

---



---

# UNIVERSIDAD AUTONOMA DE GUADALAJARA

Incorporada a la Universidad Nacional Autónoma de México

---



---

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



DETERMINACION DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS  
PIRETROIDES EN EL CULTIVO DE TOMATE, POR CROMATOGRAFIA  
DE GAS, EN LA ZONA NORTE DEL ESTADO DE SINALOA.

---



---

## TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
P R E S E N T A  
LORENA LIZARRAGA VELARDE

ASESOR: Q.F.B. ROSA MARIA MUÑOZ S.  
GUADALAJARA, JALISCO 1988

---



---

FALLA DE ORIGEN



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.

## C O N T E N I D O

1.	INTRODUCCION.....	1
2.	GENERALIDADES.....	3
3.	ESTUDIOS TEORICOS	
	3.1 Química de los plaguicidas piretroides	
	3.1.1 Historia.....	4
	3.1.2 Modo de acción.....	9
	3.1.3 Toxicología.....	10
	3.2 Cromatografía de gas	
	3.2.1 Cromatografía de Gas-Líquido.....	12
	3.2.2 Columna empacadas.....	21
	3.2.3 Detectores.....	24
4.	PORTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	
	4.1 Equipo y reactivos.....	26
	4.2 Procedencia de la muestra.....	28
	4.3 Extracción de los plaguicidas.....	29
	4.4 Detección y Cuantificación de los re- suidos.....	32
5.	DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	36
6.	CONCLUSIONES.....	42
7.	BIBLIOGRAFIA.....	43
8.	APENDICE	
	8.1 Cálculo.....	45
	8.2 Tablas de tolerancia permitidas en -- 1967.....	45

# 1. I N T R O D U C C I O N

Las legumbres son de gran versatilidad en cualquier dieta alimenticia; la zona norte del Estado de Sinaloa se caracteriza por producirlas en cantidades que satisfagan el consumo interno y para su exportación, produciendo divisas muy importantes para nuestro país.

Al igual que cualquier otro cultivo, se han visto atacados por una inmensa variedad de insectos no benéficos y enfermedades, mermando así la producción de la mayoría de los alimentos que necesita la humanidad para subsistir.

Al entender estos problemas el hombre se auxilió de productos químicos, siendo actualmente muy amplia la gama de --ellos, que han sido clasificados de la siguiente forma:

- Insecticidas organoclorados (Década de los 50's)
- Insecticidas organofosforados (Década de los --  
60's)
- Insecticidas carbamatos (Década de los 60's)
- Insecticidas biológicos (Década de los 60's)
- Insecticidas piretroides sintéticos (Década de -  
los 70's)

Llegando a los plaguicidas pitetroides que son de los -de más reciente creación y a los cuales se avoca el presente trabajo.

Al usar los piretroides se trata de abatir la gran persistencia que presentan algunos plaguicidas además de que su uso es muy extenso, ya que tiene un campo de acción más am--plio.

El presente trabajo tiene como finalidad descubrir que cantidades de plaguicidas piretroides podemos encontrar en -los cultivos de tomate y poder evitar problemas al consumi--dor, además garantizar al exportador que su producto esta en buenas condiciones ya que cada país importador tiene sus tolerancias al respecto.

Para llevar a cabo este trabajo se utilizó la Cromatografía de gas, que es un método de análisis que nos puede detectar cantidades muy pequeñas utilizando las condiciones -- adecuadas, siendo además de rapidos resultados.

Lo obtenido en esta tesis es de inmediata aplicación, - además de que visualiza y serviría para diagnosticar el uso -- más adecuado de los plaguicidas piretroides.

## 2. GENERALIDADES

Las muestras utilizadas fueron colectadas una semana antes del corte de la cosecha, se analizaron a su llegada y -- las que no, fueron guardadas a 4°C en un cuarto frío para su conservación, siendo analizadas el día siguiente.

Se utilizó un cromatógrafo de gas de cuatro columnas -- con detector de captura de electrones por ser el más sensible a los compuestos piretroides.

El cromatógrafo se encontraba sin cambios de temperaturas ambientales utilizando clima artificial, para evitar las más mínimas alteraciones, puesto que se usaron temperaturas-constantas para todos los parámetros dentro del cromatógrafo una vez que se consideraron optimizados.

La técnica de extracción de plaguicidas piretroides en productos hortícolas (de alto contenido de humedad) utilizada en este trabajo, se evaluó su recuperación utilizando -- muestras fortificadas con estándares hechos para tal propósito.

Los gases que se emplearon en el cromatógrafo son de -- alta pureza sin humedad haciendo filtro de calite para mayor seguridad.

Los reactivos fueron "Grado Plaguicida" o sea de una pureza tal que no presentan interferencias, evitando con esto, alteraciones en los resultados, las demás substancias fueron grado "Reactivo".



### 3. ESTUDIOS TEORICOS

## 3.1 QUIMICA DE LOS PLAGUICIDAS PIRETROIDES

### 3.1.1 Historia

El piretro natural, que es un extracto de las cabezas -- florales del crisantemo, (*Chrysanthemum cinerariaefolium*), -- ejerce una acción insecticida excelente y rápida. Este extracto fue introducido a Europa en el siglo XVIII, siendo objeto de considerable curiosidad científica y técnica, lo que ha -- conducido al establecimiento de las piretrinas (término genérico para los seis productos químicos activos que los constituyen).

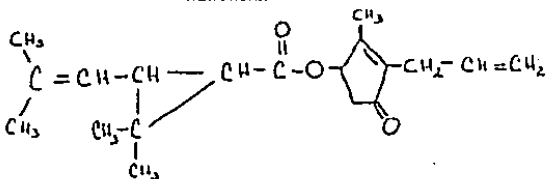
En cuanto a su acción biológica, se sabe que las piretrinas son muy tóxicas para los insectos, produciendo en ellos -- una acción rápida de parálisis conocida como efecto de derribe, y tiene baja toxicidad para los mamíferos y las plantas.

Sin embargo, el piretro natural es muy sensible a la fotodescomposición y por lo tanto, su uso para el control de -- plagas en cultivos agrícolas no fue posible ya que es esencial que un plaguicida tenga un amplio periodo de protección residual. por tal razón, las piretrinas se han venido identificando como insecticidas para uso doméstico para rociados y en aerosoles.

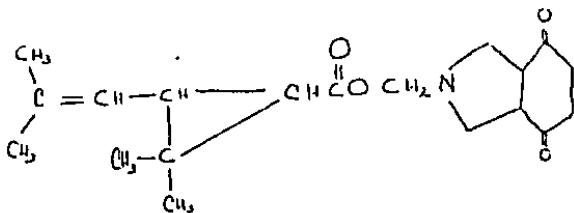
El primer paso esencial en el cambio que condujo a los -- piretroides sintéticos, fue esclarecer las estructuras químicas de los constituyentes de las piretrinas. El primer piretroide sintético comercial fue la aletrina descubierta en -- 1949, la que, a pesar de sus limitaciones, dió la pauta para con las investigaciones y fué en 1965 cuando apareció la tetrametrina con un efecto de derribe muy eficaz. Este producto anulaba la rápida acción de las piretrinas, pero no la alta -- toxicidad contra las plagas.

EJEMPLOS DE PRIMEROS PIRETROIDES SINTETICOS

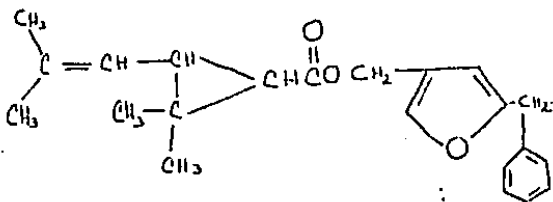
ALETRINA



TETRAMETRINA



RESNETRINA



En 1967 se anunció el descubrimiento de la resmetrina, un piretroide no facilmente metabolizable por los insectos, de baja toxicidad para los mamiferos, pero presentaba el problema de inestabilidad.

Sin embargo, en la década de los setentas, se logró la síntesis de otros compuestos que además de superar la inestabilidad en el medio ambiente, poseían las características -- deseables del piretro natural.

#### Propiedades de los piretros sintéticos.

Son compuestos:

- Lipofílicos.
- Insoluble en agua.
- Alta estabilidad a la luz
- Alta estabilidad térmica.
- Poca movilidad en el suelo.
- Fácilmente degradables por microorganismos.

Primeros piretroides sintéticos de uso agrícola, comercializados en México

#### NOMBRE COMUN

Fenvalerate

Cypermethrin

Permethrin

#### NOMBRES COMERCIALES

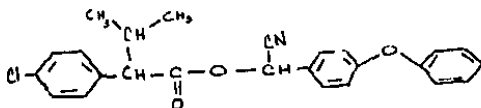
Belmark = Pydrin = Sumi  
cidin

Ripcord = Cymbush = ---  
Arrivo

Talcord = Ambush = Poun  
ce = Badetrina.

**NOMBRE COMUN:** Fenvalerate  
**NOMBRE QUIMICO:** Ciano-3-fenoxivenci-2-(4 clorofenil)  
 -3- metil butirato

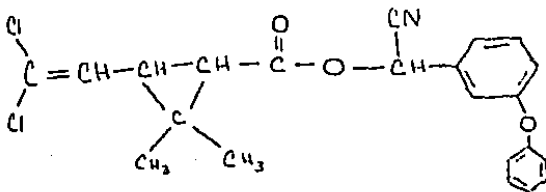
Formula estructural



**Toxicidad** DL<sub>50</sub> oral aguda 450 mg/kg rata

**NOMBRE COMUN:** Cypermetrina  
**NOMBRE QUIMICO:** Ciano-3-fenoxibencil 2,2-dimetil-2-  
 2,2- diclorovinil) ciclopopano car  
 boxilato.

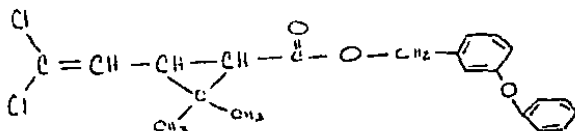
Fórmula estructural



**Toxicidad** DL<sub>50</sub> oral aguda 500mg/kg rata.

NOMBRE COMUN: Permetrina  
 NOMBRE QUIMICO: 3-fenoxibencil 2-(2,2-diclorovinil) 3,3-dimetil ciclopropano carboxilato

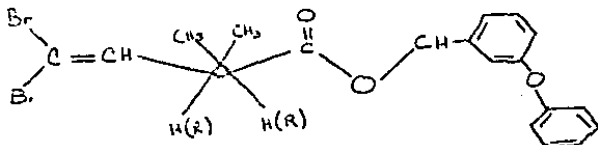
Formula estructural



Toxicidad DL<sub>50</sub> oral aguda 1500-2000 mg/kg rata

NOMBRE COMUN: Decametrina - Deltametrina  
 NOMBRE QUIMICO: (S)-α-ciano-m-fenoxibencil (1R,3R) -3-(2,2 dibromovinilo)-2,2 dimetil-ciclopropano carboxilato

Formula estructural



Toxicidad DL<sub>50</sub> oral aguda 25-60 mg/kg rata

Posteriormente han surgido otros piretroides

Fenpropathrin	- Danitol
Fluvalinate	- Kavrik
Flucythrinate	- pay-off
luythroid	- Cybolt

### 3.1.2 Modo de acción

Como nuevo grupo plaguicida, los piretroides son diferentes a los ya existentes, y su acción sobre los insectos es principalmente por contacto y en menor grado como veneno estomacal. No poseen acción sistémica ni translaminar.

Los piretroides presentan mecanismos tóxicos de acción que afectan básicamente al sistema nervioso periférico, al bloquear los impulsos eléctricos a nivel de su transmisión final.

Estos efectos tóxicos para los insectos son de cuatro tipos

**Tipo I** Se caracteriza por una prolongada sobre-excitación nerviosa, en la que no se presentan contracciones musculares anormales, lo cual sugiere que son los nervios, y no los motores, los afectados.

**Tipo II** Afecta a los nervios motores que, como reacción presentan excitaciones sucesivas, las cuales provocan fuertes contracciones musculares involuntarias en el insecto, pero de igual duración a las normales.

Tipo III Se distingue por contracciones musculares de larga duración (30-60 segundos) que ocurren cuando el im pulso nervioso ya está bloqueado, por lo que se -- cree que el efecto puede ser directamente sobre -- los músculos.

Tipo IV En este, tiene lugar la obstrucción total de los-- impulsos nerviosos, al parecer a nivel de la mem-- brana muscular. Este efecto aparece posteriormente a los anteriores.

La muerte del insecto puede deberse a la combinación de dos o tres de los mecanismos tóxicos mencionados, o a la con jugación de los cuatro.

### 3.1.3 Toxicología

Los piretroides son compuestos altamente tóxicos para -- los insectos; sin embargo, son de muy baja toxicidad para -- animales de sangre caliente y para el hombre. Son particular-- mente poco tóxicos para aves, tanto de corral como silves-- tres.

Las evaluaciones de toxicidad para peces, efectuadas en condiciones de laboratorio (agua limpia), muestran una alta toxicidad de los piretroides contra éstos; sin embargo, los-- ensayos bajo condiciones de campo, muestran que los produc-- tos son muy poco tóxicos para estas especies debido a la ba-- ja solubilidad en agua de los compuestos activos, lo cual no



permite una alta dispersión del mismo y la mayor parte queda absorbida en las partículas suspendidas de materia orgánica-existentes en las corrientes.

#### Recomendaciones de uso

Por ser plaguicidas que actúan principalmente por contacto, los piretroides requirieron de una aplicación uniforme, por lo cual se recomiendan en

Aplicación aérea	50 litros de agua.
Aplicación terrestre	200-400 litros de agua.

## 3.2 CROMATOGRAFIA DE GAS

### 3.2.1 Cromatografía de Gas-Líquido.

La cromatografía de gas es uno de los tipos de cromatografía, la cual es en si una separación fisicoquímica de los componentes de la fase móvil (gas), en su desplazamiento a lo largo de otra fase fija (líquido o sólido). Este método fue descubierto primero por M.S TSAET aproximadamente en --- 1903. (6)

Es una técnica para separar sustancias volátiles por medio de la filtración de un flujo continuo de gas que prácticamente no se absorbe (ni se disuelve), sobre una fase estacionaria, y en este gas "portador" se introduce una pequeña porción de la mezcla gaseosa a analizar. Si la fase estacionaria es un sólido, se habla de cromatografía gas - sólido, y depende de las propiedades de adsorción de las moléculas de los componentes de la mezcla gaseosa que se pretende analizar. Si la fase estacionaria es un líquido, se habla de cromatismo gas-líquido, entonces en lugar de aplicar el fenómeno de adsorción se aplica el fenómeno de solubilidad o partición gas-líquido, de los componentes de la mezcla gaseosa. Evidentemente tienen lugar procesos de adsorción del componente de la mezcla gaseosa en la superficie del líquido fijo de disolución del mismo en el líquido y de adsorción en la superficie del sólido portador de este líquido fijo.

Es necesario subrayar que, los procesos fisicoquímicos fundamentales en la cromatografía gaseosa son los de adsorción (o disolución y evaporación), los adsorbentes fuertes (o líquidos muy solubles), resultan inservibles ya que los mismos retrasan demasiado los procesos de desorción, es necesario que estos procesos transcurran lo suficientemente rápidos, porque, de lo contrario el componente correspondiente no alcanza a pasar la fase estacionaria en el tiempo correspondiente para su análisis.

La cromatografía gas-líquido elaborada por el DR.A.J.P. MARTIN, tuvo gran difusión debido a que la superficie de un líquido es idealmente lisa (homogénea). Además, la naturaleza química del líquido empleando en calidad de fase estacionaria es fácil de variar en el sentido necesario, de acuerdo con la naturaleza de los componentes de la mezcla a separar, cambiando un líquido no polar, por un líquido cuyas moléculas contengan grupos funcionales favorables para separación. El líquido se esparce en forma de una capa casi imperceptible sobre un sólido inerte con una gran área de superficie.

Utilizando capilares finos largos especialmente con paredes porosas, o llenando tubos más anchos con granos porosos, se puede crear una gran superficie y agregarse un líquido fijo (fase estacionaria).

La sensibilidad exactitud, y simplicidad de este método de separación, identificación y determinación de compuestos volátiles, ha resultado en un admirable desarrollo de la cromatografía de gas. (9)

La "secuencia" de una separación cromatográfica de gases es como sigue: Una muestra que contiene los solutos se inyecta en un bloque de calentamiento, donde se evapora instantáneamente y se arrastra en forma de vapor por medio de un gas portador hacia la entrada de la columna.

Los solutos se adsorben en la cabeza de la columna en la fase estacionaria y después son desorbidos al hacer gas portador puro. Este proceso de partición se va verificando varias veces a medida que la muestra se desplaza hacia la salida con el gas portador. Cada soluto se moverá a su propia velocidad a través de la columna, y por consiguiente, se formará una banda por cada soluto.

Las bandas se separarán en una magnitud dependiente de las proporciones de partición de los solutos y del grado de desplazamiento de las bandas.

Los solutos se diluyen sucesivamente en orden creciente de sus proporciones de partición y entran a un detector conectado a la salida de la columna. Si se usa registrador, las señales aparecen en la gráfica en forma de una curva de la composición de la corriente del gas portador en función del tiempo. El tiempo de emergencia de un pico (tiempo de retención) identifica el componente, y el área de dicho pico indica la concentración del componente de la mezcla.

El sistema cromatográfico para llevar a cabo esta técnica es un "Cromatógrafo de Gas" del cual sus partes básicas--son:

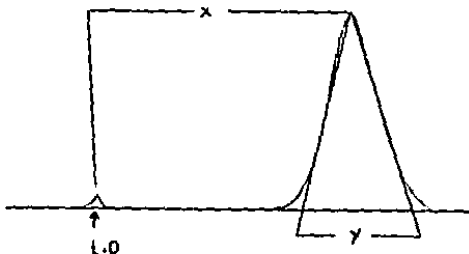
- 1) Una fuente de gas portador puro a presión alta.
- 2) Un controlador exacto de flujo.
- 3) Inyector (entrada de la muestra).
- 4) Columnas empacadas con:
  - a) Fase líquida de distribución constante.
  - b) Un soporte sólido con una área de superficie grande.
- 5) Horno.
- 6) Detector (con electrónica necesaria)
- 7) Termostato para inyector, columna y detector.
- 8) Registrador.

La eficiencia cromatográfica resulta principalmente de dos factores "Eficiencia de la columna" y "Eficiencia del--solvente" (fase estacionaria).

Lo anterior concierne directamente con el ensanchamiento de los picos de la banda inicialmente compacta al pasar --por la columna. Este ensanchamiento de ancho de banda resulta del diseño de la columna y las condiciones de operación, y --puede ser cuantitativamente descrito por el alto equivalente a un plato teórico. (AETP).

El AETP es el largo de la columna necesario para obt--ner equilibrio en la distribución del soluto entre la fase --de gas móvil líquida estacionaria. (10).

La eficiencia de la columna esta dada por el número de platos teóricos. El número de platos teóricos pueden ser calculados a partir de una medida empírica, por la siguiente fórmula  $N=16 \left(\frac{x}{y}\right)^2$  en donde "y" es el largo de la línea base interceptada por las tangentes, y "x" es la distancia desde el principio de la inyección a la altura máxima del pico.



Mientras más estrecho sea el pico, mayor será  $N$  y más eficiente el sistema de columna. Los valores típicos de  $N$  son 1500-3000 platos/metros de columna empacada.

La altura equivalente, la podemos relacionar a  $N$  por  $AETP = L/N$ , donde  $L$  es la longitud de la columna. (6,10,11).

El número de platos obtenidos por varios métodos no pueden ser tomados como una medida directa para conocer el poder de separación de una, más bien sirve para comparar columnas. (5,10)

#### Teoría de la velocidad

Van Deemter comprendió que una elusión cualitativa y cuantitativa es útil para llegar a un desarrollo cromatográfico óptimo.

Un estudio cualitativo de la ecuación de VAN DEEMTER - nos puede servir para conocer las condiciones óptimas de un desarrollo cromatográfico.

Tres factores que intervienen en el ensanchamiento de banda de acuerdo a la teoría de las velocidades de VAN DEEMTER son:

- 1) Difusión de reflujo (difusión de EDDY).
- 2) Difusión Molecular.
- 3) Resistencia a la transferencia de masas

De los tres factores antes mencionados se obtiene la ecuación básica para la altura equivalente de un plato teórico.

$$AETP = A + B / U + C \cdot u \quad (10)$$

Que liga la AETP con la velocidad lineal de gas "u" en la columna; donde

$$A = 2 d_p$$

$$B = 2 D_g$$

$$C = 6 k' d_f^{2/2} (1+k')^2 D_l$$

$\alpha$  = Constante para medir irregularidades del empaque.

$\gamma$  = Factor de corrección para el reflujo de gas en la columna.

$d_p$  = Diámetro de la partícula del soporte sólido.

$D_g$  = Difusividad del soluto de la fase gaseosa.

$u$  = Velocidad lineal del gas.

$k'$  = Factor de capacidad (constante) =  $k (F_1 / F_g)$ .

$D_l$  = Difusividad del soluto en la fase líquido.

$d_f$  = Espesor de la película del líquido que cubre las partículas del soporte sólido.

$k$  = Coeficiencia de partición (distribución) del soluto.

$F_l$  = Fracción de la mezcla ocupada por la fase líquida.

$F_g$  = Fracción de la mezcla ocupada por la fase gaseosa.

Analizando la gráfica que nos da la "AETP" vs "u"



Vemos que en dos casos extremos la ecuación se aproxima a una forma lineal; para velocidades de "u".

$$AETP = A + C \cdot u$$

Y para los valores pequeños de "u"

$$AETP = A + B/u$$

Al minimizar el término  $y$  se incrementa la eficiencia de la columna, esto se logra usando partículas pequeñas de medidas uniformes; porosas en la superficie, y columnas de diámetro pequeños; ya que en una columna empacada las moléculas del soluto y las moléculas del transportador viajan a través de ella por muchos senderos; los cuales tienen obviamente diferentes longitudes, por lo que las moléculas tendrán distintos tiempos de retención. Esto produce ensanchamiento de los picos que se obtienen en los cromatogramas.



La difusión molecular (término B) es proporcional a la difusividad del soluto en el gas acarreador o portador. Una mayor difusividad ocasiona un ensanchamiento de bandas y por consiguiente baja la eficiencia.

Esto se puede solucionar aumentando la densidad, el peso molecular o la presión del gas. Con esto se podría decir que se preferiría un gas nitrógeno a un gas helio. Pero también hay otras razones, como los requerimientos del detector que se use, o tiempo de análisis, que se deben tomar muy en cuenta.

La difusión del soluto en la fase líquida no se toma en cuenta porque es muy pequeña comparada con la que sucede en la fase gaseosa.

Aumentando la velocidad lineal del flujo del gas, se logra tener un sendero más recto para el paso de las moléculas a través de la columna empacada.

La resistencia a la transferencia de masa (término C) es una función compleja de el espesor de la película del líquido. Para minimizar este término se debe usar líquidos de baja viscosidad y que deje una película delgada y uniforme sobre el sólido que cubran. (5,10)

## Fase Líquida Estacionaria

Al escoger una fase estacionaria (solvente) para efectuar una separación, hay que considerar cuatro fuerzas de interacción:

### 1) Fuerzas de orientación.

Son las fuerzas resultantes de la interacción entre dos permanentes dipolos. El "Puente" de Hidrogeno", es un tipo de fuerza de orientación encontrado en la cromatografía de gas.

### 2) Dipolo inducido.

Las fuerzas resultantes de la interacción entre un doble polo permanente en una molécula y el doble polo inducido en una molécula vecina. Son por lo general muy pequeñas.

### 3) Fuerzas de dispersión o fuerza no polar.

Las fuerzas que se originan de variaciones sincronizadas en los dipolos instantáneos de la interacción de dos especies, y que están presentes en todos los casos son la única fuente de energía entre dos sustancias no polares.

### 4) Interacción específica.

La fuerza resultantes de enlaces químicos y formaciones complejas entre solutos y solventes.

Estas fuerzas son importantes porque determinan la solubilidad relativa de los solutos, y por lo tanto la separación lograda.

El coeficiente de partición (K) expresa los efectos -  
combinados de estas fuerzas

$$K = C_s / C_m \quad (8, 9, 10)$$

Donde  $C_s$  = Cantidad de soluto por unidad de volumen de fase líquida.

$C_m$  = Cantidad de soluto por unidad de volumen de fase gaseosa.

Un valor alto de K indica que la mayoría del soluto es retenido en la fase líquida. Lo cual nos da a entender que - el soluto se mueve lentamente a través de la columna.

Para que una separación entre dos componentes sea factible, sus coeficientes de partición deben ser distintos. -- (8,10)

### 3.2.2 Columnas empacadas.

La separación que se pretenda hacer de dos o más componentes de una muestra se efectúa en la columna.

Hay dos tipos de columna en cromatografía gas líquida: Capilares y columnas empacadas.

Las tuberías de las columnas empacadas pueden ser de vidrio, metal o plástico que resistan altas temperaturas, -- los cuales son empacadas por un soporte sólido inerte cubierto de una película delgada y uniforme de un líquido no volátil.

El soporte sólido, tipo y cantidad de fase líquida, método de empaque, el largo y temperatura de la columna son -- factores importantes para obtener la resolución deseada. Las dimensiones de la columna manejan la cantidad total de gas -- y líquido que contendrán.

Las dimensiones de las columnas son comunmente de 1/16 a 1/4 de pulgada de diámetro exterior, el largo es de 3 a 30 pies.

La selección correcta del solvente de partición a usar se es probablemente el parámetro más importante en C.G.L., -- idealmente el solvente debe tener las siguientes características

- 1) Buen solvente para los componentes de la muestra.
- 2) El solvente debe tener una presión de vapor imperceptible bajo temperaturas de operación.
- 3) Térmicamente estable.

Una regla general para una separación normal y eficiente, la fase líquida debe ser similar a los componentes de la mezcla. La separación general, será de acuerdo al punto de -- ebullición. Por ejemplo; compuestos polares separados con -- solventes polares.

El propósito del soporte es proveer el medio de distribución de la fase líquida con forma uniforme sobre una gran superficie; éste debe tener

- 1) Gran área de superficie.
- 2) Una estructura porosa, con diámetros en sus poros de diez micras o menos.

- 3) Inerte.
- 4) Partícula de forma regular.
- 5) Consistente.

No existe este soporte ideal. Las tierras diatomáticas son - las más usadas.

La temperatura de la columna debe ser suficientemente alta como para que el análisis se obtenga en un lapso de --- tiempo razonable; y suficientemente baja como para obtener - la separación deseada. El coeficiente de partición es dependiente de la temperatura. De acuerdo a una simple aproxima-- ción hecha por Giddings, el tiempo de retención se duplica - por cada 30° de disminución en la temperatura de la columna.

Para la mayoría de las muestras, mientras más baja la temperatura de operación de la columna, más alto el radio de coeficiente de partición en la fase estacionaria y mejor la separación resultante. En algunos casos no es posible usar - la temperatura de operación baja, y en partículas, en el caso de muestras de amplia ebullición, sería deseable usar pro gramación de temperatura.

Para ser más exactos se deben describir las temperatu ras de la cámara de inyección de la columna y del detector - debido a que las tres proveen funciones.

### c) Detector de captura de electrón

El detector de captura de electrón es sumamente sensitivo a los grupos funcionales electronegativos y a elementos tales, como halógenos, carbonillos conjugados, nitratos, nitritos y organometales. Este detector es insentivo a los hidrocarburos, alcoholes y cetonas.

#### Principio del detector:

El principio de este detector se basa en la absorción de electrones por parte de compuestos que tienen afinidad por los electrones libres. Estos son compuestos que tienen un elemento o grupo electronegativo.

Los detectores de captura de electrón cuentan con dos fuentes de ionización como el  $^{210}\text{Po}$  y  $^{63}\text{Ni}$  radioactivos, cada uno de ellos tienen sus ventajas, algunos detectores  $^{210}\text{Po}$  poseen mayor sensibilidad que los detectores  $^{63}\text{Ni}$  pero tienen limitaciones a una temperatura  $225^\circ\text{C}$  debido al escape radiactivo, pero debido a su baja temperatura hace que el detector sea susceptible a la acumulación de contaminantes de la temperatura de ebullición que reduce su sensibilidad.

El  $^{63}\text{Ni}$ , es operado a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  y previene la acumulación de contaminantes de alta temperatura de ebullición que reduce su sensibilidad.

El  $^{63}\text{Ni}$ , es operado a temperatura de  $400^\circ\text{C}$  y previene la acumulación de contaminantes lo que hace que resulte más adecuado para el análisis rutinario de residuos de plaguicidas este detector se considera, semiespecífico.

El DCE consta de una fuente de ionización radiactiva -  $^{63}\text{Ni}$  la cual al fluir gas  $\text{N}_2$ , portador por el detector emite partículas libres las cuales emigran al ánodo bajo un potencial fijo que puede variar en 2 a 100 V, estos electrones --

colectados producen una corriente de ionización que será -  
la línea base uniforme cuando un componente capaz de captu-  
rar electrones emerge de la columna reacciona con un elec-  
trón para formar un ión molecular o un ión negativo, estos-  
son arrastrados por el flujo de gas, el resultado es la ---  
eliminación de un electrón del sistema y hay una disminu-  
ción de la corriente y que produce en el registrador la pre-  
sencia de un pico negativo.

La aplicación más frecuente de este detector Ni63 es-  
en la determinación de pesticidas Halogenados.

Selectividad; Este detector no tiene respuestas al --  
elemento único es selectivo a aquellos elementos que tienen  
afinidad por capturar electrones.

Sensibilidad; La magnitud de respuestas del DCE Ni63 a com-  
puestos en particular depende de la habilidad en capturar--  
electrones del compuesto, la respuesta también puede ser --  
afectada por la temperatura del detector la cantidad mínima  
del detector es de 1 a 10 picograms.

Factores que influyen en la sensibilidad del DCE:

- Temperatura.
- Posición del ánodo
- Variación del flujo.
- Voltaje del detector
- Limpieza del detector
- Posición del electrómetro.

4. PARTE EXPERIMENTAL Y  
RESULTADOS



#### 4.1 Equipo y Reactivos

##### 4.1.1 Equipo

1. Cromatógrafo marca Tracor modelo 222 serie -- 225-60, con capacidad para cuatro columnas, - cuatro registradores de una pluma con cuatro velocidades en el corrimiento de la carta.
2. Detector de captura de electrones
3. Dos columnas de vidrio tipo "U" para el cromatógrafo, OV - 1014% y OV - 210 5%.
4. Microjeringas de 5 y 10 microlitros.
5. Licuadora de alta velocidad con motor a prueba de explosión, marca General Electric de -- 13000 RPM.
6. Balanza Granataria.
7. Estufa marca Tecsa (300°C).
8. Cámara de refrigeración (a 4°C).
9. Equipo de seguridad bata, guantes, mascarilla para vapores).
10. Vaso de precipitados 100, y 1000 ml. marca -- Pyrex.
11. Probetas graduadas 100 y 250 ml. marca Pyrex.
12. Embudo de separación 1000ml. con llaves de teflón marca Pyrex.

13. Embudos de filtración rápida de 6 cm. de -  
diámetro marca pyrex. (de porcelana y vidrio)
14. Embudos buchner de 11 cm. de diámetro inte-  
rior.
15. Pipetas volumétricas y graduadas de 1,2,5, y  
10 ml.
16. Rotavapor R110 marca Buchi.
17. Tubos concentradores graduados tipo Mills --  
con unión esmerilada de 10 ml, marca Glass.K.
18. Soporte universal con pinzas y demás acceso-  
rios.
19. Fibras de vidrio.
20. Papel filtro de 11cm. de diámetro marca Ede-  
rol 100 Rundfilter.
21. Bolsa de polietileno.

#### 4.1.2 Reactivos.

1. Cloruro de sodio, anhidro.
2. Sulfato de sodio anhidro.
3. Agua destilada
4. Acetona (grado de plaguicida).
5. Eter de petróleo (grado de plaguicida).
6. Cloruro de metileno (grado de plaguicida).
- 7.- Estándares de los plaguicidas piretroides.

#### 4.2 Procedencia de la muestra.

Las muestras deben ser representativas de un lote. El criterio para tomar las muestras fué el siguiente.

1. Al realizar el muestreo (toma de la muestra), la muestra debe estar fresca, no magullada ni dañada.
2. Debe ser a temprana hora para evitar que la muestra recolectada este espuesta por mucho tiempo al sol o temperaturas altas.
3. Se toman frutos de las esquinas y del centro del lote.
4. Se mezclan los frutos recolectados y se toman de 25 a 40 frutos por lotes, para tener una muestra homogénea y representativa.
5. Se le agrega una etiqueta para identificación con los siguientes datos.
  - a) Número de muestra.
  - b) Cultivo.
  - c) Propietario.
  - d) Localización.
  - e) Superficie del lote.

6. Se almacenan en un cuarto refrigerado del laboratorio a 4°C.

El muestreo se llevó a cabo directamente en el campo - en diferentes lotes de la zona Norte del Estado de Sinaloa, - habiéndose recolectado un total de 221 muestras, tomadas al azar. la superficie total cubierta en el muestreo fue de -- 4420 Has.

#### 4.3 Extracción de los plaguicidas.

Una vez que la muestra esta en el cuarto frío, se procede a analizarla empezando por:

##### A. Preparación.

1. Se registran los datos necesarios.
2. Se le da un lavado con agua corriente, para eliminar la tierra adherida.
3. Se eliminan las partes no comestibles, hojas y pedúnculo.
4. Se toma una cuarta parte de cada fruto y se muele en la licuadora a alta velocidad para homogenizarla.
5. Del producto homogéneo se pesa 100 gra.

D. Extracción para productos de alto contenido de humedad -- método de multiresiduos - Método modificado de Luque).

6. A los 100 grm. se le añaden 200 ml. de acetona grado - de plaguicida, los cuales se mezclan a alta velocidad durante 2min. aproximadamente.

7. Se filtra con succión (vacío) a través de un embudo -- buchner de 11 cm. de diámetro interno con papel filtro, recogiendo el filtrado y pasándolo a una probeta graduada (un volumen aproximado de 250 ml. del extracto).

C. Eliminación del agua.

8. Del volumen extraído se toma una alícuota de 60 ml. la cual es colocada dentro de un embudo de separación de 1000 ml. donde se añade 100 ml. de éter de petróleo -- (grado de plaguicida), agitándose durante 1 min. y se deja reposar hasta la separación de dos fases (fase -- acuosa y fase orgánica o eterena).

9. a) La fase acuosa se transfiere a un segundo embudo de separación de 1000 ml.

b) La fase orgánica que quedó en el primer embudo de separación se procede a sacarla pasándola a través de un embudo de filtración que contiene fibra de vidrio, y sulfato de sodio anhidro, recogiendo el filtrado en un matraz para llevarlo a concentración.

10. Al segundo embudo de separación (con fase acuosa) se le agrega 10 ml. de cloruro de sodio (solución saturada), y se agita, se añaden 100 ml. de cloruro de metileno; se agita durante un minuto y se deja en reposo hasta la separación de las fases. La fase orgánica se -----

saca igual que el paso 9-b, recogiendo el filtrado nuevamente.

A la fase acuosa se le añaden nuevamente 100 ml. de cloruro de metileno, se agita un min., dejando reposar hasta la separación de las dos fases, a la orgánica se le repite el procedimiento de el paso 9-b.

11. Al sulfato de sodio que se encuentra en el embudo de filtración es lavado al final del procedimiento con 50 ml. de cloruro de metileno, recogiendo este lavado también.
12. Después de haber recogido las diferentes filtraciones se empieza la evaporación, en el rotavapor.
13. La evaporación debe empezar lentamente, cuando el nivel del líquido alcance un volumen aproximado de 2 ml., se le añaden 10 ml. de acetona y se reconcentra a 2 ml. -- aproximadamente; nuevamente se repite esta operación con otra porción de acetona, hasta obtener un volumen final de 2 ml.
14. El volumen final de 2 ml., es aforado a 10 ml. con acetona. (4, 11, 12).

Simultáneamente se efectuó el mismo procedimiento con una muestra de agua destilada, que nos sirvió como testigo o blanco para checar posibles contaminaciones de los reactivos. (un testigo por cada 10 muestras).

Esta técnica de extracción es para productos con alto contenido de humedad y poca grasa (tomate 93.5% de H<sub>2</sub>O, 0.2% de Grasa). (12).

#### 4.4 Determinación y Cuantificación de los residuos de los plaguicidas por Cromatografía gas-líquido.

Al realizar este trabajo se utilizaron tres columnas de vidrio tipo "U" de 6 pies de largo (152.65 cms) y 4 mm. de diámetro interno, para las conexiones se emplearon férulas de teflón, como soporte inerte en las fases estacionarias utilizadas, se empleó el Chromosorb W/HF-60/100 mallas.

Las fases líquidas estacionarias fueron:

DEGS 2%  
OV - 101 4%  
OV - 210 5%

El detector utilizado fué de Captura de electrones (4).

El gas acarreador fue nitrógeno (N<sub>2</sub>).

Al empezar a trabajar con el cromatógrafo de gas es necesario optimizar todos los parámetros, estas condiciones se logran, para analizar plaguicidas piretroides, cuando al inyectar un nanogramo de permetrina se obtiene una altura del pico en el cromatograma que abarque un 50% de la carta del registrador. (4,7)

Las condiciones logradas para el presente trabajo se pueden ver en el cuadro No. 1

Antes de inyectar las muestras, se hicieron inyecciones sucesivas de los estándares previamente preparados (se obtuvieron de el laboratorio central de la Cd. de México), para conocer sus tiempos de retenciones y evitar se trasladaran en caso necesario (esto se logra cambiando flujo de  $H_2$  y temperatura de la columna), no sucedió y los parámetros permanecieron iguales.

Para la identificación se utilizaron estándares para ahorrar tiempo y hacerlo en forma mas práctica con los siguientes plaguicidas Permetrina, Cypermetrina y plaguicidas organoclorados y organofosforados como son Dursbak, Endosulfan, Paratión etílico y otros. Con el fin de obtener una indentificación mas completa.

Para empezar a inyectar los extractos de las muestras, primero se inyecta los estándares, y en seguida las muestras. Si sale alguna de ellas, con algun plaguicida se mide su tiempo de retención y se compra con los estándares para poder identificarlo, como podemos ver en los siguientes cromatogramas. ( Figuras Nos. 1 al 9).



C U A D R O No. 1

PARAMETROS DE OPERACION DEL CROMATOGRAFO DE GAS TRACTOR 222

COLUMNA	TEMPERATURA °C			FLUJOS ml/min			ATENUACION	VELOCIDAD DE LA CARTA
	Tc	Ti	Td	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Airc		
DEGS 2%	190	220	260	20	100	60	$5 \times 10^2$	1 cm/min
OV-101 4%	190	220	260	20	100	60	$5 \times 10^2$	1 cm/min
OV-5%	190	220	260	20	100	60	$5 \times 10^2$	1 cm/min

Presión interna de las tuberías.

$$N_2 = 5.5 \text{ kg/cm}^2$$

$$H_2 = 4.5 \text{ kg/cm}^2$$

$$\text{Airc} = 5.5 \text{ kg/cm}^2$$

Tc = Temperatura de la columna

Ti = Temperatura del inyector

Td = Temperatura del detector

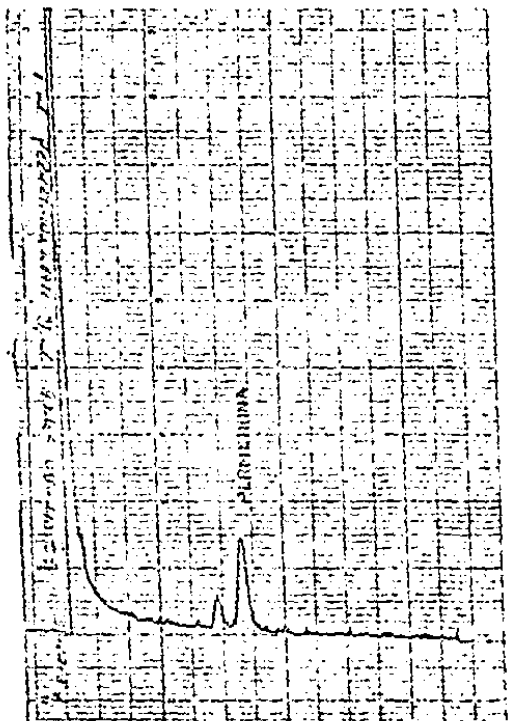


FIGURA No. 1

Cromatograma de un estandar de un plaguicida Piretroide en columna OV-210 5%, para identificación.

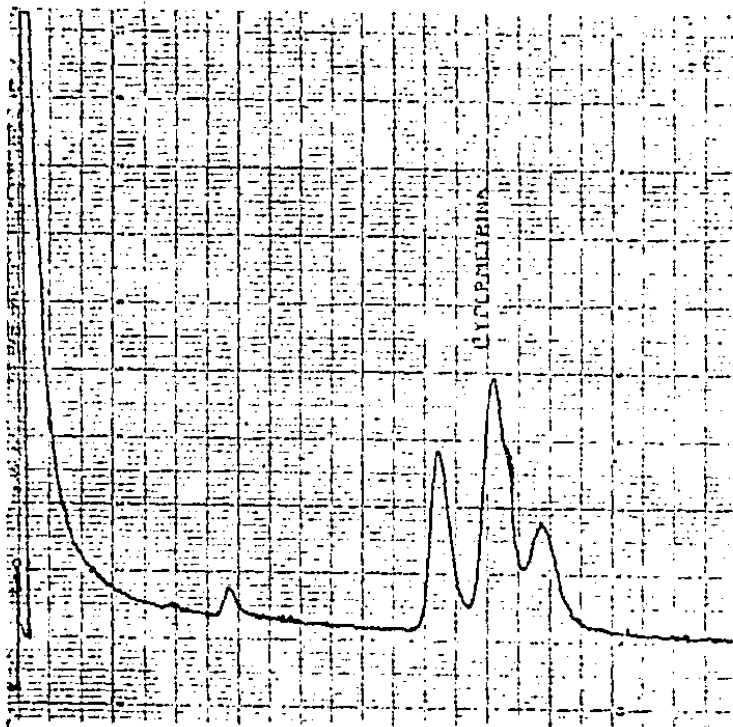


FIGURA No. 2

Cromatograma con Cypermetrina para verificar optimización de parámetros, al obtener buena respuesta en columna OV-210 5%. (se inyectó 1ng. de Cypermetrina).

NOTA: Los parámetros de operación se encuentran en el cuadro No. 1

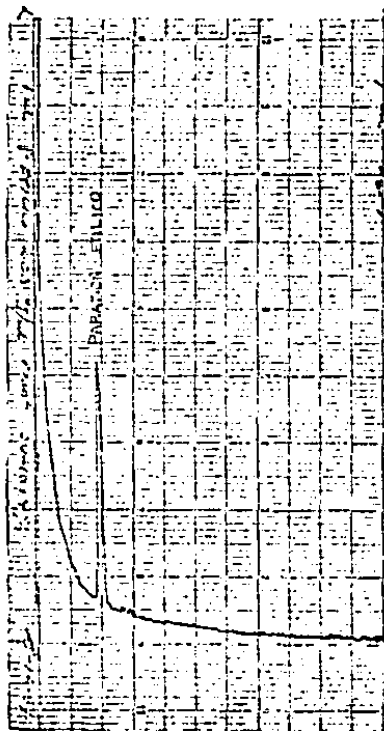


FIGURA No. 3

Cromatograma de un estandar de Plaguicida Organofosforado -  
en columna OV-101 4%.

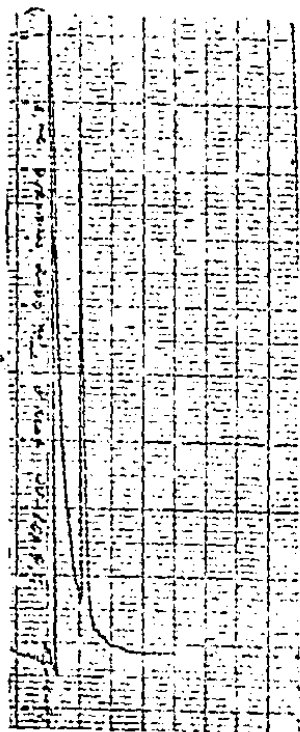


FIGURA No. 4

Cromatograma con Dursban para verificar optimización de parámetros, al obtener buena respuesta en columna OV-101. --- (se inyectó 1 ng. de Dursban).

NOTA: Los parámetros de operación se encuentran en el cuadro No. 1

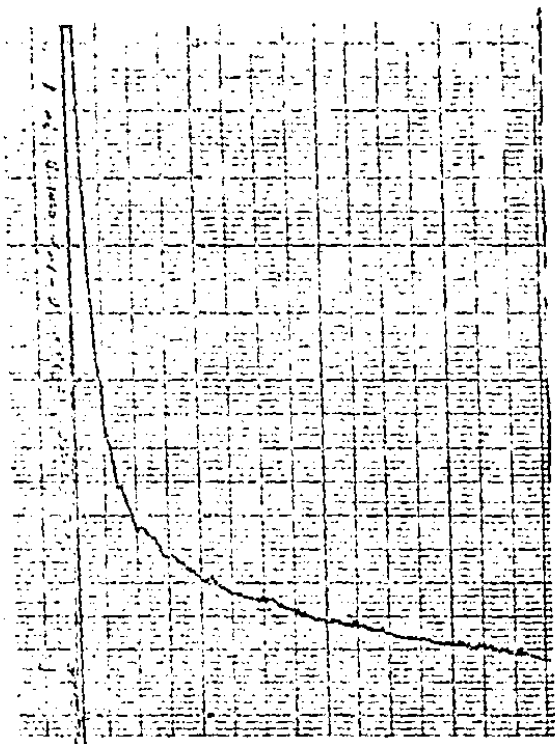


FIGURA no. 5

Cromatograma del blanco para apreciar posibles contaminaciones, columna OV-210 5%.

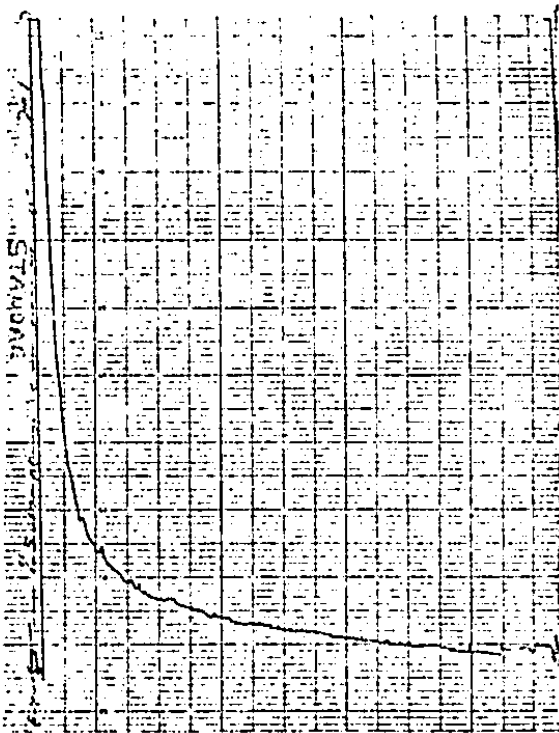
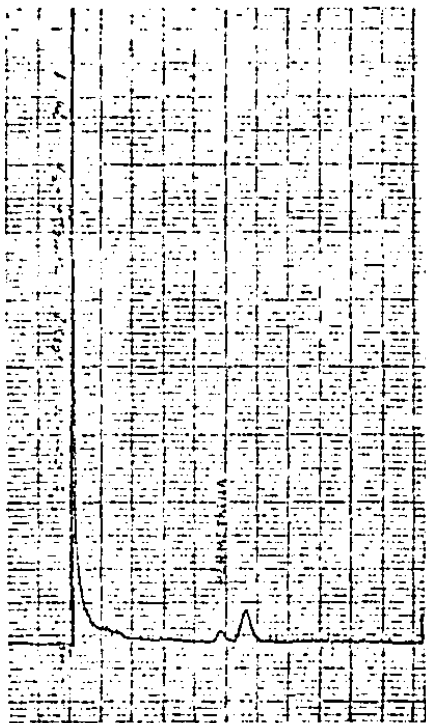


FIGURA No. 6

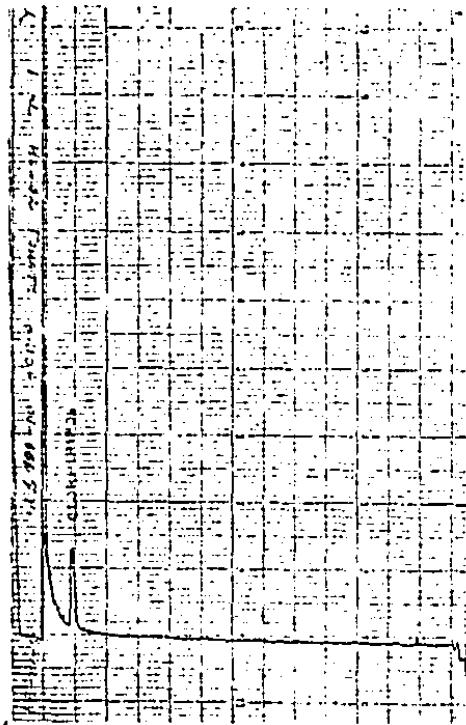
Cromatograma de los solventes utilizados en el proceso de extracción. se aprecia su calidad al no presentar contaminaciones).



F I G U R A No.7

Cromatograma de la muestra No. 9 donde denota residuo de Permetrina columna OV-210 5%.





F I G U R A No. 6

Cromatograma de la muestra No. 32 donde denota residuo de --  
 Clorpirifos, columna OV-101 4%.

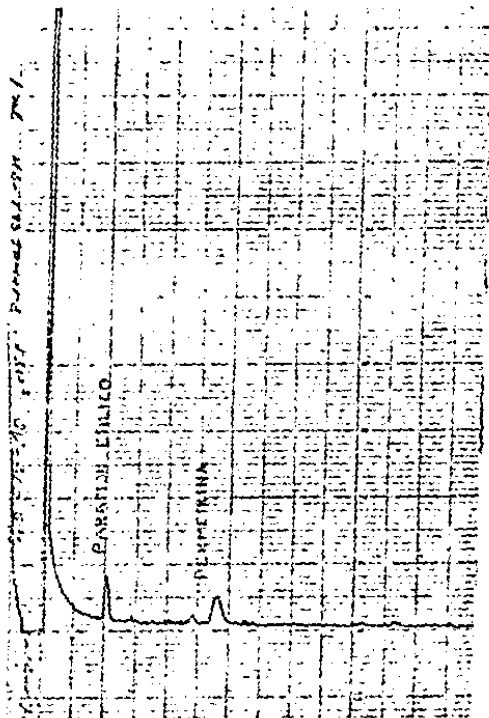


FIGURA No. 9

Cromatograma de la muestra No. 193 donde se denota residuos de Paration Etilico y Permetrina, columna OV-210 5%.

Una vez que se determina que plaguicida (s) tiene (n) la muestra (s) hay que cuantificarlo (s).

Es posible convertir directamente las áreas descritas por los picos de un cromatograma en medidas cuantitativas, -- comparándolas sencillamente con gráficas estándares del compuesto apropiado.

El método habitual para determinar las áreas de los -- picos es multiplicar la altura del pico por la anchura del -- mismo a la mitad de su altura, lo que requiere considerable cantidad de medidas y cálculo de un gran número de cromato-- gramas, llevando este bastante tiempo.

En nuestro caso se empleó la comparación de las altu-- ras de los tipos de cada muestra respecto a su estándar, ya-- que este método es rápido y a la vez tiene un porcentaje de error bajo. (4,6,10,13,14).

Para evitar en lo posible los errores en la cuantificac-- ión debido a la linealidad característica del detector de -- captura de electrones para estos plaguicidas, el cromatogra-- ma de el estándar y el de la muestra debe tener picos de si-- milar tamaño y por supuesto el mismo tiempo de retención. -- (11,12).

Cabe mencionar que para verificar la eficiencia del método empleado en la extracción se efectuó un análisis de recuperación, realizándose de la manera siguiente.

- 1) A 100 ml. de agua destilada libre de plaguicidas se le adicionaron cantidades conocidas de permetrina y se procedió con la misma técnica de extracción que se utilizó para las muestras.
- 2) Al cuantificar por la cromatografía de gas líquido se obtuvo una recuperación promedio de 95%.

Los resultados se presentan en el cuadro No. 2 correspondientes a los análisis cuantitativos de los residuos. -- Los valores son dados en p.p.m. (partes por millón). Para su mejor interpretación, los resultados fueron separados -- en tres grupos

- 1) NEGATIVOS. Muestras sin residuos de plaguicidas o "muestras limpias".
- 2) TRAZAS. muestras con residuos de plaguicidas -- hasta con cantidades de 0.005 p.p.m.-- (indica solo la presencia). (7).
- 3) POSITIVOS. Muestras con residuos de plaguicidas, con cantidades mayores de 0.005 p.p.m.

CUADRO No. 2

PRODUCTO	MUESTRAS TOMADAS	MUESTRAS LIMPIAS	MUESTRAS CON RESIDUOS	PLAGUICIDAS HALLADOS	FRECUENCIA	CANTIDADES PPM MAYOR A MENOR
TOMATE	221	160	61	CLORPIRIFOS	21	0.42 - 0.002
				METAMIDOFOS	13	0.304 - 0.011
				ENDOSULFAN	10	0.117 - 0.017
				PERMETRINA	7	0.242 - 0.028
				P METILICO	6	0.197 - 0.003
				P ETILICO	2	0.023 - 0.011
				FENVALENATE	2	0.0614 - 0.02

## 5.- DISCUCION DE RESULTADOS

En México existen tablas de tolerancias permitidas para aplicaciones de plaguicidas, los podemos apreciar en el inciso 6.2 (15) donde se ven dosis, tolerancias e intervalos de seguridad (tiempo entre la última aplicación y la cosecha) los cuales nos sirven como referencias para los resultados obtenidos.

Ningunas de las muestras de tomate rebasaron las tolerancias permitidas, y como podemos ver, en el cuadro No. 4, las plaguicidas con menor residualidad son los piretroides, después los organofosforados y los de mayor residualidad son los organoclorados.

En este trabajo la finalidad es ver que cantidad de plaguicidas piretroides podemos encontrar en los cultivos de tomate y ver si estos productos cumplen con las reglas de tolerancias permitidas para ser exportada y consumida sin causar problemas.

Ningunas de las muestras de tomate rebasaron las tolerancias permitidas.

Con estos resultados podemos visualizar que los piretroides son plaguicida de muy baja residualidad, y como podemos observar en el cuadro No. 4 los plaguicidas organoclorados sin los de mayor residualidad.

De las 221 muestras solo 9 presentaron residuos de plaguicidas piretroides, 7 muestras con permethrina y dos con fenvalerante.

Permitiéndonos decir que este tipo de plaguicida se puede usar con las medidas indicadas y obtener fabulosos resultados.

Se puede apreciar en el cuadro No. 3 de por ciento de --  
incidencia que las muestras limpias tienen un promedio de --  
72.4%, lo cual nos viene a decir que una cuarta parte de ---  
muestras analizadas contienen residuos de plaguicidas.

Y los hallazgos de residuos no sobrepasan las reglas -  
de tolerancia permitidas, estos productos estan en condición  
para ser exportados a otros paises y ser consumidos.



C U A D R O No. 3

POR CIENTO DE INCIDENCIA

RESULTADOS en p.p.m.)	TOMATE 221 muestras)	
	No. de muestra	incidencia %
Muestras Limpas p.p.m.=0)	160	72.4
Trazas = 0.005	15	6.6
Positivos mas de 0.005	46	21

C U A D R O No. 4

PLAGUICIDAS	FRECUENCIA	% DE INCIDENCIA
PIRETROIDES	9	4%
ORGANOFOSFORADOS	21	10%
ORGANOCLORADOS	31	14%

## 6.- C O N C L U S I O N E S

El método de extracción utilizado denota una gran rapidez y confiabilidad, primeramente por que es factible hacer la extracción de cuatro muestras simultáneamente, teniendo equipo suficiente; como se menciona en las páginas anteriores la recuperación promedio fué de un 95% por lo que mencionó su gran confiabilidad, aunado a esto, en los cromatogramas de las muestras casi no se apreciaron contaminaciones que afectaran o dificultaran los resultados, que hubieran sido provocados por el método.

Al tomar en cuenta que aproximadamente una cuarta parte de las muestras analizadas en este trabajo resultaron con plaguicidas, quiere decir que se está poniendo suficiente atención al uso inmoderado de dichas sustancias.

Podemos notar que los niveles de contaminación son bajos, pero la existencia de cantidades detectadas de plaguicidas, nos sugiere que fueron aplicados en los cultivos sin seguir un sistema de control realmente adecuado o sea, que las dosificaciones, número de aplicaciones e intervalos de seguridad no se siguieron en la forma debida.

Por las razones expuestas se considera conveniente que se analicen periódicamente los productos agrícolas, llevando un control de los residuos de los plaguicidas, y notificar a los productores para tener un mejor control en futuras aplicaciones, evitando una contaminación progresiva del medio ambiente; lo mismo para consumir alimentos en mejor estado.

7.- B I B L I O G R A F I A

## 7. BIBLIOGRAFIA.

1. ZEWIG Gunter.- Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Reguladores.- New York Academi co Press, 1974.; Pages. 339 - 344.
2. BARBARA Claudio.- Pesticidas Agrícolas.- Barcelo na; Omega S.A., 1974
3. O'BRIEN R.D. .- Insecticidas.- New York ; Acade mic Press, 1975; Pags. 35 - 75.
4. COLLIER C. W. .- Conferencia acerca del uso de -  
lon plaguicidas.- México, D.F. ; Asesor de la Di rección de Sanidad Vegetal en el programa FACOSAG, 1977.
5. O'BRIEN R.D. .- Biochemical Toxicology of Insecti cidas.- New York ; Academic Press, 1970; Pags. - 65 - 93.
6. GOCUMAN L., Gilman A. .- Manual Toxicology.- New York ; Academic, Press, 1975 ; Pags. 60 - 65.
7. Organización de las Naciones Unidas para la agri cultura y la alimentación.- Evaluación de los Re siduos de algunos Plaguicidas en los Alimentos.- Roma ; Organización Mundial de la Salud, 1974 ; - Paga. 447 - 493.
8. GUERASIMOV YA, G. Panchenkov, A. Shilguín, V. - Dreving, E. Erohin, A. Kiseliiov, V. Lebedev. .- Curso de Química Física.- Moscú; Ed. Mir, 1971;- Pags. 553 - 576.

9. WILLARD H., Merrit L., Dean A.J.- Método Instrumental de Análisis.- México ; Continental, 1976; Pags. - 561, 566, 576, y 550.
10. McNAIR H., Bonelli E.J.- Basic Gas Chromatography.- San Francisco; Varian Aerograph, 1969; Pags. 21, 32, - 37, 36 Y 49.
11. THOMSON W.T.- Agricultural Chemical Book.- United - Etates; Time, 1971; pags. 137, 138, 216, y 219.
12. Pesticide Analytical Manual Volumen I.- Methods Which Detect Multiple Residues.- U.S.A. ; Department of -- Health, Education and Welfare. Food and Drug Administration. 1973; .
13. ABBOTT David R. S. Andrews.- Introducción a la Cromatografía.- México; Alhambra, S.A., 1970 ; Pags. 73,-- 74 y 85.
14. LUKE, M.A.H.T. Masumoto, J.E. Froberg.- "Rapid Analysis of Organo Phosphate, Organonitrogen, Organoclorinated and Hidrocarbon Pesticides Residues".- U.S.A. Bulletin Annual of Agriculture, 1976.
15. Secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos. Dirección General de Sanidad vegetal. Manual de plaguicidas autorizados.- México; La Secretaria, 1957.

S. A P E N D I C E



### 6.1 CALCULOS

Todos los cálculos fueron hechos en forma similar, por lo que utilizaremos como ejemplo la muestra No. 3, cuyo cromatograma aparece en la Fig. 11 en la cual vemos dos picos - con tiempos de retención de 46 mm el primero y 55 mm el segundo, y en la fig. 10, el cromatograma de el estándar permu trina también con los tiempos de retención de 46 y 55 mm razón por la cual se concluye que la muestra contiene Permetri na.

Los cálculos se efectuaron con las siguientes relaciones

$$a) \quad P_m \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = Q_1$$

$$b) \quad \frac{Q_1 \left( \frac{F_1}{F_2} \right) V_4}{V_3} = Q_2$$

$$c) \quad \begin{array}{l} H_s \text{ ----- } H_s \\ N_m \text{ ----- } N_m \end{array}$$

$$\text{Despejando } N_m = \frac{H_s \cdot H_m}{H_s}$$

$$d) \quad \frac{N_m}{Q_2} = \text{p.p.m.}$$

Donde

$F_m$  = Peso total de la muestra

$V_1$  = Volumen del extracto total

$V_2$  = Volumen de la alícuota tomada de  $V_1$ , en ml.

$Q_1$  = Gramos de muestra analizados.

$V_3$  = Volumen del extracto final al evaporar los solventes, en ml.

$V_4$  = Volumen de muestra inyectada del  $V_3$  en microlitros.

$C_2$  = Miligramos de muestra inyectados.

$H_m$  = Deflexión o altura del pico en el cromatograma de la muestra por el plaguicida que es igual al estándar, en mm

$H_s$  = Deflexión o altura del pico en el cromatograma de el estándar en mm.

$N_s$  = Nanogramos de estándar inyectado.  $\text{Ingr} = 10^9 \text{ gr}^{-1}$

$N_m$  = Nanograma del plaguicida correspondiente al estándar en la muestra.

$F_1$  = Factor de conversión de gramos a miligramos.  
 $= 10^3 \text{ mgr/1 gr.}$

$F_2$  = Factor de conversión de mililitros a microlitros =  
 $10^3 \text{ ml/1 ml.}$

Datos De la muestra No. 9 y su respectivo estándar.

$$Pm = 100 \text{ gr.}$$

$$V_1 = 250 \text{ ml.}$$

$$V_2 = 50 \text{ ml.}$$

$$V_3 = 10 \text{ ml.}$$

$$V_4 = 5 \text{ ul.}$$

$$Hs_1 = 39 \text{ mm.}$$

$$Hs_2 = 75 \text{ mm.}$$

$$Hm_1 = 1.2 \text{ mm.}$$

$$Hm_2 = 3.3 \text{ mm.}$$

$$Ns = 1 \text{ ng.}$$

Efectuando los calculos

$$a) 10 \text{ gr} \left( \frac{80 \text{ ml}}{250 \text{ ml}} \right) = 25.57 \text{ gr} = Q_1$$

$$b) \frac{25.57 \text{ gr} \cdot 10^3 \left( \frac{\text{mgr}}{1 \text{ gr.}} \right) \cdot 5 \text{ ml}}{10 \text{ ml} \cdot 10^3 \left( \frac{\text{ul}}{1 \text{ ml}} \right)} = 14.255 \text{ mgr} = Q_2$$

del estándar (permetrina)

$$c) \begin{array}{l} \text{Ing} \text{ ---- } 39 \text{ mm} \\ \text{Nm} \text{ ---- } 1.2 \text{ mm} \end{array} \quad N_{m1} = \frac{1.2 \text{ mm} \cdot \text{Ing}}{39 \text{ mm}} = 0.0307 \text{ ng}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ing} \text{ ---- } 75 \text{ mm} \\ \text{Nm} \text{ ---- } 3.3 \text{ mm} \end{array} \quad N_{m2} = \frac{3.3 \text{ mm} \cdot \text{Ing}}{75 \text{ mm}} = 0.044 \text{ ng}$$

} 0.0744 ng.

Se suman los ng. de los dos picos que representan a la -  
permetrina.

$$d) \frac{0.0744 \text{ ng}}{14.255} = 0.0052 \quad \text{p.p.m. de permetrina en la muestra No. 9}$$

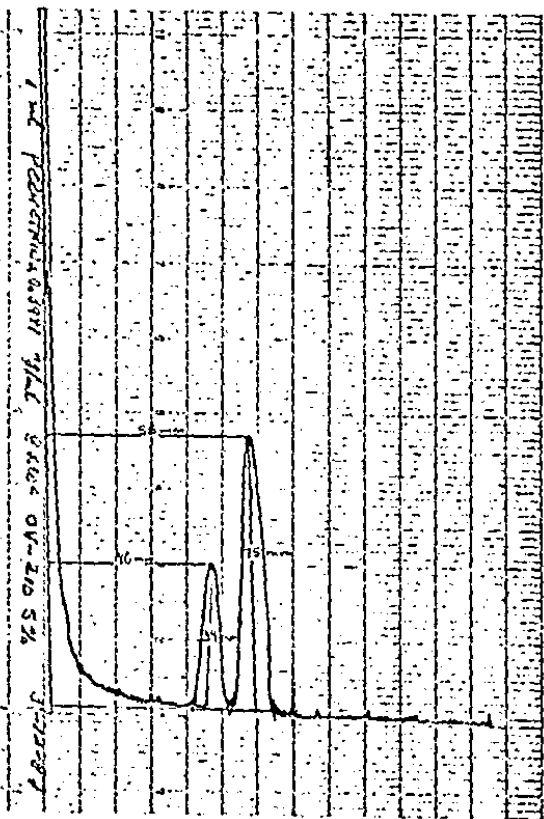


FIGURA No. 10

Cromatograma de Permetrina para cuantificación de la muestra No. 9

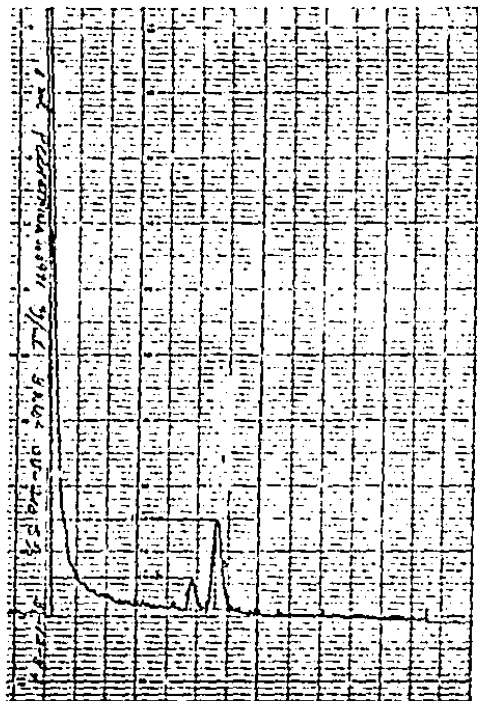


FIGURA No. 11

CRONATOGRAMA DE MUESTRA No. 9

## 5.2 TABLAS DE TOLERANCIA PERMITIDAS EN 1957

## J I T O M A T E

PLAGAS Y PATOGENOS	PLAGUICIDAS	FORMULACION (%)	DOSIS/HA.	TOLERANCIA (p.p.m.)	INTERVALO DE SEGURIDAD EN DIAS ).
GUSANO ALFILER	FENVALERATE	CE 11.1	1.0 - 1.5 lt.	1.0	7
<u>Keiferia lycopersi</u> <u>cella</u>	METOMYL (*)	PS 90	0.4 -	kg. 1.0	1
	PARATHION METILICO	CE 63	1.0 -	lt. 0.75	7
MINADOR DE LA HOJA	CLORTHICFOS	CE 99	0.75 - 1.0 lt.	0.5	7
<u>Liriomyza munda</u>	CLOPIRIFOS	CE 40.6	1.5 - 2.0 lt.	0.5	1
	DIAZINON	CE 25	0.5 - 1.0 lt.	0.75	1
	DIMETOATO	CE 35	- 1.0 lt.	2.0	7
	ETHION	CE 50	- 1.2 lt.	2.0	2
	METAMIDFOS	LM 50	1.0 - 1.5 lt.	1.0	sin límite
	MEVINFOS (**)	CE 47.16	0.75 - 1.0 lt.	0.25	1
	HALED	CE 55	1.0 - 1.5 lt.	0.5	1
	OMETOATO	LM 64	0.5 - 0.75 lt.	2.0	7
	TRICLORFON	PS 50	1.0 - 1.5 kg.	0.1	21

J I T O N A T E (Continuación).

PLAGAS Y FACTORIOS.	PLAGUICIDAS.	FORMULACION. (%).	DOSIS/HA.		TOLERANCIA. (ppm).	INTERVALO DE SEGURIDAD. ( EN DIAS ).
GUSANO DEL FRUTO <i>Heliothis zea</i> <i>Heliothis virescens</i>	CYFLUPRIFOS	CE 40.8	1.5	- 2.0 lt.	0.5	1
	CYKLOTOPOS	CE 50	0.75	- 1.0 lt.	0.5	7
	E T H	CE 50	1.5	- 2.0 lt.	3.0	7
	FENVALERATE	CE 11.1	1.0	- 1.5 lt.	1.0	7
	METANIDOFOS	IM 50		1.0 lt.	1.0	Sin límite.
	METKYL	FS 90	0.3	- 0.4 kg.	1.0	1
	HEXACHOTOPOS	IM 56	1.0	- 1.5 lt.	0.5	21
	NALED	CE 58	1.0	- 1.5 lt.	0.5	1
	TRIAZICIN METILICO	CE 63		1.0 lt.	1.0	10
TRICHLORVINIFOS	TH 75		0.75 - 1.25 kg.	5.0	10	
GUSANO SOLDADO <i>Spodoptera anilina</i>	CYFLUPRIFOS	CE 40.8	1.5	- 2.0 lt.	0.5	1
	METANIDOFOS	IM 50		1.0 lt.	1.0	Sin límite.
	METKYL	FS 90	0.3	- 0.4 kg.	1.0	1
	HEXACHOTOPOS **	CE 47.16	2.0	- 2.5 lt.	0.25	8
	HEXACHOTOPOS	IM 56	1.0	- 1.5 lt.	0.5	21
GUSANO TALEO VERDOSO <i>Trichoplusia ni</i>	ACINFOSMETIL	CE 20	1.5	- 2.5 lt.	2.0	Sin límite.
	MILLIUS THURIN- INHIBIDOR	TH 3.2	1.0	- 3.0 kg.	Exento.	Sin límite.
	CE 35	2.0	- 3.0 lt.	2.0	1	
	FENVALERATE	CE 11.1	1.0	- 1.5 lt.	1.0	7
	CYFLUPRIFOS	CE 40.8	1.5	- 2.0 lt.	0.5	1
	CYKLOTOPOS	CE 50	0.75	- 1.0 lt.	0.5	7
	METANIDOFOS	IM 50		1.0 lt.	1.0	Sin límite.
	METKYL	FS 90	0.3	- 0.4 kg.	1.0	1
	HEXACHOTOPOS **	CE 47.16	2.0	- 2.5 lt.	0.25	1
	HEXACHOTOPOS	IM 56	1.0	- 1.5 lt.	0.5	21

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

3 1 2 5 K A 9 E (Continuación).

PLAGAS Y PATÓGENOS.	PLACUICIDAS.	FORMULACION. (%).	DOSES/HA.	TOLERANCIA. (ppm).	INTERVALO DE SEGURIDAD. ( EN DIAS.).
GUSANO DE LUERNO ENRIQUE QUINCY-CASO SAS -D- BOMBA	AZINFOS METIL	PH 50	0.8 - 1.6 kg.	3.0	Sin límite.
	BACILLUS THURINGIENSIS	PH 3.7	0.5 - 1.0 kg.	Exento.	Sin límite.
	CAPTANIL	PH 80	1.5	10.0	Sin límite.
	EPROSULAN	CE 35	2.0 - 2.5 lt.	2.0	1
	FENVALERATE	CE 11.5	1.0 - 1.5 lt.	1.0	7
	METAMIDOFOS	LM 50	1.0 - 1.5 lt.	1.0	Sin límite.
	METOMYL	PS 90	0.3 - 0.4 kg.	1.0	1
	MONOCROTOPOS	LM 56	1.0 - 1.5 lt.	0.5	21
	TETRACLOROVINIFOS	PH 75	0.3 - 0.5 kg.	3.0	10
	TRICLORFEN	PS 80	1.0 - 1.5 kg.	0.1	21
MOTILIA BARRIDA MOTILIA BARRIDA TRITURACIONES VA- MOTILIOSA	GLORIFICOS	CE 50	0.75 - 1.0 lt.	0.5	7
	DIATINON	CE 35	1.5 - 2.0 lt.	0.75	7
	DIMETATO	CE 30	1.0 - 1.5 lt.	2.0	7
	INDOSULFAN	CE 35	2.0 - 2.0 lt.	2.0	7
	FORFANILON	LM 85	0.4 - 0.6 lt.	0.1	10
	METAMIDOFOS	LM 50	0.75 - 1.0 lt.	1.0	Sin límite.
	NEVINOFOS **	CE 47.16	0.75 - 1.0 lt.	0.25	1
	MONOCROTOPOS	LM 56	0.5 - 1.0 lt.	0.5	21
	NALED	CE 58	1.5 - 2.0 lt.	0.5	1
	OMETATO	LM 84	0.5 - 0.75 lt.	3.0	7
P. STILBO	CE 50	1.0 lt.	1.0	10	



JITOKATE (continuación).

PLAGAS Y PATÓGENOS.	PLAGUICIDAS.	FORMULACION, (%).	POSIS/HA.	TOLERANCIA, (ppm).	INTERVALO DE REQUERIDO, (EN DIAS).
MULCA GASTADA <i>Drosophila</i> spp. <i>Chaetochyba</i> spp.	AZINFOS MATILICO	CE 20	2.0 - 3.0 lt.	2.0	Sin límite.
	CANBYL	PH 20	1.0 - 1.5 kg.	10.0	Sin límite.
	DIADINCH	CE 25	1.0 - 1.0 lt.	0.75	7
	DISULFOTON	GRAN. 10	10.0 - 30.0 kg.	0.75	30
	HEXOSULFON	CE 35	1.0 - 1.5 lt.	2.0	7
	METANIDOFOS	LM 50	1.0 - 1.5 lt.	1.0	Sin límite.
	METACROFOS	LM 56	0.5 - 1.0 lt.	0.5	27
	OMETATO	LM 84	0.5 - 0.75 lt.	2.0	7
	F. MATILICO	POLYO 7	10.0 - 15.0 kg.	1.0	10
	TETRACLORINTOS	PH 75	0.3 - 0.5 kg.	3.0	10
TRICLORFON	FS 80	1.0 - 1.5 kg.	0.3	25	
CUNCHIC PIQUETA DEL TOMATE <i>Drosophila</i> <i>minor</i> <i>Drosophila</i> <i>obscura</i> <i>Drosophila</i> <i>sp.</i>	AZINFOS MATILICO	CE 20	2.0 - 3.0 lt.	2.0	Sin límite.
	OMETATO	CE 28	1.0 - 1.0 lt.	2.0	7
	DIADINCH	CE 25	1.2 - 1.6 lt.	0.75	7
	METANIDOFOS	LM 50	1.0 - 1.5 lt.	1.0	Sin límite.
	METACROFOS	LM 56	0.5 - 0.75 lt.	0.5	25
	OMETATO	LM 84	0.5 - 0.75 lt.	2.0	7
	F. MATILICO	CE 50	1.0 lt.	3.0	10
TRICLORFON	FS 80	1.0 kg.	0.3	25	
PULGONES Aphididae	DIADINCH	CE 25	1.0 - 1.5 lt.	0.75	7
	OMETATO	CE 38	0.75 - 1.0 lt.	2.0	7
	MISOSULFON	CE 35	2.0 lt.	2.0	7
	E. S.	CE 50	1.0 - 2.0 lt.	3.0	21
	POGONILFON	LM 85	0.2 - 0.4 lt.	0.3	10

JITIMATE (continuacion)

PLAGAS Y PATOGENOS.	PLASUCIDAS.	FORMULACION. (%).	DOSES/HA.	TOLERANCIA. (ppm).	INTERVALO DE SEGURIDAD. ( EN DIAS ).
PULGONES Aptisidae	AZINFOS METILICO	CE 30	1.5 - 2.5 lt.	2.0	Sin limite.
	DISULFOTON	GRAM. 10	10.0 - 30.0 kg.	0.75	30
	MALATHION	CE 84	0.5 - 1.0 lt.	8.0	1
	METAMIDONOS	LM 50	0.75 - 1.0 lt.	1.0	Sin limite.
	NEVINFOS **	CE 47.16	0.6 - 1.0 lt.	0.25	1
	HEXACHLOROFOS	LM 56	0.5 - 1.0 lt.	0.5	21
	OMTATO	LM 84	0.5 - 1.0 lt.	2.0	7
	PARATION METILICO	CE 50	1.0 lt.	1.0	10
CHICHAPETA <u>Isotettix tenellus</u>	AZINFOS METIL	PH 50	0.8 - 1.6 kg.	2.0	Sin limite.
	CARDARYL	PH 80	1.0 - 1.5 kg.	10.0	Sin limite.
	CARBOFENOTION	CE 78	0.6 - 1.3 lt.	0.8	7
	DIAPINON	CE 25	1.0 - 1.5 lt.	0.75	1
	DIMETOATO	CE 38	1.0 lt.	2.0	7
	DISULFOTON	GA 10	20.0 kg.	0.75	30
	E P M	CE 50	1.0 - 2.0 lt.	3.0	21
	FGSPAMION	LM 85	0.3 - 0.5 lt.	0.1	10
	MALATHION	CE 84	0.75 - 1.0 lt.	8.0	1
	NEVINFOS **	CE 47.16	0.75 - 1.0 lt.	0.25	1
	PLATONIL	PS 90	0.2 kg.	1.0	1
	HEXACHLOROFOS	LM 56	0.5 - 1.0 lt.	0.5	21
OMTATO	LM 84	0.5 - 0.75 lt.	2.0	7	
	PARATION METILICO	CE 50	1.0 lt.	1.0	10
TRIPS <u>Caliothrips phaseoli</u> <u>Trialebiella spp.</u>	AZINFOS METIL	PH 50	0.8 - 1.6 kg.	2.0	Sin limite.
	CARDARYL	PH 80	1.0 kg.	10.0	Sin limite.
	DIAPINON	CE 25	1.0 - 1.5 lt.	0.75	1
	DIMETOATO	CE 38	0.5 - 0.75 lt.	2.0	7
	DISULFOTON	GRAM 10	10.0 - 30.0 kg.	0.75	30
	FGSPAMION	LM 85	0.3 - 0.4 lt.	0.1	10
	HEXACHLOROFOS	LM 56	0.5 - 1.0 lt.	0.5	21
	METAMIDONOS	LM 50	1.0 - 1.5 lt.	1.0	Sin limite.
	OMTATO	LM 84	0.3 - 0.5 lt.	2.0	7
		PARATION METILICO	CE 50	1.0 lt.	1.0
	PARATION METILICO	CE 50	1.0 lt.	1.0	10

J I T O N A T E (Continuación)

PLAGAS Y PATOGENOS.	PLAGUICIDAS.	FORMULACION. (%).	DOSES/HA.	TOLERANCIA. (ppm.).	INTERVALO DE SEGURIDAD. ( EN DIAS ).
<u>CYCHILIA PRIETA</u> <u>Blajatinus sp.</u>	AZINFOS METILICO	CE 30	2.0 - 3.0 lt.	2.0	Sin límite.
	CARDARYL	POLVO 7.5	20.0 kg.	10.0	Sin límite.
	MALATION	POLVO 4	20.0 kg.	8.0	1
	PARATION METILICO	POLVO 2	20.0 kg.	1.0	10
<u>GRANOS TROJADORES</u> Varias especies de Insectos	VER FLAGAS DEL SUELO				
<u>GILLO DE CAMPO</u> <u>Cyrtus asacilia</u>					
<u>DIABROTICAS</u> <u>Diabrotica spp.</u>	AZINFOS METILICO	CE 30	2.0 - 3.0 lt.	2.0	Sin límite.
	CARDARYL	FM 80	1.0 - 1.5 kg.	10.0	Sin límite.
	CARDARYL	POLVO 7.5	10.0 - 15.0 kg.	10.0	Sin límite.
	E P H	CE 50	1.0 - 2.0 lt.	3.0	71
	MALATION	CE 84	0.5 - 0.75 lt.	8.0	1
	MALATION	POLVO 4	10. - 15.0 kg.	8.0	1
	METAMIDOFOS.	LM 50	1.0 - 1.5 lt.	1.0	Sin límite.
	METONYL	PM 30	0.3 kg.	1.0	1
	NEODIMOFOS	LM 54	1.0 lt.	0.5	21
	PARATICA METILICO	CE 50	1.0 lt.	1.0	10
	PARATICA METILICO	POLVO 2	10.0 - 15.0 kg.	1.8	10
TRICLORFON	FS 80	1.0 lt.	1.0	21	
<u>FULGON MYRUS</u> <u>Myrmica americana</u>	DIMETOATO	CE 38	1.0 - 1.5 lt.	2.0	7
	METAMIDOFOS	LM 50	1.0 lt.	1.0	Sin límite.
	HYPOCLOFOS	LM 56	1.0 - 1.5 lt.	0.5	21
	OMITATO	LM 84	0.5 - 0.75 lt.	2.0	7

ZITONATE (Continuación).

PLAGUICIDAS Y FUNGICIDAS	PLAGUICIDAS	FORMULACION (%)	DOSE/HA.	TOLERANCIA (ppm)	INTERVALO DE SEGURIDAD (en DIAS)
TIPO TEMPERADO <i>Mitochondria solani</i>	ANILAZINA	PH 50	2.0 - 2.5 kg.	10.0	Sin límite
	CAPTANOL	PH 50	1.0 - 1.5 kg.	15.0	Sin límite
	CAPTAN	PH 50	- 3.0 kg.	25.0	Sin límite
	CLOROTALONIL	PH 75	- 3.0 kg.	3.0	Sin límite
	MANEB	PH 80	2.0 - 3.0 kg.	4.0	5
	MUNDOZEB	PH 80	1.5 - 3.0 kg.	4.0	5
	SULFATO TRIBASICO DE COBRE	PH 50	3.0 - 5.0 kg.	evento	Sin límite
ZINCO	PH 85	2.0 - 3.0 kg.	4.0	5	
TIPO CÁLIDO <i>Phytophthora ipicacitica</i>	ANILAZINA	PH 50	2.0 - 2.5 kg.	10.0	Sin límite.
	CAPTANOL	PH 50	2.5 - 3.0 kg.	15.0	Sin límite.
	CAPTAN	PH 50	1.5 - 3.0 kg.	25.0	Sin límite.
	CLOROTALONIL	PH 75	- 2.0 kg.	5.0	Sin límite
	MANEB	PH 80	2.0 - 3.0 kg.	4.0	5
	MUNDOZEB	PH 80	1.5 - 3.0 kg.	4.0	5
	MUNDOZEB + MANCOZEB	PH 50	350 g./cada 100 lt. de agua	1.0	25
	OXIDO CUPRICO	PH 50	2.0 - 3.0 kg.	evento	Sin límite
	SULFATO TRIBASICO DE COBRE	PH 50	3.0 - 4.0 kg.	evento	Sin límite
ZINCO	PH 85	2.0 - 3.0 kg.	4.0	5	
MANCHA DE LA HOJA ANTRACNOSIS <i>Glomerella cingulata</i>	CAPTANOL	PH 50	- 2.5 kg.	15.0	Sin límite
	CAPTAN	PH 50	2.0 - 2.5 kg.	25.0	Sin límite
	CLOROTALONIL	PH 75	3.0 - 3.0 kg.	3.0	Sin límite
	MANEB	PH 80	2.0 - 3.0 kg.	4.0	5
	SULFATO TRIBASICO DE COBRE	PH 50	3.0 - 5.0 kg.	evento	Sin límite

**J I T O M A T E** (Continuación).

PLAGAS Y PATOGENOS	FLAGUICIDAS	FORMULACION (%)	DOSES/HA.	TOLERANCIA (ppm).	INTERVALO DE SEGURIDAD ( EN DIAS )
<u>MANCHA GRIS</u> <u>Sterphylium sp.</u>	CAPTAN	PH 50	2.0 - 2.5 kg.	23.0	Sin límite
	CAPTAFOL	PH 50	1.0 - 1.5 kg.	15	Sin límite
	COMPUESTO DE COBRE	TH 50	3.0 - 4.0 kg.	exento	Sin límite
	CICROTAIONIL	PH 75	2.0 - 3.0 kg.	5.0	Sin límite
	MALIB	PH 80	2.0 - 3.0 kg.	4.0	5
<u>HECHO GRIS DE LA HOJA</u> <u>Cladosporium</u> <u>Tulvum</u>	CAPTAFOL	PH 50	1.0 - 1.5 kg.	15	Sin límite
	COMPUESTO DE COBRE	TH 50	3.0 - 4.0 kg.	exento	Sin límite
	MALIB	PH 80	2.0 - 3.0 kg.	4.0	5

**FUNGICIDAS DE LA RAIZ**

**EN LOS ALMACIGOS**

Phytophthora solani

Fytilium sp.

Fusarium sp.

Desinfección del terreno para almacigo antes de la siembra igual al utilizado en el cultivo del chile.

\* En experimentos del INIA efectuados en el Valle de Cullacón, Sin., este producto resultó ineficaz en el combate del Gusano alfiler.

\*\* Prohibida su aplicación terrestre con equipo de sochila manual o motorizado.