



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**"TRATAMIENTOS PARA LA ELIMINACION DE
RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN SEMILLAS"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO

PRESENTA

CYNTHIA MATILDE BECERRIL BRACHO

QUIMICO

1 9 7 9

16165



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Pág.
1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	3
3. Factores que determinan el deterioro de las semillas.	7
3.1. Fuentes de Infestación.	9
4. Productos Químicos usados en el tratamiento de semillas.	10
4.1. El tratamiento ideal para las semillas	10
4.2. Mezcla de los productos para tratar la semilla. Compatibilidad.	11
4.3. Características físicas y químicas de los productos utilizados en PRONASE.	12
4.3.1. Fungicidas.	
Bufén 16	12
Captán 80W	14
Thiram 75	16
Trigram S	18
4.3.2. Insecticidas	
D.D.T.50%	20
Malathión 1000-E	22
4.4. Dosificaciones.	24
4.5. Vías de Absorción.	

	Pág.	
4.5.1	Vía Digestiva.	25
4.5.2	Vía Pulmonar	25
4.5.3	Vía Cutánea	26
4.6	Expresión de la Toxicidad	27
4.7	Niveles de Tolerancia.	28
5.	Clasificación de las Semillas	30
5.1	Muestreo y Muestras de semillas.	32

PARTE EXPERIMENTAL.

6.	Tratamientos a las semillas.	34
6.1	Métodos generales de análisis de residuos	34
6.1.1.	Método de Los Angeles. Cálculos.	36
6.1.2.	Método Graso.- Cálculos.	39
6.1.3.	Método para la determinación de plaguicidas orgánico-mercuriales.- Cálculos.	42
6.1.4.	Determinación de humedad por arrastre con tolueno.	44
6.2.	Lavado de las semillas.- Resultados.	
6.2.1.	Tratamiento de semillas de maíz y sorgo.	45
6.2.2.	Determinación de residuos de Malathión y Captán en las semillas citadas.	46

6.2.3.	Tratamiento de semillas de algodón D.M. y de algodón D. Q.	Pág. 50
6.2.4.	Determinación de residuos de Malathión y Trigran en semillas de algodón D.M. y de algodón D.Q.	50
6.2.5.	Lavado de semillas de cártamo y arroz.	51
6.2.6.	Determinación de residuos de Malathión y de Bufén en semillas de cártamo y arroz.	52
6.2.7	Lavado de semillas de frijol y de cacahuete.	55
7.	Discusión de resultados. Conclusiones.	58
8.	Bibliografía.	62
8.1.	Bibliografía no citada.	65

1. INTRODUCCION.

El almacenamiento es la función técnica de proteger debidamente a la semilla hasta el momento en que debe pasar al consumidor. Dos factores muy importantes que intervienen en el deterioro de la misma, - son la presencia de insectos y de hongos; para evitar su daño, el productor somete a la semilla a un tratamiento químico a base de fungicidas e insecticidas.

El uso de plaguicidas como un medio de protección para los cultivos y los productos que se obtienen de ellos, es considerado como uno de los adelantos de la ciencia que permite luchar contra el hambre y la desnutrición humana; sin embargo, a medida que pasa el tiempo crece el temor de que estas mismas armas químicas puedan volverse contra el hombre que las usa, y llevarlo a su propia destrucción, si no son empleados de la manera más apropiada (1,2,3).

Por diversas razones, la semilla pierde su viabilidad durante el almacenamiento y llega a caer a niveles que se encuentran fuera de normas de calidad, lo cual representa grandes pérdidas para el productor de semillas, ya que algunas veces son volúmenes considerables los que se encuentran en esta situación.

En ocasiones esos lotes son utilizados en alimentación animal corriendo el riesgo de abatir la producción de carne al causar intoxicaciones en los animales domésticos y además con la grave posibilidad de afectar la salud humana mediante el consumo de estos productos pecuarios contaminados con plaguicidas.

Los objetivos fundamentales del trabajo experimental son:

- 1.- Encontrar una forma práctica y económica de eliminar los residuos de plaguicidas contenidos en las semillas hasta llegar a niveles de tolerancia específicos de cada producto químico.

2. **Establecer un uso adecuado de estas semillas sin riesgos de afectar la salud humana y animal.**

2. ANTECEDENTES

Todos los seres vivos, incluyendo al hombre, responden a las leyes de la naturaleza que conducen a un equilibrio biológico bien definido en el cual la vida en los bosques, lagos, ríos y mares se organiza de forma tal que las necesidades nutritivas de todos los organismos vivientes se aseguren, regulando así tanto la velocidad de reproducción de cada especie, como también su suerte.

Si un ambiente es apropiado se puede favorecer un incontrolado desarrollo de una especie, lo cual constituye una plaga cuya presencia rompe un equilibrio biológico.

A lo largo de la historia, se han descrito plagas que han azotado a la humanidad y paralelamente se ha desarrollado la ciencia con el propósito de controlarlas. La capacidad de reproducción de muchos de los insectos dañinos al hombre, impide su exterminio, y en cambio favorece la formación de especies resistentes.

La química, ha contribuido al control de las plagas con un grupo de sustancias denominadas plaguicidas que es necesario usar para la protección de las cosechas, tanto en la etapa de cultivo como en la de almacenamiento y transporte de los productos. Lo anterior para evitar su deterioro y poder así incrementar la cantidad de alimentos para la creciente población mundial.

Algunas de las sustancias químicas usadas con este fin no contaminan las cosechas, pero otras aún empleadas de acuerdo a técnicas adecuadas de cultivo y de almacenamiento, dejan residuos que siguen en los alimentos aún en el momento de consumirlos.

En el caso de especies que se han vuelto resistentes al plaguicida, hay que aumentar las dosificaciones, elevando de esta manera los costos de cultivo y propiciando la rápida contaminación del medio ambiente con insecticidas.

Cuando se usan sustancias químicas para controlar algunos de estos seres vivos se corre el peligro de romper el equilibrio en la naturaleza favoreciendo:

- a). La formación de especies resistentes a los insecticidas. La resistencia es la habilidad de una especie para soportar la acción de los productos químicos y es hereditaria.

Cuando esta habilidad no es hereditaria, se dice que el insecto tiene una tolerancia de vigor. Dicha tolerancia depende del grado de permeabilidad del tegumento del insecto y de la facilidad de absorción del insecticida en su tracto digestivo.

b) Destrucción involuntaria de insectos benéficos.

Al hacer continuas aplicaciones de insecticidas, se combate a los predadores o insectos benéficos, pues siendo más susceptibles, son los mayores afectados.

La dosis letal de los insectos plaga, es mayor que la de los insectos benéficos. Por ejemplo, al querer controlar ácaros se barre con la fauna benéfica.

Lo anterior implica otro factor que es la necesidad de un buen manejo de los plaguicidas para lograr un control integrado.

c) La transformación del ecosistema.

La contaminación de la naturaleza con los residuos de plaguicidas pone en peligro a toda la cadena alimenticia del planeta.

Los plaguicidas llamados "fosforados" (como el Malathión), se caracterizan por tener fósforo dentro de su molécula.

Son sumamente efectivos pero de bajo poder residual, lo que obliga a continuos tratamientos.

Los plaguicidas "clorados" (PCNB, D.D.T.) no solamente se han encontrado efectivos, sino que además su acción perdura por períodos más o menos largos, esto favoreciendo la contaminación.

El ejemplo más claro lo constituye el D.D.T. sustancia química que ha venido aplicándose desde hace más de 25 años y que se caracterizaba por su acción violenta contra los insectos portadores de gérmenes como moscas, mosquitos, chinches, piojos y otros, que constituían un verdadero problema no sólo en las regiones tropicales y húmedas, sino en muchas otras partes del globo terráqueo.

En la actualidad se considera que alrededor de 1.5 millones de toneladas de esta sustancia se encuentra contaminando el suelo, -

el agua de los ríos y mares y, más aún, se tiene el temor de que los mantos de agua subterránea que son la reserva de agua potable para la población humana, también estén contaminados.

En las campañas de control de insectos con aplicaciones de D.D.T. pudo observarse que simultáneamente se produce una eliminación masiva de la fauna del medio ambiente cercano, y que los efectos pueden extenderse a regiones muy lejanas por la acción del agua y el viento, como agentes efectivos para su difusión.

En algunos países en los que la utilización del D.D.T. fue excesiva, se han encontrado pequeñas cantidades en la leche de algunas madres, lo que fue considerado alarmante, puesto que sin saberlo estaban intoxicando a sus propios hijos.

El ejemplo del D.D.T. ha servido para adquirir conciencia de que es necesario tener mucho cuidado en la aplicación de plaguicidas.

En nuestro país no existe información escrita que se refiera a los tratamientos que se les debe dar a las semillas que contienen residuos de plaguicidas para utilizarlas en alimentación animal.

A través de informaciones personales se sabe que estas semillas frecuentemente son usadas como alimento lavándolas previamente con agua.

En la literatura, la información que se encuentra disponible en las revistas periódicas de investigación, se refiere exclusivamente a la degradación y biodegradación normal de los plaguicidas y no a tratamientos específicos para una eliminación práctica y rápida de los mismos, los que daría pauta para el posible uso de las semillas que han perdido su viabilidad.

A continuación se definen los términos más usados en este trabajo (4,5):

Residuo.- Producto químico plaguicida, sus derivados y sustancias auxiliares, que quedan en una planta o en un animal. Los residuos se expresan en partes por millón. (p.p.m.).

Ingestión Diaria Admisible.- Es la dosis diaria de un producto químico que ingerida toda la vida de un ser humano no produce un riesgo apreciable de acuerdo a las informaciones co-

nocidas. La expresión "carece de riesgo apreciable" se emplea para indicar la certeza práctica de que el uso de la sustancia a la que se aplique tal término no provocará daños en el hombre ni siquiera después de una exposición a tal sustancia durante toda una vida.

La ingestión diaria admisible.- Se expresa en miligramos del producto químico, tal como aparece en el alimento, por kilogramo de peso corporal. (mg/kg/día).

Factor alimenticio.- Es el valor promedio de la fracción de la ración alimenticia total que corresponde al alimento o a la clase de alimentos de que se trate. Los detalles relativos a las raciones alimenticias de un país, pueden verse en las Hojas de Balance de Alimentos de la FAO.

Dosis permisible.- Es la concentración permisible de un residuo en un alimento cuando se ofrece por vez primera al consumo calculada a partir de la ingestión diaria admisible, del factor alimenticio y del promedio del peso del consumidor.

La dosis permisible se expresa en p.p.m. del peso del alimento inalterado.

Tolerancia.- Concentración permitida de un residuo en un alimento, calculada teniendo en cuenta las cantidades de residuos que quedan realmente cuando el alimento se ofrece por vez primera al consumo. La concentración también se expresa en p.p.m. Nunca es mayor que la dosis permisible para el alimento en cuestión y generalmente es menor que ésta. Los valores de ingestión diaria aceptable se basan enteramente en observaciones toxicológicas. El nivel de tolerancia corresponde por lo tanto, a la menor concentración del residuo de que se trate, compatible con los imperativos de eficacia de la acción plaguicida, pero no será aceptable desde el punto de vista toxicológico si excede el nivel permisible.

3.-FACTORES QUE DETERMINAN EL DETERIORO DE LAS SEMILLAS

Los factores más importantes que intervienen en el deterioro de los granos en un almacén son:

Humedad.-El aire lleva humedad y calor, que son los dos enemigos - más importantes de los granos. El contenido de humedad del aire que se acepta para los granos se expresa en porcentaje.

a) Punto de equilibrio higroscópico.-

Todo grano tiene la tendencia de absorber agua del aire hasta llegar a un punto que se denomina punto de equilibrio -- higroscópico; este punto se alcanza en relación al porcentaje de humedad relativa del aire y a su temperatura. (Los granos tienen un contenido de humedad en %, y el ambiente su humedad relativa en %).

Temperatura y secado.

Los insectos al desarrollarse producen humedad y también calor. El calor provocado por los insectos tiene un nivel que varía entre 38-42°C, y el contenido de agua del grano está debajo, de 15%. - Es de gran importancia que en los almacenes se mantengan temperaturas uniformes. Para la determinación de la temperatura, es de suma importancia colocar el termómetro en el lugar en que el aire está más caliente. No es la temperatura real del grano la que debe ser verificada, sino la temperatura del sitio en que el aire está más caliente.

Insectos Primarios.

Los insectos que atacan a los granos se pueden clasificar en tres grupos:

A. Insectos que sólo atacan en el campo.

Los insectos adultos vuelan al campo y ponen sus huevos en granos todavía en estado lechoso y nunca secos o duros; por tal motivo no pueden reproducirse en el almacén.

B. Insectos que sólo atacan en el almacén.

Atacan y permanecen toda su vida en el almacén.

C. Insectos que atacan en el campo y en el almacén.

Atacan granos lechosos en el campo y en el almacén pueden hacerlo en los granos duros.

Insectos Secundarios

Aparte de los tres grupos mencionados, existen algunos insectos llamados secundarios, porque atacan después de un primario pero sin dejar de ser dañinos. Estos son difíciles de ver a simple vista. Con calor y humedad se reproducen rápidamente pasando en 2 semanas - de huevo a adulto; generalmente se encuentran por encima o por debajo de los sacos, donde hay más humedad.

Hongos.

Cuando las condiciones de almacenamiento no son adecuadas, - los granos son atacados por diversos hongos.

Los hongos que afectan a los granos en el almacén pertenecen a los géneros: *Aspergillus* y *Penicillium*.

Estos se desarrollan perfectamente con humedades que oscilan de 13 a 18% dentro del grano; para llegar a estos contenidos de humedad, el ambiente atmosférico tendría de 70-85% de humedad relativa.

Cuando se guardan semillas seleccionadas, lo primero que se aconseja es que éstas se mantengan al 11% de contenido de humedad como máximo, única forma de mantener su poder germinativo.

Rodedores.

Cuando se tienen almacenes bien contruidos, es decir pisos de concreto, puertas y ventanas con accesorios especiales que impidan el ingreso, el daño será mínimo.

3.1 FUENTES DE INFESTACION

Las fuentes de infestación de los granos depende de muchos factores, entre ellos:

- La localización de la plantación. Es decir, si ella se en cuenta en zonas húmedas, secas o calientes. Es lógico pen sar que los granos cosechados en zonas húmedas y calientes tengan más posibilidades de albergar insectos, que aquellos provenientes de zonas altas, secas o frías.
- Forma de transporte del grano. Un camión mal acondicionado, es decir, que no ha sido cuidadosamente revisado antes del embarque, puede llevar insectos de viajes efectuados anteriormente.
- Ubicación del granero. Si éste se encuentra en sitios calientes y húmedos o mal acondicionados, habrá muchas posibilidades de que se encuentren insectos que infestarán los granos a guardarse.
- Equipos de selección. Si no son limpiados adecuadamente, son otro medio rápido de infestación.

4. PRODUCTOS QUÍMICOS USADOS EN EL TRATAMIENTO DE SEMILLAS.

El tratamiento de las semillas tiene la finalidad general de desinfectarlas y protegerlas. Cuando se dice desinfectar, se quiere decir eliminar de la superficie de las semillas los organismos que -- pueden causar enfermedades. Los desinfectantes de los que se dispone actualmente, son eficaces contra todos los organismos excepto aque -- llos que se encuentran en el interior de la semilla.

El término protector de semillas, se aplica a los productos químicos que no permiten el ataque de enfermedades acarreadas por la semilla o por el terreno.

4.1. EL TRATAMIENTO IDEAL PARA SEMILLAS (6)

El tratamiento ideal para semillas debe llenar muchos requisitos. Además de ser sumamente eficaz contra los diferentes organismos patógenos debe:

- a) Ser inocuo para las semillas en proporciones aún mayores que las recomendadas para evitar perjuicios debidos a una mala - aplicación.
- b) Ser estable por periodos relativamente largos de tiempo, no -- sólo mientras se conserva en los anaques del comerciante, -- sino también en forma de revestimiento sobre la semilla para que ésta pueda almacenarse por varios años antes de sembrarla.
- c) Dar un revestimiento uniforme a la semilla; tener buena adhe-- rencia y no dar mala apariencia o impedir que ésta fluya ininterruptamente en el equipo de sembrar.
- d) Ser relativamente no tóxico para el personal que da los tratatamientos, o para los animales en caso de que coman la semilla.
- e) Ser de fácil aplicación.

Es evidente que el tratamiento ideal no se ha descubierto to-- davía, ya que ningún producto actual posee todas estas propiepropiedades.

4.2 MEZCLA DE LOS PRODUCTOS PARA TRATAR LAS SEMILLAS

(7) Compatibilidad.

Para mezclar varios productos con éxito, es necesario tener algún conocimiento de sus compatibilidades físicas, biológicas y químicas.

La compatibilidad física, se refiere a la mezcla física: los aceites no se pueden mezclar con agua sin añadirles un emulsionante; las fórmulas de tipo aceite emulsionante son algo delicadas de preparar con polvos humectables. Para hacer pastas acuosas, se requiere - agitación constante.

El límite de concentración de la pasta acuosa para poder mantenerla consistente de forma tal que se pueda aplicar es de 355-415 g por litro de agua.

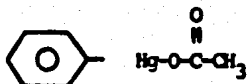
La compatibilidad biológica se refiere a la relación recíproca de sus funciones biológicas, por ejemplo, los fungicidas con los insecticidas. La compatibilidad química se refiere a la ausencia de reacciones químicas de dos materiales que se mezclan.

4.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS PRODUCTOS UTILIZADOS EN PROMASE.

4.3.1. FUNGICIDAS.

BUFEN 16

Acetato de fenil mercurio



Otros nombres comerciales:

FMA, FMAA, Facetate, Quicksan, Phix, Liquiphene, PMAC, Dyanacide, -- Leytosan, Purasan.

Propiedades del ingrediente activo:

Estado físico:	Sólido
Color:	Blanco.
Olor:	Inodoro
Punto de fusión:	149-153°C
Presión de vapor:	9×10^{-6} mm Hg a 35°C

Solubilidad:

Su solubilidad en agua a temperatura ambiente es de 0.437g/100ml: soluble en acetona, benceno, etanol y especialmente en el éter monoetilico del dietilén glicol.

Estabilidad:

Incompatible con sulfuros de calcio o aceites, al igual que con Captán, Thiram y otros fungicidas.

Formulación:

Acetato de fenil mercurio amoniacal .	4.76 %
Diluyentes, colorantes, etc.	95.24 %
Total	100.00 %

Análisis:

El acetato de fenil mercurio se extrae con una mezcla de — 2- propanol y solución clorhídrica de cisteína. Se lava con éter die tílico.

Se saca el extracto haciéndolo pasar a través de una columna que contiene Na_2SO_4 anh. granular, se concentra y la solución final se inyecta al cromatógrafo de gases para cuantificarla. (8,9).

Toxicidad:

Es altamente tóxico para los mamíferos. Sus vapores son peligrosos. Se clasifica a este tipo de compuestos como muy peligrosos, cuyo empleo y manipulación debe realizarse con sujeción a normas estrictas, a fin de evitar intoxicaciones humanas o daños a los animales o vegetales útiles.

Es irritante para la piel.

Dosis letales:

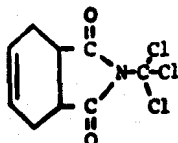
Para ratas, la DL 50 es de 40 mg/kg

Forma como actúa:

Por ingestión.

CAPTAN 80 W

N-triclorometilmercapto-c-ciclohexen-1,2 dicarboximida.

Otros nombres comerciales:

Orthocide, Captane, Garden Fungicide, Merpan, Vondcaptan

Propiedades del ingrediente activo:

Estado físico:	Sólido.
Color:	Blanco a beige
Olor:	Pungente
Punto de fusión:	160-170°C
Punto de ebullición:	Se descompone.
Densidad:	1.74
Pureza:	90-95 %

Solubilidad:

Es insoluble en hidrocarburos y en agua. A 25°C, su solubilidad en xileno es de 2% W/W; en cloroformo 7% W/W, en acetona 2% W/W, en ciclohexanona 2% W/W, en 2-propanol 0.1% W/W.

Estabilidad:

Es estable excepto en condiciones alcalinas y se descompone en o cerca de su punto de fusión. Incompatible con aceites.

Formulación:

N-Triclorometil-tio-4-ciclohexano-1,2 dicarboxamida	80%
Diluyentes, colorantes, inertes.	20%
Total	100%

Análisis:

Se obtiene un extracto con acetona y se extrae el Captán con éter de petróleo, se lava, se purifica y se procede a la cuantificación por cromatografía de gases (10,11).

Toxicidad:

Puede causar irritación a la piel.

Riesgo de intoxicación: Nulo.

El Captán en semillas, tiene una tolerancia residual de 100 ppm y se clasifica como un producto inocuo, esto es de toxicidad y fitotoxicidad prácticamente nulas y cuyo empleo por consiguiente, no ofrece ningún peligro.

Dosis letales:

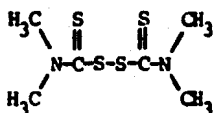
Para ratas la DL 50 oral aguda es de 9000 mg/kg

Forma como actúa:

Por contacto. Por ingestión.

THIRAM 75

Disulfuro de tetrametil tiuram

Otros nombres comerciales:

Tersan, Arasan, TMTD, Thiramad, Nomersan, TUADS, Fernasan, -
 Thiozan, Thylate, Naugets, Arasan SFX, Hexthir, Naugatuck, Thiram, -
 Panoram, Tirampa, Spotrete, Tripamol, TMTDS, Trametan, Thiotex, - -
 Pomarsol-Forte, Fermide, Fernacol.

Propiedades físicas del ingrediente activo:

Estado físico:	Sólido cristalino.
Color:	Incoloro
Olor:	Inodoro
Punto de fusión:	155-156°C
Densidad ²⁰ :	1.29

Solubilidad:

Soluble en agua a temperatura ambiente a una concentración de 30 ppm., poco soluble en etanol y en éter dietílico, soluble en acetona y cloroformo.

Estabilidad:

El Thiram se descompone por ácidos; arriba de 300°F se generan productos inflamables. Es compatible con la mayoría de los insecticidas y fungicidas.

Formulación:

Disulfuro de tetrametil tiuram	75 %
Diluyentes, colorantes, inertes.	25 %
Total	100 %

Análisis:

El Thiram es extraído de la muestra con CHCl_3 . El tratamiento con CuI sólido da como resultado la formación de un complejo café dimetilditio-carbamato de cobre soluble en CHCl_3 y su absorbancia se mide a 440 nm. (12,13,14,15).

Toxicidad:

El compuesto derivado disulfuro de bis (dietil-tio-carbamilo) bloquea la oxidación in vivo en el paso de etanol a acetaldehído - - inhibiendo los sistemas enzimáticos que intervienen en la oxidación y ha sido usado para tratamientos de alcoholismo.

El Thiram es irritante a las vías mucosas, garganta y piel; en algunos individuos causa dermatitis.

Dosis letales:

Es de baja toxicidad para los mamíferos.

En ratas, el rango DL 50 es de 375-865 mg/kg.

En conejos, la DL 50 es de 210 mg/kg.

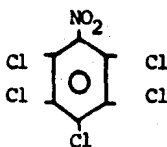
Una dosis de 230 mg/kg, fue fatal para un gato.

Forma como actúa:

Por contacto, por ingestión.

TIGRAM S

Pentacloronitrobenceno.

Otros nombres comerciales:

PCNB, Terrachlor, Brasicol, Tritisan, Terra-Coat, Folosan, Botrillex, Fungiclor, Avicol, Tilcarex, Tri-PCNB, Kobutol.

Propiedades del ingrediente activo.

Estado físico:	Sólido.
Color:	Incoloro
Punto de fusión	146°C
Presión de vapor:	133 x 10 ⁻⁴ mm Hg a 25°C
Densidad ²⁵	1.718

Solubilidad:

Insoluble en agua, soluble en benceno, en disulfuro de carbono y en cloroformo.

Estabilidad:

Incompatible con sustancias alcalinas. Es compatible con todos los plaguicidas de pH inferior o igual a 7.

Formulación:

Pentacloronitrobenceno.	24.70 %
Diluyentes, colorantes, inertes.	<u>75.30 %</u>
Total	100.00 %

Análisis:

Para la estimación de residuos, se extrae la grasa de las semillas, se extrae el PCNB con acetonitrilo, se purifica y se cuantifica por cromatografía de gases. (16,17)

Toxicidad:

Es irritante a la piel, nariz y ojos, tanto como sea absorbido por ellos.

Riesgo de intoxicación: Nulo.

Dosis letales:

En ratas, la DL 50 oral aguda, es de 1650 mg/kg

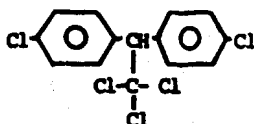
Forma como actúa:

Por ingestión.

4.3.2. INSECTICIDAS

D.D.T.

Dicloro-difenil-tricloroetano.

Otros nombres comerciales:

Plantexel, Clorpentano, Gesapon, Gresarol, Neocid, Kopsol, - - Anofex, Dedelo, Genitox, Gesarex, Gyron, Neocidol, Ixodex, Pentachlorin, Sillortox, Rukseam, Serdane.

Propiedades del ingrediente activo:

Estado físico: Sólido
 Punto de fusión: 108.5°C
 Presión de vapor: 1.9×10^{-7} mm Hg a 20°C
 Efectos residuales: grandes.

Solubilidad:

Insoluble en agua; moderadamente soluble en solventes polares e hidrofílicos y aceites de petróleo; soluble en solventes clorados y aromáticos.

Estabilidad:

Se deshidroclora a temperaturas superiores a su punto de fusión.

En solución, se deshidroclora por bases orgánicas e inorgánicas.

Es incompatible con materiales alcalinos.

Se acumula en la grasa del cuerpo de los animales.

Formulación:

D.D.T. (Dicloro-difenil-tricloroetano)	50 %
(equivalente a 500 g. de l.A./kg)	
Diluyentes, humectantes y dispersantes	50 %
Total	100 %

Análisis:

El D.D.T. se extrae con diclorometano y éter de petróleo y se cuantifica por cromatografía de gases. (10,18,19).

Toxicidad:

Es un poderoso tóxico del sistema nervioso de los insectos; en contacto con la grasa de la quitina del esqueleto externo de los insectos, se disuelve en ella, y al ponerse en contacto con los centros nerviosos, produce parálisis.

La toxicidad para el hombre es pequeña. Por vía bucal, la absorción prolongada en solución oleosa puede provocar fenómenos tóxicos, consistentes principalmente en temblores, fiebre, contracciones musculares y crisis epileptiformes, por su afinidad con el tejido nervioso rico en grasa.

La toxicidad crónica radica en su liposolubilidad que condiciona una retención en el organismo, siendo un tóxico acumulativo.

Esta misma liposolubilidad es lo que hace que la leche, la manteca y los huevos, sean fácilmente contaminados por el DDT.

Dosis letales:

Para ratas macho, la DL 50 oral aguda es de 113 mg/kg, y para ratas hembra es de 118 mg/kg.

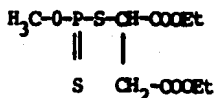
Para ratas hembra la DL 50 dérmica aguda es de 2510 mg/kg.

Forma como actúa:

Por contacto. Por ingestión.

MALATHION 1000 E

0-0 dimetil fosforoditioato ester del dietil mercapto succinato

Otros nombres comerciales:

Malaphos, Malphos, Cythian, MIT, Malathon, Ematos, Carbo-phos, Malamar, Mercapthothion, Zithiol, Fyfanon, Darbokos, Kop-Thion, Malaspray.

Propiedades del ingrediente activo:

Estado físico:	Líquido.
Color:	Ambar claro
Olor:	Desagradable
Punto de fusión	1.85°C
Punto de ebullición	156-157°C a 0.7 mm Hg
Densidad ²⁵	1.23
n _d ²⁵ :	1.4985

Solubilidad:

Poco soluble en agua, a temperatura ambiente es de 145 ppm y es miscible en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Estabilidad:

El Malathión es rápidamente hidrolizado a pH superior a 7.0 e inferior a 5.0. Incompatible con sustancias alcalinas. Cuando es mezclado con materiales alcalinos, la eliminación inicial es satisfactoria y la toxicidad residual puede reducirse. Es compatible con la mayoría de los insecticidas y fungicidas.

Formulación:

0,0- Dimetil ditiofosfato de dietil mercapto succinato	88.75 %
(equivalente a 1000 g de ingrediente activo/lit)	
Solventes, emulsificantes.	<u>11.25 %</u>
Total	100.00 %

Análisis:

El extracto se obtiene utilizando acetona y el malathión se extrae con diclorometano y éter de petróleo. Se seca haciendo pasar el extracto a través de una columna que contenga - — Na_2SO_4 anh. granular, se concentra y se inyecta a cromatografía de gases. (10,17)

El malathión también puede determinarse fotométricamente(19.)

Toxicidad:

Para los mamíferos, tiene un bajo nivel tóxico y moderada persistencia. Del grupo de insecticidas fosforados, el malathión es uno de los menos tóxicos. El riesgo de intoxicación es muy pequeño, en granos tiene una tolerancia residual aprobada de 8 ppm.

Dosis letales:

Para ratas la DL 50 oral aguda es de 2800 mg/kg.

Para conejos la DL 50 dérmica aguda es de 4100 mg/kg.

Forma como actúa:

Por ingestión, por contacto, por inhalación.

4.4. DOSIFICACIONES.

A continuación se especifican los productos y dosificaciones utilizadas en PRONASE para la conservación de las diferentes categorías de semillas.

TABLA N° 1

CULTIVO	INSECTICIDA	DOSIS / TON	P.P.M.	FUNGICIDA	DOSIS/TON	P.P.M.
Ajonjolí	D.D.T. 50%	250 g.	125	Thiram 75	1000 g	750
Algodón D.M	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Trigram S	5000 c.c.	884
Algodón D.Q	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Trigram S	3000 c.c.	530.5
Arroz	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Bufen 16	590 c.c.	18.0
Avena	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Bufen 16	590 c.c.	18.0
Cacahuete	D.D.T. 50%	175 g.	87.5	Thiram 75	1500 g.	1125
Cártamo	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Bufen 16	540 g	16.5
Cebada	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Bufen 16	590 g	18.0
Chicharo	D.D.T. 50%	175 g.	87.5	Thiram 75	1250 g	937.5
Frijol	D.D.T. 50%	175 g.	87.5	Thiram 75	830 g.	622.5
Ejotero	D.D.T. 50%	175 g.	87.5	Thiram 75	830 g.	622.5
Garbanzo	D.D.T. 50%	175 g.	87.5	Thiram 75	450 g.	337.5
Girasol	D.D.T. 50%	175 g.	87.5	Thiram 75	1850 g	1387.5
Maíz	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Captán 80W	788 g	630.0
Sorgo	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Captán 80 W	937 g	750.0
Trigo	Malathión 1000-E	60 c.c.	65.5	Bufen 16	460 c.c.	14.0

4.5 VIAS DE ABSORCION.

Se define como sustancia tóxica toda aquella que, después de su penetración en el organismo, a una dosis relativamente elevada - bien en una sola vez o en varias pequeñas repetidas durante un tiempo variable provoca de una manera momentánea o duradera, la alteración - de una o varias funciones orgánicas, lo que puede poner en peligro - la vida del sujeto de no intervenir el cuidado médico necesario.

Conviene señalar, que cuando se habla de dosis tóxicas es imprescindible el conocimiento de las vías de absorción del tóxico, ya que el efecto de estas dosis varía en relación, entre otros factores con el modo en que se han introducido en el organismo y, en el último término, en el torrente circulatorio.

Los principales peligros con todos los plaguicidas que se manejan en el campo son el contacto directo con la piel y la inhalación. Por lo tanto, deberán tomarse todas las medidas necesarias para reducir al mínimo especialmente esta forma de contacto. Por la misma razón, el peligro real en el manejo de plaguicidas generalmente - está más relacionado con la toxicidad cutánea que oral del compuesto de que se trate.

Los tóxicos pueden penetrar al cuerpo por tres vías. Pueden ser absorbidos por el tubo digestivo, después de la ingestión, por el tracto respiratorio después de la inhalación y a través de la piel por el contacto directo con el tóxico.

4.5.1. Vía digestiva.

El proceso de absorción por esta vía, puede ser más o menos peligroso, dependiendo de diversos factores. Por ejemplo, la aparición de vómitos por irritación de la mucosa gástrica, lleva consigo una - disminución de la acción tóxica de la sustancia.

Por el contrario, la ingestión del tóxico en ayunas, ocasiona una rápida absorción y, por consiguiente, una acción más fuerte.

4.5.2 Vía pulmonar.

Por esta vía pueden penetrar no solamente productos fumigantes, sino que también se debe considerar la posibilidad de introduc -

ción de vapores desprendidos de sustancias tóxicas.

Estas sustancias también penetran bajo la forma de partículas sólidas o líquidas finamente pulverizadas y dispersas en el aire como resultado de fugas, estallidos o cualquier otra falla durante el manejo, como el vaciado de los tambores, derramamiento de líquidos volátiles y su evaporación subsiguiente o el de una falla en las medidas de protección al personal.

Algunos plaguicidas son tan volátiles que su vapor (a temperaturas normales) puede alcanzar concentraciones peligrosas.

Estas finas partículas pueden absorberse por su minúsculo tamaño hasta las ramificaciones más finas del árbol bronquial e incluso llegar hasta el propio alveolo pulmonar. Aquí, la rica vascularización por un lado y la delgada pared alveolar por otro, hacen que la difusión a la sangre sea muy rápida, tanto que su acción se puede considerar semejante a la producida por la inyección del tóxico por vía intravenosa.

Los peligros de inhalación son más graves cuanto más elevada es la temperatura. Así los riesgos son mayores durante las estaciones más calurosas del año y, sobre todo, en las horas de calor más sofocante.

4.5.3. Vía cutánea.

Ciertas propiedades físicas de algunas de estas sustancias, principalmente aquellas que se encuentran en soluciones grasas, permiten el paso de las mismas a través de la epidermis, para alcanzar posteriormente a nivel de la dermis, la circulación sanguínea, siendo así origen de múltiples intoxicaciones.

Se debe señalar, que el contacto de estas sustancias con las mucosas, es todavía más peligroso que con la piel.

4.6. EXPRESION DE LA TOXICIDAD (3,20)

La toxicidad aguda de un producto es la potencialidad del mismo para causar envenenamiento después de la exposición a una dosis o varias dosis dentro de un corto lapso de tiempo. El indicador más común de la toxicidad aguda es la DL-50 o "Dosis letal media". Esto se refiere a la dosis necesaria de ese compuesto para matar el 50% de los animales de experimentación.

Esta cantidad se expresa en mg. de producto por kg. de peso vivo, debiéndose hacer constar además, la especie, el sexo y la vía de administración en cada animal de experimentación.

Fácil es comprender que los datos correspondientes a los animales no son aplicables por completo al hombre; pero sin duda alguna dan una orientación sobre la toxicidad del producto.

Los efectos tóxicos no resultan solamente de la absorción en un corto espacio de tiempo de dosis relativamente altas, lo que causa una intoxicación aguda, sino también por la acción repetida de pequeñas dosis que ocasionan una intoxicación crónica, muchas veces más insidiosa que la anterior.

La absorción de estas pequeñas dosis normalmente eliminadas por el organismo sin mayores consecuencias, origina muchas veces y — después de un tiempo variable, lesiones características, algunas veces irreversibles.

4.7. NIVELES DE TOLERANCIA

Muchos países exigen para los alimentos un contenido mínimo en residuos de plaguicidas, es decir conceden cierta tolerancia a su presencia en los productos de los diferentes cultivos y particularmente en el caso de las hortalizas, ya que los frutos o partes de estas plantas son de consumo inmediato y generalmente en estado fresco.

Si los residuos sobrepasan el nivel de tolerancia establecido, los productos no pueden llegar al consumidor.

Esta tolerancia varía según el tipo de cultivo y de acuerdo a las necesidades de cada país.

En la tabla N° 2 se indican las tolerancias establecidas y recomendadas por The Food And Drug Administration (21,22) para los productos utilizados en PRONASE y que oficialmente acepta el Departamento de Plaguicidas de la Dirección General de Sanidad Vegetal de la — S.A.R.H. (26,27).

TABLA N° 2

CULTIVO	INSECTICIDA	Tolerancia (p.p.m.)	FUNGICIDA	Tolerancia (p.p.m.)
Ajonjolif	D.D.T.	0.5	Thiram	7.0
Algodón D.M.	Malathión	2.0	Trigram	0.1
Algodón D.Q.	Malathión	2.0	Trigram	0.1
Arroz	Malathión	8.0	Bufén	0
Avena	Malathión	8.0	Bufén	0
Cacahuate	D.D.T.	0.5	Thiram	7.0
Cártamo	Malathión	8.0*	Bufén	0
Cebada	Malathión	8.0*	Bufén	0
Chicharo	D.D.T.	0.5	Thiram	7.0*
Frijol	D.D.T.	7.0	Thiram	7.0*
Ejotero	D.D.T.	7.0	Thiram	7.0*
Garbanzo	D.D.T.	7.0	Thiram	7.0*
Girasol	D.D.T.	0.5	Thiram	7.0*
Maíz	Malathión	8.0	Captán	2.0
Sorgo	Malathión	8.0	Captán	2.0
Trigo	Malathión	8.0	Bufén	0

* No existe el dato en la literatura, pero se toma este límite por compuesto de acuerdo a los datos encontrados en otros cultivos.

5. CLASIFICACION DE LAS SEMILLAS

Se tomaron en cuenta las semillas de las cuales se tienen mayores existencias y para facilitar el estudio, al total de cultivos se le ha clasificado de acuerdo al tratamiento aplicado con fungicidas e insecticidas. Una vez realizada dicha agrupación, se eligieron de cada grupo dos diferentes cultivos de semillas, que van a ser representativas de las características del mismo, se eligió a la semilla más rica en contenido de aceites y a la menos rica, pues no se presentan los mismos problemas con respecto a la eliminación de residuos de plaguicidas contenidos en ambas.

Las semillas oleaginosas tienen mucho mayor capacidad de absorción de plaguicidas, pues éstos son liposolubles y se acumulan en grasas.

Con esta selección se busca cubrir toda clase de semillas en cuanto a su contenido de grasas y con dicha clasificación no es necesario analizar cada cultivo de semillas lo cual resultaría lento, laborioso y costoso.

Así, se reduce el número de análisis, sin afectar la efectividad de los resultados.

Los cuatro grupos de semillas se indican en la Tabla N° 3.

TABLA N° 3

CLASIFICACION DE CULTIVOS REPRESENTATIVOS.

SEMILLAS	PRODUCTOS APLICADOS A LAS SEMILLAS		SEMILLAS REPRESENTATIVAS
	INSECTICIDA	FUNGICIDA	
Arroz Avena Cártamo Cebada Trigo	Malathión	Buffín	Arroz Cártamo
Maíz Sorgo	Malathión	Captán	Maíz Sorgo
Algodón	Malathión	Trigoxan	Algodón
Ajonjolí Cacahuete Chicharo Frijol Ejotero Garbanzo Girasol	D.D.T.	Thiram	Cacahuete Frijol

5.1 MUESTRO Y MUESTRAS DE SEMILLAS

Para efectuar la evaluación de residuos de plaguicidas de un lote de semillas beneficiadas, es necesario obtener una muestra representativa para su análisis en el laboratorio.

La precisión de la información que se obtiene del lote, está en función de la representatividad de dicha muestra, por lo que es necesario delimitar el tamaño del lote por muestrear ya sea en una pila, caja, silo, caja de vehículo cuando está a granel, o en una estiba de sacos o de cajas cuando ésta se encuentra emvasada.

TIPOS DE MUESTRA.-

Muestras primarias. - Se obtienen de un saco, ya sea que se toman mediante un calador o con la mano. El número de muestras primarias que se toman en un lote, se determina de la siguiente manera:

I Si el lote es menor de 5 sacos, se deben muestrear todos los sacos.

II Si el lote es mayor de 5 sacos se deberá muestrear la mitad cuadrada del número de sacos.

!!! No deberán muestrearse más de 30 sacos.

Muestra compuesta. - Se le llama así a la mezcla de muestras primarias. Es necesario reducir dicha mezcla hasta llegar a un porcentaje requerido por el laboratorio para su análisis.

Muestra de trabajo. - Para cada determinación se requiere una cantidad de muestras que se obtienen mediante homogeneización y cuarto de la muestra compuesta.

Las muestras de semillas son representativas de las existencias y proceden de diferentes almacenes localizados en la República Mexicana cuyo origen se indica en la Tabla N: 4.

TABLA N° 4 ORIGEN DE LAS MUESTRAS DE SEMILLAS DE LOS DIFE_
RENDES CULTIVOS.

SEMILLA	Varietal	Fecha de Tratamiento.-	Lote	Procedencia
1- Maíz	H-412	Od. Obregón PV/74	2A 83	Culiacán, Sin.
2- Sorgo	Hegavy	Agosto/76		Culiacán, Sin.
3- Arroz palay	Sinaloa A-68	Agosto/74	13 y 39	Perote, Ver.
4- Arroz palay	Navolato A-71	Mochis Enero/75		Culiacán, Sin.
5- Arroz pulido	Navolato A-71			Los Mochis, Sin.
6- Cártamo	Gila	VY 75	2	Od. Obregón, Son.
7- Cártamo	Gila	Caba 74/75	10 a 18	Caborca, Son.
8- Cacahuete				El Cayal, Camp.
9- Frijol	Jamepa		6H	Perote, Ver.
10- Algodón D.M.	D P S L		2x2H-1	Perote, Ver.
11- Algodón D.Q.	Delta Pine	Hermosillo 76	9A	Hermosillo, Son.

6. TRATAMIENTOS A LAS SEMILLAS

6.1 METODOS GENERALES DE ANALISIS DE RESIDUOS.

Los análisis realizados se llevaron a cabo de acuerdo a la metodología existente en el Depto. de Plaguicidas de Sanidad Vegetal (S.A.R.H.)

Los métodos a seguir dependen principalmente del contenido de grasa y humedad que tenga cada muestra, aunque hay métodos es pecíficos para determinados productos como es el caso de los plaguicidas que contienen mercurio.

En la Tabla N° 5 se encuentran los porcentajes normales de - grasa y humedad en las diferentes semillas representativas.

TABLA N° 5

SEMILLAS	% GRASA	% HUMEDAD .
Maíz	3.6 - 4.0	11.5 - 30.5
Sorgo	3.3	11.0
Arroz	1.8	11.4
Cártamo	50	8.0
Cacahuete	36.2 -47.7	5.3 - 5.9
Frijol	1.5	10.5
Algodón D.M.	23.0	7.3
Algodón D.Q.	1.2	8.4

Como se ha descrito, los métodos de análisis de residuos depen den de los valores anteriores de la siguiente forma:

6.1.1. METODO DE LOS ANGELES.- Para muestras de semillas con alto con tenido de humedad y bajo contenido de grasa.

6.1.2. METODO GRASO. Para semillas con alto contenido de grasa.

6.1.3. METODO PARA LA DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANOMERCURIALES (OM).

En la Tabla N° 6 se resumen los métodos realizados en cada tipo de semilla.

TABLA N° 6

SEMILLA	PRODUCTO QUIMICO	M E T O D O .-
Algodón D. Q.	Malathión	Graso
	Trigran	Graso
Algodón D.M.	Malathión	Graso
	Trigran	Graso
Cártamo	Malathión	Los Angeles
	Bufén	Específico OM
Maíz	Malathión	Los Angeles
	Bufén	Específico OM
Maíz	Malathión	Los Angeles
	Captán	Los Angeles
Sorgo	Malathión	Los Angeles
	Captán	Los Angeles
Frijol	D.D.T.	Los Angeles
	Thiram	-----
Arroz palay	Malathión	Los Angeles
	Bufen	Específico OM
Arroz Pulido	Malathión	Los Angeles
	Bufén	Específico OM
Arroz Pulido	Malathión	Los Angeles
	Bufén	Específico OM
Cacahuete	D.D.T.	Los Angeles
	Thiram	-----

6.1.1. METODO DE LOS ANGELES PARA LA DETERMINACION DE PLAGUICIDAS (10)

Este método se siguió para cuantificar Malathión, D.D.T. y Captán.

TECNICA

Se muele la muestra en un molino con el objeto de que exista mayor superficie de contacto al realizar las extracciones.

Se pesan 25 g. de esta muestra, se añaden 200 ml. de acetona, 60 ml. de H₂O destilada y se licúa durante 2 minutos cuidando que la velocidad del licuado sea progresiva. (Es necesario cubrir las tapas de la licuadora con papel aluminio para que la mezcla no sufra proyecciones desechando el papel por cada muestra que se licúa para evitar contaminaciones).

Se filtra al vacío obteniéndose el extracto.

Colateralmente, se prepara un blanco realizando los mismos pasos anteriores, pero sin añadir muestra. Este blanco se prepara con el objeto de compararlo con la muestra y que se puedan hacer buenas interpretaciones de los cromatogramas.

En un embudo de separación se vacían 100 ml. de extracto y en otro embudo 100 ml. de blanco.

A cada embudo se añaden 100 ml. de éter de petróleo. En el éter de petróleo se extrae la mayoría de los plaguicidas. Se agita para la eliminación de gases.

Posteriormente se adicionan 100 ml. de diclorometano y se agita durante un minuto. Si se agita por más tiempo, se forman emulsiones que después son difíciles de romper cuando hay grasa.

Así se forman dos fases: la fase superior que contiene a los plaguicidas y al diclorometano saturado con éter de petróleo, y en la fase inferior se encuentran sólidos, grasas, acetona y agua. En el caso de que se hayan formado -

emulsiones se añade un poco de solución saturada de Na_2SO_4 o se calienta a baño maría para que se separen las capas.

La fase superior se separa de la inferior y a esta última se le agregan 100 ml. de diclorometano para seguir la lavado y extraer la mayor cantidad de residuos.

Se agita por un minuto.

Se separa, y la fase de diclorometano se añade al primer matraz que es donde quedan los plaguicidas.

Se realizan dos posteriores lavados bajo agitación durante un minuto cada uno y se desechan las correspondientes fases acuosas del blanco y del extracto.

Se preparan dos embudos de cola corta, colocando fibra de vidrio y Na_2SO_4 anh. granular que ha sido previamente activado en una estufa entre 110-30°C durante 1 hora.

Se hace pasar la fase orgánica del blanco y extracto por embudo, recibiendo en matraces de bola con boca esmerilada.

Cada fracción se evapora en el rotavapor donde se recuperan el éter de petróleo y el diclorometano.

En el caso de análisis de plaguicidas organoclorados (DDT), la muestra concentrada se hace pasar a través de una columna de fluorisil para su purificación.

Una vez concentrada la muestra, se pasa a un tubo concentrador con ayuda de una pipeta Pasteur y se afora a 5 ml. con isooctano.

Para cuantificar, se procede al análisis por cromatografía de gases.

CALCULOS:

$$1) \quad g = \frac{M \times \text{Vert}}{(\text{Vacet} + \text{VH}_2\text{O} + \% \text{ H}) - F}$$

$$2) \quad g \times \frac{V_1}{V_2} = \text{mg}$$

$$3) \quad V_3 \times c = n_1$$

$$4) \quad n_1 \times \frac{A_2}{A_1} = n_2$$

$$5) \quad \frac{n_2}{mg} = \text{p.p.m.}$$

- M = gramos de semilla por analizar
 g = gramos reales de muestra que se van a analizar
 V ext = volumen de extracto utilizado para la partición.
 Vacet = volumen de acetona añadida para la preparación del extracto.
 V_{H₂O} = volumen de H₂O añadida para la preparación del extracto.
 %H = por ciento de humedad de la muestra
 F = factor de corrección de volumen (5ml)
 V₁ = volumen en microlitros que se inyecta al cromatógrafo.
 V₂ = volumen en mililitros que se tiene del extracto final.
 mg = miligramos de muestra inyectados al cromatógrafo.
 V₃ = volumen en microlitros del estandar inyectado al cromatógrafo.
 C = concentración del estandar
 A₁ = altura en mm del patrón analítico que corresponde en tiempo de retención al pico de A₂
 A₂ = altura en mm. del pico buscado en la muestra
 N₁ = nanogramos del patrón analítico inyectados, que corresponden a A₁.
 N₂ = nanogramos encontrados del pico de la muestra que corresponde a A₂
 p.p.m.= partes por millón del plaguicida encontrado en la muestra.

6.1.2. METODO GRASO PARA LA DETERMINACION DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS (16)

TECNICA

Con ayuda de un molino se muele perfectamente la muestra, se pesan 25 g. de ésta y se adicionan 12.5 ml. de H₂O destilada, 1 g. de oxalato de sodio o potasio y 50 ml. de metanol.

Se centrifuga por 2 minutos a alta velocidad: 2000 rpm. - La grasa queda en la superficie.

Se adicionan 25 ml. de éter etílico y se agita vigorosamente durante un minuto.

Posteriormente se adicionan 25 ml. de éter de petróleo y otra vez se agita vigorosamente durante un minuto. Se centrifuga a 1500 r.p.m. por 5 minutos.

Con ayuda de una pipeta Pasteur se extrae la capa superior, llevándola a un embudo de separación de 1000 ml. que contenga de 200 a 300 ml. de H₂O destilada y 15 ml. de sol. saturada de NaCl o Na₂SO₄.

A la capa inferior del frasco de centrifuga se efectúan nuevamente dos extracciones con porciones de 25 ml. cada una de éter etílico y éter de petróleo en la forma mencionada en los pasos anteriores.

Se recombinan los 3 extractos en el embudo de separación de 1000 ml.

Se mezclan dichos extractos por agitación cuidadosa con el H₂O y la sol. saturada de NaCl o Na₂SO₄ durante aproximadamente 30 segundos.

Se espera a que las capas se separen y se drena la fase acuosa. Se añaden 50 ml. de H₂O destilada para lavar el extracto y se agita por un minuto.

Una vez que las capas se separan, se drena la fase acuosa. Se repite el paso anterior.

Se prepara un embudo de cola corta, colocando fibra de vidrio y Na₂SO₄ anh. granular que ha sido previamente activado en una estufa entre 110-130 °C durante 1 hora.

El embudo que contiene el Na_2SO_4 anh. se lava con unos mililitros de éter de petróleo, y a través de éste se hace pasar la solución, recibiénola en un matraz de bola con boca esmerilada.

La fracción así recibida se concentra en el rotoevapor obteniéndose de esta forma el aceite.

Se toman 2 g. de aceite, se pasan a un embudo de separación de 125 ml., se agregan 15 ml. de hexano y 30 ml. de acetonitrilo saturado con hexano (100 ml. acetonitrilo + 20 ml. - hexano).

Se agita y se dejan separar las capas .

La fase inferior (acetonitrilo) se pasa a otro embudo de 125 ml. y se añaden 15 ml. de hexano, se agita, se deja reposar y se pasa la capa inferior (acetonitrilo) a otro embudo de 1000 ml.

En el hexano se extrae la grasa, quedando los plaguicidas en el acetonitrilo.

Al embudo inicial (fracción de hexano) se le hacen dos lavados con acetonitrilo saturado de hexano (aprox. de 30 ml. cada uno) y se regresan las fracciones de acetonitrilo de esos lavados (fases inferiores) al embudo de 1000 ml.

A dicho embudo se agregan 100 ml. de éter de petróleo (o hexano), se agita durante un minuto, se añaden 600 ml. de solución de Na_2SO_4 al 2% en agua, se agita por 2 minutos se deja reposar, se desecha la capa acuosa (inferior) y se hacen otros 2 lavados con porciones de 400 ml. desechando las fases acuosas.

Se mide el volumen y se elimina la humedad adicionando un poco de Na_2SO_4 anh.

Se prepara la columna de fluorisil colocando por orden de adición: fluorisil y Na_2SO_4 anh.

El volumen ya obtenido se hace pasar a través de esta columna de fluorisil y se eluye con fracciones de 6, 15 y 50% de éter etílico/éter de petróleo respectivamente.

Se emplean 200 ml. de cada mezcla, los cuales se concentran por separado en el rotavapor.

Cada fracción se pasa a un tubo concentrador con ayuda de una pipeta Pasteur y se afora a 5 ml. con isooctano.

Para cuantificar, se procede al análisis por cromatografía de gases.

CALCULOS:

$$1) \quad g \times \frac{V_1}{V_2} = mg$$

$$2) \quad V_3 \times C = n_1$$

$$3) \quad n_1 \times \frac{A_2}{A_1} = n_2$$

$$4) \quad \text{p.p.m.} = \frac{n_2}{mg.}$$

g = gramos de grasa de muestra

V_1 = volumen en microlitros que se inyecta al cromatógrafo.

V_2 = volumen en mililitros que se tiene del extracto final.

V_3 = volumen en microlitros del estandar inyectado al cromatógrafo.

c = concentración del estandar g/ μ l

A_1 = altura en mm. del patrón analítico que corresponde en tiempo de retención al pico de A_2

A_2 = altura en mm del pico buscado en la muestra

n_1 = nanogramos encontrado del pico de la muestra, que corresponden a A_2

p.p.m.= partes por millón del plaguicida encontrado en la muestra.

6.1.3. METODO PARA LA DETERMINACION DE PLAGUICIDAS ORGANICO-MERCURIALES (OM) (8)

Se muele perfectamente la muestra con ayuda de un molino. Se pesan 5 g. de muestra, se le añaden 10 ml. de 2-propanol, 5 ml. de solución de hidrocloreuro de cistefna (sol. 1% acuosa ajustada a pH 8.0 mediante la adición de sol. de NH_4OH 5N) y se macera con un agitador de vidrio.

Una vez que el licor se ha asentado, se decanta la capa transparente.

Se realizan nuevamente dos extracciones con las mismas porciones de solución extrayente.

Los extractos combinados se centrifugan a 2500 r.p.m. durante 5 minutos.

Se separa el licor claro y se diluye con 700 ml. de sol. de Na_2SO_4 al 4%.

Dicha solución se lava con 3 porciones de 50 ml. de éter dietílico.

Los compuestos organico-mercuriales se extraen de la solución acuosa usando 3 porciones de 25 ml. de una sol. 0.005% de ditizona en éter dietílico.

Los extractos combinados se secan haciéndolos pasar a través de una pequeña columna de Na_2SO_4 anh. granular.

Se concentra la solución a aprox. 5 ml. con ayuda de un rotavapor.

La solución final se analiza por cromatografía de gases utilizando una mezcla 93:7 de hexano y acetona respectivamente.

CALCULOS:

$$1) \quad M \quad \times \quad \frac{V_1}{V_2} \quad = \quad m_1$$

$$2) \quad V_3 \quad \times \quad c \quad = \quad n_1$$

$$3) \quad n_1 \quad \times \quad \frac{A_2}{A_1} \quad = \quad n_2$$

$$4) \quad \text{p.p.m.} = \frac{n_2}{mg}$$

M = gramos de muestra a analizar

V_1 = volumen en microlitros que se inyecta al cromatógrafo.

V_2 = volumen en mililitros que se tiene del extracto final

V_3 = volumen en microlitros del estandar inyectado al cromatógrafo.

c = concentración del estandar. g/ml.

A_1 = altura en milímetros del pico buscado en la muestra.

n_1 = nanogramos del patrón analítico inyectados, que corresponden a A_1 .

n_2 = nanogramos encontrados en pico de la muestra que corresponden a A_2 .

p.p.m.= partes por millón del plaguicida encontrado en la muestra.

6.1.4 DETERMINACION DE HUMEDAD POR ARRASTRE DE TOLVENO.

Esta determinación se efectúa en todas las muestras independientemente de la metodología seguida para su análisis de residuos.

TECNICA

Se muele la muestra en un molino, se pesan 10 g. de ésta, que se colocan en un matraz erlenmeyer con boca esmerilada y se añaden 70 ml. de tolvono.

El matraz se coloca en un sistema a reflujo, a aproximadamente 111°C durante 30-45 minutos.

La lectura del % de humedad en la muestra se lee directamente en la trampa Dean.

6.2 LAVADO DE LAS SEMILLAS .- RESULTADOS.

Fundamentalmente se experimentaron dos técnicas de eliminación de residuos que resultaran económicas y fáciles de efectuar.

La primera consiste en un lavado con solución de sosa al 2.5% y la segunda de un lavado con agua.

A continuación se mencionan datos más precisos de los tratamientos utilizados en las diferentes semillas representativas.

6.2.1 TRATAMIENTO DE SEMILLAS DE MAÍZ Y SORGO.

Se lavan 50 g. de maíz o sorgo con 150 ml. de solución de NaOH 2.5% durante 10 minutos bajo agitación constante. Se decanta y la semilla se lava con volúmenes conocidos de agua hasta la eliminación de la alcalinidad. Se lleva a secar a una estufa a 100°C durante 2 horas y se procede al análisis de residuos.

6.2.2. DETERMINACION DE RESIDUOS DE MALATHION Y CAPTAN EN SEMILLAS DE MAIZ Y SORGO.

La técnica para el análisis de estos plaguicidas se muestra en la sección 6.1.1. y la cromatografía de gases se realizó bajo las siguientes condiciones:

PARA MALATHION.

Instrumento:	Tracor 220
Columna:	Vidrio
Longitud de la columna:	6'
Distancia externa:	1/4"
Temp. del block de inyección:	235°C
Soporte:	Chromosorb
Fase:	OV-1 3%
Mallas:	80/100
Detector:	F P
Temp. del detector:	290°C

Flujos:	N ₂	60 ml/min.
	H ₂	150 ml/min.
	O ₂	20 ml/min.
	Aire	150 ml/min.

Presión:	N ₂	6 kg/cm ²
	H ₂	4 kg/cm ²
	O ₂	4 kg/cm ²
	Aire	4.2 kg/cm ²

PARA CAPTAN.

Instrumento:	Tracor 220
Columna:	Vidrio
Long. de la columna:	6'
Temp. de la columna:	190°C
Distancia externa:	1/4"
Temp. del block de inyección:	240°C
Soporte:	Chromosorb W H P
Fase:	OV-15t
Mallas:	80/100
Detector:	E C
Temp. del detector:	290°C

Flujos:	N ₂	60 ml/min.
	H ₂	150 ml/min.
	O ₂	150 ml/min.
	Aire	20 ml/min.

Presión inicial:	N ₂	6 kg/cm ²
	H ₂	4 kg/cm ²
	O ₂	4 kg/cm ²
	Aire	4.2 kg/cm ²

Después del lavado de las semillas se determinaron los contenidos de humedad que fueron de 18% en maíz y 22% en sorgo.

En la tabla N° 7 se dan los resultados obtenidos en los análisis de residuos.

TABLA N° 7

CULTIVO	MALATHION (p.p.m.)		CAPTAN (p.p.m.)	
	Semilla original	Semilla lavada	Semilla original	Semilla lavada.
	MAIZ	25.5710	2.4817	517.0
SORGO	34.6684	2.4614	1.4446	No detectado

LA TABLA N° 8 MUESTRA LA EFICIENCIA DE LOS TRATAMIENTOS DE LAVADO.

TABLA N° 8 % de Eliminación del producto.

CULTIVO	Eficiencia del tratamiento %	
	MALATHION	CAPTAN
	MAIZ	90.92
SORGO	92.90	100.0

Flujos:	N ₂	60 ml/min.
	H ₂	150 ml/min.
	O ₂	20 ml/min.
	Aire	150 ml/min.
Presión inicial:	N ₂	2.7 kg/cm ²
	H ₂	4.0 kg/cm ²
	O ₂	4.0 kg/cm ²
	Aire	4.2 kg/cm ²

PARA TRIGAM.

Instrumento:	Tracor 222
Columna:	Vidrio
Longitud de la columna:	6'
Temp. de la columna:	195°C
Distancia externa:	1/4"
Temp. del block de inyección:	230°C
Soporte:	Chromosorb
Fase:	OV-1 3%
Mallas:	80/100
Detector:	EC
Temp. del detector:	290°C

Flujos:	N ₂	60 ml/min.
	H ₂	150 ml/min.
	O ₂	20 ml/min.
	Aire	150 ml/min.

En la Tabla N° 9 se mencionan los contenidos de humedad y de grasa encontrados en las semillas después del lavado.

TABLA N° 9

CULTIVO	HUMEDAD %	GRASA %
ALGODON D.M.	46	30
ALGODON D.Q.	16	30

6.2.3 TRATAMIENTO DE SEMILLAS DE ALGODON D.M. Y DE ALGODON D.Q.

Se lavan 100 g. de muestra con 200 ml. de solución de NaOH 2.5% por 10 minutos bajo agitación constante. Se decanta y se lava nuevamente la semilla con tres porciones de agua de 200 ml. cada una para la eliminación de la alcalinidad. Se decanta, se seca en una estufa entre 40-50°C durante tres horas y se procede al análisis de residuos.

6.2.4. DETERMINACION DE RESIDUOS DE MALATHION Y TRIGRAM EN SEMILLAS DE ALGODON D.M. Y DE ALGODON D.Q.

Para el análisis de estos plaguicidas se siguió el Método Graso descrito en la Sección 6.1.2. y su determinación por cromatografía de gases se realizó bajo las siguientes condiciones:

PARA MALATHION.

Instrumento:	Tracor 222
Columna:	Vidrio
Longitud de la columna:	6'
Temp. de la columna:	195°C
Distancia externa:	1/4"
Temp. del block de inyección:	235°C
Soporte:	Chromosorb WHP
Fase:	OV-1 3%
Mallas:	80/100
Detector:	FP
Temp. del detector:	295°C

Los resultados obtenidos en los análisis de residuos se expresan en la Tabla N° 10

Tabla N° 10

CULTIVO	MALATHION (p.p.m.)		TRIGRAM (p.p.m.)	
	Semilla Original	Semilla lavada	Semilla original	Semilla lavada
Algodón D.M.	0.1404	No detecta	2.5808	0.8420
Algodón D.A.	2.1800	0.1120	205.3942	75.2611

El % de eficiencia del tratamiento se muestra en la Tabla N° 11

Tabla N° 11 % DE ELIMINACION DEL PRODUCTO.

CULTIVO	% EFICIENCIA DEL TRATAMIENTO.	
	MALATHION	TRIGRAM.
	ALGODON D.M.	100.0
ALGODON D.Q.	94.86	63.36

6.2.5.

LAVADO DE SEMILLAS DE CÁRTAMO Y ARROZ.

Para semillas de cártamo y de arroz palay.

Se lavan 50 g. de muestra con 150 ml. de solución NaOH 2.5% durante 10 minutos bajo agitación constante.

Se decanta y se lava la semilla con dos porciones de agua de 150 ml. cada una para eliminar la alcalinidad.

Se decanta, se seca en una estufa entre 40-50°C durante 3 horas y se procede al análisis de residuos.

PARA SEMILLAS DE ARROZ PULIDO.

Se lavan 100 g. de muestra con dos porciones de agua de 200 ml. cada una.

Se decanta, se seca en una estufa entre 40-50°C durante tres horas y se procede al análisis de residuos.

6.2.6**DETERMINACION DE RESIDUOS DE MALATHION Y DE BUFEN EN SEMILLAS DE CARTAMO Y DE ARROZ.**

Para el análisis de Bufén, se siguió el método descrito en la Sección 6.1.3; para la determinación de Malathión en las semillas de arroz se siguió la técnica mencionada en la Sección 6.1.1. y para el análisis de Malathión en las semillas de cártamo se procedió como se describe en la Sección 6.1.2.

La cromatografía de gases se efectuó bajo las siguientes condiciones:

PARA MALATHION.

Instrumento:	Tracor 222	
Columna:	Vidrio	
Longitud de la columna:	6'	
Temp. de la columna:	190°C	
Distancia externa:	1/4"	
Temp. del block de inyección:	235°C	
Soporte:	Chromosorb WHP	
Fase:	OV-1 3%	
Mallas:	80/100	
Detector:	FP	
Temp. del detector:	295°C	
Flujos:	N ₂	60 ml/min
	H ₂	150 ml/min
	O ₂	150 ml/min
	Aire	20 ml/min

Presión inicial:	N ₂	2.7 kg/cm ²
	H ₂	2.7 kg/cm ²
	O ₂	4.0 kg/cm ²
	Aire	4.2 kg/cm ²

PARA BUFEN.

No se mencionan las condiciones en las que se determinó este plaguicida ya que su análisis se efectuó en el Instituto Nacional de Pesca*.

En la siguiente tabla se encuentran los resultados - obtenidos para las semillas de arroz y cártamo.

TABLA N°12

CULTIVO	MALATHION (p.p.m.)		BUFEN (p.p.m.)	
	Semilla original	Semilla lavada	Semilla original	Semilla lavada
ARROZ				
PALAY	1.8507	0.2188	16.34	16.30
ARROZ				
PULIDO	0.0515	No detectado	13.31	13.31
CARTAMO	8.7294	3.5693	13.27	13.26

En la Tabla N° 13 se expresan los contenidos de grasa y de humedad encontrados en las semillas de arroz y de cártamo.

TABLA N° 13

CULTIVO	HUMEDAD %	GRASA %
ARROZ	10	-
CARTAMO	21	53

A continuación se describen los porcentajes de eficiencia de los tratamientos realizados.

TABLA N° 14 % DE ELIMINACION DEL PRODUCTO.

CULTIVO	% Eficiencia del tratamiento	
	MALATHION	B U F E N
ARROZ PALAY	88.17	0.25
ARROZ PULIDO	100.0	0
CARTAMO	59.11	0.8

6.2.7.

LAVADO DE SEMILLAS DE FRIJOL Y DE CACAHUATE.

Se lavan 100 g. de muestra con tres porciones de agua de 200 ml. cada una. Se decanta, se seca en una estufa entre - 40.50 °C durante 3 horas y se procede al análisis de residuos.

DETERMINACION DE RESIDUOS DE D.D.T. Y DE THIRAM EN SEMILLAS DE FRIJOL Y DE CACAHUATE.

En las semillas de frijol, el D.D.T. se determinó por la técnica descrita en la Sección 6.1.1. y las semillas de cárta mo se procesaron por la metodología de la Sección 6.1.2.

No se determinaron los residuos de Thiram por falta de muestras tipo para la cromatografía de gases y de reactivos necesarios para el análisis.

Los residuos de D.D.T. se determinaron por cromatografía de gases bajo las siguientes condiciones:

Instrumento:	Tracor 220
Columna:	Vidrio
Longitud de la columna:	6'
Temp. de la columna:	190°C
Distancia externa:	1/4"
Temp. del block de inyección:	240°C
Soporte:	Chromosorb WHP
Fase:	OV-1 3%
Mallas:	80/100
Detector:	EC
Temp. del detector:	290°C

Flujos:	N ₂	60 ml/min
	H ₂	150 ml/min
	O ₂	20 ml/min
	Aire	150 ml/min

Presión	N ₂	2.7 kg/cm ²
	H ₂	4.0 kg/cm ²
	O ₂	4.0 kg/cm ²
	Aire	4.2 kg/cm ²

Considerando como residuo de un plaguicida a la suma de la cantidad encontrada del mismo más sus metabolitos se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA N° 15

CULTIVO		D.D.E.	o,p'D.D.T.	p,p'D.D.T	D.D.T. TOTAL
FRIJOL	Semilla original	0.3190	3.2995	16.2661	19.88
	Semilla lavada	0.1075	1.5037	3.0022	4.61
CACAHUATE	Semilla original	2.3177	5.6744	87.77	95.76
	Semilla lavada	2.3903	5.2218	86.50	94.11

En frijol se encontró un 10% de humedad y en cacahuete un 48.4% de grasa.

El porcentaje de eficiencia encontrado es el siguiente:

CULTIVO	% de eliminación de D.D.T.
FRIJOL	76.8
CACAHUATE	1.73

7. DISCUSION DE RESULTADOS. CONCLUSIONES.

Respecto al uso de productos químicos para el control de plagas agrícolas, la tendencia mundial es emplear en mayor grado plaguicidas organofosforados por su actividad de amplio espectro y rápida degradación en relación con aquellos plaguicidas que persisten y que no son biodegradables como los organoclorados que se han almacenado en diversos sistemas biológicos a los que pueden causar daños de diferente orden y que directa o indirectamente repercuten en el hombre y en su medio ambiente.

Al comparar los resultados obtenidos en los análisis de la semilla original con las dosificaciones empleadas para cada cultivo se puede concluir que en todos los casos existe un cierto grado de degradación de los plaguicidas bajo la acción de diversos factores como el tiempo, la humedad, la temperatura y la propia actividad enzimática de la semilla.

Paralelamente, al colacionar estos resultados con las tolerancias autorizadas en nuestro país para cada plaguicida, se puede deducir que un porcentaje considerable de muestras presentan residuos de plaguicidas manifestándose así la contaminación en estos cultivos.

Se pudo observar que el Malathión es un producto de rápida degradación pues en todas las semillas tratadas con este producto como las de arroz, maíz, sorgo, cártamo, algodón desborrado mecánico y químico se encontraron niveles relativamente bajos de contaminación.

Con el tratamiento de lavado realizado a cada semilla, disminuyó considerablemente la concentración de Malathión hasta colocarse dentro de los límites de tolerancia, siendo la única excepción la concentración encontrada en la semilla de cártamo, la cual retuvo altos niveles de plaguicida, consecuencia lógica del alto contenido de grasa que posee este tipo de semilla.

Es interesante notar el comportamiento de los productos químicos en semillas oleaginosas. Como se ha discutido anteriormente, las semillas con alto contenido de grasa tienen mucho mayor capacidad de absorción de plaguicidas que las semillas con bajo contenido de grasa.

En el presente estudio se observó este fenómeno al utilizar muestras de frijol y de cacahuete tratadas con D.D.T.

En las semillas de frijol se notó una merma en la concentración de D.D.T. por la acción del tiempo, la cual fue más marcada al efectuar el tratamiento de lavado para colocarse dentro de los límites de tolerancia.

Por el contrario, no se obtuvieron resultados positivos en las semillas de cacahuete, pues no hubo disminución en la concentración de D.D.T. por la acción del tiempo ni tampoco por medio de los tratamientos de lavado.

Por la misma razón se obtuvieron resultados similares en las semillas de algodón desbornado mecánico y químico que estaban tratadas con Trigram pues no se logró un decrecimiento significativo aún con los tratamientos de lavado.

Concerniente a la conducta del Captán en las semillas de maíz y sorgo, se concluye que es factible eliminarlo casi en su totalidad por medio de tratamientos de lavado ya que sólo se detectaron huellas de este producto.

El resultado obtenido en las semillas de arroz palay, arroz pulido y cártamo tratadas con el insecticida Bufén, es un caso especial que debe tomarse en consideración debido a la alta toxicidad de este producto.

Es bien sabido que los productos mercuriales son altamente persistentes y el resultado fue el esperado. No se observó disminución alguna de la dosificación aún después de los tratamientos de lavado.

Debido al peligro que representan los productos químicos utilizados para la protección vegetal, es necesario hacer unas recomendaciones:

- 1.- Con respecto al uso y manejo de los plaguicidas agrícolas, que se hagan más estudios acerca de cuáles productos son los más apropiados para combatir una plaga determinada y en cada caso fijar la dosificación, la formulación y la aplicación adecuada.
- 2.- Para que un tratamiento de semillas sea realmente útil, se debe tener buen control de la calidad de los productos formulados, ya que además de garantizar el buen estado de los productos, lo cual es indispensable para combatir en forma eficiente las plagas y enfermedades agrícolas, permitirá reducir las cantidades de residuos tóxicos, tanto en alimentos naturales como procesados.
De lo contrario, la contaminación originada por un uso no controlado de los plaguicidas alteraría el balance natural de diferentes ecosistemas.
- 3.- Que periódicamente sean analizados los productos agrícolas de uso nacional, llevando un control de sus residuos con el fin de utilizar en futuras aplicaciones los más biodegradables.
- 4.- Que se prohíba el uso de todo aquel plaguicida que presente un alto grado de persistencia, debido a que se acumulan dentro de los tejidos de los organismos, siendo una vía de contaminación de la cadena alimenticia.
- 5.- Que se fomente la investigación sobre el control de pla

gas por otros medios como la selección de especies genéticamente resistentes a las plagas.

- 6.- Que se obligue a las casas productoras de plaguicidas a informar al agricultor o al consumidor de dichos productos su uso y aplicación, así como los riesgos toxicológicos, ecológicos y económicos que se producirían si son utilizados inadecuadamente.

Con las recomendaciones anteriores, es posible que nuestro país en un tiempo razonable, llegue a utilizar correctamente los productos químicos para evitar el aumento de la contaminación del medio ambiente por los residuos de plaguicidas, los cuales directa o indirectamente influyen alterando los sistemas ecológicos que con seguridad repercutirían desfavorablemente en las futuras generaciones de la humanidad.

BIBLIOGRAFIA .

- 1.- El peligro de los residuos de insecticidas. Boletín - ANSA 2 [19] 3-4 (1972)
- 2.- Residuos de plaguicidas en los alimentos. Informe de la Reunión Conjunta FAO/OMS. (1971)
- 3.- De la Jara, Fernando y De la Parra, Carlos. Manual de Toxicología y Tratamiento de las Intoxicaciones con Plaguicidas. Asociación Mexicana de la Industria de Plaguicidas y Fertilizantes, A.C. México (1977).
- 4.- Dirección de Fitotecnia y Protección Fitosanitaria. FAO PL (1961).
- 5.- Hodge, H.G. and Sterner, J.H. Tabulation of Toxicity Classes. Am. Ind. Hyg. Ass. Quart. 10 93 (1949).
- 6.- Manual de Du Pont sobre el Tratamiento de Semillas. E.I. Du Pont de Nemours & Co. (Inc.) Industrial & Biochemicals Dept. Wilmington 98, Delaware (1960).
- 7.- De la Torre, Gustavo. Conservación Técnica de Granos Alimenticios. Centro Regional de Ayuda Técnica. 2a. Edición. México/Buenos Aires (1973)
- 8.- Zweig, Gunter. Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators. Gas Chromatographic Analysis. Vol. VI Academic Press. (1972).
- 9.- Association of Analytical Chemists (AOAC). Official Methods of Analysis. p. 502 (1970).
- 10.- Rapid Analysis of Organophosphate, Organonitrogen, Organochlorinated and Hydrocarbon Pesticide Residues. Lab. Information Bulletin. [1697] 1-8 (1974)
- 11.- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). Official Methods of Analysis. p. 492 (1970).
- 12.- Association of Official Analytical Chemists. (AOAC). Official Methods of Analysis. p. 510 (1970).

- 13.- Journal of the AOAC 42 545 (1959).
- 14.- Journal of the AOAC 45 410 (1962).
- 15.- Association of Official Analytical Chemists (AOAC).
Official Methods of Analysis.
Section 29.155 (1975).
- 16.- Pesticide Analytical Manual.
General Methods for Fatty Foods.
Vol. I. Method 211.13 c.
- 17.- Association of Official Analytical Chemists (AOAC).
Official Methods of Analysis.
p. 475 (1970).
- 18.- CIPAC. Methods.
cipac. Handbook.
Vol. I. (1970).
- 19.- Association of Official Analytical Chemists. (AOAC).
Official Methods of Analysis.
P. 497 (1970).
- 20.- Salmerón de Diego, Juan.
Intoxicaciones producidas por pesticidas.
Ministerio de Agricultura.
Madrid (1968).
- 21.- The Pesticide Chemical News Guide.
Reo Duggan Editor.
Washington. (1978).
- 22.- Code of Federal Regulations.
Protection of Environment.
Office of the Federal Register National Archives and
Records Service General Service Administration.
Title 40 180-291 (1975)
- 23.- Thomson, W. T.
Agricultural Chemicals.
Book I Insecticides
(1975).
- 24.- Thomson, W. T.
Agricultural Chemicals
Book IV Fungicides
(1975)
- 25.- Tolerancias Internacionales Recomendadas para los -
Residuos de Plaguicidas.
Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimenticias.
2a. Serie ONU/OMS.

26.-

Tolerancias de Pesticidas.**Depto. de Plaguicidas.****Dirección General de Sanidad Vegetal, SAGH.****México, (1977).**

8.1 BIBLIOGRAFIA NO CITADA.

- Catálogo de Plaguicidas.
Departamento de Plaguicidas.
Sanidad Vegetal, S.A.R.H.
- Farm Chemicals Handbook
Meister Publishing Co.
(1977).
- Kirk, L.E., Ling, Lee and Oxley, T.A.
Almacenamiento y Secado de Granos.
Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura
y la Alimentación.
Washington. (1949).
- Martín, Hubert and Worthing, R.
Pesticide Manual.
British Crop. Protection Council.
4th. Edition.
(1974).
- Merck. Productos Químicos. 1973/74.
- Pesticide Analytical Manual.
Methods for Individual Pesticide Residues.
U.S. Dept. of Health, Education and Welfare Food and
Drug Administration.
Vol. II
- Sax, I
Dangerous Properties of Industrial Materials.
Reinhold Publishing Corp.
New York (1975)
- Schmass, R.H. and Allo, A.V.
Seed Quality and Its Control
Food & Fertilizer Technology Center.
Taiwan Republic of China.
- Proceedings of the International Seed Testing Association.
Seed.
Bibliography. 37 [4] (1972)
- 0.- Bindra, O.S. and Sidhu, T.S. Dissipation of malathion
residues on maize grain in relation to dosage, storage
conditions & baking.
J. Food Sci. Tech. [1] 29-32 (1972).

- 1.- Castro, T.F. and Yoshida, T. Degradation of organichlorine insecticides in flooded soils in the Philippines. *J.Agr. - Food Chem.* 19 [6] 1168-70 (1971).
- 2.- Fahey, J.E., Butcher, J.W. and Murphy, R.T. Chlorinated hydrocarbon insecticide residues in soils of urban areas. *J. Econ. Entomol.* 58 [5] 1026-7 (1965).
- 3.- Gabica, J., Benson, W. and Loomis, M. Pesticides in People. Total mercury levels in selected human tissues. *Pesticides Monitoring Journal* 9 [2] 59-63 (1975).
- 4.- Haller, M.H. and Carter, R.H. D.D.T. spray residues on apples and the effect of removal treatments. *Amer. Soc. - Sci.* 56 116-21 (1950).
- 5.- Henzell, R.F. and Lancaster, R.J. Degradation of Commercial D.D.T. in silage, *J. Sci. Fd. Agric.* 20 [8] 499-502 (1969).
- 6.- Heuser, G. F. Feeding chemically treated seed grains to hens. *Poultry Science* 35 160-2 (1956).
- 7.- Kadoum, A.M. and La Hue D. W. Effect of hybrid, moisture content, foreign material, and storage temperature on the degradation of malathion residue in grain sorghum. *J. Econ. Entomol.* 62 1161-4 (1969).
- 8.- Kadoum, A.M. and La Hue, D. W. Degradation of malathion on viable and sterilized sorghum grain. *J.Econ. Entomol.* 65 497-500 (1972).
- 9.- Kadoum, A.M. and La Hue D.W. Penetration of malathion in stored corn, wheat and sorghum grain. *J. Econ. Entomol.* 67 477-8 (1974).
- 10.- Kadoum, A.M. and La hue, D.W. Degradation of malathion in corn, wheat and sorghum grain of high moisture content. *J. Econ. Entomol.* 69 205-6 (1976).
- 11.- Kohn, G.K. Residue Reviews. 29 (1969).
- 12.- Linka, B.J., et. al. Residues in eggs and tissues of chickens on rations containing low levels of D.D.T. *Poultry Sci.* 43 982-7 (1964).
- 13.- M. Blain, W.A. and Lewin, V. Limited Accumulation of D.D.T. in eggs fat and livers of japanese quail. *Poultry Sci.* 53 84-8 (1974).

- Mc. Gaughey, W.M. Malathion residues on rice. The Rice Journal 72 [8] 3,5 (1969).
- Oloffs, P.C. et al. Translocation of organochlorine pesticide residues from soils into carrots. Can.J. Plant Sci. 51 547-50 (1971).
- Rangaswamy, J.R. Poornima, P. and Majumder, S.K. Observations on breakdown of thiram at different levels in stored grain - sorghum. Journal of Stored Products Research. 7 [2] 129-31 (1971).
- Rowlands, D.G. The degradation of malathion on stored - maize and wheat grains J. Sci. Fd. Agric. 15 [12] 824-9 (1964)
- Rowlands, D.G. The in vitro and in vivo oxidation and hydrolysis of malathion by wheat grain esterases. J. Sci. Fd. - Agric. 16 [6] 325-30 (1965)
- Stig, T. and Vesterberg, R. Alkyl mercury treated seed in food grain. Poultry Sci. 43 6-11 (1964)
- Strong, R.G. and Sbur, D.E. Influence of grain moisture and storage temperature on the effectiveness of malathion as a grain protectant. Econ.Entomol. 53 341-9 (1960).
- Strong, R.G. and Sbur, D.E. Influence of formulation on the effectiveness of malathion, methoxychlor and synergized - pyrethrum protective sprays for stored wheat. J. Econ. - Entomol. 54 [3] 489-501 (1961)
- Ubleaan, A.S. and Bindra, O.S. (1971).
- Vettorazzi, G. Toxicological decisions and recommendations - resulting from the safety assessment of pesticide residues in food. CRC. Crit. Rev. Toxicol. 4 [2] 125-83 (1975)
- Visweswariah, K. et. al. Colorimetric method for the estimation of malathion. Agr.Biol.Chem. 38 [10] 2031-3 (1974)
- Wassermann, M. et. al Pesticides in people. Storage of D.D.T in the people of Israel. Pest.Monit. J. 1 [2] 15-20 (1967)
- Wayland, J. and Hayes, Jr. Pesticides in relation to public health in annual Review of Entomology. 5 379-404 (1960).