

Residuos de plaguicidas en biomasa agrícola de Chile (*Capsicum annuum* L.) usando un método QuEChERS acoplado a LC-MS/MS y GC-MS/MS

Pesticide residues in agricultural biomass of pepper (*Capsicum annuum* L.) using a QuEChERS method coupled to LC-MS/MS and GC-MS/MS

Recepción del artículo: 21/04/2023 • Aceptación para publicación: 18/05/2023 • Publicación: 30/06/2023

● <https://doi.org/10.32870/ecucba.vi20.301>

Luis Alfonso Jiménez-Ortega
Pedro de Jesús Bastidas-Bastidas
Octavio Valdez-Baro
Manuel Alonzo Báez-Sañudo
José Basilio Heredia*

Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo. Culiacán, Sinaloa, México.

*Autor para correspondencia: jbheredia@ciad.mx

Resumen

La producción intensiva de cultivos hortícolas genera grandes cantidades de biomasa agrícola (BA), la cual es combustionada a campo abierto o depositada en vertederos convirtiéndose en un problema medioambiental, más aún si están contaminados por residuos de plaguicidas. El objetivo del estudio fue evaluar la presencia de plaguicidas en BA de pimiento morrón, chile jalapeño y chile poblano, utilizando un método QuEChERS acoplado a LC/MS-MS y GC/MS/MS. Se realizó un análisis de los límites máximos de residuos, contrastando diferentes normativas a nivel mundial. Se cuantificaron residuos de plaguicidas en los tres tipos de biomasa, siendo la de chiles jalapeño y poblano las más contaminadas, destacando por su presencia y cantidad lambda-cihalotrina (1.11 mg/kg⁻¹), bifentrina (1.62 mg/kg⁻¹), cipermetrina (0.34 mg/kg⁻¹), imidacloprid (4.51 mg/kg⁻¹) y ciromazina (4.04 mg/kg⁻¹). Se identificaron residuos de plaguicidas en la BA de chiles, por lo que su disposición se recomienda sea normada y monitoreada.

Palabras clave: Plaguicidas, Chile, xenobióticos, cromatografía, biomasa agrícola.

Abstract

The intensive production of horticultural crops generates large amounts of agricultural biomass (BA), which is burned in the open field or deposited in landfills becoming an environmental problem, especially if they are contaminated by pesticide residues. The study aimed to evaluate the presence of pesticides in the BA of bell pepper, jalapeño pepper, and poblano pepper, using a QuEChERS method coupled to LC/MS-MS and GC/MS/MS. An analysis of the maximum residue limits was carried out, contrasting different regulations worldwide. Pesticide residues were quantified in the three BA, with jalapeño and poblano peppers being the most contaminated, highlighting lambda-cyhalothrin (1.11 mg/kg⁻¹), bifenthrin (1.62 mg/kg⁻¹), cypermethrin (0.34 mg/kg⁻¹), imidacloprid (4.51 mg/kg⁻¹) and cyromazine (4.04 mg/kg⁻¹). Pesticide residues were identified in the BA, so its disposal is recommended to be regulated and monitored.

Keywords: Pesticides, pepper, xenobiotics, chromatography, agricultural biomass.

Introducción

El género *Capsicum* pertenece a la familia de las Solanaceas la cual se conforma de al menos 30 especies, de las cuales resaltan *C. annuum*, *C. chinense*, *C. frutescens*, *C. baccatum* y *C. pubescens* por su potencial económico, usos gastronómicos y medicinales (Wahyuni *et al.*, 2013). China y México son los primeros países productores de chile a nivel mundial con una producción de 16,680,927 ton y 2,818,443 ton, respectivamente (FAO, 2022). Los principales tipos de chiles producidos en México son morrón, jalapeño, poblano y serrano, siendo Sinaloa el estado líder en su producción (SIAP, 2022; SEDER, 2016).

La agricultura intensiva se ve expuesta a factores que pueden comprometer la seguridad alimentaria. El ataque de plagas causado por microorganismos fitopatógenos es responsable de pérdidas cuantiosas tanto económicas como de alimentos, por lo que la utilización moderada de plaguicidas es necesaria para su control, prevención y erradicación. Sin embargo, el uso desmedido puede ocasionar severos daños al medioambiente y a la salud del consumidor, estos últimos destacan por su letalidad ya que pueden producir daños teratogénicos y mutagénicos, propiciando la aparición de cáncer, daños hepáticos, neurotóxicos y si la exposición es aguda, puede ocasionar la muerte (Karalexi *et al.*, 2021; Lucero y Muñoz-Quezada, 2021; Martínez *et al.*, 2019; Leyva *et al.*, 2017).

La producción intensiva de chile genera grandes cantidades de biomasa (hojas, tallos y raíces), lo cual si no se aplican disposiciones amigables con el medio ambiente pueden ejercer un impacto negativo al mismo, ya que propician la proliferación de fauna nociva, putrefacción y afectaciones paisajísticas, entre otros (Oluseun *et al.*, 2020; Nagendran, 2011). La combustión al aire libre de estos residuos o el arrojarlos a cuerpos de agua, puede generar una contaminación aún mayor, extendiéndose a zonas aledañas. Así mismo, si la biomasa se encuentran contaminada con plaguicidas, estos se pueden desprender al ambiente ocasionando serios daños medioambientales (Figura 1), ya que se pueden transportar miles de kilómetros a la redonda. Por ejemplo, se han identificado residuos de dieldrin, lindano y clorpirifos en Estados Unidos, provenientes de incendios forestales y quemas agrícolas realizados en Siberia, Rusia (Genualdi *et al.*, 2009).

En México aún no se cuentan con estudios que demuestran la presencia de residuos de plaguicidas en biomasa agrícolas. Sin embargo, es necesario llevar a cabo investigaciones con la finalidad de establecer regulaciones estrictas sobre la disposición sustentable de estos recursos, ya que por décadas se ha documentado su quema ilegal. Por lo anterior, el objetivo de la presente investigación fue identificar y cuantificar mediante un método QuEChERS modificado acoplado a LC-MS/MS GC-MS/MS los residuos de plaguicidas en BA de chiles con mayor producción en Culiacán, Sinaloa, México.



Figura 1. Daños ambientales producidos por la quema de residuos agrícolas y alternativas de su valorización con fines de brindar un valor agregado y mitigar el impacto medioambiental producido de disposiciones inadecuadas.

Materiales y Métodos

Reactivos

Se adquirieron los estándares analíticos de los plaguicidas malation, bifentrina, lambda cihalotrina, ciflutrin, cipermetrina, miclobutanil, dinotefuran, acetamiprid, flonicamid, tiacloprid, imidacloprid, tiametoxam, boscalid, piraclostrobin, piradail, flutriafol, ciromazina, clorantaniliprol, dimetomorf y metil carbamatos. Atrazina deuterada y TPP (tifenil fosfato) se usaron como estándares internos. Todos los estándares fueron obtenidos de Sigma Aldrich, ChemService o Accustandard con una pureza superior al 95%. Las soluciones stock se prepararon en acetonitrilo, metanol o acetona. Los disolventes usados son de grado cromatográfico (acetonitrilo, acetona, ácido acético glacial y metanol) y fueron adquiridos de JTBaker y Tedia. Agua grado ACS tipo 1 se adquirió de RICCA, ácido fórmico grado ACS y el formiato de amonio se adquirió de JTBaker, acetato de sodio grado ACS se adquirió de Sigma Aldrich y amina primaria secundaria (PSA) de Supelco.

Recolección de muestras y acondicionamiento

Se colectaron las biomásas senescentes (hojas y tallos) de pimiento morrón variedad Thames, chile jalapeño variedad Orizaba y chile poblano variedad Allende. El muestreo se realizó en campos de producción intensiva ubicados en Culiacán, Sinaloa, México. La recolección de las muestras fue de forma aleatoria al final del ciclo de cultivo. Para cada tipo de chile se realizó una mezcla de tallo (75%) y hoja (25%). Previamente las muestras se deshidrataron en un horno a 40 °C durante 6 h. Se pulverizaron con un molino semi industrial, se pasaron por un tamiz de malla número 40 y se conservaron a -20 °C hasta su análisis.

Extracción y limpieza

Para la determinación de plaguicidas en productos de bajo contenido de humedad se empleó un método QuEChER's (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) propuesto por Anastassiades *et al.*, (2003) y Lehotay (2007). Se pesaron 2.0 ± 0.01 g de BA en un tubo de centrífuga de 50 mL y se añadieron 13 mL de agua miliQ, esto para ajustar a 15 g de peso.

Posteriormente se añadieron 75 μ L de atrazina (9.8 ng/ μ L) como estándar interno y 15 mL de acetonitrilo acidificado al 1% con ácido acético. Se colocó la muestra en un baño ultrasónico durante 10 min y se añadió 1.5 g de acetato de sodio anhídrido y 6 g de sulfato de magnesio anhídrido. La mezcla se agitó en vortex y se centrifugó a 4,000 rpm durante 5 min. Para la limpieza de la muestra, se recuperó el sobrenadante (8 mL) y se añadieron 1.2 g de sulfato de magnesio y 400 mg de PSA (amina primaria-secundaria); se mezcló en vortex nuevamente y se centrifugó durante 5 min a 4,000 rpm.

Reconcentración y determinación

LC-MS/MS

Se tomaron 100 μ L del sobrenadante obtenido de la centrifugación y se disolvieron con 890 μ L de fase móvil (formiato de amonio y agua mili Q, acidificada con ácido fórmico ajustada a pH 3). Se añadió atrazina (10 μ L) como estándar interno.

GC-MS/MS

Se tomaron 4 mL del sobrenadante y se concentraron en un rotavapor a 42 °C. Se re suspendieron con 950 μ L de una solución de acetona/hexano 9:1 v/v. Se añadió 50 μ L de TPP (trifenilfosfato), como estándar interno.

Condiciones de LC-MS/MS

Se realizó el análisis en un sistema UPLC Acquity Clase H marca Waters, con un detector espectrómetro de masas Xevo TQ-S marca Waters. Se usó una columna Acquity UPLC BEH C₁₈, 1.7 μ m, 2.1 x 50 mm. Cada muestra fue inyectada de forma automática a través de un sistema Sample Manager – FTN Acquity de Waters, en un volumen de 5.0 μ L. Las condiciones empleadas fueron establecidas durante el desarrollo del método cromatográfico. Se usó como fase móvil A (formiato de amonio 5 mM, pH 3.0) y fase móvil B (metanol y formiato de amonio 5 mM + 0.1 % de ácido fórmico); con un tiempo total de corrida de 9 min. Se usó el siguiente gradiente de elución: 17% B (0 min), 90% B (5 min), 90% B (5.1 min) y 17% B (7 min), con un flujo de 0.35 mL/min y una temperatura en columna de 42 °C. Los parámetros de adquisición fueron el gas de collision (argón), gas de secado y

nebulizante (nitrógeno), con una temperatura de 150 °C y de desolvatación de 400 °C, el flujo de gas del cono fue de 200 L/h y el flujo del gas de desolvatación de 650 L/h. La identificación y cuantificación se realizó mediante una sonda ESI⁺ en un espectrómetro de masas usando la estación de trabajo MassLynx. Los iones fueron monitoreados usando reacción múltiple para al menos una transición bajo las condiciones de tándem MS especificadas para cada analito.

Condiciones de GC-MS/MS

Se realizó mediante un cromatógrafo de gases marca Agilent 7890B con detector de espectrometría de masas de trampa iónica 7000D (CG-IT-MS Agilent 240), y automuestreador 7693 (Agilent Technologies). La separación de los analitos se efectuó en una columna HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). El inyector fue operado a 280 °C. Los estándares y las muestras fueron inyectadas en modo splitless. La temperatura del horno fue programada con las siguientes condiciones 60 °C durante 1 min, después se elevó a 170 °C (40 °C/min) y posteriormente a 310 °C (10 °C/min) y se mantuvo durante 3 min. El gas acarreador fue helio con un flujo de 1 mL/min. El espectrómetro de masas fue usado con una sonda ESI (*ionización por electrospray*) con una energía ionizante de 70 eV. El voltaje multiplicador de electrones fue de 1300 V. Se monitorearon las masas mediante el modo de múltiple reacción.

Resultados y discusión

Se identificaron diferentes tipos de residuos de plaguicidas en las tres biomásas estudiadas (Cuadro 1). Para tener un punto de referencia sobre la cantidad-seguridad de plaguicidas presentes en las BAs, se tomaron en cuenta los LMR (límites máximos de residuos) regulados en frutos de Chile, debido a que no se cuenta con normativas ambientales-toxicológicas que regulen los residuos de plaguicidas en biomasa (Cuadro 2). Las biomásas de Chile jalapeño y poblano fueron las que presentaron mayor cantidad de plaguicidas, lo cual puede ser debido a que estos chiles se comercializan principalmente en mercados nacionales; en cambio, la mayor parte de la producción de pimiento morrón

se destina a la exportación (SIAP, 2022), por lo que los controles de inocuidad son más rigurosos. La mayoría de los productos identificados corresponden a insecticidas y fungicidas principalmente. Las familias correspondientes son piretroides, conazoles y carbamatos. Con respecto a la peligrosidad, la mayoría de los productos identificados corresponden a la categoría toxicológica II establecida por la OMS (OMS, 2020) lo que indica un riesgo moderado a la salud. Sin embargo, la persistencia en el medio ambiente de los plaguicidas con mayor presencia y cantidad en las biomásas es moderada-alta. Los LMR permitidos por las regulaciones contrastadas revelan que la normatividad mexicana se encuentra dentro de los lineamientos de regulaciones establecidas por la Unión Europea y estadounidense. Sin embargo, debido a la ausencia de normativas que regulen los LMR en biomásas agrícolas, se tomaron como referencia los LMR en frutos de Chile y otros cultivos agrícolas. El tipo de aplicación, la clase de plaguicida y su metabolismo definen su presencia en las partes vegetativas de la planta (Li, 2022). Si el plaguicida es aplicado vía foliar existe una mayor probabilidad de que se encuentre presente en hojas y tallos, por otro lado, si es aplicado vía drench, el producto debe translocarse a las partes aéreas o bien metabolizarse en productos de descomposición los cuales de igual forma pueden ejercer el efecto deseado y presentar residualidad y en algunos casos toxicidad medioambiental (Feola *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2019). Los patrones de disipación de plaguicidas pueden ser influenciados por la presencia de microorganismos en el suelo, por factores ambientales como la radiación solar, lluvia y por las prácticas culturales aplicadas, entre otras (Farha *et al.*, 2016).

En nuestra investigación el muestreo de la biomasa se realizó después de la última cosecha de los frutos, el sistema de riego había sido retirado y la planta se encontraba en estado senescente. Sin embargo, la presencia de residuos fue considerable comparando con los LMR normativos. Esto se puede deber al metabolismo de los plaguicidas difiere entre las partes vegetativas de las plantas de Chile (frutos, tallos, hojas) (Chen *et al.*, 2021; Mei *et al.*, 2019).

Cuadro 1. Contenido de residuos de plaguicidas en biomasa de cultivos de Chile

Tipo de Biomasa	Plaguicida	Contenido (mg/kg ⁻¹)	Familia	Acción	Categoría toxicológica	Persistencia en el ambiente	
Pimiento morrón	Lambda cihalotrina	0.010	Piretroide	Insecticida	II	Ligera	
	Ciflutrina	0.107	Piretroide	Insecticida	Ib	Ligera	
	Cipermetrina	0.182	Piretroide	Insecticida	II	Ligera	
	Dinotefuran	0.102	Nitroguanidina	Insecticida	III	Ligera	
	Acetamiprid	0.156	Piridilmetilamina	Insecticida	II	Moderada	
	Fonicamida	0.061	Neonicotinoides	Insecticida	II	Moderada	
	Thiacloprid	0.279	Piridilmetilamina	Molusquicida, insecticida	II	Ligera	
	Imidacloprid	0.142	Nitroguanidina	Insecticida	II	Moderada	
	Thiametoxam	0.075	Nitroguanidina	Insecticida	II	Ligera	
	Boscalida	1.471	Anilida	Fungicida	U	Alta	
	Pyraclostrobin	0.110	Carbamato	Fungicida	IV	Baja	
	Pyridalyl	0.652	Nuevo (sin clasificar)	Insecticida	V	Moderada	
	Flutriafol	0.918	Conazol	Fungicida	II	Alta	
	Metil carbamatos	ND	-	-	-	-	
	Organofosforados	ND	-	-	-	-	
Organohalogenados	ND	-	-	-	-		
Chile Poblano	Malatión	0.323	Organofosforado	Acaricida, insecticida	III	Ligera	
	Bifentrina	1.619	Piretroide	Acaricida, insecticida	II	Moderada	
	Lambda cihalotrina	0.780	Piretroide	Insecticida	II	Ligera	
	Cipermetrina	0.340	Piretroide	Insecticida	III	Ligera	
	Myclobutanil	1.892	Conazol	Fungicida	II	Ligera	
	Thiacloprid	0.027	Piridilmetilamina	Molusquicida, insecticida	II	Ligera	
	Imidacloprid	5.592	Nitroguanidina	Insecticida	II	Moderada	
	Thiametoxam	0.020	Nitroguanidina	Insecticida	II	Alta	
	Ciromazina	2.922	Ciclopropilo	Insecticida, acaricida	III	Ligera	
	Clorantraniliprol	1.455	Pirazol	Insecticida	U	Moderada	
	Dimetomorf	0.049	Morfolina	Fungicida	III	Alta	
	Metil carbamatos	ND	-	-	-	-	
	Organohalogenados	ND	-	-	-	-	
	Chile jalapeño	Malation	0.582	Piretroide	Acaricida, insecticida	III	Ligera
		Bifentrina	3.027	Piretroide	Acaricida, insecticida	II	Moderada
Lambda cihalotrina		1.110	Piretroide	Insecticida	II	Ligera	
Cipermetrina		0.396	Piretroide	Insecticida	III	Ligera	
Myclobutanil		3.453	Conazol	Fungicida	II	Ligera	
Acetamiprid		0.059	Piridilmetilamina	Insecticida	II	Moderada	
Thiacloprid		0.106	Piridilmetilamina	Molusquicida, insecticida	II	Ligera	
Imidacloprid		4.509	Nitroguanidina	Insecticida	II	Moderada	
Thiametoxam		0.896	Nitroguanidina	Insecticida	II	Alta	
Ciromazina		4.040	Ciclopropilo	Insecticida, acaricida	III	Ligera	
Clorantraniliprol		2.493	Pirazol	Insecticida	U	Moderada	
Dimetomorf		0.044	Morfolina	Fungicida	III	Alta	
Metil carbamatos		ND	-	-	-	-	
Organohalogenados		ND	-	-	-	-	

Ib = muy peligroso; II = moderadamente peligroso; III = poco peligroso; U = poco probable que presente un peligro agudo en el uso normal (OMS, 2020).

Cuadro 2. Comparación de los límites máximos de residuos (LMR) de los diferentes analitos identificados en las biomásas de Chile estudiadas.

Plaguicida	COFEPRIS* (mg/kg)	UE** (mg/kg)	CODEX (mg/kg)	USDA*** (mg/kg)
Lambda cihalotrina	0.2	0.1	0.3‡	0.2
Ciflutrina	0.3	0.3	0.2	0.5
Cipermetrina	0.2	0.5	0.07‡	0.2
Dinotefuran	0.7	N/D	N/D	0.7
Acetamiprid	0.2	0.3	2‡	0.2
Flonicamida	0.4	0.3	0.2‡	3.0
Thiacloprid	1.0	1.0	1.0	1.0
Imidacloprid	1.0	1.0	1.0	1.0
Thiametoxam	0.25	0.7	0.7‡	0.25
Boscalida	1.2	3.0	3.0‡	3.0
Pyraclostrobrina	0.5	0.5	0.5	1.4
Pyridalyl	2.0	2.0	N/D	N/D
Flutriafol	1.0	1.0	1.0	N/D
Malatión	8.0	0.02	1.0	8.0
Bifentrina	0.5	0.5	0.5	0.5
Myclobutanil	2.0	3.0	3.0	4.0
Ciromazina	1.0	1.5	1.0‡	N/D
Clorantraniliprol	1.4	1.0	0.3‡	1.4
Dimetomorf	1.5	1.0	N/D	N/D

*Frutos de Chile (COFEPRIS, 2021). **Frutos de Chile (UE, 2021). ‡Otros productos agrícolas frescos (CODEX Alimentarius, 2021); ***Frutos de pimiento morrón (USDA, 2021).

Las biomásas después de su recolección se suelen almacenar durante largos periodos de tiempo o verter a zonas de compostaje. Según nuestros resultados al estar contaminadas de residuos de plaguicidas, potencialmente estos se pueden lixiviar al suelo, llegando así a contaminar mantos freáticos y cuerpos de agua (Navarro *et al.*, 2021). Si se combustionan, los residuos de plaguicidas que pudieran estar presentes son liberados al medio ambiente contaminando cientos de kilómetros a la redonda (Santiago-De la Rosa *et al.*, 2017). Es por ello que las disposiciones finales deben evitar la contaminación medioambiental, principalmente la quema y el arrojado a cuerpos de agua, en México se cuenta con programas de control de fuego y quemados agrícolas y la NOM-015-SEMARNAT/SAGARPA-2007, que establece las especificaciones técnicas de métodos de uso del fuego en los terrenos forestales y en los terrenos de uso agropecuario, sin embargo aún es muy común la quema ilegal de biomásas tanto por pequeños como grandes productores a nivel nacional. Nuestros resultados concuerdan con lo reportado por da Costa Morais *et al.* (2018) donde analizaron mediante un método QuEChERS y LC-MS/MS chiles cultivados en distintas regiones de Brasil, resaltando la presencia de analitos identificados en nuestro estudio como metamidofos, acefate, imidacloprid, thiametoxam, tiacloprid, carbofuran,

metiocarb, entre otros. Así mismo, Fernandes *et al.* (2020), analizaron mediante QuEChERS y GC/MS, residuos de plaguicidas en chiles orgánicos y convencionales, identificando clorpirifos, diclorvos, disulfoton, etoprofos, fenclorfos y protiofos. Zhu *et al.* (2014), identificaron tiofanato de metilo, procloraz, spinosad y piraclostrobina en chiles picantes de origen coreano, así mismo desarrollaron un método QuEChERS acoplado a LC-MS/MS, para la determinación de 227 residuos de plaguicidas en este mismo cultivo. Estos reportes concuerdan con los tipos de plaguicidas identificados en nuestras muestras, sin embargo, las matrices fueron frutos de chiles y no en biomasa. Antonious (2004), reportó la presencia de piretroides en hojas de pimiento morrón, denotando un contenido mayor que en los frutos, esto debido a las diferencias de área superficial entre ambos y a la posición horizontal de la lámina foliar, ya que la aplicación fue por aspersión. Antonious *et al.* (2007), mencionan que el contenido inicial de dimetato en hojas de brócoli fue mayor que en las cabezas (parte comestible), sin embargo, la vida media fue menor en las hojas en comparación a estas últimas, debido a la mayor exposición a la luz solar y la lluvia los cuales degradan los compuestos activos. En este sentido, el contenido de plaguicidas en la biomasa puede ser degradado con mayor rapidez

que en los frutos, sin embargo, se puede encontrar en mayores concentraciones. Es por ello que es necesario realizar estudios de disipación y residualidad de analitos de interés en partes vegetativas del cultivo de chile durante y después de la cosecha, para poder esclarecer el comportamiento de los plaguicidas y dilucidar su potencial contaminante por el manejo inadecuado. Sin embargo, este primer reporte demuestra la gran variedad de plaguicidas en biomasa de diferentes chiles cultivados en Culiacán, Sinaloa, México. Cabe mencionar que el 99% de los plaguicidas identificados en la biomasa de pimiento morrón se encuentra dentro de los LMR (tomando en cuenta las regulaciones para frutos de chile). El boscalid fue el único plaguicida que sobrepasó la regulación mexicana (1.2 mg/kg^{-1}), este producto según la OMS (OMS, 2020), es poco probable que presente un peligro agudo en el uso normal. Sin embargo, en estudios recientes Aksakal, (2020); Qian *et al.* (2018); Qian *et al.* (2019); Qian *et al.* (2020); Wang *et al.* (2020), se ha demostrado en estudios in vivo, sus efectos neurológicos, metabólicos, oxidativos y apoptóticos, además de causar peroxidación lipídica y disminución de enzimas antioxidantes, por lo que la exposición crónica puede causar daños a la salud de los manipuladores. En la biomasa de chile jalapeño, siete plaguicidas superaron los LMR establecidos por las regulaciones mexicana, europea, estadounidense y del CODEX. En particular se observó que la bifentrina, lambda cihalotrina y ciromazina, superaron considerablemente los límites, al igual que el imidacloprid el cual se encontró en concentraciones de 5.59 mg/kg^{-1} . Estos plaguicidas pertenecen a la clasificación toxicológica II (moderadamente peligroso); sin embargo, reportes previos apuntan que el imidacloprid genera toxicidad en órganos reproductores, debido a la fragmentación del ADN, produciendo apoptosis (Bal *et al.*, 2012). Janner *et al.* (2021), demostraron en *Drosophila melanogaster* cambios en el comportamiento por la exposición al imidacloprid, observando una disminución sustancial en los niveles de dopamina, además de aumentar el estrés oxidativo. En cuanto a la presencia de plaguicidas en la biomasa de chile poblano, ocho analitos sobrepasaron los LMR, resaltada por su toxicidad la bifentrina, lambda cihalotrina, miclobutanil y

tiametoxam. Los niveles de imidacloprid y ciromazina fueron de 4.50 y 4.04 mg/kg^{-1} , respectivamente. La ciromazina es un insecticida comúnmente empleado para repeler insectos voladores, sin embargo, este puede crear resistencia con facilidad por lo que su uso se puede ver incrementado (Khan *et al.*, 2017). Este producto se ha identificado en tejidos musculares de animales de consumo humano, por lo que potencialmente puede ocasionar un daño a la salud tanto del animal como del consumidor (Liu *et al.*, 2010). Esto puede ser también un grave problema de salud pública ya que las biomásas comúnmente son empleadas como alimento para ganado.

Nuestros resultados concuerdan con lo reportado por Pérez *et al.* (2013), donde muestran la presencia de plaguicidas no autorizados y/o prohibidos en México, en los cultivos de chile como la cipermetrina, la cual se identificó en la biomasa de los tres tipos de chile. Singh *et al.* (2015) mencionan que la vida media de la cipermetrina en frutos de chile es de 4.43 d con dosis recomendadas; después de 25 d de aplicación los niveles tienden a descender $<0.05 \text{ mg/kg}^{-1}$. Nuestros resultados mostraron una importante contaminación en la biomasa de chile poblano (3.34 mg/kg^{-1}) y en la de chile jalapeño (3.39 mg/kg^{-1}), lo que indica que la disipación en otras partes vegetativas como hojas y tallos es menor, persistiendo la contaminación por mayores periodos de tiempo. Rodríguez *et al.* (2019), mencionan que la agricultura intensiva es la principal causa de contaminación por plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del río Ayuquila-Armeria, en Jalisco, México, incrementando en la temporada de lluvias. Esto debido a las malas prácticas agrícolas como verter la biomasa vegetal en ríos, arroyos, lagos, que en vez de puntualizar la contaminación la expanden regional, estatal y nacionalmente. Así mismo, García *et al.* (2018), recopilaron las investigaciones de presencia de plaguicidas en los últimos 20 años en México, resaltando los estudios efectuados en Sinaloa, indicando que alrededor del 53% de los productos identificados pertenecen a la clasificación altamente peligrosos, siendo los más usados fungicidas y herbicidas, como el mancozeb, paraquat y clorotalonil.

Se han identificado residuos de DDT, endosulfán I,

diazinón, heptacloro, aldrín y lindano en sedimentos de cuerpos de agua, aguas y fauna de diversas regiones de Sinaloa como Ensenada del Pabellón, Bahía de Ohuira, Altata, Reforma, Bahía de Santa María, Navachiste-Macapule y Huizache-Caimanero. En suelos y drenes agrícolas se han identificado diazinón, 4,4'-DDE, endosulfán, lindano, clorpirifos, malatión, cipermetrina, boscalid y thiametoxam, entre otros, estos últimos presentes en las BA de los chiles estudiados en el presente estudio. Estos resultados demuestran que la persistencia ambiental de residuos de plaguicidas se presenta en diferentes puntos aledaños a las zonas de cultivo, lo cual puede verse incrementado en zonas con alta producción agrícola como lo es el valle del estado de Sinaloa, aunado a esto, si los residuos son esparcidos, la contaminación se puede extender a otras regiones (García *et al.*, 2018).

Conclusiones

Se identificaron y cuantificaron residuos de plaguicidas en la biomasa de los cultivos de chiles producidos en el valle de Culiacán, Sinaloa. Se lograron identificar 14 plaguicidas, algunos de ellos por arriba de los límites máximos permisibles por las normatividades mexicanas e internacionales. Los resultados de la presente investigación pueden servir de antecedente para establecer monitoreos y legislaciones rigurosas sobre la disposición de subproductos y biomásas agrícolas, por lo que se recomienda seguir indagando acerca de la presencia de residuos en otras biomásas agrícolas y frutales con mayor producción en el país.

Literatura citada

- Aksakal, F.I. (2020). Evaluation of boscalid toxicity on *Daphnia magna* by using antioxidant enzyme activities, the expression of genes related to antioxidant and detoxification systems, and life-history parameters. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology y Pharmacology* 237, 108830. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108830>
- Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Štajnbaher, D. y Schenck, F.J. (2003). Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersive Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce. *Journal of AOAC International*, 86(2), 412-431. <https://doi.org/10.1093/jaoac/86.2.412>
- Antonious, G.F. (2004). Residues and Half-Lives of Pyrethrins on Field-Grown Pepper and Tomato. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* ,39(4), 491-503. <https://doi.org/10.1081/PFC-200026682>
- Antonious, G.F., Ray, Z.M. y Rivers, L. (2007). Mobility of dimethoate residues from spring broccoli field. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42(1), 9-14. <https://doi.org/10.1080/03601230601017593>
- Bal, R., Türk, G., Tuzcu, M., Yilmaz, O., Kuloglu, T., Gundogdu, R., Gur, S., Agca, A., Cambay, Z., Tuzcu, Z., Gencoglu, H., Guvenc, M., Ozsahin, A.D., Kocaman, K., Aslan, A. y Etem, E. (2012). Assessment of imidacloprid toxicity on reproductive organ system of adult male rats. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47(5), 434-444. <https://doi.org/10.1080/03601234.2012.663311>
- Chen, S., Cai, L., Zhang, H., Zhang, Q., Song, J., Zhang, Z., Deng, Y., Liu, Y., Wang, X. y Fang, H. (2021). Deposition distribution, metabolism characteristics, and reduced application dose of difenoconazole in the open field and greenhouse pepper ecosystem. *Agriculture, Ecosystems y Environment* 313, 107370. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2021.107370>
- CODEX Alimentarius. (2021). LMR de plaguicidas. Recuperado el 19 de abril de 2023 de http://www.fao.org/faowhocodexalimentarius/codextexts/dbs/pestres/commodities-detail/es/lang=esyc_id=32305/09/2021
- COFEPRIS. (2021). Consulta de Registros Sanitarios de Plaguicidas, Nutrientes Vegetales y LMR. Recuperado el 19 de abril de 2023 de <http://siipris03.cofepris.gob.mx/Resoluciones/Consultas/ConWebRegPlaguicida.asp> 05/09/2021
- da Costa Morais, E. H., Collins, C. H. y Jardim, I. C. S. F. (2018). Pesticide determination in sweet peppers using QuEChERS and LC-MS/MS. *Food Chemistry* 249, 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.092>
- FAO. (2022) FAOSTAT. Recuperado el 19 de abril de 2023 de <http://www.fao.org/faostat/es/#data> 06/09/2021
- Farha, W., Abd El-Aty, A.M., Rahman, M. M., Shin, H.C. y Shim, J.H. (2016). An overview on common aspects influencing the dissipation pattern of pesticides: a review. *Environmental Monitoring and Assessment* 188(12), 693. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5709-1>
- Feola, G. y Binder, C.R. (2010). Identifying and investigating pesticide application types to promote a more sustainable pesticide use. The case of smallholders in Boyacá, Colombia. *Crop Protection*, 29(6), 612-622. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2010.01.008>
- Fernandes, T.S.M., Alcântara, D.B., Barbosa, P.G.A., Paz, M.S.D.O., Zocolo, G.J. y Nascimento, R.F.D. (2020). Matrix effect evaluation and method validation of organophosphorus pesticide residues in bell peppers (*Capsicum annuum* L.) by GC-MS determination. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(15), 1691-1706. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1657854>
- García, H.J., Leyva, M.J.B., Martínez, R.I.E., Hernández, O.M.I., Aldana, M.M.L., Rojas, G.A.E., Betancourt, L.M., Pérez, H.N.E. y Perera, R.J.H. (2018). Estado Actual de la Investigación Sobre Plaguicidas en México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 34:29-60. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.esp01.03>

- Genualdi, S.A., Killin, R.K., Woods, J., Wilson, G., Schmedding, D. y Simonich, S. L. M. (2009). Trans-Pacific and Regional Atmospheric Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Pesticides in Biomass Burning Emissions to Western North America. *Environmental Science y Technology*, 43(4), 1061-1066. <https://doi.org/10.1021/es802163c>
- Janner, D.E., Gomes, N.S., Poetini, M.R., Poletto, K.H., Musachio, E.A.S., de Almeida, F.P., Amador, E.C.M., Reginaldo, J.C., Ramborger, B.P., Roehrs, R., Prigol, M. y Guerra, G. P. (2021). Oxidative stress and decreased dopamine levels induced by imidacloprid exposure cause behavioral changes in a neurodevelopmental disorder model in *Drosophila melanogaster*. *NeuroToxicology*, 85, 79-89. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2021.05.006>
- Karalexi, M.A., Tagkas, C.F., Markozannes, G., Tseretopoulou, X., Hernández, A.F., Schüz, J., Halldorsson, T.I., Psaltopoulou, T., Petridou, E.T., Tzoulaki, I. y Ntzani, E.E. (2021). Exposure to pesticides and childhood leukemia risk: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Pollution*, 285, 117376. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117376>
- Khan, H. A.A. y Akram, W. (2017). Cyromazine resistance in a field strain of house flies, *Musca domestica* L.: Resistance risk assessment and bio-chemical mechanism. *Chemosphere* 167: 308-313. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.018>
- Lehotay, S. J. (2007). Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 90(2), 485-520. <https://doi.org/10.1093/jaoac/90.2.485>
- Leyva, M.J.B., Martínez, R.I.E., Bastidas, B.J. y Betancourt, L.M. (2017). Plaguicidas altamente peligrosos utilizados en el valle de Culiacán, Sinaloa. Recuperado el 19 de abril de 2023 de <https://www.rapam.org/wp-content/uploads/2017/09/Libro-Plaguicidas-Final-14-agst-2017sin-portada.pdf>
- Li, Z. (2022). Modeling plant uptake of organic contaminants by root vegetables: The role of diffusion, xylem, and phloem uptake routes. *Journal of Hazardous Materials* 434:128911. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128911>
- Liu, J., Zhong, Y., Liu, J., Zhang, H., Xi, J., y Wang, J. (2010). An enzyme linked immunosorbent assay for the determination of cyromazine and melamine residues in animal muscle tissues. *Food Control*, 21(11), 1482-1487. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2010.04.018>
- Lucero, B. y Muñoz-Quezada, M. T. (2021). Neurobehavioral, Neuromotor, and Neurocognitive Effects in Agricultural Workers and Their Children Exposed to Pyrethroid Pesticides: A Review. *Frontiers in Human Neuroscience*. 15. <https://doi.org/10.3389/fnhum.2021.648171>
- Martínez, V.C., Romano, C.G., Cuadras, B.A.A. y Ortega M.L.D. (2019). Plaguicidas, impacto en salud y medio ambiente en Sinaloa (México): implicaciones y retos en gobernanza ambiental. *Trayectorias Humanas Transcontinentales*, 4, 103-122. <https://doi.org/10.25965/trahs.1615>
- Mei, J., Ge, Q., Han, L., Zhang, H., Long, Z., Cui, Y., Hua, R., Yu, Y y Fang, H. (2019). Deposition, Distribution, Metabolism, and Reduced Application Dose of Thiamethoxam in a Pepper-Planted Ecosystem. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 67(43), 11848-11859. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b02645>
- Nagendran, R. (2011). Chapter 24 - Agricultural Waste and Pollution. In T.M. Letcher y D.A. Vallero (Eds.), *Waste* (pp. 341-355). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381475-3.10024-5>
- Navarro, L., Camacho, R., López, J.E. y Saldarriaga, J.F. (2021). Assessment of the potential risk of leaching pesticides in agricultural soils: study case Tibasosa, Boyacá, Colombia. *Heliyon* 7(11), e08301. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08301>

- Oluseun, I. A. y Adebukola, A.O. (2020). Agricultural Solid Wastes: Causes, Effects, and Effective Management. In M. S. Hosam (Ed.), *Strategies of Sustainable Solid Waste Management* (pp. Ch. 10). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93601>
- OMS. (2020). *Clasificación recomendada por la OMS de los plaguicidas por el peligro que presentan y directrices para la clasificación de 2019*. Recuperado el 19 de abril de 2023 de <https://www.who.int/es/publications/i/item/9789240056662>
- Pérez, M.A., Navarro, H. y Miranda, E. (2013). Residuos de Plaguicidas en Hortalizas: Problemática y Riesgo en México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29, 45-65. <https://www.revistascca.unam.mx/rica/index.php/rica/article/view/41423>
- Qian, L., Cui, F., Yang, Y., Liu, Y., Qi, S. y Wang, C. (2018). Mechanisms of developmental toxicity in zebrafish embryos (*Danio rerio*) induced by boscalid. *Science of The Total Environment*, 634, 478-487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.012>
- Qian, L., Qi, S., Zhang, J., Duan, M., Schlenk, D., Jiang, J. y Wang, C. (2020). Exposure to Boscalid Induces Reproductive Toxicity of Zebrafish by Gender-Specific Alterations in Steroidogenesis. *Environmental Science y Technology*, 54(22), 14275-14287. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02871>
- Qian, L., Zhang, J., Chen, X., Qi, S., Wu, P., Wang, C. y Wang, C. (2019). Toxic effects of boscalid in adult zebrafish (*Danio rerio*) on carbohydrate and lipid metabolism. *Environmental Pollution*, 247, 775-782. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.054>
- Rodríguez, A.B.A., Martínez R.L.M., Peregrina, L.A.A., Ortiz A.C.I. y Cárdenas H.O.G. (2019). Análisis de residuos de plaguicidas en el agua superficial de la cuenca del río Ayuquila-Armería, México. *Terra Latinoamericana*, 37(2), 151-161. <https://doi.org/10.28940/terra.v37i2.462>
- Santiago-De la Rosa, N., Mugica-Álvarez, V., Cereceda-Balic, F., Guerrero, F., Yáñez, K., y Lapuerta, M. (2017). Emission factors from different burning stages of agriculture wastes in Mexico. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(31): 24297-24310. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0049-4>
- SEDER. (2016). *Planeación Agrícola Nacional*. Recuperado el 19 de abril de 2023 de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/257072/Potencial-Chiles_y_Pimientos-parte_uno.pdf 05/09/2021
- SIAP. (2022). *Producción Agrícola*. Recuperado el 19 de abril de 2023 de <https://nube.siap.gob.mx/cierreagricola/>
- Singh, Y., Mandal, K. y Singh, B. (2015). Persistence and risk assessment of cypermethrin residues on chilli (*Capsicum annuum* L.). *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(3), 120. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4341-9>
- UE. (2021). *EU pesticide database*. Recuperado el 19 de abril de 2023 de <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/mrls/?event=search.pr> 05/09/2021
- USDA. (2021). *Pesticide Data Program*. Recuperado el 19 de abril de 2023 de <https://www.ams.usda.gov/datasets/pdp>
- Wahyuni, Y., Ballester, A.-R., Sudarmonowati, E., Bino, R. J. y Bovy, A.G. (2013). Secondary Metabolites of Capsicum Species and Their Importance in the Human Diet. *Journal of Natural Products*, 76(4), 783-793. <https://doi.org/10.1021/np300898z>
- Wang, H., Meng, Z., Liu, F., Zhou, L., Su, M., Meng, Y., Zhang, S., Liao, X., Cao, Z. y Lu, H. (2020). Characterization of boscalid-induced oxidative stress and neurodevelopmental toxicity in zebrafish embryos. *Chemosphere*, 238, 124753. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124753>
- Yang, T., Doherty, J., Guo, H., Zhao, B., Clark, J. M., Xing, B., Hou, R. y He, L. (2019). Real-Time Monitoring of Pesticide Translocation in Tomato Plants by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 91(3), 2093-2099. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04522>
- Zhu, Y.-Z., Zhao, M.-A., Nan Feng, Y. y Han Kim, J. (2014). Multiresidue method for the determination of 227 pesticides in hot pepper (*Capsicum annuum* L.) by liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 37(20), 2947-2954. <https://doi.org/10.1002/jssc.201400536>