándar.

En este sentido para establecer los límites de detección y cuantificación, se hace uso de la menor respuesta instrumental. Por ende, se probaron concentraciones de 4, 3, 2, 1 y 0,5  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ . Experimentalmente se observó que, para concentraciones menores de 0,5  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  no existen señales para los plaguicidas en estudio. Para una concentración de 0,5  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , el detector muestra una pequeña señal distinguible en el cromatograma para los plaguicidas ( $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, heptacloro, aldrín,  $\delta$ -HCH, heptacloro exo-epoxido, heptacloro endo-epoxido,  $\alpha$ -endosulfán, p,p'-DDE, dieldrín, endrín, y el organofosforado clorpirifos), por tanto, podemos asumir que para los plaguicidas anteriormente nombrados el límite de detección es exactamente 0,5 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .

Al determinar el límite de detección de los demás plaguicidas se varía la concentración de cada uno de ellos en el intervalo de 0,5 hasta 0,9  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , con variaciones de 0,1  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , sin obtener señal detectable. Para el caso de 1 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , el detector muestra una pequeña señal distinguible en el cromatograma para los plaguicidas ( $\beta$ -HCH,  $\beta$ -endosulfán y p,p'-DDT), siendo este por definición instrumental el límite de detección de los plaguicidas enumerados.

Finalmente, el procedimiento experimental de incrementar la concentración de plaguicidas en 0,1  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , se aplica a los organoclorados del grupo restante, lo cual da como resultado que hasta 1,9  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  no se observa señal detectable. No obstante para 2,0  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  se observa señal detectable para los plaguicidas organoclorados (o,p'-DDE, o,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDD, methoxicloro, endosulfán sulfato y endrín aldehído). Esto significa cuantitativamente hablando que el límite de detección para este grupo de plaguicidas organoclorados es de 2,0  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ . Es importante destacar que este mismo comportamiento se observa para la curva de calibración sencilla y la curva de adición estándar. Una vez calculado el límite de detección, se procede a calcular el límite de cuantificación para cada plaguicida haciendo uso de la siguiente relación

**Tabla 2.** Resultados de límite de detección, límite de cuantificación y intervalo lineal de la curva de calibración sencilla y adición estándar.

Parámetro Nombre del Plaguicida	Calibración Sencilla		Adición Estándar		Intervalo Lineal (µg/Kg)
	LOD (µg/Kg)	LOC (µg/Kg)	LOD (µg/Kg)	LOC (µg/Kg)	
α-HCH	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
γ-HCH	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
Heptacloro	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
Aldrin	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
β-HCH	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0-80
Clorpirifos	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
δ-HCH	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
Heptacloro exo-epoxido	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
Heptacloro endo- epoxido	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
o,p'-DDE	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0-80
α- endosulfan	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
p,p'-DDE	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
Dieldrin	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
o,p'-DDD	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0-80
Endrin	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0-80
o,p'-DDT	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0-80
p,p'-DDD	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0-80
β- endosulfan	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0-80
p,p'-DDT	1,0	2,0	1,0	2,0	2,0-80
Methoxicloro	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0-80
Endosulfan Sulfato	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0-80
Endrin Aldehido	2,0	3,0	2,0	3,0	3,0-80

cuantitativa instrumental.

El límite de cuantificación para cada uno de los plaguicidas organoclorados y el organofosforado clorpirifos, se determina experimentalmente escogiendo la señal de una concentración tal que el programa interno del equipo proporcione un área cuantificable. Los resultados para cada plaguicida se muestran en la tabla 2.

Con el fin de evaluar la precisión del método analítico se procedió a realizar el cálculo de los porcentajes de extracción, tres replicas en un mismo día y 10 réplicas en donde días distintos a tres distintas concentraciones las cuales fueron 5, 40 y 80 µg/Kg. Se realizó el proceso de extracción por triplicado con el método antes mencionado, posteriormente al obtener los cromatogramas se analizaron las áreas de cada uno de los plaguicidas organoclorados y el organofosforado clorpirifos que se analizaron.

A continuación en la tabla 3 se muestran

valores de porcentajes de extracción para una concentración de 5 µg/Kg.

Por su parte, se realizó una extracción por triplicado con la metodología anteriormente descrita durante 10 días para un total de 30 réplicas. Los porcentajes de extracción promedio de los plaguicidas organoclorados que se cuantifican en la presente investigación oscilan entre 83,58% en el caso del heptacloro y el 103,17% para el organoclorado p,p'-DDE. Claramente el método de extracción de plaguicidas utilizado demuestra estar dentro del intervalo de recuperación óptimo recomendado por la EPA (70%-130%).

### Resultado de análisis del contenido de insecticidas organoclorados presentes en muestras de agro tóxicos

Análisis de las muestras de agrotóxicos tipo insecticidas.

**Tabla 3.** Valores de porcentajes de extracción para 5 µg/Kg.

Plaguicida	% Réplica 1	% Réplica 2	% Réplica 3	Promedio%	DSR
<b>α-HCH</b>	85,02	84,56	87,56	85,71	1,319
<b>γ- HCH</b>	90,58	91,78	90,57	90,98	0,568
<b>Heptacloro</b>	83,45	81,18	84,75	83,13	1,475
<b>Aldrín</b>	94,75	95,87	95,35	95,32	0,458
<b>β -HCH</b>	100,68	103,74	100,1	101,51	1,597
<b>Clorpirifos</b>	98,21	97,11	98,08	97,80	0,491
<b>δ -HCH</b>	92,47	94,18	94,44	93,70	0,874
<b>Heptacloro exo-epoxido</b>	102,12	100,66	103,67	102,15	1,229
<b>Heptacloro endo- epoxido</b>	100,54	100,31	98,36	99,74	0,978
<b>o,p´-DDE</b>	97,17	97,87	96,92	97,32	0,402
<b>α- endosulfán</b>	92,68	93,54	93,33	93,18	0,366
<b>p,p´-DDE</b>	104,55	103,24	104,75	104,18	0,670
<b>Dieldrin</b>	98,78	99,35	98,21	98,78	0,465
<b>o,p´-DDD</b>	100,26	101,47	100,78	100,84	0,496
<b>Endrin</b>	96,24	95,54	96,78	96,19	0,508
<b>o,p´-DDT</b>	97,04	95,58	97,98	96,87	0,987
<b>p,p´-DDD</b>	100,27	100,22	102,24	100,91	0,941
<b>β- endosulfán</b>	98,14	98,72	97,69	98,18	0,422
<b>p,p´-DDT</b>	95,18	95,15	96,26	95,53	0,516
<b>Methoxicloro</b>	83,65	84,12	83,02	83,60	0,451
<b>Endosulfan Sulfato</b>	100,07	102,11	100,18	100,79	0,937
<b>Endrin Aldehído</b>	94,69	92,45	94,49	93,88	1,012

A continuación se presentan en la tabla 04 muestra los resultados del contenido de insecticidas organoclorados presentes en las muestras de seis (6) agrotóxicos comerciales a saber: Malathion, Invicto, Cyper, Sunfire, Mercamil y Match.

Los resultados cuantificados para este lote de seis muestras de agrotóxicos dan cuenta que el plaguicida organoclorado δ-HCH se presenta en todas las seis muestras analizadas. La concentración más alta del δ -HCH es (29,7 ± 0,8) µg/Kg. En orden de aparición se presentan los siguientes organoclorados que se determinan en tres

de las seis muestras, a saber: p,p´-DDT, siendo su concentración más alta (408,4 ± 2,9) µg/Kg, en una de las seis muestras, el endrín con (4,1 ± 1,1) µg/Kg, el p,p´-DDD con (495,6 ± 2,678) µg/Kg y finalmente el α-endosulfan con (4,5 ± 1,8) µg/Kg. El plaguicida organofosforado clorpirifos no se presenta en ninguna de las muestras presentadas en la tabla 4.

Los resultados del segundo lote de seis (6) muestras de insecticidas comerciales se presentan en la tabla 5 y pertenecen a los agrotóxicos Karate, Curacron, Scorpion, Drago, Furia y Mectina.

**Tabla 4.** Resultados obtenidos de la presencia de plaguicidas en seis de las muestras de agrotoxicos etiquetados como insecticidas:

Plaguicida	Malathion	Invicto	Cyper	Sunfire	Mercamil	Match
Resultados de concentración de Agrotóxicos analizados ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ )						
$\alpha$ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\gamma$ - HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrín	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\beta$ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\delta$ -HCH	(3,2 $\pm$ 0,6)	(5,2 $\pm$ 0,6)	(2,3 $\pm$ 0,2)	(29,6 $\pm$ 0,8)	(8,7 $\pm$ 0,7)	(17,1 $\pm$ 1,0)
Heptacloro exo-epoxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro endo-epoxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\alpha$ -endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND	(4,1 $\pm$ 1,1)
o,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	ND	ND	ND	* (495,6 $\pm$ 2,6)	ND	ND
$\beta$ -endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	(4,5 $\pm$ 1,8)
p,p'-DDT	ND	ND	(3,3 $\pm$ 0,2)	(8,5 $\pm$ 0,6)	ND	* (408,4 $\pm$ 2,9)
Methoxicloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrín Aldehído	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**Tabla 5.** Resultados obtenidos de la presencia de plaguicidas en las muestras de agrotóxicos etiquetados como insecticidas:

Plaguicida	Karate	Curacron	Scorpion	Drago	Furia	Mectina
<b>Resultados de concentración de Agrotóxicos analizados (µg/Kg)</b>						
α-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
β-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND
δ-HCH	(35,1 ± 1,3)	ND	NC	NC	NC	* (420,4 ± 2,1)
Heptacloro exo-epoxido	ND	(2,3 ± 0,1)	ND	ND	ND	ND
Heptacloro endo-epoxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	(50,5 ± 0,9)
α-endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	ND	ND	(25,6 ± 1,2)	(76,5 ± 1,2)	(8,8 ± 0,1)	ND
β-endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	ND	(1,8 ± 0,1)	(4,9 ± 0,7)	(3,6 ± 0,6)	(1,4 ± 0,1)	(1,8 ± 0,1)
Methoxicloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin Aldehído	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**ND:** No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

\*Muestra diluida con factor 1:10.

Los resultados cuantificados para este lote de seis muestras de agrotóxicos muestran que el plaguicida organoclorado p,p'-DDT, se presenta en cinco de seis muestras analizadas. La concentración más alta del p,p'-DDT es (4,9 ± 0,7) µg/Kg. En orden de aparición se presentan el p,p'-DDD que se determinan en tres de seis muestras, siendo su concentración más alta (76,5 ± 1,2) µg/Kg, seguidamente en dos de seis muestras se determinó al plaguicida organoclorado δ-HCH, siendo su concentración más

alta (420,4 ± 2,1) µg/Kg, y finalmente se determina para una de seis muestras el heptacloro exo-epoxido con (2,3 ± 0,1) µg/Kg. El plaguicida organofosforado clorpirifos no se presenta en ninguna de las muestras presentadas en la tabla 5.

Finalmente, se analizó otro lote de cuatro muestras de agrotóxicos tipo insecticidas correspondientes a Danol, Relevo, Thiodrex y Pyrinex. Los resultados se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6.** Resultados obtenidos de la presencia de plaguicidas en las muestras de agrotóxicos etiquetados como insecticidas:

Plaguicida	Danol	Relevo	Thiodrex	Pyrinex
<b>Resultados de concentración de Agrotóxicos analizados (µg/Kg)</b>				
α-HCH	ND	ND	ND	ND
γ- HCH	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	ND	ND
Aldrin	ND	ND	ND	ND
β -HCH	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	ND	ND	ND	ND
δ -HCH	(1,1 ± 0,1)	* (268,8 ± 2,3)	ND	ND
Heptacloro exo-epoxido	(64,9 ± 1,2)	(37,7 ± 1,4)	ND	ND
Heptacloro endo-epoxido	ND	ND	ND	ND
o,p´-DDE	ND	* (159,7 ± 2,9)	ND	ND
α-endosulfan	ND	ND	ND	ND
p,p´-DDE	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	ND	ND
o,p´-DDD	ND	ND	ND	ND
Endrín	ND	ND	ND	ND
o,p´-DDT	ND	ND	ND	ND
p,p´-DDD	ND	ND	ND	ND
β-endosulfan	ND	ND	ND	ND
p,p´-DDT	*(108,1 ± 1,8)	ND	ND	ND
Methoxicloro	ND	ND	ND	ND
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND
Endrín Aldehído	ND	ND	ND	ND

**ND:** No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

\*Muestra diluida con factor 1:10.

Los resultados cuantificados para este lote de muestras, demuestran que el plaguicida organoclorado δ-HCH y heptacloro exo-epoxido, se presenta en dos de cuatro muestras analizadas.

La concentración más alta del δ-HCH es (268,8 ± 2,3) µg/Kg y para el heptacloro exo-epoxido la concentración más alta es (64,9 ± 1,2) µg/Kg. Seguidamente en orden de aparición se presentan los organoclorados p,p´-DDT y o,p´-DDE con una aparición de cuatro muestras analizadas, siendo mayor concentración del p,p´-DDT de (108,1 ± 1,8) µg/Kg y para el o,p´-DDE de (159,7 ± 2,9) µg/Kg.

El plaguicida organofosforado clorpirifos no se presenta en ninguna de las muestras presentadas en la tabla 6.

### **Análisis de las muestras de agrotóxicos tipo fungicidas.**

En cuanto a los fungicidas se recolectaron 12 muestras en total. La tabla 7 muestra los resultados del contenido de plaguicidas organoclorados en el primer lote de seis muestras de este tipo de agrotóxicos comerciales a saber Bravo 500, Score, Bravo 720, Amistar y Procloraz.

**Tabla 7.** Resultados obtenidos de la presencia de plaguicidas en las muestras de agrotóxicos etiquetados como fungicidas:

Plaguicida	Bravo 500	Score	Bravo 720	Ridumil Gold	Amistar	Procloraz
<b>Resultados de concentración de Agrotóxicos analizados (<math>\mu\text{g}/\text{Kg}</math>)</b>						
$\alpha$ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\gamma$ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\beta$ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	(38,5 $\pm$ 1,5)	ND	(51,6 $\pm$ 1,2)	ND	ND	ND
$\delta$ -HCH	(10,8 $\pm$ 0,2)	ND	(12,1 $\pm$ 0,1)	(14,9 $\pm$ 1,5)	ND	ND
Heptacloro exo-epoxido	ND	ND	ND	ND	ND	NC
Heptacloro endo-epoxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\alpha$ -endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDT	ND	ND	ND	(30,1 $\pm$ 1,7)	ND	(19,1 $\pm$ 1,6)
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
$\beta$ -endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	ND	ND	ND	* (96,8 $\pm$ 2,7)	ND	ND
Methoxiclora	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin Aldehído	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**ND:** No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

\*Muestra diluida con factor 1:10.

Los resultados cuantificados para este lote de seis muestras de agrotóxicos muestran que el plaguicida organoclorado  $\delta$ -HCH, se presenta en tres de seis muestras analizadas. La concentración más alta del  $\delta$ -HCH es (14,9  $\pm$  1,5)  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ . En orden de aparición se presentan los siguientes organoclorados que se determinan en dos de seis muestras, a saber: Clorpirifos y o,p'-DDT, siendo la concentración más alta para clorpirifos (51,6

$\pm$  1,2)  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  y o,p'-DDT de (30,1  $\pm$  1,7)  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ , y por último, para una de seis muestras el p,p'-DDT con (96,8  $\pm$  2,7)  $\mu\text{g}/\text{Kg}$ .

Los resultados para determinar la presencia de plaguicidas organoclorados en el segundo lote de seis muestras se despliegan en la tabla 8. Los nombres comerciales corresponden a Curacarb, Fitoraz, Curazín, Ecuacion Bronco 500 y Fujitane.

**Tabla 8.** Resultados obtenidos de la presencia de plaguicidas en las muestras de agrotóxicos etiquetados como fungicidas:

Plaguicida	Curacarb	Fitoraz	Curazín	Ecuation	Bronco 500	Fujitane
<b>Resultados de concentración de Agrotóxicos analizados (µg/Kg)</b>						
α-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrín	ND	ND	ND	ND	ND	ND
β-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	ND	ND	ND	ND	(11,2 ± 0,5)	ND
δ-HCH	NC	NC	ND	(7,9 ± 0,5)	ND	(2,1 ± 0,1)
Heptacloro exo-epoxido	NC	ND	ND	ND	ND	NC
Heptacloro endo-epoxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrín	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrín	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDD	ND	ND	ND	(68,8±1,5)	ND	ND
β-endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	ND	(1,2 ± 0,1)	ND	NC	ND	(28,3±0,9)
Methoxicloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrín Aldehído	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**ND:** ND: No detectable por el método utilizado/ NC: No cuantificable por el método utilizado

\*Muestra diluida con factor 1:10.

Los resultados cuantificados para este lote de seis muestras de agrotóxicos denotan que el plaguicida organoclorado p,p'-DDT y δ-HCH, se presenta en dos de seis muestras analizadas. La concentración más alta para el p,p'-DDT es (28,3 ± 0,9) µg/Kg y para el δ-HCH es (7,9 ± 0,5) µg/Kg. Asimismo en orden de aparición se presenta en una de seis muestras el p,p'-DDD y clorpirifos, con concentraciones para el p,p'-DDD de (68,8 ± 1,5) µg/Kg y para el clorpirifos una concentración de (11,2 ± 0,5) µg/Kg.

### **Análisis de las muestras de agrotóxicos tipo herbicidas.**

Los resultados del contenido de plaguicidas organoclorados cuantificados en los agrotóxicos comerciales tipo herbicidas se detallan en la tabla 9. Para el caso de los herbicidas comerciales se analizaron 6 muestras en total. Las muestras de agrotóxicos tipo herbicidas corresponden a las marcas comerciales: Dual Gold, Glifosan, Paraquat, Linurex, Glifomax y Premier.

**Tabla 9.** Resultados obtenidos de la presencia de plaguicidas en las muestras de agrotóxicos etiquetados como herbicidas:

Plaguicida	Dual Gold	Glifosan	Paraquat	Linurex	Glifomax	Premier
<b>Resultados de concentración de Agrotóxicos analizados (µg/Kg)</b>						
α-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
β-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Clorpirifos	ND	ND	ND	ND	ND	ND
δ-HCH	*(126,1 ± 2,6)	NC	(20,7 ± 1,7)	ND	NC	ND
Heptacloro exo-epoxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptacloro endo-epoxido	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
α-endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDE	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin	ND	ND	ND	ND	ND	ND
o,p'-DDT	ND	ND	ND	ND	(4,8 ± 0,5)	ND
p,p'-DDD	ND	ND	ND	ND	*(252,4 ± 3,1)	ND
β-endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	ND
p,p'-DDT	NC	ND	(8,6 ± 0,3)	ND	ND	ND
Methoxiclora	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan Sulfato	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Endrin Aldehído	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**ND:** No detectable por el método utilizado/ **NC:** No cuantificable por el método utilizado

\*Muestra diluida con factor 1:10.

Los resultados cuantificados para este lote de seis muestras de agrotóxicos indican que el plaguicida organoclorado δ-HCH se presenta en dos de las seis muestras analizadas. La concentración más alta para el δ-HCH es (126,1 ± 2,6) µg/Kg. En orden de aparición se determinó, o,p'-DDT, p,p'-DDD y p,p'-DDT, con concentraciones de (4,8 ±

0,5) µg/Kg, (252,4 ± 3,1) µg/Kg y (8,6 ± 0,3) µg/Kg, respectivamente.

## Conclusiones

Los resultados que aparecen en las tablas comprendidas entre la 4 y la tabla 9, indican que de las 34 muestras que fueron analizadas, 25 muestras (73,52 %), de agrotóxicos comerciales contienen algún tipo de insecticida organoclorado en cantidades variables dependiendo de la marca específica.

En las 34 muestras analizadas se encontraron en 17 muestras (50 %)  $\delta$ -HCH, 13 muestras (38,23 %) p,p'-DDT, 6 muestras (17,64 %) p,p'-DDD, 3 muestras (8,82 %) Clorpirifos, Heptacloro exo-epoxido y o,p'-DDT, 2 muestras (5,88 %) o,p'-DDE y finalmente en 1 muestra (2,94 %) Endrín y  $\beta$ -endosulfan.

Por otra parte en las 34 muestras analizadas no se encontró presencia de  $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, Heptacloro, Aldrín,  $\beta$ -HCH, Heptacloro endo-epoxido,  $\alpha$ -endosulfan, p,p'-DDE, Dieldrín, o,p'-DDD, Methoxicloro, Endosulfan Sulfato, Endrín Aldehído.

La racionalización de estos hallazgos, significa que los agricultores que siembran sus cultivos en los municipios Arzobispo Chacón, Rivas Dávila y Pueblo Llano, estado Mérida, Venezuela, están agregando de forma inadvertida, en principio, cantidades cuantificables de insecticidas organoclorados en sus cultivos, los cuales se incorporan al suelo por los mecanismos de fumigación usados por los aplicadores, a las aguas superficiales por el exceso de riego por aspersión y el aire adyacente por sus equipos de aplicación.

Estos impactos ambientales negativos se observan en la disminución de las poblaciones de insectos, de poblaciones de aves, peces y anfibios en las cercanías de las áreas de producción agrícola y sobre todo en los serios problemas de salud pública en la población existente en los lugares seleccionados.

Es importante hacer un llamado a las autoridades competentes sobre el tema, crear planes de educación ambiental y de salud pública a la población rural para mejorar los conocimientos sobre los riesgos para el ambiente y a la población asociados con el uso de estas sustancias peligrosas, esto disminuirá considerablemente estos impactos negativos observados actualmente.

## Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado con fondos del Proyecto “Estudio de la fertilidad, variabilidad climática y diversidad genética de papa resiliente al cambio climático, para la seguridad alimentaria de Los Andes Venezolanos”, en el marco de la “Gran Misión Ciencia, Tecnología e Innovación Dr. Humberto Fernández Morán” y del Programa Nacional “Mujeres de la Ciencia y la Tecnología e Innovación (FONACIT).

## Referencias

- 1.- Altieri M. Bases científicas para una agricultura sustentable. Montevideo: Nordan Comunidad; 1999.
- 2.- Torres D, Capote T. Agroquímicos un problema ambiental global: uso del análisis químico como herramienta para el monitoreo ambiental. Ecosistemas. 2004;13(3).
- 3.- Dua VK, Pant CS, Sharma VP. Determination of level of HCH and DDT in soil, water, and whole blood from bioenvironmental and insecticide sprayed areas of malaria control. Indian Journal of Malariology. 1996;33:7-15.

- 4.- Atisook R, Kham N, Toongsuwan S, Punnakanta L. Organochlorine compounds in perinatal blood samples maternal and neonatal measurements at Sirijat Hospital. Sirijat Hospital Gazette. 1997;47:712-717.
- 5.- Waliszewski SM, Pardio S, Chantiri P, Aguirre G. Organochlorine pesticide body burnen of young Mexican. Fresenius Environmental Bulletin. 1996;5:357-360.
- 6.- Fernandez S. Contaminación de plaguicidas en sangre materna y sangre de recién nacidos. Departamento de Pediatría, Hospital General de Calabozo. Guárico, Mimeografiado; 1995. p. 9.
- 7.- Silvestri R. Análisis de muestra de sangre de alumnos de la escuela agropecuaria Ricardo Montilla. Contaminación por plaguicidas en la población infantil de Calabozo. Guárico, Venezuela; 1995.
- 8.- Saume SR. Introducción a la química y toxicología de insecticidas. Maracay, Venezuela: Industria Gráfica Integral; 1992.
- 9.- Méndez F, Sulbarán A, Erazo Rondon DG, Uzcátegui J, Peña J, Araujo Y, et al. Determinación de plaguicidas organoclorados en suelos agrícolas de un estrato altitudinal del municipio Rivas Dávila, estado Mérida, Venezuela; 2019.
- 10.- EPA. Method 3510C: Separatory Funnel Liquid–Liquid Extraction Rev. 3. Washington, DC: US Environmental Protection Agency; 1996.
- 11.- Leenen I. La prueba de la hipótesis nula y sus alternativas: revisión de algunas críticas y su relevancia para las ciencias médicas. Investigación en Educación Médica. 2012;1(4):225-234.