

## Comparación de técnicas analíticas para la determinación de plaguicidas organofosforados en muestras agrícolas

### Comparison of analytical techniques for the determination of organophosphate pesticides in agricultural samples

Valeria Maldonado-Ortega\*, Ernesto Cerna-Chávez\*, Omegar Hernández-Bautista\*\*, Yisa María Ochoa-Fuentes\*✉

Maldonado-Ortega, V., Cerna-Chávez, E., Hernández-Bautista, O., & Ochoa-Fuentes, Y. M. (2022). Comparación de técnicas analíticas para la determinación de plaguicidas organofosforados en muestras agrícolas. *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*, e3168, <https://doi.org/10.33064/iycuaa2022853168>

#### RESUMEN

Los plaguicidas son considerados sustancias de interés y blanco de estudio debido a los efectos secundarios que tienen en el medio ambiente y la salud humana. El seguimiento de sus residuos facilita el monitoreo de la posible contaminación en alimentos que consumimos diariamente. El objetivo fue comparar dos técnicas para validar la espectrofotometría como alternativa para la detección de plaguicidas organofosforados. Se evaluaron muestras de suelo, agua y chile de los estados de Aguascalientes, Sinaloa y Tamaulipas, por cromatografía líquida de alta eficiencia y espectrofotometría. Los datos se compararon con el programa R 3.6 y el paquete *Agricolae* 1.3. Se observó similitud estadística en la mayoría de los plaguicidas monitoreados: malatión, metamidofos y clorpirifos, por lo cual se recomienda la espectrofotometría como técnica alternativa para su detección; sin embargo, para monocrotofos se sugiere seguir con estudios.

**Palabras clave:** plaguicidas; medio ambiente; método analítico; residuo; cromatografía; espectrofotometría.

#### ABSTRACT

Pesticides are considered substances of interest and targets of study due to the secondary effects they have on the environment and on human health. The monitoring of pesticide residues is important to trace the possible contamination of the food we consume daily. The objective was to compare two techniques for the validation of

**Recibido: 6 de mayo de 2021, Aceptado: 10 de septiembre de 2021**

\*Departamento de Parasitología Agrícola, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Calz. Antonio Narro 1923, Buenavista, C. P. 25315, Saltillo, Coahuila, México. Correo electrónico: valepolanco567@gmail.com; jabaly1@yahoo.com; yisa8a@yahoo.com ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5317-3077>; <https://orcid.org/0000-0003-2263-4322>; <https://orcid.org/0000-0001-7859-8434>

\*\*Culfa S. A. de C. V. Blvd. Luis Echeverría Álvarez 1700, Col. Altavista, C. P. 89880, Cd. Mante, Tamaulipas, México. Correo electrónico: omegarhbaautista@gmail.com ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0845-5678>

✉Autora para correspondencia

spectrophotometry as a detection alternative. Soil, water and chili samples from the states of Aguascalientes, Sinaloa and Tamaulipas were evaluated by high efficiency liquid chromatography and spectrophotometry. The data was compared with the R 3.6 program and the 1.3 Agricolae package. Statistical similarity was observed in the monitored pesticides: Malathion, methamidophos and chlorpyrifos, for which, spectrophotometry is recommended as an alternative detection technique for these; however, for monocrotophos further studies are suggested.

**Keywords:** pesticides; environment; analytical method; residue; chromatography; spectrophotometry.

## INTRODUCCIÓN

El seguimiento de residuos de plaguicidas en alimentos es un objetivo prioritario llevado a cabo con el fin de obtener una evaluación de la calidad de los alimentos y evitar posibles riesgos para la salud humana. Por tanto, se han ido desarrollando métodos con el fin de determinar la presencia de estos residuos, lo cual es tarea difícil debido al hecho de que los compuestos de diferente polaridad, solubilidad y volatilidad deben extraerse y analizarse a la vez (Araoud, Douki, Rhim, Najjar, & Gazzah, 2007).

Se han reportado métodos analíticos para la determinación de residuos de plaguicidas en frutas y verduras. La cromatografía de gases y de líquidos son utilizadas comúnmente para separar plaguicidas objetivo de mezclas. Dentro de sus desventajas se mencionan el uso de solventes nocivos para la salud, la automatización de los equipos, la necesidad de personal especializado que requiere largos periodos de entrenamiento, así como un complicado procesamiento de datos (Hird, Lau, Schuhmacher, & Krska, 2014). Con el tiempo se ha realizado la búsqueda y aceptación de métodos de detección de bajo costo e igual de sensibles, como las técnicas inmunoquímicas y colorimétricas usadas por Maldonado-Ortega, Ochoa-Fuentes y Cerna-Chávez (2020).

El objetivo del presente trabajo fue validar la técnica colorimétrica por medio de espectrofotometría Uv/Vis como alternativa para la detección de residuos de plaguicidas organofosforados y compararla con la cromatografía líquida de alta eficiencia.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El muestreo se llevó a cabo en Unidades de Producción (UDP) de los estados de Aguascalientes, Sinaloa y Tamaulipas dedicados a la producción de chile. Se tomaron muestras de suelo y agua de cinco UDP por localidad; para suelo se seleccionó una hectárea donde se tomaron 10 puntos. El muestreo de agua se llevó a cabo de acuerdo a la NOM-014-SSA1-1993 y el muestreo de fruto fue al azar.

## Preparaciones y estandarizaciones

**Preparación de muestras de suelo.** El pretratamiento de las muestras fue bajo extracción Soxhlet. El producto final fue almacenado en frascos ámbar.

**Preparación de muestras de agua.** Se llevó a cabo por extracción líquido-líquido, utilizando hexano-acetona.

**Preparación de muestras de chile.** Se utilizó el método QuEChERS.

**Preparación de estándares.** Previo a la cuantificación de residuos de plaguicidas se realizó una curva de calibración para cada uno de los plaguicidas a estudiar, se utilizaron seis estándares.

**Estandarización para la determinación de plaguicidas organofosforados por medio de espectrofotometría UV/Vis.** Se agregaron 0.2 ml de NBP (45% acetona) a 2 ml de muestra, mezclándolo en vortex. La mezcla se llevó hasta los 100 °C por 20 min y después se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se agregó 0.2 ml de TEP y 2 ml de éter dietílico, posteriormente se extrajeron los complejos de color formados vertiéndolos en celdas de cuarzo para su análisis mediante un espectrofotómetro UV-Vis (VELAB) a 540 nm.

**Estandarización para la determinación de plaguicidas organofosforados por medio de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).** Previo a la cuantificación de residuos de plaguicidas se realizó una curva de calibración para cada uno de los plaguicidas a estudiar.

Se realizó un análisis de varianza no paramétrico empleando el método de Kruskal-Wallis. Se compararon los tratamientos mediante la prueba post-hoc utilizando el criterio de la diferencia menos significativa de Fisher con el programa R 3.6 y el paquete Agricolae 1.3

## RESULTADOS

Para el caso de las muestras de suelo de Aguascalientes (Anexo 1) las dos metodologías evaluadas son pertenecientes al mismo grupo estadístico en los cuatro insecticidas, caso contrario al suelo en Sinaloa, donde hay una variante en monocrotofos. En el caso de las muestras de chile del estado de Aguascalientes los plaguicidas metamidofos y clorpirifos son estadísticamente similares; caso contrario al estado de Sinaloa, en donde se observa el mismo patrón del suelo con el insecticida monocrotofos; en las muestras de agua los cuatro insecticidas evaluados son estadísticamente similares para ambas técnicas. En el estado de Tamaulipas sólo se tomaron muestras de suelo, el insecticida monocrotofos sigue comportándose de manera irregular.

## DISCUSIÓN

Li et al. (2016) determinaron residuos de plaguicidas organofosforados en repollo por medio de la técnica colorimétrica de Ellman y por cromatografía de gases. Se observó que no había diferencia significativa entre ambas técnicas, se demostró que no existen interferentes para la técnica colorimétrica, indicándola como alternativa o sustitución

de la cromatografía. Romero-Natale et al. (2019) determinaron glifosato en muestras de agua subterránea y agua potable a través de una técnica colorimétrica desarrollada a partir de un complejo de color formado por la unión del herbicida con partículas de níquel, los análisis fueron realizados sin interferencia de sales en las muestras haciendo de este tipo de técnicas una opción viable de detección.

## CONCLUSIONES

Las dos metodologías evaluadas funcionan y se recomienda la espectrofotometría UV/Vis como técnica alternativa para la detección de malatión, clorpirifos y metamidofos, pero no es recomendable para determinar monocrotofos.

## REFERENCIAS

- Araoud, M., Douki, W., Rhim, A., Najjar, M. F., & Gazzah, N. (2007). Multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42, 179-187. doi: 10.1080/03601230601123474
- Hird, S. J., Lau, B. P.-Y., Schuhmacher, R., & Krska, R. (2014). Liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of chemical contaminants in food. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 59, 59-72. doi: 10.1016/j.trac.2014.04.005
- Li, Y., Hou, C., Lei, J., Deng, B., Huang, J., & Yang, M. (2016). Detection of organophosphorus pesticides with colorimetry and computer image analysis. *Analytical Sciences*, 32(7), 719-724. doi: 10.2116/analsci.32.719
- Maldonado-Ortega, V., Ochoa-Fuentes, Y. M., & Cerna-Chávez, E. (2020). Determinación de plaguicidas organofosforados a trabajadores de control de plagas del estado de Coahuila. *Horizonte Sanitario*, 19(2), 217-222. doi: 10.19136/hs.a19n2.3640
- Romero-Natale, A., Palchetti, I., Avelar, M., González-Vergara, E., Garate-Morales, J. L., & Torres, E. (2019). Spectrophotometric detection of glyphosate in water by complex formation between bis 5-phenyldipyrrinate of nickel (II) and glyphosate. *Water*, 11(4), 719. doi: 10.3390/w11040719

## Anexo1

## Comparación de técnicas en muestras agrícolas

Contenido de insecticida en suelo (mg/g)																				
AGUASCALIENTES																				
Metamidofos					Malatión					Clorpirifos					Monocrotofós					
	$\bar{x}$	sd	RIC	Rango	Gpo	$\bar{x}$	sd	RIC	Rango	Gpo	$\bar{x}$	sd	RIC	Rango	Gpo	$\bar{x}$	sd	RIC	Rango	Gpo
UV	0,02325	0,0114	0.0175-0.03	9,06	a	0,01425	0,0096	0.00625-0.02	8,5625	a	0,0575	0,0465	0.0175-0.09	8,3125	a	0,0387	0,0304	0.01-0.0575	9,6875	a
HPLC	0,02325	0,0126	0.01-0.03	7,93	a	0,02337	0,0319	0.00725-0.02	8,4375	a	0,0675	0,0634	0.025-0.0825	8,6875	a	0,0235	0,0201	0.01-0.0275	7,3125	a
SINALOA																				
UV	0,00666	0,0041	0.005-0.009	3,5	a	0,0076	0,002	0.0065-0.0085	3,166	a	0,0223	0,0132	0.0185-0.0300	4	a	0,03	0,0173	0.0200-0.035	5	a
HPLC	0,00866	0,0098	0.003-0.012	3,5	a	0,014	0,0144	0.0060-0.0200	3,833	a	0,0183	0,0076	0.0150-0.0225	3	a	0,0096	0,000577	0.0095-0.010	2	b
TAMAULIPAS																				
UV	0,0117	0,0047	0.01-0.01	17,388	a	0,0344	0,043	0.02-0.0275	16,416	a	0,0294	0,0151	0.01-0.04	19,166	a	0,2	0,097	0.10-0.30	27,5	a
HPLC	0,0141	0,0062	0.00625-0.02	19,611	a	0,0505	0,0886	0.02-0.03	20,583	a	0,0338	0,0272	0.01-0.03	17,833	a	0,0288	0,0229	0.01-0.03	7,5	b
Contenido de insecticida en chile (mg/g)																				
AGUASCALIENTES																				
UV	0,016	0,0077	0.01-0.02	7,6875	a	0,0115	0,00730949	0.0065-0.02	6,125	b	0,0475	0,03150964	0.0275-0.075	9,75	a	0,0325	0,0212132	0.01750-0.0525	11,375	b
HPLC	0,02125	0,0145	0.01-0.03	9,3125	a	0,029	0,01763114	0.0175-0.0425	10,875	a	0,0325	0,02659216	0.0175-0.035	7,25	a	0,00925	0,00820714	0.00175-0.01625	5,625	a
SINALOA																				
UV	0,0266	0,0208	0.015-0.035	3,166	a	0,02	0,01	0.015-0.025	3,833	a	0,0533	0,01527525	0.045-0.060	2,5	a	0,0333	0,02516611	0.0200-0.0450	5	a
HPLC	0,0266	0,0057	0.025-0.030	3,833	a	0,016	0,0057735	0.015-0.020	3,166	a	0,1066	0,06658328	0.070-0.135	4,5	a	0,004	0,001	0.0035-0.0045	2	b
Concentración de insecticida en agua (mg/ml)																				
SINALOA																				
UV	0,03	0,01732	0.020-0.035	4,333	a	0,0266	0,0115	0.020-0.03	4,333	a	0,06	0,036	0.045-0.08	4,333	a	0,04	0,0264	0.030-0.055	4	a
HPLC	0,0166	0,00577	0.015-0.020	2,666	a	0,0166	0,0057	0.015-0.02	2,666	a	0,0366	0,023	0.030-0.05	2,666	a	0,0333	0,0208	0.025-0.045	3	a

Nota: Sd: Desviación estándar; RIC: Rango intercuantil; \* Métodos con diferente letra por cada insecticida son estadísticamente significativos.



Esta obra está bajo una licencia internacional [Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Usted es libre de Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato  
Adaptar — remezclar, transformar y construir a partir del material  
La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Atribución — Usted debe dar crédito de manera adecuada, brindar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.

NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con propósitos comerciales.  
CompartirIgual — Si remezcla, transforma o crea a partir del material, debe distribuir su contribución bajo la misma licencia del original.