



**UNIVERSIDAD
DEL AZUAY**

UNIVERSIDAD DEL AZUAY

FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA EN ALIMENTOS

“Revisión: pesticidas y residuos de pesticidas generados por la industria de vegetales, considerados como contaminantes emergentes”

Trabajo de graduación previo a la obtención del título de:

INGENIERO DE ALIMENTOS

Autor:

Vilma Liseth Fernández Chilligalli

Director:

Ing. Bolívar Andrés Pérez González

CUENCA, ECUADOR

2024

DEDICATORIA

Dedico esta tesis principalmente a Dios, por haberme dado la vida, por darme fortaleza para continuar y por permitirme haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional.

De igual forma, dedico esta tesis a mi madre que ha sabido formarme con buenos sentimientos, hábitos y valores, lo cual me ha ayudado a salir adelante en los momentos más difíciles.

A mi hermano que a pesar de estar lejos me sigue brindado su apoyo incondicional, y dando me ánimos para seguir adelante.

Al hombre que me dio la vida, el cual a pesar de estar lejos me sigue apoyando tanto económicamente como moralmente dándome consejos para no decaer.

A mi hijo porque es mi motor que me obliga funcionar y a ser cada día mejor.

Y a mi amiga María Doncón que, gracias a su apoyo, y sus conocimientos hizo de esta experiencia una de las más especial.

Vilma Fernández

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, doy infinitamente gracias a Dios, por haberme dado fuerza y valor para culminar esta etapa de mi vida.

Agradezco también la confianza y el apoyo brindado por parte de mi madre, que sin duda alguna en el trayecto de mi vida me ha demostrado su amor, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos.

A mi hermano, que con sus consejos me ha ayudado a afrontar los retos que se me han presentado a lo largo de mi vida.

A mi padre, que siempre lo he sentido presente en mi vida a pesar de estar lejos, y sé que está orgulloso de la persona en la cual me he convertido.

Agradezco a Christian Guanoquizá, por su apoyo incondicional en el transcurso de mi carrera, por brindarme su amor, por compartir momentos de alegría, tristeza y demostrarme que siempre podré contar con él.

Al Ing. Andrés Pérez por toda la colaboración brindada, durante la elaboración de este proyecto.

Vilma Fernández

RESUMEN

El problema propagado por los pesticidas en el medio ambiente acuático está generando preocupación en todo el mundo, debido que los pesticidas tienden a acumularse en el cuerpo de los organismos acuáticos y en los sedimentos del suelo, por lo que consecuentemente representa un riesgo para la salud de los seres humanos. Muchas formulaciones de pesticidas relacionados con la industria de vegetales se han introducido debido al rápido crecimiento en el mercado global de estos como resultado del amplio uso que reciben en sectores agrícolas y no agrícolas. La ocurrencia de pesticidas en el cuerpo de agua se deriva de la escorrentía del campo agrícola y de las aguas residuales industriales. Los pesticidas solubles son arrastrados por las moléculas de agua, especialmente cuando llueve, se filtran hacia abajo en las capas del suelo y eventualmente alcanzan las aguas superficiales y subterráneas. En consecuencia, degrada la calidad del agua y reduce el suministro de agua limpia para agua potable. Al mismo tiempo, los residuos de pesticidas se encuentran en altas concentraciones en los vegetales representan una amenaza significativa para la salud humana. El método convencional de los procesos de tratamiento de plaguicidas abarca la coagulación-floculación, la adsorción, la filtración y la sedimentación, que se basan en la transferencia de fase de los contaminantes.

Palabras clave: Pesticidas; Contaminación; Residuos; Tratamientos, Vegetales; Contaminantes emergentes.

ABSTRACT

The problem spread by pesticides in the aquatic environment is generating worldwide concern, since pesticides tend to accumulate in the body of aquatic organisms and in soil sediments, consequently representing a health risk of human beings. Many pesticide formulations related to the vegetable industry have been introduced due to the rapid growth in the global pesticide market as a result of their wide use in agricultural and non-agricultural sectors. The occurrence of pesticides in the water body derives from agricultural field runoff and industrial wastewater. Soluble pesticides are washed away by water molecules, especially when it rains, seep down into the soil layers and eventually reach surface and groundwater. Consequently, it degrades water quality and reduces the supply of clean water for drinking water. At the same time, pesticide residues found in high concentrations on vegetables pose a significant threat to human health. The conventional method of pesticide treatment processes encompasses coagulation-flocculation, adsorption, filtration and sedimentation, which are based on phase transfer of contaminants.

Keywords: Pesticides; Pollution; Waste; Treatments, Vegetables; emerging contaminants.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	4
1.1 Contaminantes emergentes en la industria de los vegetales generados por pesticidas.....	4
1.2. Contaminantes emergentes en la industria de vegetales	7
CAPÍTULO II	9
2.1. Perspectiva sobre la industria de los vegetales	9
2.1.1. Los vegetales. Origen y características	9
2.1.2. Definición y características de la industria de los vegetales	10
2.1.3. Productos en la industria de vegetales.....	11
2.1.4. Procesos relacionados a la industria de los vegetales	12
CAPÍTULO III	15
3.1. Pesticidas y residuos de pesticidas generados por la industria de vegetales	15
3.2. Tipos de pesticidas	16
3.3. Contaminantes emergentes generados por pesticidas.....	18
3.4. Contaminantes emergentes generados por los pesticidas en la industria de los vegetales.....	19
3.5. Legislación en la calidad de aguas, relacionada con pesticidas	22
3.6. Pesticidas detectados en vegetales, antes, durante y/o después de producción	23
3.7. Pesticidas detectados como contaminantes en aguas	24
3.8. Factores que afectan la contaminación del agua por pesticidas.....	25
CAPÍTULO IV	1
4.1. Tratamientos de remediación para los contaminantes emergentes.....	1
4.1.1. Estrategia para la Eliminación de Contaminantes Emergentes	1
4.2. Factores abióticos que influyen en la absorción de contaminantes emergentes por las plantas.....	2
4.3. Incidencia de pesticidas en agua	3
4.4. Destino y transporte de los pesticidas	6
4.5. Cantidades de pesticidas encontradas en agua	7

4.6. Método de tratamiento de agua contaminada con pesticidas. Procesos de oxidación avanzada	8
CAPÍTULO V	15
5.1 Discusión y conclusiones	15

INTRODUCCIÓN

Numerosos estudios a nivel mundial han aportado evidencias relacionadas con el manejo inadecuado y el desconocimiento en el uso de plaguicidas. Algunos aspectos destacados a tener en cuenta incluyen la sobredosificación y la falta de equipo de protección personal adecuado al manipular pesticidas (Chau *et al.*, 2022; Mengiste *et al.*, 2017). Por otro lado, el uso descuidado va de la mano con la baja incorporación de prácticas agrícolas más amigables con el ambiente (como el manejo integrado de plagas, las buenas prácticas agrícolas, el comercio de pesticidas falsos y las deficiencias en el manejo y distribución de pesticidas (Justin *et al.*, 2022).

En este sentido, se ha determinado que actualmente los pesticidas se están usando, almacenando y desechando de manera inadecuada, lo que ha derivado en el desarrollo de posibles impactos para la salud humana, además esta situación afecta negativamente la sostenibilidad del sector agrícola (Chau *et al.*, 2022).

Actualmente, desde el punto de vista de la salud humana, el monitoreo de residuos de plaguicidas en la producción agrícola se considera como la principal medida para evaluar la seguridad alimentaria (Reeves *et al.*, 2019). Los residuos de plaguicidas ubicuos en los alimentos se han informado en todo el mundo (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO] 2019). En estos estudios, la mayoría de las muestras recolectadas contenían pesticidas en concentraciones variables. Estas publicaciones también han brindado evidencia alarmante de residuos de plaguicidas en vegetales y/o frutas que superan los límites máximos de residuos permitidos por la FAO y la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Los estudios han demostrado la relación entre la exposición a pesticidas y diferentes tipos de enfermedades y/o síntomas, con un efecto negativo en la salud pública (Gerage *et al.*, 2017). Entre estos numerosos efectos negativos para la salud se incluyen, entre otros, efectos dermatológicos, gastrointestinales, neurológicos, cancerígenos, respiratorios, reproductivos y endocrinos. Además,

una alta exposición ocupacional, accidental o intencional a pesticidas puede resultar en hospitalización y muerte (Stamati *et al.*, 2016).

Por lo que, la seguridad de los cultivos hortícolas producidos y consumidos de forma local por los agricultores, plantea graves problemas de salud pública debido a los efectos de la exposición dietética y la aparición de enfermedades transmitidas por los alimentos, destacando que, las frutas y verduras frescas constituyen el principal alimento y cultivo comercial entre muchos pequeños agricultores (Kapeleka, 2020).

Para garantizar la seguridad alimentaria y mejorar la calidad de los cultivos hortícolas, se deben cumplir los límites de los niveles máximos de residuos, pero cumplir con estos requisitos internacionales de seguridad alimentaria ha sido un desafío importante para los productos frescos en muchos países. Por lo tanto, es más probable que la exposición a pesticidas afecte a la población en general a través del consumo de alimentos contaminados con residuos de pesticidas (Van Boxstael *et al.*, 2013).

Se han encontrado residuos de plaguicidas en alimentos de países desarrollados y en desarrollo, pero se observa una mayor prevalencia de residuos que exceden los límites de los niveles máximos de residuos en productos alimenticios de países en desarrollo, lo que ocasiona un mayor riesgo de efectos perjudiciales en la salud de sus pobladores, convirtiéndose en un problema de salud pública (European Food Safety Authority [EFSA], 2016).

El efecto adverso de los pesticidas utilizados también puede afectar la fertilidad del suelo debido a los efectos adversos de los pesticidas químicos sobre los microorganismos del suelo (Kapeleka, 2020). La absorción de pesticidas puede mejorar o disminuir las tasas de degradación microbiana en el suelo. Su gen catabólico y sus respectivas enzimas son capaces de degradar pesticidas en áreas altamente contaminadas, lo que indica una asociación simbiótica y riesgos de ocurrencia mutua de pesticidas y contaminantes microbianos en frutas y verduras frescas (Rani *et al.*, 2021).

Por lo tanto, los análisis microbiológicos y químicos en productos frescos representan un paso importante en el control de la contaminación de vegetales frescos (Kapeleka, 2020). A pesar de este hecho, se han informado pocos

estudios sobre los efectos de la contaminación de verduras frescas y los riesgos para la salud resultantes (Van Boxtael *et al.*, 2013).

Esta investigación tiene como objetivo general: Estudiar los pesticidas y residuos de pesticidas y los contaminantes emergentes generados por estos en la producción de vegetales. Dentro de los objetivos específicos se encuentran: Revisar evidencias bibliográficas donde se documente la presencia de pesticidas y contaminantes emergentes generados por pesticidas. Enlistar pesticidas y contaminantes emergentes generados por pesticidas en la producción de vegetales, según su naturaleza. Revisar los posibles tratamientos de remediación para los contaminantes emergentes generados por pesticidas.

CAPÍTULO I

1.1 Contaminantes emergentes en la industria de los vegetales generados por pesticidas

Contaminantes emergentes

El suelo es el principal sumidero de todo tipo de desechos químicos que pueden causar efectos adversos para las plantas y la salud humana (Teng *et al.*, 2014). La presencia de productos farmacéuticos, hormonas, edulcorantes artificiales junto con pesticidas se conoce como contaminantes emergentes (Manoli *et al.*, 2019). Estos residuos provienen de productos utilizados para el cuidado personal, industriales o agrícolas, de igual manera estos contaminantes emergentes terminan en las aguas residuales, lo que ha derivado en un aumento importante de investigaciones relacionadas con estos compuestos en los últimos años (Narayan & Hidangmayum, 2020).

La eliminación no regulada y la mala gestión de los elementos químicos cuya concentración es muy baja, definidos como elementos traza; aumenta el riesgo probable relacionado con el daño para el ecosistema del suelo, como para los micro y macro organismos y las plantas, siendo estas últimas la fuente primaria para la producción de alimentos para todos los consumidores terrestres. Por lo que cualquier perturbación en el estilo de vida de las plantas podría tener un impacto latente de los consumidores a nivel del trópico primario (productores) en la cadena alimentaria (Bender & Heijden, 2015).

Las plantas tienen características únicas para la absorción de compuestos químicos presentes en el suelo. Esto se ha establecido a través de la fitorremediación a base de plantas para la eliminación de contaminantes químicos del suelo. La eliminación de este contaminante (metales pesados) basada en la fitorremediación se ha establecido desde hace varios años. Recientemente, la mejora en el avance tecnológico ha permitido prestar más atención a la detección de trazas de contaminantes emergentes en el suelo, el

agua, los alimentos o parte del tejido vegetal en cualquier etapa (Cincotta *et al.*, 2018).

Debido a la industrialización y comercialización, han surgido varios químicos nuevos en el suelo que dañan la biota del suelo y desequilibran el sistema ecológico. Estos residuos químicos de oligoelemento liberados en el suelo relacionados con los principales contaminantes se consideran contaminantes emergentes que causan efectos severos en el ecosistema o la salud humana (Firouzsalar *et al.*, 2019).

En su mayoría, son compuestos orgánicos y, junto con ellos, se transforman en otros productos. No siempre es parte de un contaminante regular existente, pero puede ser un corredor para el parámetro futuro. El enfoque también tiene en cuenta las preocupaciones sobre contaminantes emergentes, contaminantes que han estado presentes anteriormente durante mucho tiempo en el medio ambiente, pero también para aquellos contaminantes que han surgido recientemente (Narayan & Hidangmayum, 2020).

En un estudio realizado por Contardo *et al.*, (2014) encontró en el agua de riego un compuesto neurotóxico β -N-metilamino-L-alanina que se translocaliza en raíces y brotes en el trigo harinero (*Triticum aestivum*). Además, las cianobacterias se produjeron en gran cantidad en el cuerpo de agua dulce. Pero debido a la actividad antropogénica, la población de cianobacterias se dispersa en las prácticas agrícolas. Las cianotoxinas, un metabolito secundario secretado por las cianobacterias, se consideran un contaminante emergente. Su toxicidad potencial afecta el medio ambiente acuático y el cuerpo del suelo, y también puede ser responsable de afectar la salud humana (Tankiewicz, 2019).

Es posible que existan otros contaminantes emergentes que incluyen productos para el cuidado personal, plastificantes, surfactantes, pesticidas, aditivos alimentarios, productos farmacéuticos, aditivos industriales, herbicidas y cuyos efectos eco toxicológicos son relativamente desconocidos. Debido a que se solubilizan y movilizan fácilmente en agua y se mezclan en el suelo, afectan negativamente a la cadena alimentaria. El tratamiento convencional de aguas residuales no es un diseño muy efectivo para la eliminación completa de estos contaminantes emergentes y compuestos relacionados del medio ambiente. Por

lo tanto, estos compuestos persisten continuamente en el medio ambiente y pueden bioacumularse en los organismos existentes (Narayan & Hidangmayum, 2020).

Según el último informe de la FAO (2016), es necesario duplicar la producción agrícola mundial, si se desea satisfacer la demanda de alimentos mundial, la cual se estima aumentará de 7,3 a 9,7 mil millones para 2050, de igual manera reconoció que sí la producción agrícola aumenta en un 70% para cumplir con los requisitos reales, tal vez sea necesario alcanzar la tercera revolución verde. En los últimos 50 años, se ha utilizado comercialmente en el campo de la agricultura una variedad de cultivos modificados genéticamente, el uso de cultivos de alto rendimiento, así como diferentes tipos de pesticidas orgánicos y fertilizantes químicos no orgánicos. Dado que la fuente de estos micro contaminantes emergentes tiene una amplia gama que incluye la industrialización, la agricultura y la formación, pueden alcanzar fácilmente el ciclo hidrológico y entrar en la cadena alimentaria a través de la corriente del agua o del riego (Kapeleka, 2020).

La absorción de estos contaminantes emergentes por parte de los cultivos a través del agua de riego puede afectar la productividad de los cultivos y la salud humana. Se ha informado que algunos compuestos farmacéuticos como la carbamazepina y los antimicrobianos pueden ser absorbidos por los cultivos a través del agua corriente, el agua de riego o el suelo (Chau *et al.*, 2022). Debido a la naturaleza flexible y el comportamiento de estos contaminantes emergentes en el medio ambiente, sus riesgos probables pueden variar.

Existen tres fuentes principales de procedencia de los compuestos químicos relacionado a los riesgos que pueden conllevar los contaminantes emergentes (Saenz, 2017):

- Grupo 1: Proviene de la síntesis y elaboración de productos químicos. De acuerdo con la Agencia Europea del Medioambiente, se resalta el incremento del volumen de producción de productos químicos en Europa en 200 millones de toneladas por año en los últimos 5 años.
- Grupo 2: Pertenece a las sustancias químicas no producidas intencionadamente. Se incluyen las sustancias químicas que se liberan al ecosistema, como resultado de actividades industriales o de otra índole,

como las relacionadas con la minería, la transformación de energía, la explotación de gas y petróleo, el transporte, la eliminación de residuos, las actividades urbanas. También las sustancias químicas nocivas que se generan durante el procesado del agua, alimentos o piensos durante las disímiles fases de la cadena alimentaria, incluyendo el cocinado de alimentos.

- Grupo 3: Las que provienen de un organismo vivo, es decir las sustancias de origen biológico. Se incluyen los productos tóxicos derivados por microorganismos y los que se hallan en determinadas especies vegetales y animales. Se destaca que las actividades humanas pueden acrecentar la cantidad o movilidad de los componentes químicos tóxicos que puede lograr concentraciones más altas de las que se ocasionarían si no se dieran esos contextos.

1.2. Contaminantes emergentes en la industria de vegetales

Los contaminantes emergentes que se produce en la industria de los alimentos están siendo ampliamente estudiados por el impacto para la salud y medio ambiente, además de la utilidad para la ciencia, debido a que sus emisiones pueden incrementar en el medio ambiente la presencia de bacterias resistentes (Anadón, 2009).

Los contaminantes emergentes aparecen en diversos casos en aguas residuales, acuíferos y ríos, siendo la ganadería y la agricultura las fuentes principales de emisión de los mismos, además del mal manejo de los residuos tóxicos. En la actualidad se han detectados diferentes tipos, dentro de los que se encuentran (Fernández, 2020):

- Medicamentos que al caducar son desechados inadecuadamente en la basura o por los retretes, en lugar de ser llevados a puntos de recogida de medicamentos, que es lo que debe hacerse para una gestión apropiada.

- Cremas farmacéuticas para aplicación de la piel, a través de los cuales se depositan restos en las aguas superficiales al no ser absorbidos completamente por el tejido epidérmico.
- Productos de la higiene personal o cuidados de la piel, como es el caso del jabón o maquillaje.
- Compuestos perfluorados derivados de la agricultura, tales como: aceleradores del crecimiento de las plantas, fungicidas y pesticidas.
- Nanopartículas de óxidos metálicos, plata, oros procedentes de la industria.
- Drogas como la heroína y la cocaína.
- Aditivos industriales y plastificantes.
- Micro plásticos
- Disruptores hormonales y endocrinos.

CAPÍTULO II

2.1. Perspectiva sobre la industria de los vegetales

2.1.1. Los vegetales. Origen y características

Los vegetales, son alimentos orgánicos que proceden de seres vivos que crecen, pero no mudan de lugar por impulso voluntario. Pertenecen al reino Planta del grupo Eucariota compuesto por organismos pluricelulares y autótrofos, es decir, capaces de sintetizar su propio alimento por medio de la fotosíntesis. Están formados por raíces, tallo y hojas en su mayor parte, además de por flores y frutos en algunos casos (Acosta, 2021).

La vida en la tierra se inició con las primeras plantas que ayudan a la oxigenación del ambiente, además de producir materias primas y alimentos. La mayoría de las plantas habitan en medios terrestres, aunque existen algunas acuáticas. Morfológicamente se caracterizan por la presencia de una pared celular formada por celulosa que brinda protección y resistencia (Welbaum, 2015)

Desde el enfoque del presente estudio los vegetales se clasifican en: verduras, tubérculos, hortalizas, legumbres, frutas, frutos secos cereales, setas y algas marinas. En la tabla 1 se muestra las características de cada uno.

Tabla 1 Características de los vegetales

Vegetales	Características
Verduras	Apunta a las partes de las plantas de color verde, como hojas (espinaca, lechuga, tallos (espárrago), semillas verdes (haba), inflorescencias (alcachofa) y frutos (pepino).
Legumbres	Son las semillas de las plantas leguminosas, las cuales vienen contenidas en su vaina, como la lenteja, alubia, la soja.
Hortalizas	Se emana de las plantas cultivadas en huerta y suele aludir a los vegetales de las ensaladas por su sabor no dulce. Incluye a los grupos anteriores (verduras, tubérculos) pero también a raíces (zanahoria), rizomas (kion), bulbos (cebolla) y frutos (tomate).

Tabla 1 Características de los vegetales (Continuación)

Vegetales	Características
Tubérculos	Son tallos ensanchados por el almacenamiento de nutrientes, como boniatos, la papa.
Frutas	Son los frutos carnosos dulces o agridulces como los cítricos, fresas, coco.
Frutos secos	Son aquellos que contienen menos del 50% de agua, son semillas como la almendra, nuez, avellanas, pistachos.
Cereales	Son las semillas o granos de las plantas gramíneas como el trigo, arroz y maíz.
Setas	Son los hongos basidiomicetos comestibles como el champiñón.
Algas marinas	Son las verduras del mar, como la espirulina, agar-agar.

Fuente: Welbaum, (2015)

Para lograr un desarrollo y crecimiento en la infancia, el mantenimiento y actividad en el adulto, así como el bienestar y supervivencia en el anciano es necesario una alimentación saludable que reduzca el riesgo a enfermedades crónicas y posibilite un buen estado de salud. En este sentido, una dieta saludable debe incorporar alimentos variados en el grupo de los reguladores y catalizadores (Rodríguez, 2019). Las verduras y frutas son fuente importante de alto contenido de agua, minerales, vitaminas y fibra, elementales componentes que les confieren propiedades nutritivas específicas, textura, apariencia y color a este grupo de alimentos. Estos aportan significativos beneficios a la salud humana, ya que, los compuestos químicos que se encuentran en las frutas y vegetales intervienen en el metabolismo y liberación de energía en el organismo (González et al., 2014).

2.1.2. Definición y características de la industria de los vegetales

Una de las industrias del sector agroalimentario más complejas es la de elaborados vegetales, debido a la gran variedad de procedimientos, técnicas y materias primas que utiliza, así como de productos que elabora. En la actualidad

se ha experimentado un gran proceso de diversificación con la inclusión de pequeñas empresas familiares tradicionales, así como grandes empresas con procesos industriales altamente mecanizados asentados en el empleo generalizado de capital (Malagié *et al.*, 2017).

Las industrias que procesan materia prima vegetal se agrupan por medio de cualquier técnica de conservación, ya sea, calor, esterilización, congelación, desecación, salmuera, entre otros. Se incluyen en este sector las siguientes actividades principales (Malagié *et al.*, 2017):

- Zumos y concentrados vegetales.
- Congelados vegetales.
- Conservas vegetales en salmuera, en su jugo o almíbar.

2.1.3. Productos en la industria de vegetales

La industria de los vegetales elabora una gran variedad de productos a partir de los alimentos que producen las plantas. Dentro de los principales productos elaborados en la industria de los vegetales se encuentran: Vegetales frescas y congelados (legumbres, frutas, hortalizas, granos y tubérculos). Frutas y hortalizas confitadas, cocidas, en conserva y en almíbar. Frutas y hortalizas en presentantes, salmuera, en aceite, vinagre, (cebollas, aceituna, pepinillos, entre otros). Frutos o granos secos tostados y/o salados con o sin pasas (cacao, café, maní, avellanas, almendras, etc.). Frutos secos molidos, triturados o laminados (pistachos, nueces, castañas y otros similares). Té / de variedades de plantas y semillas. Helados de frutas. Aliños secos y molidos (canela, orégano, pimienta, clavo de olor, coco rallado, nuez moscada). Aliños enteros (Comino, cardamomo, mostaza, pimienta, canela, anís, clavo de olor). Semillas y sus procesados (chía, mijo, sésamo, eneldo, ajonjolí, linaza). Jugos y pulpas de frutas y hortalizas. Mermeladas, aceites vegetales y bebidas de frutas enriquecidas con probióticos y prebióticos (Malagié *et al.*, 2017).

2.1.4. Procesos relacionados a la industria de los vegetales

Debido a las variadas temporadas de cultivo y cosecha de diferentes vegetales en diferentes lugares, la disponibilidad de vegetales frescos difiere mucho en diferentes partes del mundo. El procesamiento puede transformar las verduras de productos perecederos en alimentos estables con una larga vida útil y, por lo tanto, ayudar en el transporte y distribución global de muchas variedades de verduras. El objetivo del procesamiento es impedir el deterioro microbiano y el deterioro fisiológico natural de las células vegetales. Generalmente, las técnicas incluyen escaldar, deshidratar, enlatar, congelar, fermentar y encurtir e irradiar.

Después de lavar las verduras, deben someterse a escaldado (calentamiento) en agua caliente a 88 °C (190 °F) durante dos a cinco minutos o con vapor en una cinta transportadora a 100 °C (212 °F) durante la mitad a un minuto. El escaldado inactiva las enzimas naturales que causarían decoloración y malos sabores y aromas. También sirve para reducir la cantidad de microorganismos y hacer que las verduras se vuelvan blandas para que puedan envasarse fácilmente en recipientes. Para algunas verduras, como las espinacas, las judías verdes y las coles, el paso de escaldado también sirve para eliminar los sabores fuertes (Chau *et al.*, 2022).

Después de escaldar, las verduras deben enfriarse rápidamente en agua fría o aire frío para una mejor conservación de la calidad. Las verduras están entonces listas para los diversos métodos de procesamiento de alimentos que se describen a continuación (Cincotta *et al.*, 2018).

Deshidratación

El secado es probablemente el método más antiguo de conservación de alimentos. La eliminación del agua de los vegetales se logra principalmente mediante la aplicación de calor, ya sea a través de la energía radiante del sol o del aire calentado por energía eléctrica. Una de las principales ventajas de eliminar el agua es la reducción del volumen y el peso, lo que ayuda al almacenamiento y transporte de los productos secos. Las técnicas modernas de secado son muy sofisticadas. Muchas máquinas están disponibles para realizar secado en túnel, secado al vacío, secado en tambor, secado por aspersion y secado por congelación. Aunque la liofilización produce un alimento de excelente

calidad, el costo es alto y no se ha utilizado mucho en productos vegetales (Firouzsalar *et al.*, 2019).

Envase

Poner alimentos en latas de metal o frascos de vidrio es el principal método de procesamiento de alimentos del mundo. Es particularmente útil en países en desarrollo donde la refrigeración es limitada o inexistente. En el proceso de enlatado, las verduras a menudo se cortan en pedazos, se envasan en latas y se someten a un tratamiento térmico severo para garantizar la destrucción de las esporas de bacterias. Los recipientes se sellan mientras están calientes para crear un vacío en el interior cuando se enfrían a temperatura ambiente. Las verduras enlatadas correctamente procesadas se pueden almacenar a temperatura ambiente durante años. Sin embargo, los defectos menores del proceso darán lugar a latas abombadas después de largos períodos de almacenamiento. Por razones de seguridad, el contenido de estas latas no debe consumirse. Aunque en la mayoría de los casos las latas abombadas son causadas por la formación de gas a partir de reacciones químicas entre las latas de metal y su contenido ácido, existe una remota posibilidad de que un procesamiento térmico inadecuado no destruya todas las esporas de bacterias. Y, aunque la mayoría de las esporas resistentes al calor no son patógenas, las esporas de *Clostridium botulinum* pueden sobrevivir al procesamiento insuficiente y producir toxinas mortales que causan botulismo (Narayan & Hidangmayum, 2020).

Congelación

Los alimentos congelados tienen una calidad y un valor nutritivo sobresalientes. De hecho, algunas verduras congeladas, como los guisantes verdes y el maíz dulce, pueden tener un sabor superior al de los productos frescos. La alta calidad de los alimentos congelados se debe principalmente al desarrollo de una tecnología conocida como método de congelación rápida individual (IQF), el cual es un método que no permite la formación de grandes cristales de hielo en las células vegetales. Además, dado que cada pieza se congela individualmente, las partículas no se cohesionan y el producto final no se congela en un bloque sólido. Varias técnicas de congelación se utilizan comúnmente en la conservación de

vegetales. Estos incluyen la congelación por explosión, la congelación en placa, la congelación en túnel de correa, la congelación en lecho fluidizado, la congelación criogénica y la deshidrocongelación. La elección del método depende de la calidad del producto final deseado, el tipo de verdura que se va a congelar, las limitaciones de capital y si los productos se van a almacenar o no a granel o en paquetes individuales para la venta al por menor (Van Boxstael *et al.*, 2013).

Fermentación y decapado

Tanto en vegetales fermentados como en escabeche, se utiliza ácido para conservar los productos. Las verduras en escabeche incluyen pepinos, tomates verdes, cebollas, rábanos y coles. La variedad de verduras que se utilizan para la fermentación o el encurtido puede no ser la misma que la de las verduras frescas del mercado. Debido al ambiente ácido, las verduras fermentadas o en escabeche necesitan menos tratamiento térmico antes de colocarse en los contenedores (Chau *et al.*, 2022).

Irradiación

La radiación ionizante, principalmente rayos gamma, se ha utilizado en varios países para conservar vegetales. La práctica es bastante común para evitar que las papas germinen durante el almacenamiento a largo plazo. A pesar de los estudios que muestran que los productos tratados con dosis bajas de radiación ionizante son seguros, los consumidores todavía están preocupados por esta tecnología de procesamiento y no la han aceptado (Chau *et al.*, 2022).

CAPÍTULO III

3.1. Pesticidas y residuos de pesticidas generados por la industria de vegetales

Los pesticidas son sustancias químicas que están destinadas a matar plagas. En general, un pesticida es un agente químico o biológico, como un virus, una bacteria, un antimicrobiano o un desinfectante que disuade, incapacita, mata las plagas (Bender & Heijden, 2015). La clasificación de los pesticidas se fundamenta por el organismo al que atacan: fungicidas (control de hongos), herbicidas (control de maleza) e insecticidas (control de insectos). Una peculiaridad que diferencia a los pesticidas es que están diseñados para destruir organismos vivos. Ejemplo, el dicloro **difenil** tricloroetano (DTT) que se puede llegar a los humanos mantienen a través del ecosistema (Agencia de Protección Ambiental [USEPA], 2022).

Este uso de pesticidas es tan común que el término pesticida a menudo se trata como sinónimo de producto fitosanitario. Se usa comúnmente para eliminar o controlar una variedad de plagas agrícolas que pueden dañar los cultivos y el ganado y reducir la productividad agrícola. Los pesticidas más comúnmente aplicados son insecticidas para matar insectos, herbicidas para matar malezas, roenticidas para matar roedores y fungicidas para controlar hongos, moho y hongos (Contardo *et al.*, 2014).

Los residuos de plaguicidas se refieren a los componentes de los plaguicidas que pueden permanecer sobre o en el suelo después de que se aplican a los cultivos alimentarios, definidos como cualquier sustancia o mezcla de sustancias en los alimentos para el hombre o los animales como resultado del uso de un plaguicida e incluye cualquier derivado especificado, como productos de degradación y conversión que se consideran ser de importancia toxicológica (Victoria *et al.*, 2022).

La FAO (2016) ha definido los plaguicidas como: cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluidos los vectores de enfermedades humanas o animales, especies no deseadas de plantas o animales, que causan daño o interfieren de otra manera con la producción, el procesamiento, el almacenamiento, el transporte o la

comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y productos de madera o alimentos para animales, o sustancias que puedan administrarse a los animales para el control de insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos (Manoli *et al.*, 2019).

3.2. Tipos de pesticidas

Según su naturaleza química, los pesticidas se clasifican principalmente en siete grupos; estos son organoclorados (OC), organofosforados (OP), carbamatos, piretroides, amidas, anilinas y compuestos heterocíclicos azoticos. A continuación se describen los más tóxicos (Pradhan *et al.*, 2020):

- Los organoclorados son pesticidas altamente tóxicos. En su estructura química contienen cinco o más átomos de cloro. La estructura química de este grupo de pesticidas los hace altamente persistentes en el medio ambiente. Sin embargo, el uso de estos pesticidas ahora está prohibido en muchos países debido a ciertos problemas, como su toxicidad para los humanos y su persistencia en los ecosistemas.
- Los organofosforados tienen una estructura química que los hace fácilmente degradables en la naturaleza, por lo que constituyen un grupo de plaguicidas más utilizados en casi todos los países. Estos pesticidas son productos químicos para el control de plagas comparativamente menos tóxicos pero efectivos en la actualidad. Sin embargo, su uso generalizado se ha convertido en la actualidad en un grave problema para los ecosistemas debido a la aparición de residuos en diferentes compartimentos ambientales, incluidos los recursos hídricos.
- Los grupos de plaguicidas (anilinas, piretroides, amidas, compuestos heterocíclicos azoticos) constituyen grupos comparativamente menos tóxicos. Los pesticidas piretroides derivan de un producto de origen vegetal y están hechos de flores de Pyrethrum (*Chrysanthemum cinerariaefolium*). Estos se utilizan por su rápida acción contra plagas de insectos, fácil biodegradabilidad y baja toxicidad para los mamíferos. Sin

embargo, se ha encontrado que estos pesticidas son tóxicos para los organismos acuáticos.

- Los pesticidas de amida también son menos persistentes y, en muchos estudios, se ha descubierto que se degradan por completo después de 10 semanas de su aplicación en el campo. Aunque se ha descubierto que los pesticidas de anilina son muy efectivos contra las plagas de insectos, su toxicidad para los mamíferos y los animales acuáticos los prohibió en muchos países europeos.

Estos se agrupan según los tipos de plagas que matan:

Agrupados por tipos de plagas que matan

Insecticidas – insectos

Herbicidas – plantas

Rodenticidas: roedores (ratas y ratones)

Bactericidas - bacterias

Fungicidas – hongos

Larvicidas – larvas

Basado en cuán biodegradables son:

Los pesticidas también pueden ser considerados como:

- Biodegradables: Los biodegradables son aquellos que pueden ser descompuestos por microbios y otros seres vivos en compuestos inofensivos.
- Persistentes: Mientras que los persistentes son aquellos que pueden tardar meses o años en averiarse (Narayan & Hidangmayum, 2020).
- Otra forma de clasificarlos es considerar aquellos que son formas químicas o se derivan de una fuente o método de producción común.
- Los productos químicos tóxicos en estos están diseñados para liberarse deliberadamente en el medio ambiente. Aunque cada pesticida está destinado a matar una determinada plaga, un porcentaje muy grande de pesticidas llega a un destino diferente al objetivo. En cambio, entran en el

aire, el agua, los sedimentos e incluso terminan en nuestra comida (Bender & Heijden, 2015).

- Los pesticidas se han relacionado con peligros para la salud humana, desde impactos a corto plazo como dolores de cabeza y náuseas hasta impactos crónicos como cáncer y daños reproductivos. El uso de estos también disminuye la biodiversidad general en el suelo. Si no hay productos químicos en el suelo, hay una mayor calidad del suelo y esto permite una mayor retención de agua, que es necesaria para que las plantas crezcan (Mengistie *et al.*, 2017).

3.3. Contaminantes emergentes generados por pesticidas

En este contexto, los nuevos contaminantes emergentes (CE) generados por pesticidas están siendo objeto de actuales investigaciones, dado el impacto negativo a la salud humana y al medioambiente. Se ha estudiado la toxicidad de los pesticidas DBCP, dieldrín y alacloro, catalogados por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (USEPA) como “probables cancerígenos para humanos”. También se ha encontrado potencial como disruptores endocrinos. En este sentido, se ha comprobado como a concentraciones bajas los pesticidas, dentro de ellos, la atracina, metoxicloro, malatión, entre otros perturban al sistema endocrino. Incluso pueden causar otro tipo de daños como esterilidad, defectos congénitos, inmunodepresión, problemas de crecimiento y desórdenes metabólicos (Trojan Technologies España, 2018).

En la actualidad los pesticidas son ampliamente usados en la agricultura. Estados Unidos tiene registrado unos 900 principios activos que se emplean en cerca de 20.000 compuestos pesticidas, por ejemplo, la atrazina es un herbicida con el que se controlan las malas hierbas en plantaciones de caña de azúcar y maíz (Hayes *et al.*, 2002).

Otros estudios sobre la identificación de contaminantes emergentes provenientes de herbicidas y pesticidas utilizados en las frutas y vegetales han evidenciado la presencia de residuos de plaguicidas (estereoisómeros de la permetrina) en frutas y verduras mediante el método de cromatografía líquida

quiral acoplado a espectrometría de masas en tándem (CLQ-MS/MS) (Lara, 2020). Los CE se originan a partir de una variedad de tipos de productos incluyendo productos farmacéuticos humanos, medicamentos veterinarios, nanomateriales, productos para el cuidado personal, pinturas y revestimientos. Algunos CE, como las toxinas naturales y los productos de degradación de los productos químicos hechos por el hombre también pueden formarse en el entorno natural por animales, plantas y microbios.

3.4. Contaminantes emergentes generados por los pesticidas en la industria de los vegetales

El uso de plaguicidas ha aumentado a nivel mundial con el aumento de la demanda de alimentos, la modernización de la agricultura y la comercialización de plaguicidas. En el mundo, la cantidad promedio de plaguicidas utilizados por hectárea aumentó de 0,32 kg en 1990 a 0,39 kg/ha en 2019. El promedio de la cantidad de plaguicidas utilizados por tierra de cultivo se ha mantenido estable en 0,01 kg/ha a lo largo de los años, aunque el uso de pesticidas para la agricultura aumentó de 338 toneladas de ingredientes activos en la década de 1960 a 82.560 toneladas en 2019. El aumento en el uso de pesticidas resulta del aumento la demanda de alimentos atribuida a la población aumenta de 16,7 millones en 1991 a 43 millones en 2021 (Semugabo *et al.*, 2022).

Durante las aplicaciones de pesticidas, muchos agricultores no siguen las instrucciones recomendadas. Algunos agricultores tampoco cumplen con los intervalos recomendados antes de la cosecha entre las aplicaciones de pesticidas y la cosecha de frutas y vegetales. Además, los agricultores y los vendedores del mercado usan pesticidas para aumentar las frutas y la vida útil de las verduras. La presencia de altos residuos de plaguicidas en frutas y verduras puede deberse en parte a los bajos niveles de conocimiento entre los agricultores de buenas prácticas agrícolas y métodos de agricultura sostenible, como la rotación de cultivos y la labranza (Lara, 2020).

La Organización Mundial de la Salud enfatizó que los residuos de plaguicidas son un tema prioritario y afirma que los efectos de los plaguicidas en la salud humana no son inmediatos sino a largo plazo (Verger & Al, 2020). Destacando que, la detección de residuos de pesticidas en vegetales siempre ha sido un gran

desafío, porque la composición de las sustancias objetivo es compleja y es posible que no se pueda lograr el efecto de detección esperado debido a la interferencia de múltiples sustancias de la matriz, por otro lado, se ha detectado pesticida en ríos, agua potable y leche materna; además de los envenenamientos agudos asociados con los pesticidas, que incluyen mareos y dolor de cabeza, alergias en la piel y ardor en los ojos , los peligros crónicos asociados con la exposición a largo plazo también son un problema que no se puede ignorar, como cánceres, Alzheimer, Parkinson, asma , diabetes y obesidad (Ma *et al.*, (2022)).

La ingesta humana de sustancias peligrosas a partir de residuos de pesticidas en productos agrícolas puede ser significativamente mayor que la ingesta de estas sustancias asociadas con el consumo de agua y la inhalación del aire. Por lo tanto, es muy importante monitorear los pesticidas residuales en frutas y verduras y evaluar si causan un riesgo para la salud humana (Kyu *et al.*, (2022)).

La Ley (de Control) de Productos Químicos Agrícolas carece de directrices claras sobre prácticas de aplicación de plaguicidas. De hecho, las pautas GAP desarrolladas por Food y Organización Agrícola (FAO) son mínimamente aplicadas por la extensión agrícola en trabajadores. Estas prácticas dan como resultado un aumento de los residuos de plaguicidas en frutas y verduras que salen de la granja en ruta hacia el consumidor final. Estos residuos, si se consumen, pueden representar riesgos agudos o crónicos para la salud humana según el nivel de contaminación de los residuos y/o vulnerabilidad del consumidor (FAO, 2016). En la Tabla 2, se muestra la clasificación de los pesticidas según su toxicidad:

Tabla 2 Clasificación de los pesticidas según su toxicidad

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, piedrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

Fuente: FAO (2016)

En la siguiente la tabla 3 se muestra la clasificación de los pesticidas según el tipo de organismo que controlan:

Tabla 3 Clasificación de los pesticidas según el tipo de organismo que controlan

Pesticida	Organismo que controla
Insecticida	Insecto
Acaricida	Ácaros
Fungicida	Hongos
Herbicida	Malezas
Nematicida	Nemátodos
Molusquicida	Moluscos
Rodenticida	Roedores
Avicida	Aves

Fuente: FAO (2016)

En la tabla 4, se muestra la clasificación de los plaguicidas de acuerdo a su composición química:

Tabla 4 Clasificación de los plaguicidas de acuerdo a su composición química

Clasificación	Ejemplos
Hidrocarburos clorados	Dentro de este se halla el DDT que es resistente a la biodegradación y oxidación, sus efectos permanecen más de dos años. El dieldrín es más tóxico que el DDT cuando se ingiere 5 veces y cuando es absorbido por la piel 50 veces. Además, de los ciclodienos (clordano, lindano y el heptacloro)
Clorofenoxiácidos	Usado como herbicida y se debe su toxicidad al grupo fenoxi que interfiere en el proceso hormonal de los vegetales.
Organofosfatos	Hidrocarburos clorados, paratión y metilparatión
Carbamatos	Baygón, Servín, Temik y Zactram.

Fuente: FAO (2016)

3.5. Legislación en la calidad de aguas, relacionada con pesticidas

En Ecuador, en la Constitución de la República del Ecuador (2008) se trata la conservación del medio ambiente en los siguientes artículos:

En el art. 14, se establece que los ciudadanos, tienen el derecho de vivir en un ambiente sano y equilibrado, de forma que pueda garantizarse el buen vivir y la sostenibilidad ambiental, a través de la preservación del medio ambiente, conservación de los ecosistemas y la definición de medios de protección y recuperación de los entornos afectados.

En el art. 15 se instituye la obligatoriedad del estado en promover tanto en el sector público como privado, el uso de tecnologías que presenten el menor impacto posible en el ambiente y que utilice energía no contaminante y de bajo impacto. De igual manera, se prohíbe el uso de contaminantes orgánicos persistentes de alta toxicidad y agroquímicos que se encuentren prohibidos internacionalmente.

En el art. 72 se estipula lo relacionado con el derecho a la restauración que posee la naturaleza, la cual es independiente de la obligación que posee el Estado, así como las personas naturales o jurídicas, de indemnización a aquellos que dependan de los sistemas naturales afectados. Destacando que en aquellos

casos en los que el impacto sea calificado como grave o permanente, incluidos los ocasionados por la explotación de los recursos no renovables, será responsabilidad del Estado definir los mecanismos para lograr de forma efectiva la restauración y la mitigación o eliminación de las consecuencias ambientales.

Art 395.- La Constitución reconoce los siguientes principios ambientales:

1) El Estado garantizará un modelo sustentable de desarrollo ambientalmente equilibrado y respetuoso de la diversidad cultural, que conserve la biodiversidad y la capacidad de regeneración natural de los ecosistemas, y asegure la satisfacción de las necesidades de las generaciones presentes y futuras.

2) Las políticas de gestión ambiental se aplicarán de manera transversal y serán de obligatorio cumplimiento por parte del Estado en todos sus niveles y por todas las personas naturales y jurídicas en el territorio nacional.

3) El Estado garantizará la participación activa y permanente de las personas, comunidades, pueblos y nacionalidades afectadas, en la planificación, ejecución, y control de toda actividad que genere impactos ambientales.

4) En caso de duda sobre el alcance de las disposiciones legales en materia ambiental, éstas se aplicarán en el sentido más favorable a la protección de la naturaleza.

3.6. Pesticidas detectados en vegetales, antes, durante y/o después de producción

El consumo de residuos de plaguicidas en frutas y verduras puede disminuir a lo largo de la cadena de la granja a la mesa. Dependiendo de las propiedades físicas y químicas de un pesticida dado, los residuos pueden descomponerse con el tiempo por hidrólisis, oxidación, degradación microbiana, foto degradación y degradación por calor, entre otros mecanismos. Las prácticas de almacenamiento y postcosecha en lugares industriales o domésticos también pueden afectar los residuos. A nivel nacional, Se informa que procesos como el lavado, pelado, triturado (picado, escaldado y triturado), exprimido, cocinado, molido y producción de aceite alteran la concentración de plaguicidas (Ssemugabo *et al.*, 2022).

Los métodos de manejo y procesamiento posteriores a la cosecha tienen como objetivo principal ralentizar los procesos fisiológicos y aumentar la vida útil de los productos frescos. Postcosecha el procesamiento puede reducir o aumentar la concentración de residuos de plaguicidas en los alimentos. El uso de Se ha informado que los productos químicos postcosecha para aumentar la vida útil del producto aumentan la cantidad de pesticidas en la concentración de residuos (James & Zikankuba, 2017).

En resumen, en cada etapa de la cadena alimentaria, en la postcosecha los métodos de manipulación y procesamiento pueden afectar la concentración de residuos de plaguicidas. Dado que estos pueden introducirse en cualquier etapa de la cadena alimentaria, de la granja a la mesa.

Se deben revisar todas las etapas, incluidas la producción, distribución, almacenamiento y manipulación desde la producción primaria hasta el consumo. Esta forma coloca la responsabilidad de la inocuidad de los alimentos en todas las partes interesadas a lo largo de la cadena alimentaria. Un ejemplo de este modelo es la contaminación por *Escherichia coli* (*E. coli*) en ensaladas donde se ha demostrado que las ensaladas preparadas por los vendedores ambulantes contienen más *E. coli* que las muestreadas en la finca, lo que indica que la contaminación ocurrió a lo largo de la cadena. En otros casos, algunos transportistas y vendedores aplican pesticidas para aumentar su vida útil, incluido el rociado, aplicación y fumigación (Zaidon *et al.*, 2018).

3.7. Pesticidas detectados como contaminantes en aguas

En la agricultura el intensivo empleo de plaguicidas, ineludiblemente trae como resultados que los residuos de agroquímicos en cada uno de los compartimientos ambientales puedan ser detectados: el suelo, aire y agua. Estos residuos son degradados generalmente de forma lenta motivo por el cual se hallan distribuidos ampliamente en el entorno, ocasionando graves daños a la salud humana y a la vida silvestre, aún presentados en bajas proporciones, debido a su naturaleza teratogénica, mutagénica, cancerígena y tóxica (Cincotta *et al.*, 2018).

Los pesticidas son potencialmente tóxicos para los humanos y pueden tener efectos agudos y crónicos en la salud, según la cantidad y las formas en que una persona esté expuesta. Algunos de los pesticidas más antiguos y baratos

pueden permanecer en el suelo y el agua durante años. Han sido prohibidos en los países desarrollados para uso agrícola, pero todavía se utilizan en muchos países en desarrollo (Contardo *et al.*, 2014).

Hay más de 1000 pesticidas que se utilizan en todo el mundo para garantizar que las plagas no dañen ni destruyan los alimentos. Cada pesticida tiene diferentes propiedades y efectos toxicológicos (y los efectos toxicológicos de múltiples pesticidas pueden ser mayores que la suma de sus partes) (Mustapha & Halimoon, 2015).

3.8. Factores que afectan la contaminación del agua por pesticidas

El uso generalizado de plaguicidas con fines agrícolas y no agrícolas ha dado lugar a la presencia de sus residuos en los recursos hídricos superficiales y subterráneos. Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos pesticidas, particularmente su solubilidad en agua y solventes orgánicos, caracterizada por sus coeficientes de partición octanol-agua, determinan su carácter de lixiviación en aguas superficiales y subterráneas. Dependiendo de su estabilidad química, estas sustancias pueden sufrir procesos de descomposición; por lo tanto, no solo los ingredientes activos, sino también sus metabolitos, pueden presentarse como contaminantes (Székác *et al.*, (2015). Entre los factores de afectan la contaminación del agua por pesticidas, se tiene:

- Drenaje: Las tierras de cultivo a menudo están bien drenadas y el drenaje natural a menudo se ve mejorado por los drenajes de la tierra. El agua del exceso de lluvia y riego no siempre puede retenerse dentro de la estructura del suelo. Por lo tanto, los pesticidas y residuos (también nitratos y fosfatos) pueden transportarse rápidamente para contaminar las aguas subterráneas y los suministros de agua dulce en una gran área geográfica (Chau *et al.*, 2022).
- El pesticida: Los pesticidas individuales tienen propiedades únicas y muchos factores variables (incluidos los que se indican a continuación) determinan el riesgo específico en términos de contaminación del agua (Bender & Heijden, 2015).

- Ingredientes activos en la formulación del plaguicida. Además de los contaminantes que existen como impurezas en los ingredientes activos. Aditivos que se mezclan con los ingredientes activos (agentes humectantes, diluyentes o solventes, extensores, adhesivos, tampones, conservantes y emulsionantes). Degradado que se forma durante la degradación química, microbiana o fotoquímica del ingrediente activo (Contardo *et al.*, 2014).
- Vida media del pesticida: Cuanto más estable es el pesticida, más tiempo tarda en descomponerse. Esto se puede medir en términos de su vida media, cuanto más tarde en descomponerse, mayor será su persistencia. La vida media es exclusiva de los productos individuales, pero varía según los factores ambientales y de aplicación específicos (Manoli *et al.*, 2019).
- Movilidad en el suelo: Todos los pesticidas tienen propiedades de movilidad únicas, tanto vertical como horizontalmente a través de la estructura del suelo. Los herbicidas residuales aplicados directamente al suelo están diseñados para adherirse a la estructura del suelo (Cincotta *et al.*, 2018).
- Solubilidad en agua: Muchos pesticidas son solubles en agua por necesidad para que puedan aplicarse con agua y ser absorbidos por el objetivo. Cuanto mayor sea la solubilidad del plaguicida, mayor será el riesgo de lixiviación. Los herbicidas residuales son generalmente de menor solubilidad para ayudar a la unión del suelo, pero su persistencia en el suelo puede causar otros problemas (Chau *et al.*, 2022).
- Actividad microbiana: Los pesticidas en el suelo se descomponen principalmente por la actividad microbiana. Cuanto mayor es la actividad microbiana, más rápida es la degradación. La pérdida de residuos de pesticidas también puede ocurrir por evaporación y foto descomposición (Samsuddin *et al.*, 2015).
- Temperatura del suelo: La actividad microbiana del suelo y la descomposición de los pesticidas está relacionada en gran medida con la temperatura del suelo (Samsuddin *et al.*, 2015).
- Tasa de aplicación: cuanto más pesticida se aplica, más tiempo permanecen las concentraciones significativas (Chau *et al.*, 2022).

CAPÍTULO IV

4.1. Tratamientos de remediación para los contaminantes emergentes

4.1.1. Estrategia para la Eliminación de Contaminantes Emergentes

Método de foto degradación

Los micro contaminantes orgánicos pueden ser fitodegradados en presencia de la luz solar de forma directa o indirecta. En caso de mecanismo directo de degradación del micro contaminante; su propiedad química decide el nivel umbral de foto energía que conduce a la degradación de los enlaces que se presentan entre los micro contaminantes (Chau *et al.*, (2022).

Asimismo, la foto degradación del micro contaminante por mecanismo indirecto promueve oligoelementos por ROS que se produce por la acción de los fotosensibilizadores como el nitrato, nitrito o sustancias químicas cromóforas que degradan la materia orgánica presente en el agua. Muchos estudios realizados sobre la foto degradación de micro contaminantes orgánicos en condiciones de laboratorio con luz solar simulada y en aguas naturales nos reconocieron que la foto degradación de micro contaminantes orgánicos es el mecanismo clave de eliminación (Narayan & Hidangmayum, 2020).

Método adsorbente

En las últimas décadas se han publicado numerosas revisiones que muestran la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas residuales mediante el uso de diferentes adsorbentes. Se han realizado investigaciones sobre el tratamiento de diversos contaminantes emergentes del agua y lodos de aguas residuales, sedimentos y suelo, pesticidas, productos farmacéuticos humanos del medio ambiente (Van Boxstael *et al.*, 2013). En los últimos años se han desarrollado varios nanomateriales que se pueden utilizar como adsorbentes eficaces para la absorción de contaminantes emergentes de los efluentes. Las capas de grafeno se producen mediante la exfoliación del grafito mediante el uso de agentes oxidantes; metano y otros hidrocarburos depositados por la deposición de vapor químico, el ultrasonido también se puede utilizar para la síntesis de grafeno (Manoli *et al.*, 2019). Los métodos involucrados en la producción de nanotubos de carbono son principalmente la deposición química de vapor, así como la

deposición química de vapor por combustión, la descarga de arco usando electrodos de carbono y la ablación láser usando grafito. Curiosamente, el tratamiento efectivo de los contaminantes emergentes involucra tanto el grafeno como los nanotubos de carbono (Bender & Heijden, 2015). Además, los carbones activados, los nanotubos de arcilla, la sílice mesoporosa y los oligoelementos compuestos a medida, los oligoelementos nanocompuestos de nanotubos/nanofibras de carbono y los oligoelementos de silicato en capas, biocarbón, etc. también se utilizan como adsorbentes.

4.2. Factores abióticos que influyen en la absorción de contaminantes emergentes por las plantas

Uno de los principales componentes del suelo, los ácidos húmicos, desempeña un papel importante en la absorción de contaminantes emergentes. Por ejemplo, el contenido húmico es determinante para la retención de contaminantes emergentes, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), en el suelo. Mientras que, en el caso de los ENM, la biodisponibilidad general hacia las plantas se ve influenciada negativamente por el contenido húmico, ya que los ENM tienden a formar oligoelementos agregados en el suelo. Los ácidos húmicos también pueden actuar como adsorbentes de ciertas sustancias químicas como los policlorobifenilos (PCB) y los bifenilos policlorados (PPCP) (Bender & Heijden, 2015).

El suelo enriquecido con una capa superior de humus significa una mayor cantidad de PCB. Algunos componentes del suelo, como las arcillas coloidales, actúan como transportadores de PPCP en el suelo. La biodisponibilidad de los contaminantes emergentes está influenciada por el pH. Si el pH es alcalino, aumenta la biodisponibilidad de los contaminantes emergentes debido al aumento del crecimiento microbiano. El pH ácido facilitó la adsorción de contaminantes emergentes en el suelo. Esta adsorción generalmente se debe a interacciones entre el donante y el aceptor y el complejo de esfera externa e interna en el suelo. Cuando los contaminantes emergentes se filtran a las capas inferiores del suelo, se vuelven menos biodisponibles para las raíces de las plantas (Chau *et al.*, 2022).

Algunos factores, como la movilidad y el envejecimiento del suelo, influyen enormemente en la absorción de contaminantes emergentes por parte de las plantas. Además, la conductividad hidráulica, la humectabilidad del suelo y la capacidad de hinchamiento afectan el transporte de contaminantes emergentes en las plantas. Los iones divalentes y los agentes quelantes pueden influir significativamente en la absorción de contaminantes emergentes, debido a la capacidad de intercambio catiónico del suelo. En algunos casos, los residuos del suelo se forman por el intercambio potencial de productos químicos con el suelo (Contardo *et al.*, 2014).

4.3. Incidencia de pesticidas en agua

Con base en la Evaluación Nacional de la Calidad del Agua (NAWQA) en EE. UU, los pesticidas se encuentran con más frecuencia en aguas superficiales que en aguas subterráneas, siendo 25 pesticidas detectados más del 10 % del tiempo en aguas superficiales y el 2 % del tiempo en aguas subterráneas de diversos usos de la tierra. en uso agrícola, urbano y mixto. Esto demuestra que la presencia de pesticidas en aguas superficiales es frecuente debido a la movilización directa y rápida de pesticidas por tierra a través de la escorrentía superficial. El agua subterránea que es menos vulnerable a la contaminación por pesticidas puede explicarse por la lenta tasa de infiltración de agua a través del suelo hacia el acuífero. Sin embargo, el tiempo de viaje prolongado permite que los plaguicidas sufran transformación, dispersión y absorción, lo que hace que la contaminación de las aguas subterráneas sea más difícil de recuperar una vez contaminadas. De los 25 pesticidas, 11 de ellos son herbicidas que se aplican ampliamente en el campo agrícola, 7 son herbicidas que se usan ampliamente en entornos urbanos y 6 son insecticidas que se aplican tanto en entornos agrícolas como urbanos (Muhammad & Risky, 2021).

En áreas no desarrolladas, los pesticidas detectados en aguas superficiales y aguas subterráneas poco profundas son menos frecuentes. En entornos de uso mixto de la tierra, la frecuencia de ocurrencia de pesticidas detectados en la cuenca de drenaje de arroyos es similar a los entornos agrícolas o urbanos debido a la contribución de pesticidas de múltiples fuentes. De manera similar,

la frecuencia de detección en aguas subterráneas poco profundas prevalece sobre los principales acuíferos. Según la investigación, los pesticidas que ocurrieron con mayor frecuencia en los arroyos y aguas subterráneas son los cinco herbicidas agrícolas: atrazina con su degradado, deetilatrazina, metolacloro, cianazina, alacloro y acetoclor, los cinco herbicidas no agrícolas: simazina, prometón, tebutiuron, 2,4-D y diurón, así como los 3 insecticidas de uso más extendido: diazinón, clorpirifos y carbarilo. A modo de comparación, el insecticida se encontró con mayor frecuencia en los arroyos urbanos que en las aguas subterráneas urbanas y también se encontró en una concentración más alta en comparación con los entornos agrícolas (Trautmann *et al.*, 2020).

El uso histórico de plaguicidas con sus productos degradados y residuos, como los organoclorados, se encuentra principalmente en el suelo, los sedimentos y el tejido celular de la biota. Revisión de un país mayoritariamente agrícola de China, la historia del uso de organoclorados en las actividades agrícolas condujo a los diferentes niveles de contaminación por pesticidas en las aguas subterráneas, lo que se debe principalmente a las condiciones hidrogeológicas extremas. La lixiviación de pesticidas y sus metabolitos hacia abajo desde la superficie del suelo había contaminado las cuencas poco profundas de China (Székács *et al.*, 2015).

A pesar de la gran importancia de los plaguicidas para mantener una buena calidad y proteger los cultivos o las materias primas, plantean un alto grado de preocupación en la salud humana debido a la tendencia de los plaguicidas a bioacumularse en la membrana celular humana, lo que interrumpe el funcionamiento del sistema corporal. Los humanos están expuestos a los pesticidas en el agua principalmente a través del contacto dérmico y la ingestión (Muhammad & Risky, 2021). Se ha demostrado que la exposición a pesticidas produce inmunosupresión, alteración hormonal, reducción de la inteligencia, distorsión reproductiva y cáncer. Los impactos de la exposición de los seres humanos a los plaguicidas se pueden clasificar en problemas de salud agudos y problemas de salud crónicos. Los problemas de salud crónicos abarcan efectos neurológicos como la aparición de la enfermedad de Parkinson, la reducción de la capacidad de atención, los trastornos de la memoria, los problemas reproductivos, la interrupción del desarrollo infantil, los defectos de nacimiento y

el cáncer. Los efectos agudos para la salud dependen de la toxicidad del pesticida y los efectos más comunes son visión reducida, dolores de cabeza, salivación, diarrea, náuseas, vómitos, sibilancias, coma e incluso la muerte. El envenenamiento moderado por pesticidas lleva a imitar asma intrínseca, bronquitis y gastroenteritis (Zaidon *et al.*, 2018).

El estudio sobre la utilización de marcadores biológicos para asociar los efectos de la exposición a plaguicidas a la salud humana sería útil para evaluar el riesgo para la salud. Un estudio revisado por Samsuddin *et al.* documentaron que las poblaciones que están crónicamente expuestas a dosis bajas de pesticidas mixtos tienen más probabilidades de tener enfermedades cardiovasculares (Muhammad & Risky, 2021). Otro artículo reveló que el endosulfán condujo a la sobreexpresión de estromelinas, una proteína de la familia de las metaloproteinasas, que a su vez degeneró las proteínas involucradas en la progresión de la aterosclerosis.

Además, pocos trabajos han revisado si la exposición a pesticidas podría reducir la calidad del semen, disminuir el conteo de espermatozoides y cambiar la morfología de los espermatozoides (Zaidon *et al.*, 2018). La literatura también informó que los agricultores tenían una alta probabilidad de inducir cáncer de próstata y asma alérgica o no alérgica debido a la exposición frecuente al pesticida clorado. En estudios con animales, se estudió el efecto de genotoxicidad de la exposición de organofosforados a niños orang-asli, que se observa a través de los cambios en la longitud de la cola del cometa. Otro estudio en animales también encontró que las ratas expuestas a organofosforados resultaron en alteraciones hormonales y de testosterona en los testículos (Samsuddin *et al.*, 2015).

Como medida para proteger la salud pública, los gobiernos nacionales han implementado niveles de referencia para pesticidas en el agua potable. Existen varios valores guía, de los cuales pocos son emitidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS), Estados Unidos, Australia, la Unión Europea y Japón. Los valores de referencia pueden diferir en función de las condiciones socioeconómicas, dietéticas, geográficas e industriales (Muhammad & Risky, 2021).

4.4. Destino y transporte de los pesticidas

El estudio del destino y transporte de plaguicidas es importante para conocer su circulación en la biosfera. Los pesticidas cumplen una variedad de destinos después de ser aplicados en la Tierra. El pesticida que no es absorbido por las plantas será retenido en el suelo o sujeto a degradación en otras formas químicas (Muhammad & Risky, 2021).

Los pesticidas solubles serán arrastrados por las moléculas de agua, especialmente durante los eventos de precipitación, filtrándose hacia abajo en las capas del suelo y eventualmente alcanzando las aguas subterráneas. De lo contrario, esos productos químicos insolubles fuertemente ligados a las partículas del suelo se acumulan en la capa superior del suelo, que tiene una alta posibilidad de sufrir escorrentías y erosión de las aguas superficiales, contaminando lagos, arroyos y ríos con pesticidas (Mustapha & Halimoon, 2015).

Los plaguicidas son más susceptibles a la escorrentía inmediatamente después de la aplicación en la superficie del suelo entre 0,25 y 0,85 cm de la superficie del suelo (Bender & Heijden, 2015). La contaminación por pesticidas en el agua también contribuyó con los pesticidas volatilizados en la atmósfera, en la que se volvieron a depositar en la lluvia durante el evento de lluvia y luego ingresaron a los cuerpos de agua superficiales y al suelo. Sin embargo, esta vía es relativamente insignificante. En general, los pesticidas ingresan al sistema hidrológico principalmente a través de la pérdida superficial y la lixiviación a través de las capas del suelo, por lo que el grado de contaminación por pesticidas en el agua se ve afectado por las propiedades del pesticida, las características del suelo, las condiciones del sitio, así como las prácticas de aplicación y manejo de los mismos. pesticida (Narayan & Hidangmayum, 2020).

4.5. Cantidades de pesticidas encontradas en agua

La Tabla 5 muestra el valor de referencia para un cierto número de plaguicidas en el agua potable emitido por la OMS como medida para proteger la salud pública, lo que permitió establecer criterios relacionados con la calidad del agua apta para el consumo humano a largo plazo.

Tabla 5 Valor de referencia del nivel de plaguicidas en el agua potable

Pesticida	Valor de referencia (microgramos/L)
Alacloro	20
Acifluorfen	-
Aldicarb	10
Atrazina	2
Bentazona	300
Butaclor	-
Carbofurán	40
Carbofurano	7
Clordano	0,2
Clorotoluron (3	30
2,4-DB	90
Dibromocloropro pan(DBCP)	0,2
1,2-dicloropropano	5
DDT	2
hexaclorobenceno	1
Glifosato	700
Isoproturón	9
Lindano	2
Metolacoloro	10
Molinato	6
Pentaclorofenol	9
Permetrina	20
Propanilo	20
Profam	-
Propazine	-
Piridato	2
Simazina	2
Simetrina	-
Stirofos	-
Sweep	-
Ácido 2, 4, 5- triclorofenoxiacético	9
Terbutilazina	7
Triademefon	-
Triciclazol	-
Trifluralina	20

Fuente: Muhammad y Risky (2021)

4.6. Método de tratamiento de agua contaminada con pesticidas. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se reconocen como tecnologías limpias para el tratamiento de aguas que contienen contaminantes recalcitrantes y biorrefractarios, como los pesticidas. Se ha adoptado como tecnología reciente de purificación de agua debido a la viabilidad termodinámica y al amplio espectro de aplicabilidad (Cincotta *et al.*, 2018).

El método convencional de los procesos de tratamiento de plaguicidas abarca la coagulación-floculación, la adsorción, la filtración y la sedimentación, que se basan en la transferencia de fase de los contaminantes. A menudo se incurre en esos métodos con un costo operativo relativamente alto y pueden causar una contaminación secundaria, como la formación de lodos. Además, el uso indiscriminado y la presencia de una amplia gama de formulaciones de pesticidas disponibles en todo el mundo dificultan la eliminación del compuesto de pesticida en el agua. Por lo tanto, se requieren procesos de tratamiento alternativos para buscar un método factible y a largo plazo para tratar el agua contaminada con pesticidas (Mustapha & Halimoon, 2015).

El concepto principal de POA en el proceso de tratamiento de agua se basa en la generación in situ de radicales hidroxilos altamente reactivos que oxidan indiscriminadamente una amplia gama de contaminantes orgánicos recalcitrantes para la mineralización completa de contaminantes orgánicos a dióxido de carbono, agua y sales minerales y capaces de transformando el compuesto del plaguicida en especies más biodegradables. Los radicales hidroxilos se pueden producir a partir de diferentes vías utilizando una combinación de oxidantes, catalizadores e irradiación ultravioleta, lo que hace que la clasificación de los POA se base en la fuente de generación de radicales hidroxilos (OH) (Muhammad & Risky, 2021). La Tabla 6 muestra algunas de las combinaciones de POA.

Tabla 6 Combinación de procesos de oxidación avanzada (POA)

POAs	Combinación
Fotocatálisis	UV/TiO ₂ ; UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂
Basado en fenton	Fenton: Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ Foto-fenton Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV
Basado en ozono	O ₃ /H ₂ O ₂ ; O ₃ /UV; O ₃ /UV/H ₂ O ₂
Sonólisis	Ultrasonido (US)/O ₃ ; US/H ₂ O ₂ ; US/UV/TiO ₂
Oxidación electroquímica	ElectroFenton: Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (e ⁻) SonoElectroFenton: US/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (e ⁻)

Fuente: Muhammad y Risky (2021)

La integración de varios POA en una secuencia de procesos de tratamiento de agua complementarios es un método común que produce un efluente más biodegradable que puede ser tratado posteriormente por el proceso biológico convencional para reducir el consumo de reactivos y, por lo tanto, más económico en comparación con los POA solos (Saenz, 2017). Con base en estudios previos, los POA se recomiendan como pasos de pretratamiento para convertir el pesticida en intermediarios más biodegradables, seguidos luego por un proceso de tratamiento biológico para convertirlos en biomasa, dióxido de carbono, ácido clorhídrico, biogás y agua. Esto se debe principalmente a la eliminación ineficiente de la demanda química de oxígeno (DQO) a granel por parte de los POA a un nivel por debajo del estándar de regulación para algunos compuestos pesticidas recalcitrantes (Zaidon *et al.*, 2018).

En el campo de los POAs, las reacciones de Fenton se han estudiado ampliamente para la remediación de agua contaminada con pesticidas debido a la tasa más rápida de eliminación de contaminantes y su capacidad para mineralizar completamente una amplia variedad de compuestos orgánicos. En el proceso de Fenton, el reactivo de Fenton, que se prepara agregando sales de hierro como catalizador en la solución de peróxido de hidrógeno para generar fuertes radicales hidroxilo en una condición ácida.

Los mecanismos generales del proceso de Fenton se muestran en la Tabla 5. Vale la pena señalar que la tasa de agotamiento de Fe²⁺ es comparativamente más alta que la tasa de regeneración de Fe²⁺ a partir de Fe³⁺, como se ilustra en la Tabla 5 Reacción 2. Debido a esto, la adición de Fe²⁺ o FeSO₄ en

presencia del medio con peróxido de hidrógeno es necesario para que tenga lugar la reacción de Fenton continua, lo cual no es económico. Además, agregar más Fe^{2+} da como resultado más lodos de hierro producidos que deben manejarse de manera adecuada para evitar la contaminación secundaria (Muhammad & Risky, 2021).

Los inconvenientes pueden superarse incluyendo la radiación ultravioleta en el sistema Fenton, que se conoce comúnmente como proceso foto-Fenton. La presencia de radiación UV visible con el reactivo de Fenton mejora la eficiencia del proceso debido a la capacidad de producir una fuente adicional de radicales hidroxilos a través de la fotólisis del peróxido de hidrógeno y la foto reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} como se ilustra en la Tabla 6 Reacción 3, que posteriormente aumenta el hidroxilo rendimientos de radicales y reducen la cantidad de Fe^{2+} requerida en la reacción de Fenton (Zaidon *et al.*, 2018).

Se ha estudiado el estado óptimo del sistema Fenton centrándose en el pH, la dosis de Fe^{2+} y la dosis de H_2O_2 (Chau *et al.*, 2022). Según el estudio, el pH del sistema debe mantenerse en 3, porque esta es la condición óptima para que la descomposición del peróxido de hidrógeno produzca radicales de hidrógeno y evite la eliminación de radicales hidroxilos a través de la disociación y la auto descomposición del peróxido de hidrógeno, como se ilustra en la Reacción 5 de la Tabla 6. Además, un valor de pH más bajo que es inferior o igual a 3 inhibe la aparición de la precipitación de hierro, lo que mejora la transmisión de la radiación UV al agua. La dosificación de peróxido de hidrógeno depende de la DQO del agua, donde la relación DQO: H_2O_2 óptima es de 1:2,2 y 1:4,4 para el tratamiento foto-Fenton y Fenton, respectivamente. Para la dosificación de Fe^{2+} , la proporción óptima de H_2O_2 : Fe^{2+} es de 50:1 y 100:1 para el tratamiento con foto-Fenton y Fenton, respectivamente (Muhammad & Risky, 2021).

Como se puede observar, el tratamiento foto-Fenton redujo a la mitad el consumo de H_2O_2 y Fe^{2+} en comparación con el proceso Fenton, lo que demostró que el proceso foto-Fenton es más económico, más eficiente en la remoción de contaminantes y produce menos lodos. Otro estudio bibliográfico informó que la reacción de foto-Fenton eliminó con éxito seis pesticidas solubles en agua específicos que el proceso catalítico de TiO_2 elimina de manera ineficaz. Sin embargo, los principales inconvenientes del proceso foto-Fenton son la adición

periódica de peróxido de hidrógeno que aumenta el costo operativo y el uso de fuentes de luz visible UV (Mustapha & Halimoon, 2015).

Tabla 7 Reacciones químicas del proceso Fenton/foto-Fenton

Reacción	Fenton/Foto-Fenton Reacción	Explicación
1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \cdot OH$ $+ OH^-$	Iniciación de la cadena. Los iones ferrosos (Fe ²⁺) catalizaron la oxidación del peróxido de hidrógeno, generando radicales hidroxilos.
2	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+$ $+ HO_2 \cdot$ $Fe^{3+}HO_2 \cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$ $Fe^{3+} + O_2 \cdot^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	Mecanismos implicados en la regeneración de Fe ²⁺ .
3	$h\nu H_2O_2 \rightarrow 2OH$ $Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + OH$	La presencia de radiación UV visible en la reacción de Fenton aumenta la producción de radicales hidroxilos y regenera el Fe ²⁺ .
4	$R + H_2O_2 \rightarrow P1$ $R + \cdot OH \rightarrow P2$	El radical reactivo une los contaminantes.
5	$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ $H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$	Reacciones que eliminan el radical hidroxilo.

Fuente: Muhammad y Risky (2021)

Además, la fotocatalisis heterogénea es otra opción atractiva para restaurar el agua contaminada con pesticidas, que implica el uso de fotocatalizadores sólidos para formar una suspensión coloidal bajo la radiación solar para eliminar las sustancias tóxicas en el agua. Se ha demostrado que la degradación fotocatalítica heterogénea es capaz de eliminar una amplia gama de pesticidas y los pesticidas comunes que se están probando son triazina, tiocarbamida, pesticida fosforado y clorado. El catalizador sólido actúa como un sitio activo para la adsorción de reactivos y la desorción de productos. El TiO₂ es el semiconductor más común utilizado como fotocatalizador debido a su rentabilidad, alta estabilidad, no toxicidad y eficiencia fotocatalítica única (Bender & Heijden, 2015).

La Tabla 7 resume el mecanismo de reacción implicado en la reacción de fotocatalisis heterogénea. Dado que el TiO₂ tiene una energía de banda prohibida de 3,2 V, se requiere una adsorción de luz ultravioleta igual o mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor para activar o inducir la separación de carga. Después de la excitación, el electrón se moverá de la banda de valencia a la banda de conducción, formando pares electrón-hueco que actúan como donantes o aceptores de electrones para las moléculas que están en contacto con el semiconductor (Muhammad & Risky, 2021). En la superficie del semiconductor, los pares electrón-hueco generados experimentan reacciones redox en la solución acuosa para producir radicales hidroxilos (Reeves *et al.*, 2019).

Los radicales reactivos atacarán entonces a los contaminantes en la solución. Este proceso descompone gradualmente el contaminante, evitando la producción de residuos y lodos, reduciendo así la probabilidad de contaminación secundaria. Además, el catalizador permanece sin cambios durante la operación, por lo que no se requieren productos químicos consumibles. Además, el contaminante se adsorbe fuertemente en la superficie del catalizador sólido, lo que hace que el proceso foto catalítico sea capaz de eliminar los contaminantes de manera efectiva incluso con una concentración muy baja de contaminantes en solución, lo que ahorra costos de producción de agua (Zaidon *et al.*, 2018).

Sin embargo, este proceso se basa en la absorción UV para la activación y solo el 5% de la radiación solar cae dentro del rango UV, lo que resulta en una menor eficiencia de producción de radicales reactivos. El estudio para mejorar el rendimiento de TiO₂ se ha estudiado ampliamente, que es a través del dopaje de TiO₂ con iones extraños para reducir la energía de banda prohibida de TiO₂, lo que facilita la generación de radicales reactivos bajo luz visible (Tankiewicz, 2019).

Tabla 8 Reacción química de la reacción de fotocatalisis heterogénea

Mecanismos heterogéneos de fotocatalisis	Explicación
$Fotocatalizador + hv \rightarrow h^+ + e^-$	Los semiconductores absorben la luz ultravioleta produciendo pares de agujeros de electrones.
$h^+ + H_2O \rightarrow \cdot OH + h^+ [Oxidación]$	La reacción de los agujeros en la banda de valencia con las moléculas de agua en la superficie del catalizador produce un radical hidroxilo.
$e^- + O_2 \rightarrow \cdot O_2^- [Reducción]$	La reacción del electrón en la banda de conducción con el oxígeno genera un radical superóxido, que luego sigue reaccionando para producir un radical hidroxilo.
$\cdot O_2^- + H^+ \rightarrow \cdot OOH$	
$2\cdot OOH \rightarrow O_2 + H_2O_2$	
$H_2O_2 + \cdot O_2^- \rightarrow \cdot OH + OH^- + O_2$	Otros mecanismos implican en la producción de radicales hidroxilos.
$h^+ + OH^- \rightarrow \cdot OH$	
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2\cdot OH$	
$h^+ + contaminante \rightarrow (contaminante)^+$	

Contaminante +
($\cdot OH, h^+, \cdot OOH$ o O_2^-) →
producto de degradación

Los radicales reactivos atacan o degradan el contaminante en solución.

Fuente: Muhammad y Risky (2021)

CAPÍTULO V

5.1 Discusión y conclusiones

Los resultados de este estudio brindan información significativa sobre los residuos de pesticidas y la contaminación bacteriana en frutas y verduras. De acuerdo con los resultados, los residuos de organofosforados, organoclorados, carbamatos y piretroides dominaron las muestras vegetales. Los ingredientes activos de plaguicidas más detectados fueron oxifluorfen, cihalotrina (lambda y gamma), profenofos, triadimenol, clorpirifos, triadimefón, endosulfán (beta), carbofurano y dieldrín mientras que *Enterobacter E. coli*, *Salmonella*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Citrobacter*, *Klebsiella oxytoca* y *Salmonella* estaban aislados.

Se encontró una asociación significativa entre los residuos de plaguicidas y la contaminación bacteriana. La presencia de residuos de plaguicidas en las hortalizas frescas influyó en la contaminación bacteriana, lo que significa los efectos del uso de plaguicidas en la contaminación bacteriana de las hortalizas frescas. La falta general de adherencia tanto a las buenas prácticas agrícolas como a las buenas prácticas de higiene en los nodos de producción y comercialización de las cadenas de suministro de hortalizas de los pequeños agricultores puede explicar esto.

El aumento de la aplicación antropogénica de enormes sustancias químicas orgánicas y su mala gestión de la eliminación de estas sustancias químicas en el medio ambiente plantea grandes interrogantes en relación con la seguridad alimentaria. La biodegradación, la fotodegradación y determinados factores ambientales eliminan en cierta medida los contaminantes emergentes. Además, las especies de plantas también tienen un papel importante en la eliminación de contaminantes emergentes del medio ambiente. Aunque los contaminantes emergentes son muy inferiores en cantidad y aún persisten en un entorno que promueve el crecimiento y desarrollo de las plantas de oligoelementos. Este contaminante emergente presente en la parte de la raíz, con la menor en frutos y granos. Otro aspecto de la acumulación de contaminantes emergentes surge

cuando los químicos se bioacumulan en plantas con un alto contenido de lípidos. Esto podría ser posible debido a la solubilidad de los compuestos emergentes en las moléculas de lípidos. En general, la absorción de contaminantes emergentes con plantas podría plantear un problema importante para la inocuidad de los alimentos y la seguridad alimentaria.

Por lo tanto, para proteger a los agricultores y consumidores y garantizar la sostenibilidad del sector agrícola, se deben considerar algunas de las siguientes recomendaciones: i) Se deben organizar sesiones de capacitación con un método fácil de entender para educar a los agricultores sobre las consecuencias del uso indebido de plaguicidas. Estos requieren un enfoque que facilite el intercambio y la cooperación entre las partes interesadas (agricultores, autoridades, minoristas y productores); ii) Debe promoverse el uso seguro de pesticidas, como la implementación de regulaciones efectivas de protección de cultivos y la concientización sobre los residuos de pesticidas en varios productos agrícolas; iii) Las campañas de monitoreo deben expandirse a varias fuentes: fincas, mercados, incluyendo tiendas de alimentos orgánicos, alimentos importados, etc.

La ocurrencia de plaguicidas en el agua plantea un efecto deletéreo sobre la salud humana, donde la magnitud del efecto depende de la solubilidad, vida media, capacidad de adsorción, biodegradabilidad de los compuestos plaguicidas. En el futuro, los pesticidas químicos seguirán desempeñando un papel vital en el manejo de plagas. A pesar de las evaluaciones de la eficacia, la facilidad de uso y el costo de los pesticidas, se deben tener en cuenta los posibles efectos adversos de los pesticidas para lograr un manejo de plagas sostenible a largo plazo. Se debe mejorar la investigación en el campo del desarrollo y las tecnologías de pesticidas para un manejo de plagas compatible con una base ecológica. La evaluación de la gestión de residuos de plaguicidas, el destino de los plaguicidas y la tecnología de aplicación sería útil para reducir los impactos adversos en la salud de los plaguicidas y sus alternativas. Sin justificación alguna para la eliminación total del plaguicida químico, se recomienda a los usuarios de plaguicidas que sustituyan el uso de plaguicidas sintéticos por biopesticidas que ejercen un menor impacto ambiental y también que aseguren la correcta aplicación de plaguicidas en el sistema agrícola.

Además, el Manejo Integrado de Plagas (MIP) es una estrategia ideal para el manejo de plagas e insectos en entornos urbanos y agrícolas que ofrecen prevención a largo plazo de plagas por medios naturales. Con el plaguicida selectivo como respaldo en IPM, el uso de plaguicidas podría reducirse en mayor medida, reduciendo la aparición de compuestos de plaguicidas en el agua. En cuanto a las medidas de seguridad, los cuerpos de agua en los que se hayan detectado compuestos plaguicidas deben someterse a un monitoreo constante y el agua potable debe someterse a procesos avanzados de tratamiento del agua si así se requiere.

Referencias bibliográficas

- Acosta, B. (2021). *Que son los vegetales. Tipos*.
<https://www.ecologiaverde.com/que-son-los-vegetales-3177.html>
- Anadón, N. (2009). Contaminantes emergentes de los alimentos. Evaluación del riesgo toxicológico. *Revista de Toxicología*, 26(1), 21-22. ISSN: 0212-7113 <https://www.redalyc.org/pdf/919/91917289019.pdf>
- Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (2016). The 2014 European Union report on pesticide residues in food. *EFSA Journal*, 14(4), 4611. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.2903/j.efsa.2016.4611>
- Bender, S., & Heijden, M. (2015). Soil biota enhance agricultural sustainability by improving crop yield, nutrient uptake and reducing nitrogen leaching losses. *J Appl Ecol*, 52(1), 228-239. DOI: 0.1111/1365-2664.12351 <https://doi.org/10.1111/1365-2664.12351>
- Chau, N., Dang, B., & Van Hop, N. (2022). Assessment of pesticide use and pesticide residues in vegetables from two provinces in Central Vietnam. *PLoS ONE*, 17(6). DOI: 10.1371/journal.pone.0269789. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0269789>
- Cincotta, F., Verzera, A., Tripodi, G., & Conduro, C. (2018). Volatile emerging contaminants in melon fruits, analysed by HS-SPME-GC-MS. *Food Add Contamin Part A*, 35(3), 512-518. DOI: 10.1080/19440049.2017.1401738?journalCode=tfac20 <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19440049.2017.1401738?journalCode=tfac20>
- Constitución de la República del Ecuador. (2008). Registro Oficial 449 de 20-oct.-2008. https://www.defensa.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2021/02/Constitucion-de-la-Republica-del-Ecuador_act_ene-2021.pdf
- Contardo, V., Schwanemann, T., & Pflugmacher, S. (2014). Uptake of a cyanotoxin, β -Nmethylamino- l-alanine, by wheat (*Triticum aestivum*). *Ecotoxicol Environ Saf*, 104, 127-131. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.01.039 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0147651314000542?via%3Dihub>
- Fernández, L. (10 de Julio de 2020). *Contaminantes emergentes: definición, ejemplos y cómo nos afectan*. Obtenido de Biología: <https://www.ecologiaverde.com/contaminantes-emergentes-definicion-ejemplos-y-como-nos-afectan-2468.html>
- Firouzsafari, N., Shakerkhatibi, M., & Pourakbar, M. (2019). Pyrethroid pesticide residues in a municipal wastewater treatment plant: occurrence, removal efficiency, and risk assessment using a modified index. *J.Wat Proc Eng*, 29, 793. DOI: [10.1016/j.jwpe.2019.100793](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100793)

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714418308651?via%3Dihub>

- Gerage, J., Gasques, A., & Vieira, M. (2017). Food and nutrition security: pesticide residues in food. *Nutrire*, 3, 1-8. DOI:10.1186/s41110-016-0028-4 <https://link.springer.com/article/10.1186/s41110-016-0028-4>
- González , C., Zacarías , I., Domper, F., Fonseca , M., & Lera , M. (2014). Evaluación de un programa de entrega de frutas con educación nutricional en escuelas públicas rurales de la Región Metropolitana. *Rev Chil Nutr*; 41(3), 228-35. http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_nlinks&ref=1904773&pid=S2308-0531201900020001200050&lng=es
- Hayes, T., Collins, A., & Lee, M. (2002). Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide, atrazine, at low ecologically relevant doses. *Proc. of Nat. Acad. of Sci. (US)* 99: 5476-5480. DOI: 10.1073/pnas.082121499. <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.082121499>
- James, A., & Zikankuba, V. (2017). Postharvest management of fruits and vegetable: A potential for reducing poverty, hidden hunger and malnutrition in sub-Saharan Africa. *Cogent Food Agric*, 3(13), 52. DOI: 10.1080/23311932.2017.1312052. <http://doi.org/10.1080/23311932.2017.1312052>
- Justin, N., Precilia, T., & Francis, A. (2022). Evaluation of farmer's knowledge on pests and diseases of vegetables and their management practices in three different agroecological zones in Cameroon. *AVRDC–The World Vegetable Center*. <http://humidtropics.cgiar.org/wp-content/report2013docs/Cameroon%20Crop%20protect%20study%20Report.pdf>
- Kapeleka, J. (2020). Co-exposure risks of pesticides residues and bacterial contamination in fresh fruits and vegetables under smallholder horticultural production systems in Tanzania. *PLoS One*, 15(5), 5345. DOI: 10.1371/journal.pone.0235345. <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0235345>
- Lara, A. B. (2020). *Supramolecular solvent-based microextraction for the stereoselective determination of emerging chiral pollutants*. [Tesis de Maestría, Universidad de Córdoba]. <https://helvia.uco.es/handle/10396/20351>
- Ma, C., Wei, D., Liu, P., Fan, K., Nie, L., Song, Y., . . . Hu, S. (2022). Pesticide Residues in Commonly Consumed Vegetables in Henan Province of China in 2020. *Front. Public Health*, 1-11. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2022.9014>

- Malagié, G., Jensen, J., & Graham, C. (2017). *Industria Alimentaria. Visión general y efectos sobre la salud. Procesos de la industria alimentaria*. <https://www.insst.es/documents/94886/161971/Cap%C3%ADtulo+67.+Industria+alimentaria>
- Manoli, K., Morrison, L., Sumarah, M., & Nakhla, G. (2019). Pharmaceuticals and pesticides in secondary effluent wastewater: identification and enhanced removal by acid-activated ferrate(VI). *Water Res*, 148, 272-280. DOI: [10.1016/j.watres.2018.10.056](https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.056)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135418308534?via%3DIihub>
- Mengistie, B., Mol, A., & Oosterveer, P. (2017). Pesticide use practices among smallholder vegetable farmers in Ethiopian Central Rift Valley. *Environ Dev Sustain*, 9(1), 301-24. DOI:10.1007/s10668-015-9728-9
https://www.researchgate.net/publication/283643022_Pesticide_use_practices_among_smallholder_vegetable_farmers_in_Ethiopian_Central_Rift_Valley
- Ministerio de Educación . (2017). *Industrialización de productos alimenticios* . https://educacion.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2017/07/EGC_Industrializaci%C3%B3n-Productos-Alimenticios.pdf
- Muhammad, S., & Risky, K. (2021). Pesticides in Drinking Water—A Review. *Int J Environ Res Public Health*, 18(2), 468. DOI: 10.3390/ijerph18020468.
https://www.researchgate.net/publication/283643022_Pesticide_use_practices_among_smallholder_vegetable_farmers_in_Ethiopian_Central_Rift_Valley
- Mustapha, M., & Halimoon, N. (2015). Screening and isolation of heavy metal tolerant bacteria in industrial effluent. *Procedia Environmental Sciences*, 30, 33-37. DOI: [10.1016/j.proenv.2015.10.006](https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.10.006)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878029615006003>
- Narayan, B., & Hidangmayum, A. (2020). Effect of Emerging Contaminants on Crops and Mechanism of Toxicity. *Sustainable Agriculture Reviews* , 40, 217-241. DOI:10.1007/978-3-030-33281-5_6
- Organización de las Naciones Unidas. (2016). *Codex Alimentarius*. Obtenido de <http://www.fao.org/fao-whocodexalimentarius/codextexts/guidelines/en/>
- Organización de las Naciones Unidas (July de 2019). *Codex pesticide residues in food online database*. <https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/en/>
- Pradhan, S., Gowda, G., Adak, T., Guru, G., Patil, N., Annamalai, M., & Chandra, P. (2020). Pesticides Occurrence in Water Sources and Decontamination Techniques. *Intechopen*, 1-11.
<https://www.intechopen.com/chapters/81160>

- Rani, L., Thapa, K., Kanojia, N., Sharma, N., Singh, S., & Grewala, A. (2021). An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *Journal of Cleaner Production*, 283(124657), 1-9. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124657. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620347016>
- Reeves, W., McGuire, M., Stokes, M., & Vicini, J. (2019). Assessing the Safety of Pesticides in Food: How Current Regulations Protect Human Health. *Adv Nutr*, 10(1), 80-88. DOI: 10.1093/advances/nmy061 <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30668620/>
- Rodríguez, M. (2019). Desafíos para el consumo de frutas y vegetales. *Rev. Fac. Med. Hum.* 19(2), 10-16. DOI: 10.25176/RFMH.v19.n2.2077 http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S2308-05312019000200012&script=sci_arttext
- Saenz, M. (2017). *Contaminantes emergentes y cadena alimentaria. productos farmacéuticos, de cuidado personal y drogas de abuso*. [Tesis de Maestría, Academia de farmacia Reino de Aragón]. <https://www.academiadefarmaciadearagon.es/docs/Documentos/Documento98.pdf>
- Samsuddin, N., Rampal, K., Ismail, N., Abdullah, N., & Nasreen, H. (2015). Pesticide Exposure and Cardiovascular Hemodynamic Parameters Among Male Workers Involved in Mosquito Control in East Coast of Malaysia. *Am. J. Hypertens*, 29, 226-233. DOI: 10.1093/ajh/hpv093
- Sánchez-Pineda, I. (2013). *Procesos de elaboración de alimentos y bebidas*. Mundi prensa. https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=PxrIhy9UbZkC&oi=fnd&pg=PA5&dq=fases+de+fabricaci%C3%B3n+en+la+industria+de+los+vegetales+&ots=Jx5w86lHaJ&sig=NTwXA0agsBM_J9_svu-01K_hK9w#v=onepage&q&f=false
- Ssemugabo, C., Guwatudde, D., Ssempebwa, J., & Bradman, A. (2022). Pesticide Residue Trends in Fruits and Vegetables from Farm to Fork in Kampala Metropolitan Area, Uganda—A Mixed Methods Study. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 19(3), 1350. DOI: 10.3390/ijerph19031350 <https://www.mdpi.com/1660-4601/19/3/1350>
- Stamati, P., Maipas, S., Kotampasi, C., Stamatis, P., & Hens, i. (2016). Chemical Pesticides and Human Health: The Urgent Need for a New Concept in Agriculture. *Front. Public Health*, 1-9. DOI: 10.3389/fpubh.2016.00148 <https://doi.org/10.3389/fpubh.2016.00148>
- Székács, A., Mörtl, M., & Darvas, B. (2015). Monitoring pesticide residues in surface and ground water in Hungary: Surveys in 1990–2015. *J. Chem*, 8(2), 948. DOI: 10.1155/2015/717948. <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2015/717948/>

- Tankiewicz, M. (2019). Determination of selected priority pesticides in high water fruits and vegetables by modified QuEChERS and GC-ECD with GC-MS/MS confirmation. *Molecules*, 24(3), 427. DOI: 10.3390/molecules24030417. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30678356/>
- Teng, Y., Wu, J., Lu, S., & Wang, Y. (2014). Soil and soil environmental quality monitoring in China: a review. *Environ Int*, 69, 177-199. DOI: 10.1016/j.envint.2014.04.014 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014001342?via%3Dihub>
- Trautmann, N., Porter, K., & Wagenet, R. (2020). *Pesticides: Health Effects in Drinking Water*. <https://ecommons.cornell.edu/bitstream/handle/1813/3335/Pesticides+-+Health+Effects.pdf?sequence=2>
- Trojan Technologies. (2018). *Nuevos contaminantes: Pesticidas. Tratamiento de medioambientales*. <https://www.resources.trojanuv.com/wp-content/uploads/2018/06/Contaminantes-emergentes-pesticidas-Hoja-informativa-ES.pdf>
- USEPA. (2022). *Office of Pesticide Programs*. <https://www.epa.gov/pesticides>
- Van Boxstael, S., Habib, I., & Jacxsens, L. (2013). Food safety issues in fresh produce: Bacterial pathogens, viruses and pesticide residues indicated as major concerns by stakeholders in the fresh produce chain. *Food Control*, 32(1), 190-97. DOI: 10.1016/j.foodcont.2012.11.038 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956713512006408>
- Verger, P., & Al, A. (2020). The dilemma of pesticide residues in fruits and vegetables in the Eastern Mediterranean Region. *East Mediterr Health J.*, 26, 760–1. doi:10.26719/2020.26.7.760
- Victoria, A., Clinton, E., & Olalekan, R. (2022). Assessing pesticides residue in water and fish and its health implications in the Ivo river basin of Southeastern Nigeria. *MedCrave Online Journal of Public Health*, 11(2), 136–142. <https://medcraveonline.com/MOJPH/MOJPH-11-00390.pdf>
- Welbaum, G. (2015). *Vegetable History, Nomenclature, and classification*. Published. DOI: 10.1079/9781780645346.0001
- Yumisaca, P. (2014). *Helados de paila a base de vegetales*. [Tesis de Maestría, Escuela Superior Politécnica de Chimborazor]. <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/11400/1/84T00528.pdf>
- Zaidon, S., Ho, Y., Hashim, Z., & Saari, N. (2018). Pesticides Contamination and Analytical Methods of Determination in Environmental Matrices in Malaysia and Their Potential Human Health Effects—A Review. *Malays. J.*

Med. Health Sci, 14(5), 81-88.
https://medic.upm.edu.my/upload/dokumen/2018080309054110_MJMH_S_Aug_2018.pdf