

ANÁLISIS MULTI-RESIDUAL DE PLAGUICIDAS DE USO AGRÍCOLA EN NARANJAS (*Citrus×sinensis* Osbeck) DE MONTEMORELOS, NUEVO LEÓN, MÉXICO

MULTI-RESIDUAL ANALYSIS OF AGRICULTURAL PESTICIDES IN ORANGE FRUITS (*Citrus×sinensis* Osbeck) FROM MONTEMORELOS, NUEVO LEON, MEXICO

Elizarragaz-De La Rosa, D.¹, Alonso-Segura, D.², Alcantar-Rosales, V.M.¹, Heras-Ramírez, M.E.¹; Lugo-Melchor O. Y.¹; Gaspar-Ramírez, O.^{1*}

¹Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. Unidad Monterrey. Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, Parque PIIT, Vía de Innovación 404, Apodaca, C.P. 66629, Nuevo León, México. ²Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Tecnológico de Nuevo León. Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, Parque PIIT, Av. De la Alianza 507, Apodaca, C.P. 66629, Nuevo León, México.

*Autor responsable: ogramirez@ciatej.mx

RESUMEN

El municipio de Montemorelos, en Nuevo León, México, es el principal productor de naranja (*Citrus×sinensis* Osbeck) de los seis municipios que conforman la región citrícola del Estado en México. Debido a esto, Nuevo León se ha posicionado en el mercado nacional e internacional como un importante proveedor de cítricos. Dado que las legislaciones internacionales respecto al uso de plaguicidas y el control de residuos en alimentos y productos derivados son cada vez más estrictas, el objetivo de este estudio fue determinar a nivel multi-residual la presencia de plaguicidas en naranja fresca de huertas en etapa de cosecha del municipio de Montemorelos y evaluar la situación actual respecto al cumplimiento de los estándares de inocuidad establecidos por los principales países de exportación. Los resultados mostraron que al menos de los 93 plaguicidas que se rastrearón, el total de muestras analizadas cumple con los Límites Máximos Permitidos, de Estados Unidos y Japón, no así para la Unión Europea.

Palabras clave: cítricos, plaguicidas, Límites Máximos Permitidos.

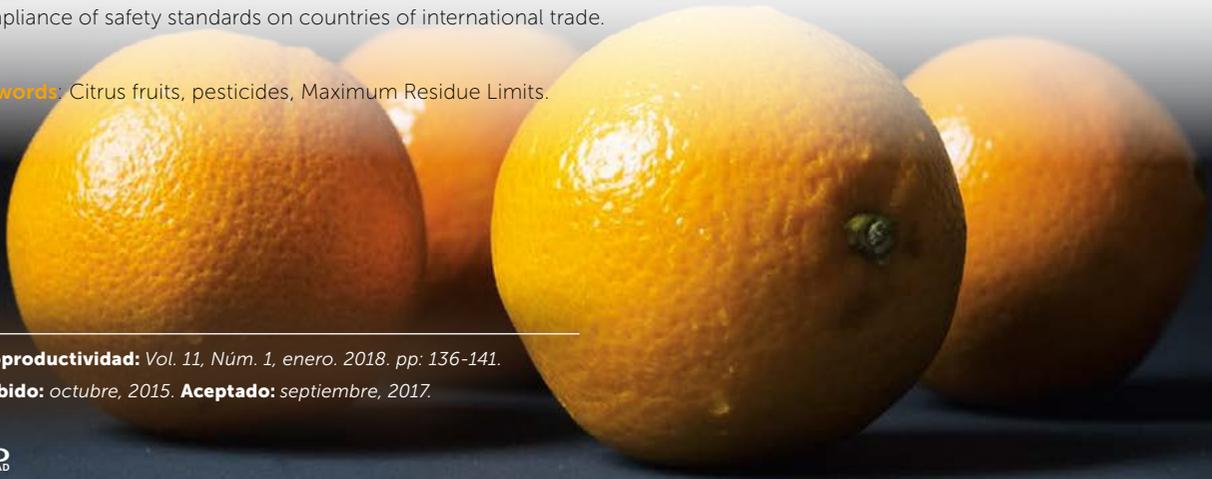
ABSTRACT

The community of Montemorelos is known as "The capital of orange fruit in Mexico", since it is the major producer of citrus fruits between the six communities that comprises the citrus region of the state of Nuevo Leon in Mexico. That is why Nuevo Leon State has been positioned in the national and international market as an important provider of citrus. Owing to, the international legislations referent to the use of pesticides and their residues in food commodities are becoming more stringent, the objective of this study was to determine pesticides at multi-residual level in orange fruits from citrus orchards from harvest of Montemorelos community and also to evaluate the actual situation respect to the compliance of safety standards on countries of international trade.

Keywords: Citrus fruits, pesticides, Maximum Residue Limits.

Agroproductividad: Vol. 11, Núm. 1, enero. 2018, pp: 136-141.

Recibido: octubre, 2015. **Aceptado:** septiembre, 2017.



INTRODUCCIÓN

La actividad agrícola involucra el uso de muchos plaguicidas especialmente en países en desarrollo donde existen débiles regulaciones en cuanto a su uso y residualidad en alimentos (Ecobichon DJ, 2001). El uso descontrolado de estos productos químicos ha provocado una contaminación generalizada en distintos ambientes, lo cual ha potencializado la exposición humana a dichos compuestos generando impactos negativos a la salud (Hayo y van der Werf, 1996). Debido a esto, muchos países trabajan en establecer normas para el buen uso de plaguicidas en la agricultura y el control de residuos en alimentos y productos derivados (Osteen *et al.*, 2013). Dichas legislaciones se basan en el cumplimiento los *Límites residuales Máximos* (MRLs por sus siglas en inglés) en alimentos, esto es, la máxima concentración a la cual un plaguicida en un alimento no representa riesgo a la salud humana. Estas concentraciones son legalmente permitidas, y en su mayoría son reguladas desde 0.01 partes por billón ($\mu\text{g kg}^{-1}$) hasta concentraciones de partes por millón (mg kg^{-1}) dependiendo del gobierno de cada país, para un gran número de plaguicidas en productos alimenticios. Esto ha llevado a que la restringida lista de plaguicidas regulados en productos agrícolas del sector primario en México, constituya un riesgo para la comercialización internacional de algunos alimentos. Según la Comisión Económica para América Latina y el Caribe, México es uno de los principales países con rechazo de productos alimenticios por Estados Unidos de América (EUA), debido a contaminación por plaguicidas (CEPAL, 2010), lo cual obliga a tomar acciones de inocuidad alimen-

taria para proteger la economía del sector agropecuario. En el estado de Nuevo León, la actividad agrícola constituye un importante sector económico, y la citricultura es una de las actividades más importantes que posiciona a dicho estado, ubicándolo en el quinto productor de cítricos en México, con 14% de la producción nacional, siendo la naranja (*Citrus sinensis* Osbeck) el principal producto (Gaitán, 2002). De acuerdo a la información obtenida del Sistema de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP, 2012), Nuevo León cuenta con casi 30 mil ha de cítricos, correspondiendo 82.7% a naranja, 11.6% a mandarina y 5.7% a toronja. La agroindustria que se genera a partir de los cítricos tiene también un importante aporte económico ya que contribuye con 23% al PIB junto con el sector forestal y pesca (Gaitán, 2002). Al respecto, la cadena agroindustrial de Nuevo León se conforma de 26 empresas entre empacadoras, seleccionadoras, corredoras de fruta, industria del jugo y de gajos (IICA-COFUPRO, 2010). En este sector, el jugo de naranja concentrado es el principal producto derivado que se exporta principalmente a Estados Unidos y Europa, mientras que alrededor de 10% de la producción anual de naranja se exporta a Canadá, Europa, Japón, Corea y China (SAGARPA, 2013). La región citrícola de Nuevo León está comprendida por los municipios de Montemorelos, General Terán, Linares, Huahuises, Allende y Cadereyta de Jiménez, siendo Montemorelos el principal productor de cítricos reportando una producción de 91,157 t de naranja en 2014, equivalente a 30% de la producción de naranja en el estado, con un valor de producción superior a los 158 millones de pesos (SIAP, 2012 a). Aunque el mu-

nicipio de General Terán también es un líder en producción de cítricos, se tiene a Montemorelos como el primer introductor de árboles cítricos en México. Lo anterior, aunado a la agroindustria, al extenso territorio de huertas citrícolas y a la calidad del fruto, al municipio de Montemorelos se le conoce como "*La Capital de la Naranja en México*" (Rocha-Peña y Padrón Chávez, 2009), dicha etiqueta ha llevado a la región citrícola de Nuevo León a posicionarse en un extenso mercado nacional e internacional y se reconoce por ser proveedor de frutos cítricos de calidad, motivo que debería impulsar el fortalecimiento de normas mexicanas que regulen el buen uso de plaguicidas de uso agrícola y que garanticen la inocuidad de los alimentos. Con el fin de conocer la situación de residuos plaguicidas con respecto a los estándares internacionales de inocuidad, se evaluó a nivel multi-residual la presencia de plaguicidas en naranjas del municipio de Montemorelos, Nuevo León.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se seleccionaron huertas citrícolas en etapa de cosecha (Mayo, 2014) del municipio de Montemorelos, Nuevo León, México, ubicado en la parte central del estado, colinda al norte con Cadereyta de Jiménez, al sur con Linares y Los Rayones, al este con General Terán y Linares y al oeste con Allende, Los Ramones y Galeana (Figura 1). Cuenta con una extensión de 1,706.2 km² (25° 11' N y 99° 50' O) (INAFED, 2010).

Toma y almacenamiento de muestra

Se recolectaron al azar 27 muestras de naranja en bolsas de plástico (alrededor de 1 kg por muestra). Las muestras se transportaron en hieleros a temperatura ambiente hasta el

laboratorio, donde se almacenaron a 4 °C hasta su procesamiento. Se pesó un 1 kg de naranja de cada muestra y se molió la fruta completa (incluyendo cáscara), las muestras molidas se congelaron a -20 °C hasta su posterior tratamiento (AOAC, 2007).

Extracción y limpieza

La extracción de plaguicidas en muestras de naranja se basó en el método genérico QuEChERS (Lehotay, 2004), que consiste en pesar 15 g de muestra de naranja molida y previamente homogeneizada. La extracción de los plaguicidas se realizó con 15 mL de acetonitrilo seguido de un tratamiento con una mezcla de sales (6 g de sulfato de magnesio anhidro y 1.5 g de acetato de sodio) posterior a una limpieza del extracto (400 mg de Amina prima-secundaria, 400 mg C18EC, 1200 mg sulfato de magnesio anhidro), según el protocolo del método QuEChERS. Después de estos tratamientos, se transfirieron 350 µL del extracto a viales cromatográficos para su análisis.

Sistema analítico

Los sistemas analíticos empleados para la identificación y cuantificación de plaguicidas en los extractos de muestras de naranja fueron los siguientes: cromatógrafo de gases modelo 7890A, acoplado a un espectrómetro de masas con detector de triple cuadrupolo (QQQ) modelo 7000, con auto-muestreador modelo 7693 y cromatógrafo de líquidos modelo 1260 y 1290 Infinity, acoplado a un espectrómetro de masas con detector de cuadrupolo-tiempo de vuelo (QTOF) modelo G6530A con auto-muestreador modelo 1260. Ambos de la marca Agilent Technologies. El análisis estadístico fue mediante un análisis de frecuencia y estadística descriptiva.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de plaguicidas en matriz naranja

Se analizaron un total de 93 plaguicidas en muestras de naranja por cromatografía de gases-QQQ y HPLC-QTOF. Los Cuadros 1



Figura 1. Mapa del estado de Nuevo León, México, que muestra al centro (color rojo) el municipio de Montemorelos (imagen tomada de e-Local.gob.mx).

y 2 muestran sus respectivos límites de cuantificación (LC), los cuales se establecieron en un rango de 0.005-0.01 mg kg⁻¹ por QQQ y 0.002-0.01 mg kg⁻¹ por QTOF.

Detección de plaguicidas en muestras de naranja

Se analizaron un total de 27 muestras de naranja de las cuales al 66.67% se les determinó la presencia de uno a más plaguicidas por arriba del LC. La Figura 2, muestra la frecuencia de los plaguicidas detectados en el total de muestras fueron: piridabén, paratión-metilo, metidatión, malatión, espirodiclo-

feno y clorpirifós-etilo, de los cuales, los de mayor presencia fueron malatión y espirodiclofeno con una frecuencia de 40.74% para ambos.

El Cuadro 3 muestra el rango de concentraciones de los plaguicidas detectados; en mayor concentración se encontraron el malatión y clorpirifós-etilo con niveles de 0.004 hasta 0.440 mg kg⁻¹ (mediana=0.016 mg kg⁻¹) y 0.005 hasta 0.303 mg kg⁻¹ (mediana=0.018 mg kg⁻¹) respectivamente.

De acuerdo al Cuadro 3, los plaguicidas detectados son regulados por la legislación de Estados Unidos, Unión

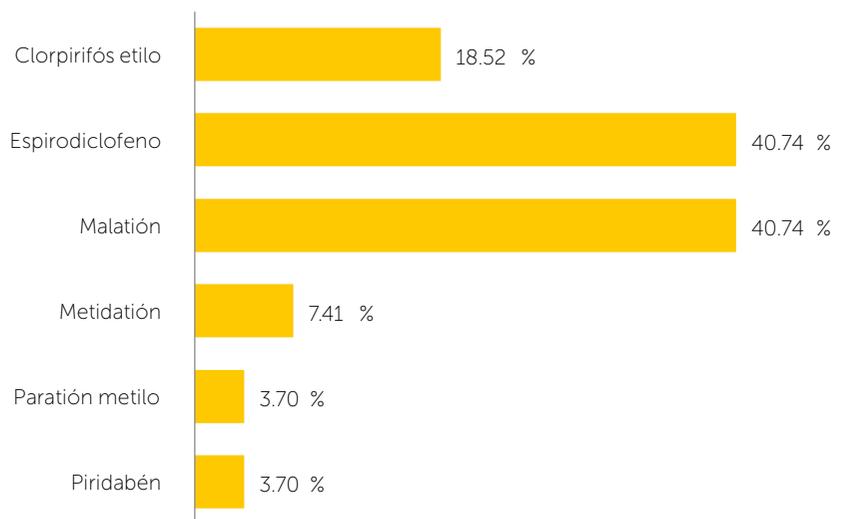


Figura 2. Frecuencia (%) de plaguicidas detectados en muestras de naranja (*Citrusxsinensis* Osbeck) de huertas cítricas de Montemorelos, Nuevo León, México.

Cuadro 1. Límites de cuantificación (mg kg⁻¹) de plaguicidas determinados por cromatografía de gases QQQ.

Acefato	0.005	Metiocarb	0.005
Acetamiprid	0.005	Monocrotofós	0.005
Aldicarb	0.005	Napropamida	0.005
Azinfós-metilo	0.005	Ometoato	0.005
Carbaril	0.005	Fosalón	0.005
Carbendazima	0.005	Fosmet	0.005
Carbofurano	0.005	Procloraz	0.005
Clorfenvinfós	0.005	Propargita	0.010
Deltametrina	0.005	Piraclostrobina	0.005
Difenoconazol	0.010	Quinalfós	0.005
Diflubenzurón	0.005	Simazina	0.005
Dimetoato	0.005	Espinetoram J	0.007
Diurón	0.005	Espinetoram L	0.002
Fenamifos	0.005	Espinosina A	0.006
Fenbuconazol	0.010	Espinosina D	0.004
Fenoxicarb	0.010	Espirodiclofeno	0.005
Fenpiroximato	0.010	Tebufenocida	0.005
Flufenoxurón	0.005	Tebutiurón	0.005
Imazalil	0.010	Tiabendazol	0.005
Imidacloprid	0.005	Tiacloprid	0.005
Metalaxilo	0.005	Tiametoxam	0.005
Metamidofós	0.005	Tiofanato-metilo	0.005
Metidación	0.005	Triclorfón	0.005

Cuadro 2. Límites de cuantificación (mg kg⁻¹) de los plaguicidas determinados por cromatografía de líquidos Q-TOF.

2,4'-D 2-etilhexil éster	0.005	Fludioxonilo	0.005
2,4'-D isopropil éster	0.005	Flusilazol	0.006
2,4'-DDT	0.005	Fonofos	0.005
2-Fenilfenol	0.005	Hexaclorobenceno	0.005
Aldrin	0.005	Malatión	0.005
alfa-HCH	0.005	Oxifluorfén	0.005
Bifentrina	0.005	Paratión-etilo	0.010
Bromopropilato	0.005	Paratión-metilo	0.005
Carfentrazona-etilo	0.005	Pendimetalina	0.010
Clorfenapir	0.010	Pertán	0.005
Clorpirifós-etilo	0.005	Fentoato	0.005
Clorpirifós-metilo	0.005	Forato	0.005
Coumafós	0.005	Pirimifós-metilo	0.005
Diazinón	0.005	Profenofós	0.005
Diclofentión	0.005	Piridabén	0.005
Dicofol	0.005	Piridafentión	0.005
Dieldrina	0.005	Pirimetanil	0.005
Endosulfán I	0.005	Piriproxién	0.005
Endosulfán II	0.005	Tebuconazol	0.005
Etión	0.005	Tecnaceno	0.005
Etofenprox	0.005	Terbufos	0.005
Fenclorfós	0.005	Tetradifón	0.005
Fenitrotión	0.005	Triazofos	0.005
Fentión	0.005		

Cuadro 3. Concentraciones ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de plaguicidas detectados en muestras de naranja (n=27) y los MRLs correspondientes de Estados Unidos (EUA), Unión Europea (EU) y Japón.

Plaguicida	Mínimo	Mediana	Máximo	Promedio	MRL EUA ¹	MRLS EU ²	MRL Japón ³
Piridabén (n=1)	0.009	0.009	0.009	0.009	0.5	0.5	1.0
Paratión metilo (n=1)	0.009	0.009	0.009	0.009	-	-	0.2
Metidación (n=2)	0.005	0.0055	0.006	0.0055	4.0	0.02	4.0
Malatión (n=11)	0.004	0.016	0.44	0.067	8.0	0.02	4.0
Espirodiclofeno (n=11)	0.005	0.014	0.097	0.028	0.5	0.5	2.0
Clorpirifós etilo (n=5)	0.005	0.019	0.303	0.073	1.0	0.3	1.0

Europea y Japón, a excepción del paratión-metilo que no se incluye en la lista de Estados Unidos y Europa. Al comparar los resultados obtenidos con los estándares de inocuidad internacionales, se determinó que, de las 27 muestras analizadas, 3.7% rebasaron los MRLs de la Unión Europea para Clorpirifós etilo y 14.8% para Malatión. Sin embargo, ninguna muestra rebasó los MRLs de Estados Unidos y Japón.

La Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) cataloga casi al 90% de los compuestos plaguicidas en la categoría 1a/1b/II, que va de extremadamente peligroso a moderadamente peligroso en base a su toxicidad (WHO, 2000; Hashmi *et al.*, 2011). Es por eso que muchos países han adoptado normas que regulan la cantidad de plaguicidas en los alimentos. Al respecto, este estudio es un primer acercamiento

a un diagnóstico de la situación actual de residuos de plaguicidas con respecto al cumplimiento de los estándares establecidos por los principales países, a los cuales México exporta cítricos. Los resultados muestran que al menos de los 93 plaguicidas rastreados, el 100% de las muestras analizadas cumplió con los MRLs de Estados Unidos y Japón, no así el 3.7% que rebasaron los MRLs de la Unión Europea para Clorpirifós etilo y 14.8% para Malatión. También se observó (Figura 1, Cuadro 3), que los plaguicidas detectados con mayor frecuencia fueron Clorpirifós etilo, Espirodiclofeno y Malatión, mismos que presentaron las más altas concentraciones (mediana (mg kg^{-1})=0.019, 0.014 y 0.016 respectivamente) y de estos, el Clorpirifós etilo y el Malatión incumplieron la legislación europea. La información que muestra este estudio, es relevante por dos razones; indica un potencial de competitividad comercial de fruto cítrico en países como Estados Unidos y Japón, y, además, identifica los plaguicidas que son un factor de riesgo de rechazo en el mercado europeo, lo cual permite adoptar medidas para regular el buen uso de plaguicidas en la citricultura. En algunos países el biomonitorio de residuos plaguicidas en alimentos son una base importante para controlar el buen uso de plaguicidas y cumplir con los límites máximos permitidos (FDA, 2009). Sin embargo, es importante señalar que dichos países contemplan una lista muy amplia de plaguicidas, tal es el caso de Japón que regula 320 plaguicidas en cítricos, y la Unión Europea regula 451 en cítricos, lo cual conlleva a que México tenga que invertir en laboratorios y personal especializado para dar garantía al cumplimiento de los MRLs que marcan estos países. Al respecto, este estudio, analizó 93 residuos, sin considerar otros productos que se reportan en el sector citrícola en México, por ejemplo, el 2,4-D y glifosato para el control de malezas en huertas citrícolas (IICA-COFUPRO, 2010). Este estudio también muestra que, de los plaguicidas de mayor demanda en la citricultura de Nuevo León, cuatro pertenecen a la familia de los organofosforados (malatión, clorpirifós-etilo, paratión-metilo, metidatión) además de espiroclorfenol que pertenece a la familia de los ketoenoles y el piridabén de la familia de las piridazinonas (HSDB). Esta información permite evaluar el posible impacto sobre el sector agroindustrial y sobre otros sistemas-producto. Con respecto al sector agroindustrial, La Financiera Rural (2009) indica que a nivel mundial México es el tercer país exportador de jugo de naranja concentrado a Estados Unidos y el principal proveedor de la Unión Europea. Dichas exportaciones podrían verse afectadas si la materia prima no cumple con los estándares de inocuidad, tal es el caso del pla-

guicida carbendazima, detectado por la FDA en jugos brasileños, motivo de rechazo de diversos de lotes enviados a Estados Unidos (FDA, 2012).

Debido a que el municipio de Montemorelos también incluye importantes actividades económicas como la apicultura y la ganadería, algunos sistemas producto como la miel, y carne pudieran verse afectados por plaguicidas usados en esta región (IICA-COFUPRO, 2010). Tal es el caso del Malatión, Clorpirifós y Metidatión, y los neonicotinoides que han sido relacionados con la despooblación de abejas (*Apis mellifera*), impactando de forma importante en la producción de miel (Culter *et al.*, 2014; Goulson, 2015). Debido a lo anterior, es importante que este modelo se pueda implementar en otros sistemas producto. La finalidad de este estudio es impulsar la inocuidad alimentaria en México, no solo para satisfacer las legislaciones extranjeras, sino también para contribuir al fortalecimiento de normas mexicanas que regulen el buen uso de plaguicidas en la agricultura, y permitan a la población mexicana tener acceso a alimentos inocuos y minimizar los impactos al medio ambiente.

CONCLUSIONES

Este estudio constituye un primer acercamiento a un diagnóstico de la situación actual de residuos de plaguicidas con respecto al cumplimiento de los estándares internacionales de inocuidad del principal municipio productor de cítricos en Nuevo León, México. Los resultados obtenidos muestran que al menos de los 93 plaguicidas que se rastrearon, el total de muestras analizadas cumple con los Límites Máximos Permitidos de Estados Unidos y Japón, no así para la Unión Europea.

AGRADECIMIENTOS

A la Fundación Produce Nuevo León por haber financiado este proyecto. Al Comité Estatal de Sanidad Vegetal de Nuevo León (CE-SAVENL) por brindar apoyo técnico.

LITERATURA CITADA

- AOAC. 2007. Official Method 2007.0. Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate.
- CEPAL. 2010. Comisión Económica para América Latina y el Caribe. Información del Observatorio del Control Aduanero de las Importaciones (OCAI). http://www.cepal.org/washington/noticias/noticias/1/39811/report_may_2010.pdf
- Culter G.C., Purdy J., Giesy J.P., Solomon K.R. 2014. Risk to pollinators from the use of chlorpyrifos in the United States. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 231:219-65. doi: 10.1007/978-3-319-03865-0_7.

- Gaitán J. 2002. Situación de la citricultura del estado de Nuevo León. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM). Monterrey, Nuevo León. México. 168 pp.
- Goulson D. 2015. Neonicotinoids impact bumblebee colony fitness in the field; a reanalysis of the UK's Food & Environment Research Agency 2012 experiment. *PeerJ*. 3: e854. doi:10.7717/peerj.854
- Hashmi, Imran, Khan A. Dilshad. 2011. Adverse Health Effects of Pesticides Exposure in Agricultural and Industrial Workers of Developing Country, *Pesticides - The Impacts of Pesticides Exposure*, Prof. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-531-0. doi: 10.5772/13835.
- Hayo M.G., van der Werf. 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 60 (2-3): 81-96.
- Hazardous Substances Data Bank (HSDB). <http://toxnet.nlm.nih.gov/newtoxnet/hsdb.htm>
- IICA-COFUPRO. 2010. Programa de Documentación de Casos de Éxito (núm. 35 y 36). <http://www.redinnovagro.in/>
- INAFED. 2010. Instituto Nacional para el Federalismo y el Desarrollo Municipal. SEGOB. <http://www.e-local.gob.mx>
- Lehotay S.J. 2004. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) Approach for the Determination of Pesticide Residues, *Proceedings AOAC Annual Meeting*, St. Louis, MO USA.
- Osteen C.D., Fernández-Cornejo J. 2013. Economic and policy issues of U.S. agricultural pesticide use trends. *Pest Management Science*. 69(9):1001-25.
- Rocha-Peña M.A., Padrón-Chávez J.E. 2009. El cultivo de los cítricos en el estado de Nuevo León. Libro Científico No. 1. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales Agrícolas y Pecuarias. CIRNE. Campo Experimental General Terán. México.
- SAGARPA. 2013. Balanza comercial agroalimentaria México-UE. www.sagarpa.gob.mx
- SIAP. 2012 a. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. SAGARPA. <http://www.siap.gob.mx>
- FDA. 2009. www.fda.gov/downloads/Food/FoodborneIllnessContaminants/Pesticides/UCM352872.pdf.
- FDA. 2012. Carbendazim in Orange Juice Products. <http://www.fda.gov/food/foodborneillnesscontaminants/pesticides/ucm288004.htm>
- WHO. 2000. World Health Organization recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2000-01 Geneva.

