

# DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE MALATIÓN Y MALAOXÓN EN MANGO DE LAS VARIEDADES ATAULFO Y TOMMY ATKINS PRODUCIDOS EN CHAHUITES, OAXACA

## DETERMINATION OF RESIDUES OF MALATHION AND MALAOXON IN MANGO VARIETIES ATAULFO AND TOMMY ATKINS PRODUCED IN CHAHUITES, OAXACA

Casibe Fuentes-Matus<sup>1\*</sup>, Salvador Vega y León<sup>1</sup>, Gilberto Díaz-González<sup>1</sup>,  
Mario Noa-Pérez<sup>2</sup>, Rey Gutiérrez-Tolentino<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Xochimilco. Departamento de Producción Agrícola y Animal. Calzada del Hueso No. 1100, Colonia Villa Quietud, Delegación Coyoacán 04960, México D.F. (vianii05@yahoo.com.mx). <sup>2</sup>Universidad de Guadalajara. Centro Universitario de Ciencias Biológicas y Agropecuarias Km 15.5 Carretera Guadalajara-Nogales, Las Agujas, Nextipac, Zapopan, Jalisco, México.

### RESUMEN

El plaguicida órgano fosforado malatión y su metabolito malaoxón causan efectos nocivos en la salud de los humanos que consumen alimentos contaminados con estas moléculas. Se estudió la presencia de residuos de malatión y malaoxón en mangos (*Mangifera indica*) de las variedades Ataulfo y Tommy Atkins producidos en el municipio de Chahuites, estado de Oaxaca, durante el periodo de su cosecha en 2007. Se usó un sistema de extracción con acetato de etilo en matriz acuosa, y determinación analítica mediante cromatografía gas-líquido con detector termoiónico específico (TSD). Se determinó la concentración de residuos de malatión y malaoxón para cada variedad mediante el muestreo a los 1, 30 y 60 d después de una aplicación de malatión (520 g i. a. de malatión ha<sup>-1</sup>), en cumplimiento con la norma fitosanitaria (NOM-023-FITO) para el combate de la mosca mexicana de la fruta (*Anastrepha ludens*) en los días 1 (T1) y 30 (T2), y dos aplicaciones de malatión para el día 60 (T3). Se usaron mangos testigos de ambas variedades, tomados de huertos libres de aplicación del plaguicida por 10 años. En 75 % y 95.6 % de las muestras (n=12) de las variedades Ataulfo y Tommy Atkins se detectó presencia de malatión. En 83.3 % de las muestras (n=12), para ambas variedades se detectaron residuos del metabolito malaoxón. No se observó degradación de ambos plaguicidas una vez presentes en el fruto, hasta el día 60 del estudio. Además, las medias de los residuos aumentan en el tiempo tres de estudio (T3) en ambas variedades, luego de dos aplicaciones de malatión.

### ABSTRACT

The organophosphate pesticide malathion and its metabolite malaoxon cause harmful effects on the health of humans that consume foods contaminated with these molecules. The presence of residues of malathion and malaoxon was studied in mangos (*Mangifera indica*) of the varieties Ataulfo and Tommy Atkins produced in the municipality of Chahuites, state of Oaxaca, during the harvest period of 2007. The extraction system used ethyl acetate in aqueous matrix, and analytic determination by means of liquid gas chromatography with thermionic specific detector (TSD). The concentration of residues of malathion and malaoxon was determined for each variety through sampling at 1, 30 and 60 d after having applied malathion (520 g i. a. of malathion ha<sup>-1</sup>), in compliance with the phytosanitary norm (NOM-023-FITO) for the control of the Mexican fruit fly (*Anastrepha ludens*) on days 1 (T1) and 30 (T2), and two applications of malathion for day 60 (T3). Control mangos of both varieties were used, taken from orchards free of pesticide application for 10 years. The presence of malathion was detected in 75 % and 95.6 % of the samples (n=12) of the varieties Ataulfo and Tommy Atkins. Residues of the metabolite malaoxon were detected in 83.3 % of the samples (n=12) in both varieties. No degradation was observed of either pesticide once it was present in the fruit until day 60 of the study. Furthermore, the means of the residues increased in time three of the study (T3) in both varieties, after two applications of malathion.

\* Autor responsable ♦ Author for correspondence.

Recibido: Enero, 2009. Aprobado: Agosto, 2009.

Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 44: 215-223. 2010.

**Key words:** gas chromatography, malathion, malaoxon, mangos, residues.

**Palabras clave:** cromatografía de gases, malatión, malaoxón, mangos, residuos.

## INTRODUCCIÓN

En las plantaciones de mango el malatión se usa para controlar la mosca de la fruta (*Anastrepha sp.*) (CICOPLAFEST, 2003). El monocultivo es una forma de producción agrícola que ha generalizado el uso de agrotóxicos, cayendo en la dualidad daño-beneficio (Coscolla, 1993). El impacto ambiental provocado por los plaguicidas afecta a todos los organismos vivos, al persistir en el ambiente mucho tiempo después de su aplicación; también provoca daños a los humanos y su hábitat al contaminar suelos, el aire, mantos freáticos y dañar su macro y micro fauna (EPA, 2006; Rassoulzadegan y Akyurtlaki, 2002).

Los plaguicidas organofosforados como el malatión, paratión metílico presentan poder residual bajo, pero toxicidad elevada. Los síntomas por contaminación aguda en humanos son: salivación abundante, bradicardia, miosis, hiperemia, parálisis vasomotora, sudoración excesiva, temblores, falta de coordinación muscular, visión borrosa, color amarillento en la piel, convulsiones, debilitamiento de la memoria, opresión en el pecho, respiración ruidosa, calambres abdominales y musculares, daños genéticos que provocan malformaciones y deficiencias mentales (FAO/WHO, 1997; ATSDR, 2003; EPA, 2006).

México tiene normas fitosanitarias que no coinciden con las establecidas por el protocolo del Codex Alimentario FAO/WHO, con las normas de la EPA, de los EE.UU., en cuanto al límite máximo de residuos (LRM) permitidos para malatión en mango hasta el 2007. Además, el país carece de un programa temporal o permanente rutinario obligatorio para monitorear todos o una parte de los productos agrícolas, para consumo interno o para mercado de exportación.

La normatividad vigente de la CICOPLAFEST (2003) establece el límite máximo de residuos (LMR) para el malatión en mangos de  $8.0 \mu\text{g g}^{-1}$ . El Codex Alimentario de la FAO/WHO (2006) propone  $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$  para el LMR de ese plaguicida en frutas con hueso, y la EPA (2006) establece  $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$  como LMR de malatión en mango. El Codex Alimentario de la FAO/OMS (2006) y la EPA (2006) consideran aditivos los residuos de malatión a los residuos de

## INTRODUCTION

In mango plantations, malathion is used to control the fruit fly (*Anastrepha sp.*) (CICOPLAFEST, 2003). Monocrop is a form of agricultural production that has generalized the use of agrottoxins, falling into the duality of damage-benefit (Coscolla, 1993). The environmental impact caused by pesticides affects all living organisms, persisting in the environment long after its application; it also provokes harm to humans and their habitat by contaminating soils, air, groundwater and damages its macro and micro fauna (EPA, 2006; Rassoulzadegan and Akyurtlaki, 2002).

The organophosphate pesticides such as malathion and methyl parathion present low residual power, but high toxicity. The symptoms from acute contamination in humans are: abundant salivation, bradycardia, miosis, hyperemia, vasomotor paralysis, excessive perspiration, shivering, lack of muscular coordination, blurred vision, skin yellowing, convulsions, weakening of the memory, thoracic pressure, noisy breathing, abdominal and muscular cramps, genetic damage that causes malformations and mental deficiencies (FAO/WHO, 1997; ATSDR, 2003; EPA, 2006).

México has phytosanitary norms that do not coincide with those established by the protocol of the Food Codex FAO/WHO, with the norms of the EPA, of the U.S., with respect to the maximum residues limit (MRL) permitted for malathion in mango until 2007. Furthermore, the country lacks an obligatory temporary or permanent routine for monitoring all or part of the agricultural products, whether for domestic consumption or for the exportation market.

The present norm of the CICOPLAFEST (2003) establishes the maximum residues limit (MRL) for malathion in mangos of  $8.0 \mu\text{g g}^{-1}$ . The Food Codex of the FAO/WHO (2006) proposes  $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$  for the MRL of this pesticide in fruits with pits, and the EPA (2006) establishes  $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$  as MRL of malathion in mango. Both the Food Codex of the FAO/WHO (2006) and the EPA (2006) consider additives the residues of malathion to the residues of its principal metabolite, malaoxon, to establish the MRL of malathion in mango.

México is one of the principal producers and exporters of mango in the world; therefore, it is

su metabolito principal, malaoxón, para establecer el LMR del malatión en mango.

México es uno de los principales productores y exportadores de mango en el mundo, por lo que es deseable conocer la residualidad del malatión en mangos de las variedades Ataulfo y Tommy Atkins, que son las de mayor exportación (SAGARPA, 2003), así como su efecto en el control de la mosca de la fruta, y con base en ello establecer las medidas precautorias pertinentes para favorecer la comercialización de esta fruta en mercados nacionales e internacionales.

La determinación de residuos de plaguicidas organofosforados en alimentos vegetales se realiza usando el tiempo de retención para la identificación cualitativa y al área del pico cromatográfico para determinación cuantitativa (CENAM, 2004). El método más usado es cromatografía de gases acoplada al detector de nitrógeno-fósforo.

Los insecticidas organofosforados tienen una función preponderante como plaguicidas fitosanitarios, a pesar de su problemática toxicológica (FAO/WHO, 1997; FAO/OMS, 1999). La aplicación periódica de malatión al árbol y fruto con compuestos de elevado poder de penetración puede provocar la aparición de residuos cuya importancia toxicológica debe ser evaluada regular y normativamente (Calonge, 2002).

El monitoreo de la presencia de residuos de plaguicidas en alimentos para determinar el grado de exposición de la población humana, es crucial. El control rutinario de residuos de plaguicidas debe realizarse para moléculas de síntesis reciente, y para aquellas donde se ha determinado su restricción o prohibición (Calonge, 2002; Richter *et al.* 2001; Durmusoglu, 2003).

En insectos, mamíferos y vegetales, el malatión es convertido a su metabolito malaoxón (vía oxidación del grupo P=S a P=O); en insectos y mamíferos el oxón es el metabolito activo inhibidor de la colinesterasa (ATSDR, 2003; EPA, 2006; FAO/WHO, 2006). El malatión comercial no es una molécula pura y está asociada a impurezas inherentes al proceso de producción de la molécula principal y a metabolitos secundarios como el malaoxón; por tanto, los métodos de detección deben considerar lo anterior y realizar su análisis como un complejo de moléculas (Montenegro, 2001). Así, en el 2006 la EPA considera aditivos los residuos de malatión y malaoxón en mango y reconsidera fijar el LMR del malatión, al pasar de 8.0 a 0.2  $\mu\text{g g}^{-1}$  en esta fruta. El malatión es degradado

importante conocer la residualidad de malathion in mangos of the Ataulfo and Tommy Atkins varieties, which are of highest exportation (SAGARPA, 2003), along with its effect on the control of the fruit fly, and based on this data establish the pertinent precautionary measures to favor the commercialization of this fruit to national and international markets.

The determination of residues of organophosphate pesticides in vegetable foods is made using the retention time for the qualitative identification and the area of the chromatographic peak for quantitative determination (CENAM, 2004). The most frequently used method is gas chromatography coupled to the nitrogen-phosphorus detector.

The organophosphate pesticides have a preponderant function as phytosanitary pesticides, despite their toxicological problems (FAO/WHO, 1997; FAO/OMS, 1999). The periodic application of malathion to the tree and fruit with compounds of high penetration power can cause the appearance of residues whose toxicological importance should be evaluated on a regular and normative basis (Calonge, 2002).

The monitoring of the presence of pesticide residues in foods to determine the degree of exposure of the human population is crucial. The routine control of pesticide residues should be applied for molecules of recent synthesis, and for those where their restriction or prohibition has been determined (Calonge, 2002; Richter *et al.*, 2001; Durmusoglu, 2003).

In insects, mammals and plants, malathion is converted to its metabolite malaoxon (via oxidation of the group P=S to P=O); in insects and mammals oxon is the active inhibiting metabolite of cholinesterase (ATSDR, 2003; EPA, 2006; FAO/WHO, 2006). Commercial malathion is not a pure molecule and is associated with impurities inherent to the production process of the principal molecule and to secondary metabolites such as malaoxon; therefore, the detection methods should consider the above and carry out their analysis as a complex of molecules (Montenegro, 2001). Thus, in 2006 the EPA considered additives the residues of malathion and malaoxon in mango and reconsiders fixing the MRL of malathion, passing from 8.0 to 0.2  $\mu\text{g g}^{-1}$  in this fruit. Malathion is degraded via physical-chemical mechanisms, particularly by hydrolysis, photolysis and environmental biodegradation, in or

vía mecanismos físico-químicos, en particular por hidrólisis, fotólisis y por biodegradación ambiental, en o dentro de organismos vivos (ATSDR, 2003; EPA, 2006; FAO/WHO, 2006). Es evidente que los informes actuales no pueden considerarse definitivos y por tanto el debate sobre el tema continúa.

El propósito del presente estudio fue determinar la concentración de los residuos de malatión y malaoxón en mangos de las variedades Ataulfo y Tommy Atkins, luego de una y dos aplicaciones de malatión.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Localización de la zona de trabajo

La presente investigación se realizó con muestras de dos variedades de mangos, Tommy Atkins y Ataulfo (cosecha 2007), de dos áreas experimentales ubicadas en el municipio de Chahuities, Oaxaca, México a 16° 17' 17.59" N y 94° 11' 35.06" O, con promedios anuales de 27.4 °C de temperatura y 1010.4 mm de precipitación (SMN, 2002).

Para la toma de muestras, cada área experimental se dividió en 16 bloques y un área por bloque de 2304 m<sup>2</sup>. Cada bloque estaba formado por 16 árboles frutales separados simétricamente por 12 m entre sí. Los árboles incluidos en la muestra fueron seleccionados al azar, así como los bloques y las muestras de mangos se tomaron al azar de cada árbol.

La dosis fue 1 L ha<sup>-1</sup> de Lucathión 50-E (Química Lucava S. A. de C. V.), equivalente a 520 g de ingrediente activo de malatión ha<sup>-1</sup> en cumplimiento con la norma fitosanitaria (NOM-023-FITO) para controlar la mosca mexicana de la fruta (*Anastrepha ludens*) por aplicación. Para determinar residuos de malatión se recolectaron 12 muestras de cada variedad en abril (T1), mayo (T2) y junio (T3) del 2007, luego de una aplicación de malatión en abril y mayo y dos aplicaciones en junio, tomando 4 muestras por periodo de muestreo por cada variedad, en total 24 muestras. Este mismo procedimiento se aplicó para las muestras testigo de mangos, Ataulfo y Tommy Atkins, cultivados sin aplicar de plaguicidas, recolectadas de un huerto testigo en el mismo municipio, el cual tenía un mínimo de 10 años sin aplicación de plaguicida.

### Preparación de muestras

Las muestras de mango recolectadas de los huertos experimentales se trasladaron en una hielera a 4 °C al laboratorio y se congelaron, para su conservación, a -20 °C. Se retiraron de la cámara fría y fueron descongeladas a temperatura ambiente

within living organisms (ATSDR, 2003; EPA, 2006; FAO/WHO, 2006). It is evident that current reports cannot be considered definitive, and therefore the debate on the subject continues.

The purpose of the present study was to determine the concentration of the residues of malathion and malaoxon in mangos of the varieties Ataulfo and Tommy Atkins, after one and two applications of malathion.

## MATERIALS AND METHODS

### Location of the work zone

The present investigation was carried out with samples of two varieties of mango, Tommy Atkins and Ataulfo (harvest 2007), of two experimental areas located in the municipality of Chahuities, Oaxaca, Mexico, located at 16° 17' 17.59" N and 94° 11' 35.06" W, with annual averages of 27.4 °C temperature and 1010.4 mm rainfall (SMN, 2002).

For the taking of samples, each experimental area was divided into 16 blocks and an area per block of 2304 m<sup>2</sup>. Each block was formed of 16 fruit trees symmetrically separated from each other by 12 m. The trees included in the sample were selected randomly, along with the blocks, and the mango samples were taken randomly from each tree.

The dose was 1 L ha<sup>-1</sup> of Lucathion 50-E (Química Lucava S.A. de C.V.), equivalent to 520 g of active ingredient of malathion ha<sup>-1</sup> in compliance with the phytosanitary norm (NOM-023-FITO) for the control of the Mexican fruit fly (*Anastrepha ludens*) per application. To determine malathion residues, 12 samples of each variety were collected in April (T1), May (T2) and June (T3) of 2007, after an application of malathion in April and May and two applications in June, taking 4 samples per sampling period for each variety, with a total of 24 samples. This same procedure was applied for the control samples of mango, Ataulfo and Tommy Atkins, cultivated without application of pesticides, collected in a control orchard in the same municipality, which had a minimum of 10 years without application of the pesticide.

### Preparation of samples

The mango samples collected from the experimental orchards were transferred in a cooler at 4 °C to the laboratory and were frozen, for their conservation, at -20 °C. They were removed from the cold chamber and were defrosted at room temperature for their analysis. The samples were cut into small pieces (rind and pulp), except the seed, and ground and homogenized in a blender (PAM, 1999; IUPAC, 2002).

para iniciar su análisis. Las muestras fueron cortadas en pequeños pedazos (cáscara y pulpa), excepto la semilla, y trituradas y homogeneizadas en una licuadora (PAM, 1999; IUPAC, 2002).

#### Extracción de plaguicidas

Se usó el método de extracción recomendado por Ricardo *et al.* (2000), para lo cual se tomaron alícuotas de 50 g de muestras homogeneizadas a las que se adicionaron 100 mL de acetato de etilo y 50 g de sulfato de sodio anhidro. La mezcla se maceró en licuadora a velocidad alta por 3 min, se decantó el líquido a través de un embudo que contenía sulfato de sodio anhidro, repitiendo la extracción del residuo con 100 mL de acetato de etilo. Una vez reunidos los extractos, permanecieron en evaporador rotatorio de vacío a menos de 50 °C hasta un volumen final.

#### Condiciones cromatográficas

El análisis de malatión se realizó en un cromatógrafo de gases VARIAN CP 3800 con automuestreador 8410 y columna SPB-608 de 25 m × 0.53 mm de diámetro interno y 0.25 μm de espesor de fase (Supelco, Bellefonte, CA).

Para determinar malatión se usó un detector TSD a 300 °C y corriente de cama de 3.2 A. Las condiciones cromatográficas fueron: volumen de muestra inyectado, 1 μL en modo split-splitless a 300 °C. El horno se programó así: 200 °C (2 min) con rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>, hasta 290 °C (5 min), con tiempo de corrida de 16 min. Para calcular la concentración se usó el programa de procesamiento y adquisición de datos GALAXIE CHROMATOGRAPHY WORKSTATION versión 1.9.3.2., mediante el método del estándar externo, con niveles de concentración de 0.01, 0.1, 0.5 y 1.0 μg g<sup>-1</sup> de malatión. El gas usado como acarreador móvil fue N (4.5 mL min<sup>-1</sup>, con 0.5 % desviación), según las recomendaciones de Noa *et al.* (2005).

#### Diseño experimental y análisis estadístico

El diseño experimental fue de bloques completamente al azar, con mediciones repetidas y arreglo factorial con interacción. Se realizó un análisis de varianza, la prueba de Tukey (p ≤ 0.05) para comparación de medias, así como regresión lineal para correlacionar la concentración residual contra el número de aplicaciones usando el programa SYSTAT 9 (Zar, 1999).

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La recuperación para malatión fue 87.9 % (CV 2.5 % -9.5 %) y para malaoxon 87.6 % (CV de 2.5 % -5.2 %), concordando con el protocolo establecido

#### Extraction of pesticides

The extraction method used was that recommended by Ricardo *et al.* (2000), for which aliquots of 50 g of homogenized samples were taken, to which 100 mL of ethyl acetate were added along with 50 g of anhydrous sodium sulfate. The mixture was macerated in a blender at high speed for 3 min, the liquid was decanted through a funnel containing anhydrous sodium sulfate, repeating the extraction of the residue with 100 mL of ethyl acetate. Once the extracts had been collected, they were placed in a rotating vacuum evaporator at less than 50 °C until a final volume was reached.

#### Chromatographic conditions

The analysis of malathion was made in a VARIAN CP 3800 gas chromatograph with autosampler 8410 and SPB-608 column of 25 m × 0.53 mm internal diameter and 0.25 μm phase thickness (Supelco, Bellefonte, CA).

To determine malathion, a TSD detector was used at 300 °C and bed current of 3.2 A. The chromatographic conditions were as follows: volume of injected sample, 1 μL in split-splitless mode at 300 °C. The oven was programmed as follows: 200 °C (2 min) with ramp of 10 °C min<sup>-1</sup>, to 290 °C (5 min), with run time of 16 min. To calculate the concentration, the data processing and acquisition program GALAXIE CHROMATOGRAPHY WORKSTATION version 1.9.3.2 was used, through the external standard method, with concentration levels of 0.01, 0.5, and 1.0 μg<sup>-1</sup> of malathion. The gas used as mobile carrier was N (4.5 mL min<sup>-1</sup>, with 0.5 % deviation), according to the recommendations of Noa *et al.* (2005).

#### Experimental design and statistical analysis

The experimental design was of completely randomized blocks, with repeated measurements and factorial arrangement with interaction. An analysis of variance was made, along with the Tukey test (p ≤ 0.05) for comparison of means, as well as linear regression to correlate the residual concentration against the number of applications using the program SYSTAT 9 (Zar, 1999).

### RESULTS AND DISCUSSION

Recovery for malathion was 87.9 % (CV 2.5 % -9.5 %), and for malaoxon, 87.6 % (CV of 2.5 % -5.2 %), concurring with the protocol established by the AOAC (2005) for the recovery of pesticide residues. Retention times of 6.1 and 6.6 min (Figure

por la AOAC (2005) para la recuperación de residuos de plaguicidas. Se obtuvieron tiempos de retención de 6.1 y 6.6 min (Figura 1) para malaoxón y malatión, en los tres niveles de concentración (0.25, 0.05 y  $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Se evaluó la linealidad del método considerando las curvas de calibración mediante los estándares de trabajo en concentraciones 0.01, 0.1, 0.5 y  $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ , para malaoxón y malatión. El valor para el coeficiente de correlación fue 0.99 en malatión y en malaoxón, lo que mostró la linealidad del método.

En el Cuadro 1 se observa que luego de la primera aplicación de malatión los valores de residuos del plaguicida fueron  $0.004$  a  $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$  (abril, T1) y  $0.001$  a  $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$  (mayo, T2); y  $3.1$  a  $7.1 \mu\text{g g}^{-1}$  luego de dos aplicaciones en junio (T3) para la variedad Ataulfo. Sin embargo, para las mismas aplicaciones de malatión se obtuvieron valores diferentes para la variedad Tommy Atkins:  $0.0061$  a  $0.108 \mu\text{g g}^{-1}$  (abril, T1), de  $0.005$  a  $0.095 \mu\text{g g}^{-1}$  (mayo, T2), y de  $6.19$  a  $7.76 \mu\text{g g}^{-1}$  luego de dos aplicaciones en junio (T3). En 75 % y 95.6 % de las muestras de las variedades Ataulfo y Tommy Atkins, se detectó presencia de malatión. Considerando lo dispuesto en la normatividad de la EPA (2006), 25 % de las muestras analizadas ( $n=12$ ) rebasan el LMR  $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$  de malatión en mangos en las dos variedades estudiadas.

La media de los residuos para la primera aplicación mostró diferencia significativa con respecto a la media de los residuos, luego de dos aplicaciones en la misma variedad. Además hubo diferencia significativa en las medias entre variedades para la primera y la segunda aplicación (Figura 2). Ninguna muestra testigo resultó positiva para malatión.

Malatión es el plaguicida más comúnmente detectado en los productos alimenticios, en 18 % de 936 alimentos con inspección sanitaria (FDA, 1992). Según Jensen *et al.* (2003), malatión es el tercer compuesto

1) were observed for malaoxon and malathion, in the three concentration levels (0.25, 0.05 and  $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ). The linearity of the method was evaluated considering the calibration curves through the work standards in concentrations of 0.01, 0.1, 0.5 and  $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ , for malaoxon and malathion. The value for the correlation coefficient was 0.99 in malathion and in malaoxon, which showed the linearity of the method.

In Table 1 it is observed that after the first application of malathion, the values of residues of the pesticide were  $0.004$  to  $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$  (April, T1) and  $0.001$  to  $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$  (May, T2); and  $3.1$  to  $7.1 \mu\text{g g}^{-1}$  after two applications in June (T3) for the Ataulfo variety. However, for the same applications of malathion, different values were obtained for the Tommy Atkins variety,  $0.0061$  to  $0.108 \mu\text{g g}^{-1}$  (April, T1),  $0.005$  to  $0.095 \mu\text{g g}^{-1}$  (May, T2), and  $6.19$  to  $7.76 \mu\text{g g}^{-1}$  after two applications in June (T3). In 75 % and 95.6 % of the samples of the varieties Ataulfo and Tommy Atkins, the presence of malathion was detected. Considering the stipulations of the norms of the EPA (2006), 25 % of the samples analyzed ( $n=12$ ) exceed the MRL  $0.2 \mu\text{g g}^{-1}$  of malathion in mangos in the two varieties studied.

The mean of the residues for the first application showed significant difference with respect to the mean of the residues, after two applications in the same variety. In addition there was significant difference in the means between varieties for the first and second application (Figure 2). None of the control samples showed positive for malathion.

Malathion is the pesticide most commonly detected in food products, in 18 % of 936 foods with safety inspection (FDA, 1992). According to Jensen *et al.* (2003), malathion is the third compound that contributes to toxicity in the diet of the

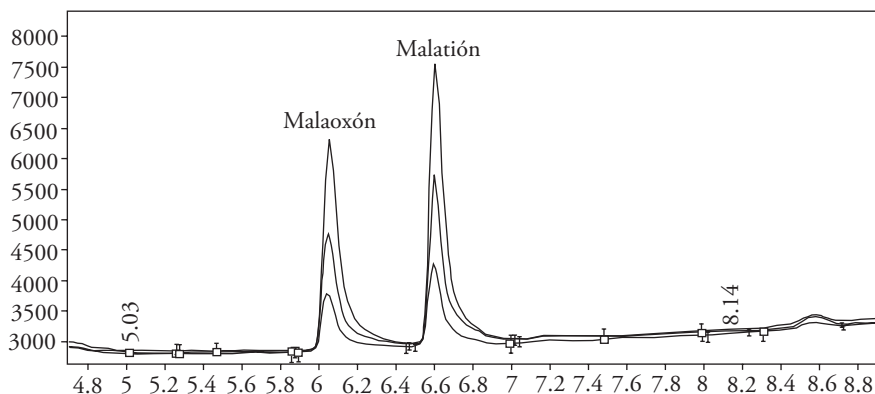


Figura 1. Cromatograma de tiempos de retención para malaoxón y malatión (concentración: 0.25, 0.5 y  $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Figure 1. Chromatogram of retention times for malaoxon and malathion (concentration: 0.25, 0.5 and  $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

que contribuye a la toxicidad en la dieta de la población danesa con 12 % del total de residuos tóxicos, mientras que Saeed *et al.* (2005) encontraron residuos de plaguicidas organofosforados en 12.5 % de muestras vegetales analizadas.

En fresa, 95.4 % de las muestras estudiadas estuvieron por debajo de los LMR de malatión (Guerrero, 2003). Calonge *et al.* (2002), en muestras de manzanas y peras, y Sanchez *et al.* (2005), en guayaba, detectaron presencia de malatión pero no se rebasó el LMR, lo que es diferente a lo encontrado en la presente investigación. En México, Salas *et al.* (2003) reportan 29 % a 50 % de muestras contaminadas, con organofosforados en cuatro marcas de leches, mientras que Hussain *et al.* (2002) reportan residuos de otros organofosforados en mango, sin incluir al malatión, pero los valores no rebasan el LMR de estos plaguicidas. Según Aldana *et al.* (2008) el malatión se encuentra en 97 % de muestras de nopal fresco, pero el nivel de residuos fue menor al LMR establecido para hortalizas.

Para el malaoxón, luego de la primera aplicación de malatión se obtuvieron valores de  $0.002 \mu\text{g g}^{-1}$  (abril, T1 y mayo, T2), y  $0.004$  a  $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$  luego de dos aplicaciones en junio (T3) para la variedad Ataulfo (Cuadro 2). Para la variedad Tommy Atkins los valores fueron similares:  $0.002$  a  $8 \text{g g}^{-1}$  (abril, T1 y mayo T2) luego de la primera aplicación y  $0.11$  a  $0.13 \mu\text{g g}^{-1}$  en junio (T3) luego de dos aplicaciones de malatión (Cuadro 2).

En 83.3 % de las muestras ( $n=12$ ) y para ambas variedades, se detectaron residuos del metabolito

**Cuadro 1. Medias de residuos de malatión ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en mangos variedades Ataulfo y Tommy atkins con diferentes aplicaciones de malatión.**

**Table 1. Means of malathion residues ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) in mango varieties Ataulfo and Tommy Atkins with different applications of malathion.**

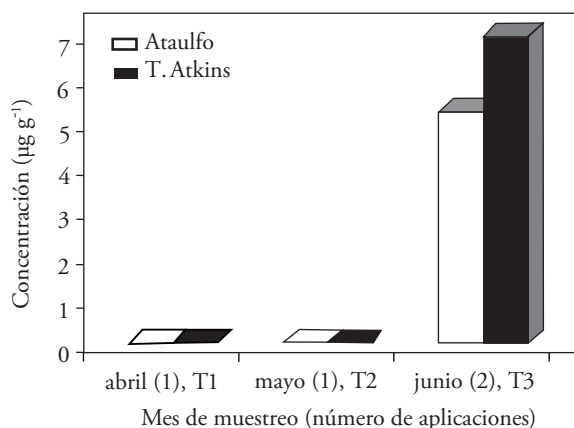
Toma de muestras	abril 10	mayo 10	junio 10
Aplicaciones	(T1)	(T2)	(T3)
Variedades	1	2	3
Ataulfo	0.0246 a,A	0.0203 a,A	5.26 a,B
Tommy A.	0.0318 b,A	0.0285 b, A	6.95 b,B

Letras minúsculas diferentes en una columna indican diferencias estadísticas significativa ( $p \leq 0.05$ ); letras mayúsculas diferentes en una fila indican diferencias estadísticas significativa ( $p \leq 0.05$ )  
 ❖ Different small letters in a column indicate significant statistical differences ( $p \leq 0.05$ ); different capital letters in a row indicate significant statistical differences ( $p \leq 0.05$ ).

Danish population with 12 % of the total of toxic residues, while Saeed *et al.* (2005) found residues of organophosphate pesticides in 12.5 % of plant samples analyzed.

In strawberry, 95.4 % of the samples studied were below the MRL of malathion (Guerrero, 2003). Calonge *et al.* (2002), in samples of pears and apples, and Sanchez *et al.* (2005), in guava, detected the presence of malathion but it did not exceed the MRL, which differs from what was found in the present study. In México, Salas *et al.* (2003) report 29 % to 50 % of samples contaminated with organophosphates in four brands of milk, while Hussain *et al.* (2002) report residues of other organophosphates in mango, without including malathion, but the values do not exceed the MRL of these pesticides. According to Aldana *et al.* (2008), malathion is found in 97 % of samples of fresh nopal, but the level of residues was lower than the MRL established for garden vegetables.

For malaoxon, after the first application of malathion values of  $0.002 \mu\text{g g}^{-1}$  were obtained (April, T1 and May, T2), and  $0.004$  to  $0.06 \mu\text{g g}^{-1}$  after two applications in June (T3) for the Ataulfo variety (Table 2). For the variety Tommy Atkins the values obtained were similar: from  $0.002$  to  $7 \text{g g}^{-1}$  (April, T1 and May T2) after the first application, and  $0.11$  to  $0.13 \mu\text{g g}^{-1}$  in June (T3) after two applications of malathion (Table 2).



**Figura 2. Medias de residuos de malatión en cuatro muestras de mangos variedades Ataulfo y Tommy Atkins en tres tiempos de muestreo (T1, T2 y T3), con una o dos aplicaciones.**

**Figure 2. Means of residues of malathion in four samples of mango varieties Ataulfo and Tommy Atkins in three sampling times (T1, T2 and T3), with one and two applications.**

malaoxón. La media de los residuos de malaoxón para la primera aplicación del malatión mostró diferencia significativa con respecto a la media luego de dos aplicaciones en la misma variedad. No hubo diferencia significativa en las medias entre variedades para una aplicación, pero la diferencia si fue significativa luego de dos aplicaciones. Hernández *et al.* (2002) informan la detección de residuos de malaoxón en algunas muestras de diversas frutas pero no hubo correlación entre la disminución y la presencia de malaoxón. Ninguna muestra testigo resultó positiva para malaoxón.

## CONCLUSIONES

El 25 % de las muestras analizadas (n=24) rebasan el LMR propuesto por la EPA y el Codex Alimentario FAO/WHO de 0.2 y 1.0  $\mu\text{g g}^{-1}$ , de malatión en mangos de las variedades estudiadas luego de dos aplicaciones de malatión, considerando aditivos los residuos de la molécula principal y su metabolito malaoxón. El análisis estadístico sugiere que a mayor número de aplicaciones de malatión, mayor concentración residual de ambas moléculas para las dos variedades. En 83.3 % de las muestras (n=24) para ambas variedades, se detectaron residuos del metabolito malaoxón en las dos variedades.

## LITERATURA CITADA

- AOAC. 2005. Official Methods of Analysis. Guidelines for Collaborative study. Procedures to Validate Characteristics of a Method of Analysis. Appendix D. United States. p: 1-12.
- Aldana M., M., M. García M., G. Rodríguez O., M. Silveira G., y A. Valenzuela Q. 2008. Determinación de insecticidas organofosforados en nopal fresco y deshidratado. *Rev. Fitotec. Mex.* 31 (2): 133-139.
- ATSDR. 2003. Toxicological profile for malathion. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service. U.S. Department of Health and Human Services. 327 p.
- Calonge M., Y. Pérez-Peretejo, C. Ordoñez, R. Reguera, y D. Ordoñez. 2002. Determinación de residuos de siete insecticidas organofosforados en frutas mediante cromatografía de gases con detector de nitrógeno-fósforo y confirmación por espectrometría de masas. *Rev. Toxicol.* 19 (1): 55-60.
- CENAM. 2004. Guía técnica sobre trazabilidad en cromatografía de gases (CG) y cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR). CENAM. México. pp:1-72.
- CICOPLAFEST. 2003. Catálogo Oficial de Plaguicidas. SAGARPA. México. 480 p.
- Coscolla, R. 1993. Residuos de Plaguicidas en Alimentos Vegetales. Mundi-Prensa. Madrid. 205 p.
- Durmusoglu, E. 2003. Market basket monitoring of some organophosphorus pesticides on apple and strawberry in Izmir

## Cuadro 2. Medias de residuos de malaoxón ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) en mangos variedades Ataulfo y Tommy Atkins con una o dos aplicaciones de malatión.

Table 2. Means of residuals of malaoxon ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) in mango varieties Ataulfo and Tommy Atkins with one or two applications of malathion.

Toma de muestras	abril 10	mayo 10	junio 10
Aplicaciones	(T1)	(T2)	(T3)
Variedades	1	2	3
Ataulfo	0.002 a, A	0.002 a, A	0.0256 a, B
Tommy A.	0.002 a,A	0.002 a, A	0.1176 b,B

Letras minúsculas diferentes en una columna indican diferencias estadísticas significativa ( $p \leq 0.05$ ); letras mayúsculas diferentes en una fila indican diferencias estadísticas significativa ( $p \leq 0.05$ )  
 ♦ Different small letters in a column indicate significant statistical differences ( $p \leq 0.05$ ); different capital letters in a row indicate significant statistical differences ( $p \leq 0.05$ ).

In 83.3 % of the samples (n=12) and for both varieties, residues of the metabolite malaoxon were detected. The mean of the malaoxon residues for the first application of malathion showed significant difference with respect to the mean after two applications in the same variety. There was no significant difference in the means between varieties for one application, but the difference was significant after two applications. Hernández *et al.* (2002) reported the detection of malaoxon residues in some samples of diverse fruits, but there was no correlation between the decrease and the presence of malaoxon. None of the control sample showed positive for malaoxon.

## CONCLUSIONS

In the present investigation 25 % of the samples analyzed (n=24) exceed the MRL proposed by the EPA and the Food Codex FAO/WHO of 0.2 and 1.0  $\mu\text{g g}^{-1}$ , of malathion in mangos of the varieties studied after two applications of malathion, considering additives the residues of the principal molecule and its metabolite malaoxon. The statistical analysis suggests that the higher the number of applications of malathion, the higher the residue concentration of both molecules for the two varieties. In 83.3 % of the samples (n=24) for both varieties, residues of the metabolite malaoxon were detected in the two varieties.

—End of the English version—



- Province. Turkey. *Archiv fur Lebensmittelhygiene* 54 (1): 16-19.
- EPA. 2006. Registration Eligibility Decision (RED) for Malathion. United States Environmental Protection Agency. United States. 195 p.
- FAO/WHO. 1997. Pesticide Residues in Food (Malathion). Joint meeting of the FAO panel of experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group. Lyon, France. pp: 1- 43.
- FAO/OMS. 1999. Codex Alimentarius, Programa conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias. Roma, Italia. 76 p.
- FAO/OMS. 2006. Codex Alimentarius. Programa conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias. Roma, Italia. 160 p.
- FAO/WHO. 2006. Pesticide Residues in Food. Joint meeting of the FAO panel of experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group. Rome, Italy. 400 p.
- FDA, U.S. 1992. Residue monitoring 1991. *J. Assoc. Anal. Chem.* 75 (1): 135A-157A.
- Guerrero A., J. 2003. Estudio de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia. *Agron. Colombiana* 21 (3): 198-209.
- Hernández T. M., F. Egea G., M. Castro C., M. Moreno F., and J. Martínez V. 2002. Residues of methamidofos, malathion and methiocarb in greenhouse crops. *J. Agric. Food Chem.* 50 (5): 1172-1177.
- Hussain S., T. Masud, and K. Ahad. 2002. Determination of pesticides residues in selected varieties of mango. *Pakistan J. Nutr.* 1 (1): 41-42.
- IUPAC. 2002. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure Applied Chemistry*. United States. 74 (5) : 835-855.
- Jensen, F., A. Petersen, and K. Granby. 2003. Cumulative risk assessment of the intake of organophosphorus and carbamate pesticides in Danish diet. *Food Additive Contaminants* 20 (8): 776-785.
- Montenegro, R. 2001. Informe sobre los riesgos sanitarios y ambientales del malatión. Red de acción en plaguicidas y sus alternativas para América Latina. Córdoba, Argentina. pp: 1-37.
- Noa P., M., N. Pérez F., G. Díaz G., y S. Vega L. 2005. Cromatografía de gases y de líquidos de alta resolución. Aplicación en el análisis de alimentos. México. Universidad Autónoma Metropolitana- Xochimilco, División de Ciencias Biológicas y de la Salud. Núm. 57. Serie Académicos. 326 p.
- PAM. 1999. Pesticide Analytical Manual. Volumen I, Chapter 3. U.S. Food and Drug Administration. 132 p.
- Rassoulzadegan, M., and N. Akyurtlaki. 2002. An investigation on the toxic effects of malathion (organophosphate insecticide) on the *Daphnia magna* Straus, 1820 (Crustacea, Cladocera). *Turk J. Zool.* 26 (1): 349-355.
- Ricardo M., B. Suárez, L. Nela, y M. García. 2000. Métodos de Análisis de Residuos de Plaguicidas. Centro de información y documentación de sanidad vegetal. La Habana, Cuba. 295 p.
- Richter, E., F. Hoefler, and M. Linkerhaegner. 2001. Determining organophosphorus pesticides in food using accelerated solvent extraction with large sample sizes. *LC-GC* 19 (4): 408-412.
- Saeed, T., N. Sawaya, N. Ahmad, and S. Rajagopal. 2005. Organophosphorus pesticide residues in the total diet of Kuwait. *Arabian J. Sci. Eng. Kuwait* 30 (1): 3-15.
- SAGARPA. 2003. Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. <http://www.siap.gob.mx/> (consultado 12 enero 2007).
- Salas, H., M. González, M. Noa, N. Pérez, G. Díaz, R. Gutiérrez, H. Zazueta, and I. Osasuna. 2003. Organophosphorus pesticide residues in Mexican comercial pasteurized milk. *J. Agric. Food Chem.* 51 (15): 4468-4471.
- Sánchez, J., G. Ettiene, I. Buscema, y D. Medina. 2005. Persistencia de los insecticidas organofosforados malathion y chlorpirifos en guayaba (*Psidium guajava* L.). *Rev. Fac. Agron. Luz* 22: 62-71.
- SMN. 2002. Normales climatológicas 1971-2000. Servicio Meteorológico Nacional. <http://www.smn.cna.gob.mx/climatologia/normales/estacion/oaxaca/NORMAL20328.TXT> (consultado 20 enero 2007).
- Zar, J. 1999. *Biostatistical Analysis*. Fourth ed. Printice Hall. New Jersey. 663 p.