



Residuos de pesticidas organofosforados en frutas obtenidas de plazas de mercado y supermercados en Cartagena, Colombia

Organophosphorus pesticide residues in fruits obtained from market places and supermarkets in Cartagena, Colombia

Dra. Beatriz E. Jaramillo-Colorado, Lic. Flor Palacio-Herrera, Lic. Ingrid Pérez-Sierra

Universidad de Cartagena, Campus San Pablo, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Grupo de Investigaciones Agroquímicas, Programa de Química, Cartagena, Colombia.

RESUMEN. Se realizó un estudio de los residuos de pesticidas organofosforados presentes en frutas de alto consumo en la zona tropical de Colombia, exactamente en la ciudad de Cartagena de indias, cuyas frutas provienen de distintos puntos de venta. las cuales fueron mango, guayaba y papaya, se cualificaron mediante cromatografía de gases acoplada a masas donde se confirmó la presencia de pesticidas organofosforados, encontrando: Clorpirifós, Disulfoton, Forato, Anzinfosmetil, Malation, Fenclorfos y Dementon -s-metilsulfon. Utilizando el método mencionado anteriormente se cuantificaron algunos de los pesticidas los cuales fueron: Disulfoton el cual arrojo para muestras de centros comerciales un intervalo de concentración de 0.19 ppm – 5.19 ppm, para las de plazas de mercado 0.35ppm -6.27ppm, Clorpirifós se detectó solo en una muestra a 21.5 ppm y Anzinfosmetil se encuentra de 0.5 ppm-16.4 ppm para las muestras de centro comercial y para las de plaza de mercado 1.26 ppm–18.8 ppm.

Palabras clave: frutas tropicales, organofosforado, cromatografía.

ABSTRACT. A study of residues of organ phosphorus pesticides in high consumption fruits took place in the tropical zone of Colombia, exactly in the city of Cartagena de Indias, whose fruits come from different outlets. The fruits were mango, guava and papaya and they were qualified by gas chromatography coupled to mass where the presence of organophosphate pesticides was confirmed by finding chlorpyrifos, disulfoton, phorate, Anzinfosmetil, Malathion, and Dementon Fenclorphos -s-metilsulfon. Using the above mentioned method some of the pesticides were quantified. They were: Disulfoton which had, for samples from malls, a concentration range of 0.19 ppm - 5.19 ppm, for marketplaces of 6.27ppm - 0.35ppm, Chlorpyrifos which was detected only in one sample to 21.5 ppm and Anzinfosmetil that was of 0.5 ppm-16.4 ppm for samples from mall and of 1.26 ppm - 18.8 ppm in the ones from marketplace.

Keywords: tropical fruits, organophosphate, chromatography.

INTRODUCCIÓN

Los plaguicidas juegan un papel clave en la agricultura moderna para el control de las plagas que amenazan nuestros cultivos. En muchos casos, los niveles de productividad y rentabilidad de un cultivo solo se pueden alcanzar mediante la aplicación de plaguicidas. Sin embargo, frecuentemente el uso indebido de estos plaguicidas implica una amenaza para los agricultores que los aplican, para los consumidores de los productos agrícolas y para el medio ambiente (Yanggen *et*

INTRODUCTION

With the use of organic-synthesized insecticides after World War II, an era of progress in controlling pests began, achieving the phytosanitary protection of agricultural crops and therefore an increase in yields. The entomological research at that time was devoted almost exclusively to test new insecticides to meet the demands of companies of agrochemicals which became a race to win the market by insecticides increasingly effective and broad-spectrum (Yanggen *et al.*, 2003). Pesticides play an important role in

al., 2003). Aunque los pesticidas pueden tener diferentes vías de contacto con los organismos vivos tales como inhalación, exposición dérmica, ingesta a través de la dieta alimenticia. Los alimentos han sido reconocidos como la principal ruta de exposición de residuos de pesticidas a consumidores que no trabajan con ellos (Juraske *et al.*, 2009). De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), el 30% del consumo de alimentos consiste en frutas en verduras (WHO, 2003). Por otra parte, las frutas y vegetales son consumido crudos o semi-procesados y como consecuencia se espera que contengan niveles de residuos de pesticidas más altos que otros grupos de alimentos de origen vegetal (Quijano *et al.*, 2016).

Algunos plaguicidas son cancerígenos y pueden causar mal funcionamiento en los sistemas nervioso y reproductivo, incluso a bajas concentraciones, pueden ser extremadamente perjudiciales para la salud humana (Varsamis *et al.*, 2008). Entre varios tipos de pesticidas, el grupo de los organofosforados (OFs) es ampliamente usado en actividades agrícolas, fueron extensivamente utilizados en el control de insectos en las cosechas debido a su alta toxicidad y persistencia moderada en el ambiente (Yu *et al.*, 2016). Los OFs actúan, generalmente, como inhibidores de la acetilcolinesterasa. Sus propiedades físico-químicas varían ampliamente, como la solubilidad en agua, Kow, presión de vapor, peso molecular y estabilidad térmica (Fytianos *et al.*, 2006).

Las frutas tropicales principales corresponden aproximadamente al 75% de la producción mundial de frutas tropicales frescas, el mango es la variedad principal de frutas tropicales que se produce en todo el mundo seguido de la piña, la papaya y el aguacate. La producción mundial de mangos para 2010 se estimó en 37,2 millones de toneladas, Asia (75%), América Latina y el Caribe (14%) y África (10%) como principales productores (FAO, 2004). Colombia es el tercer país, después de Brasil y México, en tener el mayor consumo de plaguicidas en América Latina, superó los 28 millones de kilos, de los cuales el 97% eran insecticidas (organofosforados y carbamatos, principalmente), herbicidas y fungicidas¹.

El objetivo de este estudio fue cuantificar las concentraciones de OFs en frutas frescas consumidas por los habitantes locales de la ciudad de Cartagena. La importancia de este trabajo radica en el hecho de que los datos sobre residuos de plaguicidas organofosforados en frutas son escasos y difíciles de conseguir en muchas regiones del país.

MÉTODOS

Preparación de las muestras. Las muestras de frutas *Carica papaya* (papaya), *Mangifera indica* (mango) y *Psidium guava* (guayaba) fueron seleccionados al azar en el mercado local y un supermercado de la ciudad de Cartagena, departamento de Bolívar, Colombia. El peso de la muestra (húmeda) fue de al menos 1 kg para tamaños de medio a pequeño de producto fresco. Estas colocaron en bolsas Ziploc, una vez etiquetadas

improving farming efficiency, and approximately 1,000 pesticides are used in the world. However, a recent trend in increasing social requirements for food security and stricter regulations for pesticides can be seen worldwide (Juraske *et al.*, 2009).

Although pesticides may have different ways of contact, such as inhalation, dermal exposure and dietary intake, food has been recognized as the main exposure route to pesticide residues for consumers not working with pesticides (Juraske *et al.*, 2009). According to the World Health Organization (WHO), food consumption consists on average of 30% of fruits and vegetables (WHO, 2003). On the other hand, fruits and vegetables are frequently consumed raw or semi-processed and as a consequence it is expected that they contain higher pesticide-residue levels than other food groups of plant origin (Quijano *et al.*, 2016).

Since some pesticides are carcinogenic and some can cause malfunctions in the nervous and reproductive systems, even at low concentrations, they can be extremely harmful to human health (Varsamis *et al.*, 2008). Among various pesticide types, organophosphorus pesticide (OPs) group is widely utilized in agricultural activities, they were extensively used to control various insects on crops due to high toxicity and moderate environmental persistence (Yu *et al.*, 2016). OPs generally act as cholinesterase inhibitors. Their physicochemical properties vary widely as water solubility, Kow, vapour pressure, molecular weight and thermal stability (Fytianos *et al.*, 2006).

Tropical fruit supply accounts for 12% of world production, with mango (52%), pineapple (29%) and papaya (14%). The world mango production for 2010 was estimated at 37.2 million tons. Asia (75%), Latin America and the Caribbean (14%) and Africa (10%) are the main producers (FAO, 2004). Colombia is the third country, after Brazil and Mexico, having increased use of pesticides in Latin America, exceeded 28 million kilograms, of which 97% were insecticides (organophosphates and carbamates mainly), herbicides and fungicides¹.

The purpose of this study was to quantify the concentrations of OPs in fresh fruits consumed by local inhabitants of Cartagena city. The importance of this work lies in the fact that data on residues of organophosphorus pesticides in fruits are scarce and difficult to be obtained in many regions of the country.

METHODS

Samples preparation. The fruit samples *Carica papaya* (papaya), *Mangifera indica* (mango) and *Psidium guava* (guava) were selected in random from the local market and supermarket of Cartagena city, Department of Bolívar, Colombia. The sample wet weight was at least 1 kg for small and medium sized of fresh product. Sample fruits were placed in Ziploc bags, once labeled and stored on ice were transported to the laboratory of the Agrochemical Research Group from University of Cartagena, where they were stored at -20 °C.

Lyophilizing fruits. The fruit samples were lyophilized using a LABCONCO Freezone 2.5 and the dried material was sieved and pulverized to a particle size of 0.25 mm.

¹ GONZÁLEZ, V.G.: Intoxicación por plaguicidas: casuística del hospital universitario del caribe y de la clínica universitaria San Juan de Dios de Cartagena, [en línea], Universidad Nacional de Colombia, Tesis de Maestría, Bogotá, Colombia, 100 p., CODIGO: 598928, 2010, Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/4258/1/598928.2011.pdf>, [Consulta: 16 de septiembre de 2016].

y almacenadas en hielo fueron transportadas al laboratorio del Grupo de Investigaciones Agroquímicas de la Universidad de Cartagena, donde se almacenaron a -20°C .

Frutas liofilizadas. Las muestras de la fruta se liofilizaron usando un equipo *LABCONCO Freezone 2.5* y el material seco se tamizó y se pulverizaron para un tamaño de partícula de 0,25 mm.

Preparación de estándares de OFs. Se preparó una solución madre de patrones individuales de OP (100 ppm) (estándares anzinfosmetil, malation, clorpirifos (Dr. Ehrenstorfer, Augsburg-Alemania), en n-hexano y se almacenó en frasco de color ámbar a 4°C . Se prepararon disoluciones a partir de la solución madre para producir concentraciones finales de 10, 5, 2,5 y 1 ppm en (hexano-acetona 80:20).

Extracción de los pesticidas. Se utilizó la extracción Soxhlet. El disolvente empleado para esta extracción fue Hexano-acetona (química Panreac, Barcelona España), se prepararon 50 mL en una proporción de 4:1, respectivamente, a continuación 5 g de la muestra se colocó en un cartucho de celulosa y se llevó a cabo la extracción durante 18 horas por muestra. El extracto obtenido se concentró hasta 10 mL en un concentrador Kuderna-Danish

Limpeza del extracto. Con el fin de eliminar impurezas de la muestra, El extracto se pasó a través de una columna pequeña de vidrio, que contenía algodón, sulfato de sodio anhidro, Florisil (Supelco, Phillipsburg, NJ, EE.UU.), el extracto obtenido se concentró a 1 mL bajo una corriente de nitrógeno.

Determinación cromatográfica. El análisis cromatográfico de extractos de las frutas se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 4890D*, equipado con un puerto de inyección *split / Splitless* (230°C , *Splitless*) y un detector de ionización de llama (FID) (300°C). Para la separación de las mezclas se utilizaron columnas capilares: HP-5 (30 m x 0,32 mm d.i x 0,25 μm df), fase estacionaria 5% difenil-95% de polidimetilsiloxano (J & W Scientific, EE.UU.). Gas portador, helio, ajustado a una velocidad de 35 cm / seg.). La programación de la temperatura del horno fue: 50°C (1 min), rampa de 50 a 280°C a $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$, temperatura final 280°C (5 min).

Análisis GC-MS. Se usó un cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 7890A Network GC* (Palo Alto, California, EE.UU.) acoplado a un detector selectivo de masas (MSD) *Agilent Technologies 5975* sistema de GC-MS inerte, equipado con un inyector automático *Agilent Technologies 4513A*. La columna utilizada fue una columna capilar HP-5MS (30 m x 0.25 mm) recubiertas con 5% difenil-95% de polidimetilsiloxano (0,25 μm de espesor de fase) (J & W Scientific, USA), el gas portador fue helio (calidad 5.0, 99,99%) a 87 kPa (1,17 ml / min); el modo de inyección fue sin división (*splitless*), el volumen de muestra inyectada fue de 1 mL. Los espectros de masas se obtuvieron por ionización por impacto electrónico (EI) y la energía de 70 eV. Las temperaturas de la línea de cámara de ionización y la transferencia fueron 230°C y 300°C , respectivamente, y el rango de masas de adquisición fue de 50-500 m/z.

Preparation of Ops standards. Individual stock standard solution of OP was prepared (100 ppm) (standards anzinfosmetil, malathion and chlorpyrifos (Dr. Ehrenstorfer, Augsburg-Germany) in n-hexane, and stored in amber bottles at 4°C . Solutions were prepared by diluting the standard solutions to produce final concentrations of 10, 5, 2.5 and 1 ppm in Hexane-Acetone (80:20). Stock and working solutions were stored at 4°C .

Extraction. Soxhlet extraction was used. The solvent employed for this extraction was Hexane-acetone (Panreac chemistry, Barcelona Spain). 50 mL were prepared in a ratio of 4:1, respectively, then 5 g of the sample were placed in a cellulose cartridge and the extraction lasted 18 hours per sample. The extract obtained was concentrated to 10 mL on a concentrator Kuderna-Danish.

Clean up. In order to eliminate the impurities of the sample, the extract was passed through a small glass column which contained cotton, anhydrous sodium sulfate, florisil (Supelco, Phillipsburg, NJ, USA). The residue obtained was concentrated to 1 mL under nitrogen stream.

Chromatographic determination. The chromatographic analysis of the extracts from fruit samples was carried out in a gas chromatograph *Agilent Technologies 4890D*, equipped with an injection port *split/splitless* (230°C , *splitless* mode) and a flame ionization detector (FID) (300°C). For the separation of the mixtures capillary columns HP-5 (30 m x 0.32 mm i.d x 0.25 μm d_f), stationary phase 5% diphenyl-95% polydimethylsiloxane (J&W Scientific, USA) were used. Helium was used as a carrier gas; adjust to a rate of 35cm/seg. . The oven temperature programmed was 50°C (1 min), 50 - 280°C at $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 280°C (5 min).

GC- MS analyses. Were carried out using a gas chromatograph *Agilent Technologies 7890A Network GC* (Palo Alto, California, USA) coupled to a mass selective detector (MSD) *Agilent Technologies 5975* inert GC-MS system, equipped with an automatic injector *Agilent 4513A*. The column used was a capillary column HP-5MS (30m x 0.25 mm id) coated with 5% diphenyl-95% polydimethylsiloxane (0.25 μm phase thickness) (J&W Scientific, USA), the carrier gas was helium (quality grade 5.0, 99.99%) at 87 kPa (1.17 mL/min); the injection mode was *splitless*, the sample volume injected was 1 μL . The mass spectra were obtained by electron-impact ionization (EI) and energy of 70 eV. The temperatures of the ionization chamber and transfer line were 230°C and 300°C , respectively, and the acquisition mass range was 50-500 m/z.

RESULTS AND DISCUSSION

Chromatographic Method The linearity of the method was done over a concentration range of 1.0-10 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Good linearity was obtained with regression equation ($y = mx + b$) and correlation coefficients of regression ($R^2 > 0.9925$) for all the compounds. The standard curve was made up by using the peak area (Y) and the concentration (X). The curves of each compound can be seen in Figure 1. Figure 2 shows the typical chromatogram and Mass spectrum of Disulfoton, chlorpyrifos and azinfosmethyl obtained by GC-MSD.

Table 1 allows observing how reliable the method used resulted for each pesticide compound. The recoveries obtained for

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Método cromatográfico. La linealidad del método fue hecha sobre un intervalo de concentración de 1,0 a 10 µg / mL. Buena linealidad se obtuvo con la ecuación de regresión ($y = mx + b$) y los coeficientes de correlación de la regresión ($R^2 > 0,9925$) para todos los compuestos. La curva estándar se realizó mediante el uso del área del pico cromatográfico de cada compuesto (Y) y la concentración (X). Las curvas de cada uno de ellos se pueden ver en la Figura 1. Mientras que, la Figura 2 muestra el cromatograma típico y espectros de masas de disulfotón, clorpirifos y azinfosmetil obtenidos por GC-MSD.

the three pesticides OPs were between 80 % to 109 % which places these results within the suggested range according to European Commission regulation, recovery values between 70% and 120% (European Commission Health, 2005). The results of the relative standard deviation (RSD%), were between 0-12 %, which are within the allowed limit for this value to pesticides in accordance with SANCO (plant health - pesticide residues (Ravelo *et al.*, 2008; European Commission Health, 2013). The recoveries (%) from OPs obtained in this research in mango and papaya were consistent with those reported in work done in India, Kuwait,

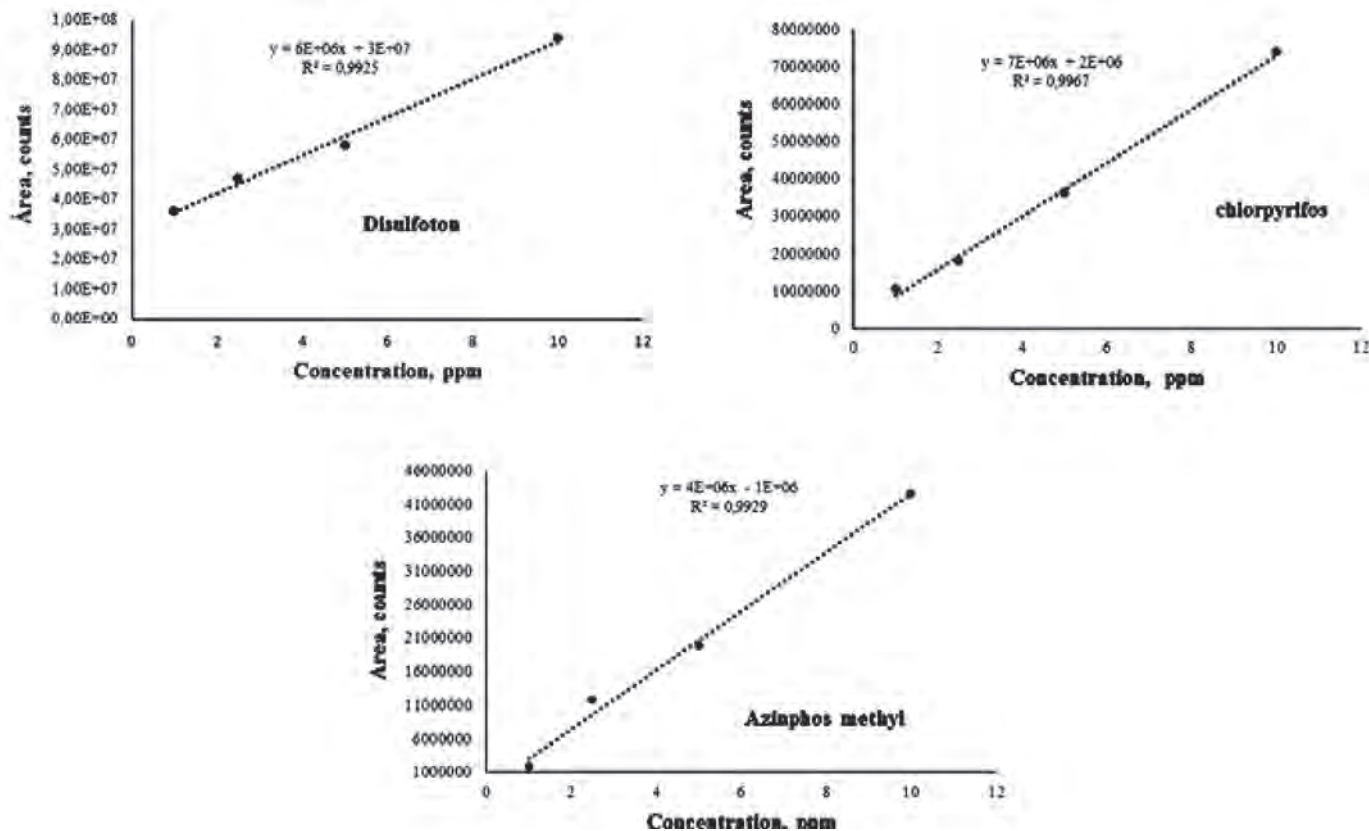


FIGURA 1. Curvas de calibración de disulfotón, clorpirifos y Azinfosmetil.
 FIGURE 1. Curves of calibration of disulfotón, chlorpyrifos and Azinphosmethyl.

La Tabla 1 permite observar qué tan confiable es el método utilizado para la determinación de cada compuesto pesticida. Las recuperaciones obtenidas para los tres plaguicidas OF estuvieron de entre 80% a 109%, estos resultados están dentro del rango sugerido, de acuerdo con la regulación de la Comisión Europea, con valores de recuperación entre 70% y 120% (European Commission Health, 2005). Los resultados de la desviación estándar relativa (RSD%) estuvieron entre 0 a 12%, estos resultados están dentro del límite permitido residuos de pesticidas de acuerdo con SANCO (sanidad vegetal - residuos de plaguicidas) (Ravelo *et al.*, 2008; European Commission Health, 2013). Los porcentajes de recuperación (%) obtenidos en esta investigación respecto a mango y papaya fueron consistentes con los reportados en investigaciones hechas en India, Kuwait, Brasil, Suecia, entre otros (Sharma *et al.*, 2010).

Brazil, Sweden, among others (Sharma *et al.*, 2010).

Table 2 exhibited the OPs found in the fruit extracts. In this work, OPs residues exceeding the Maximum Residue Limits (MRLs) were found in 3 different sample fruits. Guava samples have fewer OPs, disulfotón was found in guava samples; but chlorpyrifos and azinphosmethyl were not detected. Disulfotón and Azinphosmethyl were present in mango and papaya (from supermarket and marketplace) outperformed the MRL allowed. Chlorpyrifos was found only in mango obtained in the supermarket samples (exceeding the allowed MRL) (European Commission Health, 2013).

The presence of pesticides in food receives worldwide attention. It is the responsibility of the government authorities to register and set the maximum residue limits

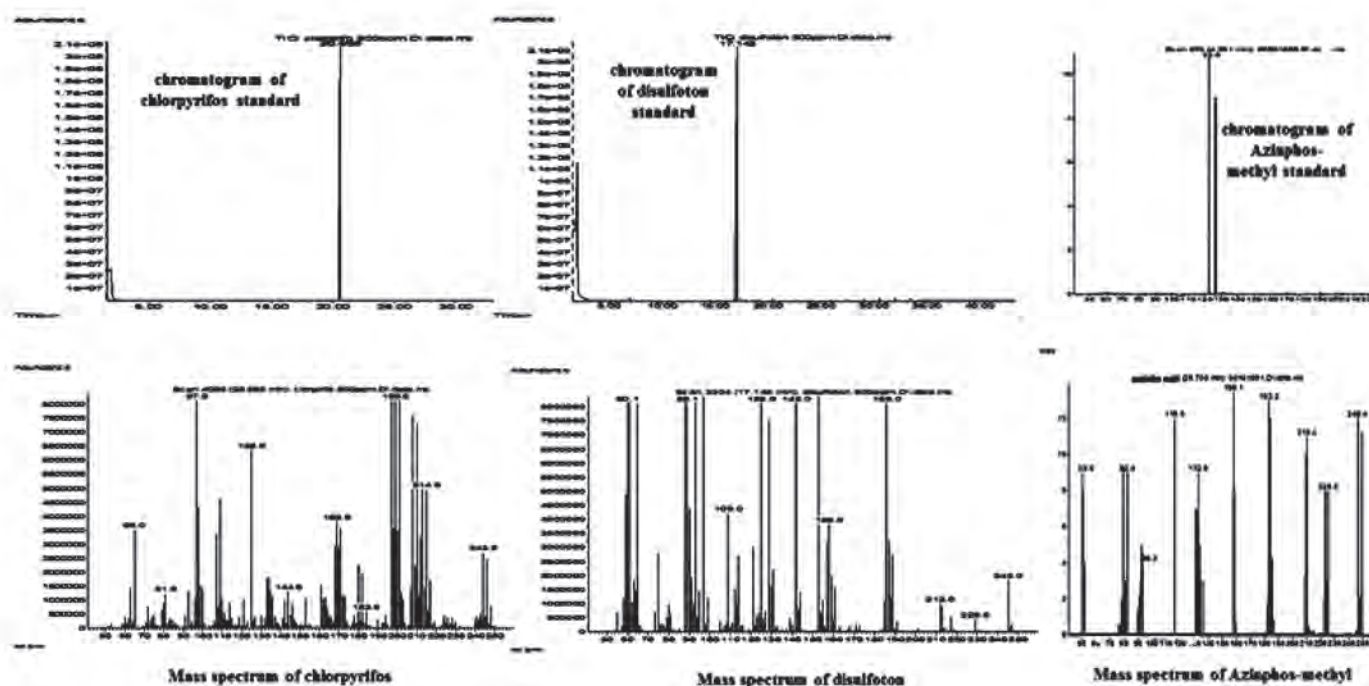


FIGURA 2. Cromatogramas y espectros de masas de estandares de clorpirifos, disulfoton y azinfosmetil obtenidos GC-MS.
 FIGURE 2. Chromatograms and Mass Spectrums from standards of chlorpyrifos, Disulfoton, Azinphos-methyl obtained using GC-MS.

Tabla 1. Porcentajes de recuperación de disulfoton, Clorpirifós y Anzinfosmetil., 7.3, 2.0, 10 kg/kg niveles de fortificación (n = 4).
 TABLE 1. Recovery experiment results at 7.3, 2.0, 10 kg/kg fortification levels (n = 4). Pesticides Standard (0.5 mg/kg) Standard

| Pesticides | Standard (mg/kg) | Maximum residual limit, ppm | Percent recovery % | | |
|-----------------|------------------|-----------------------------|--------------------|------|-------|
| Disulfoton | 2.0 | 0.1ppm | 100 ± 1.3 | | |
| | 7.3 | | 109 ± 1.6 | | |
| | 10 | | 104 ± 0 | | |
| Chlorpyrifos | 3.0 | 1ppm | \bar{x} | SD | CV % |
| | | | 104 | 2.13 | 2.0 |
| | 5.2 | | 103 ± 2 | | |
| | 10 | | 99 ± 0.6 | | |
| Azinphos methyl | 3.5 | 1ppm. | \bar{x} | SD | CV% |
| | | | 97 | 3.14 | 3.2 |
| | 5.0 | | 108 ± 4.2 | | |
| | 9.0 | | 93.3 ± 3.9 | | |
| | | | \bar{x} | SD | CV% |
| | | | 95.2 | 5.8 | 6.1 % |

*MRL reported by Codex Alimentarius.

La Tabla 2 muestra los OF encontrados en los extractos de frutas. En este se encontraron residuos de OF que superen los límites máximos de residuos (LMRs), fueron encontrados en 3 muestras de frutas diferentes. Las muestras de guayaba tienen un menor número de OFs, sólo disulfoton fue encontrado, pero clorpirifos y azinfosmetil no fueron detectados. Disulfotón y Azinfosmetil estaban presentes en las muestras de mango y la papaya (de supermercado y mercado) superaron el LMR permitido. El clorpirifos se encontró sólo en mango obtenido en las muestras de supermercados (que superan el LMR permitido) (European Commission Health, 2013).

(MRLs) to regulate their concentration in fruit and vegetables (Berrada *et al.*, 2010). OP insecticides demonstrate rather low environmental persistence, but high toxicity (Fytianos *et al.*, 2006). For example, Chlorpyrifos is a phosphorothionate and other compounds of this type are known to have the potential to isomerize in storage, to form a potentially more toxic S-alkyl isomer. A manufacturing limit of 5 g/kg for “iso-chlorpyrifos” (O,S-diethyl O-3,5,6- trichloro-2-pyridyl phosphorothioate) was based

TABLA 2. Cuantificación de pesticidas encontrados en las muestras de frutas
TABLE 2. Quantification of pesticides found in sample fruits

| | Disulfoton, ppm | Chlorpyrifos, ppm | Azinphos-methyl, ppm |
|--|-----------------|-------------------|----------------------|
| <i>Mangifera indica</i> L- supermarket | 4,19±1,16 | 10,35±1,32 | 1,60±1,23 |
| <i>Mangifera indica</i> L- marketplace | 5,88±0,44 | ND | 12,10±3,96 |
| <i>Carica papaya</i> supermarket | ND | ND | 0,61±0,01 |
| <i>Carica papaya</i> marketplace | 2,47±0,38 | ND | 1,95±0,80 |
| <i>Psidium guava</i> supermarket | 2,00±0,73 | ND | ND |
| <i>Psidium guava</i> marketplace | 0,82±0,40 | ND | ND |

ND: No detected

La presencia de pesticidas en los alimentos recibe la atención en todo el mundo. Es responsabilidad de las autoridades gubernamentales registrar y establecer los límites máximos de residuos (LMR) para regular su concentración en frutas y hortalizas (Berrada *et al.*, 2010). Los insecticidas OFs demuestran baja persistencia en el ambiente, pero toxicidad alta (Fytianos *et al.*, 2006). Por ejemplo, el clorpirifos es un fosforotionato, y otros compuestos de este tipo, se sabe que tienen el potencial de isomerizarse, estando almacenados, para formar un isómero S-alkilo potencialmente más tóxico. Un límite de fabricación de 5 g/kg de “iso-clorpirifos” (O, S-dietil O-3,5,6- triclora-2-piridil fosforotioato) se basó en un rendimiento hipotético del 100% del límite máximo para la impureza precursora en las materias primas utilizadas para la fabricación de clorpirifos (FAO, 2008). Por ejemplo, Sánchez *et al.* (2005), evaluaron la persistencia de malatión y clorpirifos en guayabas fisiológicamente maduras y reportaron límites de detección del método de 0,0204 mg / clorpirifos.

El uso excesivo de pesticidas ha conducido a cambios en las prácticas agrícolas y las regulaciones ambientales que limitarían su uso. Pero hay aún mucha investigación para hacer posible soluciones alternativas para el uso de pesticidas más seguros y no tóxicos para el medio ambiente y los seres humanos. Por otra parte, muchos investigadores se han centrado en el desarrollo de metodologías para analizar los residuos de contaminantes en frutas, también la protección de los analitos que pueden ser de naturaleza compleja, con el fin de lograr una adecuada sensibilidad (Wang *et al.*, 2013; España y Guerrero, 2015; Yu *et al.*, 2016).

CONCLUSIÓN

- Se confirmó la presencia de siete pesticidas organofosforados en los extractos de las frutas de mango, guayaba y papaya

on a hypothetical 100% yield from the maximum limit for the precursor impurity in the raw materials used to manufacture chlorpyrifos. (http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/chlorpyriphos08.pdf) (FAO, 2008). *i.e* Sánchez *et al.* (2005), evaluated the persistence of malathion and chlorpyrifos in physiologically mature guavas and obtained detection limits of method 0.0204 mg/ chlorpyrifos.

Excessive use of pesticides has led to changes in agricultural practices and environmental regulations which would limit their use. But there is still a lot of research to be done to make possible alternative solutions to the use of safer and non-toxic pesticides to the environment and humans. On the other hand, many researchers have focused on developing methodologies to analyze residues of contaminants in fruits, also the protection of the analytes that can be of complex nature, in order to achieve adequate sensitivity (Wang *et al.*, 2013; España y Guerrero, 2015; Yu *et al.*, 2016).

CONCLUSION

- The presence residues from organophosphorus pesticides in the fruits studied were confirmed in mango, guava and papaya of both supermarket and market places, the pesticides found were: disulfoton, methyl Aninfos, and chlorpyrifos.

analizadas: malation, anzinfosmetil, fenclorfos, clorpirifós, forato, dementon, metilsulfon y disulfoton.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Grupo de Investigaciones Agroquímicas, Universidad de Cartagena. Al SENA Regional Bolívar (Centro para la Industria Petroquímica), especialmente a la Dra. Johana Rodríguez-Ruiz.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Agrochemical Research Group. University of Cartagena. SENA Regional Bolivar (Center for Petrochemical Industry). especially to the PhD. Johana Rodríguez-Ruiz.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERRADA, H.; FERNÁNDEZ, M.; RUIZ, M.J.; MOLTÓ, J.C.; MAÑES, J.; FONT, G.: "Surveillance of pesticide residues in fruits from Valencia during twenty months (2004/05)", *Food Control*, 21(1): 36-44, enero de 2010, ISSN: 0956-7135, DOI: 10.1016/j.foodcont.2009.03.011.
- ESPAÑA, A.J.C.; GUERRERO, D.J.A.: "Practical aspects in gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of pesticide residues in exotic fruits", *Food Chemistry*, 182: 14-22, septiembre de 2015, ISSN: 0308-8146, DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.02.113.
- EUROPEAN COMMISSION HEALTH: *Maximum residue levels established*, [en línea], no. 396/2005, Inst. European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, 2005, Disponible en: http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/max_residue_levels/index_en.htm, [Consulta: 20 de octubre de 2016].
- EUROPEAN COMMISSION HEALTH: *Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed*, [en línea], no. SANCO/12571, Inst. European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, 2013, Disponible en: http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2013_12571.pdf, [Consulta: 29 de septiembre de 2016].
- FAO: *Perspectivas a plazo medio de los productos básicos agrícolas: proyecciones al año 2010*, [en línea], Ed. FAO, Roma, 2004, ISBN: 92-5-305077-2, Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/007/y5143s/y5143s00.htm>, [Consulta: 29 de septiembre de 2016].
- FAO: *Fao specifications and evaluations for agricultural pesticides: Chlorpyrifos*, [en línea], Inst. FAO, Roma, Italia, p. 42, 2008, Disponible en: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/chlorpyrifos08.pdf, [Consulta: 20 de octubre de 2016].
- FYTIANOS, K.; RAIKOS, N.; THEODORIDIS, G.; VELINOVA, Z.; TSOUKALI, H.: "Solid phase microextraction applied to the analysis of organophosphorus insecticides in fruits", *Chemosphere*, 65(11): 2090-2095, diciembre de 2006, ISSN: 0045-6535, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.06.046.
- JURASKE, R.; MUTEL, C.L.; STOESSEL, F.; HELLWEG, S.: "Life cycle human toxicity assessment of pesticides: Comparing fruit and vegetable diets in Switzerland and the United States", *Chemosphere*, 77(7): 939-945, noviembre de 2009, ISSN: 0045-6535, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.08.006.
- QUIJANO, L.; YUSÀ, V.; FONT, G.; PARDO, O.: "Chronic cumulative risk assessment of the exposure to organophosphorus, carbamate and pyrethroid and pyrethrin pesticides through fruit and vegetables consumption in the region of Valencia (Spain)", *Food and Chemical Toxicology*, 89: 39-46, marzo de 2016, ISSN: 0278-6915, DOI: 10.1016/j.fct.2016.01.004.
- RAVELO, P.L.M.; HERNÁNDEZ, B.J.; RODRÍGUEZ, D.M.Á.: "Multi-walled carbon nanotubes as efficient solid-phase extraction materials of organophosphorus pesticides from apple, grape, orange and pineapple fruit juices", *Journal of Chromatography A*, 1211(1-2): 33-42, noviembre de 2008, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/j.chroma.2008.09.084.
- SÁNCHEZ, J.; ETTIENE, G.; BUSCEMA, I.; MEDINA, D.: "Persistencia de los Insecticidas Organofosforados Malathion y Chlorpirifos en Guayaba (*Psidium guajava* L.)", *Revista de la Facultad de Agronomía*, 22(1): 62-71, 2005, ISSN: 0378-7818.
- SHARMA, D.; NAGPAL, A.; PAKADE, Y.B.; KATNORIA, J.K.: "Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review", *Talanta*, 82(4): 1077-1089, 15 de septiembre de 2010, ISSN: 0039-9140, DOI: 10.1016/j.talanta.2010.06.043.
- VARSAMIS, D.G.; TOULOUPAKIS, E.; MORLACCHI, P.; GHANOTAKIS, D.F.; GIARDI, M.T.; CULLEN, D.C.: "Development of a photosystem II-based optical microfluidic sensor for herbicide detection", *Talanta*, 77(1): 42-47, 19 de octubre de 2008, ISSN: 0039-9140, DOI: 10.1016/j.talanta.2008.05.060.
- WANG, S.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; WANG, J.; GUO, R.: "Pesticide residues in market foods in Shaanxi Province of China in

- 2010”, *Food Chemistry*, 138(2-3): 2016-2025, junio de 2013, ISSN: 0308-8146, DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.11.116.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION): *Fruit and vegetable promotion initiative*, [en línea], no. WHO/NMH/NPH/NNP/0308, Inst. World Health Organization, Geneva, p. 29, 2003, Disponible en: http://www.who.int/dietphysicalactivity/publications/f&v_promotion_initiative_report.pdf, [Consulta: 16 de septiembre de 2016].
- YANGGEN, D.; CRISSMAN, C.C.; ESPINOSA, P.: *Los plaguicidas: impactos en producción, salud y medio ambiente en Carchi, Ecuador*, [en línea], Ed. Abya Yala, 236 p., Google-Books-ID: 8VIXgJpC2PsC, 2003, ISBN: 978-9978-22-282-9, Disponible en: <https://books.google.com/books?isbn=9978222820>.
- YU, R.; LIU, Q.; LIU, J.; WANG, Q.; WANG, Y.: “Concentrations of organophosphorus pesticides in fresh vegetables and related human health risk assessment in Changchun, Northeast China”, *Food Control*, 60: 353-360, febrero de 2016, ISSN: 0956-7135, DOI: 10.1016/j.foodcont.2015.08.013.

Received: 27/12/2015.

Approved: 08/07/2016

Beatriz E. Jaramillo-Colorado, profesora e investigadora, Universidad de Cartagena, Campus San Pablo, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Grupo de Investigaciones Agroquímicas, Cartagena, Colombia. Correo electrónico/E-mail: bjaramillo@unicartagena.edu.co

Flor Palacio-Herrera, Correo electrónico/E-mail: fmpe_06@hotmail.com

Ingrid Pérez-Sierra, Correo electrónico/E-mail: ngrid_persi2001@hotmail.com

Nota: La mención de marcas comerciales de equipos, instrumentos o materiales específicos obedece a propósitos de identificación, no existiendo ningún compromiso promocional con relación a los mismos, ni por los autores ni por el editor.

Note: the mention of commercial equipment marks; instruments or specific materials obey identification purposes, not existing any promotional commitment with relationship to them, neither for the authors nor for the editor.

