

RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN HORTALIZAS: PROBLEMÁTICA Y RIESGO EN MÉXICO

Ma. Antonia PÉREZ^{1*}, Hermilio NAVARRO¹ y Edith MIRANDA²

¹ Colegio de Postgraduados, Postgrado en Estudios del Desarrollo Rural-Agroecología. Km 36.5 Carretera México-
Texcoco, Montecillo, Texcoco, Edo. de México. C.P. 56230. Correo electrónico: hermnava@colpos.mx

² Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Ingeniería en Alimentos. Av. Universidad s/n, Zona de la Cultura,
Villahermosa, Tabasco. C.P 86040. Correo electrónico: emiranda_01@yahoo.com.mx

*Autora responsable: molvera@colpos.mx

(Recibido junio 2013, aceptado agosto 2013)

Palabras clave: residuos de plaguicidas, normativas, riesgo, impacto ambiental

RESUMEN

Los plaguicidas han sido el medio más utilizado para el control de plagas y enfermedades. El objetivo del presente artículo es analizar la problemática, así como los posibles riesgos al ambiente y la salud, de los residuos de plaguicidas en las hortalizas cultivadas en México. El enfoque metodológico consistió en una revisión bibliográfica de bases de datos y revistas científicas especializadas. Se localizaron más de 17 000 publicaciones y se consultaron alrededor de 110, con base en la diversidad de temáticas y enfoques en sus investigaciones sobre la presencia de plaguicidas en hortalizas. El análisis en su conjunto permitió la comprensión de la problemática, los riesgos y sus impactos actuales. Los resultados encontrados indicaron que en México, a pesar de la regulación existente, aún se autorizan y utilizan algunos plaguicidas prohibidos en otros países; asimismo, se encontró una serie de productos caducos en uso o con almacenamiento inadecuado que son un riesgo para el ambiente; además, se detectó que la presencia de residuos de plaguicidas en hortalizas y frutas es frecuente, con más del 50% en las muestras evaluadas con estudios específicos, en monitoreos de productos para consumo nacional y de exportación a Estados Unidos de América; aunque, la mayoría de los casos no rebasaron los límites máximos de residuos de plaguicidas (LMRP). Los riesgos en la salud humana y en los ecosistemas han sido evidenciados por varios autores, tal situación ha generado una problemática técnica y social que requiere alternativas biológicas, químicas y de manejo integrado para cubrir las necesidades del productor sin descuidar la calidad del producto. También se recomienda revisar y actualizar los LMRP para la combinación de plaguicida-cultivo en distintos productos químicos y cultivos de interés. Igualmente se propone un monitoreo continuo que proporcione resultados confiables para establecer políticas de comercialización, movilidad, uso y manejo de plaguicidas, así como una disminución de riesgos.

Key words: pesticide residues, regulation, risk, environmental impact

ABSTRACT

Pesticides have been widely used for pest control. The current review was aimed to analyze the problem and the possible risks to the environment and the health due to

the presence of pesticide residues in vegetables in Mexico. Methodological approach consisted on literature review in databases and scientific journals. The search gave more than 17000 papers, and around 110 papers were used, taking into account the diversity of research that demonstrated the presence of pesticides in vegetables in a wide and complex range of possibilities in topics and approaches. The whole analysis allowed the understanding of issues, risks and actual impacts. The results indicated that in Mexico, even though several harmful pesticides have been banned, they are authorized, even some that are banned in other countries; it is reported a number of obsolete products in use or improper storage, that pose risks to the environment; the presence of pesticide residues in vegetables and fruits is frequent, being reported in over 50 % of the samples tested in national monitoring and in products exported to the United States in specific studies. In most of the cases maximum residue levels (MRL) are not exceeded. The risks on human health and ecosystems have been documented by several authors, highlighting a technical and social problem which requires the search for alternative biological, chemical and integrated management that meet the needs of farmers without neglecting the quality of the products. Also it is necessary to review and update the MRL for pesticide-crop combination in various chemicals and crops of interest, a continuous monitoring is necessary to provide reliable results and to allow the generation of policies regarding marketing, mobility, use and handling of pesticides, and to reduce risk.

INTRODUCCIÓN

La utilización de muy diversos productos químicos en la producción agrícola para controlar las plagas y enfermedades, así como para disminuir los riesgos y pérdidas de los sistemas agrícolas, ha sido un reto permanente (Sánchez 2002). El uso generalizado de tales productos se debe a las propiedades biocidas y selectividad que poseen; por ello, constituyen el método habitual de lucha contra las plagas. Estos insumos son esenciales en la agricultura moderna para controlar las plagas y enfermedades e incrementar la productividad de los cultivos (Cortés *et al.* 2006, Cooper y Dobson 2007). También son necesarios en el control de plagas que causan daño durante el almacenamiento o transporte de los alimentos u otros bienes materiales. Se incluyen en esta definición las sustancias defoliantes y las desecantes (CICOPLAFEST 2004). Además, se emplean para el control de vectores de enfermedades humanas y animales, y de organismos que interfieren en el bienestar del hombre y los animales (CICOPLAFEST 2004, Cooper y Dobson 2007).

La manipulación y aplicación de plaguicidas puede entrañar riesgos para el ser humano, ya sea como usuario o consumidor de vegetales, frutas y productos tratados. Los riesgos también son para el propio cultivo y su entorno, para el ganado, para la fauna terrestre y acuícola, y en definitiva para el equilibrio ecológico (Sánchez 2002, Fenik *et al.* 2011). El empleo de productos químicos para el control de

plagas, de acuerdo con las actividades agropecuarias, se hace conforme a las normas de inocuidad, las cuales establecen límites máximos permisibles de residuos para que el riesgo a corto y mediano plazo en los consumidores sea mínimo. Sin embargo, en ocasiones dichos límites son rebasados, o bien, se tiene la presencia de varios residuos en un mismo producto, y pese a que las concentraciones estén por debajo de los valores aceptables, al considerar un efecto aditivo el riesgo potencial se incrementa (van der Hoff y van Zoonen. 1999, Pérez *et al.* 2009). Los beneficios aportados por estos compuestos han estado acompañados de una serie de perjuicios, algunos de ellos tan graves que ahora representan una amenaza para la supervivencia a largo plazo de importantes ecosistemas y con importantes consecuencias en la salud humana.

Camino-Sánchez *et al.* (2011) mencionan que la presencia de residuos de plaguicidas en los alimentos es una preocupación significativa para los consumidores, debido a los posibles efectos adversos para la salud a largo plazo. Sin embargo, ya existen métodos para cuantificar residuos múltiples en concentraciones muy bajas, gracias a la disponibilidad de equipos analíticos cada vez más precisos (Ahmed 2001).

En la actualidad, se intenta buscar una solución viable en la lucha biológica contra las plagas y en la utilización de plaguicidas poco contaminantes (Sánchez 2002). Se han desarrollado e implementado iniciativas gubernamentales, como los modelos de producción basados en las “buenas prácticas agrícola-

las” y en la “inocuidad alimentaria”, los cuales han tenido resultados notables en la agricultura comercial, sobre todo en la horticultura de exportación. En dicha actividad agrícola, la preocupación de los productores, ocasionada por la posibilidad de que sus productos exportables sean devueltos por contener residuos de plaguicidas, se manifiesta en políticas de inocuidad y en una tendencia al uso de compuestos con menor persistencia y residualidad (Moreno y López 2005), que garanticen la calidad establecida en los mercados, ya que los consumidores esperan un suministro constante de alimentos limpios, de alta calidad, sanos y seguros (Atreya 2006).

El objetivo de este trabajo fue analizar la problemática técnica, ecológica y social, así como los posibles riesgos al ambiente y la salud causados por la presencia de residuos de plaguicidas en hortalizas, con énfasis en México.

METODOLOGÍA

Se realizó una selección, análisis e interpretación de los siguientes datos: resultados de investigación sobre la utilización de plaguicidas en México, presencia de residuos en los productos, metodologías de análisis, problemática y riesgos ocasionados. La búsqueda de información se llevó a cabo principalmente en revistas indizadas de publicación reciente, en estudios de dependencias gubernamentales y en tesis de posgrado. Adicionalmente, se analizó la normativa nacional y se comparó con la existente en EUA, la Unión Europea, Japón y *Codex Alimentarius*. La **figura 1** presenta en forma esquemática el diseño para obtener la información.

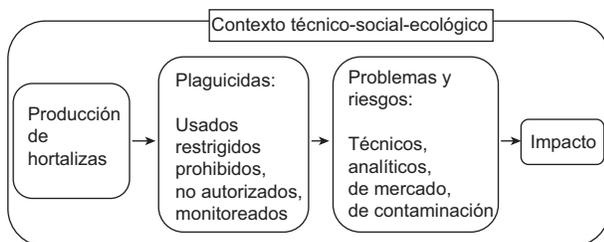


Fig. 1. Esquema metodológico

La búsqueda de información con las características establecidas se planeó con el año de publicación como criterio de búsqueda. Se seleccionaron documentos publicados en el periodo comprendido entre 2000 y 2013. No obstante, en algunos casos se consultaron publicaciones relevantes anteriores a

ese periodo. La búsqueda cubrió las bases de datos Scopus, Primo del Colegio de Postgraduados (México), Google scholar, Springer, JSTOR y en revistas científicas especializadas como *Agronomy Journal*, *Journal of Environmental Quality*, *Soil Science Society of America Journal*, y *Agricultural Canadian Journal*, además de otras asociadas en los buscadores de las revistas. Adicionalmente, se realizaron búsquedas históricas referenciadas.

Los resultados permitieron identificar más de 17 000 publicaciones. De éstas se seleccionaron 110 artículos por su enfoque centrado en metodología de análisis de plaguicidas, y monitoreo y evaluación de residuos en hortalizas y otros cultivos. Los artículos escogidos tratan los siguientes aspectos de los plaguicidas: generalización social, utilización, presencia y movilidad en el suelo y en el interior de la planta, interacciones y reacciones químicas con componentes del suelo y dinámica sinérgica con otros componentes del agrosistema. En particular, es manifiesta la variedad de los aportes de investigaciones diversas, explicable por el conocimiento de una amplia y compleja gama de posibilidades de interacción, las cuales aún limitan la comprensión de los riesgos y sus impactos actuales.

Las publicaciones consultadas se agruparon conforme a la representatividad porcentual de las siguientes temáticas: técnicas de análisis de pesticidas en cultivos (36%); contenido de pesticidas en cultivos (19 %); límite máximo de residuos de plaguicidas (LMRP) en cultivos (6 %); salud, inocuidad y ambiente (13 %); normativas y legislación de plaguicidas (8 %), y temas varios relacionados con plaguicidas (18 %). Se retomó la problemática técnica, social y ecológica planteada de manera general, específica, concluyente o sugerente para establecer las características del uso de plaguicidas, la presencia de residuos en hortalizas y las perspectivas a futuro.

ORIGEN DE LOS PLAGUICIDAS

Ewald y Aebischer (2000) señalan que en Inglaterra el uso de sustancias químicas para el control de plagas se inició en el siglo XIX. La aparición comercial del DDT a inicios de la década de los 40 durante el siglo XX ha sido registrada por varios autores como referente del inicio de insecticidas en forma global y masiva durante la historia de la humanidad. Bejarano (1993) menciona que con el DDT, además de su utilización generalizada con fines agrícolas, surgieron alternativas en campañas de erradicación de vectores de enfermedades como la malaria, tifo,

fiebre amarilla, etc. Sin embargo, el DDT también anunció la producción industrial del grupo de los organoclorados, tales como el metoxicloro en 1944, el lindano en 1945 y después el endrin, toxafeno y clordano, entre otros. Los registros indican que fue sólo el comienzo, ya que pronto aparecieron los organofosforados y los piretroides, algunos de los grupos importantes de plaguicidas.

Caseley (1996) señala al dinitro-ortocresol (DNOC) como el primer herbicida orgánico, introducido en 1932. Precisa además que el uso extenso de herbicidas de dosis relativamente bajas (1 a 2 kg/ha de IA) comenzó en 1945 con un herbicida regulador del crecimiento 2,4-D y MCPA. Parry, citado por Caseley (1996), menciona la aparición de grupos importantes de herbicidas: fenoxiacéticos en 1945, carbamatos en 1954, triazinas en 1956, dinitroanilinas en 1965, difeniléteres en 1970 y sulfonilureas en 1980.

RIESGOS A LA SALUD HUMANA Y AL AMBIENTE

El uso generalizado de herbicidas, insecticidas y fungicidas en la gran diversidad global de sistemas agropecuarios durante varias décadas ha incrementado significativamente los riesgos; además de ser la causa de diversos y complejos impactos directos e indirectos en los agroecosistemas, la salud humana y la vida silvestre (Muñoz y Avila 2005). Los efectos sobre la salud varían de acuerdo con la duración de la exposición y la dosis, pudiéndose presentar intoxicaciones agudas crónicas y otras patologías como neuropatía retardada (Saunders y Harper 1994, Repetto 1995) y desregulación de las hormonas reproductivas (reducción significativa en los niveles de testosterona libre), reportada por Ayotte *et al.* (2001) y De Jager *et al.* (2006).

La utilización del DDT por casi 50 años y la persistencia de esta sustancia en el ambiente se refleja en los niveles de p,p'-DDE, su principal metabolito, que se encuentra actualmente en el suero, tejido adiposo y leche materna de individuos no expuestos ocupacionalmente a dicho insecticida. La principal fuente de exposición a estos compuestos es la ingesta de alimentos contaminados, aun en las regiones donde existe el antecedente de rociado intradomiciliario (Koepke *et al.* 2004).

De acuerdo con Paoletti y Pimentel (2000), se estima que se aplican más de 2.5 millones de toneladas de pesticidas en el mundo; sin embargo, hay pérdidas del 40 % del potencial de producción asociadas a la presencia de plagas, malezas y enfermedades;

además, y de manera notoria, se registran diversos efectos en 26 millones de individuos en el mundo, entre quienes se cuentan 220 mil muertos anuales (OMS 1990, Eddleston *et al.* 2002).

INTERACCIONES DE LOS PLAGUICIDAS EN LOS AGROECOSISTEMAS

La sensibilidad social a los riesgos de los pesticidas, en particular después de la obra pionera y magistral de Carlson (1962), rápidamente motivó el interés de científicos, organizaciones educativas, sociedad civil e instituciones públicas, nacionales e internacionales, por el estudio de la complejidad de estos compuestos orgánicos: naturaleza química; mecanismo de acción por contacto o acción sistémica; tipo de mecanismo de acción sobre las poblaciones o comunidades de especies controladas con un manejo específico; movilidad y dispersión en el suelo, el agua, el agroecosistema y los ecosistemas naturales; residuabilidad; mecanismos interactivos con moléculas del suelo de otros pesticidas; complejidad de impactos en seres humanos en el corto y mediano plazo; sinergia aditiva o acumulativa entre varios pesticidas; residuabilidad en alimentos y productos, y los múltiples efectos en la salud.

La expresión de los riesgos e impactos de los plaguicidas, reconocidos actualmente por organizaciones diversas como muy peligrosos, ha sido forjada mediante el cúmulo de información científica sobre pesticidas específicos, de uso masivo espacio-temporal, cuyos efectos sobre la salud fueron demostrados. De acuerdo con Watts (2012), los pesticidas altamente peligrosos, conocidos por sus siglas en inglés como HHPs, reúnen las siguientes características:

- Son formulaciones que cumplen con los criterios de pertenecer a las clases 1A o 1B de la Clasificación de Plaguicidas según Riesgo realizada por la OMS.
- Ingredientes activos de plaguicidas (AIs) y sus formulaciones que cumplan los criterios para pertenecer a las categorías 1A y 1B de carcinogénicos, mutagénicos o con efecto tóxico en la reproducción, según el Sistema Globalmente Armonizado de Naciones Unidas (GHS) sobre clasificación y etiquetado de sustancias químicas.
- AIs clasificados en los anexos A y B del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP), y aquellos que cumplen con los criterios del párrafo 1 del Anexo D.
- AIs y formulaciones enumeradas en el Anexo III

del Convenio de Rotterdam de Naciones Unidas sobre el procedimiento de consentimiento informado previo.

- Plaguicidas clasificados según el Protocolo de Montreal como sustancias dañinas para la capa de ozono.
- AIs y formulaciones que tienen una alta incidencia o efectos graves o adversos de carácter irreversible en la salud humana o en el ambiente.

Como ejemplo de criterios logrados por la concertación social para tal clasificación, se presenta en forma breve el reconocimiento del Convenio de Estocolmo. Respecto a los pesticidas señalados como COP, se precisa que estos tienen propiedades tóxicas; son resistentes a la degradación; se bioacumulan; se transportan por el aire, el agua y las especies migratorias, a través de las fronteras internacionales, y se depositan lejos del lugar de su liberación, acumulándose en ecosistemas terrestres y acuáticos.

El convenio de Estocolmo fue firmado en 2001, con una propuesta inicial para regular 12 productos, entre ellos algunos pesticidas, bifenilos policlorados (BPC) y otros. En la actualidad, se estima que más de 150 países lo han suscrito. Entre los propuestos para eliminarse —en general producción y uso— están: aldrín, clordano, dieldrín, endrín, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex, toxafeno y BPC; no obstante, algunos pocos de ellos, con excepciones, son para usos específicos básicamente no agrícolas.

El desplazamiento de los plaguicidas en el interior de las plantas es de interés por su movilidad y tendencia de acumulación y permanencia en ciertos órganos. Al respecto Finlayson *et al.* (1976) investigaron la translocación y persistencia del diazinón (O, O-diethyl O-(2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinyl) fosforotioato), el cual fue aplicado en la parte vegetativa del frijol, en el que aún dos semanas después se registraron residuos en el follaje, tallo y meristemo de crecimiento apical de 0.02, 0.04 y 0.08 ppm, respectivamente.

Desde hace más de 35 años los resultados de diversas investigaciones reportan la presencia de clorpirifos y leptofos en lechuga (*Lactuca sativa* var. capitata L.), cebolla (*Allium cepa* var. viviparum) y zanahoria (*Daucus carota* var. sativa), en manejo que consideró dosis de 0.6 hasta 2.4 kg/ha, mediante una aplicación antes de la siembra, la segunda después de la siembra y la tercera durante el cultivo. Los residuos con clorpirifos, a madurez de lechuga, se registraron entre 0.002 a 0.019 ppm, en cebolla entre 0.002 a 0.010 ppm y en zanahoria entre 0.006 y 0.032. Los residuos de leptofos en productos destinados al mercado fueron 0.001 a 0.015 en lechuga, 0.002 a

0.013 en cebolla y 0.001 a 0.012 ppm en zanahoria (Braun *et al.* 1975).

En el nivel global, ha sido reconocida durante muchos años la utilización generalizada de los fungicidas mancozeb y maneb, en gran parte por su reconocida efectividad para el control de enfermedades. Los resultados de Von Stry y Jarvis (1978) muestran los residuos en jitomate de ethylen-bis-dithiocarbamato (EBDc), el cual es un ingrediente base de mancozeb y maneb; en la estimación de contenido de muestras en el laboratorio, presentaron una variación entre 0.03 y 0.8 ppm. Tales resultados son asociados a un manejo en campo que varió entre cinco y ocho aplicaciones, con intervalos de 3-4 días. La investigación integró el análisis de residuos en jugos enlatados que utilizaron el fruto completo, en los cuales los niveles de EBDc variaron entre nivel no detectable hasta 0.62 ppm. Por su parte, un metabolito derivado de la descomposición de EBDc, bajo condiciones de elevada temperatura y alta humedad, es identificado como etilenetiourea (ETU), mismo que fue detectado en campo y jugos enlatados con valores entre no detectables hasta 0.07 ppm. En referencia con la norma canadiense para EBDc en 4 ppm, todos los niveles se encontraron por debajo, no obstante, la ETU no es permitida en la comida, por su riesgo como cancerígeno y bociogénico (Von Stryk y Jarvis 1978).

Los herbicidas constituyen otro grupo importante de plaguicidas, Stephenson *et al.* (1980) reportan interacciones fitotóxicas, muchas veces sinérgicas, que ocurren entre diferentes pesticidas; incluso no solamente en aquellos de la misma especificidad de acción; es decir, que pueden presentarse distintas combinaciones posibles de grupos de acción entre herbicidas, insecticidas y diversos plaguicidas. De manera particular, para el cultivo de jitomate en cámara de crecimiento, se evaluaron diversas modalidades de interacciones del metribuzin con otros pesticidas, los resultados muestran: a) fitotoxicidad sinérgica entre el metribuzin y el malation, así como con el carbarilo, y b) toxicidades aditivas entre metribuzin y el clorotalonil, el diazinón y el demetón. Por otra parte, en condiciones de campo se registró una fitotoxicidad sinérgica entre metribuzin-carbarilo y mínima entre metribuzin-malation.

En general, se reconoce que el glifosato es el herbicida de mayor uso en la agricultura. Respecto a su movilidad e interacciones, los resultados de Barrett y McBride (2006) muestran que este producto es adsorbido en cantidades mayores en suelos orgánicos, y se estima que en suelos minerales su lixiviación es más elevada.

El proyecto nórdico llamado “América del Sur” se creó en 2007 con la finalidad de evaluar residuos de pesticidas de diversos productos agropecuarios de ocho países. Brasil, Argentina y Chile fueron los principales contribuyentes de este grupo con productos en los que se detectaron residuos de pesticidas en 32, 22 y 19 %, respectivamente; la mayoría fueron frutas y menos del 10 %, hortalizas. La evaluación identificó como principales residuos de plaguicidas el tiabendazol, imazalil y clorpirifos en 29, 25 y 17 % de las muestras, respectivamente (Hjorth *et al.* 2011). Del total de las muestras (724), el 72 % mostró un contenido igual o inferior al límite máximo de residuos de plaguicidas (LMRP), el 8.4 % excedió el LMRP y solamente el 19% no registró contenido de residuos.

Cessna *et al.* (2002) evaluaron la presencia de residuos de glifosato y de ácido aminometil-etilfosfórico (AAMP), considerando que es su principal metabolito en chícharo, cebada y lino. Los resultados muestran la misma tendencia; los residuos aumentan a medida que las cantidades aplicadas del herbicida son mayores, las cuales variaron entre 0.4, 0.9 y 1.7 kg de glifosato por ha. Asimismo, se registró que los residuos disminuyen en las plantas a medida que el herbicida es aplicado en etapas más tardías del ciclo biológico de la planta. Otro herbicida de uso generalizado es el metribuzin. Los residuos de este herbicida fueron evaluados en el follaje de lenteja (*Lens culinaris* Medik) el día de su aplicación, encontrándose 1mg/kg; se hizo un seguimiento dinámico de residuos y se registró que el día 42 después de su aplicación ya no se encontró el herbicida en niveles detectables (<0.02 mg/kg). Tampoco se registró la presencia de residuos en la planta ni en la semilla madura (Cessna 1998).

Para la protección de la salud, de acuerdo con De la Cruz *et al.* (2012), es necesario fijar valores individuales para los parámetros de sustancias significativas mediante una evaluación del riesgo, que se base en los conocimientos científicos disponibles

y en el principio de prevención, conocido también como precautorio. De esta manera, se asegura que el consumo humano tenga un alto nivel de protección a la salud. Es relevante la propuesta de los autores, pues sistematizan, con base en normativas internacionales (OMS y Unión Europea, entre otras) y nacionales (EUA, Canadá, Argentina, Chile y México), la carcinogenicidad de diversos pesticidas, como el aldrín, dieldrín, diurón, glifosato, heptacloro, simazina, terbutilazina, atrazina y metoxicloro.

Estimaciones recientes sobre los impactos de los pesticidas (World Bank 2007), registran la mortalidad de poco más de 300 mil personas en el mundo.

INICIATIVAS DE RESTRICCIÓN Y PROHIBICIÓN DE PLAGUICIDAS DE ALTO RIESGO PARA LA SALUD HUMANA

Los LMRP para alimentos y bebidas se han establecido en la mayoría de los países para evitar cualquier impacto adverso en la salud pública y para insistir en las buenas prácticas agrícolas. Residuos de herbicidas sistémicos en suelo utilizados en la campaña anterior pueden influir en el crecimiento de los cultivos siguientes. Los residuos de insecticidas en las aguas superficiales pueden provocar efectos adversos en los organismos de los ecosistemas acuáticos. Por estas razones, un gran número de laboratorios están involucrados en la vigilancia de los LMRP o en la identificación y cuantificación de residuos de plaguicidas en matrices ambientales (Alder *et al.* 2006).

Existe una lista de plaguicidas prohibidos y restringidos en México por su alto riesgo para la salud humana, su elevada persistencia y sus propiedades de bioacumulación. Estos plaguicidas sólo podrán ser utilizados por las dependencias del Gobierno en campañas sanitarias (**Cuadro I**).

CUADRO I. PLAGUICIDAS PROHIBIDOS Y RESTRINGIDOS EN MÉXICO POR SU ALTO RIESGO EN LA SALUD HUMANA

Prohibidos en México	Restringidos en México	Prohibidos en otros países y autorizados en México
Acetato o propionato de fenil, Mercurio, Ácido 2,4,5-T; Aldrin, Cianofos, Cloranyl, DBCP, DBCP, Dieldrín, Dinoseb, Endrina, Erbon, Formotión, Fluoroacetato de sodio, Fumisel, Kepone/Clordecone, Nitrofen, Mirex y Monurón.	DDT, BHC, Aldicarb, Dicofol, Forato, Lindano, Me-toxicloro, Mevinfos, Paraquat, Pentaclorofenol y Quintozeno.	Alaclor; Aldicarb, Azinfos Metilico, Captafol, Carbarilo, Captan, Clordano, DDT, Dicofol, Diurón, Endosulfán, Forato, Fosfamidón, Kadetrina, Linurón, Maneb, Metidatió, Metamidofos, Me-toxicloro; Mevinfos; Monocrotofos, Ometoato, Oxyfluorfen, Paraquat, Paratió Metilico, Pentaclorofenol, Quintoceno, Sulprofos, Triazofos, Tridemorf, Vamidotió y 2,4-D,

Fuente: <http://www2.ine.gob.mx/sistemas/plaguicidas/buscar/tipo/index.html>

ESTUDIOS DE CASO EN MÉXICO

Más de una década después del Tratado de Libre Comercio de América del Norte (TLCAN), los efectos ambientales del mercado liberal de la agricultura en México son aún controvertidos, emergentes y no completamente conocidos. El efecto de escala en las sociedades generalmente indica un incremento en la degradación ambiental; en el sector agrícola esto puede ser ejemplificado con estrés ambiental, en particular si es relacionado con el aumento en el uso de factores de producción (“inputs”), tales como agua y agroquímicos (Silvina y Liverman 2007).

La utilización de piretroides en hortalizas posibilita la identificación de sus residuos; en su caso, de riesgo para los consumidores. En México, la evaluación de la presencia de cinco piretroides en un total de 345 muestras de hortalizas permitió detectar residuos en 9% de las muestras. Sin embargo, los autores advierten que el potencial de riesgo toxicológico se registró como mínimo (Aldana-Madrid *et al.* 2011).

La evaluación de Trejo-Acevedo *et al.* (2012) sobre niveles de residuos de productos organoclorados, tipo hexaclorociclohexano (HCH), en la sangre de 261 niños de 4 y 12 años, en varias comunidades rurales de México, permitió detectar que el 75% de ellos tenían niveles detectables de HCH. Como resultado importante del estudio, se reporta que en las nueve comunidades estudiadas los niños tenían niveles detectables de lindano, producto que no es fabricado en México y está prohibido en numerosos países; sin embargo, se registra una importación aproximada de 20 ton/año.

Con la finalidad de monitorear los niveles de residuos de diferentes organoclorados (HCB, alfa-beta-y-HCH, pp'DDE, op'DDT y pp'DDT) en tejido adiposo en seres humanos, se muestrearon 150 individuos en Veracruz, México. Los resultados permitieron detectar en distintos porcentajes de la población de estudio los siguientes pesticidas: 1) p,p'-DDE en 100% de las muestras con una media de 1.65 mg/kg; 2) p,p'-DDT en el 99.3 %, con una media de 0.23 mg/kg; 3) beta-HCH in 97.3 %, con una media de 0.063 mg/kg, y 4) op'DDT en 93.3 %, con un media de 0.022 mg/kg. La tercera parte de la población de mayor edad (56 años para mujeres y 62 para hombres) registró los niveles más altos de contaminación (Waliszewski *et al.* 2011).

Estos autores discuten la presencia del DDT, a pesar de que fue prohibido desde 1999, y apoyándose en Martínez-Salinas *et al.* (2011) y Borchers *et al.* (2010), señalan que el registro de DDE es explicable por ser un producto de descomposición del insectici-

da pp'DDT. Asimismo, consideran que la ocurrencia actual puede ser explicable por vapores inhalados que emanan de los suelos superficiales, así como por el consumo de alimentos contaminados con residuos organoclorados.

Con objeto de evaluar la exposición de niños a diferentes plaguicidas organoclorados, As y Pb, en el valle del Yaqui y del Mayo, en Sonora, México, se tomaron muestras de sangre de 165 niños de 6 a 12 años, en el 2009 (Meza-Montenegro *et al.* 2013). Todas las muestras de sangre registraron niveles detectables de diclorodifeniltricloroetileno (p,p'-DDE) entre 0.25 y 10.3 mg/L. Lindano, diclorodifeniltricloroetano (p,p'/DDT), aldrín, y endosulfán fueron detectados en la población de estudio en 36, 24, 9 y 3 %, respectivamente (Meza-Montenegro *et al.* 2013).

Borchers *et al.* (2010) proponen cambiar el enfoque para el estudio de los impactos de residuos tóxicos, el cual se ha ubicado en un solo producto, en un periodo determinado y en una forma de exposición (oral, por inhalación o dérmica). Actualmente, se reconoce con mayor frecuencia una exposición a numerosos productos químicos en los alimentos, el agua, el aire y el suelo. Los autores señalan como perspectiva científica la llamada “mezcla toxicológica”, la cual se refiere a las complejas interacciones de los productos químicos y los efectos de exposiciones acumuladas.

PLAGUICIDAS Y SU USO

De acuerdo con el British Crop Protection Council, aproximadamente 860 sustancias activas se formulan en productos plaguicidas (Tomlin 2003). Estas sustancias pertenecen a más de 100 clases de sustancias. Benzoilureas, carbamatos, organofosforados compuestos, piretroides, sulfonilureas y triazinas son los grupos más importantes. Van der Hoff y van Zoonen (1999) mencionan que más de 500 compuestos son registrados como plaguicidas o sus metabolitos; sin embargo, la Council Directive 91/414/EEC (EEC directive) (1991) y Albero *et al.* (2005) aseveran que se utilizan más de 800 plaguicidas pertenecientes a más de 100 diferentes sustancias.

Para el periodo 1990-2009, de acuerdo con Schreinemachers y Tipraqsa (2012), el 1 % de incremento en la producción global de granos por hectárea es asociado al aumento del 1.8 % en el empleo de pesticidas/ha. En particular, reportan que los resultados muestran un crecimiento muy rápido en la intensificación del uso de pesticidas en varios países de

ingresos medios, como Brasil, Camerún, Malasia, México y Tailandia.

Según Souza (2012), entre los productores hortícolas de la región metropolitana y periurbana de Buenos Aires, los herbicidas de mayor uso son cobex, trifluralina, glifosato y paraquat; para el control de insectos y hongos los más comunes son decis, metamidofos, cipermetrina, celtametrina y endosulfán. El autor estima una tendencia al crecimiento generalizado del uso de plaguicidas en Argentina: en 1996 se calculó una utilización cercana a los 30 millones de litros y en 2011 fue de alrededor de 370 millones de litros, lo cual se asocia tanto a la expansión de la superficie agrícola y de los cultivos transgénicos (principalmente la soya), como a la aparición de resistencia en insectos y hierbas, y a la disminución de insectos benéficos.

No hay registros claros que documenten la aplicación actual de plaguicidas en México, a pesar de que a finales de los 90 se estimaba que alrededor de 50 mil toneladas de ingredientes activos de plaguicidas son utilizados por los mexicanos cada año (Albert 2005). Los estados con mayor uso de plaguicidas son Sinaloa, Chiapas, Veracruz, Jalisco, Nayarit, Colima, Sonora, Baja California, Tamaulipas, Michoacán, Tabasco, Estado de México, Puebla y Oaxaca, con el 70% del consumo de los plaguicidas en las primeras seis entidades. Sinaloa es el consumidor principal (Albert 2004).

CICLOPLAFEST (2008) reporta que se emplean 260 marcas de productos químicos, de las cuales 24 están prohibidas y 13 restringidas, y son las principales causas de intoxicación debido a las deficientes medidas de control y previsión.

DETERMINACIÓN ANALÍTICA DE PLAGUICIDAS EN HORTALIZAS

A pesar de los avances en el desarrollo de la instrumentación analítica, que la han vuelto muy eficiente, la cuantificación de plaguicidas en los alimentos es una tarea difícil debido a la complejidad de la matriz, las bajas concentraciones de estas sustancias y la co-extracción de analitos: en la matriz de la muestra se encuentran diversas sustancias con una polaridad amplia, lo que se suma a que no es posible utilizar un solo método en todo tipo de matrices y en la extracción de todos los plaguicidas (Ahmed 2001).

Para la cuantificación e identificación analítica de plaguicidas, independientemente del grupo químico de que se trate, se requieren de tres etapas fundamentales: pretratamiento-extracción, limpieza-precon-

centración y determinación analítica (Lambropoulou y Albanis 2007, Carabias-Martínez *et al.* 2007). La etapa de pretratamiento de la muestra es crucial para la obtención de resultados cuantitativos precisos, y ocupa aproximadamente el 60 % del tiempo total de análisis; por ello, para seleccionar una metodología se consideran como principales criterios que el método sea rápido, fácil, de bajo costo, eficaz y con una amplia aplicación en diversas matrices (Lambropoulou y Albanis 2007, Stoytcheva y Zlatev 2011).

En el análisis múltiple de residuos de plaguicidas en distintas frutas y vegetales, incluidas las hortalizas, se han propuesto y estudiado diferentes métodos de preparación de la muestra y de extracción. Algunas publicaciones recientes brindan una revisión amplia de estas técnicas (Lambropoulou y Albanis 2007, Sharma *et al.* 2010 y Fenick *et al.* 2011). En la preparación y homogeneización de la muestra usualmente se han empleado porciones representativas de la hortaliza y disolventes o absorbentes para disgregar la matriz (MSPDE), la cual se homogeneiza con apoyo de mortero, batidora, mezcladora o agitador, licuadora y ultrasonido. Asimismo, para eliminar el agua se ha utilizado Na_2SO_4 o NaHCO_3 , tierra de diatomeas, entre otros (Sheridan y Meola 1999, Ambrus *et al.* 2005, Rodríguez-Gonzalo *et al.* 2009, Aldana-Madrid *et al.* 2011, Banerjee *et al.* 2012). En la extracción de los plaguicidas de matrices de frutas y vegetales, como las hortalizas, se han empleado las técnicas de extracción con disolventes, LLE (Escuderos-Morenas 2003, Musaiger *et al.* 2008, Banerjee *et al.* 2012); extracción en fase sólida, SPE (Fillion *et al.* 2000, Escuderos 2003, Ambrus 2005, Carabias-Martínez *et al.* 2007, Rodríguez-Gonzalo 2009); microextracción en fase sólida, SPME (Lehotay 2005, Hirahara *et al.* 2005, Chai y Tan 2009); extracción en fase sólida dispersa, SPDE (Kmellár *et al.* 2008, Camino-Sánchez *et al.* 2011, Banerjee *et al.* 2012, Bempah *et al.* 2012); extracción con fluidos supercríticos, SFE (Poustka *et al.* 2003); extracción asistida con ultrasonidos, AUE (Rodríguez-Gonzalo *et al.* 2009); extracción asistida con microondas, MAE y SPE (Fuentes *et al.* 2009); extracción con membranas permeables-MPE (van Pinxteren *et al.* 2009), y extracción acelerada con disolventes, ASE (Carabias-Martínez *et al.* 2007, Cervera *et al.* 2010). La ventaja de algunas de estas técnicas es que permiten llevar a cabo tanto la extracción como la limpieza y la pre-concentración de la muestra (**Cuadro II**).

En la extracción del analito de interés es importante considerar su polaridad y solubilidad en agua, con la finalidad de elegir el disolvente más apropiado para su extracción, limpieza y análisis; algunos autores

CUADRO II. TÉCNICAS DE EXTRACCIÓN, LIMPIEZA Y DETECCIÓN DE PLAGUICIDAS EN HORTALIZAS, FRUTAS Y CEREALES

Cultivos	Plaguicidas analizados	Método preparación/ Extracción	Limpieza/concentración de la muestra	Solventes utilizados	Detección analítica	Límite de detección	Límite de cuantificación	Autor
Hortalizas (7) *	5	MSPD	Carbón activado/Sílica gel / evaporación	Diclorometano	GC-ECD	---	0.004-0.460 mg/ kg	Aldana <i>et al.</i> 2001
Frutas (1)	7	Molienda, filtración,	LLE, evaporación	Acetona	GC-MS	0.91-0.176 mg/mL	0.101-0.358 mg/ mL	Aldama 2008
Hortalizas (3)	3	LSE / Na SO4 / NaCl / solvente	Filtración/evaporación	Acetato de etilo	HPLC	---	0.32-1.6 mg/kg	Baig <i>et al.</i> 2009
Hortalizas (3) Frutas (1) Cereales (3)	118	Homogeneizador (Solvente/NaCO3/ NaHCO3)	Filtración / evaporación / SPE	Acetato de etilo	TLC	1 a >5000 ng	---	Ambrus <i>et al.</i> 2005
Hortalizas (3) Frutas (2)	349	QuEChERS®	DSPE	Acetato de etilo	GC-ESI-MS/MS	<5-250 ng/mL	<10 mg/L, 5-10 mg kg ⁻¹	Banerjee <i>et al.</i> 2012
Hortalizas (4)	9	Homogeneizador (Solvente / NaHCO3 / Na2SO4)	SPE/evaporación	Acetato de etilo	GC-ECD	0.01 mg/g	0.002-0.411 mg/g	Bempah <i>et al.</i> (2012)
Hortalizas (6) Frutas (3)	121	QuEChERS® Modificado	Solvente + Mezcla de sales	Acetonitrilo	GC-MS/MS (QqQ)	---	10 mg kg ⁻¹	Camino-Sánchez 2011
Hortalizas (1) Frutas (2)	130	ASE	ASE/vacio N ₂ /GPC	Acetato de etilo	GC-MS/MS (QqQ)	0.0001-0.01 mg/kg	0.01 mg/kg	Cervera <i>et al.</i> 2010
Hortalizas (5); Frutas (1) Cereales (1)	6	PLE	SPE/evaporación N ₂	Diclorometano / acetona / hexano	HPLC/NACE	10-15 mg/kg	---	Carabias-Martínez <i>et al.</i> 2007
Hortalizas (4) Frutas (5)	239	Homogeneizador (Solvente/NaCl)	SPE/evaporación	Acetonitrilo + NaCl	GC/MS	0.1-1.0 mg/kg	0.02 - 1.0 mg/kg	Fillion <i>et al.</i> 2000
Hortalizas (6) Frutas (2)	31	Homogeneizador (Solvente/NaSO4)	Filtración/evaporación	Acetato de etilo	LC-ESI-MS-MS	<1 ng/g	<1 ng/g	Garrido <i>et al.</i> 2004
Hortalizas (2)	9	Homogeneizador	SPE	Acetona / acetone- nilo / tolueno / NaCl / MgSO4 / hexano	GC	-	-	Godínez 2005
Hortalizas (3)	23	LSE	SPE/evaporación	Acetonitrilo	GC-ITMS	0.010 mg/kg	0.010-10 mg/kg	González-Rodríguez <i>et al.</i> 2008
Hortalizas (11) Frutas (7)	446	Homogeneizador, LSE	SPE/evaporación	Acetonitrilo	GC-MS, LC-MS/MS	0.2-600 ng/g	0.0040-0.0800 mg/ kg	Guo-Fang <i>et al.</i> 2006
Hortalizas (5) Frutas (1) Otros (5)	186	Ablandador. LSE	Filtración/Vacio MSPE	Acetato de etilo	GC-FPD, GC-NPD, GC-ECD	0.01 mg/kg	0.01-0.79 mg/kg	Hirahara <i>et al.</i> 2005

CUADRO II Continuación

Cultivos	Numero de plaguicidas analizados	Método de preparación/ Extracción	Limpieza/concentración de la muestra	Solventes utilizados	Detección analítica	Límite de detección	Límite de cuantificación	Autor
Hortalizas (1) Frutas (18)	30	LSE, QuEChERS®	GCP, SPE, MSPD	Acetona, acetato de etilo, ciclohexano, diclorometano	GC-ECD, GC-NPD, GC-ITD, GC-MS y GC-MS/MS; LC-MS/MS	---	0.01 - 0.05 mg/kg	Hjorth <i>et al.</i> 2011
Hortalizas (1)	12	LSE con Agitación, LLE	Silica gel, NaSO ₄ , carbón activado	Acetona, diclorometano, hexano / vacío	GC-ECD, GC-FTD, GC-MS	---	0.01-0.05 mg/kg	Mandal y Singh, 2010
Hortalizas (12) Frutas (18)	57	LSE+NaSO ₄ , Filtración	Filtración y evaporación	Acetato de etilo	LC-MS/MS	---	0.01-2.0 mg/mL	Jansson <i>et al.</i> 2004
Hortalizas (3) Frutas (11)	60	QuEChERS®	Centrifugación / evaporación	Acetonitrilo	LC-ESI-MS	5 mg kg ⁻¹	5-500 mg/kg	Kmellár <i>et al.</i> 2008
Hortalizas (4) Frutas (4)	229	QuEChERS®	SPE/evaporación	Acetonitrilo	GC-MS; LC-MS/MS	---	---	Lehotay <i>et al.</i> 2005
Hortaliza (1)	7	-	-	-	-	0.01-0.08 mg/kg	-	Martínez 2011
Hortalizas (1306) ** Frutas (1265)	74	LSE-Agitación	Centrifugación / evaporación / filtración	Acetato de etilo	LC-ESI-MS/MS	---	0.01 mg/kg	Ortelli <i>et al.</i> 2004
Hortalizas (1)	10	LSE, agitación, Celita, filtración,	LLE/evaporación vacío	Acetona/benceno: diclorometano	GC-NPD	0.01-0.025 mg/kg	---	Pérez <i>et al.</i> 2009
Hortalizas (3) Frutas (2)	22	SFE	SFE	CO ₂	GC-NPD, GC-ECD	---	0.17-4.17 mg/kg	Poustka <i>et al.</i> 2003
Hortaliza (1)	6	LSE	SPE/evaporación N ₂	Diclorometano / acetona/hexano	HPLC/NACE	1.7-4.0 mg/kg	25-250 mg/kg	Rodríguez-Gonzalo <i>et al.</i> 2009
Hortalizas (19) Frutas (10)	72	LSE, MAE	MSPD/Centrifugación	Acetona / Acetonitrilo (1:1), Ac. Acético	GC-MS	0.002-0.02 mg/kg	0.025-0.100 mg/kg	Satpathy <i>et al.</i> 2011
Hortalizas (4) Frutas (3)	100	LSE	SPE/evaporación	Etanol: Acetonitrilo (9.5:0.5)	GC-MS/MS	---	---	Sheridan y Meola 1999.
Hortalizas (1) Frutas (2)	90	LSE	SPE/evaporación SPE/columna DEA	Acetona	GC-MS	0.01 - 0.50 mg/kg	0.01-0.02 mg/kg	Štajnbaher y Zupančič-Kralj 2003
Hortalizas (1) Frutas (2)	175	QuEChERS®	---	Acetonitrilo	LC-MS/MS	0.001 mg/kg	0.003 mg/kg	Sungura y Tunur 2012
Hortalizas (5)	6	MSPD	SPE, Carbón activado,	celita Hexano, diclorometano	GC-PPD	0.002-0.008 mg/mL	---	Valenzuela-Quintanar <i>et al.</i> 2006

* El valor se refiere al número de cultivos estudiados; ** el valor se refiere al número de muestras analizadas de cada grupo de cultivos. SPE: Extracción en fase sólida, TLC: Cromatografía en capa fina, PCBs: Bifenilopoliclorados, PAHs: Hidrocarburos aromáticos poliacíclicos, DSPE: Extracción en fase sólida dispersiva, GC: Cromatografía de gases, ESI: ionización electrospray, MS: espectrometría de masas, ECD: Detector de captura de electrones, (QqQ): Triple cuadrupolo, GPC: Cromatografía de permeación en gel, LSE: Extracción líquido sólido, HIMS: espectrometría de masas con trampa de iones, MSPD: Dispersión de la Matriz en fase sólida MSPE: Microextracción en fase sólida, FDP: Detector fotométrico de flama, NPD: Detector de fósforo y Nitrógeno, ITD: Detector de trampa de iones, LC: Cromatografía Líquida, FTD: Detector termiónico de flama, MAE: Extracción asistida con microondas, DEA: Dietilaminopropil, SFE: Extracción con fluidos supercríticos, NACE: Electroforesis capilar en medios no acuosos, PLE: extracción con líquidos presurizados.

han agrupado a los alimentos según su contenido en grasas (alimentos grasos aquellos que presentan un valor por arriba del 2% de grasas, alimentos no grasos y con un alto contenido de agua, y alimentos secos) e implementando métodos por grupos de alimentos (Ambrus *et al.* 1986, Motohashi *et al.* 1996, Tekel y Hatric 1996). Los disolventes empleados con mayor frecuencia en la etapa de extracción de plaguicidas en muestras de vegetales incluidas las hortalizas son el metanol (MeOH), acetonitrilo (ACN), acetona, acetato de etilo (EtAc), agua y agua ajustada a un pH determinado o bien mezclas entre ellos (Fillion *et al.* 2000, Garrido *et al.* 2004, Ambrus *et al.* 2005, Musaiger *et al.* 2008, Rodríguez-Gonzalo *et al.* 2009, Camino-Sánchez *et al.* 2011, Banerjee *et al.* 2012, Bempah *et al.* 2012). Otros disolventes empleados son el éter de petróleo, éter etílico, benceno, hexano, octano, etanol, entre otros (Escuderos-Morenas *et al.* 2003, Hirahara *et al.* 2005, Mandal y Singh 2010).

La determinación analítica de plaguicidas en frutas y vegetales y hortalizas ha sido revisada por varios autores, quienes indican que en la mayoría se han empleado las técnicas cromatográficas acopladas a un sistema de detección y/o analizador, y con menor frecuencia las técnicas electroquímicas, inmunoensayos, electrocromatografía, bio-sensores de iones y electroforesis capilar (Ahmed 2001, Lambropoulou y Albanis 2007; Soler y Picó 2007; Sharma *et al.* 2010; Fenik *et al.* 2011).

Las técnicas cromatográficas utilizadas en el análisis de plaguicidas en frutas y vegetales (incluidas hortalizas), con base en publicaciones científicas recientes, se basan en el empleo de cromatografía de gases-espectrometría de masas (Fillion *et al.* 2000, Lehotay 2005); cromatografía de gases con detector de captura de electrones y/o detector fotométrico de flama, GC-ECD y GC FPD (Hirahara *et al.* 2005, Musaiger *et al.* 2008, Mandal y Singh 2010, Yu-feng *et al.* 2011, Bempah *et al.* 2012); cromatografía de gases-espectrometría de masas en tándem, GC-MS/MS (Camino-Sánchez *et al.* 2011, Hjorth *et al.* 2011); cromatografía de gases - espectrometría de masas con cuadrupolo de ionización de triple impacto de electrones, GC-EI-MS/MS (Banerjee *et al.* 2012); cromatografía de gases-espectrometría de masas de trampa de iones, GC-MS-TI (Hjorth *et al.* 2011); cromatografía de gases-espectrometría de masas de tiempo de vuelo, GC-MS TOF (Ferrer *et al.* 2011); cromatografía de gases con detector NPD (Escuderos-Morenas *et al.* 2003, Hjorth *et al.* 2011); cromatografía de líquidos de alta precisión, HPLC (Baig *et al.* 2009); cromatografía de gases-espectrometría de masas de ionización térmica, GC-TIMS (González-Rodríguez

et al. 2008); cromatografía líquida-espectrometría de masas de ionización electrospray (Garrido *et al.* 2004); cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem (Garrido *et al.* 2004, Jansson 2004, Lehotay *et al.* 2005, Kmellár *et al.* 2008, Hjorth *et al.* 2011).

En la mayoría de los métodos propuestos los límites de detección (LD) se encuentran por arriba o en el margen de los valores de los LMRP establecidos en distintas normas nacionales e internacionales. Aunque es de destacar que los LMRP considerados en México por lo general son más altos que los establecidos por la Unión Europea (UE) o por el *Codex Alimentarius*; pero son muy similares a los de Canadá y EUA. También es importante señalar que en México se utilizan principios activos en la formulación química de productos comerciales para el control de plagas que están prohibidos en otros países, por lo cual dichos países no reportan valores de LMRP. En México son contadas las propuestas de métodos para la cuantificación de residuos de plaguicidas en hortalizas; de igual forma, son pocos los estudios realizados en el monitoreo de residuos de plaguicidas en las hortalizas destinadas al mercado nacional. Sin embargo, el Centro Nacional de Residuos y Contaminantes (CNRPYC) realiza un monitoreo anual, desde 2005, en más de 40 cultivos comerciales, principalmente hortalizas y frutales, en 16-19 estados productores de la República Mexicana; se ha considerado también en algunos años el monitoreo en regiones de producción, como la Laguna, en el norte del país (Pérez *et al.* 2011). Se han desarrollado otros estudios específicos para un cultivo o grupo de cultivos, un plaguicida o grupo de plaguicidas o bien análisis multiresiduos en zonas o sitios específicos (Valenzuela-Quintanar *et al.* 2006, Aldama 2008, Pérez *et al.* 2009, Aldana-Madrid *et al.* 2011, Martínez 2011, entre otros).

RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN LOS CULTIVOS

En México, a pesar de que se han prohibido varios plaguicidas muy dañinos, todavía se autorizan y utilizan algunos que están prohibidos en otros países; tal es el caso del paraquat, lindano, paratión, malatión y endosulfán (Muñoz y Avila 2007). El CNRPYC reporta en sus monitoreos anuales el uso de plaguicidas no autorizados (acefate, acetoclor, cipermetrina, clorotalonil, clorpirifos etílico, diazinón, etc.) en diversos cultivos; por lo tanto, se carece de LMRP para la combinación plaguicida-cultivo. En

consecuencia, se reporta como “no autorizado” o en su defecto, para los casos en los que se ha considerado como necesario el empleo del producto, se inicia un estudio y se reporta que el producto se encuentra en revisión y actualización con respecto a los LMRP para la combinación específica plaguicida-cultivo. En otros casos, como en el del quintozeno, restringido para su aplicación en México de acuerdo con CICOPLAFEST (2004), también se ha detectado su uso, principalmente en el cilantro (*Coriandrum sativum L.*) (SENASICA 2013a) (**Cuadro III**).

De acuerdo con los resultados presentados, se destaca que entre los cultivos en los que se detectó la utilización de plaguicidas sin autorización están el cilantro y el nopal verdura, para los cuales, en el catálogo de plaguicidas autorizados de CICOPLAFEST, no se establece ningún producto químico autorizado para el cultivo, debido seguramente a que son de ciclo corto, por lo que los intervalos de seguridad (tiempo

entre la aplicación de un plaguicida y la cosecha del producto) establecidos para los diversos plaguicidas no alcanzan a cubrirse. Esta misma situación ocurre para otros cultivos de ciclo corto, como la verdolaga (*Portulaca oleraceae*) y el romerito (*Suaeda diffusa*); ya que los intervalos de confianza para los diferentes plaguicidas no han sido determinados en el catálogo de plaguicidas autorizados. La situación planteada indica una necesidad técnica de búsqueda de alternativas biológicas o químicas que cubran los requerimientos del productor sin descuidar la calidad del producto; asimismo, se requiere que la revisión y actualización de los LMRP se realice mediante estudios específicos para la combinación plaguicida-cultivo, lo cual no significa que no se tengan LMRP para otros cultivos.

Existen normas promulgadas en EUA, la Unión Europea y otros países que establecen los niveles de tolerancia de los contenidos máximos de plaguicidas

CUADRO III. PRODUCTOS NO AUTORIZADOS O RESTRINGIDOS DETECTADOS EN LOS MONITOREOS DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS 2005-2007

Producto	Cultivos en los que se encontró		
	2005	2006	2007
Acefate‡	Tomate y papaya	Jitomate y cilantro	Jitomate y calabacita
Acetoclor‡r	Chile		
Cipermetrina‡	Chile	Cilantro	Cilantro y guayaba
Clorotalonil‡	Chile	Chile y cilantro	Cilantro
Clorpirifos etil‡	Chile, apio, lechuga, nopal y cilantro	Brócoli, lechuga y guayaba	Cilantro, brócoli, repollo y guayaba
Diazinón‡	Cilantro		
Diclorbos‡	Fresa		
Dicrotofos‡	Apio		
Dimetoato‡	Nopal y cilantro	Guayaba	Papaya, cilantro y calabacita
Endosulfán‡	Cilantro y frijol ejotero	Cilantro y guayaba	Cilantro y guayaba
Etión‡			Guayaba
Folpet‡	Chile		
Isozofos‡	Chile	Chile y guayaba	
Iprodione‡		Tomate	
Lamda cialotrina‡			Albahaca
Metamidofos‡	Fresa y frijol ejotero	Fresa, cilantro y guayaba	Cilantro y papaya
Monocrotofos‡	Chile y tomate	Chile y tomate	Chile y cilantro
Ometoato‡	Chile, apio, frijol, lechuga y nopal	Chile, lechuga, tomate y guayaba	Chile, lechuga, tomate, papaya, cilantro, calabacita
Paratión metílico‡	Chile, nopal y frijol ejotero	Nopal	Cilantro y nopal
Pentacloroanilina‡	Chile y cilantro	Cilantro y calabacita	Cilantro
Pentaclobenceno‡	Chile y cilantro		
Permetrina‡	Chile y fresa	Chile	Chile y cilantro
Profenofos‡			Tomate
Quintozeno*		Cilantro	Cilantro

Fuente: elaboración personal con datos del SENASICA, 2012; ‡= No autorizado * = Restringido; No autorizado

en los productos alimenticios, los cuales deben ser considerados por las instituciones reguladoras. Los laboratorios de todo el mundo analizan aproximadamente 200 mil analitos por año para controlar los residuos de plaguicidas en alimentos (Ahmed 2001). En México, el CNRPYC apoyado por los Comités estatales de Sanidad Vegetal, realizan los monitoreos de residuos de plaguicidas y hay una serie de laboratorios privados autorizados por el Servicio Nacional de Sanidad Inocuidad y Calidad Agroalimentaria y acreditados por la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), que prestan servicios a importadores y exportadores en la determinación de análisis de residuos de plaguicidas (SENASICA 2013a).

Considerando los productos reportados como no autorizados o restringidos para determinados cultivos (**Cuadro III**), se compararon los LMRP establecidos en EUA, la Unión Europea, Japón y México; además se integraron los LMRP considerados por el *Codex Alimentarius* para productos hortícolas principalmente y otros cultivos, en caso de especificarlo. Los resultados indican que en México se siguen aplicando compuestos que ya no son utilizados en otros países (pentacloroanilina, dicrotofos, isozofos, pentaclorobenceno, etc.) o que sólo son empleados en granos o productos sin implicación de riesgo, como el algodón; que los LMRP en México son menos estrictos en el valor mínimo, en comparación con los europeos y japoneses, y que los rangos establecidos en los LMRP en el país son similares a los de EUA (**Cuadro IV**).

Diversos autores reportan la presencia de residuos de plaguicidas de diferentes tipos en los productos hortícolas. En dichos resultados hay varios aspectos que considerar, dependiendo de la magnitud y cobertura del muestreo, de los plaguicidas cuantificados, de los cultivos analizados y, sin duda, de las posibles alternativas para mejorar dichos resultados. La evaluación de vegetales que ingresaron al mercado estadounidense durante el periodo 1996-2006 evidenció que de un total de 36 221 millones de toneladas métricas, el 5.2 % de las muestras registró residuos nocivos que violan la tolerancia sobre residuos en EUA. Del volumen total, México fue el país que contribuyó con el mayor volumen (66%); es decir, aportó 23,574 millones de toneladas y entre ellas el 4.6% de las muestras enviadas evidenció la existencia de residuos de plaguicidas. Considerando estos datos, de 14,212 muestras de hortalizas que ingresaron a EUA, el 52% presentó residuos de algún tipo de plaguicida (Galt 2009); valores similares (59%) se reportan por el Programa Nacional de Monitoreo de Residuos de Plaguicidas. Otros autores describen el 3 y 100% de muestras con presencia de algún resi-

duo de plaguicida. Es importante destacar que en el caso de las muestras que contienen plaguicidas, las concentraciones encontradas están por debajo de los LMRP (**Cuadro V**).

Otro aspecto técnico importante es que un alto porcentaje de muestras analizadas no presenta residuos de plaguicidas, lo que implica que mediante la implementación de buenas prácticas agrícolas, un manejo integrado de plagas y enfermedades, y un buen uso y manejo de plaguicidas, se puede incrementar considerablemente el porcentaje de muestras sin residuos y, por ende, asegurar la calidad del producto y la seguridad para el mercado y el consumidor final. Otra alternativa para garantizar la calidad es con la certificación, la cual es un procedimiento donde un tercero otorga la garantía escrita de que un producto, elaboración o servicio cumple con los valores y características de calidad que establecen las normas (ISO 1996). La certificación se puede ver como un medio de comunicación a lo largo de la cadena de abastecimiento. El certificado por terceros le demuestra al comprador que el proveedor cumple con ciertas normas, lo cual puede ser más convincente que una garantía del propio proveedor (Alder *et al.* 2006).

Las evaluaciones frecuentemente muestran que es necesaria la capacitación para que los agricultores tomen buenas decisiones, con el fin de mejorar la eficiencia de las aplicaciones de sustancias contra las plagas y enfermedades; en particular, se acepta que el reconocimiento de las plagas y sus depredadores es bajo, lo cual limita sus decisiones para su control, así como los criterios para que el productor haga una adecuada selección de un compuesto, dosis y frecuencias de aplicación (Dinham 2003). La apreciación de este autor es relevante si se considera la práctica generalizada en el agro mexicano y el desconocimiento, en forma específica y efectiva, de la naturaleza de las plagas. Esta situación implica la utilización frecuente de productos de control muy amplio y generalizado, con los consecuentes efectos en poblaciones de especies benéficas con potencial para control biológico de las plagas; además, se incrementan los impactos ambientales por la gran cantidad de nuevas moléculas en los agroecosistemas y su significativa residuabilidad, frecuentemente extrema, como ha ocurrido y ocurre con numerosos organoclorados.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran la existencia de impactos significativos de contaminación, así como el poten-

CUADRO IV. PRODUCTOS NO AUTORIZADOS Y RESTRINGIDOS DETECTADOS EN MONITOREO NACIONAL 2005-2007 Y LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES (mg/kg) ESTABLECIDOS POR DIFERENTES PAÍSES

Productos	EUA ¹	UE ²	Codex alimentarius (FAO) ³	Japón ⁴	México 2007 ⁵
Clorpirifos	0.05 - 2	0.05 - 1	0.01 - 2	0.01 - 1	0.5-1
Clorpirifosetil	6 δ	-	-	-	0.05-3
Metamidofos	0.1 - 1	0.01	0.02 - 0.05	0.01 - 1	0.05-2
Ometoato	-	-	0.01 - 0.05	0.7 - 2	0.05-0.2
Pentacloroanilina	-	-	-	-	-
Endosulfán	0.15 - 2	0.05 - 1	0.05 - 1	0.2 - 1	0.04-2.0
Permetrina	0.1 - 2	0.05 - 0.1	0.1 - 2	-	0.5-20
Dimetoato	0.2 - 2	0.02 - 0.1	0.05 - 1	0.2 - 1	0.05-2.0
Acefato	4 - 10	0.01	1 - 50	0.1 - 5	0.5-10
Clorotalonil	-	0.01-40	0.5-70	0.1 - 5	0.05-2.0
Monocrotofos	-	0.01	-	0.05 - 0.2	0.02-0.1
Paratión metílico	0.2 - 1	0.01	0.05 - 0.3	0.1 - 1	0.1-1.0 £
Cipermetrina	0.5 - 10 0.1-14 ⁶	0.05 0.05-2 ⁶	0.01-0.7 0.05-1 ⁶	0.1-6 ⁶	0.1-0.5 0.1-14 ⁶
Etión	2 - 10	0.01	0.3 - 5	0.1 - 1	0.1-2.0
Lamda Cialotrina	0.01 - 2 ⁶	0.02 - 0.1	0.01-0.3 ⁶	0.04-2 ⁶	0.01-2 ⁶
Profenofos	2 [†]	- 0.02 ⁶	3 - 20 3 ^{6†}	- 1 2 ^{6†}	3 [†] 2 ^{6†}
Acetoclor	0.02-0.1	0.02	-	0.02-0.1	0.04 ^δ
Diazinón	0.1-1.0 0.1-0.75 ⁶	0.01-0.05 ⁶	0.01-5.0 0.05-0.5 ⁶	0.02-0.7 0.05-0.1 ⁶	0.1-40 [∞] 0.1-0.75 ⁶
Diclorvos	0.05-0.5 0.5 ⁶	0.01-0.1 0.01 ⁶	0.1-10.0	0.02-10 0.1 ⁶	0.05 P 0.5 ⁶
Dicrotofos	0.05 [†] 0.2 ^{6†}	-	0.05 ^{6 †}	0.05 [†]	0.2 ^{6‡}
Folpet	2-50 25 ^{6†}	0.02-10 ⁶	0.1-50	0.02-30	15-50 25 ^{6‡}
Isozofos	-	-	-	-	-
Iprodione	0.1-300 ⁸ 0.1-25 ⁶	0.02-15 ⁶	0.1-25 0.02-25 ⁶	0.05-20 0.1-25 ⁶	0.1-25 ⁶
Pentaclorobenceno	-	-	-	-	-
Quintozeno	-	0.02-0.05	0.01 - 0.1	0.01 - 2.0	Restringido

¹INFOAGRO (2013) http://www.infoagro.com/abonos/lmr_eeuu_usa.asp;

²DG SANCO (2013) http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection&ch=1;

³FAO-OMS (2013) <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/index.html>;

⁴The Japan Food Chemical Research Foundation (2013) <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>;

⁵COFEPRIS (2013) <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx>;

⁶FAS (2013) <http://www.mrl-database.com/>

-No disponible, δ cereales †sólo semilla de algodón; ∞Alfalfa; ‡Aguacate; P jitomate; £.-Este producto se encuentra en revisión y actualización con respecto a LMRP para la combinación plaguicida-cultivo

cial de riesgos diversos sobre la salud humana y los agro-ecosistemas mundiales; los cuales por la fuerza de la inercia comercial, social y tendencia, muestran una significativa vulnerabilidad global.

Existen evidencias generalizadas de posibles riesgos por las hortalizas consumidas en México. Se reconoce que los paquetes tecnológicos que cumplen las normas nacionales y/o del país de destino, son principalmente aplicables a los productos de exportación mediante una agricultura contractual de exportación, que exige y condiciona cierto tipo

de manejo e inocuidad, asociada principalmente a los mercados de EUA y la Unión Europea. En este sentido, la preocupación de los productores por la devolución de sus productos, debido a que contengan residuos de plaguicidas, repercute en las políticas de inocuidad y en una tendencia al uso de compuestos con menor persistencia y residuos.

La problemática y los riesgos provocados por el uso indebido de plaguicidas, como las intoxicaciones, han crecido considerablemente en México, al igual que la contaminación del agua y del suelo, así como

CUADRO V. RESULTADOS DE EVALUACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN PRODUCTOS HORTÍCOLAS EN MÉXICO

Grupo de análisis	Estado	Producto	Muestras		
			analizadas	sin residuos (%)	con residuos -LMRP (%)
Organofosforados (diazinón, disistón, metil-paratión, malatión, etión) ¹	Sonora	Tomate, cebolla, brócoli, chile calabaza	32	97	3
Organoclorados ²	Puebla	Zanahoria	50	0	100
Organofosforados (diazinón, malatión, fentión, paratión, clorfenvinfos, etión) ³	D.F.	Brócoli	23	13	87
Organofosforados (clorpirifos etílico, ometoato, dimetoato, paratión metílico, malatión), piretroides (bifentrina) ⁴	Estado de México	Nopal verdura	24	58	42
Multiresiduo ⁵	Nacional	Hortalizas varias	14 212	48	52
Piretroides ⁶	Sonora	Hortalizas varias	345	91	9
Multiresiduos ⁷	Nacional	Hortalizas y frutas	633	41	59

¹Valenzuela-Quintanar *et al.* 2006

²Waliszewski *et al.* 2008

³Pérez *et al.* 2009

⁴Martínez, 2011

⁵Galt 2009 (muestreo de hortalizas importadas a Estados Unidos entre 1996 y 2006)

⁶Aldana- Madrid *et al.* 2011

⁷SENASICA (2013) Programa Nacional de Monitoreo de Residuos de Plaguicidas, resultados del periodo 2005-2007

el daño a los ecosistemas terrestres y acuáticos, los cuales requieren atención y análisis.

En la actualidad, el avance de las técnicas de análisis químicos y de los equipos analíticos precisos permite detectar concentraciones muy bajas de plaguicidas o de sus metabolitos, lo que hace posible en cierto grado asegurar un suministro constante de alimentos de calidad; adicionalmente, debe realizarse la revisión y la actualización de los LMRP para la combinación plaguicida-cultivo en varios productos; asimismo, debe efectuarse un monitoreo permanente que proporcione resultados confiables y permita establecer políticas de comercialización, movilidad, uso y manejo de plaguicidas, así como una disminución de riesgos.

REFERENCIAS

- Ahmed F. E. (2001). Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks. *Trends Anal. Chem.* 20, 649-661.
- Albert L. A. (2005). Panorama de los plaguicidas en México. *Revista de Toxicología en Línea*. <http://www.sertox.com.ar/retel/n08/01.pdf> 01/05/2013.
- Albero B., Sánchez-Brunete C. y Tadeo J. L. (2005). Multiresidue determination of pesticides in juice by soil-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 66, 917-924.
- Aldama A. C. (2008). Límites Máximos de residuos e intervalos de seguridad de plaguicidas en tuna, *Opuntia ficus-indica*. Tesis de doctorado. Postgrado de Fitosanidad Entomología y Acarología. Colegio de Postgraduados. Montecillo. México.
- Aldana L., Tsutsumi V., Craigmill A., Silveira M. I. y González de Mejía E. (2001) A-tocopherol modulates liver toxicity of the pyrethroidcypermethrin. *Toxicol. Lett.* 125, 107-116.
- Aldana-Madrid M. L., Valenzuela-Quintanar A. I., Silveira-Gramont M. I., Rodríguez-Olibarría G., Grajeda-Cota P., Zuno-Floriano F. G. y Miller M. G. (2011). Residual pyrethroids in fresh horticultural products in Sonora. Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 87,436-439.
- Alder L., Greulich K., Günther K., Kempe G., Bärbel, V. y Vieth B. (2006). Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? *Mass Spectrom. Rev.* 25, 838-865.
- Ambrus Á., Füzési I., Susán M., Dobi D., Lantos J., Zakar F. Korsós I., Oláh J., Beke B. B. y Katavics L. (2005):

- A cost-effective screening method for pesticide residue analysis in fruits, vegetables, and cereal grains. *J. Environ. Sci. Heal. B.* 40, 297-339.
- Ambrus A. y Their H. P. (1986). Application of multiresidue procedures in pesticides residue analysis. *Pure. Appl. Chem.* 58, 1035-1062.
- Atreya N. (2006). Chemophobia—pesticide residues in food. *Outlooks on Pest Management* 17, 242.
- Ayotte P., Giroux S., Dewailly E, Hernández Ávila M., Fariás P. Danis R. y Villanueva Díaz C. (2001). DDT spraying for malaria control and reproductive function in Mexican men. *Epidemiology* 12, 366-367.
- Baig S. A., Akhtera A. N., Ashfaq M. y Asi M. R. (2009). Determination of the organophosphorus pesticide in vegetables by high-performance liquid chromatography. *American-Eurasian J. Agric. Environ. Sci.* 6, 513-519.
- Banerjee K., Utture S., Dasgupta S., Kandaswamy C., Pradhan S., Kulkarni S. y Adsule P. (2012). Multi-residue determination of 375 organic contaminants including pesticides, polychlorinated biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in fruits and vegetables by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with introduction of semi-quantification approach. *J. Chromatogr. A* 1270, 283-295.
- Barrett K. A. y McBride M. B. (2006). Trace element mobilization in soils by glyphosate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 1882-1888.
- Bejarano G. F. (1993). El uso de plaguicidas y la política del Estado Mexicano. Tesis de maestría. Centro de Estudios del Desarrollo Rural. Colegio de Postgraduados. Montecillo. México.
- Bempah C. K., Buah-Kwofie A., Enimil E., Blewub B. y Agyei-Martey G. (2012). Residues of organochlorine pesticides in vegetables marketed in Greater Accra Region of Ghana. *Food Control* 25, 537-542.
- Borchers A., Teuber S., Keen C. L. y Gershwin M. E. (2010). Food Safety. *Clinic. Rev. Allerg. Immunol.* 39, 95-141.
- Braun H. E., McEwen F. L. y Frank R. (1975). Residues of chlorpyrifos and leptophos in three field-treated vegetable crops. *Can. J. Plant Sci.* 55, 133-137.
- Camino-Sánchez F. J., Zafra-Gómez A., Oliver-Rodríguez B., Ballesteros O., Navalón A., Crovetto G. y Vilchez J. L. (2011). UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 accredited method for the determination of 121 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Food Compos. Anal.* 24, 427-440.
- Carabias-Martínez R., Rodríguez-Gonzalo E., Miranda-Cruz E., Domínguez-Álvarez J. y Hernández-Méndez J. (2007). Sensitive determination of herbicides in food samples by nonaqueous CE using pressurized liquid extraction. *Electrophoresis* 28, 3606-3616.
- Caseley J.C. (1996). Herbicidas. En: Manejo de malezas para países en desarrollo. Estudio: Producción y protección vegetal. (R. Labrada, J.C. Caseley y C. Parker, Eds.). Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) No. 120. Roma, Italia. 403 pp.
- Carlson R. (1962). *Silent spring*. Houghton Mifflin. Cambridge. Boston, 368 pp.
- Cervera M. I., Medina C., Portolés T., Pitarch E., Beltrán J., Serrahima E., Pineda L., Muñoz G., Centrich F. y Hernández F. (2010). Multi-residue determination of 130 multiclass pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 397, 2873-2891.
- Cessna A. J. (1998). Metribuzin residues in lentil following postemergence application. *Can. J. Plant Sci.* 78, 167-169.
- Cessna A. J., Darwent A. L., Townley-Smith L., Harker K. N. y Kirkland K. J. (2002). Residues of glyphosate and its metabolite AMPA in field pea, barley and flax seed following preharvest applications. *Can. J. Plant Sci.* 82, 485-489.
- Chai M. K. y Tan G. H. (2009). Validation of a headspace solid-phase microextraction procedure with gas chromatography-electron capture detection of pesticide residues in fruits and vegetables. *Food Chem.* 117, 561-567.
- Cibrián T. J., Aldama A. C. y Fierro C. J. M. (2008). Nopal tunero: plagas y residuos de plaguicidas. Colegio de Postgraduados. Montecillo, México, 54 pp.
- CICOPLAFEST (2004). Catálogo Oficial de Plaguicidas, México. Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas. Secretaría de Salud. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México.
- COFEPRIS (2013). Catálogo de plaguicidas [en línea]. <http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx15/04/2013>
- Cooper J. y Dobson H. (2007). The benefits of pesticides to mankind and the environment. *Crop Prot.* 26, 1337-1348.
- Cortés J., Sánchez R., Díaz-Plaza E., Villen, J. y Vázquez, A. (2006). Large volume GC Injection for the analysis of organophosphorus pesticides in vegetables using the through oven transfer adsorption desorption (TOTAD) Interface. *J. Agric. Food Chem.* 54, 1997-2002.
- Cortinas de Nava C. (2007). Situación en México de las existencias de plaguicidas sujetos al Convenio de Estocolmo. INE. México, D.F. [en línea]. <http://siscop>

- ine.gob.mx/descargas/diagnos/diag_situacion_plaguicidas_convenio_estocolmo.pdf 15/04/2013
- De la Cruz V. M., Palero S. J. M., Lucena R. R. Cárdenas A. S. y Valcárcel C. M. (2012). Análisis de la directiva europea 98/83/CE: Paradigma de la justificación y establecimiento de los valores paramétricos. El caso concreto de los plaguicidas. *Rev. Esp. Salud Pública* 86, 21-35.
- De Jager C., Farias P., Barraza-Villarreal A., Avila M., Ayotte P., Dewailly E., Dombrowski C., Rousseau F., Díaz V. y Bailey J. (2006) Reduced seminal parameters associated with environmental DDT exposure and p,p'-DDE concentrations in men in Chiapas, Mexico: A cross-sectional study. *J. Androl.* 27, 16-27.
- DG SANCO (2013). EU Pesticides database. Pesticide residues. [en línea]. http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=substance.selection&ch=1 15/02/2013.
- Dinham B. (2003). Growing vegetables in developing countries for local urban populations and export markets: problems confronting small-scale producers. *Pest. Manag. Sci.* 59, 575-582.
- Eddleston M., Karalliedde L., Buckley N., Fernando R., Hutchinson G., Isbister G., Konradsen F., Murray D., Piola J.C., Senanayake N., Sheriff R., Singh S., Siwach S.B. y Smit L. (2002). Pesticide poisoning in the developing world a minimum pesticide list. *The Lancet* 360, 1163-1167.
- EEC Directive (1991). 91/414/EEC, Council directive of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market. *Official Journal* L 230.
- Escuderos-Morenas M. L., Santos-Delgado M. J. Rubio-Barroso S. y Polo-Diez L. M. (2003). Direct determination of monolinuron, linuron and chlorbromuron residues in potato samples by gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *J. Chromatogr. A* 1011, 143-153.
- Ewald J. A. y Aebischer N. J. (2000). Trend in pesticide use and efficacy during 26 years of changing agriculture in southern England. *Environ. Monit. Assess.* 64, 493-529.
- FAO-OMS (2013). Normas Alimentarias. Codex alimentarius. Residuos de plaguicidas en los alimentos y piensos. [en línea]. <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/index.html> 15/04/2013.
- FAS (2013). Pesticide MRL Database [en línea]. <http://www.mrlatabase.com/> 15/04/2013.
- Fenik J., Tankiewicz M. y Biziuk M. (2011). Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. *Trends Anal. Chem.* 30, 814-826.
- Ferrer I. Thurman E. M. y Zweigenbaum J. (2011). LC/TOF-MS analysis of pesticides in fruits and vegetables: the emerging role of accurate mass in the unambiguous identification of pesticides in food. *En: Mass Spectrometry in Food Safety. Series Methods in Molecular Biology*, 747. (J. Zweigenbaum, Ed.). Humana Press, Wilmington, DE, pp 193-218.
- Fillion J., Sauve F. y Selwyn J. (2000). Multiresidue method for the determination of residues of 251 pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography with fluorescence detection. *J. AOAC Int.* 83, 698-713.
- Finlayson D. G., Williams I. H., Brown M. J. y Cambell C. J. (1976). Translocation and persistence of topically applied diazinon and phorate in beans. *Can. J. Plant Sci.* 56, 947-952.
- Fontcuberta M., Villalbí J.F., Martínez M., Centrich F., Serrahima E., Pineda L, Duran J. y Casas C. (2008). Chlorinated organic pesticides in marketed food: Barcelona, 2001-06. *Sci. Total Environ.* 389, 52-57.
- Fuentes E., Báez M. E. y Díaz J. (2009). Microwave-assisted extraction at atmospheric pressure coupled to different clean-up methods for the determination of organophosphorus pesticides in olive and avocado oil. *J. Chromatogr. A* 1216, 8859- 8866.
- Galt E. R. (2009). Overlap of US FDA residue tests and pesticides used on imported vegetables: Empirical findings and policy recommendations. *Food Policy* 34, 468-476.
- García-Gutiérrez C. y Rodríguez-Meza G. D. (2012). Problemática y riesgo ambiental por el uso plaguicidas en Sinaloa. *Ra Ximhai* 8, 1-10.
- Garrido F. A., Martínez V. J. L., López L. T., Cortés A. S. y Martínez S. I. (2004). (2004). Monitoring multi-class pesticide residues in fresh fruits and vegetables by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1048, 199-206.
- Godínez M. E. (2005). Análisis de residuos de pesticidas en muestras de tomate de cáscara y col. Tesis de licenciatura. Escuela de Ciencias. Departamento de Química y Biología. Universidad de las Américas Puebla. Puebla, México.
- González-Arias C. A., Robledo-Marenco M. L., Medina-Díaz I. M., Velázquez-Fernández J. B., Girón-Pérez M. I., Quintanilla-Vega B., Ostrosky-Wegman P., Pérez-Herrera N. E. y Rojas-García A. E. (2010). Patrón de uso y venta de plaguicidas en Nayarit, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 26, 221-228.
- González-Rodríguez R. M., Rial-Otero R., Cancho-Grande B y Simal-Gándara J. (2008). Determination of 23 pesticide residues in leafy vegetables using gas chromatography-ion trap mass spectrometry and analyte protectants. *J. Chromatogr. A*, 1196-1197, 100-109.
- Grajeda-Cota P., Ramírez-Mares M. V. y González de Mejía E. (2004). Vitamin C protects against in vitro cytotoxicity of cypermethrin in rat hepatocytes. *Toxicol. In Vitro* 18, 13-19.

- Guitart R. (2013). Residuos de plaguicidas en alimentos. [en línea]. <http://www.adiveter.com/ftp/articles/articulo1534.pdf> 01/05/2013.
- Guo-Fang P., Chun-Lin F., Yong-Ming L., Yan-Zhong C., Jin-Jie Z., Xue-Min L., Zeng-Yin L., Yan-Pingwu y Tong-Tong G. (2006). Determination of residues of 446 pesticides in fruits and vegetables by three-cartridge solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. AOAC Int.* 89, 740-771.
- Hirahara Y., Kimura M., Inoue T., Uchikawa S., Otani S., Haganuma A., Matsumoto M., Hirata A., Maruyama S., Iizuka T., Ukyo M., Ota M., Hirose H., Suzuki S. y Uchida Y. (2005). Validation of multiresidue screening methods for the determination of 186 pesticides in 11 agricultural products using gas chromatography (GC). *J. Health Sci.* 51, 617-627.
- Hjorth K., Johansen K., Holen B., Andersson A., Christensen H. B., Siivinen K., y Toome M. (2011). Pesticide residues in fruits and vegetables from South America - A Nordic project. *Food Control* 22, 1701-1706.
- INE (2013). Sistema de Consulta de Plaguicidas. Lista de Plaguicidas Prohibidos en México [en línea]. <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/lprohibi.html> 15/04/2013
- Infoagro (2013). Límite máximo de residuos en la legislación de Estados Unidos de América. [en línea]. http://www.infoagro.com/abonos/lmr_eeuu_usa_materia.asp?id=204 15/04/2013.
- Jansson C., Pihlström T., Österdahl B-G. y Markides K. E. (2004). A new multi-residue method for analysis of pesticide residues in fruit and vegetables using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 1023, 93-104.
- Koepke R., Warner M., Petreas M., Cabria A., Danis R., Hernández M. y Eskenasy B. (2004) Serum DDT and DDE levels in pregnant women of Chiapas, Mexico. *Arch Environ Health* 2004, 59, 559-565.
- Kmellár B., Fodor P., Pareja L., Ferrer C., Martínez-Uroz M. A., Valverde A. y Fernandez-Alba A. R. (2008). Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1215, 37-50.
- Labrada R., Caseley J. C. y Parker, C. (1996). Manejo de malezas en países en desarrollo. Estudio. Producción y protección vegetal. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) N° 120. Roma, Italia, 403 pp.
- Lambropoulou D. A. y Albanis T. A. (2007). Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography-mass spectrometry-based techniques: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 389, 1663-1683.
- Lehotay S. J. (2005). Validation of a fast and easy method for the determination of residues from 229 pesticides in fruits and vegetables using gas and liquid chromatography and mass spectrometric detection. *J. AOAC Int.* 88, 595-614.
- Mandal K. y Singh B. (2010). Magnitude and frequency of pesticide residues in farmgate samples of cauliflower in Punjab, India. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 85, 423-426.
- Martínez M. T. O. (2011). Calidad sanitaria en la producción de nopal verdura (*Opuntia* sp) en Otumba, México. Tesis de doctorado. Postgrado de Fitosanidad Entomología y Acarología. Colegio de Postgraduados. Montecillo. México.
- Martínez-Salinas R.I., Pérez-Maldonado I.N., Batres-Esquivel L.E., Flores-Ramírez R. y Díaz-Barriga F. (2011). Assessment of DDT, DDE, and 1-hydroxypyrene levels in blood and urine samples in children from Chiapas Mexico. *Environ. Sci. Pollut. R.* 19, 2658-2666.
- Meza-Montenegro M. Valenzuela-Quintanar A. I. Balderas-Corte J. Yáñez-Estrada L., Gutiérrez-Coronado M. L., Cuevas-Robles A. y Gandolfi A. J. (2013). Exposure assessment of organochlorine pesticides, arsenic, and lead in children from the major agricultural areas in Sonora, Mexico. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 64, 519-527.
- Moreno M. J. A. y López L. M. G. (2005). Desarrollo agrícola y uso de agroquímicos en el Valle de Mexicali. *Estudios Fronterizos* 6, 119-153.
- Motohashi, N., Nagashima H., Párkányi C., Subrahmanyan B. y Zhang G-W. (1996). Official multiresidue methods of pesticide analysis in vegetables, fruits and soil. *J. Chromatogr. A* 754, 333-346.
- Muñoz C. P. y Avila S. F. (2005). Los efectos de un impuesto ambiental a los plaguicidas en México. *Gaceta Ecológica* 74, 43-53.
- Musaiger A.O., Al-Jedah J.H. y D' Zousa R. (2008). Occurrence of contaminants in foods commonly consumed in Bahrain. *Food Control* 19, 854-861.
- OMS (1990). Plaguicidas. Informe Técnico No. 12. Organización Mundial de la Salud. Ginebra.
- Ongley E. D. (1997). Lucha Contra la Contaminación Agrícola de los Recursos Hídricos. Estudio FAO Riego y Drenaje – 55. FAO. Roma, Italia, 126 pp.
- Ortelli D., Edder P. y Corvi C. (2004). Multiresidue analysis of 74 pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 520, 33-45.
- Paoletti M. y Pimentel D. (2000). Environmental risks of pesticides versus genetic engineering for agricultural pest control. *J. Agr. Environ. Ethic* 12, 279-303.

- Pérez M. A., Segura A., García R., Colinas T., Pérez M., Vázquez A. y Navarro H. (2009). Residuos de plaguicidas organofosforados en cabezuela de brócoli (*Brassica oleracea*) determinados por cromatografía de gases. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 25, 103-110.
- Pérez O. M. A., Navarro-Garza H. y Miranda-Cruz E. (2011). Use of pesticides for vegetable crops in Mexico. En: *Pesticides in the Modern World-Pesticides Use and Management* (M. Stoytcheva, Ed.). InTech Croacia, pp 97-118 [en línea]. <http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-pesticides-use-and-management/use-of-pesticides-for-vegetable-crops-in-mexico>.
- Poustka J., Holadová K. y Hajšová J. (2003). Application of supercritical fluid extraction in multi-residue pesticide analysis of plant matrices. *Eur. Food. Res. Technol.* 216, 68-74.
- Repetto M. (1995) *Toxicología avanzada*. Díaz de Santos. Madrid, España. 636 pp.
- Rodríguez-Gonzalo E., Carabias-Martínez R., Miranda-Cruz E., Domínguez-Álvarez J. y Hernández-Méndez J. (2009). Ultrasonic solvent extraction and nonaqueous CE for the determination of herbicide residues in potatoes. *J. Sep. Sci.* 32, 575-584.
- Romero T. T. (2007). Potential for an improved pesticide regulatory system in Mexico. Tesis doctoral. Imperial College London. Reino Unido.
- Romero T. T., Cortinas de Nava, C. y Gutiérrez A. V. J. (2009). Diagnóstico nacional sobre la situación de los contaminantes orgánicos persistentes en México. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT). México, 344 pp.
- Sánchez R. A. J. (2002). Plaguicidas y fitosanitarios. Memorias. XIII Congreso Nacional Farmacéutico. Granada, España. 15-18 de octubre, 2002.
- Satpathy G., Kumar T. Y. y Kumar G. R. (2011). A novel optimised and validated method for analysis of multi-residues of pesticides in fruits and vegetables by microwave-assisted extraction (MAE)-dispersive solid-phase extraction (d-SPE)-retention time locked (RTL)-gas chromatography-mass spectrometry with Deconvolution reporting software (DRS). *Food Chem.* 127, 1300-1308.
- Saunders D. S. y Harper C. (1994). Pesticides. En *Principles and methods of toxicology* (A.W. Hayes, Ed.). Reven Press. Nueva York, pp. 389-415.
- SENASICA (2013a). Programa Nacional de Monitoreo de Residuos de Plaguicidas en Productos Agrícolas. Resultados del Programa 2005, 2006 y 2007 [en línea]. http://www.senasica.gob.mx/?doc=771_29/04/2013.
- SENASICA (2013b). Laboratorios de análisis de residuos reconocidos por SENASICA [en línea]. http://www.senasica.gob.mx/?id=3056_09/05/2013.
- Schreinemachers P. y Tipraqsa P. (2012). Agricultural pesticides and land use intensification in high, middle and low income countries. *Food Policy* 37, 616-626.
- Sharma D., Nagpal A., Pakade Y. B. y Katnoria J. K. (2010). Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review. *Talanta* 82, 1077-1089.
- Sheridan S. R. y Meola R. J. (1999). Analysis of pesticide residues in fruits, vegetables, and milk by gas chromatography/Tandem Mass Spectrometry. *J. AOAC Int.* 82, 982-990.
- Silvina J. Vilas-Ghiso D. y Liverman M. (2007). Scale, technique and composition effects in the Mexican agricultural sector: the influence of NAFTA and the institutional environment. *Int. Environ. Agreements* 7, 137-169.
- Soler C. y Picó Y. (2007). Recent trends in liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine pesticides and their metabolites in food. *Trends in Anal. Chem.* 26, 103-115.
- Souza J. (2012). Los conflictos ambientales en las áreas periurbanas bonaerenses: la utilización de agrotóxicos y la propuesta agroecológica. Red de Acción contra Plaguicidas-América Latina. [en línea]. http://www.rap-al.org/articulos_files/Conflictos_Ambientales_Plaguicidas_JSC.pdf 10/05/2013.
- Stajnbaher D. y Zupančič-Kralj L. (2003). Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1015, 185-198.
- Stephenson G. R., Phatak S. C., Makowski R. y Bouw W.J. (1980). Phytotoxic interactions involving metribuzin and other pesticides in tomatoes. *Can. J. Plant. Sci.* 60, 167-175.
- Stoytcheva M. y Zlatev R. (2011). Organophosphorus pesticides analysis. En: *Pesticides in the modern world - Trends in Pesticides Analysis* (M. Stoytcheva, Ed.). InTech, Croacia, pp 143-164 [en línea]. <http://www.intechopen.com/books/pesticides-in-the-modern-world-trends-in-pesticides-analysis/organophosphorus-pesticides-analysis>
- Sungura S. y Tunur Ç. (2012). Investigation of pesticide residues in vegetables and fruits grown in various regions of Hatay, Turkey. *Food Addit. Contam. B* 5, 265-267.
- Tekel J., y Hatrik Š (1996). Pesticide residue analyses in plant material by chromatographic methods: clean-up procedures and selective detectors. *J. Chromatogr. A* 754, 397-410.
- The Japan Food Chemical Research Foundation (2013). Positive List System for Agricultural Chemical Residues in Foods. Maximum Residue Limits (MRLs) List

- of Agricultural Chemicals in Foods [en línea]. <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html> 15/04/2013
- Tomlin C. D. S. 2003. The pesticide manual - A world compendium. 13a. ed. British Crop Protection Council (BCPC). Hampshire, U.K., 1457 pp.
- Trejo-Acevedo A., Norma Rivero-Pérez N., Flores-Ramirez R., Orta-García S. T., Pruneda-Álvarez L. G., y Pérez-Maldonado I. N. (2012). Assessment of the levels of hexachlorocyclohexane in blood samples from Mexico. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88, 833-837.
- Valenzuela-Quintanar A. I., Armenta-Corral R., Moreno-Villa E., Gutiérrez-Coronado L., Grajeda-Cota P. y Orantes-Arenas C. (2006). Optimization and validation of a method based on matrix solid-phase dispersion for organophosphorus pesticides in vegetables. *Rec. Fac. Agron. (LUZ)*. 23, 460-470.
- van der Hoff G.R. y van Zoonen P. (1999). Trace analysis of pesticides by gas chromatography. *Chromatogr. A* 843, 301-332.
- van Pinxteren M., Bauer C. y Popp P. (2009). High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction. *J. Chromatogr. A* 1216, 5800-5806.
- von Stryk, F. G. y Jarvis W. R. (1978). Residues of mancozeb, maneband ethylenethiourea in fungicide-treated field and greenhouse tomatoes. *Can. J. Plant. Sci.* 58, 623-629.
- Waliszewski S. M., Caba M., Herrero-Mercado M., Saldariaga-Noreña H., Meza E., Zepeda R., Martínez-Valenzuela C., Infanzón R., y Hernández-Chalate F. (2011). Monitoring of Organochlorine Pesticide Residue Levels in Adipose Tissue of Veracruz, Mexico Inhabitants. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 87, 539-544.
- Waliszewski S. M., Carvajal O., Gómez-Arroyo S., Amador-Muñoz O., Villalobos-Pietrini R., Hayward-Jones P.M., Valencia-Quintana R. (2008). DDT and HCH isomer levels in soils, carrot root and carrot leaf samples. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 81, 343-347.
- Watts M. (2012). Cosechas más sanas. Los plaguicidas altamente peligrosos deberían ser prohibidos. *Chemical Watch. Consejera Científica Asia-Pacífico de Pesticide Action Network* [en línea]. http://www.rap-al.org/articulos_files/Plaguicidas%20HHPs_MW_2012_.pdf 04/04/2013
- World Bank / The International Bank for Reconstruction and Development (2007). *Agriculture for Development. World development report 2008.* World Bank, Washington, D.C. U.S.A., 355 pp.
- Yavasoglu A., Sayum F., Uyamkgil Y., Turgut M. y Karabay-Yavasoglu U.N. (2006) The pyrethroid cypermethrin-induced biochemical and histological alterations in rat liver. *J. Health Sci.* 52, 774-780.
- Yu-feng S., Xiao L. y Feng-Shan R. 2011. Variability of Pesticide Residues in Vegetables from the Marketplaces in Jinan City. *Agricultural Sciences in China* 10, 1646-1652.