

**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD**  
**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO EN ALIMENTOS**  
**Programa de Posgrado en Ciencias y Tecnología de Alimentos**

**Especialidad en Almacenamiento y Procesamiento de Granos**

**Disipación de Glifosato en Suelo y Degradación de Spirotetramat  
en Hoja y Fruto durante el Cultivo de Vid (*Vitis vinífera* L.)  
Variedad Red Globe**

**TESIS**

**Como requisito parcial para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**Presenta:**

**Q.B. Norma Julieta Salazar López**

Hermosillo, Sonora

Noviembre de 2012

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## **APROBACIÓN**

**Disipación de Glifosato en Suelo y Degradación de Spirotetramat en Hoja y Fruto durante el Cultivo de Vid (*Vitis vinifera* L.)  
Variedad Red Globe**

**Q.B. Norma Julieta Salazar López**

---

Dra. María Lourdes Aldana Madrid  
Directora de la tesis

---

Dra. María Isabel Silveira Gramont  
Secretario

---

Dra. Fabiola Gabriela Zuno Floriano  
Vocal

---

Dr. Francisco Javier Wong Corral  
Vocal

Hermosillo, Sonora

Noviembre del 2012

## **DERECHOS DE AUTOR**

El presente trabajo de tesis se presenta como uno de los requisitos parciales para la obtención del grado de **Maestro en Ciencias** de la Universidad de Sonora.

Se deposita en la biblioteca del Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos para ponerla a disposición de los interesados. Se permiten citas breves del material contenido en la tesis sin permiso del autor, siempre y cuando se otorgue el crédito correspondiente. Para reproducir, o en su caso referirse a este documento en forma parcial o total, se deberá solicitar la autorización al Coordinador de Programa del Posgrado.

Bajo cualquier otra circunstancia se debe solicitar permiso directamente al autor.

Atentamente

---

**Autor**

---

**Coordinador del Programa de Posgrado**

Hermosillo, Sonora

Noviembre del 2012

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los integrantes del **Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos** por los conocimientos adquiridos durante estos dos años.

Agradezco a la **Dra. Maribel Robles Sánchez** por su apoyo en las diferentes actividades realizadas durante mi permanencia en el posgrado

Agradezco a **CONACyT** por facilitar mi crecimiento profesional.

Agradezco al **Ing. Rubén Romo** por permitirme realizar la presente investigación en las instalaciones del Campo San Luis. Así mismo al personal que de alguna manera colaboró en la recolección de las muestras.

Agradezco infinitamente a mi directora de tesis **Dra. María Lourdes Aldana Madrid** por su entrega, y gran apoyo para la realización de la presente investigación. Sin usted no hubiera sido posible porque **toda buena obra requiere un excelente director.**

Agradezco a la **Dra. María Isabel Silveira** por su tan acertada ayuda a lo largo de la realización de esta investigación, así mismo por sus consejos y su disponibilidad para aclarar mis dudas. En verdad fue un gran apoyo.

A la **Dra. Fabiola Gabriela Zuno** por su apoyo y guía que me ayudaron a llevar este trabajo a buen termino, así como por su ayuda durante la realización de la estancia en la Universidad de California, Davis.

Al **Dr. Francisco Javier Wong** por su apoyo para la realización del presente trabajo.

Agradezco enormemente al **M.C. Guillermo Rodríguez** por su paciencia, disponibilidad y apoyo en el laboratorio y con el equipo de cromatografía de gases. Gracias Maestro.

Agradezco muy especialmente al director del laboratorio de IR-4 de la Universidad de California, **Dr. Matt Hengel** por haberme dado la oportunidad de realizar mi estancia en su laboratorio, por compartir sus conocimientos y apoyarme desde el primer día que llegue a UCDavis. Gracias Doctor.

Agradezco al personal del laboratorio de IR-4, muy especialmente a **Riza Reyes Punongbayan**, por su apoyo en mi entrenamiento en extracción y cuantificación de spirotetramat , a **Salvador C. Torres** y **Paul Kuzmicky** por sus enseñanzas, amabilidad y disponibilidad así como por ser mis guías durante mi estancia en Davis.

Agradezco a todas las personas que estuvieron involucradas o que me ayudaron de alguna forma al buen término de esta investigación, **M.C. Agustín Fu Castillo, Dra.**

**Ana Isabel Valenzuela Quintanar, M.C. Susana Palma, M.C. María Elena Ochoa Landin** y a la **Q.C. Nidia Patricia Hernández Beyliss** por su valiosa colaboración.

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo a todas aquellas personas que me apoyaron para el logro de esta meta.

A mi directora de tesis **Dra. Aldana**, por guiarme y no soltarme de la mano.

A mi comité de tesis **Dra. Silveira, Dra. Zuno y Dr. Wong**.

Dedico muy especialmente a mi familia **Sra. Leonor, José Ramón (Negro), Laura, Yaneth, Oscar Montaña, Emili, Oscar José, María de los Ángeles, Gisel, Denise, Marifer y Sofia** gracias por prestarme tiempo de sus vidas.

Dedico este trabajo al **Sr. José Salazar**, te dedico una meta más cumplida padre.

A la **Sra. Sara Borrego** por su apoyo siempre.

Al **M.C. Gabriel Barco**. Gabriel, infinitamente gracias por compartir y estar conmigo a lo largo de estos dos años.

Por ultimo dedico este trabajo a mis dos más grandes apoyos, mi compañero **Q.B. Carlos García** por estar siempre a mi lado y respaldarme en mis proyectos y a ti **Axel Damián** gracias por ser mi animalito de la luz, gracias unidad.



## RESUMEN

La absorción, translocación, degradación y disipación de un plaguicida depende principalmente de sus propiedades fisicoquímicas y del medio donde fue aplicado. Sin embargo su acción no es exclusiva del objetivo, ya que puede llegar a otras plantas, suelo, aire y agua. En el presente trabajo se evaluó la disipación de glifosato en suelo de cultivo de vid (*Vitis vinífera* L.) variedad Red Globe, y la disipación y degradación de spirotetramat y su metabolito enol en hoja y fruto de dicho cultivo. Se seleccionaron al azar 5 parcelas con tres plantas cada una para realizar muestreos en el suelo y en las plantas durante el período de producción de la uva (marzo-julio del 2011). Los muestreos en el suelo se realizaron antes de la aplicación de glifosato (día cero) y después de su aplicación los días 5, 10, 18, 27 y 65 en tres profundidades (5, 30, 60 cm). La extracción del glifosato en suelo se realizó mediante una extracción líquido-líquido con cloruro de metileno; los extractos fueron analizados en un cromatógrafo de gases VARIAN CP 3800 con detector de flama pulsar (PFPD). Se determinó que la disipación de glifosato con respecto al tiempo en suelo a 5 cm de profundidad sigue una relación lineal la cual fue significativa ( $p < 0.0336$ ) con  $R^2$  de 0.93 y una vida media de 80 días. Se observaron diferencias significativas en las concentraciones de glifosato en las tres profundidades evaluadas.

La determinación de spirotetramat se realizó en hoja y fruto de vid antes de su aplicación y en los días 1, 5, 10, 15 y 48 posteriores. Se realizó una extracción en fase sólida con octadecil ( $C_{18}$ ) y una mezcla de acetonitrilo-agua (4/1 v/v + 220 de ácido fórmico ul L-) como solvente de extracción; los extractos fueron analizados en un equipo Agilent Technologies 1100 serie LC/MSD acoplado a un espectrómetro de masas con simple cuadrupolo y detector de arreglo de diodos. Spirotetramat en hoja y fruto mostraron una disminución gradual de la concentración, dicha disminución en hoja se ajustó a una cinética de primer orden con  $R^2$  de 0.84 ( $p > 0.03$ ). Un día después de la aplicación del insecticida se detectaron concentraciones de spirotetramat de  $0.14 \text{ mg kg}^{-1}$  y  $0.08 \text{ mg kg}^{-1}$  en hoja y uva respectivamente y al día de la cosecha (48 días) la degradación fue del 79 y 70 % de la concentración inicial. El 70 % y 80 % del metabolito spirotetramat-enol en fruto y hoja respectivamente fue degradado en los primeros cinco días después de la aplicación del insecticida. Bajo las condiciones de este estudio el insecticida spirotetramat no representa un riesgo al ser aplicado en el cultivo de la vid, por no superar el límite máximo residual en fruto.

# CONTENIDO

	Página
<b>RESUMEN</b> .....	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xii
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	xiv
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
Historia de los Plaguicidas .....	3
Modo de Acción y Propiedades de Insecticidas.....	6
Cetoenoles.....	6
Spirotetramat.....	7
Modo de Acción .....	8
Modelo de Uso .....	10
Comportamiento de Spirotetramat en el Medio Ambiente.....	13
Spirotetramat en el suelo .....	13
Spirotetramat en sistemas acuáticos.....	15
Spirotetramat en aire.....	16
Comportamiento de Spirotetramat en las Plantas.....	16
Toxicología de Spirotetramat.....	20
Modo de Acción y Propiedades de Herbicidas.....	21
Glifosato.....	22
Modo de Acción.....	22
Degradación de Glifosato.....	24
Comportamiento de Glifosato en el Medio Ambiente.....	25
Glifosato en el suelo .....	25
Glifosato en sistemas acuáticos.....	27
Comportamiento de Glifosato en las Plantas.....	28

	Página
Toxicología de Glifosato.....	28
<b>HIPÓTESIS</b> .....	30
<b>OBJETIVOS</b> .....	31
Objetivo General.....	31
Objetivos Particulares.....	31
<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	32
Descripción del Estudio .....	32
Área de Estudio .....	32
Plaguicidas Aplicados .....	33
Reactivos y Estándares.....	33
Muestreo.....	34
Cronología de Muestreos.....	34
Muestreo de Hoja y Fruto .....	35
Muestreo de Suelo .....	35
Pre-tratamiento de las Muestras .....	36
Secado .....	36
Molienda.....	36
Tamizado .....	37
Análisis Físicoquímico de Suelo .....	37
Determinación de pH en Suelo .....	37
Determinación de Materia Orgánica en Suelo.....	37
Determinación de Tipo de Suelo .....	38
Extracción de Glifosato en Suelo .....	38
Proceso de derivatización .....	39
Detección y Cuantificación de Glifosato por Cromatografía de Gases.	40
Linealidad del Método.....	41

	Página
Porcentaje de Recuperación de Glifosato en Suelo.....	42
Cuantificación de Glifosato en Suelo .....	42
Extracción de Spirotetramat en Hoja y Fruto.....	43
Detección y Cuantificación de Spirotetramat y Spirotetramat-enol por HPLC-MS.....	44
Linealidad del Método.....	45
Porcentaje de Recuperación de Spirotetramat y Spirotetramat- enol en Hoja y Fruto.....	50
Cuantificación de Spirotetramat y Spirotetramat-enol en Hoja y Fruto.....	50
Diseño del Estudio.....	51
Análisis Estadístico.....	51
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>52</b>
Muestreo.....	52
Análisis Físicoquímico de Suelo .....	52
Determinación de pH en Suelo .....	52
Determinación de Materia Orgánica en Suelo.....	54
Determinación de Tipo de Suelo .....	54
Extracción de Glifosato en Suelo .....	57
Detección y Cuantificación de Glifosato por Cromatografía de Gases	57
Linealidad del Método.....	57
Porcentaje de Recuperación.....	61
Cuantificación de Glifosato en Suelo.....	61
Extracción de Spirotetramat en Hoja y Fruto.....	66
Detección y Cuantificación de Spirotetramat y Spirotetramat-enol por HPLC-MS .....	66

	Página
Linealidad del Método.....	66
Porcentaje de Recuperación.....	70
Cuantificación de Spirotetramat y Spirotetramat-enol en Hoja y Fruto.....	70
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>82</b>
<b>ANEXO 1 .....</b>	<b>91</b>
<b>ANEXO 2 .....</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO 3 .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXO 4 .....</b>	<b>94</b>
<b>ANEXO 5 .....</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
1	Estructura molecular de spirotetramat.....	9
2	Degradación de spirotetramat en plantas: a) Escisión hidrolítica, b) Oxidación del grupo de pirrolina, c) Conjugación del grupo hidroxilo de Sp-enol con glucosa, d) Reducción.....	18
3	Molécula de glifosato.....	23
4	Muestreos en las diferentes etapas de maduración del fruto; día cero (A), día 1 después de la aplicación de spirotetramat (B), día 5 (C), día 10 (D) y cosecha (E) .....	53
5	Promedio de la variación del porcentaje de materia orgánica en suelo en las profundidades de 5, 30 y 60 cm.....	55
6	Respuesta asociada a glifosato obtenido de una muestra de suelo a profundidad de 5 cm en el día 27 después de la aplicación del herbicida .....	59
7	Regresión lineal de la concentración de glifosato ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) vs área (uVolts) en solvente (rojo) y en suelo (azul).....	60
8	Disipación de glifosato en las profundidades de 5 cm (A), 30 cm (B), y 60 cm (C) con respecto al tiempo.....	63
9	Perfiles de la concentración de glifosato con respecto al tiempo en suelo en las profundidades de 5, 30 y 60 cm.....	64
10	Cromatograma de spirotetramat y spirotetramat-enol en tres diferentes voltajes de fragmentación en modo SIM: A) 90 V, B) 200 V y C) 260 V.....	67

FIGURA		Página
11	Espectro de masas y fragmentación en modo ion positivo para spirotetramat y spirotetramat-enol, con 260 V de fragmentación ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ).....	68
12	Linealidad de los estándares de calibración preparados en solvente de inyección (rojo), efecto de matriz en fruto (morado) y efecto de matriz en hoja (verde): A) spirotetramat y B) spirotetramat-enol.....	71
13	Modelo de la cinética de degradación de spirotetramat en hoja...	74
14	Modelo de la cinética de degradación de spirotetramat en fruto...	75
15	Disipación de spirotetramat en fruto y hoja con respecto al tiempo .....	77
16	Disipación de spiroteramat-enol en fruto y hoja con respecto al tiempo.....	78
17	Comparación de concentraciones encontradas de spirotetramat y spirotetramat-enol en fruto y hoja.....	79



## LISTA DE TABLAS

TABLA		Página
1	Organismos controlados con spirotetramat bajo diferentes condiciones .....	12
2	Residuos de spirotetramat y sus metabolitos en cultivos.....	19
3	Condiciones de operación del HPLC para el análisis de spirotetramat (Sp) y spirotetramat-enol (sp-enol).....	46
4	Gradiente de fase móvil para la determinación de spirotetramat y spirotetramat-enol .....	47
5	Parámetros del espectrómetro de masas para la determinación de spirotetramat y spirotetramat-enol .....	48
6	Iones precursores, de cuantificación y de confirmación para la determinación de spirotetramat y su metabolito enol .....	49
7	Porcentajes de arena, limo y arcilla en suelo usado usado para el cultivo de vid en Hermosillo Sonora .....	56
8	Modificaciones al método de extracción de Hu <i>et al.</i> (2008).....	58
9	Regresión lineal de spirotetramat y spirotetramat-enol (Sp-enol) en solvente de inyección, hoja y fruto.....	69
10	Porcentajes de recuperación de spirotetramat (Sp) y spirotetramat-enol (Sp-enol) en las matrices de hoja y fruto en tres niveles de fortificación .....	72

## INTRODUCCIÓN

La interacción entre los diferentes plaguicidas inicia desde el momento de su aplicación hasta su degradación. Lo anterior depende de las características fisicoquímicas del mismo y de la capacidad de ser absorbido, retenido o translocado en los diferentes ambientes (suelo, agua, aire y planta).

Una vez aplicado el plaguicida parte de éste llegará a depositarse en el suelo, aun cuando la aplicación haya sido foliar (Gutiérrez y Arregui, 2000); con la posibilidad de desplazarse hacia capas mas profundas del suelo o ser absorbido por las raíces de las plantas y llegar hasta los frutos. Es importante mencionar que la presencia de residuos de plaguicidas en los alimentos es de interés, sobre todo en aquellos que son consumidos en fresco. Un ejemplo es la vid, se ha visto que la cantidad de plaguicidas presentes en la uva es reducida al ser sometida al proceso de fermentación para la producción del vino (Oliva & Barba, 2002; García, 2001).

El insecticida spirotetramat y herbicida glifosato son dos de los plaguicidas empleados generalmente en la costa de Hermosillo, como método de control durante el cultivo de la vid. Spirotetramat es un insecticida de reciente creación, perteneciente al grupo de los cetoenoles, el cual se caracteriza por ser sistémico de doble vida, lo cual le permite tener una amplio espectro de acción. Glifosato es conocido como un herbicida muy efectivo y empleado por más de 30 años, con potencialidad para afectar negativamente diferentes organismos en el sistema endocrino, células placentarias, hígado y riñón (Dallegrave *et al.*, 2007; Romano *et*

*al.*, 2010; Richard *et al.*, 2005; Monroy *et al.*, 2005; Gasnier *et al.*, 2010; Frontera *et al.*, 2011; Jiraungkoorskula *et al.*, 2002; Lajmanovich *et al.*, 2011). Por lo anterior es importante evaluar la degradación o efecto residual del insecticida spirotetramat y su principal metabolito spirotetramat-enol en hoja y uva variedad Red Globe así como la disipación del herbicida glifosato en suelo durante su cultivo.

# REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## Historia de los Plaguicidas

Desde tiempos antiguos, es conocido que los cultivos son atacados por plagas y enfermedades que provocan pérdidas y/o disminución en el rendimiento de las cosechas. Incluso en la actualidad con los avances en las ciencias agrícolas, las pérdidas debido a plagas y enfermedades son elevadas; es por ello que a través de la historia han surgido iniciativas para encontrar formas de solucionar los problemas ocasionados por las plagas.

El primer registro de uso de insecticidas data de más de 4 500 años cuando los Sumerios utilizaban compuestos de azufre para controlar insectos y ácaros, los Chinos hace más de 3 200 años utilizaban mercurio y compuestos de arsénico para controlar el piojo. Escritos de los antiguos Griegos y Romanos muestran que utilizaron lo que puede denominarse “métodos químicos” para controlar enfermedades de las plantas, maleza, insectos y plagas de animales. Por ejemplo, los Romanos eliminaban plagas de insectos quemando azufre y controlaban maleza con aplicación de sal (Delaplane, 1996).

Se tienen registros de plantas como el pelitre en forma de polvo que fue utilizado como insecticida por más de 2 000 años, los Persas utilizaban dicho polvo para proteger grano almacenado, posteriormente durante las “cruzadas” llevaron esta información a Europa (Unsworth, 2010).

Se han utilizado desde tiempos antiguos mezclas de productos químicos de origen inorgánico para el control de plagas, como es el caso de la mezcla de Bordeaux, que consiste en sulfato de cobre y cal, de hecho aún se utiliza contra varias enfermedades de origen fúngico (Unsworth, 2010). Al final del siglo XIX, los agricultores de Estado Unidos de América utilizaron acetoarsenito de cobre (verde de París), arsenato de calcio, sulfato de nicotina y azufre para el control de plagas de insectos en cultivos, sin embargo, a menudo los resultados no eran los deseados debido a la química primitiva y los métodos de aplicación utilizados (Delaplane, 1996).

Hasta 1940 las sustancias inorgánicas como el clorato de sodio, ácido sulfúrico y químicos orgánicos derivados de fuentes naturales se utilizaban en el control de plagas, sin embargo, muchos plaguicidas eran subproductos de procesos industriales, por ello compuestos orgánicos como nitrofenoles, clorofenoles, naftaleno y aceites de petróleo fueron usados para controlar plagas de insectos y hongos; mientras que el sulfato de amonio y arsenato de sodio fueron utilizados como herbicidas. La desventaja de estos productos era las altas dosis de aplicación, la falta de selectividad y su fitotoxicidad (Unsworth, 2010).

El desarrollo de los plaguicidas sintéticos se aceleró en 1940 con el descubrimiento de los efectos del DDT, BHC, aldrin, dieldrin, endrin, clordano, paration, captan y 2,4-D (Unsworth, 2010). Estos nuevos químicos eran económicos, efectivos y ampliamente populares, el DDT era el más favorecido debido a su actividad de amplio espectro contra plagas de insectos en la agricultura y en la salud humana;

mientras que el 2,4-D se convirtió en una forma económica y efectiva para controlar maleza en cultivos de gramíneas como el maíz (Delaplane, 1996).

Bajo una presión química constante, algunas plagas se volvieron resistentes a los plaguicidas. En 1946 se reportó resistencia al DDT por las moscas domésticas, debido a su amplio uso aparecieron reportes de daños a plantas y animales no establecidos como blanco de acción de estos plaguicidas; además de problemas con residuos en lugares inesperados (Unsworth, 2010; Delaplane, 1996).

Durante los años 50's los consumidores y la mayoría de los políticos no se preocuparon demasiado sobre el riesgo potencial del uso de los plaguicidas. Los alimentos eran más baratos debido a las nuevas formulaciones químicas y con los nuevos plaguicidas no había casos documentados de gente muriendo o dañada seriamente por su uso. Aunque existían casos de daño por el uso incorrecto de estos químicos, los nuevos plaguicidas eran bastantes seguros, especialmente si se comparaban con las formas a base de arsénico que habían matado personas (Unsworth, 2010). Sin embargo, los problemas surgieron por el uso indiscriminado y en 1962 fueron plasmados por Rachel Carson en su libro *Silent Spring*; esto estremeció la confianza pública en el uso de plaguicidas, evidenciando los riesgos asociados y estableciendo el camino para el desarrollo de productos más amigables con el ambiente (Unsworth, 2010; Delaplane, 1996). Es por ello que actualmente existen diferentes instituciones principalmente gubernamentales y de investigación que se enfocan al estudio de efectos secundarios del uso de plaguicidas.

## **Modo de Acción y Propiedades de Insecticidas**

Para el estudio de los plaguicidas estos se han clasificado de diferentes formas entre ellas, la mas usual es en base al organismo que controlan, es de aquí que surge el grupo de los insecticidas los cuales a su vez se pueden clasificar en base a su modo de acción el cual esta enfocado principalmente en tres sistemas: 1) afección del sistema nervioso: por la inhibición de la colinesterasa, estimulación del receptor de acetilcolina, regulación del canal de cloruro o alteraciones en los moduladores del canal de sodio; 2) Interferencia en el sistema de crecimiento y desarrollo: mediante Inhibidores de síntesis de quitina, reguladores de crecimiento de los insectos y reguladores de crecimiento no específicos; 3) Sistema de producción de energía: Inhibición del transporte de electrones o interrupción de la fosforilación oxidativa (Brown, 2006). Así mismo los insecticidas a su vez se pueden agrupar mediante su molécula base, por ejemplo los organofosforados, clorados, piretroides y los cetoenoles creados en la ultima década.

### **Cetoenoles**

La clase química de los cetoenoles, se caracteriza porque sus derivados poseen como unidad estructural el ácido tetrámico y presentan actividades biológicas de amplio espectro, el antibiótico tirandamicina A y la fitotoxina del ácido tenuazónico

son ejemplos de este tipo de compuestos que se pueden encontrar en la naturaleza; sin embargo dentro de este grupo también se encuentran los compuestos de origen sintético que son utilizados como herbicidas e insecticidas. Bayer CropScience en el año 2002 lanzó al mercado spirodiclofen, el primer miembro del grupo cetoenol, como un nuevo acaricida con un modo de acción bioquímico completamente novedoso; poco después introdujo el segundo miembro del grupo, el producto spiromesifen un acaricida e insecticida activo contra araña roja y mosca blanca. Por último introdujo el tercer cetoenol, con el nombre de ingrediente activo spirotetramat el cual funge como insecticida (Dejan *et al.*, 2011; Mallinger *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2009). El descubrimiento de este compuesto surge como resultado de la investigación realizada por Bayer para mejorar la actividad acaricida y herbicida de algunos compuestos derivados del ácido tetrámico (Mallinger *et al.*, 2010).

## **Spirotetramat**

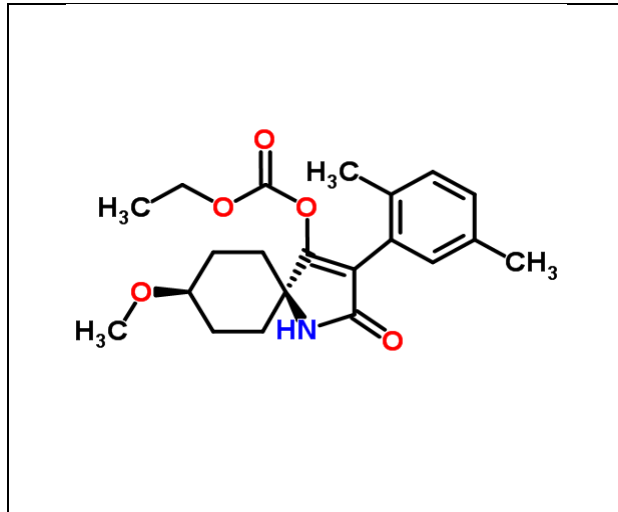
Spirotetramat como se mencionó anteriormente pertenece a la clase química de los cetoenoles y es un derivado del ácido tetrámico (*cis*-3-(2,5-dimetil)-8-metoxi-2-oxo-1-zaspiro[4.5]dec-3-en-4-il-etil carbonato). Tiene un peso molecular de 373.45 g mol<sup>-1</sup>, es de apariencia polvosa, con un color de blanco a beige, sin olor, punto de fusión de 142°C y no presenta punto de ebullición a presión atmosférica, con descomposición a 235°C (Fischer y Weiß, 2008).



El insecticida spirotetramat (BYI08330) fue registrado en Junio del 2008 por la Agencia de Protección Ambiental (EPA). Le fue asignado un límite máximo residual en uva de  $1.3 \text{ mg kg}^{-1}$  por esta misma agencia ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)). Por otra parte en México su registro se realizó en Noviembre del 2010 en la Comisión Federal para la Protección de Riesgo Sanitario (COFEPRIS, 2009) con vigencia hasta el 18 de Junio del 2015, sin embargo no aparecen sus límites máximo residual (LMR), recomendaciones o condiciones de uso y de igual forma no aparece en el Catálogo de Plaguicidas (Figura 1).

### **Modo de Acción**

Spirotetramat es un insecticida sistémico ambimóvil, tiene una translocación apical y basal (es decir de la parte aérea a las raíces) pudiendo con ello proteger incluso a brotes y raíces nuevas (Schöning, 2008). Actúa como inhibidor de la síntesis de lípidos en los insectos chupadores mediante la inhibición de la Acetil Coenzima A Carboxilasa (Fischer y Weiß, 2008). La acción del insecticida spirotetramat predomina en los estados inmaduros en donde se puede llegar a observar ecdisis incompleta, es decir, el insecto no puede mudar completamente su exoesqueleto lo cual le impide continuar con su crecimiento. Sin embargo cuando esta acción se presenta en las ninfas parecen estar inmóviles y muy rápidamente se secan por completo. En los estados adultos la eficacia de spirotetramat se ve reducida, pero



**Figura 1.** Estructura molecular de spirotetramat

Fuente: [www.chemspider.com](http://www.chemspider.com)

uno de los efectos más importantes es la acumulación de las larvas, las cuales conduce a la muerte de los adultos después de 4 a 7 días de la aplicación foliar. Además los adultos tienden a producir ninfas que mueren 24 h después o ninfas inviábiles con una reducción significativa de la fecundidad y fertilidad que afectará las generaciones posteriores (Kühnhold *et al.*, 2008).

### **Modelo de Uso**

Spirotetramat es un insecticida enfocado a atacar los parásitos chupadores en sus estadios juveniles, tales como áafidos (*Aphis spp.*, *Myzus spp.*, *Dysaphis spp.*, *Toxoptera spp.*, *Phorodonhumuli*), áafidos de raíz (*Phylloxera spp.*), silidos (*Psylla spp.*, *Paratriozacockerelli*), cochinillas (*Pseudococcus spp.*, *Planococcus spp.*) y mosca blanca (*Bemisia spp.*, *Trialeurodes vaporariorum*). En la tabla 1 se muestra una relación de estudios sobre la efectividad de spirotetramat en diferentes insectos (Nauen *et al.*, 2008; Babcock *et al.*, 2010). Dicho insecticida ha mostrado una excelente eficacia en contra de áafidos o pulgones de 3-4 días de edad tales como el áafido del melocotón, pulgón del algodón y ciruela. Se ha observado que en las hembras adultas de mosca blanca (*B. tabaco*) tratadas con spirotetramat (200 y 40 mg kg<sup>-1</sup>), el número de huevos se ven reducidos en función de la dosis aplicada (reducción mayor 90 % y 60 %), incluso a concentración de 8 mg kg<sup>-1</sup> el 80% de los huevos no eclosionan. También se conoce que la vía de contacto con el insecticida tiene influencia sobre la efectividad del compuesto para el control de los insectos. Se

tiene un mayor efecto a través de la ingestión oral de spirotetramat que por contacto directo con el insecto (Nauen *et al.*, 2008; Vermeer y Baur, 2008).

Por otra parte ensayos de laboratorio sugieren que spirotetramat se puede utilizar de forma segura en programas de manejo integral de plagas para controlar el pulgón de la col ya que se obtiene un menor porcentaje de mortalidad en comparación con otros insecticidas del sirfido *Episyrphus balteatus*, el cual es un depredador natural del pulgón; además la fertilidad de los sirfidios adultos tratados en la fase de larva no se ve afectada (Moens *et al.*, 2011). En otro estudio realizado para determinar el efecto colateral de spirotetramat en avispa que parasita al piojo harinoso de la vid, se encontró que la mortalidad del parásito estaba prácticamente ausente después de 24 horas de tratamiento; incluso no se presentaron efectos adversos en el desarrollo del parásito en el estadio pupa dentro del piojo momificado, ni efectos en la supervivencia de los nuevos *Anagyrus* que emergen (Mansour *et al.*, 2011). Cabe señalar que para el manejo integral de plagas donde se emplea el artrópodo *Galendromus occidentalis* como control biológico, no se recomienda el uso de spirotetramat debido a que a concentraciones de 0.228 g i.a. L<sup>-1</sup> se presentó una mortalidad de 90% en huevos y del 100% en larvas (Lefebvre *et al.*, 2011). De forma similar los resultados de toxicidad para *Tamarixia radiata*, parasitoide del silido del cítrico asiático (*Diaphorina citri* Kuwayama), con una dosis de aplicación de 0.8 mL L<sup>-1</sup> de agua no presentó condiciones favorables para su desarrollo ya que fue altamente tóxico (Hall y Nguyen, 2010).

**Tabla 1.** Organismos controlados con spirotetramat bajo diferentes condiciones

Referencia	Dosis aplicada	Organismo controlado	Cultivo
Moens <i>et al.</i> , 2011	75 g i.a. ha <sup>-1</sup>	<i>Brevicoryne brassicae</i> L.	Repollo
Jamieson <i>et al.</i> , 2010	3.36 g i.a. 100 L <sup>-1</sup>	<i>Orchamoplatus citri</i>	C. L.
Mansour <i>et al.</i> , 2011	120 mL hL <sup>-1</sup>	<i>Planococcus ficus</i>	C. L.
Page-Weir <i>et al.</i> , 2011	40 mL i.a.100 L <sup>-1</sup>	<i>Bactericera cockerelli</i>	Tomate y papa
Smiley <i>et al.</i> , 2011	88-110 g i.a. ha <sup>-1</sup>	<i>Heterodera avenae</i>	Raíces de trigo
Duvaresch <i>et al.</i> , 2008	120 g i.a.ha <sup>-1</sup>	<i>Aphis gossypii</i>	Algodón
Kay y Herron, 2010	144 g i.a.ha. <sup>-1</sup>	<i>Frankliniella occidentalis</i>	Pimientos
Fu y Del Real, 2009	60-120 g i.a.ha <sup>-1</sup>	<i>Planococcus ficus</i>	Vid
Marcic <i>et al.</i> , 2011	200, 60, 18 mg i.a.L <sup>-1</sup>	<i>Tetranychus urticae</i>	C. L.
Frank y Lebude, 2011	1.7 oz 100 gal <sup>-1</sup>	<i>Adelges tsugae</i>	Abeto
Elizondo y Murguido, 2010	0,5 y 0,6 L ha <sup>-1</sup>	<i>Myzus persicae</i> (Sulzer), <i>Bemisia tabaci</i> <i>Gennadius</i> y <i>Thrips palmi</i> karny	Papa ( <i>Solanum tuberosum</i> L)

\*i.a. ingrediente activo.

\*C.L. Condiciones de laboratorio

## **Comportamiento de Spirotetramat en el Medio Ambiente**

Es importante señalar que después de la aplicación de productos que proporcionan protección a la planta en los cultivos o en el suelo, es posible que parte del ingrediente activo que no es absorbido y permanezca en el suelo; incluso se puede movilizar hacia cuerpos de agua. Existen factores fisicoquímicos y microbiológicos que determinan el destino de los productos que proporcionan protección a la planta, como son: la degradación hidrolítica y fotoquímica, la transformación microbiológica y la mineralización, la absorción y el movimiento del ingrediente activo, así como sus productos de degradación en el suelo. Es importante señalar que los procesos antes mencionados dependen de la estructura química y de las propiedades físicas del compuesto involucrado, así como también del suelo, la vegetación y las condiciones climáticas (Babczinski y Hellpointner, 2008).

### Spirotetramat en el suelo

El proceso más importante a considerar en el suelo es la degradación por microorganismos bajo condiciones aeróbicas, sin embargo, existen otros factores que pueden contribuir como son la degradación química abiótica expresada como la fotólisis en la superficie del suelo y la hidrólisis; otros procesos físicos involucrados son la lixiviación, por ejemplo, la translocación hacia capas más profundas de suelo;

la volatilidad, por ejemplo, la evaporación a partir de la planta o de la superficie del suelo (Babczinski y Hellpointner, 2008).

La principal ruta de disipación de spirotetramat en suelo bajo condiciones aeróbicas y anaeróbicas es la degradación a dos metabolitos principales (BYI08330-enol y BYI08330-cetohidroxi) y tres metabolitos menores (BYI08330-MA-amida, BYI08330-desmetil-enol y BYI08330-oxo-enol BYI08330-MA-amida, BYI08330-desmetil-enol y BYI08330-oxo-enol), seguido de una degradación a residuos no extractables y mineralización a CO<sub>2</sub>. Este proceso se lleva a cabo muy rápidamente y después de 1-2 días más del 90% de la sustancia de prueba se disipa siguiendo una cinética de dos fases (Babczinski y Hellpointner, 2008; Funk, 2011; Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, 2009).

El principal metabolito BYI08330-enol (Sp-enol) presenta un vida media (DT<sub>50</sub>) promedio de 0.08 días, sin embargo los residuos combinados de spirotetramat (BYI08330-enol, BYI08330-cetohidroxi) el DT<sub>50</sub> resulta entre 5.0 y 23.4 días y el DT<sub>90</sub> en un rango de 16.7 a 77.8 días (Babczinski y Hellpointner, 2008).

No se han reportado residuos de spirotetramat por debajo de la capa superficial (0 a 15 cm), por lo que la posibilidad de la presencia de lixiviación hacia agua subterránea no es probable y la posibilidad de acumulación de residuos en el suelo de un año anterior al siguiente es muy baja (Babczinski y Hellpointner, 2008; Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, 2009).

La foto-transformación del spirotetramat en la superficie del suelo no representa un proceso de degradación relevante en condiciones de irradiación de luz solar y de ser

así no se esperan productos derivados diferentes a causa de este efecto después de la aplicación de spirotetramat (Babczinski y Hellpointner, 2008; Funk, 2011).

Aunque spirotetramat puede ser clasificado como de baja movilidad en suelo, en el caso del Sp-enol la porción que está unida al suelo de forma débil, al igual que el BYI08330-cetohidroxi poseen un potencial intermedio de lixiviación a través del mismo (Babczinski y Hellpointner, 2008; Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, 2009).

### Spirotetramat en sistemas acuáticos

En lo referente a la degradación abiótica, la degradación hidrolítica yace como un mecanismo relevante para la degradación de spirotetramat en el ambiente, sobre todo bajo condiciones neutras y alcalinas. La vida media bajo condiciones hidrolíticas (20°C) a pH 7 es de 13 días y a pH 9 menos de un día. Por otro lado, la hidrólisis no representa un mecanismo relevante para la degradación del Sp-enol, la vida media en el rango de pH 4 a 9 a 25 °C se espera en un plazo de un año (Babczinski y Hellpointner, 2008).

La foto-transformación en agua contribuye de forma significativa a la eliminación del spirotetramat. En sistemas agua-sedimento, spirotetramat se degrada rápidamente a través de los metabolitos BYI08330-enol y BYI08330-cetohidroxi, así mismo bajo condiciones anaeróbicas, produciéndose principalmente el metabolito BYI08330-enol (Babczinski y Hellpointner, 2008; Funk, 2011).



### Spirotetramat en aire

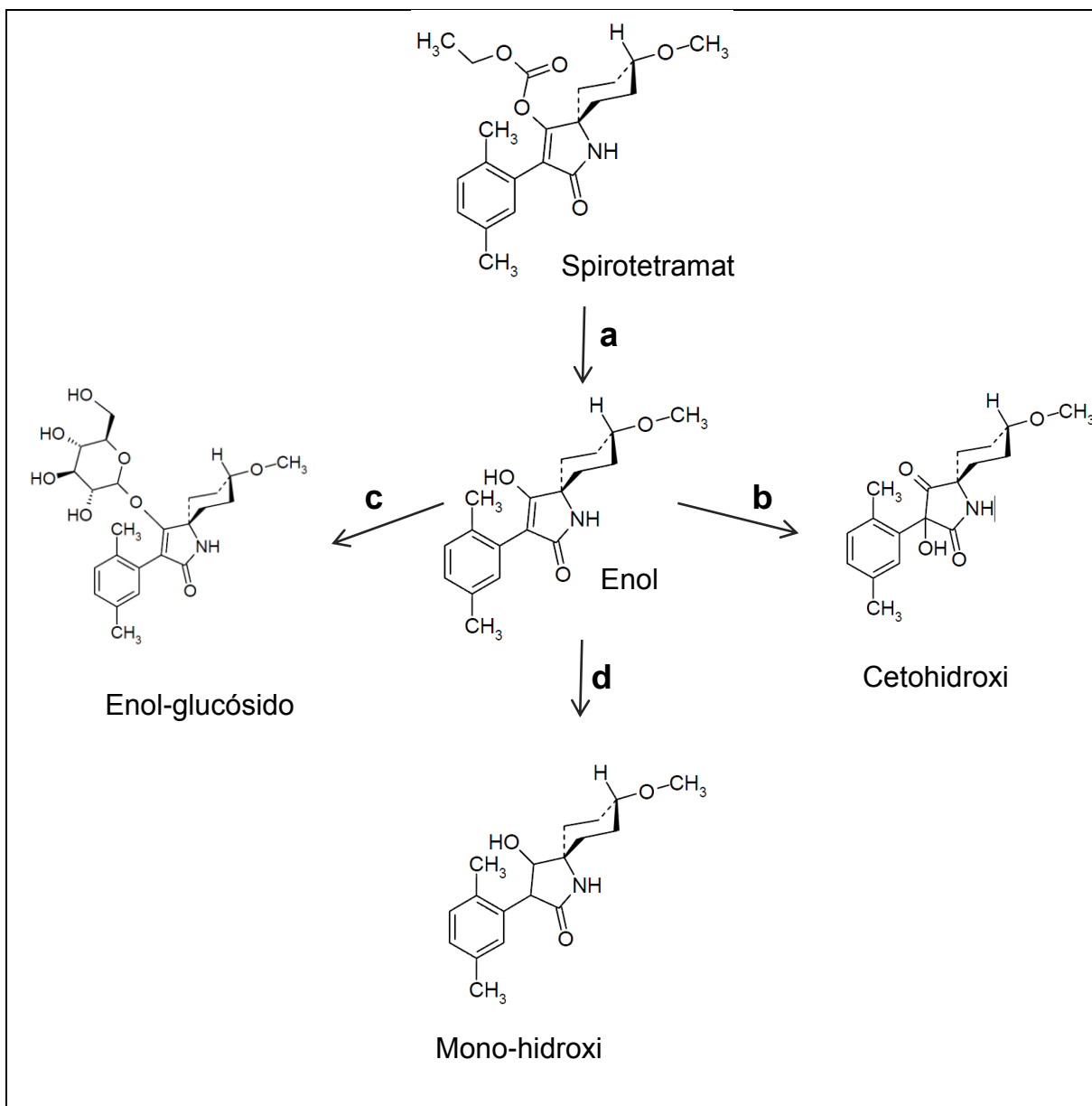
En base a la presión de vapor de spirotetramat ( $5.6 \times 10^{-9}$  Pa) y de su principal metabolito BYI08330-enol ( $1.2 \times 10^{-10}$  Pa) no se espera que ninguno de los dos compuestos se volatilice cuando se aplican en las hojas o en la superficie del suelo. Además, considerando el tiempo de vida estimado de ambos compuestos en aire (máximo 3 horas); no se espera que se puedan transportar en fase gaseosa sobre grandes distancias y por consecuencia no se puedan acumular (Babczinski y Hellpointner, 2008; Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, 2009).

### **Comportamiento de Spirotetramat en las Plantas**

Hasta antes de la creación de spirotetramat solo se contaba con insecticidas sistémicos capaces de moverse en un solo sentido (referencia). Spirotetramat presenta la ventaja que una vez que es aplicado y penetra dentro de la hoja de la planta éste es transformado mediante una escisión hidrolítica a Sp-enol el cual gracias a sus propiedades fisicoquímicas es capaz de moverse hacia arriba y abajo por el floema, esto le permite alcanzar plagas de difícil acceso como por ejemplo el piojo harinoso (*Planococcus ficus*) de la vid (Fu y Del Real, 2009). En contraste con los insecticidas sistémicos de una vía como es el caso del Imidacoprid, el Sp-enol al ser un metabolito sistémico de doble vía puede proteger hojas nuevas generadas después de la aplicación e incluso puede proteger la raíz (Nauen *et al.*, 2008; Fu y Del Real, 2009).

El metabolismo de spirotetramat es llevado a cabo mediante la formación de diversos metabolitos entre los que se encuentran tres metabolitos dominantes, BYI08330-enol, BYI08330-enol-glucósido y BYI08330-cetohidroxi (Figura 2). Sin embargo en la manzana se reporta un cuarto metabolito, el BYI08330 mono-hidroxi con un porcentaje considerable del 15.6 % (Sur, 2008; Maus, 2008).

Sur (2008), evaluó el metabolismo de spirotetramat en manzana, algodón, lechuga y papa, y detectó como residuo principal al compuesto padre (BYI08330), seguido del metabolito enol, por lo cual en el presente serán evaluados los residuos de spirotetramat y del metabolito enol. Es importante considerar que incluso usando dosis por arriba de lo recomendado, ninguna de las concentraciones residuales encontradas sobrepasaron los límites máximos residuales (LMR) establecidos por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y el *Codex alimentarius* de FAO/OMS (Tabla 2). Se observó que la concentración residual del insecticida en las hojas de manzano, hojas de papa y lechuga fue superior a la del fruto de manzana, papa (tubérculo) y semilla de algodón. En las tres hojas analizadas (lechuga, hoja de manzano y hoja de papa) el compuesto padre se encontró por arriba del 49 % de los residuos totales, lo que puede indicar, que la mayor parte del compuesto recuperado como residuo permanece en las hojas sin ser metabolizado.



**Figura 2.** Degradación de spirotetramat en plantas: a) Escisión hidrolítica, b) Oxidación del grupo de pirrolina, c) Conjugación del grupo hidroxilo de Sp-enol con glucosa, d) Reducción.

Fuente: Sur, 2008 modificada

**Tabla 2.** Residuos de spirotetramat y sus metabolitos en cultivos.

Compuesto (mg kg <sup>-1</sup> )	Manzana	Manzana (Hojas)	Lechuga	Algodón (Semilla)	Papa (Tubérculo)	Papa (Hoja)
Spirotetramat	0.32	26.37	1.75	<0.001	-	5.455
Sp-enol	0.01	4.26	0.56	0.047	0.168	0.870
Enol gluc	0.03	-	0.36	0.004	0.006	0.395
Cetohidroxi	0.05	1.09	0.20	0.011	0.018	2.745
Mono-hidroxi	0.10	-	-	-	-	-
Residuos totales	0.61	36.63	3.13	0.119	0.225	11.057
LMR <sup>a</sup>	0.7	NP	8	0.3	1.6	NP
LMR <sup>b</sup>	0.7	NP	7	NP	0.8	NP

<sup>a</sup>: EPA (2011).

<sup>b</sup>: Codex alimentarius.

NP: No publicado

Fuente: Sur (2008), modificado.

## Toxicología de Spirotetramat

Spirotetramat tiene una baja toxicidad aguda:  $DL_{50}$  oral y dérmica en ratas mayor a  $2000 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso corporal y en inhalación  $LC_{50}$  mayor a  $4,18 \text{ mg L}^{-1}$  de aire. Debido a que spirotetramat es un insecticida de reciente disponibilidad en el mercado, los estudios toxicológicos disponibles son reducidos. Sin embargo en el reporte de la organización de las naciones unidas para la alimentación y la agricultura (FAO) sobre residuos de plaguicidas en alimentos (FAO, 2008), se menciona que este compuesto puede causar irritación de ojos en conejos y sensibilización de piel en cobayos. En altas concentraciones ( $148 \text{ mg kg}^{-1}$  de peso corporal) puede causar anormalidad en los espermatozoides, hipospermia, degeneración tubular y disminución del peso testicular en ratas, así como alteración en el sistema tiroideo causando la reducción de los niveles hormonales de T3 (Triyodotironina) y T4 (tiroxina) en perros con un NOAEL total de  $600 \text{ mg kg}^{-1}$  (NOAEL es nivel de exposición experimental máximo al cual no se observan efectos). En humanos puede ser causante de dermatitis por contacto (Funk, 2011). Por otra parte en estudios toxicológicos realizados en *Cerioda phniadubia*, se reporto que que la mezcla de un adyuvante agrícola (Destiny) y spirotetramat causaron más daño juntos, que en forma individual, esto no indica un sinergismo, si no que cada compuesto causa un cierto nivel de mortalidad y el efecto de la mezcla fue aditivo (Chen y Stark, 2010).

## **Modo de Acción y Propiedades de Herbicidas**

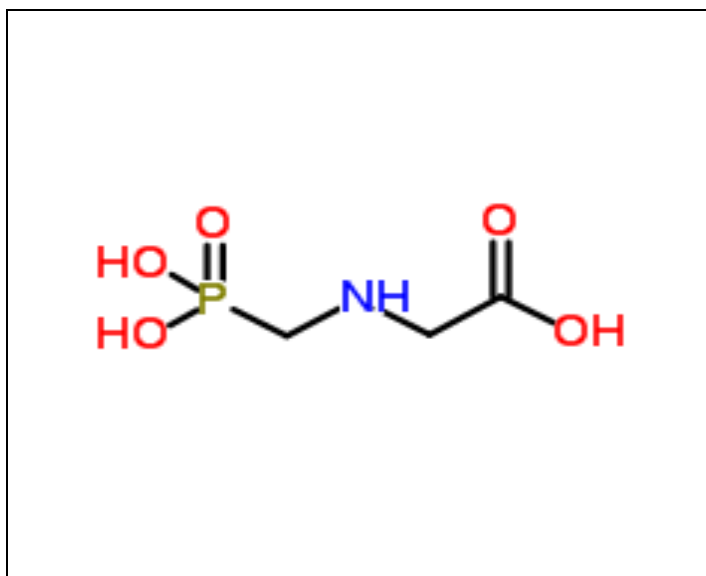
Los herbicidas se pueden clasificar según su medio de penetración en foliares, radiculares o de ambas acciones. Los herbicidas de acción foliar requieren librar las barreras de la cutícula, la pared celular y el plasmalema, siendo la cutícula la barrera principal para que los herbicidas puedan penetrar la hojas y poder ejercer su acción. La cutícula esta compuesta por cutinas y ceras lo cual crea un ambiente no polar, que favorece la penetración de los herbicidas hidrofóbicos al interior de la hoja. Es de aquí que surge la necesidad de emplear adyuvantes o aditivos a las formulaciones de los herbicidas que faciliten la penetración de la capa cerosa. El campo de acción de los herbicidas depende si son herbicidas de contacto o sistémicos, en el caso de los primeros estos solo limitan su acción al área en la cual fueron aplicados. En cambio los herbicidas sistémicos tienen la capacidad de una vez que están dentro de la planta pueden moverse hacia diferentes sitios por medio del sistema simplasto (floema) y del sistema apoplasto (xilema). Una vez dentro de la planta los herbicidas pueden actuar mediante diferentes acciones tales como la inhibición de la fotosíntesis, inhibición de síntesis de pigmentos, inhibición de síntesis de ácidos grasos, inhibición de la división celular, herbicidas que imitan al ácido indolacético (AIA) o inhibidores de la síntesis de aminoácidos como por ejemplo glifosato (Labrada, 1996, Gutiérrez y Arregui, 2000).

## Glifosato

En 1979 Monsanto comercializó en México el compuesto glifosato como herbicida con el nombre de Roundup y en 1987 esta misma empresa adquirió la exclusividad de su venta con el nombre de Faena, convirtiéndolo en poco tiempo en el herbicida más vendido de México ([www.monsanto.com.mx/historia.htm](http://www.monsanto.com.mx/historia.htm); FAOSTAT, 2011). Glifosato (Figura 3) es una sal de isopropilamina de N-(fósforo-metil) glicina y posee un peso molecular de  $228,18 \text{ g mol}^{-1}$ . Es un herbicida de aplicación post-emergente, no selectivo y sistémico de acción foliar, el cual después de su aplicación penetra en la planta por medio del sistema foliar y posteriormente se mueve hacia otras partes de la planta principalmente mediante el sistema simplástico (floema) (Labrada, 1996).

### Modo de Acción

A nivel nacional la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS, 2009) permite el uso de glifosato para actividades agrícolas, de jardinería y urbanas, para la destrucción de maleza en cultivos como trigo, maíz, frijol, vid, cítricos, entre otros. Se encuentra disponible en el mercado a través de distintos nombres y presentaciones; entre ellos Faena, Glyfos, Roundup en concentraciones que van desde 350 a 720 gramos de ingrediente activo por litro o por kilogramo (Salazar y Aldana, 2011).



**Figura 3.** Molécula de glifosato

Fuente: [www.chemspider.com](http://www.chemspider.com)



Glifosato al ser un herbicida sistémico, es absorbido por el follaje y translocado al interior de la planta hasta el sistema radicular, rizomas y estolones. Ejerce su acción sobre la síntesis de ácido siquímico, con lo que se ve inhibida la síntesis de algunos aminoácidos esenciales (Gómez, 2006).

El mecanismo que describe la acción del glifosato consiste en impedir la síntesis de triptófano, fenilalanina y tirosina, inhibiendo la enzima 5-enolpiruvil-shikimato-3-fosfato-sintetasa (EPSPS) lo cual tiene como consecuencia la reducción del desarrollo de la planta y disminuye la síntesis de compuestos como vitamina K, ubiquinona y tetrahidrofolato (COFEPRIS, 2009; Eslava *et al.*, 2007). Además en cultivos perennes tiende a acumularse en el tejido meristemático de los tallos, raíces y órganos de almacenamiento, lo cual provoca la detención de la división celular y el crecimiento de la planta, después de unos pocos días se puede notar el amarillamiento y entre 10 y 20 días la muerte total de la planta (Labrada, 1996).

### **Degradación de Glifosato**

El principal metabolito de degradación del glifosato es el ácido aminometilfosfónico (AMPA), el cual es más persistente que el compuesto original (Doublet *et al.*, 2009), En esta ruta metabólica, el primer paso es la ruptura del enlace C-N por la enzima glifosato oxidoreductasa; esta es una flavoproteína que utiliza FAD (flavín adenín dinucleótido) como cofactor y el mecanismo probablemente involucre la reducción de FAD por el glifosato en el sitio activo; finalmente el AMPA es degradado para

producir fosfato inorgánico y metilamina que se mineraliza a  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  (Borggaard & Gimsing, 2008).

### **Comportamiento de Glifosato en el Medio Ambiente**

Al igual que en los insecticidas el destino de los herbicidas en el medio ambiente depende principalmente de sus propiedades fisicoquímicas, sin embargo éste también se ve influenciado por factores externos como por ejemplo la temperatura, las precipitaciones y el tipo de suelo.

#### Glifosato en el suelo

Independientemente del método de aplicación una parte de los herbicidas aplicados a los cultivos llegará al suelo y la capacidad de permanecer en él, moverse o metabolizarse dependerá de las características del propio herbicida así como del tipo de suelo y sus constituyentes, pudiendo entonces estar sujeto a la adsorción, degradación o remoción de la superficie por lixiviación. La capacidad de los herbicidas para reaccionar con los constituyentes del suelo esta ampliamente determinada por los grupos funcionales de dichos compuestos, por ejemplo glifosato al ser un herbicida organofosforado tiende a formar precipitados con el aluminio y hierro, sin embargo también se debe de tomar en cuenta que existen otras características como la ionización, solubilidad y volatilización las cuales también

interfieren en el destino de los herbicidas en el suelo (Gutiérrez y Arregui, 2000). Glifosato presenta la propiedad de movilizarse desde la raíz de la planta hacia el suelo (Doublet *et al.*, 2009), una vez en el suelo se degrada con una vida media estimada que puede ir desde 7 hasta 60 días; la principal ruta de degradación en el suelo es por la acción de los microorganismos y a pesar de su alta solubilidad en agua el glifosato es absorbido fuertemente por el suelo y como consecuencia presenta una baja movilidad a través del perfil del suelo (Accinelli *et al.*, 2005), sin embargo, puede removilizarse por competencia con el fósforo propiciando así lo que podría ser una ruta de movilización hacia otras plantas no consideradas inicialmente como blanco, aunque esto depende de las características del suelo como son: potencial de fijación de fósforo, pH, capacidad de intercambio catiónico, textura del suelo, materia orgánica, hierro y aluminio disponible (Accinelli *et al.*, 2005; Bott *et al.*, 2011).

El glifosato es un ácido poliprótico por lo que en el rango de pH de 4-8 que es el pH de la mayoría de los suelos, forma aniones mono y divalentes que presentan una elevada afinidad por cationes trivalentes como  $Al^{+3}$  y  $Fe^{+3}$ ; debido a que el fosfato se comporta de manera similar, el glifosato y el ion fosfato pueden competir por los sitios, lo que puede afectar la absorción y en consecuencia también su movilidad en suelos ricos en fosfato (Borggaard *et al.*, 2008). A pH 8.2 unidades se esperaría una baja adsorción y la degradación de glifosato (Padilla *et al.*, 2006).

## Glifosato en sistemas acuáticos

Debido a la alta solubilidad de glifosato en agua, este puede causar varias alteraciones en organismos acuáticos en función de la concentración y tiempo de exposición; entre estas se encuentran las alteraciones de transaminasas (TGO, TGP) en peces, distorsiones bioquímicas de algunos órganos y constituyentes de tejidos como lípidos totales y glucosa, entre otros (Neškovic *et al.*, 1996), cambios histopatológicos en branquias de tilapia (proliferación de células filamentosas, hiperplasia celular), vacuolación de hepatocitos y picnosis nuclear en hígado y en riñón dilatación del espacio de Bowman y acumulación de gotas de hialina en las células del epitelio tubular de tilapia (Jiraungkoorskula *et al.*, 2002), Inhibición de la eclosión en erizos (Marc *et al.*, 2005), Retardo en el crecimiento de algas (Vera *et al.*, 2010), disminución de la actividad cerebral en pez (*Leporinus obtusidens*), así como la afectación de parámetros metabólicos y hematológicos (Salbego *et al.*, 2010), alteraciones de parámetros enzimáticos como acetilcolinesterasa, utirilcolinesterasa, carboxilesterasa y glutatión S-transerasa (GST) en *R. arenarum* (Lajmanovich *et al.*, 2011), y alteración de la actividad sexual (Hued *et al.*, 2012), crecimiento y reserva energética en peces de agua dulce (Frontera *et al.*, 2011). Por otra parte es importante precisar que Mann y Bidwell (1999) establecen la importancia de evaluar la persistencia de los surfactantes presentes en las formulaciones comerciales de glifosato ya que consideran que este es el factor que contribuye a su toxicidad en sistemas acuáticos (Salazar y Aldana, 2011).

## **Comportamiento de Glifosato en las Plantas**

En las plantas los herbicidas pueden llevar a cabo cuatro procesos principales, la absorción, translocación, adhesión y biotransformación, y es en base a estos procesos que un plaguicida contaminará o no la cadena alimenticia (Gutiérrez y Arregui, 2000). El compuesto glifosato al ser no selectivo y empleado para el control de hierbas es capaz de llegar a otras plantas, con lo cual pudiese entrar en su sistema y quedar como residuo. Se ha encontrado evidencia de la translocación de glifosato en fresas a las cuales se les aplicó el herbicida en el periodo de floración (Cessna & Cain, 1992).

## **Toxicología de Glifosato**

En el Catálogo Oficial de Plaguicidas (COFEPRIS, 2009), glifosato está clasificado con un grado de toxicidad IV (ligeramente tóxico), sin embargo existen diversos estudios que muestran el potencial toxicológico del compuesto en diferentes organismos. Tales como los que señalan a glifosato como un potente alterador endocrino *in vivo* ya que puede causar alteraciones en los niveles de testosterona, así como afecciones en la morfología testicular en ratas jóvenes macho, cuando estas son expuestas al compuesto durante el periodo de pubertad, con lo cual se produce un cambio en el desarrollo normal de la pubertad (Dallegrave *et al.*, 2007; Romano *et al.*, 2010). Causa toxicidad en células humanas placentarias y muerte

celular en el hígado (Richard *et al.*, 2005; Monroy *et al.*, 2005; Gasnier *et al.*, 2010), así como afecciones en hígado y en riñón, cambios histopatológicos en peces y alteraciones de parámetros enzimáticos (Frontera *et al.*, 2011; Jiraungkoorskula *et al.*, 2002; Lajmanovich *et al.*, 2011).

## HIPÓTESIS

La vida media de glifosato en el suelo durante el cultivo de la vid es menor a 60 días, y es poco probable que se desplace a capas inferiores del suelo.

Spirotetramat se degrada a spirotetramat-enol después de 24 horas de aplicación en el cultivo de la vid y no supera los límites máximos residuales en el fruto al tiempo de su cosecha.

# **OBJETIVOS**

## **Objetivo General**

Determinar la degradación de spirotetramat en vid variedad Red Globe y la disipación de glifosato en suelo del mismo cultivo.

## **Objetivos Particulares**

1. Determinar la residualidad de glifosato en suelo antes y después de su aplicación en el cultivo de la vid en las profundidades de 5, 30 y 60 cm.
2. Determinar la movilidad de glifosato hacia capas inferiores del suelo (30 y 60 cm).
3. Determinar la residualidad de spirotetramat y su degradación al metabolito enol en hoja y fruto después de la aplicación y hasta el tiempo de su cosecha.



## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Descripción del Estudio**

Se realizaron dos experimentos por separado; uno para la determinación de glifosato en suelo y otro para la determinación de spirotetramat en hoja y uva.

En una plantación comercial de vid se seleccionó un área (10.5 ha), donde se estaba desarrollando la planta de vid de la variedad Red Globe. En esta se dispusieron 5 parcelas al azar de tres plantas de vid cada una señaladas con marcadores; de cada planta y parcela se tomaron muestras de suelo antes y después del tiempo de aplicación de glifosato. Las muestras de suelo fueron recolectadas alrededor de la planta (a un lado de su raíz), a 3 profundidades (5, 30 y 60 cm). Para el análisis de glifosato, se obtuvo una muestra compuesta de suelo de cada profundidad en cada parcela. En el experimento referente a spirotetramat se tomaron muestras de hoja y fruto en sus diferentes etapas de desarrollo y en las parcelas previamente seleccionadas. La recolección se llevo a cabo antes y después de la aplicación del insecticida.

### **Área de Estudio**

Las muestras se recolectaron del viñedo “San Luis” ubicado en el km 19.5 de la calle 12 Norte en la Costa de Hermosillo, Sonora a 29° 00' 53" N, 111° 29' 16" O (Datum

WGS84) y una altitud de 78 m. El área de cultivo estaba constituida por 106 hileras de plantas con una separación de cuatro metros entre ellas, cada hilera con 182 plantas de vid separadas entre sí por 1.4 m. El sistema de riego fue por goteo y está situado aproximadamente a 50 cm de la superficie del suelo.

### **Plaguicidas Aplicados**

Se aplicó el herbicida glifosato (FAENA FORTE) en una dosis de 1.3 L ha<sup>-1</sup> (equivalente a 702 g de ingrediente activo por hectárea). El herbicida fue diluido en agua y aspergado directamente sobre la hierba. Mientras que para el control del piojo harinoso (*Planococcus ficus*) se empleó spirotetramat (Movento OD) al 15 % y se aplicó una dosis de 600 cc por hectárea, equivalente a 90 g de i. a ha<sup>-1</sup> (dosis dentro del rango recomendado por el fabricante 0.6-0.8 L ha<sup>-1</sup>) ([http://www.bayercropscience.com.mx/bayer/cropscience/bcsmexico.nsf/id/D6448896CCFF32F2C12575D80070CFA1/\\$file/ind\\_Movento.pdf](http://www.bayercropscience.com.mx/bayer/cropscience/bcsmexico.nsf/id/D6448896CCFF32F2C12575D80070CFA1/$file/ind_Movento.pdf)). Se aplicó por medio de aspersion al follaje en un volumen de 1500 L de agua por hectárea. Ambos plaguicidas se aplicaron una vez.

### **Reactivos y Estándares**

Se utilizó el estándar de glifosato con 99.5 % de pureza (Chem Service , West Chester, PA), NH<sub>4</sub>OH (30 %, Fermont, México), ácido fosfórico (85 %, Fermont,

México), metanol (99.97 % grado HPLC, J.T. Baker, México), ácido clorhídrico (37.5 %, Fermont, México), cloruro de metileno (99.9 % Fermont, México) anhídrido trifluoroacético (99.0 %, Fluka, USA), y trifluoretanol (99.0 %, Fluka, USA), sulfato de sodio anhidro (99.0 %, Merck, USA), y acetato de etilo (99.9 %, Burdick & Jackson, USA).

Para el ensayo con spirotetramat se emplearon estándares del compuesto padre con 99.3% pureza (Chem Service, West Chester, PA) y su metabolito enol con 98.5 % de pureza (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Alemania). Acetonitrilo grado HPLC (J.T. Baker, USA), ácido fórmico grado reactivo (88 %) y cartuchos de SPE LC-18 (Supelco analytical No. 505471, USA).

## **Muestreo**

### **Cronología de Muestreos**

Los muestreos se realizaron antes del día de aplicación de los plaguicidas (blanco) y posteriormente en los días 5, 10, 18, 27 y 65 para glifosato y en los días 1, 5, 10, 15 y 48 días después de la aplicación de spirotetramat. El período de muestreo comprendió los meses de Marzo a Junio del 2011.

## **Muestreo de Hoja y Fruto**

Se seleccionaron cinco puntos al azar dentro del viñedo, en los que se formaron parcelas las cuales a su vez estaban constituidas por tres plantas ubicadas en una misma hilera con el fin de recolectar muestra de estas tres y formar una muestra compuesta. Se recolectaron cinco muestras compuestas de aproximadamente 300 g, en seis tiempos de acuerdo a la aplicación del plaguicida. Todas las muestras fueron recolectadas en bolsas plásticas rotuladas, transportadas en hieleras y almacenadas a -20°C para su posterior análisis.

## **Muestreo de Suelo**

La recolección del suelo se realizó alrededor de las plantas seleccionadas para el muestreo de hoja y uva, en los mismos días. Las perforaciones se realizaron empleando una posera a los 5, 30 y 60 cm en tres diferentes puntos dentro de la parcela para formar tres muestras compuestas de aproximadamente un kilogramo cada una. Suponiendo que a los 30 cm de profundidad se encontraba la capa arable (donde se desarrollan la mayoría de los cultivos), sin embargo la mayoría de las raíces de la vid se desarrollan entre la superficie y un metro de profundidad, siendo en los primeros 60 cm donde se concentra la mayor parte de las raíces activas (Pérez, 1992). Todas las muestras fueron recolectadas en bolsas plásticas rotuladas, transportadas en hieleras y almacenadas a -20°C para su posterior análisis.

## **Pre-tratamiento de las Muestras**

Para la realización de las pruebas fisicoquímicas en suelo fue necesario un pre-tratamiento, que consistió en un secado, molienda y tamizado. Las pruebas fisicoquímicas se realizaron por los métodos marcados en la NOM-021-SEMARNAT-2000, para la determinación de pH el método AS-02, para materia orgánica el método AS-07 y para textura AS-09.

### **Secado**

Se realizó con el propósito de reducir el tamaño de partícula y facilitar la extracción del plaguicida. La muestra de suelo fue extendida sobre charolas de plástico y/o aluminio, logrando una profundidad inferior de 2.5 cm. EL secado se realizó a la sombra y a temperatura ambiente, cuidando que esta no superara los 35°C.

### **Molienda**

Las rocas y el material orgánico visible fueron retiradas en forma manual. La molienda se realizó con un mazo de madera con el fin de destruir los aglomerados de suelo.

## **Tamizado**

El suelo molido se hizo pasar por un tamiz de acero inoxidable con aberturas de 2 mm de diámetro. Una vez tamizado el material se homogenizó para evitar sesgo en la selección de la submuestra destinada para las determinaciones analíticas.

## **Análisis Fisicoquímico de Suelo**

### **Determinación de pH en Suelo**

La determinación de pH en suelo se realizó por el método AS-02 de la NOM-021-SEMARNAT-2000 (ANEXO 1), basado en la actividad del ión  $H^+$ , en una mezcla de suelo-agua 1:2 y empleando un potenciómetro (Orio 3 Star de Thermo Electron Corporation, USA).

### **Determinación de Materia Orgánica en Suelo**

La materia orgánica se analizó por el método AS-07 de la NOM-021-SEMARNAT-2000, basado en el procedimiento de Walkley y Black (1932), que se fundamenta en la medición de la oxidación del carbono orgánico del suelo mediante una disolución de dicromato de potasio y calor (ANEXO 2).

## **Determinación de Tipo de Suelo**

La textura del suelo se determinó por el método AS-09 de la NOM-021-SEMARNAT-2000, basado en el procedimiento de Bouyoucos en el cual la textura del suelo es determinada con base a la proporción relativa de las dimensiones de las partículas.

## **Extracción de Glifosato en Suelo**

Para la extracción de glifosato en suelo se consideró la metodología descrita por Hu *et al.*, (2008). Sin embargo fue necesario realizar algunas modificaciones con el fin de aumentar la sensibilidad del método.

Se extrajeron 5 g de muestra con 16 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2M (2X), se sometieron a agitación mecánica durante 40 minutos en un agitador (Burrell, USA, modelo 71). La muestra fue centrifugada durante 20 minutos a 3500 rpm y posteriormente decantada. El sobrenadante fue evaporado a sequedad a 75°C en un N-EVAP 112 con aire (modelo OA-SYS, Organomation Associates Inc., USA). El extracto seco se re-suspendió en 5 mL de una mezcla de agua:metanol:HCl (160:40:2.7, v/v). Se adicionaron 20  $\mu\text{L}$  de ácido fosfórico concentrado, se dejó reposar por 40 minutos. El extracto fue centrifugado a 3500 rpm durante 20 minutos y el sobrenadante fue evaporado a 80°C con aire para su posterior derivatización.

## Proceso de Derivatización

Debido a su alta solubilidad relativa en agua, insolubilidad en solvente orgánico y baja vaporización a través del calentamiento, resultó difícil cuantificar glifosato por cromatografía de gases, por lo cual fué necesario realizar una derivatización (Tseng *et al.*, 2004). La derivatización en este caso se realizó con una mezcla de anhídrido trifluoroacético y trifluoroetanol. La ventaja de la derivatización utilizada permitió el análisis por cromatografía de gases a través de un método simple, sensible y selectivo para la determinación de glifosato en suelo sin requerir del proceso de limpieza en diferentes columnas de intercambio iónico (Hu *et al.*, 2008).

La derivatización con la mezcla de anhídrido trifluoroacético (TFAA) y trifluoroetanol (TFE) puede convertir al glifosato (en un solo paso) en un derivado adecuado para análisis por cromatografía de gases. En este procedimiento de derivatización, los grupos funcionales carboxílicos y del ácido fosfónico se derivatizan para formar el éster trifluoroetil correspondiente; mientras que el grupo funcional amino forma el correspondiente derivado trifluoroacetil. El agua reacciona con el exceso de TFAA formando ácido trifluoroacético el cual es removido por evaporación después de la derivatización. Se utilizó TFE en la esterificación para obtener derivados que puedan ser detectados de forma selectiva (Hu *et al.*, 2008).

Para la derivatización del glifosato, el extracto seco contenido en el tubo fue puesto sobre hielo. Se adicionaron 1 mL de TFAA y 0.5 mL de TFE, posteriormente se colocó en una placa de calentamiento (Thermolyne type 16500 Dri-Bath, USA) a 100°C durante una hora, el exceso de reactivos se evaporó a 40°C. El extracto se



resuspendió con 6 mL de agua destilada (3X). El analito fue extraído con 20 mL de cloruro de metileno (3X). Se mezcló vigorosamente durante 2 min, se dejó en reposo para permitir la separación de las fases; la fase orgánica fue recolectada en un tubo de 50 mL. Los residuos de agua fueron eliminados con 2.5 g de sulfato de sodio anhidro. El extracto fue evaporado hasta sequedad a 40°C con aire y resuspendió con 1 mL de acetato de etilo. El extracto final fue filtrado por medio de un filtro para jeringa de nylon 0.2 µm, 13 mm (Pall, USA) y analizado en cromatógrafo de gases.

## **Detección y Cuantificación de Glifosato por Cromatografía de Gases**

Se empleó un cromatógrafo de gases VARIAN CP 3800 (USA), equipado con columna DB-5 J & W Scientific de 30 m x 0.25 mm DI, 0.25 µm de espesor de película, equipado con detector de flama pulsar (PFPD). La colección de datos e integración de los picos se realizó mediante el software Galaxie Chromatography Data System.

Para lograr el ajuste del instrumento se realizaron diferentes cambios en las condiciones del inyector, rampa de temperatura del horno, condiciones y temperatura del detector así como la optimización de flujo de gases.

Para el detector de flama pulsada (PFPD) se emplearon 310°C, la temperatura del inyector se mantuvo a 220°C y la programación de la temperatura del horno fue de la

siguiente manera: inicial 1 min a 85°C, seguido por un rampa de 10°C min<sup>-1</sup> hasta llegar a 150°C; posteriormente una segunda rampa de 20°C min<sup>-1</sup> hasta llegar a 200°C y se mantuvo durante 2 min, una tercer rampa de 20°C min<sup>-1</sup> hasta llegar a 250°C para permanecer a esta temperatura por 4 min; lo anterior generó un tiempo de análisis por muestra de 18.5 min. El volumen de inyección fue de 2 µL, usando N<sub>2</sub> (UAP, 99.999 % de pureza) como gas acarreador a un flujo de 1.1 mL min<sup>-1</sup>.

Durante el proceso de cuantificación y extracción de los residuos se procesaron un blanco reactivo, blanco hoja, blanco uva y un adicionado.

### **Linealidad del Método**

Para determinar la linealidad del método se emplearon estándares de calibración de 20, 50, 100, 200, 300, 500 y 1000 ug L<sup>-1</sup>. Se entendió como limite de detección, la menor concentración capaz de ser diferenciada del ruido y que al ser medida excedió tres veces el valor del área de fondo según la matriz analizada (FDA, 2001). Como limite de cuantificación se consideró la concentración mas baja capaz de ser medida con precisión menor al 20 % del coeficiente de variación y cuyo valor resultó por arriba de 5 veces el valor del ruido (FDA, 2001). Se obtuvieron las gráficas de concentración y coeficiente de correlación. El volumen de inyección fue de 2 ul y todas las inyecciones se realizaron por triplicado. La linealidad del método se evaluo mediante adicionados en suelo en las concentraciones de 20, 50, 100, 200, 500 y 1000 ug L<sup>-1</sup>.

## **Porcentaje de Recuperación de Glifosato en Suelo**

La eficacia del proceso analítico se midió con el porcentaje de recuperación (% Rec) para lo cual se realizaron adiciones en tres niveles, los cuales fueron establecidos en base a el LMR de glifosato en uva de 0.2 mg kg<sup>-1</sup> (0.02, 0.2 y 0.6 mg kg<sup>-1</sup>). Los adicionados fueron sometidos al mismo proceso de extracción y cuantificación de las muestras y se incluyó un blanco muestra (suelo) y un blanco reactivo. Se consideraron como porcentajes de recuperación aceptables aquellos dentro del rango de 80-120 %, con un coeficiente de variación menor al 15 % (FDA, 2001).

$$\%Rec = (Concentracion\ extraida \div concentracion\ adicionada) \times 100$$

## **Cuantificación de Glifosato en Suelo**

Se cuantificó la concentración de glifosato en suelo en tres profundidades (5, 30 y 60 cm), en 5 puntos y en seis tiempos iniciando antes de la aplicación y después de esta hasta el día de la cosecha (día 65). Se estimó la curva de disipación para la profundidad de 5 cm con un modelo de regresión lineal simple, donde la variable dependiente (“y”) fue el porcentaje de disipación a partir de la mayor concentración obtenida y la variable independiente fue el tiempo en días. A partir de dicho modelo se estimó la vida media de glifosato en el suelo.

## Extracción de Spirotetramat en Hoja y Fruto

Para la extracción de spirotetramat se consideró la técnica descrita por Schöning (2008), modificada en el laboratorio de IR-4 de la Universidad de California, Davis, USA. A 2.5 g de muestra se adicionaron 10 mL de una mezcla de acetonitrilo-agua (4/1, v/v, conteniendo  $0.22 \text{ mL L}^{-1}$  de ácido fórmico), se homogenizó por 2 minutos, posteriormente el homogenizado se pasó por un filtro de 20  $\mu\text{m}$ , se recolectó en un matraz volumétrico de 25 mL y se aforó con el solvente de extracción.

Se tomo una alícuota de 2 mL del extracto (que corresponde a 0.20 g de muestra), por medio de la extracción en fase sólida, se llevo acabo la limpieza de la muestra usando cartuchos  $\text{C}_{18}$  de 6 ml (Supelco, USA) los cuales se acondicionaron previamente con 3 mL de acetonitrilo. La alícuota fue pasada por los cartuchos y el eluato fue colectado en un tubo cónico de 50 mL, seguido de un lavado de la columna con 2 mL del solvente de extracción los cuales también fueron colectados en el mismo tubo. Se evaporó la muestra hasta un volumen 0.5 mL con aire filtrado a  $45^\circ\text{C}$  en un evaporador N-EVAP 112. Se reconstituyó la muestra a un volumen apropiado con el solvente de inyección (acetonitrilo:agua 2/8 v/v con  $0.22 \text{ mL L}^{-1}$  de ac. fórmico) y se depositó una alícuota en viales de 1.5 mL para su posterior análisis por HPLC-MS (volumen de inyección 100  $\mu\text{l}$ ).

## **Detección y Cuantificación de Spirotetramat y Spirotetramat-enol por HPLC-MS**

Se empleó un equipo Agilent Technologies 1100 serie LC/MSD acoplado a un espectrómetro de masas con cuadrupolo simple modelo VL y detector de arreglo de diodos (DAD), equipado con una bomba cuaternaria (1310A) y automuestreador G1313A. Para la separación se empleó una columna XBridge™ C<sub>18</sub> 3.5 μm 3.0 x 150 mm (No. Parte 186003028 marca Bridge) y pre-columna XBridge™ C<sub>18</sub> 3.5 μm 3.0 x 20 mm (No. Parte 186003060 Guard Cartridge). Los datos fueron recolectados en el software Chemstation Rev B.03.02. Las condiciones de operación del HPLC para la determinación de spiroetramat y su metabolito sp-enol, fueron establecidas partiendo del método descrito por Schöning (2008) y la modificación del mismo por el laboratorio de IR-4 de la Universidad de California, Davis, USA, las cuales son expuestas en la tabla 3. El gradiente de fase móvil para la determinación de spiroetramat y su metabolito enol se describe en la tabla 4.

La detección y cuantificación del spiroetramat y su metabolito enol se realizó por espectroscopia de masas iniciando con la inyección del estándar de 1 μg mL<sup>-1</sup> en modo FIA (análisis por flujo de inyección), es decir mediante inyecciones directas sin el uso de columnas de separación en el HPLC, se probaron los dos modos de ionización (positivo y negativo) y diferentes voltaje de fragmentación en el rango de 0 a 500 volts. De los cuales se seleccionaron los voltajes de 90, 200 y 260 ya que

fueron estos los que mostraban mejores resultados. Se continuo con el ajuste del método hasta seleccionar para la cuantificación de los compuestos el voltaje de 260 operado en modo de ión positivo bajo monitoreo del ión seleccionado (SIM). Finalmente los extractos fueron inyectados en el HPLC, procesados bajo condiciones de fase reversa y los analitos fueron detectados por espectrometría de masas (Tabla 5 y 6).

### **Linealidad del Método**

Para la linealidad del sistema se emplearon los estándares de calibración de 0.2, 0.5, 1, 2, y 5.0  $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$  preparados en el solvente de inyección (acetonitrilo/agua 2/8 v/v con 0.22 ml de ácido fórmico  $\text{L}^{-1}$ ). Para la linealidad del método se realizaron adiciones en las concentraciones de 0.2, 0.5, 1, 2, y 5.0  $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$  en las dos matrices (fruto y hoja), para lo cual se emplearon muestras a las que no se les había aplicado el insecticida Movento OD. Se procedió a la determinación de los límites de detección y cuantificación empleando los criterios anteriormente descritos (FDA, 2001). Se obtuvieron las gráficas de concentración y coeficiente de determinación para cada matriz. Todas las inyecciones se realizaron por triplicado.

**Tabla 3.** Condiciones de operación del HPLC para el análisis de spirotrammat (Sp) y spirotrammat-enol (Sp-enol).

Condiciones de Trabajo	Rango De Operación
Volumen de inyección	100 $\mu$ L
Temperatura del horno	25°C
Fase móvil A	Agua-ACN (9:1 v:v) + 0.22 mL de AF L <sup>-1</sup>
Fase móvil B	ACN + 0.22 mL de AF L <sup>-1</sup>
Flujo (en columna)	0.3 mL min <sup>-1</sup>

ACN: Acetonitrilo  
AF: ácido fórmico

**Tabla 4.** Gradiente de fase móvil para la determinación de spirotramato y spirotramato-enol.

Tiempo (días)	Flujo ( $\text{UI Min}^{-1}$ )	Fase Móvil A (%)	Fase Móvil B (%)
0	0.3	80	20
1	0.3	60	40
4	0.3	10	90
13	0.3	60	40
16	0.3	80	20



**Tabla 5.** Parámetros del espectrómetro de masas para la determinación de spirotetramat y spirotetramat-enol.

Condiciones de trabajo	Rango de operación
HPLC-MS Interface	Electrospray (ESI)
Tipo de Barrido	Ion positivo en SIM
Temperatura del gas de secado	325°C
Flujo del gas	11 L min <sup>-1</sup>
Gas nebulizador	45 PSI nitrógeno
Voltaje del capilar	4000 V

\*SIM (monitoreo de ión seleccionado)

**Tabla 6.** Iones precursores, de cuantificación y de confirmación para la determinación de spirotetramat y su metabolito enol.

Compuesto	Ión (m/z)			Frag (V)	G
	Precursor	Cuantificación	Confirmación		
Spirotetramat	374	216	302	260	3
Sp-enol	302	216	270	260	3

Frag: Voltaje de fragmentación  
G: Ganancia

## **Porcentaje de Recuperación de Spirotetramat y Spirotetramat-enol en Hoja y Fruto**

Se realizaron adiciones en tres diferentes niveles, los cuales fueron establecidos en base a las concentraciones previamente reportadas (Sur, 2008). Se empleó fruto inmaduro para realizar los adiciones por ser estas las predominantes durante el periodo de estudio. Muestras de fruto inmaduro y hoja no tratadas fueron adicionadas a las concentraciones de 0.02, 0.2 y 0.6 mg kg<sup>-1</sup> y sometidas al proceso de extracción y cuantificación. Se realizaron por triplicado, se incluyó un blanco muestra y un blanco reactivo. Se consideraron como porcentajes de recuperación aceptables aquellos porcentajes dentro del rango de 80-120 %, con un coeficiente de variación menor al 15 % (FDA, 2001).

## **Cuantificación de Spirotetramat y Spirotetramat-enol en Hoja y Fruto**

Se cuantificó la concentración de spirotetramat y enol en hoja y fruto en las diferentes etapas de maduración, en 5 puntos y seis tiempos iniciando antes de la aplicación y después de esta hasta el día de la cosecha (día 48). Se estimó la curva de degradación de spirotetramat en hoja y fruto así como su vida media.

## **Diseño del Estudio**

Se emplearon dos diseños uno para la determinación de glifosato en suelo y otro para la determinación de spirotetramat en hoja y uva. El diseño empleado en el caso de suelo fue un diseño completamente al azar con tres profundidades, cinco repeticiones y seis observaciones repetidas durante el período de estudio Marzo-Junio del 2011 (0, 5, 10, 18, 27 y 65 días). Para spirotetramat se empleo un diseño completamente al azar con dos tratamientos (hoja y uva), cinco repeticiones y seis observaciones en los días 0, 1, 5, 10, 15 y 48, después de la aplicación de spirotetramat.

## **Análisis Estadístico**

Para los experimentos de glifosato y spirotetramat se realizaron estadísticas descriptivas para cada tiempo en los diferentes materiales en estudio (suelo, hojas y fruto). Análisis de varianza de experimentos con mediciones repetidas para detectar: a) La persistencia [contraste entre el tiempo inicial (antes) y el tiempo con la máxima concentración detectada], b) La variación entre tiempos, y en el caso de suelos las diferencias entre profundidades mediante prueba de Tukey, c) Evaluación de los perfiles de disipación del insecticida y su metabolito en la planta. Aquí se compararon los perfiles de hojas y fruto para conocer si siguieron el mismo patrón.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

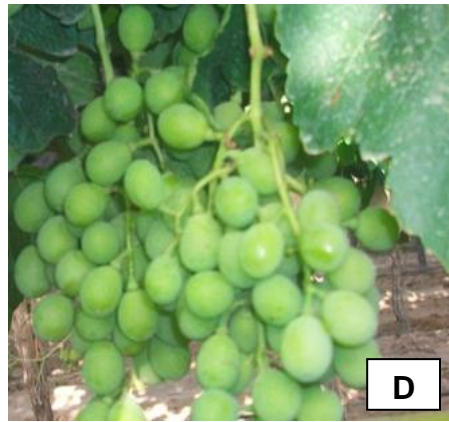
### Muestreo

Se recolectaron un total de 270 muestras de suelo (90 para cada profundidad), 90 muestras de hoja y 90 de uva en las diferentes etapas de maduración del fruto (Figura 4).

### Análisis Fisicoquímico de Suelo

#### Determinación de pH en Suelo

El pH de las muestras de suelo analizadas no mostro diferencias significativas entre las tres profundidades ni con respecto al tiempo de muestreo. Se obtuvo un resultado promedio de  $8.8 \pm 0.8$  unidades, dicho valor corresponde a un suelo alcalino de acuerdo a la clasificación de la NOM-021-SEMARNAT-2000, método AS-02. Padilla *et al.* (2006), reportaron un valor de 8.2 unidades para los suelos en la costa de Hermosillo.



**Figura 4.** Muestreos en las diferentes etapas de maduración del fruto día cero (A), día 1 después de la aplicación de spirotetramat (B), día 5 (C), día 10 (D) y cosecha (E).

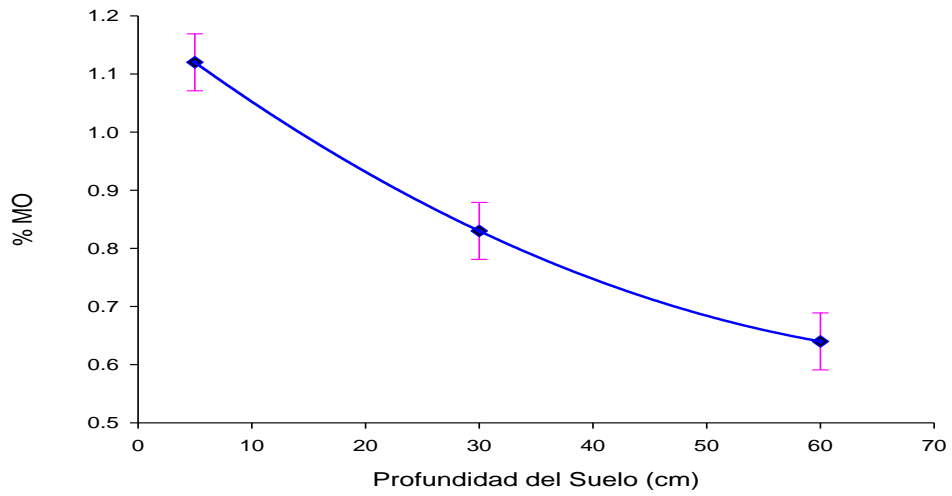
## **Determinación de Materia Orgánica en Suelo**

Se observaron cambios significativos en cuanto al contenido de materia orgánica respecto de las profundidades a las cuales fueron tomadas las muestras; por ejemplo, el contenido promedio fue ligeramente mayores para la profundidad de 5 cm ( $1.16 \pm 0.35$ ) con respecto a las profundidades de 30 y 60 cm ( $0.78 \pm 0.26$  y  $0.69 \pm 0.19$ ) (Figura 5). En un estudio conducido por Padilla *et al.* (2006), ellos clasificaron al suelo de la costa de Hermosillo con un contenido bajo de materia orgánica con valores dentro del rango de 0.6 a 1.5 % (NOM-021-SEMARNAT-2000).

Por otra parte Salazar *et al.* (2003), relacionaron el incremento del porcentaje de materia orgánica en la superficie del suelo con la presencia de microorganismos aerobios capaces de transformarla.

## **Determinación de Tipo de Suelo**

Se observó predominancia de arena en las tres profundidades evaluadas y con base en los porcentajes de limo, arcilla y arena se determinó el tipo de suelo como franco arenoso (Tabla 7).



**Figura 5.** Promedio de la variación del contenido de materia orgánica para el suelo en estudio a las profundidades de 5, 30 y 60 cm.



**Tabla 7.** Porcentajes de arena, limo y arcilla en suelo usado para el cultivo de la vid en Hermosillo, Sonora.

Profundidad (cm)	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Tipo de Suelo
5	82.76	8.92	8.32	Franco arenoso
30	73.12	15.28	11.6	Franco arenoso
60	69.48	17.28	13.24	Franco arenoso

## **Extracción de Glifosato en Suelo**

De las 270 muestras recolectadas se formaron 90 muestras compuestas, las cuales fueron previamente homogenizadas para continuar con el proceso de extracción. Para lo cual, se consideró el método propuesto por Hu *et al.* (2008), sin embargo fue necesario realizar algunas modificaciones con el fin de mejorar la eficiencia y sensibilidad del método (Tabla 8).

## **Detección y Cuantificación de Glifosato por Cromatografía de Gases**

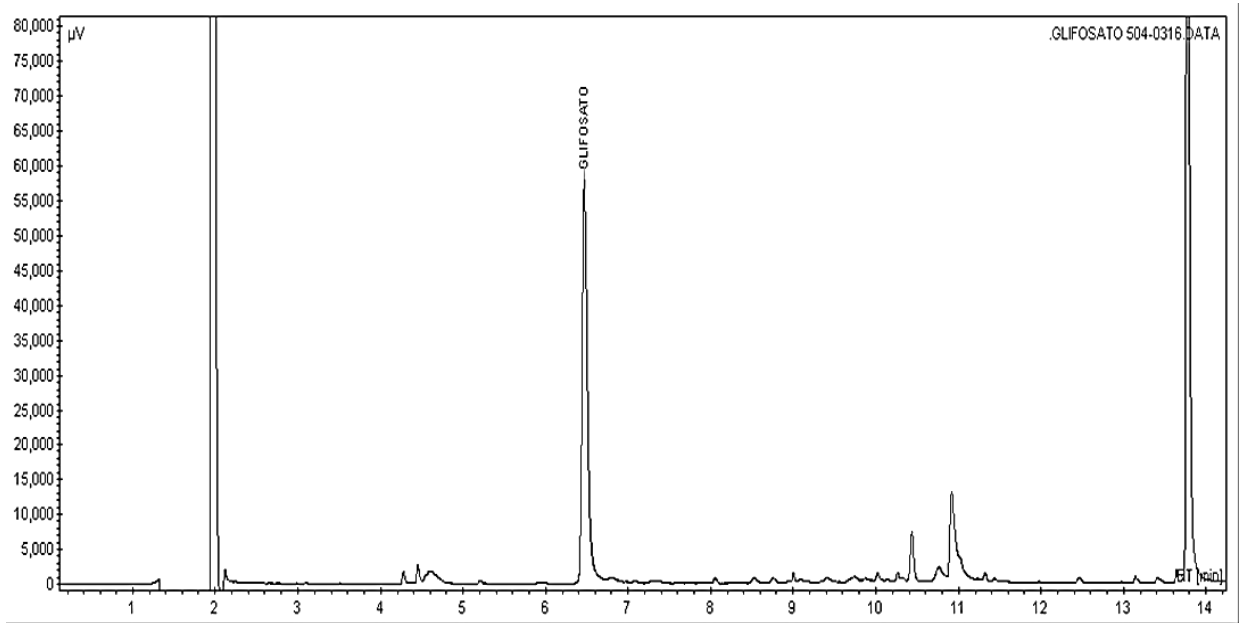
### **Linealidad del Método**

El tiempo de retención del glifosato fue de 6.3 minutos, el cual mostró una buena resolución y no presentó interferencia con otros picos en la matriz de suelo (Figura 6).

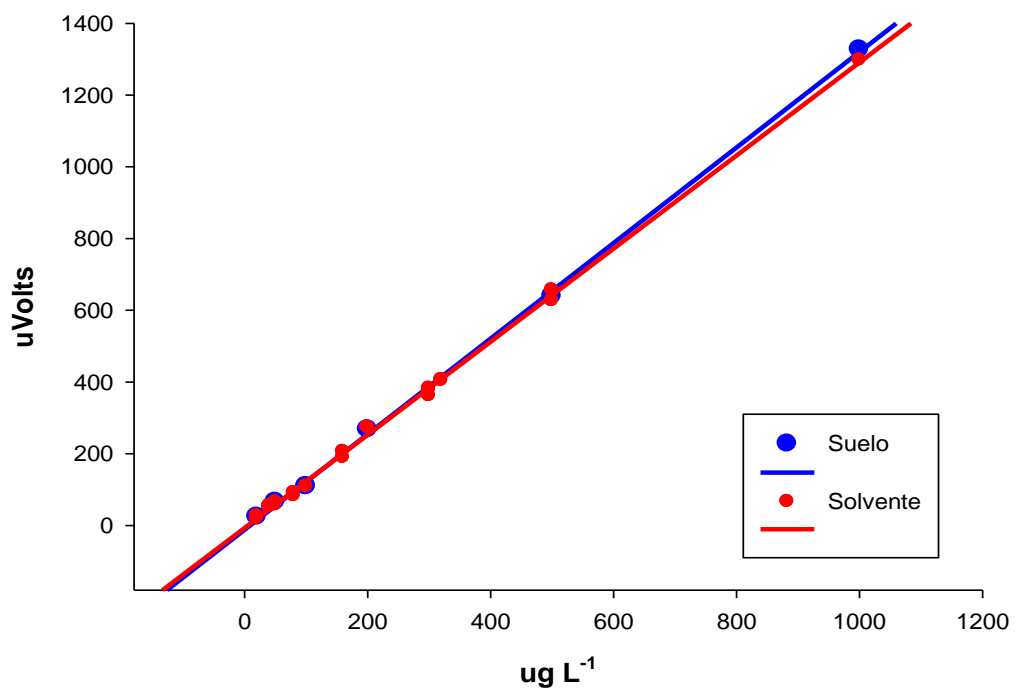
Se realizó un análisis de regresión con las áreas obtenidas de los estándares de 20, 50, 100, 200, 300, 500 y 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  y se obtuvo un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.9989 y coeficiente de variación de 2.71 (Figura 7). Se estableció el límite de detección en  $5.45 \mu\text{g L}^{-1}$  equivalente a  $10.9 \times 10^{-12}$  g del herbicida en el suelo. El límite de cuantificación se estableció en  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  en la curva de calibración,

**Tabla 8.** Modificaciones al método de extracción de Hu *et al.* (2008).

Parámetro	Hu <i>et al.</i> (2008)	Modificación
NH <sub>4</sub> OH	30 mL (2x)	15 mL (2x)
Cloruro de metileno	60 mL (3x)	20 mL (3x)
Acetato de etilo	2 mL	1 mL
Sensibilidad (mg kg <sup>-1</sup> )	0.01	0.004



**Figura 6.** Respuesta asociada a glifosato obtenido de una muestra de suelo a profundidad de 5 cm en el día 27 después de la aplicación del herbicida.



**Figura 7.** Regresión lineal de la concentración de glifosato ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) vs área ( $\mu\text{Volts}$ ) en solvente (rojo) y en suelo (azul).

equivalente a  $0.004 \text{ mg kg}^{-1}$  de glifosato en la muestra. Estos límites permitieron realizar un seguimiento de las concentraciones de glifosato ya que estas se encontraron muy por debajo del límite máximo residual establecido para uva ( $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Se realizó un análisis de regresión para evaluar la linealidad del método con adiciones en suelo en las concentraciones de 20, 50, 100, 200, 500 y  $1000 \text{ ug L}^{-1}$  ( $R^2$ ) de 0.997.

### **Porcentaje de Recuperación**

Los porcentajes de recuperación de glifosato a los niveles de validación de 0.02, 0.2 y  $0.6 \text{ mg kg}^{-1}$  fueron de  $86 \pm 9$ ,  $103 \pm 6$  y  $93 \pm 3$  respectivamente, con un coeficiente de variación de 9.4. Los resultados son comparables con los publicados por Hu *et al.*, (2008), quienes obtuvieron porcentajes de recuperación en el rango de 84–94%.

### **Cuantificación de Glifosato en Suelo**

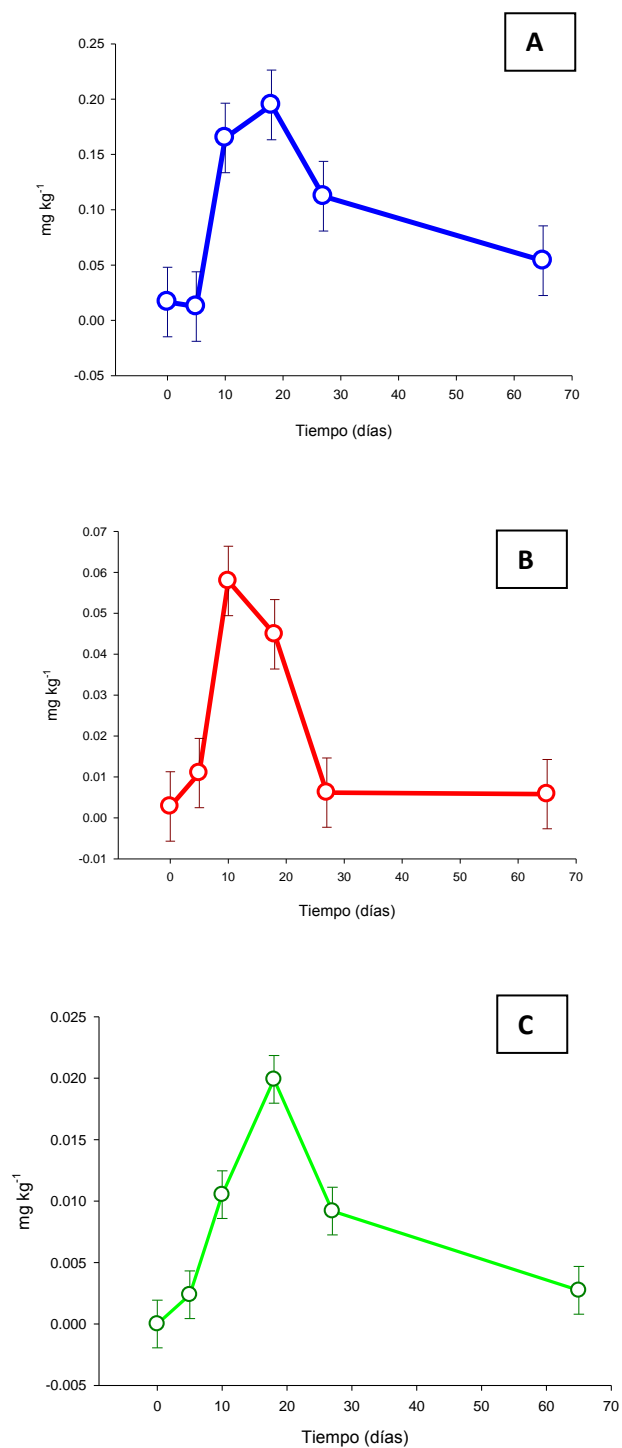
Se observaron diferencias significativas ( $p < 0.005$ ) de la concentración de glifosato residual con respecto a las profundidades de suelo evaluadas (5, 30, 60 cm) con una mayor concentración en la superficie (5 cm). A los 18 días de la aplicación del herbicida se registró un aumento en la concentración de  $0.195 \text{ mg kg}^{-1}$  de glifosato, lo que representó una diferencia de 11.5 veces respecto a la concentración inicial registrada antes de la aplicación ( $0.017 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Este incremento, también se observó a 30 y 60 cm de profundidad, sin embargo, en la profundidad de 30 cm se observó un aumento 10 días posteriores a la aplicación. En la profundidad de 60 cm se registró una concentración máxima de  $0.02 \text{ mg kg}^{-1}$  a los 18 días después de la aplicación (Figura 8).

Los resultados obtenidos sobre los niveles residuales del glifosato en suelo son semejantes a los observados por Locke *et al.* (2008) y Doublet *et al.* (2009), quienes mencionaron que una vez que glifosato es adsorbido por la planta, este es liberado de nuevo en el ambiente en función de la velocidad de descomposición del tejido vegetal; por lo que una parte de glifosato permanece principalmente secuestrado en el tejido hasta que esta muere y se descompone, lo cual provoca un aumento de la concentración residual de glifosato en suelo cuando esto ocurre. Por lo tanto la retención del glifosato por la planta y su posterior liberación en el suelo retrasa la degradación del herbicida en el suelo (Figura 9). De acuerdo a lo reportado por Devlin *et al.* (1986), las plantas tratadas con glifosato mueren después de por lo menos 10 días de que fue aplicado el herbicida.

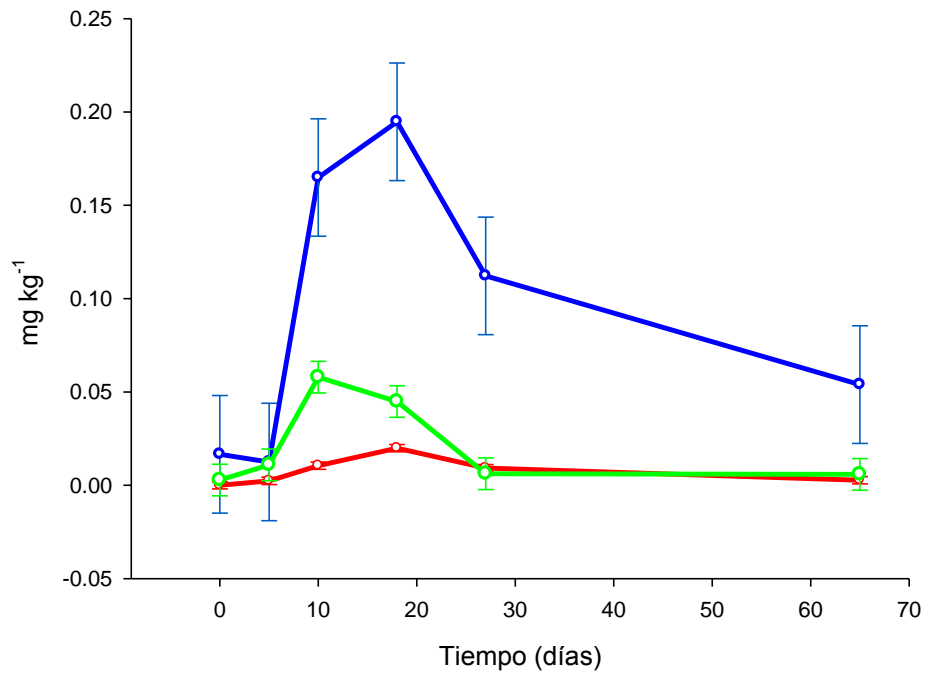
Por otra parte Laitinen *et al.* (2007), demostraron que una parte del herbicida aplicado sobre las plantas es conducido hacia las raíces, pudiendo llegar después al suelo.

La baja concentración detectada a la profundidad de 60 cm con respecto a la superficie del suelo, permitió inferir que glifosato es relativamente inmóvil debido al fenómeno de adsorción, sin embargo no se descarta su movilidad por arrastre en el agua de riego ya que glifosato es un compuesto hidrosoluble. Conforme transcurre el



**Figura 8.** Disipación de glifosato en las profundidades de 5 cm (A), 30 cm (B), y 60 cm (C) con respecto al tiempo. Los puntos representan el valor promedio de glifosato residual. Las líneas en los puntos representan el error estándar de los promedios.





**Figura 9.** Perfiles de la concentración de glifosato con respecto al tiempo en suelo en las profundidades de 5, 30 y 60 cm.

tiempo de la aplicación del glifosato, el proceso de disipación ocurre independientemente de la profundidad del suelo.

Se estimó que la disipación de glifosato en suelo en la superficie (5 cm) sigue una relación lineal la cual fue significativa ( $p < 0.0336$ ) con  $R^2$  de 0.93 y una vida media de 80 días, lo cual es superior a lo reportado por Accinelli *et al.* (2005) quien menciona que glifosato tiene una vida media dentro del rango de 7 hasta 60 días. Sin embargo, en este trabajo se encontró persistencia del herbicida después de un año de realizada la última aplicación ( $0.017 \text{ mg kg}^{-1}$  en la superficie).

En el caso de la disipación de glifosato en las profundidades de 30 y 60 cm se observó una reducción en la concentración de forma acelerada en el inicio hasta permanecer prácticamente sin diferencias significativas, esto posiblemente a que dicho compuesto al ser atrapado por la planta o formar complejos con otros minerales como el  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+3}$  es menos susceptible a ser afectado (Borggaard *et al.*, 2008; Schuette, 1998). Por tal motivo no fue posible establecer un modelo que ajustara a la disipación de glifosato en las profundidades de 30 y 60 cm, además, dicho proceso también se ve fuertemente influenciado por otros factores, siendo el agua uno de los principales, ya que como se había mencionado anteriormente este es un herbicida hidrosoluble.

Actualmente no se dispone del límite máximo residual (LMR) en suelo, sin embargo todos los valores encontrados a lo largo del presente estudio no rebasaron el LMR establecido para vid ( $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

## **Extracción de Spirotetramat en Hoja y Fruto**

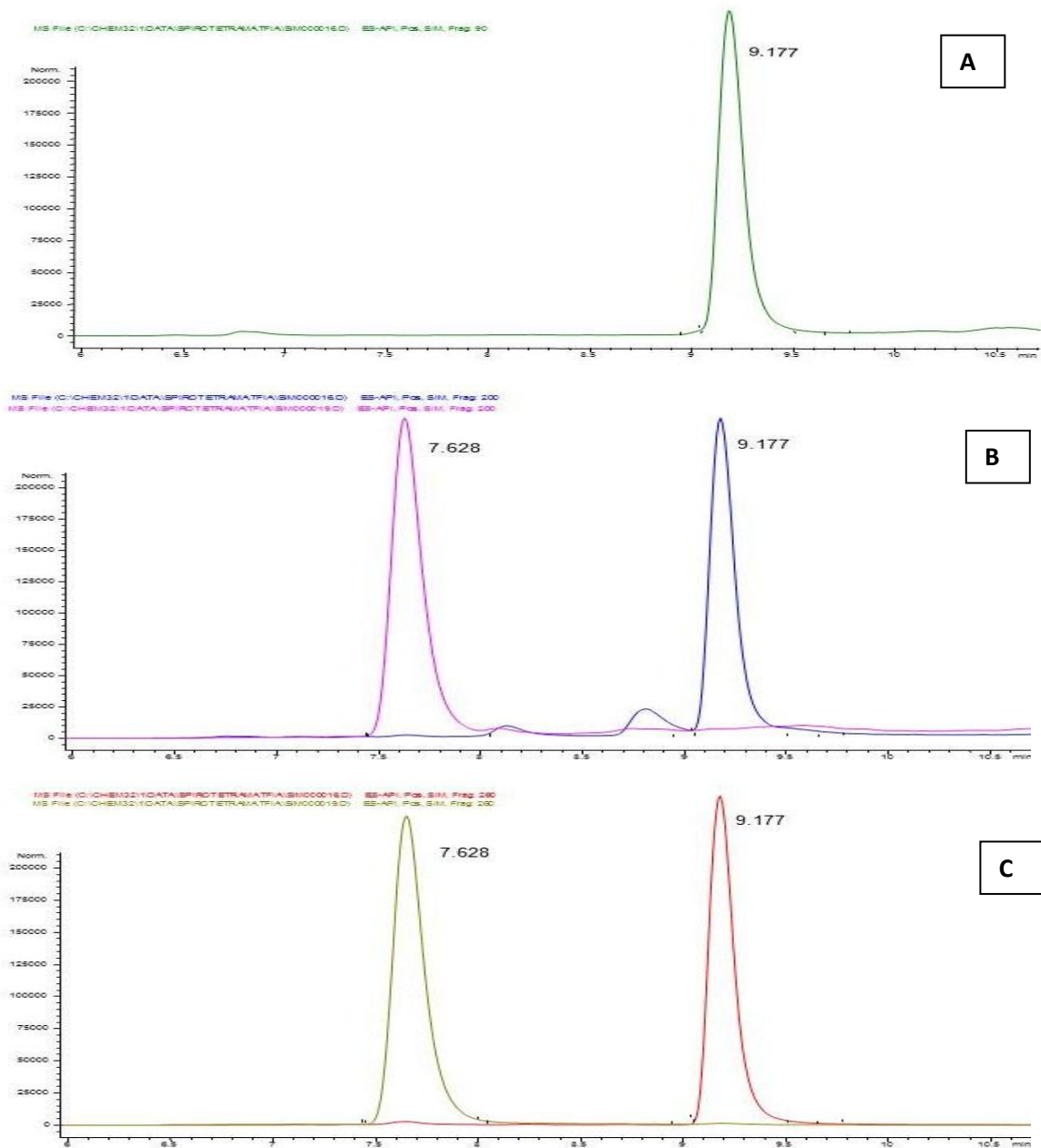
Se realizaron 90 extracciones del plaguicida en hoja y 90 extracciones en fruto en diferentes etapas de maduración.

## **Detección y Cuantificación de Spirotetramat y Spirotetramat-enol por HPLC-MS**

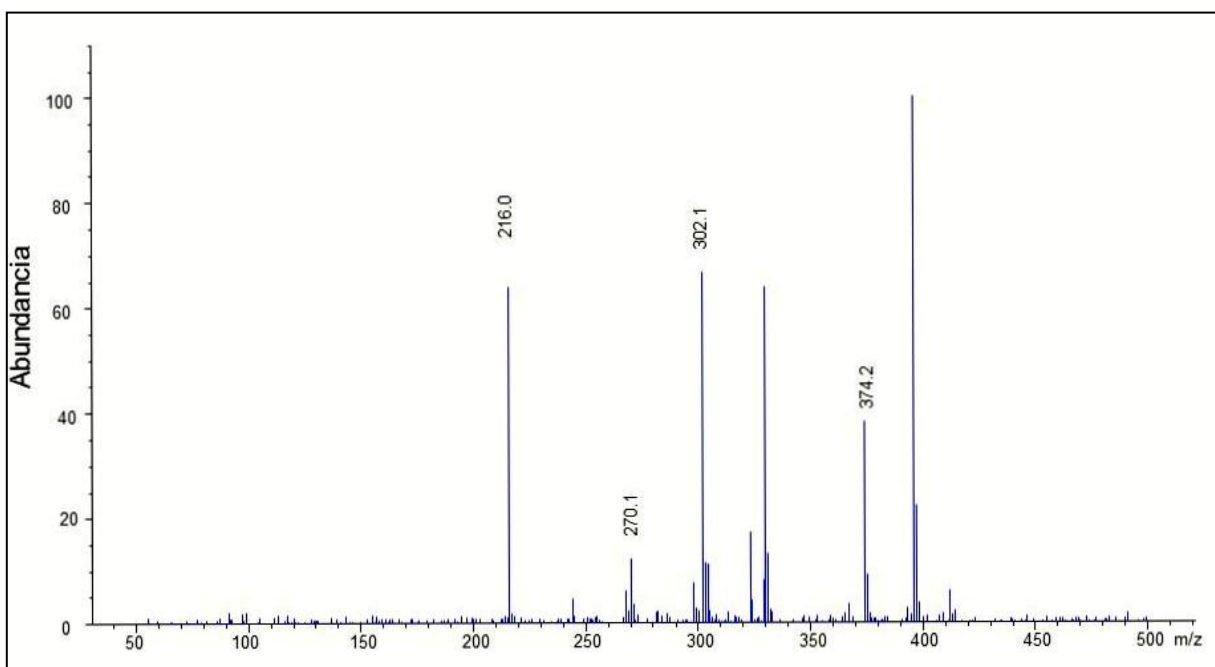
### **Linealidad del Método**

Los tiempos de retención para spirotetramat y Sp-enol fueron de 9.17 y 7.6 respectivamente (Figura 10). Se realizó la identificación de los iones de cuantificación y confirmación para spirotetramat y su metabolito enol con base en la  $m/z$  de cada uno (Figura 11).

Se determinó la linealidad del sistema empleando para ello una mezcla de los estándares del spirotetramat y Sp-enol en el solvente de inyección (acetonitrilo:agua (8:2 v/v con 0.22 ml de ácido fórmico  $L^{-1}$ )). El rango de concentración utilizado fue de 0.2 a 5  $pg\ uL^{-1}$  (Figura 12). La linealidad del método se realizó con adicionados en los rangos de 0.2 a 5  $pg\ uL^{-1}$  en uva y hoja con el fin de evaluar el posible efecto de matriz. Los límites de cuantificación, coeficientes de determinación y sus respectivas ecuaciones se muestran en la tabla 9.



**Figura 10.** Cromatograma de spiroetramat y spiroetramat-enol en tres diferentes voltajes de fragmentación en modo SIM: A) 90 V, B) 200 V y C) 260 V.



**Figura 11.** Espectro de masas y fragmentación en modo ión positivo para spirotetramat y spirotetramat-enol, con 260 V de fragmentación ( $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ).

**Tabla 9.** Regresión lineal de spirotetramat y spirotetramat-enol (Sp-enol) en solvente de inyección, hoja y fruto.

Matriz	Compuesto	R <sup>2</sup>	P> /t/	En la curva		En la muestra		Ecuación (y=mx + b)
				(pg uL <sup>-1</sup> )		(mg kg <sup>-1</sup> )		
				LD	LC	LD	LC	
Solvente	Spirotetramat	0.9916	< 0.0001	0.060	0.099			y=11382.9x + 3092.4
Hoja	Spirotetramat	0.9926	< 0.0001	0.076	0.126	0.001	0.001	y=20830.9x + 3097
Fruto	Spirotetramat	0.9929	0.0242	0.055	0.092	0.001	0.001	y=14559.4x + 3213.9
Solvente	Sp-enol	0.9991	<0.0001	0.026	0.044	0.0003	0.0004	y=16668.8x + 1664
Hoja	Sp-enol	0.9962	<0.0001	0.120	0.199	0.001	0.002	y=25709.9x – 244.4
Fruto	Sp-enol	0.9957	<0.0001	0.055	0.092	0.001	0.001	y=23498.5x – 517.4

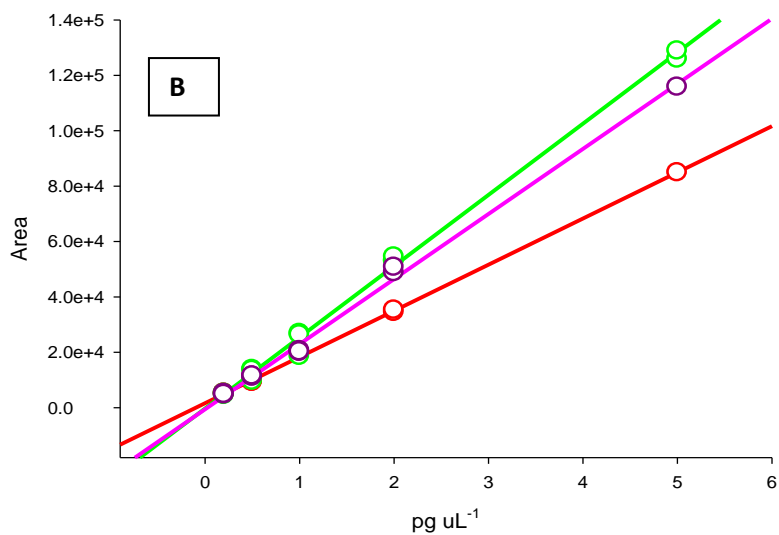
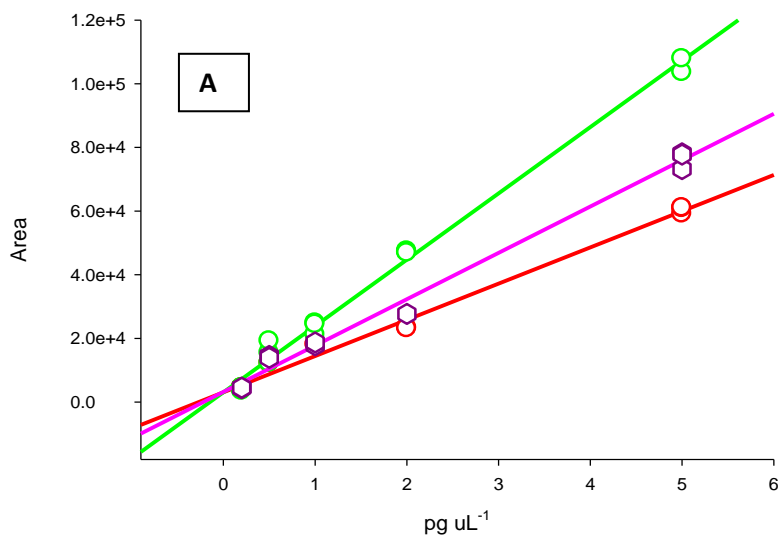
En la grafica 12 se puede observar un efecto de matriz en fruto y uva, con lo cual las concentraciones verdaderas se ven incrementadas. Por lo cual se igualo la curva de calibración para cada matriz como lo sugiere Schöning (2008). Para la determinación de la concentración de cada una de las muestras se utilizó una curva de calibración estándar igualada con su matriz correspondiente. Este efecto de matriz fue previamente observado por Schöning (2008) al cuantificar spirotetramat y sus metabolitos en tomate, aguacate, cítricos, papa y lúpulo.

### **Porcentaje de Recuperación**

Lo porcentajes de recuperación de spirotetramat y sp-enol en las matrices de hoja y fruto se mantuvieron en el rango de 96 a 103 con desviaciones estándar y coeficientes de variación menores de 9 y 6, respectivamente (Tabla 10). Dichos resultados son semejantes a los expuestos por Schöning (2008), quien obtuvo porcentajes de recuperación promedio de 84-104 % en las matrices de tomate, aguacate, cítricos, papa y lúpulo.

### **Cuantificación de Spirotetramat y Spirotetramat–enol en Hoja y Fruto**

Los resultados obtenidos de spirotetramat en hoja muestran una disminución gradual, partiendo de 0.14 mg kg<sup>-1</sup> un día después de la aplicación del insecticida y finalizando con 0.03 mg kg<sup>-1</sup> al termino del monitoreo a los 48 días después de la aplicación; al transcurrir 5 días, se disipó solo el 13 % del residuo con respecto a la



**Figura 12.** Linealidad de los estándares de calibración preparados en solvente de inyección (rojo), efecto de matriz en fruto (morado) y efecto de matriz en hoja (verde): A) spirotetramat y B) spirotetramat-enol.



**Tabla 10.** Porcentajes de recuperación de spirotetramat (Sp) y spirotetramat -enol (Sp-enol) en las matrices de hoja y fruto en tres niveles de fortificación.

Matriz	Fortificación (Mg Kg <sup>-1</sup> )	Sp-enol (% Rec)	CV	Sp (% Rec)	CV
Hoja	0.01	99 ±6		99±5	
Hoja	0.2	103±2	4	98±3	3
Hoja	2	99±2		99±1	
Fruto	0.01	99±2		101±8	
Fruto	0.2	98±1	5	96±1	5
Fruto	2	103±9		100±2	

C.V.: Coeficiente de variación  
% Rec: Porcentaje de Recuperación

concentración inicial reportada al primer día, sin embargo, transcurridos 48 días la disipación fue del 79 % de la concentración inicial reportada; esta disminución se ajustó a una cinética de primer orden (ec.1) con  $R^2$  de 0.84 ( $p > 0.03$ ), lo cual corresponde a lo reportado previamente por Maclachlan y Hamilton (2010) para la degradación de spirotetramat en manzana (Figura 13). Se calculó la vida media del insecticida en hoja en  $9.35 \pm 2$  días con un intervalo de confianza del 95 %.

$$\text{ec 1. } C(t) = C_0 + C_1 \times e^{-kt}$$

Donde:

C (t): concentración a un tiempo determinado

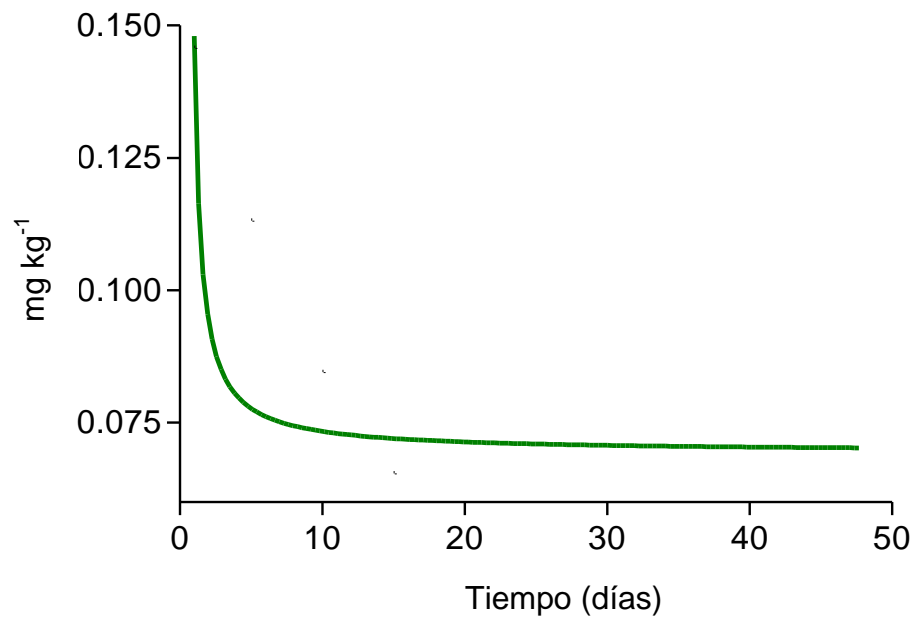
Co: parámetro de ajuste de concentración

C<sub>1</sub>: concentración inicial

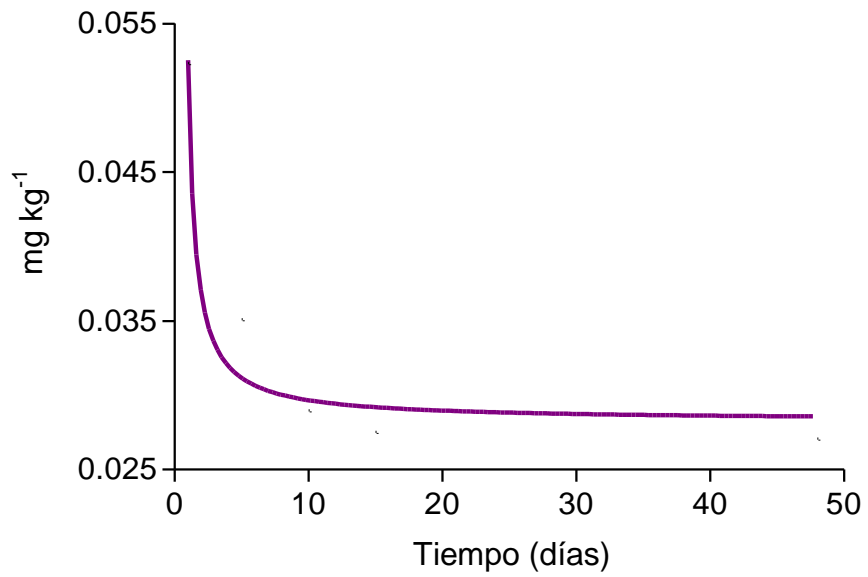
k: constante de velocidad de la reacción

t: tiempo

La degradación de spirotetramat en fruto se presentó en los primeros 5 días después de la aplicación, ya que después de este tiempo se degradó el 65 % del residuo en relación a la concentración reportada el primer día ( $0.08 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Después del quinto día la concentración residual disminuyó lentamente en un período mayor. Al día de la cosecha (48 días después de la aplicación) se detectó una concentración de spirotetramat residual en fruto de  $0.02 \text{ mg kg}^{-1}$  equivalente al 70 % de la concentración inicial), lo cual está por debajo del LMR establecido por la EPA ( $1.3 \text{ mg kg}^{-1}$ ). La vida media de spirotetramat en fruto se calculó en  $5.4 \pm 1.5$  días (Figura 14).



**Figura 13.** Modelo de cinética de degradación de spirotetramat en hoja.

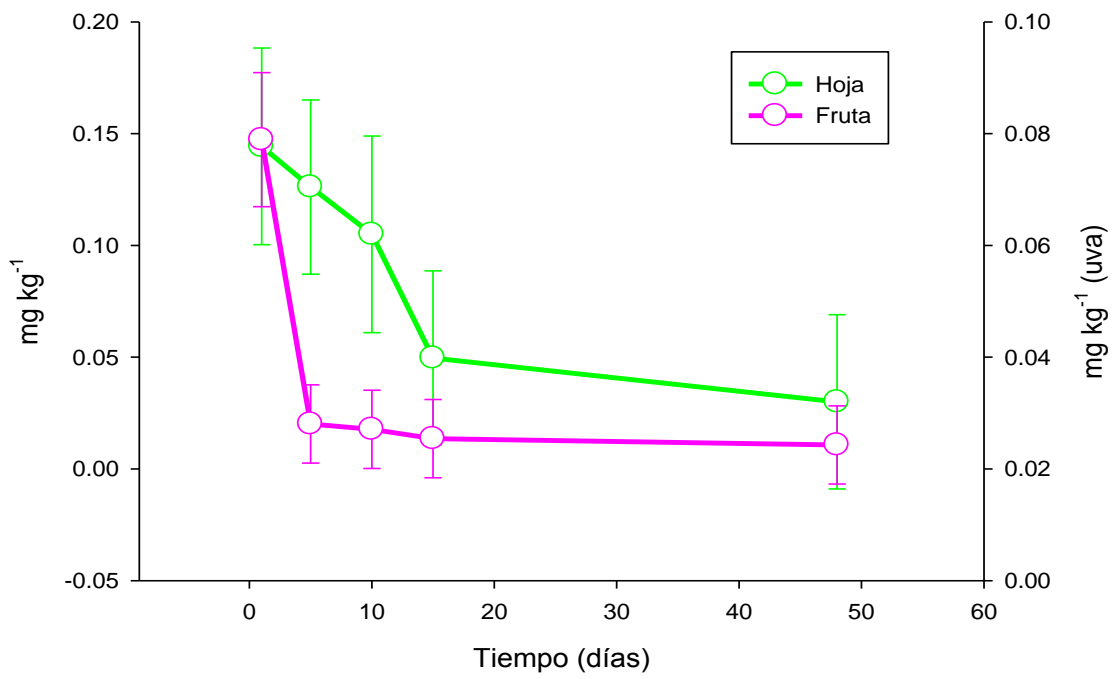


**Figura 14.** Modelo de cinética de degradación de spirotetramat en fruto.

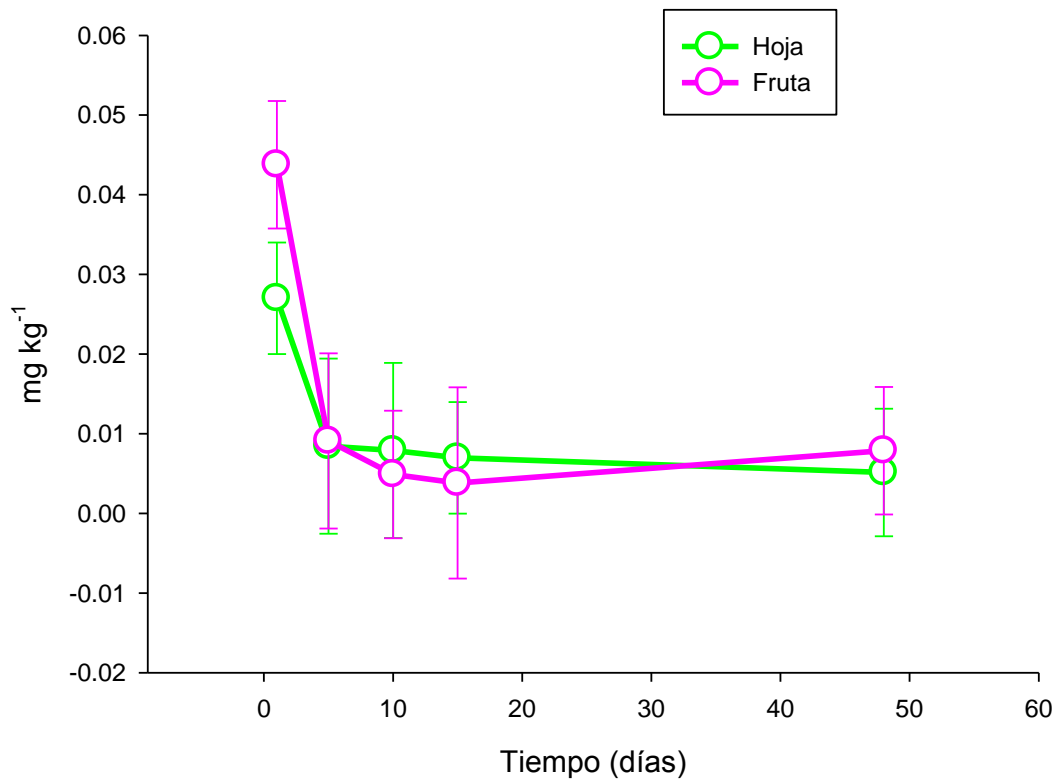
Al comparar los resultados obtenidos de spirotetramat en hoja con respecto a lo encontrado en fruto, se observó una mayor concentración en hoja durante todo el tiempo de estudio, representando en promedio 47 % (Figura 15). Este comportamiento fue reportado previamente por Sur (2008) quien evaluó la concentración de spirotetramat en fruto y hoja de manzana, así como en el tubérculo y hoja de papa encontrando en ambos casos una mayor concentración en las hojas (Tabla 2). Esto posiblemente debido a que la densidad de hoja es mayor que la del fruto en la planta y están expuestas a una mayor cantidad de insecticida.

Los resultados obtenidos para enol en hoja y uva una vez transcurridos los 5 días mostraron una disipación del 70 % y 80 % (respectivamente) del residuo en relación a la concentración del día 1 (0.03 y 0.04 mg kg<sup>-1</sup>), después del día 5 las concentraciones residuales disminuyeron más lento en un período de tiempo mayor hasta llegar a 0.005 y 0.008 mg kg<sup>-1</sup> en hoja y uva respectivamente. Lo que hizo evidente que dicho metabolito presentara una cinética de degradación diferente a la del compuesto padre, sin embargo no fue posible determinar la cinética de disipación de enol en hoja y uva ya que los datos no mostraron diferencias significativas después del día 5 (Figura 16).

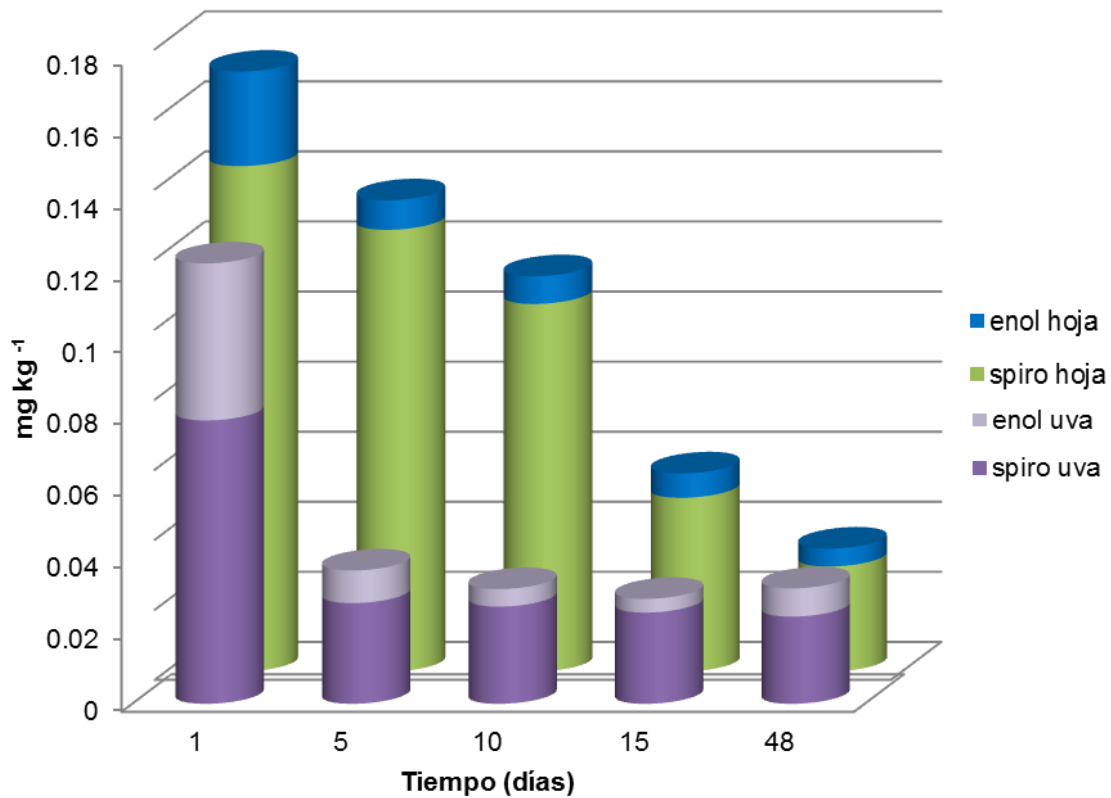
Al día de la cosecha se había disipado el 80 % de Sp-enol en hoja y uva (Figura 17). En ninguno de los casos la suma de spirotetramat mas Sp-enol superó el LMR en uva, con lo cual es evidente que el insecticida spirotetramat no representa un riesgo al consumir el fruto, si éste es tratado con las dosis indicadas por el fabricante (0.6 – 0.8 L ha<sup>-1</sup>).



**Figura 15.** Disipación de spirotetramat en fruto y hoja con respecto al tiempo.



**Figura 16.** Disipación de spirotetramat-enol en fruto y hoja con respecto al tiempo.



**Figura 17.** Comparación de concentraciones encontradas de spirotetramat (Sp) y spirotetramat-enol (Sp-enol) en fruto y hoja.



## CONCLUSIONES

- Se detectó glifosato residual en una concentración promedio de  $0.017 \text{ mg kg}^{-1}$  en la superficie (5 cm) después de un año de realizada la última aplicación.
- No se detectó glifosato residual en las profundidades de 30 y 60 cm antes de la aplicación del herbicida.
- A los 18 días después de la aplicación de glifosato se detectó la máxima concentración de  $0.195 \text{ mg kg}^{-1}$  en la superficie del suelo.
- La vida media de glifosato en la superficie del suelo fue de 80 días.
- Glifosato puede moverse hacia capas mas profundas del suelo (30 y 60 cm).
- Spirotetramat después de 24 horas de su aplicación es degradado al metabolito enol.
- Se determinó una disipación del 80 % de spirotetramat-enol en hoja y uva después de 48 días de la aplicación del insecticida.
- Después de 48 días de la aplicación de spirotetramat, la mayor concentración se deposita en la hoja ( $0.03 \text{ mg kg}^{-1}$ ).
- Bajo las condiciones de este estudio la aplicación del insecticida spirotetramat no representa un riesgo como residuo en el cultivo de la vid.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda monitorear las concentraciones de glifosato marcado en la maleza, (puede ser con C-14) y estudiar la movilidad de este hacia el suelo con el fin de elucidar la llegada del herbicida al suelo, y poder esclarecer cuanto herbicida llega por la liberación del compuesto presente en tejido muerto y cual es la parte que se moviliza por la raíz.

Se recomienda realizar muestreos con períodos de tiempo menores entre el día de la aplicación y el quinto día después de aplicado el insecticida spirotetramat, así como evaluar la formación de sus metabolitos.

Evaluar el riesgo que representa para las abejas durante el proceso de la polinización.

## REFERENCIAS

- Accinelli, C., Koskinen, W. C., Seebinger, J. D., Vicari, A. & Sadowsky, M. J. (2005). Effects of incorporated corn residues on glyphosate mineralization and sorption in soil. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 53(10), 4110-4117.
- Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority. (2009). Evaluation of the new active spirotetramat in the product Movento 240SC insecticide. Recuperadode: [www.apvma.gov.au/registration/assessment/docs/prs\\_Spirotetramat.pdf](http://www.apvma.gov.au/registration/assessment/docs/prs_Spirotetramat.pdf)
- Babcock, J. M., Gerwick, C. B., Huang, J. X., Loso, M. R., Nakamura, G., Nolting, S. P., Rogers, R. B., Sparks, T. C., Thomas, J., Watsona, G. B., & Yuanming, Z. (2010) Biological characterization of sulfoxaflor, a novel insecticide. *Pest Management Science* 67, 328–334.
- Babczynski, P. & Hellpointner, E. (2008). Environmental fate of spirotetramat (Movento). *Bayer CropScience Journal*, 61(2), 181-201
- Borggaard, O. K. & Gimsing, A. L. (2008). Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science* 64, 441–456.
- Bott, S., Tesfamariam, T., Kania, A., Eman, B., Aslan, N., Römheld, V. & Neumann, G. (2011). Phytotoxicity of glyphosate soil residues re-mobilised by phosphate fertilisation. *Plant and Soil*, 342(1), 249-263.
- Brown, A. E. (2006). Mode of Action of Insecticides and Related Pest Control Chemicals for Production Agriculture, Ornamentals, and Turf. Pesticide Information Leaflet No. 43. Department of Entomology. University of Maryland. Recuperado de: <http://www.entmclasses.umd.edu/peap/leaflets/pil43.pdf>
- Cessna, A. J. & Cain, N. P. (1992). Residues of glyphosate and its metabolite AMPA in strawberry fruit following spot and wiper applications. *Canadian Journal of Plant Science*, 72: 1359-1365

- Codex alimentarius (2010). Residuos de plaguicidas en los alimentos y piensos. Recuperado de <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/commodities/index.html?id=CM347&expand=TP2>.
- COFEPRIS. (2009). Catálogo de Plaguicidas. Recuperado de [http://www.cofepris.gob.mx/wb/cfp/catalogo\\_de\\_plaguicidas](http://www.cofepris.gob.mx/wb/cfp/catalogo_de_plaguicidas)
- Chen, X. D. & Stark, J. D. (2010). Individual- and population-level toxicity of the insecticide, spirotetramat and the agricultural adjuvant, Destiny to the Cladoceran, Ceriodaphniadubia. *Ecotoxicology* 19, 1124–1129
- Dallegrave, E., Mantese, F., Oliveira, R., Andrade, A., Dalsenter, P. & Langeloh, A. 2007. Pre- and postnatal toxicity of the commercial glyphosate formulation in Wistar rats. *Archives of Toxicology*, 81(9), 665-673.
- Dejan, M., Pantelija, P., Slavka, P., Mirjana, P. & Tanja, D. (2011). Cyclic ketoenols – acaricides and insecticides with a novel mode of action. *Pesticides and Phytomedicine*, 26(3), 185–195.
- Delaplane, Keith S. (1996). *Pesticide Usage in the United States: History, Benefits, Risks, and Trends*. The University of Georgia, Athens, Georgia. Recuperado de <http://ipm.ncsu.edu/safety/factsheets/pestuse.pdf>
- Devlin, R M., Karczmarczyk S. J., Zbiec, I. I. & Koszanski, Z. K. (1986). Initial and residual activity of glyphosate and SC-0224 in a sandy soil. *Crop Protection* 5(4), 293-296 University of Massachusetts, East Wareham, MA 02538 USA
- Doublet, J., Mamy, L. & Barriuso, E. (2009). Delayed degradation in soil of foliar herbicides glyphosate and sulcotrione previously absorbed by plants: Consequences on herbicide fate and risk assessment. *Chemosphere*, 77(4), 582-589.
- Duvaresch, D., Papa, G., Rotundo, M., Furlan, R. S. & Takao, W. (2008). Effect of new insecticide (spirotetramat ) in mixture with neonicotinoid on the control of aphids, *Aphis gossypii* (hemiptera: aphididae), in cotton. Beltwide Cotton Conferences, Nashville, Tennessee, January 8-11, 2008: 1381-1384.

- Elizondo, A. I. & Murguido, C. A. (2010). Spirotetramat, nuevo insecticida para el control de insectos chupadores en el cultivo de la papa. *Fitosanidad*, 14(4), 229-234.
- EPA. United States Environmental Protection Agency (EPA). (2011). Recuperado de <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2011-05-18/html/2011-11937.htm> (visitada 27/11/2011).
- Eslava, P., Ramírez, W. & Rondón, I. (2007). Sobre los efectos del glifosato y sus mezclas: impacto en peces nativos. Instituto de Acuicultura de los Llanos. Instituto de Investigaciones de la Orinoquia Colombiana, 34-43.
- FAO. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura 2008. Pesticide residues in food 2008 joint FAO/WHO meeting on pesticide residues. Recuperado de: <http://www.fao.org/docrep/011/i0450e/i0450e00.htm>
- FAOSTAT. (2008). Food and Agriculture Organization of the United Nations
- FDA. Food and Drug Administration. (2001). Bioanalytical Method Validation. Guidance for Industry. U.S. Department of Health and Human Services. Center for Drug Evaluation and Research (CDER). Center for Veterinary Medicine (CVM) Recuperado de: <http://www.fda.gov/downloads/Drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/ucm070107.pdf>
- Fischer, R. & Weiß, H. C. (2008). Spirotetramat (Movento®) – discovery, synthesis and physicochemical properties. *Bayer CropScience Journal*, 61(2), 127-140.
- Frank, S. D. & Lebude, A. (2011). Season-long insecticide efficacy for hemlock woolly adelgid, *Adelgesugae* (hemiptera: adelgidae), management in nurseries. *Florida Entomologist*, 94(2), 290-295.
- Frontera, J., Vatnick, I., Chaulet, A. & Rodríguez, E. (2011). Effects of Glyphosate and polyoxyethylenamine on growth and energetic reserves in the freshwater crayfish *Cherax quadricarinatus* (Decapoda, Parastacidae). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 61 (4), 590-598, DOI: 10.1007/s00244-011-9661-3

- Fu, A. A. & Del Real, A. A. (2009). Guía para el control de piojo harinoso de la vid. Folleto Técnico N° 38. Centro de investigación Regional del Noroeste Campo Experimental Costa de Hermosillo. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias.
- Funk, S. (2011). SPIROTETRAMAT. FAO and Environmental Protection Agency, USA (visitada 03/11/2011) Recuperado de: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/JMPR/Evaluation08/Spirotetramat .pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation08/Spirotetramat.pdf)
- García, M.A. (2001). Influencia de los residuos de fungicidas en la cinética fermentativa y calidad de los vinos blancos de la D.O. Jumilla. Universidad de Murcia, España.
- Gasnier, C., Benachour, N., Clair, E., Travert, C., Langlois, F., Laurant, C., Decroix-Laporte, C. & Séralini, G.E. 2010. Dig1 protects against cell death provoked by glyphosate-based herbicides in human liver cell lines. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* 5(1): 1-13.
- Gómez, J.G. (2006). *Herbicidas Agrícolas*. 2a. Ed. Editorial Trillas, 62-63.
- Gutierrez, H. & Arregui, M. C. (2000). Comportamiento de herbicidas en suelos, agua y plantas. *Revista FAVE*, 14(1), 73-89.
- Hall, D.G. & Nguyen, R. (2010). Toxicity of pesticides to *Tamarixiaradiata*, a parasitoid of the Asian citrus psyllid. *BioControl* 55,601–611.
- Hu, J. H., Chen, C. L. & Li, J. Z. 2008. A simple method for the determination of glyphosate residues in soil by capillary chromatography with nitrogen phosphorous. *Journal of Analytical Chemistry*, 63(4), 371–375.
- Hued, A., Oberhofer, S. & Bistoni M. 2012. Exposure to a commercial glyphosate formulation (Roundup) alters normal gill and liver histology and affects male sexual activity of *Jenynsia multidentata* (Anablepidae, Cyprinodontiformes). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 62, 107-117. DOI 10.1007/s00244-011-9686-7

- Jamieson, L. E., Page-Weir, N. E. M., Chhagan, A. & Curtis, C. (2010). The efficacy of insecticides against Australian citrus whitefly (*Orchamoplatus citri*). *New Zealand Plant Protection*, 63, 254-261.
- Jiraungkoorskula, W., Suchart, E. U., Kruatrachuea, M., Sahaphongc, S., Vichasri-Gramsa, S. & Pokethitiyooka, P. (2002). Histopathological effects of Roundup, a glyphosate herbicide, on Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). *Science Asia*, 28, 121-127.
- Kay, I. R. & Herron, G. A. (2010). Evaluation of existing and new insecticides including spirotetramat and pyridalyl to control *Frankliniella occidentalis* (Pergande) (Thysanoptera: Thripidae) on peppers in Queensland. *Australian Journal of Entomology*, 49, 175–181.
- Kühnhold, J., Klueken, A. M., de Maeyer, L., Waetermeulen, X.V., Brück, E., & Elbert, A. (2008). Movento®, an innovative solution for sucking insect pest control in agriculture: field performance in fruits and vegetables. *Bayer CropScience Journal* 61(2), 279-306.
- Kun, Q., Tao, T., Tianyu S., Pingliang, L., Jianqiang, L., & Yongsong, C. (2009). Solid-phase extraction and residue determination of glyphosate in apple by ion-pairing reverse-phase liquid chromatography with pre-column with pre-column derivatization. *Journal of Separation Science*, 32, 2394-2400.
- Labrada, R., Caseley, J.C. & Parker, C. (1996). Manejo de malezas para países en desarrollo. Capítulo 10 en *Herbicidas*. Recuperado de: <http://www.fao.org/docrep/T1147S/T1147S00.htm>
- Laitinen, P., Rämö, S. & Siimes, K. (2007). Glyphosate translocation from plants to soil – does this constitute a significant proportion of residues in soil?. *Plant and Soil*, 300 (2), 51-60
- Lajmanovich, R., Attademo, A., Peltzer, P., Junges, C. & Cabagna, M. (2011). Toxicity of four herbicide formulations with glyphosate on *Rhinella arenarum* (Anura: Bufonidae) Tadpoles: B-esterases and Glutathione S-transferase inhibitors. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60(4), 681-689.

- Lefebvre, M., Bostanian, N.J., Thistlewood, H. M. A., Mauffette, Y. & Racette, G. (2011). A laboratory assessment of the toxic attributes of six 'reduced risk insecticides' on *Galendromus occidentalis* (Acari: Phytoseiidae). *Chemosphere* 84, 25–30.
- Locke, M.A., Zablotowicz, R.M. & Reddy, K.N. 2008. Integrating soil conservation practices and glyphosate-resistant crops: impacts on soil. *Pest Management Science*. 64:457–469
- Maclachlan, D.J & Hamilton, D. (2010). A new tool for the evaluation of crop residue trial data (day-zero-plus decline). *Food Additives and Contaminants*, 27(3), 347–364.
- Mallinger, A., Nadal, B., Chopin, N. & Gall, T.L. (2010). One-Pot synthesis of 3-aryltetramic acids. *European Journal of Organic Chemistry*, 6, 1142–1148.
- Mann, R.M. & Bidwell, J.R. (1999). The toxicity of glyphosate and several glyphosate formulations to four species of southwestern Australian frogs. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 36(2), 193-199.
- Mansour, R., Suma, P., Mazzeo, G., Lebdi, K. G. & Russo, A. (2011). Evaluating side effects of newer insecticides on the vine mealybug parasitoid *Anagyrus* sp. near *pseudococci*, with implications for integrated pest management in vineyards. *Phytoparasitica*, 39, 369–376.
- Marc, J., Le, B.M., Cormier, P., Morales, J., Bellé, R. & Mulner-Lorillon, O. (2005). A glyphosate-based pesticide impinges on transcription. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 203(1), 1-8.
- Marcic, D., Petronijevic, S., Drobnyakovic, T., Prijovic, M., Peric, P. & Milenkovic, S. (2011). The effects of spirotetramat on life history traits and population growth of *Tetranychus urticae* (Acari: Tetranychidae). *Experimental and Applied Acarology*, 56 (2), 113-112. DOI: 10.1007/s10493-011-9500-2.
- Maus Ch. (2008). Ecotoxicological profile of the insecticide spirotetramat. *Bayer CropScience Journal*, 61(2), 159-180



- Moens, J., De Clercq, P. & Tirry, L. (2011). Side effects of pesticides on the larvae of the hoverfly *Episyrphus balteatus* in the laboratory. *Phytoparasitica*, 39, 1–9
- Monroy, C.M., Cortés A.C., Sicard D.M. & Groot de Restrepo, H. 2005. Citotoxicidad y genotoxicidad en células humanas expuestas in vitro a glifosato. *Biomédica* 25 (3): 335-345. <http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=84325309> (Página visitada el 17-05-2011).
- Nauen, R., Reckmann, U., Thomzik, J. & Thielert, W. (2008). Biological profile of spirotetramat (Movento®)– a new two-way systemic (ambimobile) insecticide against sucking pest species *Bayer CropScience Journal*, 61(2), 245-277.
- Neskovic, N.K., Poleksic, V., Elezovic, I., Karan, V. & Budimir, M. (1996). Biochemical and histopathological effects of glyphosate on carp, *Cyprinus carpio* L. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 295-302.
- NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis.
- Oliva, J. & Barba, A. (2002). Elaboración de vino en presencia de residuos de plaguicidas. Alteraciones, control y desaparición. *Tecnología del vino*, 45-49. <http://www.alcion.es/Download/ArticulosPDF/tv/03/TVMA3DOC.pdf>
- Padilla, E., Esqueda, M., Sánchez, A., Troncoso, R. & Sánchez, A. (2006). Efecto de biofertilizantes en cultivo de melón con acolchado plástico. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 29(4), 321-329.
- Page-Weir, N.E.M., Jamieson, L.E., Chhagan, A., Connolly, P.G. & Curtis, C. (2011). Efficacy of insecticides against the tomato/potato psyllid (*Bactericera cockerelli*). *New Zealand Plant Protection*, 64, 276-281.
- Pérez F. (1992). *La uva de mesa*. Ediciones Mundi-Prensa, 21-24.
- Richard, S., Moslemi, S., Sipahutar, H., Benachour, N. & Seralini, G.E. 2005. Differential effects of glyphosate and Roundup on human placental cells and aromatase. *Environmental Health Perspectives*. 113(6), 716-20.

- Romano, R.M., Romano, M.A., Bernardi, M.M., Furtado, P.V. & Oliveira, C.A. (2010). Prepubertal exposure to commercial formulation of the herbicide glyphosate alters testosterone levels and testicular morphology. *Archiv Toxicology*, 84, 309–317.
- Salazar, N.J. & Aldana, M.L. (2011). Herbicida glifosato: usos, toxicidad y regulación. *BIOtecnica*, 13(2), 23-28.
- Salbego, J., Pretto, A., Gioda, C., de Menezes, C., Lazzari, R., Radünz Neto, J., Baldisserotto, B. & Loro, V. (2010). Herbicide formulation with glyphosate affects growth, acetylcholinesterase activity, and metabolic and hematological parameters in piava (*Leporinus obtusidens*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58(3), 740-745.
- Schöning R. (2008). Residue analytical method for the determination of residues of spirotetramat and its metabolites in and on plant material by HPLC-MS/MS. *Bayer CropScience Journal*, 61, 417-454.
- Schuette J. (1998). Environmental fate of glyphosate. Environmental Monitoring & Pest Management Department of Pesticide Regulation Sacramento, CA 95824-5624. Recuperado de <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/glyphos.pdf>
- Smiley, R. W., Marshall, J. M. & Yan, G. P. (2011). Effect of Foliarly Applied spirotetramat on Reproduction of *Heterodera avenae* on Wheat Roots. *Plant Disease*, 95(8), 983-989.
- Sur, R. (2008). Metabolism of spirotetramat (Movento®) in plants. *Bayer CropScience Journal*, 61(2), 227- 243.
- Tseng, S. H., Lo, Y. W., Chang, P. C., Chou, S. S. & Chang, H. M. (2004). Simultaneous quantification of glyphosate, glufosinate and their major metabolites in Rice and soybean sprouts by gas chromatography with pulsed flame photometric detector. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 52(13), 4057–4063.
- Unsworth, John. (2010). History of Pesticide Use. International union of pure and applied chemistry (IUPAC). Recuperado de

[http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com\\_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31](http://agrochemicals.iupac.org/index.php?option=com_sobi2&sobi2Task=sobi2Details&catid=3&sobi2Id=31)

Vera, M., Lagomarsino, L., Sylvester, M., Pérez, G., Rodríguez, P., Mugni, H., Sinistro, R., Ferraro, M., Bonetto, C., Zagarese, H. & Pizarro, H. (2010). New evidences of Roundup (glyphosate formulation) impact on the periphyton community and the water quality of freshwater ecosystems. *Ecotoxicology*, 19(4), 710-721.

Vermeer, R., & Baur, P. (2008). Movento® product development: custom-made formulations for an exceptional active ingredient. *Bayer CropScience Journal* 61(2), 141-157.

Walkley, A. & Black, I.A. (1932). An examination of the Degjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Journal of the American Society Agronomy*, 24, 256-275

Zhao, J.H., Ji, M.H., Xu, X.H., Cheng, J.L. & Zhu, G.N. (2009). Synthetic derivatives of spiromesifen and their bioactivity research. *Chinese Chemical Letters*, 20, 1307–1310.

<http://www.monsanto.com.mx/historia.htm>

[http://www.bayercropscience.com.mx/bayer/cropscience/bcsmexico.nsf/id/D6448896CCFF32F2C12575D80070CFA1/\\$file/ind\\_Movento.pdf](http://www.bayercropscience.com.mx/bayer/cropscience/bcsmexico.nsf/id/D6448896CCFF32F2C12575D80070CFA1/$file/ind_Movento.pdf)

## **ANEXO 1**

### **Determinación de pH en Suelo (Método AS-02)**

La determinación de pH se realizó según el método AS-02 de la NOM-021-RECNAT-2000. La técnica se llevó a cabo en una suspensión sobrenadante de una mezcla de relación suelo:agua, 1:2. Se pesaron 10 g de suelo en un recipiente de vidrio o plástico de boca ancha, se adicionan 20 mL de agua destilada y con una varilla de vidrio se agitó la mezcla de suelo:agua a intervalos de 5 minutos durante 30 minutos; se dejó reposar durante 15 minutos, se calibró el medidor de pH con las soluciones reguladoras de pH 4.00, 7.00 y 10.00, teniendo cuidado de enjuagar con agua destilada los electrodos antes de iniciar las lecturas de las muestras. Se agitaron nuevamente la suspensiones y se introdujo el electrodo en la suspensión, se registró el pH una vez que la lectura se estabilizó.


## **ANEXO 2**

### **Determinación de Materia Orgánica (Método AS-07)**


El porcentaje de materia orgánica en suelo se evaluó por el método AS-07 de la NOM-021-RECNAT-2000 a través del contenido de carbono orgánico con el principio de Walkley y Black, con este procedimiento se detectó entre un 70 y 84 % del carbón orgánico total por lo que fue necesario introducir un factor de corrección, (para los suelos de México se recomienda utilizar el factor de 1.298 (1/0.77)). Se pesaron 0.5 g de suelo seco y se pasaron por un tamiz de 0.5 mm y se colocaron en un matraz erlenmeyer de 500 mL (se procesó un blanco con reactivos por triplicado), se adicionaron 10 mL de dicromato de potasio 1 N girando el matraz con cuidado para que este entre en contacto con todo el suelo; se adicionaron 20 mL ácido sulfúrico concentrado a la suspensión, se giró nuevamente el matraz y se agitó durante 1 minuto; se dejó reposar durante 30 minutos y después se adicionaron lentamente 200 mL de agua destilada, después se agregaron 5 mL de ácido fosfórico concentrado. Por último se adicionaron 5 a 10 gotas de indicador de difenilamina y se tituló con disolución de sulfato ferroso gota a gota hasta un punto final verde claro.

## ANEXO 3

Publicación del artículo Herbicida glifosato: usos, toxicidad y regulación, abajo pagina portada.



Revista de Ciencias Biológicas y de la Salud  
www.biotechia.uson.mx



Universidad de Sonora  
"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

### HERBICIDA GLIFOSATO: USOS, TOXICIDAD Y REGULACIÓN

GLYPHOSATE HERBICIDE: USES, TOXICITY AND REGULATION

**Norma Julieta Salazar López y María Lourdes Aldana Madrid\***  
Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos. Universidad de Sonora, Rosales y Blvd. Luis Encinas  
s/n, Col. Centro, Hermosillo, Sonora, México, CP 83000. Tel/Fax (662)259 2207

#### INTRODUCCIÓN

El crecimiento demográfico ha incrementado la necesidad de producir mayor cantidad de alimentos en plazos más cortos, por lo que los productores se han visto en la necesidad de buscar métodos que aumenten el rendimiento de su producción y permitan evitar pérdidas. Actualmente para satisfacer la demanda de producción, los agricultores requieren implementar métodos de prevención y emergencia contra plagas que pudiesen afectar su rendimiento, una de estas técnicas es el uso de plaguicidas. La falta de información lleva en ocasiones a los agricultores a un uso desmedido de dichas sustancias, ocasionando problemas posteriores.

Es importante comprender que al aplicar cualquier plaguicida se inicia un proceso de interacción entre éste y el medio hasta que termina su efecto y desaparece. Esta interacción comprende la atmósfera, suelo, agua y plantas. Algunos plaguicidas según su estructura y características fisicoquímicas persisten en el ambiente, propiciando con ello la acumulación en agua y suelo principalmente subiendo después por la cadena trófica y llegando hasta los seres humanos (Jaramillo *et al.*, 2009).

Existen estudios donde se detectan plaguicidas residuales en muestras de suelo, agua, alimentos, fluidos biológicos y tejidos. En alimentos se han encontrado diferentes plaguicidas en granos de cereales, nopal, camarón, aceites vegetales, tomate, uva, entre otros (Aldana *et al.*, 2008; Ahmed *et al.*, 2009; Alsayeda *et al.*, 2008). Es de aquí que nace el interés por estudiar la persistencia de los plaguicidas

en el ambiente, por lo cual en el presente trabajo se abordará el uso, toxicidad y regulación del herbicida glifosato, el cual es ampliamente utilizado en todo el mundo desde hace más de 30 años.

#### USOS Y MODO DE ACCIÓN DEL GLIFOSATO

De acuerdo a las cifras registradas en la base de datos FAOSTAT de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, en el periodo comprendido del año 2004 al 2009, a nivel mundial se consumieron un promedio de 763 913,93 toneladas de plaguicidas, de los cuales un promedio del 16,1 % (122 990 toneladas) fueron consumidos en México, llegando a tener un máximo de utilización en el 2009 con 21,6 % del total del consumo mundial. En México los insecticidas y los herbicidas se emplean en mayor porcentaje, siendo el glifosato uno de los herbicidas más consumidos y que de acuerdo a la Secretaría de Economía tiene un costo aproximado de 100 pesos por litro (FAOSTAT, 2011).



El glifosato es una sal isopropilamina de N-(fosfonometil)glicina, con un peso molecular de 228,18 g/mol, el cual es un herbicida no selectivo, sistémico de acción foliar, es decir, que ingresa a la planta a través de las hojas para después migrar a otras partes del tejido vegetal donde será mínimamente metabolizado. El mecanismo de acción del glifosato es por medio de la inhibición de la biosíntesis de aminoácidos aromáticos en las plantas (triptófano, fenilalanina y tirosina) mediante la inhibición de la enzima 5-enolpiruvilshikimato-3-fosfato-sintetasa (EPSPS), con lo que se reduce la producción de proteína y el desarrollo de la misma. El descontrol en la catálisis por la enzima

\*Autor para correspondencia: María Lourdes Aldana Madrid  
Correo electrónico: laldana@guayacan.uson.mx  
Recibido: 11 de septiembre de 2011  
Aceptado: 24 de octubre de 2011



Volumen XII, Número 223

## ANEXO 4

Estancia de investigación en University of California at Davis, Estados Unidos, en el periodo del 09 de enero 2012 al 10 de febrero 2012 con apoyo de becas mixtas del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología le 2011-1012. Abajo carta constancia de los objetivos cumplidos en dicho periodo.

<b>UNIVERSITY OF CALIFORNIA, DAVIS</b>	
BERKELEY • DAVIS • IRVINE • LOS ANGELES • MERCED • RIVERSIDE • SAN DIEGO • SAN FRANCISCO	
	
SANTA BARBARA • SANTA CRUZ	
COLLEGE OF AGRICULTURAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCES AGRICULTURAL EXPERIMENT STATION (530) 752-1142 FAX: (530) 752-3394	DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY ONE SHIELDS AVENUE DAVIS, CALIFORNIA 95616-8588
<b>Date:</b> March 2, 2012	
<b>To:</b> María Lourdes Aldana Madrid, Professor, University of Sonora	
<b>From:</b> Matt Hengel, Asst. Adjunct Professor	
<b>Re:</b> Training documentation for Norma-Julieta Salazar	
Dear Dr. Aldana,	
First, it was a pleasure having Julieta visit our laboratory and learn about pesticide residue analysis. During her month long visit, Julieta worked with several members of the IR-4 laboratory covering several facets of analysis as they relate to her research on spirotetramat residues in grapes and grape leaves. The areas of specific training covered are listed below.	
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Good Laboratory Practices (GLP) and laboratory Standard Operating Procedures (SOP).</li><li>2. Sample arrival, inspection and documentation for sample tracking.</li><li>3. Sample homogenization using dry ice and food processors.</li><li>4. Method research and development as it relates to spirotetramat<ol style="list-style-type: none"><li>a. Standard preparation</li><li>b. Sample extraction techniques</li><li>c. Sample cleanup techniques (SPE)<ol style="list-style-type: none"><li>i. Grapes</li><li>ii. Leaves (fresh and dried)</li></ol></li><li>d. Usage of internal standards</li><li>e. LC-MS/MS operation</li><li>f. Data processing and reporting</li></ol></li></ol>	
Overall, Julieta performed well and was focused on her research. The method that she developed in our facility should serve her future research needs well.	
Regards,	
Matt	

## ANEXO 5



**INTERNATIONAL  
CONGRESS  
2012**

Aug 21 2012

Dear authors, we are pleased to inform you that your abstract

**RESIDUALITY OF GLYPHOSATE ON GRAPEVINE CULTIVATION SOIL**

**Authors:**

Salazar, Norma; Aldana, Maria; Silveira, Maria; Zuno, Fabiola; Rodríguez, Guillermo

Topic of the Congress: Food Safety and Food Microbiology (5)

has been accepted as

**POSTER**

to be presented at the V International Congress on Food Science and Food Biotechnology in Developing Countries, 2012.

Please consult the final program of the meeting to find the date of your presentation at Nuevo Vallarta, Nayarit, México. The poster dimensions are 90 cm (width) x 110 cm (length). Oral presentations will last 10 min, plus 5 min for questions. You can submit an extended abstract, with a maximum length of 5 pages, to be published in CD format, along with the accepted abstracts. Deadline for submission is September 15. Selected full texts will be published after the congress in a book edited by AMECA.

Best regards,

Scientific Committee  
FSFB2012