

10529
23



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

**DETERMINACION DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS
(MALATION Y PARATION) EN PAPA (*Solanum tuberosum*)
EN UN MODELO EXPERIMENTAL**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A :

IRENE SANCHEZ JIMENEZ

ASESOR: DR. RICARDO V. SANTIAGO DIAZ

CO-ASESOR: Q.F.B. MARIA VIRGINIA OLIVA ARELLANO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

2003.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

La motivación de la...
...
...

que presenta pasante: ...
con número de cuenta: ... para obtener el título de :
...

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos, nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a ... de ... del ...

PRESIDENTE Dr. Ricardo M. ...

VOCAL M. G. Adrián ...

SECRETARIO ...

PRIMER SUPLENTE J.P.B. ...

SEGUNDO SUPLENTE ...

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



GRACIAS:

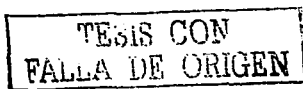
A Jehová Dios por permitirme vivir, por darme la oportunidad de lograr una meta mas en mi vida , por bendecirme inmerecidamente con gente valiosa a mi alrededor y con una familia hermosa.

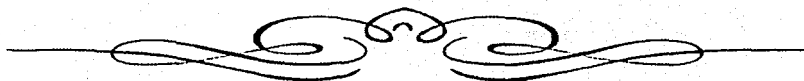
A la Universidad Nacional Autónoma de México por darme el privilegio de haber encontrado en ella el conocimiento, la sabiduría, la amistad, el respeto y la responsabilidad que portan cada uno de los miembros que ella colaboran.

A todos los profesores que colaboraron en la realización de este esfuerzo en especial al Dr. Cervantes, a la profesora Caballero, a la Dra. Gabriela Vargas, al maestro Jose Luis Sánchez, a la maestra Adriana Llorente. Todos y cada uno de ellos profesionales y ejemplos de dedicación.

A Rubén Hernández, Jose Luis Sánchez, Fabián González, Amalia Báez, Ricardo Santiago; todos mis amigos que aunque pocos, valen como si fueran un millón, gracias por su apoyo, por su amistad, por su tiempo, por sus regaños, pero sobre todo gracias por ser como son.

A todos los amo y quiero mucho: La amistad es un perfume que alegra la vida, una dulzura que embelese, un recuerdo que embellece.





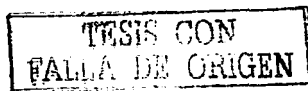
Dedico este trabajo a:

Mis padres y mis hermanos por ser los seres mas importantes en mi vida, y los que mas quiero en este mundo, a los que agradezco el haberme apoyado hasta este paso de mi vida, además de haberme tenido gran paciencia y haberme demostrado su gran amor en cada etapa de mi vida.

Al Dr. Ricardo Santiago Díaz al que considero como mi segundo padre, por todo lo bello que envuelve su alma y su personalidad, además de ser un gran maestro, un gran amigo, pero sobre todo por confiar en mi y darme todo su apoyo.

A Rubén, Jose Luis, Fabián y Amalia por ser una parte importante en mi vida

D



RESUMEN

El presente trabajo tiene como propósito establecer una metodología de estudio y determinación de residuos de plaguicidas en un producto agrícola de importancia como es la Papa (*Solanum tuberosum*).

Los objetivos planteados fueron llevados a cabo gracias al trabajo multidisciplinario entre profesionistas de las carreras de Ingeniería en Alimentos, Ingeniería Agrícola y Química.

La metodología en campo experimental con respecto a la siembra de la papa se desarrolló en el Campo #4 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Teniendo conocimiento que durante el cultivo de la papa, son aplicados una variedad de plaguicidas entre ellos el **Paratión** (0 - (4 - nitrofenil) fósforotionato de dietilo) y el **Malatión** (dimetoxi (fosfinitionilto)succinato de dietilo. Plaguicidas tóxicos para el ser humano, por lo que para comprobar su presencia residual en la papa se seleccionaron técnicas analíticas confiables como es la espectrofotometría y cromatografía capilar que permitieron identificar la presencia de estos compuestos.

Al no encontrarse datos sobre la existencia de un modelo experimental para el cultivo de papas (*Solanum tuberosum*) se vio la necesidad de desarrollar uno que permitiera establecer las técnicas de espectrofotometría y cromatografía a utilizar.

Para establecer las bases de las técnicas analíticas, se estudiaron las propiedades físicoquímicas reportadas de los compuestos a analizar y así permitir su identificación.

En los estudios analíticos desarrollados se realizaron barridos de identificación de los plaguicidas comerciales y estándares con el objetivo de tener las Gráficas patrón para poder identificarlos adecuadamente en el estudio de papas cultivadas.

El estudio cromatográfico usado permitió identificar de manera cualitativa la presencia de plaguicidas (**Malatión** y **Paratión**) en las variedades de papa elegidas (Irerí, Alpha, y Rosita), con técnicas analíticas clásicas y modernas.

Con los datos obtenidos se tuvieron las bases para desarrollar análisis con técnicas más sensibles (Cromatografía de gases y Cromatografía capilar electrocinética micelar (MECC), que permitieron corroborar la presencia y cuantificación de los plaguicidas.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos con cada una de las técnicas utilizadas fueron satisfactorios pues se logró reconocer la presencia de **Malatión** y **Paratión** en las variedades de papa (Irerí, Alpha, y Rosita) traídas del campo experimental(Campo #4 de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán) así como de las muestras comerciales que se recolectaron del mercado de San Jacinto Metepec Estado de México. Las muestras se obtuvieron de este lugar ya que según el (INIFAP) es un centro de distribución importante para el valle de México.

Como resultados finales para la variedad de papa Irerí se identificó la presencia de Malatión y para la variedad Alpha y Rosita el de Paratión con lo que se tienen valores importantes que deben considerarse para los tratamientos contra plagas que se dan al desarrollo de la papa en campo, con el propósito de proteger la salud de los consumidores.

Finalmente se efectuó el tratamiento estadístico de análisis de varianza para darle validez a los resultados experimentales desarrollados.

INDICE.

PAG.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.0. -	Objetivos	1
--------	-----------------	---

CAPITULO II. FUNDAMENTOS

2.0. -	Antecedentes	2
2.1 -	Definición taxonómica de la Papa	2
2.1.1.-	Composición química y valor nutritivo	2
2.1.2.-	Cultivo y Manejo de la papa.....	3
2.1.3.-	Importancia económica (variedades mas cultivadas).....	6
2.2.-	Plaguicidas.....	6
2.2.1.-	Clasificación general de los plaguicidas.....	7
2.2.2.-	Índice de toxicidad.....	8
2.3.-	Toxicología.....	9
2.3.1.-	Plaguicidas: Peligro para el hombre.....	9
2.3.2.-	Características de los insecticidas órgano fosforados.....	10
2.3.3.-	Síntomas de intoxicación.....	12
2.4.-	Técnica de análisis por espectrofotometría.....	13
2.4.1.-	Fundamentos.....	13
2.4.2.-	Instrumentación para la espectrofotometría.....	13
2.4.3.-	Ventajas y desventajas de la espectrofotometría.....	14
2.5.-	Método de análisis por cromatografía.....	15
2.5.1.-	Cromatografía en capa fina.....	15
2.5.2.-	Cromatografía de gas líquido.....	15
2.5.3.-	Ventajas y desventajas de la cromatografía.....	16
2.6.-	Electrocromatografía.....	17
2.6.1.-	Electrocromatografía capilar.....	17
2.6.2.-	Cromatografía capilar electrocinética micelar.....	17
2.6.2.1.-	Elección de un Buffer.....	18
2.6.2.2.-	Detectores.....	18
2.6.2.3.-	Ventajas y desventajas de la cromatografía con micelas.....	19

CAPITULO III. METODOLOGIA

3.0.-	Fase Experimental.....	20
3.1.-	Materiales y Métodos.....	20
3.1.1.-	Cultivo de papa (<i>Solanum tuberosum</i>)	20
3.1.2.-	Materiales.....	20
3.1.3.-	Procedimiento de cultivo (<i>Solanum tuberosum</i>).....	20
3.2.-	Obtención de una muestra control de papa (<i>Solanum tuberosum</i>).....	21
3.2.1.-	Hidroponía.....	21
3.2.2.-	Materiales.....	21
3.2.3.-	Métodos: Cultivo en hidroponía.....	21
3.2.4.-	Preparación de la muestra.....	22
3.2.3.1.-	Soluciones nutritivas para el cultivo de papa en Hidroponía.....	22

F

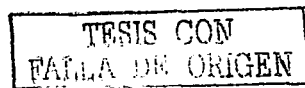
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

	PAG.
3.2.5.- Metodología de extracción.....	23
3.2.6.- Preparación de sustancia de referencia	24
3.3.- Análisis espectrofotométrico.....	24
3.3.1.- Materiales y métodos.....	25
3.3.2.- Métodos	25
3.4.- Análisis Cromatográfico en capa delgada.....	29
3.4.1.- Materiales y métodos.....	29
3.4.1.1.- Materiales.....	29
3.4.1.2.- Métodos.....	29
3.5.- Análisis con Cromatografía de gases.....	30
3.5.1.- Materiales y métodos.....	30
3.5.1.1.- Materiales.....	30
3.5.1.2.- Métodos.....	31
3.6.- Análisis con Cromatografía capilar electrocinética micela.....	32
3.6.1.- Materiales y métodos.....	32
3.6.1.1.- Materiales.....	32
3.6.1.2.- Métodos.....	32

CAPITULO IV. RESULTADOS

4.1.- Cultivo en hidroponía y campo (<i>Solanum tuberosum</i>).....	33
4.1.1.- Soluciones nutritivas para el cultivo en hidroponía.....	33
4.2.- Análisis Cromatográfico en capa delgada.....	37
4.3.- Análisis espectrofotométrico.....	42
4.4.- Análisis Cromatográfico por gases.....	49
4.5.- Análisis en Cromatografía capilar electrocinética micelar.....	58
5.0.- Discusión.....	62
6.0.- Conclusión.....	64

CAPITULO V. BIBLIOGRAFIA



ÍNDICE DE CUADROS

PAG.

1.- Composición química de la papa.....	2
2.- Plagas y patógenos de la papa.....	5
3.- Grado de peligro según la OMS.....	8
4.- DL50 de algunos plaguicidas usados en México.....	8
5.- Rf bibliográficos de Malatión y Paratión para diferentes mezclas de solventes.....	27
6.- Datos exp. De Malatión y Paratión por espectrofotometría en condiciones estándar.....	39
7.- Datos finales de trazas de Malatión y Paratión por espectrofotometría.....	40
8.- Datos experimentales de Malatión y Paratión en cromatografía de gases.....	45
9.- Datos finales de trazas cuantificables de Malatión y Paratión en cromatografía de gases.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS.

PAG.

1.- Diagrama de bloques de un espectrofotómetro.....	14
2.- Esquema simplificado de un aparato de cromatografía en fase gaseosa.....	15
3.- Fosa de cultivo en hidroponía: Primeros retoños a los 20 días.....	30
4.- Cultivo en hidroponía: Crecimiento en 2 meses.....	31
5.- Cultivo en hidroponía: Desarrollo en un periodo de 4 meses.....	31
6.- Producto de cosecha en hidroponía obtención de un blanco.....	32
7.- Cultivo en campo experimental de (<i>Solanum tuberosum</i>).....	32
8.- Cromatografía en capa fina de las variedades de (<i>Solanum tuberosum</i>).....	35

H



ÍNDICE DE GRÁFICAS

PAG.

1.- Espectrofotometría de (<i>Solanum tuberosum</i>) variedad Rosita.....	41
2.- Espectrofotometría de (<i>Solanum tuberosum</i>) variedad Alpha.....	42
3.- Espectrofotometría de (<i>Solanum tuberosum</i>) variedad Ileri.....	43
4.- Espectrofotometría de (<i>Solanum tuberosum</i>) comercial.....	44
5.- Cromatografía de gases de (<i>Solanum tuberosum</i>) de Hidropónia.....	49
6.- Cromatografía de gases de Paratión y estándar de Paratión.....	50
7.- Cromatografía de gases de Malatión y estándar de Malatión.....	51
8.- Cromatograma representativo de 3 variedades de (<i>Solanum tuberosum</i>) Ileri, Alpha y Rosita.....	52
9.- Cromatograma de (<i>Solanum tuberosum</i>) comercial	53
10.- Cromatografía capilar electrocinética micelar de (<i>Solanum tuberosum</i>) variedad Alpha.....	55
11.- Cromatografía capilar electrocinética micelar de (<i>Solanum tuberosum</i>) variedad Rosita.....	56
12.- Cromatografía capilar electrocinética micelar de (<i>Solanum tuberosum</i>) comercial.....	57

CAPITULO I. INTRODUCCION

La alimentación del ser humano ha sido siempre una preocupación fundamental del hombre, de ahí surge la necesidad de optimizar la obtención de alimentos en cantidad y calidad. (17,28, 44)

Los productos agrícolas, como fuente de alimentos, se ven afectado por la contaminación de una gran variedad de agentes patógenos por lo que han requerido del uso de plaguicidas mismos que presentan una diversidad de estructuras químicas, sin embargo aún cuando contribuyen al logro de mejores cosechas, presentan un peligro potencial para la salud por su toxicidad y posible presencia residual en los productos para consumo humano.

Durante las últimas décadas, la producción y el uso de plaguicidas han aumentado en forma constante en todo el mundo. Cada año, se utilizan por lo menos dos millones de toneladas métricas de plaguicidas para el control de plagas y enfermedades.

A esta tendencia se ha aunado un problema creciente: como la cosecha de productos contaminados por residuos de estos compuestos. Hasta 1.5 millones de intoxicaciones por plaguicidas incluyendo 20 000 muertes, ocurren cada año alrededor de todo el mundo. Muchas de estas intoxicaciones son causadas por un manejo inapropiado de los plaguicidas. Por ejemplo el uso excesivo de estos con el fin de erradicar las plagas o enfermedades al igual que la práctica común de volver a utilizar los envases de plaguicidas para almacenar alimentos y agua, ha resultado en muchas enfermedades y muertes.

Los plaguicidas que son eliminados negligentemente pueden contaminar el aire, agua o suelo, resultando con frecuencia en la intoxicación de personas, ganado, flora silvestre etc. (11,20, 25,40,45)

La papa es un producto alimenticio de importancia en América y en especial en México, pues constituye un ingrediente básico en la alimentación de la mayor parte de los mexicanos, ya que el consumo per cápita de la papa durante el periodo comprendido entre 1989 – 1999 fue de 13.8kg , además de ser un tubérculo muy apreciado por su valor alimenticio.

La papa así como la tierra en las que es cultivada pueden ser transmisoras de plagas tales como (el escarabajo y palomilla de la papa y algunos picudos) que afectarán al cultivo de manera seria. Estas plagas generalmente son combatidas con plaguicidas como el Paratión y Malatión del tipo organofosforado que han sido clasificados entre el grupo de compuestos extremadamente y moderadamente peligrosos respectivamente, siendo así un problema para la salud del ser humano. el identificar su residualidad en la papa (*Solanum tuberosum*) finalmente cosechada. (16,28,40,43)

La carcinogénesis y mutagénesis que se presentan en el ser humano hacen necesario tener conocimiento de estos compuestos químicos para crear conciencia por parte de los profesionales y agricultores encargados de la aplicación de estos compuestos a tener un control estricto de la cantidad necesaria para proteger sus cultivos de las plagas o buscar métodos alternativos de control sanitario del cultivo para a su vez proteger la salud de aquellos individuos quienes consumen estos productos (54, 58, 59, 64)

1.0 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Identificar la presencia de residuos de **Malatión** (Dimetoxi (fosfinotionil tio) succinato de dietilo) y **Paratión** (0 – (4- nitrofenil) fósforo tionato de dietilo) en (***Solanum tuberosum***) por medio del uso de técnicas de análisis espectrofotométrico, cromatográfico (en capa delgada, de gases y Cromatografía capilar electrocinética micelar) para conocer su presencia en un modelo de cultivo experimental y en tubérculos comerciales.

1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1.2.1. OBJETIVO PARTICULAR 1

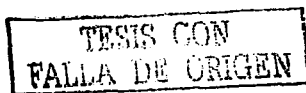
Establecer las técnicas de cultivo experimental de (***Solanum tuberosum***) en campo e hidroponía en invernadero para su análisis experimental

1.2.2. OBJETIVO PARTICULAR 2

Implantar y usar las técnicas espectrofotométricas y cromatográficas para la identificación de los plaguicidas en diferentes muestras de papas (***Solanum tuberosum***)

1.2.3. OBJETIVO PARTICULAR 3

Determinar cuantitativamente los residuos de **Malatión** (Dimetoxi (fosfinotionil tio) succinato de dietilo) y **Paratión** (0 – (4- nitrofenil) fósforo tionato de dietilo) en las muestras de papas (***Solanum tuberosum***) bajo condiciones de cultivo experimental y comercial.



CAPITULO II. ANTECEDENTES

2.1 DEFINICIÓN TAXONOMICA DE LA PAPA (*Solanum tuberosum*)

La papa es un tubérculo perteneciente a la familia de las *Solanaceae*. El origen geográfico de la papa está ubicado en las cordilleras de los Andes del Perú, desde este lugar la papa ha sido llevada a casi todos los países del mundo.

Existe un gran número de especies de papa, pero en la producción se usa casi solos las especies *tuberosum*, que tienen plantas, hojas y tubérculos mas grades, que la *antigenum* por esta razón se cultiva mas la especie. La cual se divide en tres grupos principales:

- Las variedades industriales se caracterizan por su riqueza de féculas de 19% al 20%. La pulpa esta formada de células grandes y es de color blanco.
- Las variedades de gran consumo tienen la pulpa blanca formada por células más pequeñas. Son utilizadas tanto en la alimentación humana como en la de los animales, especialmente cerdos, también se emplean para la extracción de fécula.
- Las variedades de gran consumo de tipo hortícola que están considerados como más finas, tienen en general pulpa amarilla. Suelen ser tempranas y de rápido desarrollo. La pulpa esta formada de células pequeñas apretadas. (4, 46,)

2.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA Y VALOR NUTRITIVO

La composición química de la papa cambia de acuerdo con la variedad, labores de cultivo, estado de madurez en que se cosecha, temporada de cosecha, periodo y condiciones de almacenamiento. Siendo la composición química general la siguiente:

CUADRO 1

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PAPA

COMPONENTE	g / 100 g.
Humedad	75.50
Cenizas	1.00
Proteínas	2.00
Grasa	0.10
Fibra Cruda	0.60
Carbohidratos tot.	20.00
Tiamina	0.07
Riboflavina	0.03
Niacina	1.10
Ácido Ascórbico	1.10

Fuente: INN Salvador Zubiran. Valor Nutritivo México. 1995

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El contenido inorgánico esta compuesto principalmente por:

- Hierro
- Magnesio
- Fósforo
- Potasio
- Calcio

Los carbohidratos en los alimentos están clasificados como digeribles y no digeribles. La papa contiene ambos grupos encontrándose disponibles al almidón y los azúcares como (glucosa y fructuosa).

El almidón comprende el 65% al 68% de la materia seca de la papa. Los principales azúcares que se encuentran en este tubérculo son: glucosa, fructosa, y en menor grado la xilosa, ramanosa y melobiosa, además de los azúcares reductores, como la sacarosa que al hidrolizarse forma glucosa y fructosa.

En cuanto a los carbohidratos no disponibles que se encuentran presentes en la papa, se tiene a la celulosa, que representa del 10% al 20% de los polisacáridos no digeribles, sustancias pécticas que constituyen el 1% en promedio de la papa; estas sustancias se dividen en protopectina, pectina soluble y ácido péctico. La hemicelulosa representa cerca del 1% del total de polisacáridos de la papa.

Puede considerarse que la papa es buena fuente de vitaminas, ya que de las recomendadas en la dieta diaria solo carece de la "A" y la "D" conteniendo las otras en buena proporción siendo estas: el ácido ascórbico, tiamina, niacina y riboflavina.

Además representa una fuente importante de energía así como de proteínas de buena calidad. (4, 15, 34, 42, 56)

2.1.2 - CULTIVO Y MANEJO DE LA PAPA (*Solanum tuberosum*)

La siembra y cosecha de la papa dependen principalmente de factores genéticos y de condiciones ambientales, el ciclo de vida que es de tres a cinco meses.

El cultivo de la papa se puede efectuar en campo plano, pero el sistema de camellones se practica más frecuentemente, en suelos arcillosos se logra un adecuado control de la humedad por medio de los camellones. En terreno bajo riego, los surcos y camellones sirven para guiar el agua de tal forma que se moja la tierra pero no la planta.

Para la siembra de la papa, se usan los tubérculos como semillas, estas tienen que estar certificadas, pues poseerá garantía en cuanto a calidad, pureza de variedad, sanidad y vigor además de asegurar su rendimiento.

MANEJO DEL CULTIVO

El manejo del cultivo consiste en diversas operaciones que el productor, puede aplicar de acuerdo con las necesidades. Las cuales son las siguientes:

- 1) Aporque
- 2) Control de malezas
- 3) Suministro de agua
- 4) Combate de plagas y enfermedades.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aporque: La operación consiste en amontonar la tierra arriba del tubérculo, con los siguientes objetivos:

- Eliminar las malezas.
- Obtener un buen control de la humedad.
- Facilitar el riego por surcos
- Proteger los tubérculos de los rayos del sol.
- Controlar la humedad en la zona de raíz de tubérculos.

El objetivo más importante es el control de la humedad en la zona de raíces y tubérculos; la papa requiere mucha agua, pero un ambiente muy húmedo causa enfermedades, por lo que el suministro de agua debe ser uniforme y no excesivo.

El control de malezas: Es la exterminación de malas hierbas puede efectuarse doce días después de la siembra, mediante una pasada con rastra de dientes flexibles. Existen igualmente un mismo rango de herbicidas para el control químico de las malas hierbas en el cultivo de papas, la mayoría de los herbicidas que se utilizan para este caso son de tipo Pre-emergente y selectivo o de tipo residual.

Suministro de agua: El aporte de agua es de especial importancia durante la floración en la formación de los tubérculos, los riegos deben de ser frecuentes y ligeros, es preferible un riego cada dos semanas dependiendo del tipo de suelo y de clima.

Control de plagas y enfermedades: Durante el crecimiento de la papa es conveniente poner atención a las señales de plagas o enfermedades, tales como huevos, excrementos, nidos y daños en las plantas. El productor debe hacer una revisión de su cultivo por lo menos una vez a la semana.

Las plagas y enfermedades presentes en la Papa, logran su control como sigue:

- ❖ ESCARABAJO DE LA PAPA: El control químico se realiza mediante Malatión Paratión Metílico y Aldicarb.
- ❖ POLILLA O PALOMILLA DE PAPA: Para el control se aplica Carbaryl, Monocrotofos o Paratión Metílico.
- ❖ PICUDOS: Cuando las larvas emergen del suelo se aplica Malatión, Carbaryl o Meninfos. (4, 15, 47, 48)

En la práctica el uso de plaguicidas es muy frecuente debido, tanto a las condiciones climatológicas, el mal uso del suelo y los diversos vectores que en ocasiones hacen necesario el uso de combinaciones de plaguicidas porque muchas de las plagas a través del tiempo han creado un grado de resistencia a éstos, por lo que se hace necesario aplicar mayor cantidad de los mismos. De esta manera se ocasiona que el peligro de residualidad en la papa sea mas patente (13, 25)

En el cuadro siguiente se presentan las principales plagas a las cuales son susceptibles los cultivos de papa durante su desarrollo en el campo, presentándose también los diversos plaguicidas recomendados para el control de las mismas.

TEMAS CON
FALLA DE ORIGEN

CUADRO 2
PLAGAS Y PATÓGENOS DE LA PAPA

Plagas y patógenos	Plaguicidas	Dosis /Ha ¹	LMR ² (ppm)
Catarinita de la Papa	Malatión	1.0 - 1.5lt	8
	Paratión metílico	1.0 Lt	0.1
Chicharritas	Diazinon	0.5 - 0.65 lt	0.1
	Malatión	1.0 lt	8
	Monocrotofos	1.0 lt	0.1
	Paratión metílico	1.0 - 1.5lt	0.1
Mosquita blanca	Aldicarb	14.0Kg	1
	Diazinón	0.5 - 0.65 lt	0.1
	Metamidofos	1.0 - 1.5lt	0.1
	Paratión Etilico	1.5 - 2.0lt	0.1
Palomilla de la Papa	Carbarilo	4.0 - 6.0lt	0.2
	Endosulfam	2.5 lt	0.2
	Malatión	1.0 - 1.5lt	8
	Metamidofos	1.0 - 1.5lt	0.1
	Paratión metílico	1.0 - 1.5lt	0.1
Picudo de la Papa	Azinfo metílico	1.0 - 1.5 Kg.	0.3
	Carbarilo	1.5 Kg.	0.2
	Malatión	1.0 - 1.5lt	8
	Paratión	1	0.1
Pulga Saltona	Carbofuran	40.0- 50.0	2
	Endosulfam	1.5lt	0.2
	Malatión	10.0- 20 Kg.	8
	Paratión	10.0- 20 Kg.	0.1
Pulgón	Metamidofos	1.5 - 2.0 lt	0.1
	Oxamil	1.0 - 3.0 lt	0.1
	Paratión metílico	1.0 lt	0.1

Ref. ECONOTECNIA AGRÍCOLA (1995) SARH. MÉX.

¹ Hectárea, unidad de área equivalente a 10 000m²

² Límites residuales máximos según el *codex alimentarius*, es la concentración máxima de un residuo de plaguicida que el *codex* recomienda utilizar legalmente en un producto alimentario.

2.1.3 - IMPORTANCIA ECONÓMICA DE LA PAPA EN MÉXICO

DESCRIPCIÓN DE LAS VARIEDADES DE PAPA MAS CULTIVADAS EN MÉXICO

De las variedades mexicanas para consumo en fresco sobresalen: Rosita, Murca, Alpha, Tollocan, Juanita, Greta, Atzimba, Montzana, López y Yama, que comúnmente son de temporal con problemas ocasionados por el tizón tardío. Las variedades de papa utilizadas en la industria son principalmente: Tollocan, Ireri, Patrones, La harinosa roja y Atenas que se usan en la fabricación de alcohol, almidón y harina.

Las variedades forrajeras mas conocidas son: Canadá, Majestic e Imperator (42, 44, 48)

PRODUCCIÓN, CONSUMO PER CAPITA Y DESTINO DE PRODUCCIÓN DE PAPA EN MÉXICO.

En México la papa es un producto de alto consumo ya que forma parte importante de la dieta de los mexicanos, esta disponible durante todo el año, ya que siempre hay un estado que la produce.

Los principales estados productores son: Sinaloa Estado de México, Puebla, Chihuahua, Nuevo León y Veracruz.

Por otra parte el consumo *per cápita* de papa ha aumentado durante el periodo 1980-1988. Al variar de 12.9 Kg. a 13.8 Kg. en el lapso de 1989-1999.

Por lo que se refiere al destino de la producción, no existen estadísticas a nivel nacional que indiquen los porcentajes de producción destinados al consumo en fresco e industrial, por lo que se ha realizado una investigación para definir el destino de la variedad Alpha, la cual representó en 1996 el 13.2% de la producción total de papa en el país. En un estudio realizado por el INEGI se encontró que al rededor del 90% de la producción total de papa se queda en el país. También se encontró que alrededor del 10% de la producción de estas variedades, son utilizadas para industrializarla. Sin embargo, se desconoce el volumen captado por otros procesadores del producto, que sumadas representan un volumen muy considerable. (8, 55, 56, 66)

2.2 PLAGUICIDAS

La Organización para la Agricultura y la Alimentación de las Naciones Unidas (FAO) y la Organización Mundial para la Salud (OMS) definen el termino **plaguicida** como:

"Cualquier sustancia o mezcla de ellas utilizada para prevenir o controlar cualquier especie de plantas o animales indeseables, incluyendo también cualquier otra sustancia o mezcla de ellas destinadas a utilizarse como regulador del crecimiento de las plantas desfoliantes o desecantes". (3, 5)

Sin embargo, hay que resaltar el hecho de que los plaguicidas pueden permanecer en los alimentos en su forma activa aún después de cocinados o ingeridos. Su extensa utilización representa un riesgo potencial para el ser humano por la presencia de residuos.

Se considera como **residuo de plaguicidas** "A toda sustancia o mezcla de sustancias presentes en los alimentos, resultantes del uso de plaguicidas e incluye derivados específicos, productos de degradación y conversión, metabolitos, productos de reacción e impurezas, los cuales pueden considerarse como tóxicos" (15, 16, 17, 23)

2.2.1 - CLASIFICACIÓN GENERAL DE LOS PLAGUICIDAS:

1) POR SU MODO DE ACCIÓN:

- ❖ **Sistemáticos:** Plaguicidas que al ser absorbidos por la planta ejercen su acción sobre patógenos a través de la misma. Llegando de este modo hasta partes no tratadas directamente. Actúan a través del sistema vegetativo. Ejemplo Aldicarb. (11, 17, 20, 40, 45)
- ❖ **Por contacto:** Matan por contacto directo, están incluidos aquellos que actúan por penetración directa a través de la pared celular del insecto. Son solubles en aceites, ceras y grasas animales, característica indispensable para su acción por contacto. Ejemplo: Piretrinas. (11, 40, 45)

2) POR SU ESTRUCTURA QUÍMICA

- ❖ **Organoclorados:** Compuestos orgánicos que contienen cloro en la molécula.
- ❖ **Organofosforados:** Son los esteres orgánicos de ácido fosfórico.
- ❖ **Carbamatos:** Compuestos que contienen el grupo funcional OCONR o también llamados metilcarbamatos.
- ❖ **Piretroides:** Productos naturales del grupo específico.
- ❖ **Fenoles:** Compuestos que contienen el grupo fenólico.
- ❖ **Amidas:** Compuestos que contienen el grupo funcional -C-NR (46,45)

3) CLASIFICACIÓN POR SU USO :

- ❖ **Insecticidas:** Plaguicida empleado para controlar la vida de los insectos dañinos.
- ❖ **Herbicidas:** Producto químico utilizado para eliminar hierbas.
- ❖ **Fungicidas:** Controla el crecimiento de hongos y elimina los ya presentes.
- ❖ **Defoliantes:** Productos químicos que eliminan las hojas de árboles y plantas en crecimiento.
- ❖ **Fumigantes:** Comprende aquellos agentes tóxicos que se emplean en fase vapor para combatir plagas.
- ❖ **Rodenticidas:** Plaguicida usado para matar ratas, ratones y topillos.
- ❖ **Moluscocidas:** Producto químico empleado para exterminar caracoles y babosas.
- ❖ **Acaricidas:** Plaguicida efectivo para matar al menos algunos miembros del orden acaros y garrapatas.

2.2.2. ÍNDICE DE TOXICIDAD DE LOS PLAGUICIDAS.

La toxicidad se expresa en términos de la dosis necesaria (o estimada) para matar el 50% de una gran población de las especies del animal de que se trate (DL 50). La OMS ha dividido en cuatro categorías según sus valores de DL50 oral y dérmica , la toxicidad de los plaguicidas como se muestra a continuación:

CUADRO 4
GRADO DE PELIGRO SEGÚN LA OMS

Clase	DL 50 (mg/ kg)	
	Sólido	Líquido
1 - Extremadamente peligroso	<5	<20
2 - Altamente peligroso	5 -50	20 - 200
3 - Moderadamente peligroso	50 - 500	200- 2000
4 - Ligeramente peligroso	>500	>2000

FUENTE: CASARETT AND DOULL'S TOXICOLOGY (11. 9 . 26)

CUADRO 5
DL 50 DE ALGUNOS PLAGUICIDAS USADOS EN MEXICO

Nombre	DL 50	Clasificación
Aldicarb	1	Extremadamente peligroso
Paratión	3.6	Extremadamente peligroso
Metamidofos	25	Extremadamente peligroso
Paraquat	125	Altamente peligroso
Diazinón	250	Altamente peligroso
Malatión	100	Moderadamente peligroso
Amitraz	750	Moderadamente peligroso
Captafol	2500	Ligeramente peligroso
Forpel	9000	Ligeramente peligroso
Dicamba	3000	Ligeramente peligroso

FUENTE: VALLE VEGA, TOXICOLOGÍA (43)

FALLA CON
FALLA DE ORIGEN

2.3. TOXICOLOGÍA

2.3.1. LOS PELIGROS PARA EL HOMBRE:

La importancia para el hombre del riesgo tóxico parece difícil de cuantificar debido a la dificultad de estimar los efectos a largo plazo, los cuales están subestimados muy probablemente por la dificultad de realizar encuestas epidemiológicas.

Los puntos más importantes y más graves en los plaguicidas se centran en sus posibles acciones mutagénicas y cancerígenas.

TOXICIDAD DE LOS PLAGUICIDAS:

La toxicidad de plaguicidas depende de ciertos factores entre los que podemos citar las formas de utilización (gas, líquido, pulverizados o sólidos)

Los medios de aplicación y de empleo (pulverización, dispersión, etc) y las condiciones de utilización.

El factor principal que condiciona la toxicidad de estos productos depende del modo de penetración y del movimiento del producto en el organismo así como su efecto.

Vías respiratorias: Es la más peligrosa ya que el aire de los pulmones y la sangre circulante están en contacto directo.

Vía cutánea: Depende de la afinidad del producto (liposolubilidad) por la barrera cutánea, del estado de la piel, y de la superficie expuesta.

Tractodigestivo: En cantidades importantes es poco frecuente su ingestión (suicidios, accidentes) , pero sí debe considerarse en el caso de ingestiones repetidas de pequeñas cantidades en forma inconsciente.(4, 16, 23, 25, 43 ,58)

Una vez dentro del organismo, los xenobióticos son eliminados normalmente por el aire espirado, las heces o la orina.

En la mayoría de los casos son metabolizados, especialmente en el hígado, a productos menos tóxicos y más hidrosolubles y por lo tanto más fácilmente eliminables; en algunos casos pueden formarse metabolitos intermediarios más reactivos y más tóxicos que el producto principal.

Estos productos y/o sus metabolitos pueden también almacenarse, permaneciendo antes de ser eliminados en ciertos órganos o tejidos como el tejido adiposo, donde se concentran fácilmente, por ejemplo, los plaguicidas organoclorados y organofosforados. (25 , 58)

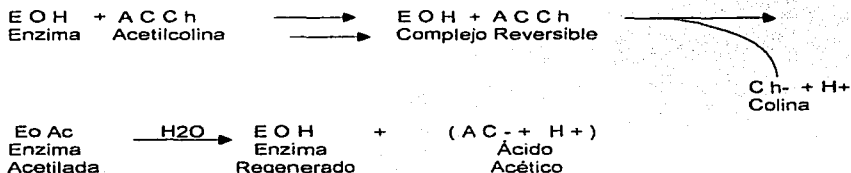
Se pueden distinguir varias categorías de intoxicaciones.

- ❖ Aguda
- ❖ Subaguda
- ❖ Crónica
- ❖ Largo Plazo

2.3.2. CARACTERÍSTICAS DE LOS INSECTICIDAS

INSECTICIDAS ORGANOFOSFORADOS.

Se estableció hace tiempo que la acción tóxica de estos productos se ejerce por inhibición de la acetilcolinesterasa, con la consecuente acumulación de acetilcolina a nivel de activos. El esquema general de la reacción idéntica en insectos y vertebrados, es el siguiente:



El mecanismo de inhibición ha sido demostrado, se muestra por un lado la hidrólisis de la acetilcolina por la acetilcolinesterasa y por el otro, la interacción de dos insecticidas, el Paraoxon (O.P.= y el Carbaryl (Carbamato). (20, 23, 40, 43)

Los dos inhibidores se fijan sobre la serina a nivel del sitio activo de la enzima para formar una acetilcolinesterasa fosforilada o carbamylada mucho más estable y, por lo tanto, más lentamente hidrolizable que la acetilcolinesterasa acetilada "normal".

Los carbamatos serían directamente anticolinesterásicos, mientras que los organo fosfatos deben ser metabólicamente activos previamente (Ejemplo Paratión $\longrightarrow$ Paraoxon) (16, 58, 43)

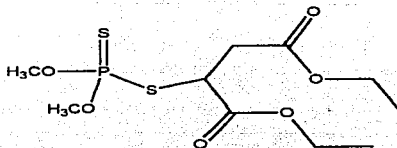
Las formas y procedimientos de aplicación de los insecticidas son:

- Polvos diluidos en seco
- Polvos dispersables y mojados
- Concentrados emulsionables
- Concentrados líquidos

PROPIEDADES ALQUILANTES DE LOS ORGANOFOSFORADOS:

El **Malatión** (Dimetoxi (fosfinotionil tio) succinato de dietilo) y **Paratión** (O-(4-nitrofenil) fósforo tionato de dietilo) y otros derivados de este tipo, tienen propiedades alquilantes frente a compuestos biológicos que posean grupos alcohol (R-OH), amina (R₃N), tiol (R-SN) mercaptanos (R-S), carboxilatos (R- COO-) y fosfatos (R- PO₃ . R - P₂O₇).

Malatión



Nombre científico: (IUPAC)³ Dimetoxi (fosfotionil tio) succinato de dietilo.

Formula química: C₁₀H₁₉O₆PS₂ PM (330.3)

Insecticida organofosforado de contacto.

(Moderadamente tóxico)

Inhibidor de la acetilcolinesterasa, usado para el control de plagas como: palomilla de la papa (*Phthorimaea operculella*), picudo de la hoja (*Epicaerus cognatus*), pulga saltona (*Epidrix spp*). Soluble en solventes orgánicos y agua. (54,58)

Paratión:



Nombre científico: (IUPAC) O – (4-nitrofenil) fósforo tionato de dietilo

Formula química: C₁₀H₁₄NO₅PS PM (291. 3)

Insecticida organofosforado de contacto.

(Extremadamente tóxico)

Inhibidor de la acetilcolinesterasa, usado para el control de plagas como: gusano del fruto (*Heliothis zea*), pulga saltona (*Chaetocnema spp*), pulgones(*Aphididae*), trips (*Caliothrips phaseoli*), palomilla de la papa (*Leptinotarsa decemlineata*). Soluble en alcoholes, ésteres y solventes aromáticos. (48)

³ IUPAC: Unión internacional de química pura y aplicada

Estas propiedades explican la reactividad de estos productos con macromoléculas biológicas, como las proteínas y los ácidos nucleicos, lo cual podría explicar los efectos mutagénicos observados de estos productos. (48, 54, 58)

2.3.3 SÍNTOMAS DE INTOXICACIÓN.

Aparecen cuando la sustancia ha sido administrada en una sola dosis, los síntomas que desencadenan han sido observados en animales de experimentación en el laboratorio y en el hombre en caso de accidente, los cuadros clínicos se presentan a continuación:

Síntomas de intoxicación por plaguicidas organofosforados y carbamatos.

- ❖ Efecto Anticolinesterásicos (hiperactividad de SNC)
- ❖ Alteraciones respiratorias (hipersecreción, salivar, náusea, vómito, diarrea).
- ❖ Alteraciones respiratorias (hipertensión branquial, asfixia)
- ❖ Alteraciones cardiovasculares (taquicardia, hiper y posteriormente hipotensión).
- ❖ Alteraciones neuromusculares (contracciones frecuentes, calambres, parálisis)

Intoxicaciones crónicas por organofosforados.

En el hombre se encuentran casos en los medios profesionales de fabricantes y de usuarios. Los síntomas son los siguientes.

- ❖ Efectos dermatológicos. congestión, úlceras, irritaciones nasales.
- ❖ Afecciones cardiovasculares: taquicardia, arritmia.
- ❖ Manifestaciones neurológicas, periféricas con fatiga muscular, pérdida de sensibilidad y parálisis central, depresión, ansiedad.
- ❖ Las manifestaciones alérgicas a largo plazo son de tipo dermatológico a respiratorio (asma)

EFFECTOS A LARGO PLAZO:

En esta situación los dos riesgos principales son:

- ❖ Acción mutagénica potencial.
- ❖ Posible acción cancerígena. (11, 20, 25, 28, 40)

2.4. MÉTODO DE ANÁLISIS ESPECTROFOTOMETRICO

2.4.1. FUNDAMENTOS

En los métodos espectrofotométricos, la solución de la muestra absorbe radiación electromagnética de una fuente adecuada, y la cantidad absorbida se relaciona con la concentración de sustancias que se desea analizar en la solución.

La radiación electromagnética puede considerarse como una forma de energía radiante que se propaga como onda transversal. La onda se describe en términos de su *longitud de onda*, la distancia de un ciclo completo o en términos de la *frecuencia*, el número de ciclos que pasa por un punto fijo en la unidad de tiempo.

La relación entre la longitud de onda y la frecuencia es: $\lambda = c/v$, en

Donde: (λ) es la longitud de onda en centímetros, (v) es la frecuencia en segundos en hertz (Hz) y c es la velocidad de la luz (3×10^{10} cm/seg).

La longitud de onda de la radiación electromagnética varía de unos cuantos ángstrom hasta varios metros. Las unidades que se emplean para expresar la longitud de onda son las siguientes:

Å = nanómetro = 10^{-10} m = 10^{-8} cm

nm = nanómetro = 10^{-9} m = 10 nm = 10^{-3} mm

µm = micrómetro = 10^{-6} m = 10^{-4} nm.

(1, 24, 26, 37)

Los métodos espectroscópicos se clasifican según la región del espectro electromagnético que este implicada siendo la más importantes: las regiones X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas y radiofrecuencia.

La unidad de longitud de onda que se emplea en las regiones ultravioleta y visible del espectro es el ángstrom (Å) o el nanómetro. La región ultravioleta se extiende desde aproximadamente 10 nm a 380 nm, pero la región que mas se emplea para análisis es de 200 a 380 nm, la región del visible se extiende desde el cercano ultravioleta (380nm) hasta aproximadamente 780 nm.

Hay tres procedimientos fundamentales por los cuales una molécula se eleva a un nivel de energía mayor y el aumento de energía es igual a la energía de la radiación absorbida ($h\nu$). La molécula puede absorber radiación y elevarse a un nivel de energía de rotación superior, efectuándose una transición rotacional, vibracional o electrónica, cada una de estas transiciones de energía interna está cuantizada, es decir se produce a longitudes de onda definidas. Las cuales son susceptibles de ser captadas y valoradas para cada grupo químico específico. (24, 39, 14)

2.4.2. INSTRUMENTACIÓN PARA LA ESPECTROFOTOMETRIA.

Un espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o la absorbancia de una muestra en función de una longitud de onda determinante, aunque también se puede realizar las mediciones de una serie de muestras en una sola longitud de onda. Estos instrumentos se pueden clasificar en manuales, de registro simple o doble haz.

Estos equipos están constituidos fundamentalmente por un conjunto de cuatro componentes básicos, que son:

- Fuente estable de energía radiante.
- Dispositivo para obtener una luz monocromática
- Área de muestras
- Detector de la radiación.

Cada una de estas partes varía considerablemente en función de la zona del espectro electromagnético en que se pretende efectuar una determinación. (24, 50, 57, 65)

En 1941 a raíz de la introducción comercial del espectrofotómetro Beckman Dv. Con su sistema óptico de cuarzo y su unidad ultravioleta los químicos pudieron obtener por primera vez espectros de absorción preciso en forma conveniente y en un tiempo razonablemente corto.

Siendo de gran interés este método analítico en la determinación de residuos de plaguicidas del grupo de los órgano fosforados y carbamatos. (1, 14)



Figura 1. Diagrama de bloques de un espectrofotómetro. (24)

2.4.3 . VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA.

La espectrofotometría de absorción en las regiones ultravioleta y visible resulta una herramienta ampliamente utilizada para el análisis cuantico.

- 1) *Gran aplicación:* Numerosas especies inorgánicas y orgánicas absorben en las regiones ultravioleta y visible.
- 2) *Elevada sensibilidad:* Frecuentemente las absorptividades molares varían entre 5000 y 40000 en complejos de transferencia de carga de especies inorgánicas, permitiendo límites de detección en el intervalo de 10^{-4} a 10^{-5} M.
- 3) *Buena exactitud:* El error relativo es del orden del 1 al 3 %.
- 4) *Facilidad y comodidad:* Las mediciones son rápidas y cómodas además los métodos frecuentemente se prestan a la automatización.

2.5. MÉTODOS DE ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS:

La cromatografía comprende un grupo de métodos que permiten separar, identificar y cuantificar compuestos presentes en mezclas complejas.

Todos estos métodos utilizan una fase estacionaria y una fase móvil. los componentes de la mezcla son arrastrados a través de la fase estacionaria mediante un flujo de la fase móvil. Las separaciones se basan en la diferencia de velocidad de migración de los componentes a través del sistema.

Los métodos cromatográficos pueden clasificarse de acuerdo a la naturaleza de la fase estacionaria. La fase móvil puede ser líquido o gas. (24, 33, 39)

2.5.1. CROMATOGRAFIA DE CAPA FINA (CCF)

La CCF permite aislar fracciones puras a partir de una mezcla de solutos. La fase estacionaria es un sólido finamente dividido que se aplica sobre una placa de vidrio. La fase móvil se desplaza a través de un sólido por acción capilar. Dentro de este método existe una repetida transferencia de soluto entre la fase estacionaria y la fase móvil. La velocidad de movimiento de un soluto depende de su coeficiente de partición, su trayectoria se describe en función de su factor de retardo (Rf).

El Rf para un soluto se compara con el de una sustancia patrón en idénticas condiciones dentro de las fases estacionarias en CCF. Desde el punto de vista de su composición química y tamaño de partícula, los absorbentes utilizados son semejantes a los que se describen para cromatografía en columna las sustancias que se utilizan son el gel de sílice y óxidos de aluminio.

Las placas se desarrollan generalmente en forma ascendente y temperatura ambiente muchas de las sustancias pueden observarse directamente en la superficie del absorbente o bien requieren de algún método especial de detección. (21, 24, 28, 34)

2.5.2. CROMATOGRAFIA DE GAS LIQUIDO (CGL)

En la cromatografía Gas - Líquido los componentes de una mezcla de estado gaseoso, se separan como consecuencia del reparto entre la fase móvil gaseosa y la fase líquida estacionaria contenida en una columna.



Figura 2. Esquema simplificado de un aparato de cromatografía en fase gaseosa. (37)

La fase móvil debe ser químicamente inerte, entre los gases transportadores utilizados se encuentran argón, helio, nitrógeno e hidrógeno. Las presiones de entrada de los gases a la columna están comprendidas generalmente entre 10 y 50 psi (lb/in 2)

Para lograr una buena eficiencia en la columna se requiere que la muestra sea de tamaño adecuado y se introduce como un gas, se utiliza una jeringa para introducir las muestras a través de un diafragma de caucho o silicón dentro de una entrada para muestras previamente calentada. Los tamaños de la muestra varían entre unas décimas de 1 ml hasta 10 ml. (26, 14, 50, 57)

Como fase estacionaria se han usado muchos tipos de líquidos para conseguir un tiempo de retención razonable. La muestra tendrá que mostrar al menos cierto grado de compatibilidad (solubilidad) con la fase estacionaria, por lo tanto la polaridad de las dos sustancias deben ser similares. Los solutos con punto de ebullición semejantes pero con diferentes polaridades requieren de una fase estacionaria que retenga a uno o mas de los componentes de manera selectiva, ya sea por interacciones de dipolo o formación de un ducto. (57, 65)

Se utilizan dos tipos de columnas:

- a) De relleno
- b) Tubulares o capilares.

La muestra se detecta automáticamente al salir de la columna (a una velocidad de flujo constante), mediante una variedad de detectores cuya respuesta depende de la composición de vapor.

La señal del detector se alimenta a un registrador en el cual se grafican los picos cromatograficos en función del tiempo. Midiendo el tiempo de retención (los minutos que transcurren desde que se inyecta la muestra hasta que aparece el pico cromatografico) y comparándolo con un estándar de sustancia pura, se puede identificar el pico. (57, 65)

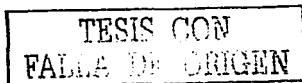
2.5.3. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA CROMATOGRAFÍA.

CROMATOGRAFÍA CAPA FINA

Eficacia.
Selectividad moderada.
Solo requiere pequeñas cantidades de muestra.
Se destruye la muestra.
Largo tiempo de resolución.
Poco exacto.
No requiere personal calificado.

CROMATOGRAFIA DE GASES

Equipo sencillo.
Rapidez.
Gran resolución.
Se acopla a la automatización.
Equipo costoso.
Poca accesibilidad.
Requiere personal calificado.



2.6. METODOS DE ANÁLISIS CON ELECTROCROMATOGRAFIA.

2.6.1. ELECTROCROMATOGRAFIA CAPILAR

La Electro cromatografía es un híbrido de la electroforesis capilar y el HPLC que presenta algunas de las mejores características de cada una de estas dos técnicas. En los comienzos de la década de los ochenta se desarrollaron dos tipos de electro cromatografía capilar: en columna rellena y la capilar electrocinética micelar. Hasta la fecha, es esta última modalidad es la que tiene unas aplicaciones mas amplias.

La electroforesis capilar y la electro cromatografía capilar, son métodos de separación relativamente nuevos, que tiene en común el empleo del mismo tipo de instrumentación. A pesar de la similitud de los equipos instrumentales, los principios en que se fundamentan los dos métodos de separación son diferentes. En el caso de la electroforesis capilar las separaciones dependen de las velocidades de los analitos, iones que migran bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Por tanto esta técnica es solo aplicable a analitos que son de naturaleza iónica con una disolución amortiguadora contenida en el capilar.

En cambio la electro cromatografía capilar se puede aplicar a analitos tanto iónicos como neutros. En esta modalidad, el flujo electroosmótico actúa como una bomba que desplaza a las moléculas del analito a través de una segunda fase, la cual las retiene en mayor o menor grado. (27, 33, 50)

2.6.2. CROMATOGRAFÍA CAPILAR ELECTROKINÉTICA MICELAR.

Cuando la electroforesis capilar se lleva a cabo en presencia de micelas se denomina Cromatografía capilar electrocinética micelar y se designa con las siglas **MECC O MEKC**.

En esta técnica los tensoactivos se añaden al tampón en cantidades que superen el valor de la concentración micelar crítica. Hasta la fecha en la mayoría de las aplicaciones, el tensoactivo utilizado es el dodecil sulfato de sodio. La superficie de una micela de este tipo es aniónica, posee una elevada carga negativa, lo cual hace que tenga una movilidad electroforética alta, desplazándose hacia el electrodo positivo.

Sin embargo la mayoría de los tampones presentan una velocidad de flujo electroosmótico hacia el electrodo negativo tan alta que hace que las micelas aniónicas también se desplacen hasta este electrodo, pero a una velocidad muy reducida. Así, en la práctica la mezcla tampón esta formada por iones de la fase acuosa que se desplazan mas rápidamente y la fase micelar que se mueve mas lentamente. Cuando una muestra se introduce es este medio los distintos componentes se distribuyen entre la fase acuosa y la fase hidrocarbonada del interior de las micelas.

Las situaciones resultantes de estos equilibrios de distribución dependerán de la polaridad de solutos. Si los solutos son polares se ve favorecida su permanencia en la fase acuosa. (24, 26, 14, 33)

El mecanismo por el cual se produce la separación es idéntico a ambos casos y depende de las diferencias de los coeficientes de distribución de los analitos entre la fase móvil acuosa y la fase *pseudoestacionaria hidrocarbonada*.

2.6.2.1 ELECCIÓN DEL BUFFER:

Carga del analito : La consideración mas importante en el desarrollo del método es la elección del buffer móvil y el buffer de la muestra matriz son de las primeras variables que deben considerarse en el diseño de la técnica de separación.

En una solución , los analitos son separados en base a las diferencias de carga- ratios masa. Por esto la elección del buffer permitirá maximizar estas diferencias.

La cromatografía capilar debe correr bajo ciertas consideraciones puesto que las características de solubilidad deben ser diferentes en las concentraciones de la muestra libre.

Es evidente que a una concentración alta de buffer se añadan ligaduras iónicas capaces de alterar la carga neta para reducir la interacción entre proteínas u otras sustancias y así evitar la precipitación.

Carga de la pared Capilar: En los grupos silanol que son fusionados en silica demostraron débilmente una carga negativa a bajo pH. Estas características negativas incrementan con los aumentos de los sistemas básicos de buffer.

Estos resultados de inducir la carga en la pared capilar incrementa el flujo lo cual es perjudicial para la capilaridad y por lo tanto para las separaciones.

Analito Matriz: Dentro de la columna puede ocurrir que la concentración del analito puede ponerse en un volumen mucho menor a la utilizada originalmente sin embargo la técnica se puede ejecutar , introduciendo la muestra logrando la separación capilar con base al tamaño y carga de la muestra. Por lo que es posible usar un tamaño del buffer iónico de (500ml) en conjunción con el buffer de la muestra que puede ser 10 veces mayor.

2.6.2.2. DETECTORES:

Detectores UV son los mas universalmente adaptados a la electroforesis capilar. De la columna de detección aumenta el flujo celular a 50 – 75 micrómetros de longitud. Estos proveen la habilidad para trabajar a muy bajos rangos de UV (150 a 200 nm) la sensibilidad de la absorbancia de los buffer es disminuido.

Muchos de los componentes de las muestras pueden ser detectados en una absorbancia de 200nm.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

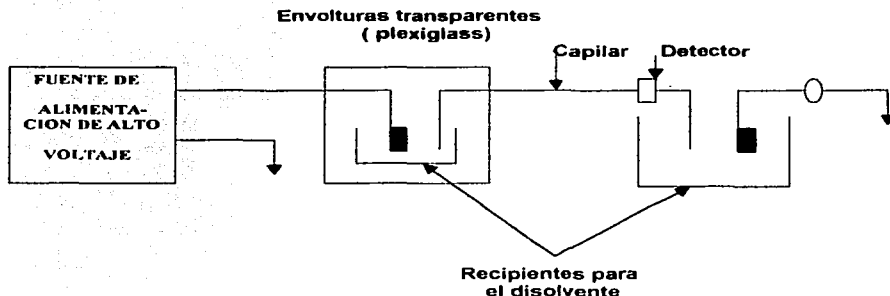


Figura 2a. Esquema simplificado de un aparato de Electroforesis capilar (53)

2.6.3. VENTAJAS DE LA CROMATOGRAFÍA CON MICELAS.

La cromatografía capilar en presencia de micelas parece tener un futuro muy prometedor. Una ventaja de esta técnica híbrida sobre el HPLC es la eficacia de la columna que resulta mucho más elevada (100 000 platos o más). Además, cambiar la segunda fase en la MECC es sencillo, solo es necesario cambiar la composición de la micela en el tampón, al contrario que el HPLC donde la segunda fase puede modificarse mediante el cambio del tipo de relleno de la columna. (50,26, 53)

En los sistemas de capilaridad el sistema buffer así como el gel utilizado permite una detección sensitiva y el buen desarrollo de técnicas de interfase.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CAPITULO III. METODOLOGÍA

3.1.- MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1.1 CULTIVO DE PAPA (*Solanum tuberosum*)

Las muestras de Papa que se analizaron fueron cultivadas en las instalaciones de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM (C-4). Las variedades de (*Solanum tuberosum*) estudiadas fueron:

- 1.- Alpha
- 2.- Rosita
- 3.- Ireri

3.1.2. MATERIALES :

- Semillas * certificadas (INIFAP)
- Reactivos: Plaguicidas (ANAJALSA)
- Fertilizantes (CYTOZIME)
- Agua.
- Equipo: Aspersores, Equipo surcador, Medidores de terreno, Equipo de protección personal en el manejo de las papas con y sin plaguicidas

3.1.3 METODOLOGIA PARA EL CULTIVO DE (*Solanum tuberosum*)

El procedimiento para la siembra es el ya explicado en objetivos antes mencionados, el periodo de siembra hasta la cosecha tuvo una duración de 4 meses consistiendo básicamente en los siguientes pasos:

- Preparación de la tierra (Aradura de tierra con 30cm de profundidad).
- Fertilización (Adición de Nitrógeno, Ac. Fosfórico, Potasio y otros minerales)
- Siembra (T°. SUELO 10°C, Profundidad de 15cm, con suficiente agua durante los 4 meses).
- Manejo del cultivo (Durante el periodo de desarrollo del cultivo se realizaron las actividades de aporque, añadidura de agua y la adición de la mezcla de plaguicidas).
- Cosecha (Selección de tubérculos, control de temperatura en almacenamiento, HR (85 %)). (8,15,16)

Para las papas cultivadas en el campo experimental el riego con agua solamente se lleva a cabo cada semana y la aplicación de plaguicidas en un periodo de 15 días aunque no se presenten las plagas, como método preventivo, ya que al presentarse esta se usa una dosificación igual para el control y exterminación de esta, las dosis aplicadas son las mencionadas en el cuadro 2

3.2. OBTENCIÓN DE UNA MUESTRA CONTROL DE PAPA (*Solanum tuberosum*).

Para el cumplimiento de los objetivos de investigación se requirió de una muestra de papas que no hayan sido tratadas con plaguicidas de ninguna índole para que sean el punto de referencia para la identificación de los compuestos que se sospeche su presencia en las variedades de papa antes mencionadas.

La técnica seleccionada que permite estas condiciones es la hidroponía, pues en este tipo de cultivo se aísla la siembra de los agentes externos del medio ambiente y por lo tanto del ataque de plagas lo que hace innecesario el uso de plaguicidas. (8, 15)

3.2.1. HIDROPONÍA.

Método que consiste en proveer a las plantas los alimentos de que tienen necesidad para su crecimiento no por medio de su hábitat natural la tierra, sino por medio de una solución sintética de agua y de sales minerales diversas.

Sede experimental: Invernadero de Cristal de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (Campo - 4)

3.2.2. MATERIALES

*Fosa de lamina

*Semillas germinadas de papa (INIFAP, METEPEC)

*Material inerte (tezontle, agrolita) (FMC Agroquímica Méx.)

*Soluciones nutritivas, reactivos.

3.2.3. METODOS: CULTIVO EN HIDROPONÍA.

1. Limpieza del material inerte de impurezas y de material no deseado
2. Acomodo del material en la fosa con una altura de aprox. 20 cm.
3. Colocación de las semillas dentro del material inerte preparado al tener el sistema de cultivo se procede a agregar alternando entre agua y solución nutritiva hasta la cosecha.

El cultivo en hidroponía de papa (*Solanum tuberosum*) tuvo una duración de 4 meses tiempo en el cual se extremaron cuidados en cuanto al riego así como el proveerles los elementos nutritivos necesarios para su crecimiento obteniendo una cosecha óptima.

Uno de los puntos críticos durante el cultivo en hidroponía fue la aplicación de las sustancias nutritivas pues de la aplicación correcta depende el buen desarrollo de la planta así como del tubérculo. La ciencia de la botánica ha demostrado que de las varias docenas de elementos simples existentes en la naturaleza, integrantes de las moléculas minerales las plantas utilizan algunos pocos. En efecto la germinación, desarrollo, floración y fructificación es decir todo el ciclo evolutivo de las plantas, exige de la naturaleza, únicamente catorce elementos simples :

(N, K, Ca, P, Mg, Bo, C, Cu, Fe, H, O, Mn, S, Zn) los cuales fueron considerados para la elección de las preparaciones de soluciones nutritivas para el desarrollo de la papa (*Solanum tuberosum*) las sustancias utilizadas fueron escogidas de acuerdo a la recomendación bibliográfica y a la disposición que se tenía en el laboratorio. (32)

3.2.3.1. SOLUCIONES NUTRITIVAS PARA EL CULTIVO DE PAPA EN HIDROPONIA.

#	Sol. Patrón	Formula	(M)
1	A	CaCl ₂	0.1
2	B	KH ₂ PO ₄	0.5
3	D	MgSO ₄	25mM
		K ₂ SO ₄	25mM
4	E	Mnso ₄	1mM
		H ₃ BO ₃	2mM
		Znso ₄ 7	0.5mM
		CUSO ₄ 5	0.2mM
		CoSO ₄ 6	0.1mM
		Na ₂ MoO ₄ 2	0.1mM
5	C	NA ₂ EDTA	37.3 mg/l
		Feso ₄ 7	27.8mg/l
6	N	KNO ₃	10Mm
		(NH ₄)SO ₄	2mM

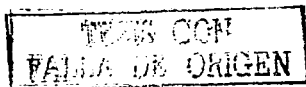
Cada una de las soluciones nutritivas son las equivalentes para un litro de agua las cuales fueron disueltas en forma alternada y aplicadas cada 4 días al cultivo en hidroponia estas formulaciones fueron escogidas con base a las recomendaciones descritas por el departamento de agricultura de los estados unidos para el desarrollo hidropónico.

3.2.4 . PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

El primer paso para analizar las muestras de papa por cualquier técnica analítica consiste en la separación de la planta esto puede ser tenerla directamente en trozo y pulverizándola el caso es que al tenerla en una mezcla se encuentre homogénea de tal manera que su manipulación no interfiera con la extracción. (7, 50)

La extracción: Es el paso con solventes para remover el residuo de plaguicida de interés de otros componentes de la muestra, el solvente mas utilizado en el laboratorio toxicológico es la acetona o acetonitrilo como extractor de plaguicidas

El siguiente paso es la limpieza que tiene como propósito remover los compuestos que interfieran con el análisis de los residuos de plaguicidas por lo que le sigue una etapa de purificación y de preparación para el análisis. (16)



La metodología de extracción utilizada para estos casos fue obtenida después de un análisis minucioso de las registradas bibliográficamente de las cuales se obtuvieron las bases para adecuar una a los recursos y necesidades del laboratorio experimental en el que se laboró así como para el propósito del presente trabajo.

Las sales como el cloruro de sodio o sulfato de sodio pueden ser adicionados para absorber el agua. Si se desea una solución acuosa, entonces se añade, agua que puede ser separada con un solvente inmiscible en agua seguido de un paso de limpieza.

El tipo de extracción varía desde unos minutos hasta varias horas, dependiendo del plaguicida y del tipo de análisis y de muestra.

El grado de limpieza requerido es determinado por la eficiencia en la separación de los solventes y la remoción de los plaguicidas, del extracto de la muestra.

Finalmente la determinación: Es la separación de los componentes individuales, sólidos, solventes no volátiles, transportadores de gas en el caso de la cromatografía de gases.

Teniendo así la medición de las cantidades de los componentes así como la detección y cuantificación (34, 56, 60, 52)

3.2.5. METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN

- 1.- Como primer paso se hace una selección de papas de acuerdo a su variedad, esta selección se hizo al azar de tal forma que cada parte del lote tenga idénticas posibilidades de estar representadas, la regla general que se sigue es recoger un número de muestra equivalente a la raíz cuadrada del número de unidades del lote para muestreo.
Posteriormente se lavaron con agua y jabón para eliminar la suciedad y tierra al estar lista se tomó una muestra de 50g de papa cortada de la parte central del tubérculo.
- 2.- Las muestras fueron homogenizadas utilizando un homogenizador modelo 84142 (Hobart manufacturing company, troy) a 1000 rpm x 5 min, a la muestra se añadió una mezcla de 100 ml de (acetona – hexano (2:1))
- 3.- El solvente fue removido al vacío a 40° C en un evaporador rotatorio durante 15 min.
- 4.- El eluato fue filtrado en un embudo Buchner con papel de celulosa con 50 ml de la mezcla por una hora
- 5.- Se lava para remover la acetona (3 veces) con 100 ml de NaCl al 3 % en un embudo de separación.
- 6.- La fase orgánica es transportada a un matraz de 100 ml con 50 ml de la mezcla de (acetona – éter etílico (1:2))
- 7.- Finalmente la muestra es llevada a un volumen de 100 ml con acetona.

Este método de extracción fue utilizado para cada una de las variedades de papa (Irerí, alpha , rosita) de las respectivas extracciones se tomaron alícuotas para el análisis de cromatografía y espectrofotometría.

Las extracciones fueron conservadas en refrigeración a 10 °C , antes de tomarse alícuotas se procedía a realizar un mezclado a alta velocidad durante 5 minutos.

De acuerdo a los datos obtenidos por los proveedores de los plaguicidas (ANAJALSA) muestra que en su composición existen diversos componentes a parte del ingrediente activo los cuales, de alguna manera interfieren en el desarrollo de los diferentes análisis propuestos.

Por lo que para identificar de manera correcta la presencia de Malatión y Paratión en la papa, se obtuvieron los estándares o sustancias de referencia de cada uno de estos.

Estos fueron de utilidad para la conocer la absorbancia real de cada plaguicida lo que fue de gran importancia para detectar su presencia en las diferentes muestras de papa que fueron analizadas por el espectrofotómetro.

Para el caso de la cromatografía de gases y la cromatografía capilar electrocinética micelar, las muestras de las sustancias de referencia son inyectadas sucesivamente después de las mezclas de Malatión y Paratión para obtener el tiempo de retención de cada plaguicida e identificar el pico correspondiente en el Cromatograma de la mezcla.

La preparación de soluciones de referencia cada una en concentración de 1×10^{-3} g/ml se llevo de la siguiente manera:

3.2.6 PREPARACIÓN DE SUSTANCIAS DE REFERENCIA.

PREPARACIÓN DE LA SUSTANCIA DE REFERENCIA DE PARATION:

Pesar 20mg del estándar de paratión llevar a un matraz volumétrico de 100ml, con alcohol del 96° de esta solución. Tomar 10 ml y pasarlos a un matraz volumétrico de 100ml llevar a volumen con alcohol etílico.

PREPARACIÓN DE LA SUSTANCIA DE REFERENCIA DE MALATION:

Sacar 30 mg del estándar de Malatión transferir a un matraz volumétrico de 100ml con CCL₄, tomar 1 ml y transferir a un embudo de separación adicionar 100ml CCL₄ y mezclar.

3. 3. **ANÁLISIS ESPECTROFOTOMETRICO:**

Primeramente se hicieron los barridos correspondientes con los plaguicidas individuales utilizados durante la siembra, para tener la absorbancia máxima que permitiría su reconocimiento en el estudio de los residuos en las variedades de papa elegidas.

Para realizar los barridos de los plaguicidas (Malatión y Paratión) se obtuvieron muestras del lote aplicado en la siembra en el campo experimental realizándose pruebas de solubilidad con las cuales se reconoció que el disolvente mas adecuado para disolver el **Malatión** (Dimetoxi (fosfionionil tio) succinato de dietilo) es el agua y para el **Paratión** (0-(4- nitrofenil) fósforo tionato de dietilo) es el benceno y la concentración adecuada para llevar las muestras al análisis en el espectrofotómetro.

3.3.1. MATERIALES

Para los barridos de los plaguicidas así como de los extractos de papa se utilizó:

- Un espectrofotómetro digital marca Beckman modelo DV – 65.
- Celdas de vidrio de 1cm
- Agua y solventes orgánicos
- Material de vidrio (pipetas, matraz etc.)

Conociéndose la longitud de onda para ambos compuestos se realizaron las pruebas iniciales.

- Paratión – 555 nm
- Malatión – 418 nm
-

3.3.2 MÉTODOS

- A) Preparación de la muestra, utilizando el debido diluyente de tal manera que no influya en la lectura del espectro.
- B) Realización de un barrido para el reconocimiento mas específico de los componentes de las muestras a estudiar.
- C) Determinar el grado de recuperación de los compuestos mediante esta técnica.
- D) Finalmente identificar el compuesto problema en comparación con los del compuesto en estudio.

3.3.2.1. OPERACIÓN DEL ESPECTROFOTOMETRO DE UN SOLO HAZ

1- Existe un obturador opaco controlado por el operador que puede colocarse enfrente del fototubo de modo que el tubo este en la oscuridad.

2- El operador en posición fluye una pequeña corriente oscura en el circuito del fototubo debido a la emisión térmica de electrones mediante el cátodo.

3- El operador cancela la corriente oscura por medio de un botón del instrumento y coloca la escala del aparato para medir absorbancia infinita.

4- Enseguida se coloca la longitud de onda en el valor deseado y la celda que contiene una solución de referencia se pone en su compartimiento (la referencia puede ser el solvente puro, un blanco de un procedimiento analítico etc.).

5- Después se quita el obturador para que el detector quede expuesto.

6- La escala del instrumento se ajusta para leer 0 absorbancia (100% transmitancia) por medio del control del monocromador ajustando la energía radiante que llega en forma electrónica al amplificador.

7- Cuando ya se ajusta la escala de esta manera , la solución que contiene la muestra se coloca en posición y se lee la absorbancia o transmitancia. (27, 30 , 33, 39)

3.4. ANALISIS CON CROMATOGRAFIA EN CAPA DELGADA

La preparación cromatografica tipicamente usada como determinación cualitativa consiste en las siguientes condiciones.

3.4.1. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.4.1.1. MATERIALES

a) Reactivos

- Silica gel
- Solventes orgánicos (Éter de petróleo, acetona, cloroformo, benceno)
- Yodo resublimado
- Estándares de (Malatión y Paratión)
- Malatión y Paratión (comercial)

b) Equipo

- Cámara cromatografica
- Placas de Silica gel
- Cámara de revelado

3.4.1.2. MÉTODOS

1.- Se aplicó un volumen de las soluciones de las muestras en cantidades de 20 microlitros cerca de uno de los bordes de la placa previamente preparada, la mancha se libera del disolvente por evaporación.

2.- Las placas se colocan en una cámara de separación con atmósfera saturada de los vapores del sistema Eluyente.

3.- El eluyente avanza sobre la película sobre pasando la mancha de la muestra y continua fluyendo hacia el extremo superior de la placa arrastrando los diversos componentes de la muestra c/u a una velocidad característica.

4.- Una vez que el frente del eluyente a avanzado lo suficiente se saca la placa de la cámara y se elimina por evaporación el exceso del disolvente.

5.- Los componentes que se hayan separado serán identificados mediante un revelado con yodo resublimado

6.- Al concluir el revelado se procede a determinar el Rf de cada compuesto separado.

7.- Finalmente se realiza el análisis cualitativo comparando los Rf (s) de los plaguicidas con los Rf (s) encontrados en los cromatogramas de las papas experimentales.

Para la determinación de **Malatión y Paratión** en alimentos la información bibliográfica analizada recomienda las siguientes mezclas de disolventes para el análisis cromatografico.

- Mezcla 1: Éter de petróleo + Cloroformo (10: 90)
- Mezcla 2: Cloroformo + Metanol (90 :10)
- Mezcla 3 : Benceno + Ac. Acético (90: 10)

A así como los (Rfs) de cada plaguicida (Malatión, Paratión) para cada una de las muestras de disolventes recomendadas.

Cuadro 6. Rf (s) Bibliográficos de: (Malatión y Paratión) Para diferentes mezclas de solventes.

Mezcla de Solventes	Éter de petróleo + cloroformo (10:90)	Cloroformo + metanol (90:10)	Benceno + Ac Acetico (90:10)
Plaguicidas	Rf (cm)	Rf (cm)	Rf (cm)
Paratión	94	78	89
Malatión	83	73	85

Ref: (Layer Chromatography Handbook. New York Edited by Egan Etah)

Sabiendo los Rf (s) reportados bibliográficamente para los plaguicidas en estudio se realizaron corridas cromatográficas para la elección de aquella mezcla que proporcionara los resultados mas cercanos a los encontrados bibliográficamente además de presentar la mejor resolución y así conocer la mezcla mas adecuada a las condiciones experimentales.

El análisis cromatografico de las diferentes muestras de (*Solanum tuberosum*) (Ileri, Alpha ,Rosita) se lleva a cabo extrayendo difentes muestras uniformes, algunas serán tratadas con Malatión y otras con Paratión a una concentración conocida para tener un parámetro de identificación mas confiable estas serán eluidas junto con la muestra de referencia. Quedando así las diferentes muestras a correr en la placa cromatografica:

Ileri : (de siembra) , Ileri (tratada con Malatión), Ileri (tratada con Paratión)

Alpha: (de siembra) , Alpha (tratada con Malatión), Alpha (tratada con Paratión)

Rosita: (de siembra) , Rosita (tratada con Malatión), Rosita (tratada con Paratión)

3.5 CROMATOGRAFIA DE GASES.

La cromatografia de gases es muy útil para determinar los componentes de mezclas muy complejas en concentraciones bajas y cuando se usa un detector se obtienen excelentes resultados en la determinación de residuos de plaguicidas organofosforacos tal es el caso del Malatión y Paratión.

3.5.1 MATERIALES Y METODOS.

3.5.1.1. MATERIALES.

Las sustancias problema fueron analizadas con un

- Cromatógrafo de gases Varian Modelo 3700 de la compañía AEROGRAPH. Equipado con un detector fotométrico de electrones y columna empacada.

- La fase móvil consta de gas nitrógeno a un rango de 3.5 ml/ min. y una presión constante de 6.5 psi (Industrias Franco, S.A.).
- Para la introducción del material en estudio se usaron Jeringas de 10 microlitros (Hamilton, Co.)
- Muestras de referencia (Malatión y Paratión) , solventes orgánicos.

3.5.1.2. MÉTODOS

PREPARACIÓN DE LA COLUMNA.

Se coloca lana de vidrio aproximadamente 1cm. Se lava con 5 ml de benceno al cual se añade 1g de florisil, se agrega la muestra de florisil a la columna preparada, a la cual se eluye con una mezcla de benceno – Éter de petróleo 1:1 hasta obtener 15 ml.

Sin dejar secar la columna, se agrega éter etílico al 8 % en benceno hasta obtener 15 ml.

Total del eluato a colectar 30 ml, evaporar a sequedad tapar bien las muestras, listas para inyectar.

El tiempo total de la corrida es de 22 min. con un tiempo de retención de la ventana de 85 %, tiempo de retención absolutos de 11.85 cm.

Para determinar los límites de detección de los compuestos en todas las muestras serán estimados mediante la siguiente fórmula:

$$LOD = \frac{Cal \text{ min} \times v}{W} \times \frac{1}{R}$$

En donde :

LOD = Límite de detección en ($\mu\text{g} / \text{ml}$)

W = Tamaño de la muestra (g)

R = Estándar o promedio mínimo de replicas no mayor a 15

Calmin = Concentración mínima estándar detectada por el instrumento en un punto.

V = Volumen final del extracto en (ml) (24)

La temperatura correspondiente al detector es de 260 ° C

La temperatura de la columna fue de 185 ° C

Y la temperatura del inyector correspondió a 25 ° C.

3.6 CROMATOGRAFÍA CAPILAR ELECTROKINÉTICA MICELAR

Cuando la electroforesis capilar se lleva a cabo en presencia de micelas se denomina Cromatografía capilar electrokinética micelar. Para el presente trabajo se hizo uso de esta tecnología para poder tener otro parámetro que permitiera corroborar los datos obtenidos con las anteriores técnicas analíticas antes descritas ya que la cromatografía capilar electrokinética micelar presenta una mayor sensibilidad y una mejor resolución en la separación de compuestos, se espera que para el caso de los plaguicidas (**Malatión y Paratión**) en condiciones experimentales similares a las demás técnicas utilizadas se pueda lograr una separación de los compuestos ya mencionados.

3.6.1 MATERIALES Y MÉTODOS

3.6.1.1 MATERIALES.

- Para la electroforesis capilar se utilizó un equipo de electroforesis tipo Bio – focus (Laboratorios Bio – Rad, Hércules, CA).
- Un capilar Bio – Rad (Laboratories integrator V 5.20)
- La columna capilar usada para la separación fue de sílice fundida de 50 cm de longitud con un diámetro interno de 75 micrómetros (Polymicro technologies, Phoenix, AZ)

3.6.1.2 MÉTODOS.

La separación se lleva a cabo inyectando una pequeña parte de la muestra en una disolución tampón que esta alojada en un tubo estrecho o en un medio soporte poroso y plano, como gel semisólido.

Seguidamente, se aplica un elevado potencial de corriente continua, a través del tampón, mediante dos electrodos situados en los extremos del tampón.

El potencial impulsa a los iones de la muestra a migrar hacia uno u otro de los electrodos, la velocidad dependerá de la especie, así como de su carga y tamaño.

La separación se basa en carga – tamaño cuanto mayor es esta relación, mas rápido migra un ion en el seno del campo eléctrico.

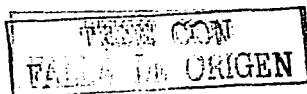
El mayor factor critico que hay que respetar es la consistencia y control de la temperatura. Las mejores separaciones son realizadas entre los 20 y 30 ° C y una constante 0.1°C la variabilidad esta entre un 2% de cambio de 1° C en la capilaridad.

Para las condiciones experimentales se utilizó un electrolito soporte compuesto por un buffer de 100 mM de boratos con la adición de 50 mM de Lauril Sulfato de Sodio (Dodecil sulfato de sodio (SDS)).

La muestra se introdujo utilizando una inyección hidrodinámica de 3 psi x 1 seg, el voltaje aplicado para la separación fue de 15 kV con una polaridad normal (el ánodo en el sitio de inyección normal).

La detección se realizo midiendo la absorbancia de la muestra a 200 nm y los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de 25 ° C.

En esta técnica se usó como tensoactivo el dodecil sulfato de sodio. La superficie de una micela de este tipo es aniónica y posee una elevada carga negativa, la cual hace que tenga una movilidad electroforética, alta desplazándose hacia el electrodo positivo. Cuando la muestra se introduzca en este medio los distintos componentes se distribuirán entre la fase acuosa y la fase hidrocarbonada del interior de las micelas. Si los solutos son polares se ve favorecida su permanencia en la fase acuosa, si son no polares el entorno preferido será el hidrocarbonado de la micela.



CAPITULO IV. RESULTADOS

4.1. CULTIVOS EN HIDROPONÍA Y CAMPO EN (*Solanum tuberosum*)

Finalmente el tiempo promedio de la siembra hasta la cosecha de hidroponia y en el campo experimental fue de 4 meses, alcanzando una altura de la planta de aproximadamente de 1.80 m y una cantidad de papa cosechada de 3 Kg. Suficiente para la obtención de una muestra control para los diferentes análisis de cromatografía y espectrofotometría.

Teniendo en cuenta que cada de las sustancias recomendadas proporciona uno o varios de los 14 elementos necesarios para el desarrollo correcto del cultivo y con los resultados obtenidos se recomienda ampliamente el uso de las formulaciones aplicadas.

Los cultivos experimentales en campo e hidroponia se llevaron a cabo simultáneamente hasta la recolección y la obtención de los tubérculos que sirvieron como muestra.

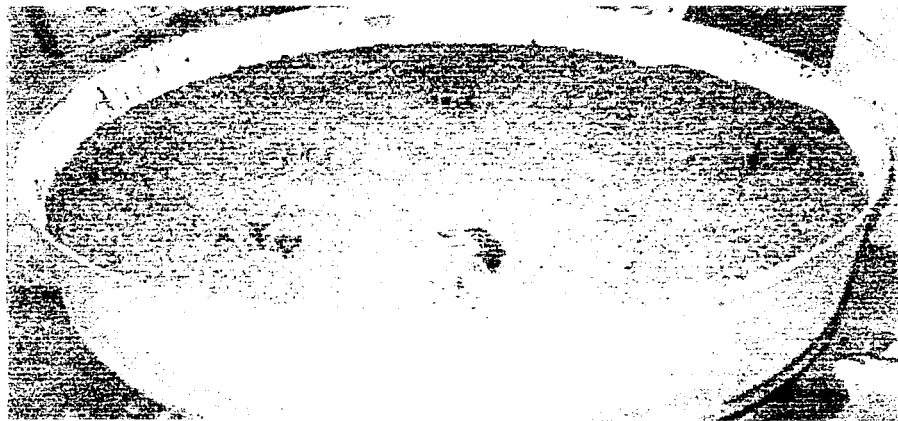


Fig. (3) Fosa de cultivo en hidroponia : Primeros retoños a los 20 días.

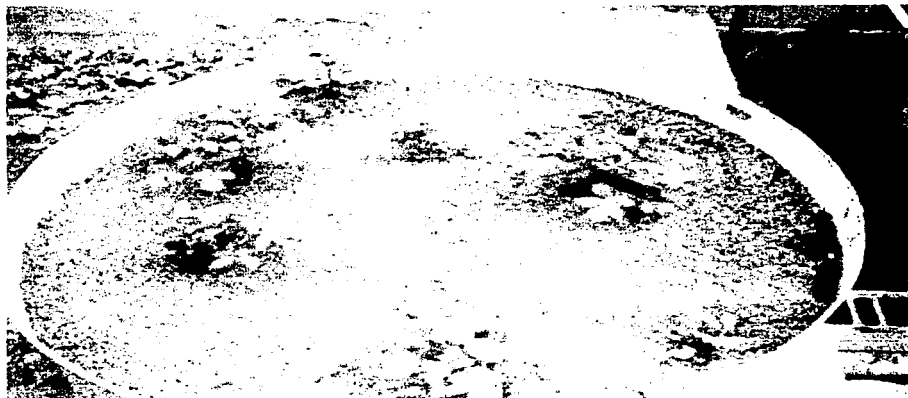


Fig. (4) Cultivo en hidroponia : Crecimiento aproximado de 15 a 20 cm de (*Solanum tuberosum*) en un periodo de 2 meses.



Fig (5) Cultivo en hidroponia : Desarrollo y altura máxima (1.5 a 2 m) de (*Solanum tuberosum*) en un periodo de 4 meses.



Papa (Cosecha de hidroponia)

Fig. (6) Cosecha de (*Solanum tuberosum*) en hidroponia (obtención de una muestra control para análisis)



Fig. (7) Cultivo simultaneo de papa (*Solanum tuberosum*) en campo experimental (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán- 4). Desarrollo y crecimiento a los 3 meses (50 – 80 cm aprox.)

La muestra control fue sometida a cada uno de los análisis de (Espectrofotometría, Cromatografía en capa fina y Cromatografía de gases) para confirmar que no había residuos de plaguicidas lo cual demostraron como se vera en el análisis de cada uno que el procedimiento para la obtención de una muestra control es una buena opción ya que no presento trazas cuantificables de plaguicidas en especial de Malatión y Paratión.

4.2 ANÁLISIS CROMATOGRAFICO EN CAPA DELGADA.

Para el buen desarrollo de la cromatografía en capa delgada es muy importante determinar el correcto diluyente en el que los plaguicidas tengan una migración adecuada y sea por lo tanto factible el análisis para determinar su presencia en la papa (*Solanum tuberosum*) por lo que con los datos obtenidos bibliográficamente de las mezclas sugeridas se realizaron las pruebas a cada una de las muestras de plaguicidas con las diferentes mezclas de disolventes obteniéndose los siguientes resultados.

Rf(s) EXPERIMENTALES:

Eluyente: Éter de petróleo + Cloroformo (10: 90)

Tiempo de resolución 14 Hrs.

Plaguicida	Rf (cm)	Rf (cm)	Rf (cm)	Rf (cm)	
Paratión	0.8	0.75	0.75	0.72	---
Sustancia de ref. de Paratión	0.26	0.23	0.25	0.24	---
Malatión	0.76	0.78	0.75	0.76	---
Sustancia de ref de Malatión	0	0.11	0	0.03	0

(*) Producto comercial

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Eluyente: Cloroformo + Metanol (90 : 10)

Tiempo de resolución: 16 Hrs.

Corrida	1 era	2da	3era	Promedio	Intensidad
Plaguicida	Rf (cm)	Rf (cm)	Rf (cm)	Rf (cm)	
Paratión	0.93	0.9	0.93	0.92	****
Sustancia de ref. de Paratión	0	0.93	0.89	0.61	**
Malatión	0.86	0.88	0.86	0.87	***
Sustancia de ref de Malatión	0.4	0.87	0.85	0.71	**

(*) Producto comercial

Eluyente: Benceno + Ac. Acético (90 : 10)

Tiempo de resolución: 16 Hrs.

Corrida	1 era	2da	3era	Promedio	Intensidad
Plaguicida	Rf(cm)	Rf(cm)	Rf(cm)	Rf(cm)	
Paratión	0.9	0.88	0.9	0.89	****
Sustancia de ref. de Paratión	0.93	0.9	0.9	0.91	****
Malatión	0.86	0.86	0.84	0.85	***
Sustancia de ref. de Malatión	0.83	0.83	0.8	0.82	***

(*) Producto comercial

Con los Rf(s) obtenidos del análisis de los plaguicidas y las sustancias de referencia de las diferentes mezclas de eluyentes recomendadas, se eligió aquella que proporcione los resultados mas cercanos al (Rf) bibliográfico, además de presentar la mejor resolución en la placa cromatografica.

Teniendo así que la mezcla compuesta de Benceno + Ac. Acético en una proporción de (90:10), fue la que se utilizó para los análisis de detección de Malatión y Paratión en las diferentes variedades de papa (Ileri, alpha, rosita) como se puede apreciar en la (Fig. 8)

Conociendo la muestra adecuada de eluyentes se tienen las condiciones adecuadas para realizar el análisis cualitativo de las variedades de papa (*Solanum tuberosum*) elegidas para la detección de la presencia de los plaguicidas (Malatión y Paratión).

Mezcla de Eluyente : Benceno + Ac. Acético (90:10)

Tiempo de Resolución : 16 Hrs

Material de revelado : Yodo Resublimado

Datos experimentales y bibliográficos promedio de los estándares y plaguicidas en estudio.

Plaguicida	Rf (cm) Dato Experimental Prom.	Rf (cm) Dato bibliográfico
1 Paratión (*)	0.89	no reportado
2 Sus.Ref. Paratión	0.91	0.89
3 Malatión (*)	0.85	no reportado
4 Sus.Ref. Malatión	0.82	0.85

(*)Producto comercial

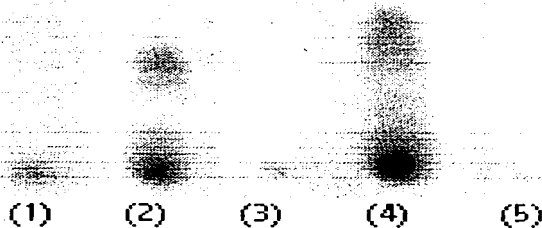


Fig. (8) Cromatografía en Capa Fina. Eluyente: Benceno + Ac. Acético (90: 10) con un tiempo de resolución de 16 horas. (1) Sustancia de referencia de Malatión. (2) Malatión. (3) Sustancia de referencia de Paratión. (4) Paratión. (5) Hidroponia

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se procedió a realizar el análisis cualitativo de las variedades de (*Solanum tuberosum*) (Ileri, Alpha, Rosita) para la detección de la presencia de los plaguicidas (Malatión y Paratión).

Para el cumplimiento de este objetivo se extrajeron muestras de cada una de las variedades de papa obtenidas en el campo experimental que fueron colocadas en las placas cromatograficas junto con las muestras de Malatión y Paratión en cantidades de 20 microlitos, al obtener los respectivos Rf(s) se pudo realizar el análisis cualitativo para determinar la posible presencia de los plaguicidas en la papa (*Solanum tuberosum*). El análisis final se hizo comparando los Rf de las muestras de referencia junto con los obtenidos de los plaguicidas comerciales, reconociendo la presencia de Malatión y Paratión en las variedades de papa estudiadas.

Variedad de papa	Rf de Malatión		Rf de Paratión		Rf de muestra		Resultado
Alpha	0.89	0.91	0.88	0.9	0.9	0.9	Paratión
Ileri	0.81	0.83	0.8	0.81	0.8	0.82	Malatión
Rosita	0.91	0.88	0.92	0.89	0.9	0.89	Paratión
Muestra control	0.26	0.2	0.18	0.2	0.2	0.21	No existe

Del análisis en cromatografía en capa delgada se obtuvieron los siguientes resultados, para el caso de la variedad Ileri se pudo obtener un Rf experimental promedio de 0.82 que comparado al Rf obtenido de la sustancia de referencia de Malatión resulta idéntico lo que hace suponer la presencia de Malatión para esta variedad.

No resultando así para las variedades de Alpha y Rosita pues para ambos plaguicidas se obtuvo un Rf promedio de 0.9 y 0.89 respectivamente lo que comparado con el Rf obtenido para Paratión que es de 0.89 para el producto comercial y de 0.91 para las sustancias de referencia se puede concluir que hay una posible presencia de Paratión en estas variedades. (Fig. 9, 10)

Los resultados obtenidos mediante los cromatogramas ponen la base experimental para los datos mas precisos que se esperaba encontrar sobre la presencia de estos plaguicidas en (*Solanum tuberosum*) con el análisis cuantitativo del espectrofotómetro y el de la cromatografía de gases que permiten la corroboración por su grado de resolución y separación de sustancias complejas como la presencia de plaguicidas.

TESIS CON
FALLA DE ORDEN

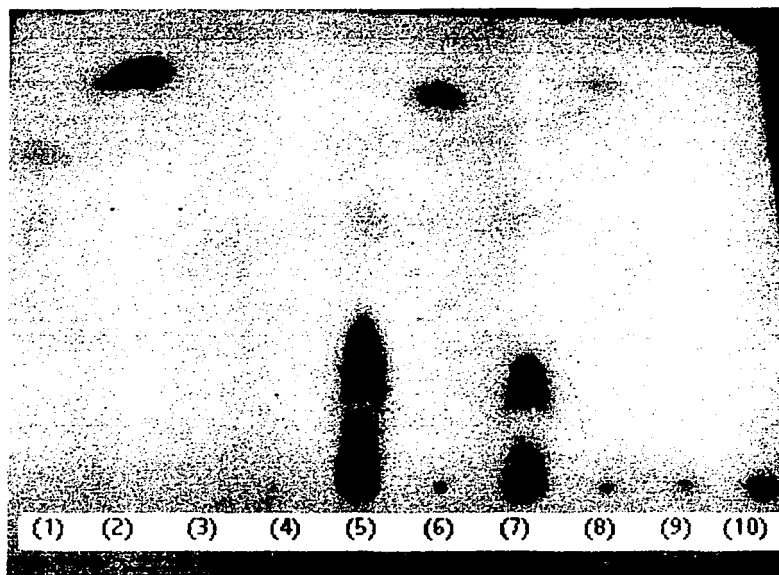


Fig. (9) Cromatografía en Capa Fina. Eluyente: Benceno + Ac. Acético (90: 10) con un tiempo de resolución de 16 horas. (1) Papa var. Alpha, (2) Alpha c/ Paratión, (3) Alpha c/ Malatión, (4) Papa var. Ireri, (5) Ireri c/ Malatión, (6) Ireri c/ Paratión (7) Papa var. Rosita (8) Rosita c/ Paratión (9) Rosita c/ Malatión (10) Hidroponía (blanco)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3 ANALISIS ESPECTROFOTOMETRICO

En cada uno de los espectros realizados a los plaguicidas utilizados en el cultivo se obtuvieron los siguientes resultados.

- La absorbancia máxima de cada uno de los plaguicidas a analizar (Malatión y Paratión)
- Representación grafica para su subsiguiente identificación.
- Los espectros muestran que la sustancia analizada no es pura.

Por lo que para una identificación correcta de los plaguicidas se procedió a la búsqueda de las sustancias de referencia de los plaguicidas en estudio logrando solo la obtención de las sustancias o ingredientes activos puros de Malatión y Paratión.

A los cuales se aplicó una técnica de preparación para la obtención de sus espectros y así obtener la absorbancia real a encontrar en las muestras de papa en las que se sospecha su presencia.

Cada una de las graficas son representativas de los plaguicidas a concentraciones conocidas, el punto señalado muestra absorbancia de los compuestos a identificar con la cual fue posible tener un parámetro importante para reconocer la presencia de estos elementos en las diferentes variedades de (*Solanum tuberosum*) Ireri, Alpha, Rosita obtenidas en el campo experimental, así como de las muestras del mercado de San Jacinto Metepec Edo. Méx.

Cabe hacer notar que a los barridos obtenidos se les hizo un análisis comparativo al sobreponer los barridos patrón obtenidos de los plaguicidas Malatión y Paratión con lo que a simple vista se pudo lograr observar un gran parecido en el desarrollo de las curvas captadas por el espectrofotómetro con lo que se puede presumir la presencia de los plaguicidas en las variedades de papa extraídas del campo experimental así como de la muestra comercial.

Con los datos obtenidos en los barridos para la variedad de papa Ireri proveniente del campo experimental se obtuvo por medio del análisis una concentración de 52.5113 µg/ml del plaguicida Malatión, es notable la identificación grafica de este compuesto al sobreponer el barrido correspondiente de Malatión como se puede ver la fig (13).

En la figura (12) se observa la representación de los barridos del plaguicida Paratión junto al obtenido de la variedad Alpha en la que se puede presumir la presencia de este en una concentración de 62.0419 µg/ml en promedio según el análisis realizado.

El barrido de la variedad Rosita representado en la figura (11) se puede determinar de manera casi idéntica la presencia de Paratión en una concentración de 62.9229 µg/ml datos que serán de gran interés para los resultados obtenidos de las técnicas mas sensibles.

Finalmente para el análisis realizado a 3 variedades de papa traídas del mercado de San Jacinto Metepec Edo. Méx. se pudo lograr una identificación muy clara de la presencia de Paratión en dos de ellas como se puede observar en la fig. (14) con concentraciones entre 81.7335 y 72. 1072 µg/ml. Y 51.5791 µg/ml para Malatión en el caso de la tercera muestra.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cuadro (7) Datos experimentales (LOD) por Espectrofotometría del Malatión y Paratión en condiciones estándar

Limites de detección para Paratión y Malatión en Solanum tuberosum

Variedad de papa	LOD⁴ (µg /ml)			
	Muestra	X/3	S	C.V
Irerí – SIEMBRA (*)	52.4753	52.4327	.0871	16.61
Irerí – Paratión (**)	92.2119	92.1348	.4322	46.90
Irerí – Malatión (**)	24.9997	25.4221	.3615	14.21
ALPHA – SIEMBRA (*)	62.1025	62.0808	.0336	5.41
ALPHA – Paratión (**)	72.3241	72.4177	.3513	38.51
ALPHA – Malatión (**)	42.7512	42.8372	.0720	16.80
ROSITA – SIEMBRA (*)	62.8349	62.6951	.2624	31.85
ROSITA – Paratión (**)	71.4275	71.2950	.1765	26.80
ROSITA – Malatión (**)	55.2675	55.2157	.1708	30.93
Extracto de Hidroponia	<i>Trazas no Cuantificables</i>			
Papa Comercial (1) (***)	81.7211	81.6629	.1214	14.86
Papa Comercial (2) (***)	72.1023	72.1279	.0282	3.53
Papa Comercial (3) (***)	51.2671	51.3820	.2702	32.58
Papa de hidroponia c/ Malatión	20.0059	20.3582	.3554	37.45
Papa de hidroponia c/ Paratión	14.2832	14.2552	.1980	23.80
Papa de hidroponia c/ Malatión	41.8342	41.6469	.3001	32.05
Papa de hidroponia c/ Paratión	78.3102	78.3007	.2435	31.09

⁴LOD: Limite de detección dada en (µg / ml)

(*) Muestra extraída de papa del campo experimental sin tratamiento adicional de plaguicidas

(**) Muestra extraída de papa del campo experimental con tratamiento adicional de plaguicida

(***) Muestra extraída de papa comercial sin tratamiento adicional de plaguicida

Cuadro (8). Datos finales de trazas cuantificables de Paratión y Malatión para cada una de las muestras en estudio por (Espectrofotometría)

Identificación de Paratión y Malatión en papa (<i>Solanum tuberosum</i>)		
Variedad de papa	µg/ml	Ident. Plaguicida
IRERI - SIEMBRA (*)	52.5113	Malatión
IRERI – Paratión (**)	92.6214	Paratión
IRERI – Malatión (**)	25.8828	Malatión
ALPHA – SIEMBRA (*)	62.0419	Paratión
ALPHA – Paratión (**)	72.9864	Paratión
ALPHA – Malatión (**)	42.9275	Malatión
ROSITA – SIEMBRA (*)	62.9292	Paratión
ROSITA – Paratión (**)	71.3277	Paratión
ROSITA – Malatión (**)	55.3942	Malatión
Trazas no Cuantificables		
Extracto de Hidropónia		
Papa Comercial (1) (***)	61.7335	Paratión
Papa Comercial (2) (***)	72.1672	Paratión
Papa Comercial (3) (***)	51.5791	Malatión
Papa de hidroponia c/ Malatión	20.0711	Malatión
Papa de hidroponia c/ Paratión	14.4825	Paratión
Papa de hidroponia c/ Malatión	41.8832	Malatión
Papa de hidroponia c/ Paratión	78.5942	Paratión

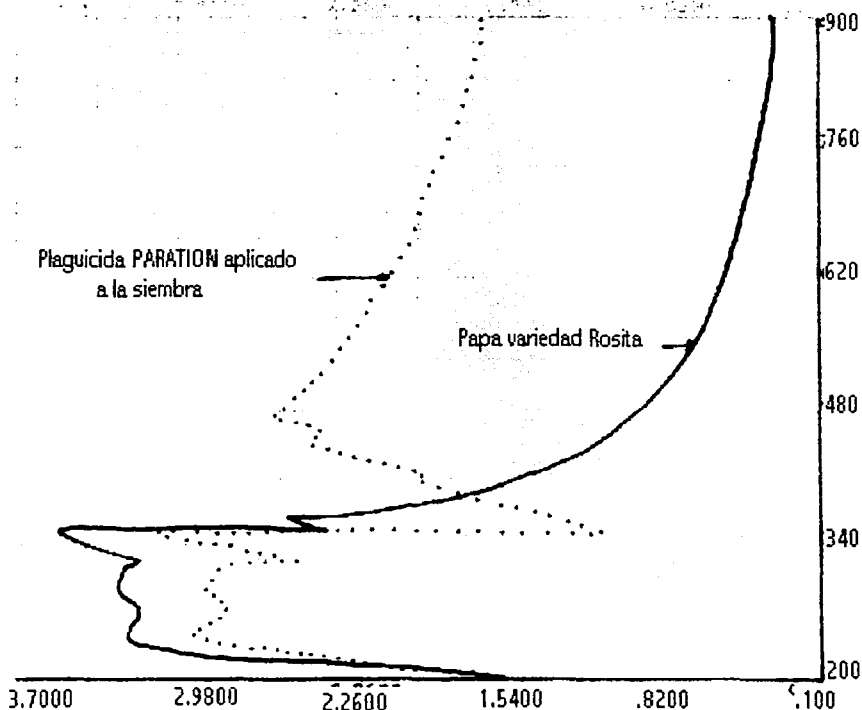
*LOD: Limite de detección dada en (µg/ ml)

(*) Muestra extraída de papa del campo experimental sin tratamiento adicional de plaguicidas

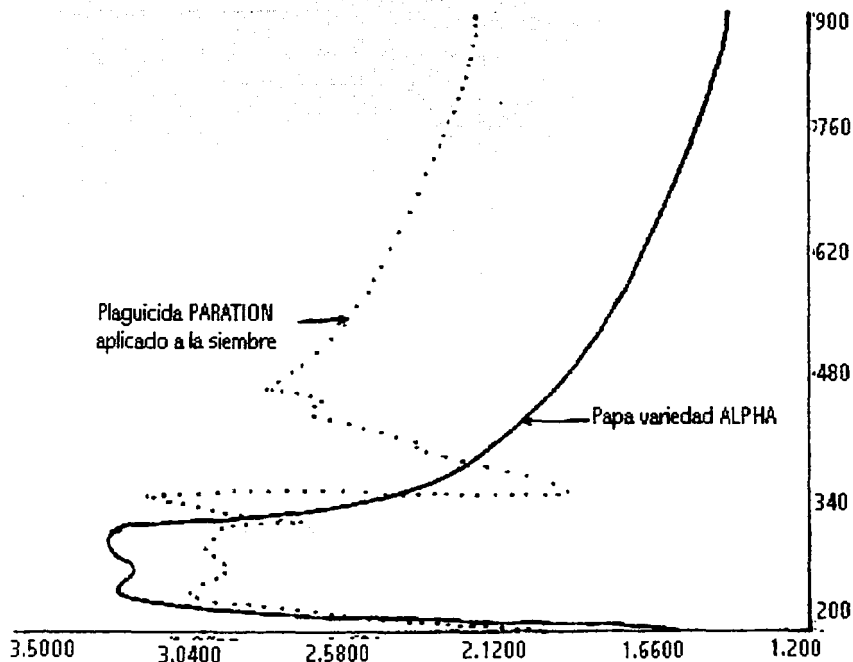
(**) Muestra extraída de papa del campo experimental con tratamiento adicional de plaguicida

(***) Muestra extraída de papa comercial sin tratamiento adicional de plaguicida

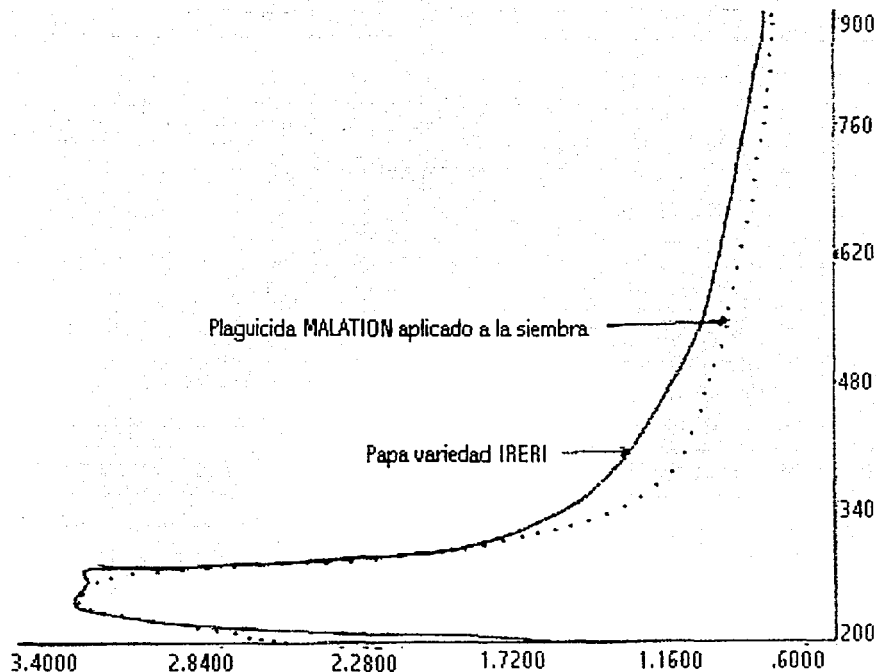
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



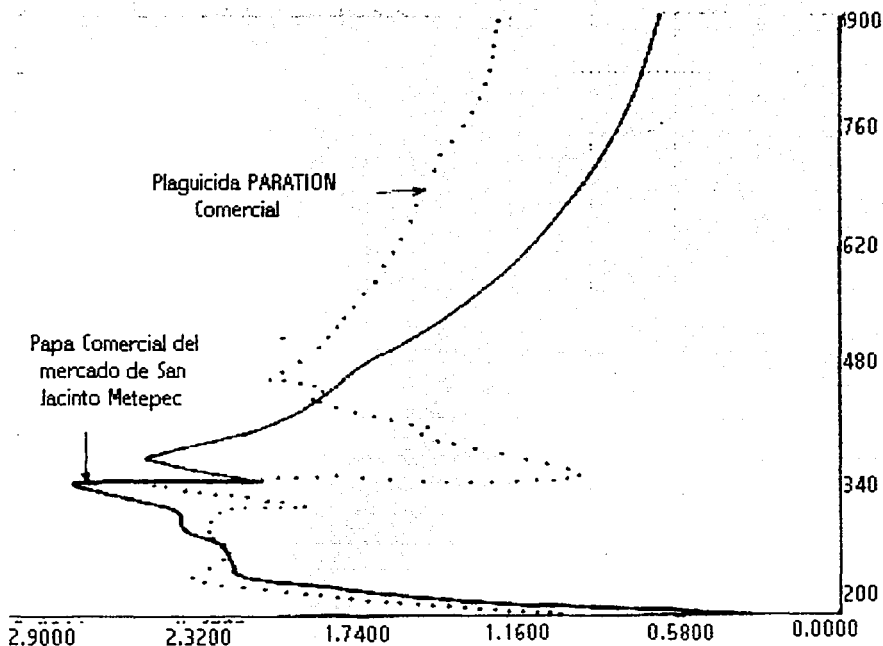
Gráfica (1) Espectrofotometría de (*Solanum tuberosum*) variedad ROSITA, extraída directamente del campo experimental. Usando un espectrofotómetro digital tipo (Beckman modelo DV - 65) Con la línea continua se representa el barrido correspondiente a la variedad rosita en la cual se presume la presencia de Paratión representado por la línea punteada (Gráfica patrón) ambas muestras corridas a (555nm)



Grafica (2) . Espectrofotometría en (*Solanum tuberosum*) variedad ALPHA extraída directamente del campo. Usando un Espectrofotómetro tipo (Beckman modelo DV - 65) Con la línea continua se representa el barrido correspondiente a la variedad Alpha en la que se presume la presencia de Paratión representada por la línea punteada (grafica patrón) ambas muestras corridas a (555 nm).



Gráfica (3). Espectrofotometría de (*Solanum tuberosum*) variedad IRERI extraída directamente del campo experimental. Usando un espectrofotómetro tipo (Beckman modelo DV - 65) Con la línea continua se representa al barrido correspondiente al de la variedad Ireri en la que se presume la presencia de Malatión representada en la grafica mediante la línea punteada (grafica patrón) corridas realizadas a (418 nm).



Grafica (4) Espectrofotometría del extracto de (*Solanum tuberosum*) comercial traída del mercado de San Jacinto Metepec Estado de México. Usando un espectrofotómetro tipo (Beckman modelo DV - 65) La línea continua representa el barrido de la papa comercial en la cual se considera la presencia de Paratión curva patrón representada por línea punteada barrido hecho a (555 nm) es notable considerar su gran parecido.

4.4. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO POR GASES.

Por medio de la técnica de Cromatografía de gases se obtuvieron cromatogramas que arrojaron datos de gran importancia ya que primeramente se pudo corroborar que la técnica de hidroponía utilizada como medio para la obtención de una muestra control es muy útil ya que hasta el momento con las técnicas realizadas (Cromatografía en capa fina y Espectrofotometría) se ha comprobado que se puede tener un producto presumiblemente libre de plaguicidas o bien en una concentración imperceptible que no resulta significativa para los estudios a realizar. (Figura 15)

Cuadro (9) Datos experimentales del (LOD) del Malatión y Paratión en condiciones estándar

Límites de detección para Paratión y Malatión en *Solanum tuberosum*

LOD ($\mu\text{g/ml}$)				
Variedad de papa	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	X
IRERI - SIEMBRA (*)	48.7574	48.5022	48.3873	48.549
IRERI - Paratión (**)	70.2797	70.3565	70.1821	70.2777
IRERI - Malatión (**)	48.2677	48.2021	48.1211	48.197
ALPHA - SIEMBRA (*)	69.7409	69.4865	69.7332	69.6535
ALPHA - Paratión (**)	59.4434	59.4383	59.4052	59.429
ALPHA - Malatión (**)	42.2579	42.2645	42.3237	42.282
ROSITA - SIEMBRA (*)	63.8273	63.6756	63.8246	63.7758
ROSITA - Paratión (**)	62.0498	62.0062	62.0591	62.0384
ROSITA - Malatión (**)	40.7368	40.8171	40.79	40.7813
Extracto de Hidroponía	Trazas no Cuantificables			
Papa Comercial (1) (***)	58.932	58.7371	58.8148	58.828
Papa Comercial (2) (***)	61.7798	61.7001	61.7378	61.7392
Papa Comercial (3) (***)	42.6281	42.8729	42.6987	42.7332
Papa de hidroponía c/ Malatión	37.3606	37.424	37.3767	37.3871
Papa de hidroponía c/ Paratión	60.0739	60.0443	60.0635	60.0605
Papa de hidroponía c/ Malatión	40.098	40.0252	40.075	40.066
Papa de hidroponía c/ Paratión	53.6961	53.6111	53.6162	53.6411

*LOD: Límite de detección dada en ($\mu\text{g/ml}$)

(*) Muestra extraída de papa del campo experimental sin tratamiento adicional de plaguicidas

(**) Muestra extraída de papa del campo experimental con tratamiento adicional de plaguicida

(***) Muestra extraída de papa comercial sin tratamiento adicional de plaguicida

Cuadro (9*) Coeficiente de variación de los datos obtenidos

LOD ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		
Variedad de papa	S	CV
IRERI – SIEMBRA (*)	0.1895	39.03
IRERI – Paratión (**)	0.0874	12.43
IRERI – Malatión (**)	0.0729	15.12
ALPHA – SIEMBRA (*)	0.1447	20.77
ALPHA – Paratión (**)	0.0207	3.48
ALPHA – Malatión (**)	0.0362	8.56
ROSITA – SIEMBRA (*)	0.0868	13.61
ROSITA – Paratión (**)	0.0282	4.55
ROSITA – Malatión (**)	0.0408	10.04
Extracto de Hidropónia	Trazas no Cuantificables	
Papa Comercia (1) (***)	0.0981	16.76
Papa Comercial (2) (***)	0.0399	6.46
Papa Comercial (3) (***)	0.126	29.48
Papa de hidroponia c/ Malatión	0.0329	8.8
Papa de hidroponia c/ Paratión	0.015	2.5
Papa de hidroponia c/ Malatión	0.0372	9.28
Papa de hidroponia c/ Paratión	0.0476	8.87

*LOD: Limite de detección dada en ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

(*) Muestra extraída de papa del campo experimental sin tratamiento adicional de plaguicidas

(**) Muestra extraída de papa del campo experimental con tratamiento adicional de plaguicida

(***) Muestra extraída de papa comercial sin tratamiento adicional de plaguicida

Cuadro (10) Datos finales de trazas cuantificables de Paratión y Malatión para cada una de las muestras en estudio por (Cromatografía de Gases)

Identificación de Paratión y Malatión en papa (<i>Solanum tuberosum</i>)		
Variedad de papa	µg/ml	Ident. Plaguicida
IRERI – SIEMBRA (*)	11.5971	Malatión
IRERI – Paratión (**)	12.8728	Paratión
IRERI – Malatión (**)	14.1234	Malatión
ALPHA – SIEMBRA (*)	31.859	Paratión
ALPHA – Paratión (**)	17.2094	Paratión
ALPHA – Malatión (**)	10.5904	Malatión
ROSITA – SIEMBRA (*)	11.0976	Paratión
ROSITA – Paratión (**)	39.1374	Paratión
ROSITA – Malatión (**)	10.6128	Malatión
Extracto de Hidropónia		
Trazas no Cuantificables		
Papa Comercia (1) (***)	74.8279	Paratión
Papa Comercial (2) (***)	37.4389	Paratión
Papa Comercial (3) (***)	40.5407	Malatión
Papa de hidroponia c/ Malatión	26.3697	Malatión
Papa de hidroponia c/ Paratión	18.4189	Paratión
Papa de hidroponia c/ Malatión	38.3698	Malatión
Papa de hidroponia c/ Paratión	28.2282	Paratión

*LOD: Limite de detección dada en (µg/ ml)

(*) Muestra extraída de papa del campo experimental sin tratamiento adicional de plaguicidas

(**) Muestra extraída de papa del campo experimental con tratamiento adicional de plaguicida

(***) Muestra extraída de papa comercial sin tratamiento adicional de plaguicida

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En lo que concierne a los datos obtenidos de los análisis de plaguicidas Malatión y Paratión se pudo conocer que para el caso de Paratión presenta un punto en la gráfica característico de identificación a los 7 minutos. (Gráfica 6)

Para el caso de Malatión los puntos representativos se pueden localizar entre los 5 y 6 minutos los cuales están identificados en la (Gráfica 7)

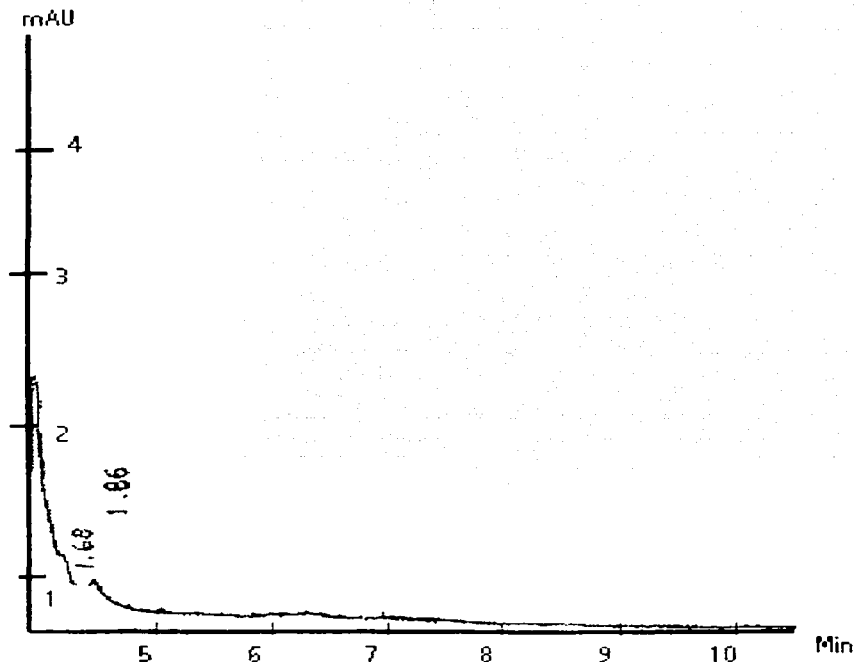
Con los Cromatogramas obtenidos de las variedades de papa (*Solanum tuberosum*) Irerí, Alpha y Rosita se pudo observar para el caso de la variedad Irerí sus picos representados (Gráfica 8) indican la presencia de Malatión en una concentración de 11.59 $\mu\text{g/ml}$ (cuadro 8)

Con lo que respecta a la variedad Alpha los picos representativos muestran la presencia de Paratión (Gráfica 8) en una concentración de 31.859 $\mu\text{g/ml}$ (cuadro 8)

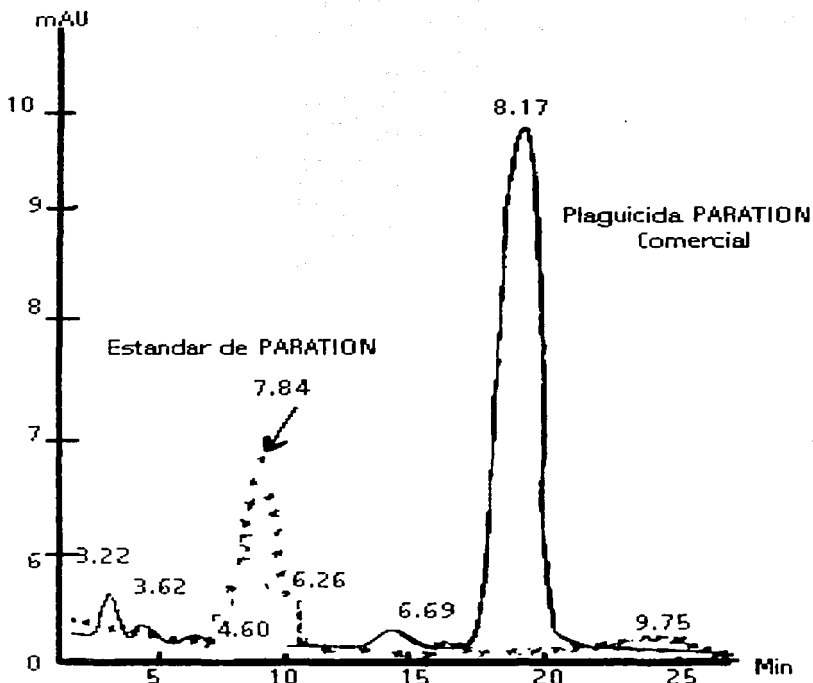
Siendo tan claro para la variedad Rosita que muestra una indicación de Paratión entre los minutos 6.65 y 7.11 (Gráfica 8) en una concentración mínima de 11.0976 $\mu\text{g/ml}$ (cuadro 8)

En lo que respecta al cromatograma (Gráfica 9) se tiene la muestra la papa traída del mercado de San Jacinto Metepec en la que se evidencia la presencia de Paratión en el producto comercial pues se puede observar los picos entre los minutos 7.35 y 7.80 característicos del Paratión en una concentración mínima de 74.82 $\mu\text{g/ml}$. (cuadro 8)

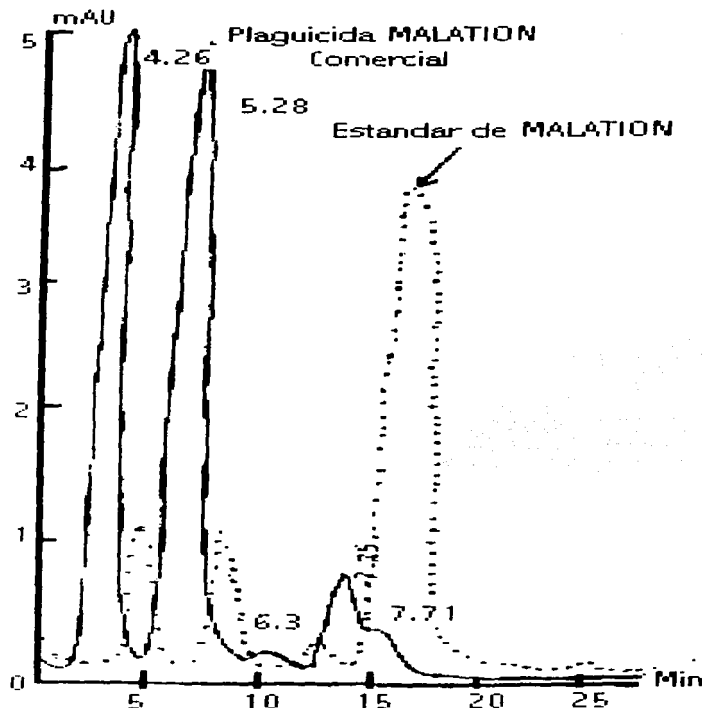
La cromatografía de gases resultó ser muy útil para la identificación de los plaguicidas Paratión y Malatión en las diferentes variedades de papa (*Solanum tuberosum*) fue posible identificar de manera cualitativa y cuantitativa la presencia de los plaguicidas.



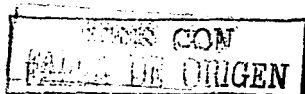
Grafica(5) Cromatografía de Gases. Cromatógrafo tipo (Varian modelo 3700 Aerograph detector fotométrico de electrones y columna empacada, F. Móvil de nitrógeno 3.5 ml / min., a una presión de 6.5 psias, sol. 10 μ l, T= 25 ° C. Cromatograma de (*Solanum tuberosum*) extraída del cultivo de hidroponia utilizada como muestra control para los análisis planteados en el presente trabajo, la cual por lo observado es optima al no presentar trazas de algún plaguicida.

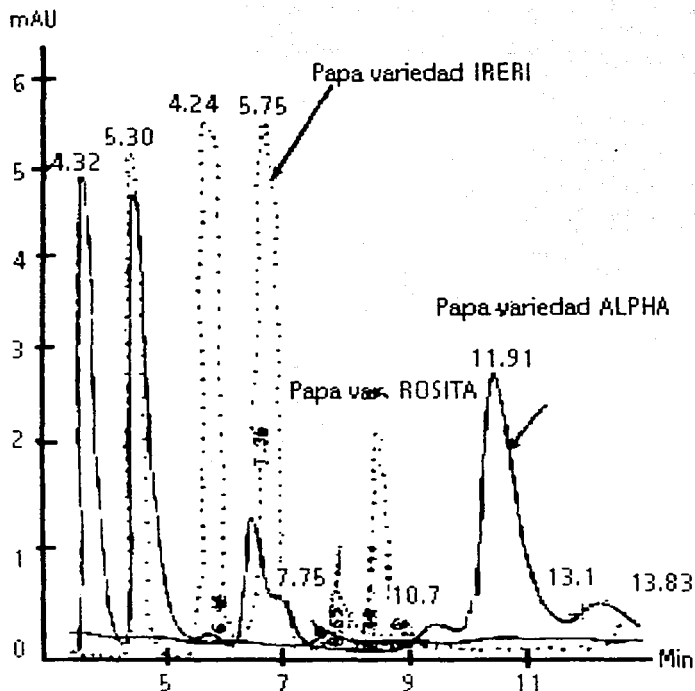


Gráfica(6). Cromatografía de Gases. Cromatógrafo tipo (Varian modelo 3700 Aerograph detector fotométrico de electrones y columna empacada, F. Móvil de nitrógeno 3.5 ml / min., a una presión de 6.5 psias, sol. 10 μ l, T= 25 °. Cromatogramas representativos del plaguicida Comercial paratión aplicado a la siembra de papa (*Solanum tuberosum*) y de su respectiva sustancia de referencia con lo que se tiene los picos que identificarán su presencia en las diferentes variedades de papa en estudio.

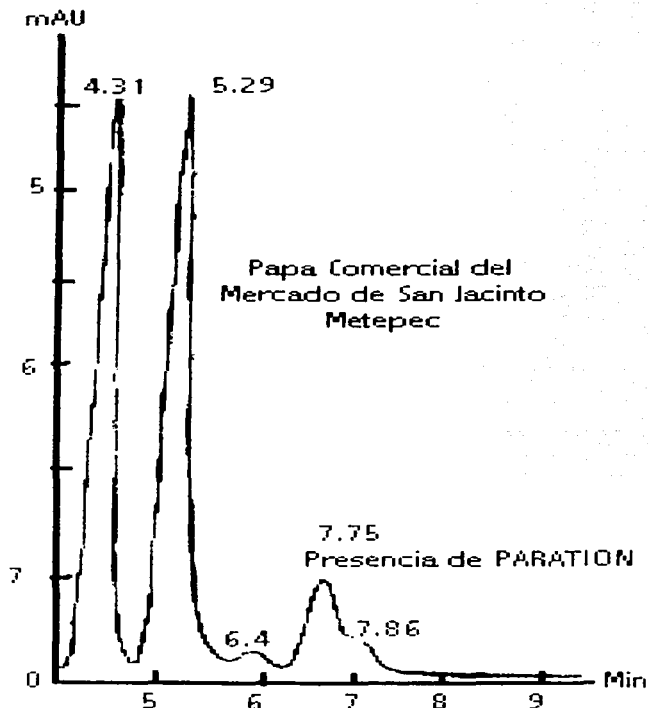


Grafica (7) Cromatografía de Gases. Cromatógrafo tipo (Varian modelo 3700 Aerograph detector fotométrico de electrones y columna empacada, F. Móvil de nitrógeno 3.5 ml / min., a una presión de 6.5 psias, sol 10 μ l, T= 25 ° Cromatogramas representativos del plaguicida Comercial Malatión aplicado a la siembra de papa (*Solanum tuberosum*) y de su respectiva sustancia de referencia en línea punteada con lo que se tiene los picos que identificarán su presencia en las diferentes variedades de papa en estudio.





Grafica (8) Cromatografía de Gases. Cromatógrafo tipo (Varian modelo 3700 Aerograph detector fotométrico de electrones y columna empacada, F. Móvil de nitrógeno 3.5 ml / min., a una presión de 6.5 psias, sol. 10 μ l, T= 25 ° C. Cromatogramas representativos de las tres variedades de (*Solanum tuberosum*) (Ireí , alpha, Rosita) los picos que caracterizan a cada una de ellas muestran la presencia de residuos de plaguicidas en cuestión.



Gráfica(9) Cromatografía de Gases. Cromatógrafo tipo (Varian modelo 3700 Aerograph detector fotométrico de electrones y columna empacada, F. Móvil de nitrógeno 3.5 ml / min., a una presión de 6.5 psias, sol. 10 μ l, T= 25 ° C. Cromatograma de papa (*Solanum tuberosum*) traída del mercado de San Jacinto Metepec Estado de México la cual por su tiempo de resolución y tipo de Picos muestra la presencia del plaguicida Paratión.

4.5. ANÁLISIS CON ELECTROFORESIS CAPILAR ELECTROKINÉTICA MICELAR .

Mediante la técnica de Electroforesis Capilar se obtuvieron electroferogramas que arrojaron datos importantes que muestran que para la papa variedad alpha de acuerdo a los electroferogramas no se observan algunos picos característicos del Paratión como son los picos con un tiempo de migración de 5 min y una concentración de 59.1314 $\mu\text{g/ml}$.

Otros picos característicos del Paratión como son el mas alto de 7 min. y el grupo de picos con tiempos de entre 8 y 10 minutos no son útiles para la identificación de Paratión Debido a que se traslapan con picos de la papa variedad alpha obtenida directamente de la siembra.

Sin embargo de acuerdo a la (Gráfica 10.) si se observa la presencia de 2 picos característicos de Malatión muy cercanos entre los 7 y 11 minutos

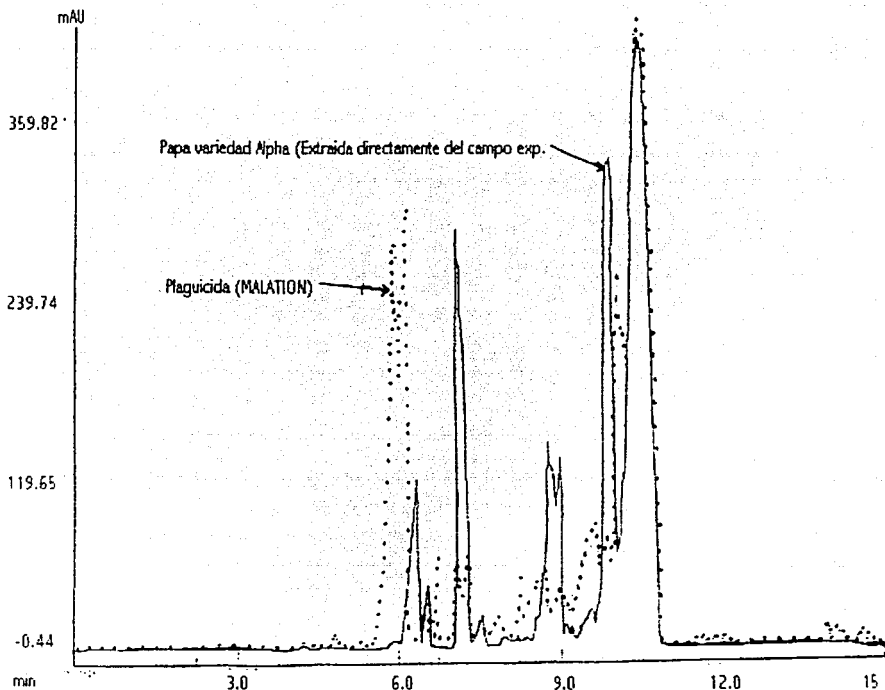
Para la variedad de papa Ireri no existe evidencia de la presencia de picos característicos de Paratión y Malatión como son los picos con un tiempo de migración de un poco menos de 5 min.

Los electroferogramas obtenidos de la papa variedad Rosita se evidencia la presencia de Paratión pues presenta los picos con un tiempo de migración de 5 minutos y una concentración de 60.7567 $\mu\text{g/ml}$ (Gráfica 11)
No siendo el caso para el tratamiento con Malatión pues no hay coincidencias entre los electroferogramas de Malatión y de la muestra traída directamente del campo experimental.

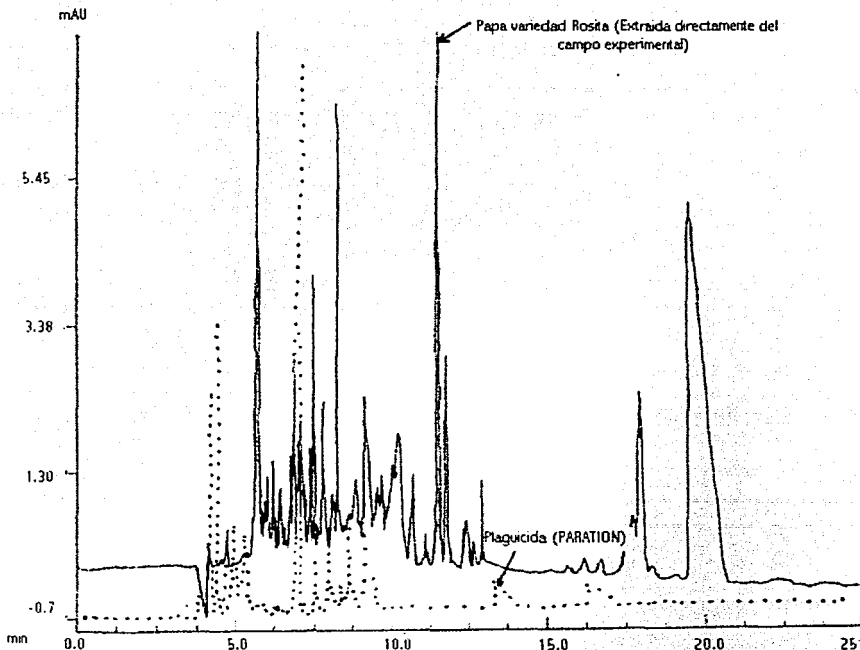
Para la muestra de papa traída del mercado de San Jacinto Es evidente la presencia de Paratión en el producto comercial ya que si se observan los picos característicos del Paratión como son los picos con un tiempo de migración de 5 min. Y una concentración de 65.9978 $\mu\text{g/ml}$.

Además debe hacerse notar que el perfil de los electroferogramas es casi idéntico (Gráfica 12)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

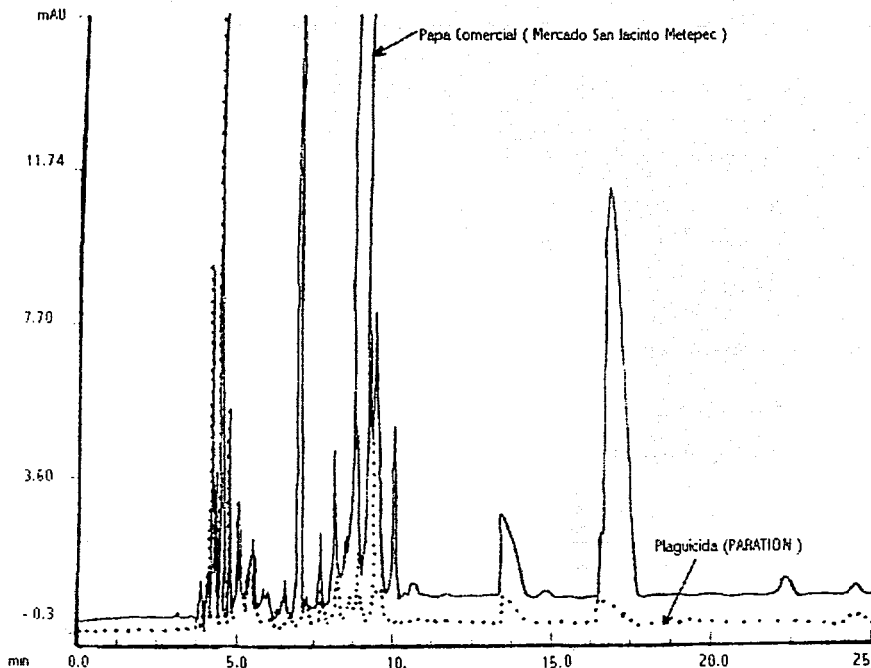


Gráfica (10) Cromatografía capilar Electrocinética Micelar (MECC). Lab. Bio Rad. Equipo Bio focus, Capilar Bio Rad Lab. Integrator v 5.20. Columna del capilar: Sílice fundida 50 cm x 75µm (Polymicro Tech.) Buffer: 100 mM boratos + 50 mM (SDS) Inyección hidrodinámica: 3psi x 1 seg., Voltaje: 15 kV detección 200 nm, T =25° C. Con la gráfica en líneas continuas se observa a (*Solanum tuberosum*) variedad alpha extraída directamente del campo experimental y con la gráfica punteada se presenta al *Malatión* comercial aplicado a la siembra.



Gráfica (11). Cromatografía capilar Electrocinética Micelar (MECC). Lab. Bio Rad. Equipo Bio focus, Capilar Bio Rad Lab. Integrator v 5.20. Columna del capilar: Sílice fundida 50 cm x 75µm (Polymicro Tech.) Buffer: 100 mM boratos + 50 mM (SDS) Inyección hidrodinámica: 3psi x 1 seg., Voltaje: 15 kV detección 200 nm, T =25° C. Con las línea continua identifica a (*Solanum tuberosum*) variedad Rosita directamente del campo experimental y con la línea punteada al plaguicida Paratión comercial aplicado en el campo experimental.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica(12). Cromatografía capilar Electrocinética Micelar (MECC) Lab Bio Rad. Equipo Bio focus, Capilar Bio Rad Lab. Integrator v 5.20, Columna del capilar: Sílice fundida 50 cm x 75µm (Polymicro Tech.) Buffer: 100 mM boratos + 50 mM (SDS) Inyección hidrodinámica: 3psi x 1 seg., Voltaje: 15 kV detección 200 nm, T =25° C Con la línea continua se presenta la gráfica representativa de una papa comercial traída del mercado de san jacinto Metepec Edo. Méx. comparando lo obtenido con una muestra de *Paration* comercial.

5.0 DISCUSION

Es importante considerar que el modelo experimental control desarrollado en el presente trabajo expone las condiciones reales del tratamiento en el desarrollo y crecimiento de un producto alimenticio de gran importancia como es la papa (*Solanum tuberosum*) ya que el desarrollo presentado desde la obtención de una muestra control en una técnica como la Hidropónia y la siembra en campo permitieron el seguimiento continuo que proporcione la seguridad de que los tratamientos a realizar para cada técnica analítica arrojarían datos de interés real. Ya que se tuvo registro de cada producto añadido al cultivo para el control de plagas y enfermedades presentes en el campo experimental.

En un estudio realizado por Bontoyan and Sweeney (2001) se hicieron análisis de determinación de plaguicidas de diferentes categorías en frutas y vegetales por medio de cromatografía de gases avalado por el departamento de agricultura de los EU.

Para el estudio de los plaguicidas organofosforados fueron analizados usando un cromatógrafo de gases HP modelo 5890 serie II a una temperatura de 25 °C y una temperatura de inyección de 290 °C con una fase móvil de hidrógeno de 75 ml/min. y una presión de 6.5 psi.

Es de gran relevancia este estudio pues parte de los plaguicidas analizados fueron el Malatión y Paratión en papa (*Solanum tuberosum*) datos reportados para el caso de la papa son de 57.8 µg/ml y 83.3 µg/ml para Malatión y Paratión respectivamente con relación al blanco de papa se obtuvo una concentración de 0.023 y 0.016 para Malatión y Paratión respectivamente, datos que comparados con los obtenidos en el presente trabajo sirvieron de referencia.

Para el presente estudio realizado en tres variedades de papa (Ileri, Alpha, Rosita) la presencia de Malatión y Paratión se encuentra en concentraciones de 31.4389 y 11.0976 µg/ml para las variedades de Alpha y rosita en las que se identificó Paratión y de 11.5971 µg/ml para la variedad Ileri en la que se identificó Malatión. Para el caso de la muestra control obtenida de Hidroponia se consideran trazas no cuantificables a las concentraciones por debajo de .002 y .006 µg/ml datos analizados mediante la formula especificada por Warren M. Bontoyan (Etal (66)), cabe señalar que comparando los datos obtenidos con los encontrados por Warren M. Bontoyan (Etal) los valores son bajos, teniendo en cuenta que se realizaron bajo condiciones de trabajo diferentes además de que se realizaron bajo condiciones de extracción propuesta por diferentes autores lo que tal vez afectó el grado de concentración adecuado para la obtención de mayor cantidad de los plaguicida en cuestión.

Sin embargo es de notar que para las muestras obtenidas del Mercado de San Jacinto metepéc las concentraciones que se obtuvieron fueron de 74.8279 µg/ml para el caso de Paratión y de 40.5407 µg/ml para Malatión datos que de acuerdo y en proporción con los datos bibliográficos obtenidos presentan una buena relación de lo ideal según la técnica.

El haber encontrada concentraciones altas con respecto de las cultivadas en el campo experimental hace suponer que a nivel comercial el criterio mas socorrido es el de obtener una cosecha reutilizable, por lo que si se ve en peligro el cultivo por algún tipo de plaga el uso de los productos químicos para combatirla es utilizado con poca conciencia del daño que este puede provocar a la salud de quien lo consume.

TEX CON
FALLA DE ORIGEN

Con los datos obtenidos con respecto a la espectrofotometría arrojo resultados de gran interés pues aunque son técnicas diferentes es muy notable que los resultados obtenidos presentan una mayor claridad en la identificación de los plaguicidas pues para la variedad de papa Ireri se obtuvo una concentración de 52.5113 µg/ml para Malatión y de 62.0419 y 62.8349 µg/ml para las variedades de Alpha y Rosita. Así como para las variedades traídas del mercado de San Jacinto Metepec una concentraciones de 81.7211 para el caso de Paratión y de 51.2671 para el caso de Malatión lo que indica que indudablemente la espectrofotometría es una técnica analítica muy adecuada para el estudio de estos compuestos.

% DE RECUPERACIÓN X TÉCNICA			
Crom. Capa Delgada	Espectrofotometría	Cromatografía de gases	MECC
IDENT.	66.47%	55.67%	61.37%

El grado de recuperación de los plaguicidas (Malatión y Paratión) de cada una de las técnicas con respecto a la cantidad agregada en el campo experimental a la siembra de papa (*Solanum tuberosum*) presenta una de las razones para considerar que el nivel de concentración de las sustancias en estudio es un punto crítico para la buena identificación de plaguicidas (Malatión y Paratión).

6.0 CONCLUSIONES

1.- La obtención de una muestra control de papa (*Solanum tuberosum*) encontró como alternativa la técnica de Hidropónia.

2.- Los resultados obtenidos mediante Hidroponia fueron satisfactorios pues se desarrolló un cultivo óptimo en cuanto a producción de papa (*Solanum tuberosum*) se tuvieron los tubérculos necesarios para la investigación

3.- La cromatografía en capa delgada desde el punto de vista cualitativo presenta una buena alternativa para la determinación de plaguicidas permiten una interpretación útil para determinar la presencia de Malatión y Paratión.

4.- Para la variedad Ireri se reconoció la presencia de Malatión y para la variedad de Alpha y Rosita la de Paratión todo ello con base en los comparativos de los Rf (s) obtenidos de las migraciones de los plaguicidas así como de las diferentes variedades de papa ya mencionadas.

5.- Con lo que respecta a la espectrofotometría resultó una técnica adecuada para la detección de plaguicidas. Se obtuvieron barridos patrón de Malatión a (418 nm) y de Paratión (555 nm) que permitieron la identificación de los mismos en las diferentes variedades de papa (*Solanum tuberosum*) así como la concentración presente en el alimento.

6.- La cromatografía de gases como técnica presenta muchas facilidades para el trabajo experimental como es rapidez y la precisión ya que en ella se obtiene resultados en la de microgramos además de exponer una gama amplia de compuestos por lo que en el presente trabajo se propone como la técnica optima para la determinación de plaguicidas Malatión y Paratión pues se identificaron de manera clara y precisa en las variedades de papa en estudio confirmando los datos obtenidos con las técnicas clásicas de espectrofotometría y cromatografía en capa fina que son sensibles pero requieren de mayor tiempo.

7.- La técnica de electroforesis capilar resultó eficaz para la detección de (Malatión y Paratión) lo que se puso de manifiesto al realizar la detección de Paratión en el producto comercial de San Jacinto Metepec.

8.-El plaguicida Paratión se encontró en mayor proporción y en mayor cantidad de variedades, es muy utilizado por los agricultores en el combate de plagas. Su presencia en el alimento se hace evidente y es de peligro toxicológico para el ser humano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

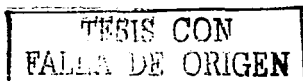
**FALTA
PAGINA**

61

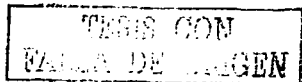
CAPITULO V. BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

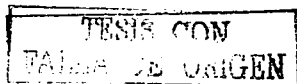
- 1.- Adon C. H. (1991) "Análisis químico cuantitativo" Editorial Iberoamericana. 6 Edith (2) pp 140 – 192
- 2.- Albert , A. (1987) "Selective toxicity" Edited Charman and Hall. 5a Edition EU. 12 (3) pp 51 – 72
- 3.- Almeida, R. (1987) "Métodos preventivos para la detección de residuos de plaguicidas" Editorial Centro Panamericano de Ecología Humana. Brasil 6 Edith. pp. 27 – 35
- 4.- Álvarez L. G. (1995) "Inhibición de papa (St.) para su posterior deshidratación en un Secador tipo Gabinete". UNAM (F.E.S.C.) pp 5 – 21
- 5.- National Institute Occupational Safety and Health (1998) "Respiratory health hazards in agriculture" American Thoracic Society. Vol 158 pp S15 – S17
- 6.- Asociación Mexicana de la Ind. De Plaguicidas y Fertilizantes AC. (1986) "Curso de orientación para el buen uso y manejo de plaguicidas" Eco Visión Salud y Ambiente. Méx. pp 11- 24
- 7.- Benson, W. S. (1986) "Cálculos químicos" Editorial Limusa 19va. Edición Méx. 20(2) pp 15 - 35
- 8.- Bower N. W., John, J. T., James M. W. (1977) "Sample size selection for the analysis of pesticides in tubers" J. Agric. Food Chem. Vol 23 # 2 pp 431 – 441
- 9.- Brewater V. (1986) "Curso practico de química orgánica" Editorial Alambra. 7ª. Méx. 6 (15) pp. 43 – 65
- 10.- Casey W. H., Graham P. H., Franklin R. H. (1998) "Spatial heterogeneity and insect adaptation to toxins". Annu Rev. Entomol. (43) : pp. 571 - 94
- 11.- Centro Panamericano de Ecología Humana. (1995) "Guías para el tratamiento y disposición de pequeñas cantidades de desechos de plaguicidas". Edith. Eco. Div. Salud y Ambiente (OMS) pp. 45 – 85
- 12.- Centro Panamericano de Ecología Humana (1993) "Manual practico para el control de calidad interno en el laboratorio de toxicológico" EU Editorial ECO. Div. Salud y Ambiente (OMS) pp. 5 – 32
- 13.- Centro Panamericano De Ecología Humana (1993) "Plaguicidas y salud en las américas" ECO Div. Salud y Ambiente (OMS) EU. pp. 13 – 21



- 14.- Charley R. W., Raymond, J. (1991) "A world compendium the pesticide manual" 9th. Edition B.C.P. pp. 231 – 279
- 15.- Cotas, R. J. (1982) "Insecticide mode of actions." Edited Academic Press. N.Y.
- 16.- Day R.A. Jr. (1986) "Química analítica cuantitativa" Editorial Hall-Hispanoamericana. 3a. Edición pp. 245 – 275
- 17.- De Batista G. L. (1986). "Residues de aldicarb en papa (plántio) determinados en cobertura por cromatografía gaseosa" Anais Sociedade Entomológica ED. Brasil Vol. (17) pp. 157 – 164
- 18.- Derache R. (1990) "Toxicología y seguridad de los alimentos." Barcelona Editorial Omega SA. De CV. pp. 89 – 107, 249 – 294
- 19.- Domínguez G.F. (1988) "Plagas y enfermedades de las plagas cultivadas" Edith. Dossat S.A. 5ª Edición Madrid pp. 65 – 85
- 20.- Fabre R. T. (1971) "Precis of toxicologied" Enseignement Superior S tome II Paris Edit. pp. 33 – 67
- 21.- Fafuri F., Cesare M., Mario B. (1981)" Chromatography determination of metalaxil in soil and sunflower J.Agric. Food Chem. Vol. 29. pp. 333 – 346
- 22.- FAO Producción y protección (1982) "Residuos de plaguicidas en los alimentos" Editorial FAO Vegetal. 7ª Edith. Roma Italia
- 23.- F.C. Kearney y Decker Inc. (1990) "Herbicides chemistry degradation and mode action" Edited Marcel Dekker Inc. 4a Edith. N.Y. pp. 220 – 263
- 24.- Floyd M. A., Alden S. C. (1986) "Modes of action of herbicides" Edited Wiley – Inter science publication. 7a Edith. N.Y. pp. 71 – 100
- 25.- Gaded y Mur A. (1970) "Técnicas modernas aplicadas al análisis de pesticidas" Editorial Dossat S.A., Madrid. pp. 6 – 55
- 26.- Gary D. C. (1980) "Química analítica" Edith. Limusa Universidad de Washington. 2a Edición pp. 145 – 190
- 27.- Gent. R. (1986) "Prevención diagnostico y tratamiento de intoxicaciones por insecticidas" México ECO Para la ecología humana y salud. Méx. pp. 10 – 42
- 28.- Gilbert H. A. (1980) "Análisis químico cuantitativo" 3ª Edith Méx. Editorial Harper and Row Latinoamericana pp. 209 – 225
- 29.- Godula M., Cuhra P (1998) "Matriz – Induced effects a Critical Point in the Chromatographic analysis of pesticide" J. Chromatography pp. 800 283



- 30.- Gunther F. A. (1986) " Insecticidas modernos y la producción mundial de alimentos" México ECO Para la ecología humana y salud.
- 31.- Hernández A., Torres F., Egea L., Castro C. (2002) " Residues of methamidofos, malation, and methiocarb in greenhouse crops" J. Agric food Chem., vol 50 pp. 1172 – 1177
- 32.- Huterwall G.O. (1985) " Hidroponía (cultivo de plantas sin tierra)" Argentina Editorial Albatros. pp. 9 – 20 41 - 73
- 33.- Kamrim M. (1989) " Afrimer on toxicology principles and applications" N.Y. Lewis Publishers 5. Edith pp 80 – 122, 135 – 165.
- 34.- Kenneth H. (1990) " Methods of analysis of the association of official analytical chemistry" Association of official analytical chemises Inc." 15a edition pp.148 – 169
- 35.- King R. R. (1978) " Gas chromatographic determination of diquat residues in potato Tubers" J. Agric. Food Chem. Vol. 26 # 6. pp. 367 – 377
- 36.- Kishik F. M, Tama et. essawi M. B. (1976) " Hydrolysis of methyl parathion in soil" J. Agric. Food Chem. Vol 24 # 2. pp. 295 – 310
- 37.- Landers P. J. (1999) " Handbook of capillary electrophoresis" (CRE) Press Masarykova Universita. 2 edith. pp. 325 – 369
- 38.- Lawrence J.F., and Raymonde L. (1977) " Direct analysis of carbofuran and no conjugated metabolites in crops by pressure liquid chromatography with UV." J. Agric Food Chem. Vol. 25 # 2. pp. 427 – 457
- 39.- Leicester F. H., Stephen G. S., Ph (1991) " Cálculos de química analítica" Editorial MacGraw Hill Méx. pp. 226 – 237.
- 40.- Loomis T.A. (1970) " Essential of toxicology." Philadelphia Edited Lea and Febiger pp. 220 – 241
- 41.- Martín P. A. (1985) " Métodos fisicoquímicos de análisis" España Urma SA. De Ediciones. pp 443 – 495
- 42.- Miller K. (1987) " Toxicology aspects of foods" Edited Servier applied science. London N.Y. pp. 21 – 33
- 43.- Motohashi N., Nagashima H. (1996) " Official multi – residue methods of pesticides analisis in Vegetables, and fruit" J. Chromatography (754) pp. 336 - 346



- 44.- Murillo G. M. (1987) "Obtención de almidón de papa" Tesis (FESC.) UNAM. (I.A.) 2 -30
- 45.- Peneira B. M. (1986) "Aspectos toxicológicos de agentes químicos de interés para el programa interno de seguridad de las sustancias químicas" Méx. Centro Panamericano de Ecología Humana (OMS) pp. 86 – 101
- 46.- Person, M.J., Atilano K. (1986) "Manual para la educación agropecuaria" (papas) Editorial. Trillas. Méx. pp. 5 – 314
- 47.- Priomo Y.M., Carrasco D. (1980) "Plaguicidas y fotorreguladores" Editorial Alambra España. 6ª Edith. pp. 117 – 131
- 48.- Popenurf W., John T. L. (1977) "Natural variation in the decay and oxidation of parathion foliar residues" J. Agric. Food Chem. Vol 25 #2 . pp. 231 – 243
- 49.- Rosenstein S. E. (1993) "Diccionario de especialidades químicas" (PML) 4 Edith pp. 408 – 505.
50. SARH. (1988) "Manual de agroquímicos químicos farmacéuticos, alimenticios y biológicos" México Vol. 1 Plaguicidas. (2) pp. 21 – 41, 75 – 79
- 51.- Silverstein R.T., Bassler G.G. (1970) "Spectrometric identification of organic compounds" (research follow, Stanford) Senior Organic Chemist Stanford. pp. 71 – 90
- 52.- Skoog A. D. (2001) "Análisis instrumental" México Editorial Interamericana SA. De CV. 5ª. Edith pp. 843 – 862
- 53.- Soliman K.M. (2001) "Changes in concentration of pesticide residues in potatoes during washing and home preparation" Food and Chemical Toxicology Vol. 39, August pp 887 – 891.
- 54.- Spear C. R., Yun Sn L., John T. L. (1981) "Conversion of parathion residues effect of Level and ozono, concentration" J.Agric. Food Chem. Vol. 29 # 5. pp. 356 – 378 .
- 55.- Springer W. B. (1970) "Thin layer chromatography a laboratory handbook" Second Edition N.Y. Edited Egon .
- 56.- Tapia L. Q. (1992) "Métodos cromatograficos para la detección de residuos de pesticidas en los alimentos agrícolas de consumo humano" Estudio Hemerografico (FES.C.) UNAM. (I.A.) pp. 17 – 32
- 57 - Technomic Publishing A.G. (1985) "Pesticide residues in food technologies for detection" E.U. Edit C.R.C. Press Inc. 6(18) pp. 109 – 201

TESIS CON FALLA DE JARJEN

- 58.- Torres C.M., Mañes J. P. (1996) " Determination of pesticide residues in fruit and vegetables " Journal of Chromatography A. 754 pp 331 – 341
- 59.- Tukasawa F., Robert A. J. (1977) " Crystal and molecular structure of carbamate insecticides aldicarb " J. Agric. Food Chem. Vol. 25 # 2.
- 60.- Valcarcel G. M. (1988) " Técnicas analíticas de separación. " Barcelona Editorial Reverte. pp. 48 – 231
- 61.- Valle V. P. (1986) " Toxicología de alimentos " México Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. (OMS) pp. 21 – 45 ,75 – 93
- 62.- Vehorazzi G. (1980) " International regulatory aspects for pesticides chemicals " Edith. Toxicity C.R.C. Press Inc. E.U. Vol. II
- 63.- Villarias M. J.L. (1981) " Guía de aplicaciones de herbicidas. " Madrid Editorial Mundi Press. Pp. 65 - 95
- 64.- Walisszewski M. S. (1991) " Valor de las determinaciones del bloqueo de colinesterasas en la toxicología forense " Ciencia y el Hombre # 7. pp. 467 – 482
- 65.- Walter M., William J., Albert E. D., Gary K. (1979) " Use of high presue liquid chromatography for analysis of sweet potato phenolics " J.Agric. Food Chem Vol. 23 # 5 pp. 1035 – 1062
- 66.- Warren R. B., Sweeney J. P. (2001) " Multiresidue method for the analysis of pesticide in fruits and vegetables by accelerated solvent extraction and capillary gas chromatography " J. Agric. Food Chem Vol. 49 # 9 . 4153 – 4160
- 67.- Wattersonn A. (1988) " Pesticide uses healthand safety handbook and international guide " N.Y. pp. 524 – 542
- 68.- Willard M. D. (1984) " Métodos instrumentales de análisis " Editorial Continental. 6ª Edición México. pp. 253 – 293
- 69.- Yess N.J., Houston M.G. (1991) " Food and drug administration pesticide residue monitoring of foods. " J. Assoc. Off Anal. Chem. pp. 265
- 70.- Zohar A (2001) " Behaviour of some organophosphorus and organochlorine pesticides in potatoes during soaking in different solutions " Food and Chemical Toxicology Vol. 39, July pp 751 – 755.