

## **CUANTIFICACIÓN DE PESTICIDAS EN DIETAS PARA LA ALIMENTACION DE GANADO CAPRINO ELABORADAS CON SUBPRODUCTOS AGROINDUSTRIALES**

Arco-Pérez, A., Yáñez-Ruiz, D.R., Ramos-Morales, E. y Martín-García, A.I.  
Departamento de Nutrición Animal, Estación Experimental del Zaidín (CSIC).  
C/Profesor Albareda 1, 18008 Granada. ignacio.martin@eez.csic.es

### **INTRODUCCIÓN**

La sociedad española demanda, cada vez más, alimentos de calidad, que sean saludables y seguros, que provengan de sistemas de producción sostenibles y que además, en el caso de la ganadería, tengan en cuenta el bienestar animal. Teniendo en cuenta que la alimentación del ganado supone alrededor de un 70% de los gastos totales de producción, es necesaria la búsqueda de nuevas estrategias que contribuyan a minimizar tales costes. Entre estas estrategias se contempla la inclusión de subproductos agroindustriales locales que sustituyan ingredientes tradicionales. Adicionalmente, su uso supone un beneficio ambiental al reducirse su acumulación en el medio y, es más, algunos, como es el caso del tomate, han mostrado tener efecto antimetabogénico (Arco-Pérez et al., 2014; Romero-Huelva et al., 2012). Sin embargo, entre las reticencias que se pueden plantear al uso de subproductos está la posibilidad de que estos acumulen restos de productos fitosanitarios. El beneficio económico asociado al uso de determinados tratamientos agrícolas puede tener como contraprestación problemas de seguridad alimentaria, ya que el consumo de determinados pesticidas o de sus residuos se ha relacionado con el desarrollo de enfermedades como el cáncer, dolencias de corazón, Alzheimer y Parkinson (Alvarado y Pérez, 1998; Khaniki, 2007). Estudios como el de Tsiplakou y colaboradores (2010) ponen de manifiesto que incluso los piensos comerciales pueden no estar libres de estos compuestos. En los últimos años la Unión Europea ha establecido los pesticidas que obligatoriamente deben ser medidos en cereales y piensos animales por laboratorios europeos de referencia (UE N° 899/2012 de la Comisión Europea, de 21 de septiembre de 2012 y "Target Pesticide List for the EUPT-CF7 2014"). No obstante es muy reducido el número de estudios sobre la presencia de estos compuestos en ingredientes de dietas para el ganado que tengan en cuenta el empleo de subproductos. El objetivo de este trabajo fue la cuantificación de pesticidas tanto en dietas prácticas para ganado caprino lechero, como en los ensilados de subproductos agroindustriales empleados en su elaboración.

### **MATERIAL Y MÉTODOS**

Se prepararon dos ensilados, uno de subproductos del olivar (EO) y otro de tomate (ET). El EO utilizado contenía hoja de olivo, alperujo resultante de la extracción de aceite de oliva, utilizado como materia prima en orujera, y harina de cebada, en la proporción 2:1:1 en materia fresca. El ET contenía destríos de tomate de invernadero (85%, en materia fresca), desechados por una empresa de distribución de hortalizas, y paja de cebada (15%). Ambos ensilados fueron elaborados mediante el prensado en balas cilíndricas (850 kg y 1,20 m x 0,90 m) recubiertas de plástico y empleados tras 70 días de maduración (pH 5,23 ± 0,10 y 3,91 ± 0,76, respectivamente para EO y ET). Se prepararon tres dietas experimentales, una dieta control elaborada con una Ración Totalmente Mezclada, elaborada a base de mezcla de granos y heno de alfalfa picada (RTM), heno de avena y glicerina (78:20:2, Control); una dieta con ensilado de tomate: RTM, ET y aceite de girasol (78:20:2, DET); y otra con ensilado de orujo: RTM, EO y aceite de girasol (78:20:2, DEO). Tanto de las tres dietas experimentales como de los ensilados se realizó una extracción de los pesticidas mediante el método QuEChERS (European Standard Method EN 15662, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*). Posteriormente una alícuota de los extractos fue analizada por GCMS/MS, y la otra mediante LCMS/MS (Mastovska 2010, modificado). Se empleó un patrón multiresiduo que incluye 130 moléculas (Bruker Co, <http://www.bruker.com/es.html>). Dicho análisis fue realizado por el Servicio de Instrumentación Científica de la EEZ. Las concentraciones resultantes fueron comparadas con los límites máximos permitidos por la legislación europea antes citada.

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

De los 130 compuestos contenidos en el patrón se detectó la presencia de 72, apareciendo

51 pesticidas en cantidades relevantes (Tabla 1). De estos, no fue posible la cuantificación de una manera precisa de 4 de ellos (Isoprotiolane, Isoproturon, Linuron y Malaoxon).

**Tabla 1.** Concentración de pesticidas detectados en ensilados y dietas experimentales.

Pesticida (µg/kg)	EO	Dieta EO	ET	Dieta ET	Control
2-Fenil-fenol <sup>1</sup>	13,5*	15,0*	17,0*	20,3*	16,4*
Acetamiprid <sup>2</sup>	11,5*	1,70	9,30	N.D.	0,40
Azinfos-etil <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	14,1*	N.D.	N.D.
Azoxistrobina <sup>2</sup>	44,0*	<LD	24,5*	<LD	N.D.
Carbofurano <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	15,0*	N.D.	N.D.
Carboxin <sup>2</sup>	4,50	N.D.	<LD	<LD	<LD
Clorpirifos <sup>1</sup>	11,4	111*	7,90	109*	126*
Clorpirifos metil <sup>1</sup>	N.D.	13,1*	N.D.	11,3*	N.D.
Clotianidina <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	4,20	N.D.	N.D.
Cipermetrina <sup>1</sup>	N.D.	131*	N.D.	95,7*	90,5*
Ciprodinilo <sup>1</sup>	N.D.	N.D.	92,4*	19,3*	N.D.
Difenoconazol <sup>2</sup>	<LD	<LD	25,2*	<LD	<LD
Diflufenican <sup>1</sup>	11,5*	7,00	N.D.	N.D.	N.D.
Epoxiconazol <sup>2</sup>	<LD	<LD	30,0*	<LD	<LD
Espiroxamina <sup>2</sup>	<LD	<LD	12,2*	<LD	<LD
Etofenprox <sup>1</sup>	N.D.	39,2*	41,5*	28,5*	24,2*
Fenhexamida <sup>2</sup>	<LD	<LD	16,5*	<LD	<LD
Fenitrotión <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	3,60	N.D.	N.D.
Fenpropimorf <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	3,00	<LD	N.D.
Fention-sulfona <sup>2</sup>	6,60	N.D.	2,70	N.D.	N.D.
Fention-sulfoxido <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	12,5*	N.D.	N.D.
Fludioxonil <sup>1</sup>	N.D.	N.D.	130*	38,1*	N.D.
Fluquinconazol <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	18,0*	N.D.	N.D.
Flutriafol <sup>2</sup>	<LD	<LD	39,0*	2,10	<LD
Fosfamidón <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	12,3*	N.D.	N.D.
Imazalil <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	12,0*	N.D.	N.D.
Iprodiona <sup>2</sup>	<LD	<LD	18,6*	<LD	<LD
Isoproturón <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	11,7*	<LD	N.D.
Linurón <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	12,3*	N.D.	N.D.
Malaoxon <sup>2</sup>	2,50	2,90	6,50	N.D.	N.D.
Malatión <sup>2</sup>	<LD	<LD	14,4*	<LD	<LD
Metconazol <sup>2</sup>	<LD	<LD	32,1*	<LD	<LD
Metacrifos <sup>2</sup>	21,2*	N.D.	4,50	N.D.	N.D.
Oxifluorfen <sup>1</sup>	359*	93,3*	18,3*	N.D.	N.D.
Paclobutrazol <sup>2</sup>	<LD	N.D.	38,7*	<LD	<LD
Pencicurón <sup>2</sup>	<LD	<LD	12,0*	N.D.	N.D.
Pirimifos metilo <sup>1</sup>	N.D.	11,5*	N.D.	9,60	10,7*
Piraclostrobina <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	<LD	N.D.	N.D.
Pirimetanil <sup>1</sup>	N.D.	N.D.	27,4*	12,6*	10,2*
Quinoxifen <sup>2</sup>	<LD	<LD	14,1*	<LD	<LD
Tebuconazol <sup>2</sup>	14,5*	239*	68,1*	289*	161*
Tetraconazol <sup>1</sup>	N.D.	N.D.	7,50	6,20	6,00
Tiacloprid <sup>2</sup>	N.D.	N.D.	10,2*	N.D.	N.D.
Tiametoxam <sup>2</sup>	34,3*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Triadimefon <sup>2</sup>	3,1	<LD	16,5*	2,20	<LD
Triadimenol <sup>2</sup>	<LD	<LD	46,5*	<LD	<LD
Triticonazol <sup>2</sup>	<LD	<LD	28,5*	<LD	<LD

\*Dietas que superan el límite máximo permitido (10 µg/kg, excepto para Chlorpyrifos que es de 20 µg/kg) por la "Target Pesticide List for the EUPT-CF7 2014". <LD: bajo el límite de detección; N.D.: no detectado <sup>1</sup>Pesticidas determinados mediante GCMS/MS. <sup>2</sup>Pesticidas determinados mediante LCMS/MS.

En el ensilado de tomate aparecen un total de 40 sustancias cuantificadas, de las que 30 superan los límites permitidos, mientras que en el EO son 8 los compuestos de los 13 cuantificados los que superan tales límites. A pesar de estar elaborada con ingredientes comerciales para ganadería, la dieta control contenía 9 pesticidas diferentes, de los que 7 superaban los límites legales. Ocho pesticidas del ET son también detectados en la dieta DET, de los que 5 superan los 10 µg/kg. Otros 4 compuestos encontrados en DET parecen tener su origen en los ingredientes de la dieta Control, tres de ellos con valores por encima de los permitidos. En cuanto al número de pesticidas en la dieta DEO que pueden tener su origen en el EO es de 5, de los que 2 exceden los 10 µg/kg. Otros 5 compuestos diferentes encontrados en la dieta DEO parecen proceder de los ingredientes de la dieta Control, todos con valores por encima de los permitidos. Es difícil explicar la presencia de Chlorpirifos metil en las dietas experimentales (DEO y DET), ya que no se detectó en ninguno de los ensilados ni en la dieta control. Una posible explicación del hecho observado podría radicar, de manera combinada, en la alta liposolubilidad de estos compuestos y que las dietas DEO y DET fueron adicionadas con aceite de girasol, en el que estudios recientes han detectado pesticidas de esta naturaleza en cantidades apreciables (Melnichuk et al., 2013). De manera similar, el Tebuconazol es el contaminante mayoritario en las dietas DET y DEO, y con concentraciones muy superiores a las detectadas en sus ingredientes (ET y EO, respectivamente y dieta Control). Aun así, Tsiplakou et al. (2010) pusieron de manifiesto que, a pesar de encontrar pesticidas en piensos comerciales para caprino lechero que superaban ampliamente los límites legales, la leche producida por estos animales no mostró contaminación por dichas sustancias. En el caso del ET, una forma de disminuir la carga de pesticidas podría ser el lavado del fruto antes de la elaboración del ensilado, solución que no resultaría viable para los subproductos del olivar. Estos resultados muestran la presencia de algunos pesticidas en niveles elevados tanto en subproductos como alimentos convencionales. Sería interesante estudiar si la ingesta continuada de las dietas descritas pudiese tener algún efecto negativo para la salud y el bienestar del animal.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

• Alvarado, Y. & Pérez, C. A. 1998. *Interciencia* 23: 20-25. • Arco-Pérez, A., et al. 2014. *Anim. Prod. Sci.* 54:10. • Khaniki, G. R. 2007. *Int. J. Dairy Sci.* 2 (2): 104-115. • Mastovska, K., et al. 2010. *J. Agric. Food Chem.* 58: 5959–5972. • Melnychuk, S., et al. 2013. *Potravinarstvo* 7: 45-52. • Raikwar, M.K. & Nag, S.k. 2003. *Indian Chemical Society*, p. D4. • Romero-Huelva, M., et al. 2012. *J. Dairy Sci.* 95:6015-6026. • Tsiplakou, E., et al. 2010. *Chemosphere* 80: 504-512. • Walorcsyk, S. & Drozdzyński, D. 2012. *J. Chromatogr. A* 1251: 219-231.

**Agradecimientos:** Este trabajo ha sido financiado por el MINECO (Proyecto AGL2011-27218) y la Comisión Europea (FP7-SOLID 266367).

#### PESTICIDES QUANTIFICATION IN GOATS DIETS BASED ON AGROINDUSTRIAL BYPRODUCTS

**ABSTRACT:** The inclusion of local crop residues and agro-industrial by-products in ruminants' diet has environmental and economic benefits. However, most cultivated plants used as foods are grown using pesticides. The aim of this work was to study the presence of pesticides in two experimental diets made with tomato surplus silage (TS) and olive oil byproducts silage (OS). Three experimental diets were elaborated: Total Mixed Ratio (TMR), oat hay and glycerine (78:20:2, Control diet); TMR, TS and SFO (78:20:2, TSD); TMR, OS and SFO (78:20:2, OSD). Samples of TS, OS and TSD, OSD and Control diets were analysed by HPLC-MS and CG-MS to determine concentration of 130 pesticides and compare them with legal limits. Pesticides that exceeded legal limits were found in by-products silages and experimental diets, included Control diet which was made only with commercial ingredients. It is difficult to explain the presence of some pesticides or the detected value of them.

**Keywords:** pesticides, silages, by-products, ruminant nutrition.