



FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS AGROPECUARIAS

**ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO DE FUNGICIDAS EN EL TOMATE RIÑÓN
DEL MERCADO MAYORISTA DEL DISTRITO METROPOLITANO DE QUITO**

Trabajo de Titulación presentado en conformidad a los requisitos
establecidos para optar por el título de
Ingeniera Ambiental en Prevención y Remediación

Profesora Guía
María del Consuelo Meneses

Autora
Paola Vanessa Fabara Parreño

Año
2014

DECLARACIÓN DEL PROFESOR GUÍA

“Declaro haber dirigido este trabajo a través de reuniones periódicas con la estudiante, orientando sus conocimientos para un adecuado desarrollo del tema escogido, y dando cumplimiento a todas las disposiciones vigentes que regulan los Trabajos de Titulación.”

María del Consuelo Meneses
Doctora en Medicina y Máster en Salud Ocupacional
C.I.: 170752517-4

DECLARACIÓN DE AUTORÍA DEL ESTUDIANTE

“Declaro que este trabajo es original, de mi autoría, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales que protegen los derechos de autor vigentes”.

Paola Vanessa Fabara Parreño

C.I.: 171414840-8

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi padre del Cielo por la bendición de cumplir un sueño mas junto a mi familia, a mi Papito y a mi Mamita linda, ustedes son mi ejemplo y orgullo; se que siempre puedo confiar en ustedes, gracias por sus consejos, su apoyo incondicional y su amor, han sido mi luz a través de este largo recorrido, gracias por nunca dejarme caer y forjarme a ser la mujer que ahora soy, pero sobre todo gracias por siempre tener sus alitas abiertas para mí; a mi hermanito por ser mi amigo y mi cómplice en cada momento de nuestras vidas, tú con tus locuras y yo con las mías siempre juntos!!! A mi esposo gracias por tu apoyo, ánimos y amor que día tras día me brindas y por todo lo que estamos cosechando juntos y en especial al amor de mi vida mi hija Doménika Valentina por ser el angelito que me ha bendecido desde el primer día que llego a mi vida, porque ha sido quien con su amor e inocencia me ha impulsado a seguir adelante para que toda mi familia se sienta orgullosa de mi.

Agradezco a mi tutora Dra. Consuelo Meneses que con su delicadeza me brindo su amistad y la oportunidad de adquirir nuevos conocimientos.

Agradezco a AGROCALIDAD quien me auspició en el desarrollo analítico del presente trabajo de titulación, en especial a la Dra. Olguita Pazmiño e Ing. Myriam Flores quienes han sido una guía y un apoyo en este proceso. Gracias por siempre mostrarme una sonrisa!!

Agradezco a mis amigas por cada momento vivido, por cada sonrisa, por cada lágrima y por cada complicidad.

Finalmente agradezco a la Universidad de Las Américas por la oportunidad de forjarme a través de los excelentes docentes como una Ingeniera con conocimientos sólidos y preparada para el mundo laboral.

DEDICATORIA

Quiero dedicar este logro a mi estrella de Dios, cuyas 5 puntas representas los 5 pilares de mi vida, mi papito, mi mamita, mi hermano, mi esposo y mi hija. Gracias por ser esa estrella que siempre alumbra y guía mi camino.

Quiero también dedicarlo a mis abuelitos mi Ochita, Abuelito Pepe, Abuelita Clemen y Abuelito Enrique, porque gracias a ustedes tengo los mejores padres que Dios me pudo dar.

Pero en especial esto va dedicado para usted papito y mamita porque ustedes se merecen los logros de mi vida, por ustedes soy lo que soy y espero que se encuentren orgullosos de mí. Son mi vida entera.....
LES AMO.....

¡¡¡Papitos lo logramos!!!

MIL GRACIAS...

RESUMEN

El presente trabajo de titulación tuvo el objetivo de analizar los principales fungicidas presentes en el tomate riñón, así como en el suelo y agua de este cultivo utilizando la técnica de Cromatografía Líquida de Ultra Alta Eficiencia que actualmente brinda mayor especificidad y sensibilidad en el análisis.

Se investigó un cultivo en invernadero que comercializa su producto al mercado mayorista de Quito, llevándose a cabo 4 muestreos del alimento, del suelo y del agua. Las muestras fueron preparadas rigurosamente bajo los procedimientos técnicos específicos para el análisis cromatográfico. De los resultados obtenidos se pudieron encontrar no sólo fungicidas sino también acaricidas, nematocidas e insecticidas, que se aplican en este tipo de cultivo bajo invernadero, que por encontrarse en la sierra y por sus condiciones climatológicas los últimos son más utilizados que los fungicidas.

Estos resultados permitieron llegar a determinar la cantidad de los plaguicidas presentes y hacer una comparación de su residualidad con los Límites Máximos de Residuos (LMR) establecidos por el Codex Alimentarius y la Unión Europea en el caso del tomate riñón y con el TULAS en el caso del suelo y agua.

Del total de plaguicidas aplicados, se encontraron 7 plaguicidas en las muestras analizadas, 4 que mostraron un resultado numérico y 3 su valor estuvo bajo el límite de cuantificación de los estándares, la mayoría de ellos se los encontró de manera constante en todos los muestreos de suelo y agua; y aunque su nivel no excedió los valores permitidos en la legislación vigente, se estimó el riesgo de contaminación del ambiente que resultó ser moderado e importante para la salud de los consumidores y agricultores, como para posibles afectaciones a la biota. Por lo que se concluye la necesidad de monitorear y controlar el uso de plaguicidas en el agro mediante el establecimiento de normativa específica tanto a nivel ambiental como a nivel

alimentario a través de la fijación de límites máximos de residuos nacionales y un programa de monitoreo para garantizar su cumplimiento.

ABSTRACT

This investigation had the objective of analyzing the major fungicides in tomato, soil and water of this crop using the technique of Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC) which currently provides greater specificity and sensitivity in the analysis. A crop investigated sells its product to the market of Quito, taking four samples of food, soil and water. The samples were rigorously prepared under specific technical procedures for the chromatographic analysis.

The results obtained found not only fungal but also acaricides, nematicides and insecticides which are applied in this type of cultivation, being the last ones more applied than fungicides because of cultivation location and climatologic conditions of sierra.

These results led to determine which amount of pesticides and make a comparison of its residual with the maximum residue limits established by the Codex Alimentarius and the European Union in the case of the tomato and the TULAS for soil and water.

From the total of pesticides applied, seven were found in the samples analyzed, four of them showed a numerical result and three showed a value below the limit of quantification of the standards. Most of them were found consistently in all soil and water samplings, even though its level did not exceed the values permitted by legislation, estimated the risk of environmental contamination turned out to be moderated and important for the health of consumers and farmers, as well as of biota. In conclusion it is important to monitor and control the use of pesticides in the agricultural sector through the establishment of specific rules both the environmental and elementary levels using the maximum allowed national residuals and a monitoring programs to guarantee its accomplishment.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1 CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO	7
1.1 GENERALIDADES DEL CULTIVO DEL TOMATE RIÑÓN	7
1.1.1 Clasificación taxonómica del tomate riñón	9
1.1.2 Valor Nutricional.....	10
1.1.3 Variedades.....	10
1.1.4 Manejo del Cultivo	11
1.1.4.1 Condiciones Agroecológicas	13
1.2 FITOPATOLOGÍA DEL TOMATE RIÑÓN	14
1.2.1 Insectos	14
1.2.1.1 Mosca blanca (<i>Trialeurodes vaporariorum</i>).....	14
1.2.1.2 Ácaros o araña roja (<i>Tetranychus sp.</i>).....	15
1.2.1.3 Polilla o minador (<i>Tuta absoluta</i>).....	15
1.2.1.4 Trips (<i>Frankliniella occidentalis, thrips tabaci</i>).....	16
1.2.2 Hongos	17
1.2.2.1 Cladosporiosis (<i>Cladosporium fulvum</i>).....	17
1.2.2.2 Lancha (<i>Phytophthora infestans</i>)	17
1.2.2.3 Oídio o polvoso (<i>Oidium sp.</i>).....	18
1.2.2.4 Podredumbre gris (<i>Botrytis cinerea</i>).....	19
1.2.3 Bacterias y Virus	19
1.2.3.1 Nemátodos (<i>Meloidogyne incognita</i>).....	19
1.2.3.2 Bacteriosis (<i>Erwinia sp.</i>).....	20
1.2.3.3 Bacteriosis (<i>Pseudomonas sp.</i>).....	21
1.2.3.4 Virus del mosaico del tomate (<i>ToMV</i>)	21
1.2.3.5 Virus del mosaico del tabaco (<i>TMV</i>)	22
1.3 MEDIDAS DE CONTROL DE PLAGAS	23
1.3.1 Control Cultural	23
1.3.2 Control Mecánico	24
1.3.3 Control Físico.....	24
1.3.4 Control Biológico.....	25
1.3.5 Control Químico mediante plaguicidas	25
1.3.5.1 Agentes para el Control Químico de plagas y enfermedades	26
1.4 CONSIDERACIONES ACERCA DE LA TOXICOLOGÍA DE LOS PRINCIPALES PLAGUICIDAS UTILIZADOS PARA EL CONTROL DEL PLAGAS Y ENFERMEDADES EN EL TOMATE RIÑÓN	30
2 CAPÍTULO II: METODOLOGÍA Y MATERIALES	34
2.1 FUNDAMENTO DE LA TÉCNICA ANALÍTICA.....	34
2.1.1 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC).....	34

2.1.2	Cromatografía Líquida de Ultra Alta Eficiencia con detector de masas doble (UPLC/MS/MS)	38
2.1.2.1	Espectrometría de masas	39
2.1.2.2	Seleccionador de columnas	40
2.1.2.3	Sistema binario de manejo de solventes.....	41
2.1.2.4	Operador de muestras	41
2.1.2.5	Horno de columnas	41
2.1.2.6	Operador de la Columna.....	42
2.1.2.7	Enfriador / Calentador de columnas.....	42
2.1.2.8	Detectores.....	42
2.1.2.9	Estándares utilizados en el análisis	43
2.2	MUESTREO	44
2.2.1	Muestreo Tomate Riñón	46
2.2.2	Muestreo Suelo.....	47
2.2.3	Muestreo Agua.....	48
2.3	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS MEDIANTE QUECHERS Y EL PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN AGUA	49
2.3.1	Equipos utilizados en la preparación de las muestras	50
2.3.2	Materiales utilizados en la preparación de las muestras	50
2.3.3	Reactivos utilizados en la preparación de las muestras	51
2.3.4	Preparación del tomate riñón mediante Quechers.....	51
2.3.4.1	Descripción de la preparación.....	52
2.3.5	Preparación del suelo mediante Quechers	53
2.3.5.1	Descripción de la preparación.....	53
2.3.6	Preparación del agua mediante el Procedimiento Específico para la Determinación de Residuos de Plaguicidas Organofosforados en agua (P.E./D.R.P.OF.)	54
2.3.6.1	Descripción de la preparación.....	55
2.4	DIAGRAMAS DE PREPARACIONES DE LAS MUESTRAS.....	58
2.4.1	Diagrama de preparación del tomate riñón mediante Quechers	58
2.4.2	Diagrama de preparación del suelo mediante Quechers	59
2.4.3	Diagrama de preparación del agua mediante P.E./D.R.P. OF.....	60

3 CAPÍTULO III: RESULTADOS **61**

3.1	OBTENCIÓN DE LOS DATOS DE LA TÉCNICA UTILIZADA	61
3.1.1	Estándares y Cromatogramas de los plaguicidas encontrados	61
3.1.1.1	Identificación de Methamidofos.....	62
3.1.1.2	Identificación de Cyromazin	64
3.1.1.3	Identificación de Propamocarb.....	65

3.1.1.4	Identificación de Metomil.....	66
3.1.1.5	Identificación de Cymoxanil.....	67
3.1.1.6	Identificación de Propoxur.....	68
3.1.1.7	Identificación de Carbofuran	69
3.1.2	Aplicación de Plaguicidas en el cultivo de tomate riñón realizadas previo el muestreo	70
3.1.3	Codificación de las muestras	71
3.1.4	Resumen de resultados obtenidos.....	72
4	CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	77
4.1	ANÁLISIS DE RIESGO POR LA EXPOSICIÓN A RESIDUOS DE FUNGICIDAS EN EL TOMATE RIÑÓN Y A LOS NIVELES DETECTADOS EN SUELO, AGUA Y BIOTA	91
4.2	PROPUESTA RESPECTO A PREVENCIÓN SOBRE POSIBLES EFECTOS ADVERSOS EN LA SALUD DE LOS CONSUMIDORES Y CONTAMINACIÓN AMBIENTAL.....	97
5	CAPÍTULO V: ANÁLISIS FINANCIERO	102
6	CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	103
6.1	CONCLUSIONES.....	103
6.2	RECOMENDACIONES	107
	REFERENCIAS	111
	ANEXOS	115

INTRODUCCIÓN

El tomate riñón es una hortaliza ampliamente cultivada y cotizada, según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) para el año 2011, esta hortaliza ocupa el tercer lugar respecto al volumen de producción a nivel mundial, siendo la China el país con más alta producción con alrededor de 48'576.853 Toneladas métricas (Tm), seguido por la India con 16'826.000 Tm y finalmente Estados Unidos con 12'624.700 Tm.

En el Ecuador, el cultivo de tomate riñón ocupa un lugar predominante sobre el resto de hortalizas que se cultivan debido a su alta demanda entre los consumidores de todos los estratos sociales. Cada ecuatoriano consume en promedio 4 kilos de tomate riñón al año, ya sea para ensaladas, como sazonador de comidas o industrializado como salsa o pasta.

Esta hortaliza se cultiva todo el año, es una planta de ciclo corto, se desarrolla bien en varios tipos de suelos, extenso rango de latitudes, a distintas temperaturas y diferentes métodos de cultivo; además de que los agricultores cuentan con una planificación de cultivo por cada invernadero de tal manera de no quedarse sin producción durante todo el año. En nuestro país 9 de las 44 variedades de tomate riñón tiene acogida entre las que tenemos syta, fortuna, charleston, titán, pietro, sheila, fortaleza, chonto y cherry (Agromar, 2012).

En el Ecuador en el año 2010 la producción predominó en la región Sierra con 42.376,41 Tm, seguida de la región Costa con 11.127,60 Tm y de la región Oriental, Morona, Pastaza y Zamora con 14,49 Tm (MAGAP, 2010). En el año 2011 de los datos nacionales tenemos que la superficie sembrada alcanzó 1.688 Ha, la superficie cosechada fue de 1.603 Ha y la producción en fruta fresca obtuvo 36.211 Tm (MAGAP, 2011). Actualmente existe mayor incidencia en el cultivo de tomate bajo invernadero debido a la extensa variedad de cultivares, control de parámetros de manejo, mejora el rendimiento,

calidad y duración post cosecha del producto; siendo un cultivo intenso durante todo el año.

El tomate riñón es una hortaliza de la familia de las solanáceas, especie *Lycopersicum esculentum M.*, que crece en zonas tropicales, en valles a campo abierto y en zonas andinas bajo invernadero, la pulpa es carnosa, jugosa y llena de pequeñas semillas, su mata posee hojas, flores amarillas y frutos rojos de forma esférica, chata o alargada de acuerdo a su variedad.

Esta hortaliza es muy apetecida por ser un alimento de fácil preparación, digestión y contenido nutricional, se lo consume crudo o cocido. Es rico en minerales como potasio, magnesio, hierro y fósforo. Tiene vitaminas A (betacaroteno y provitamina A), B1, B2, B5, E además de la vitamina C y el licopeno que son antioxidantes.

Al ser un producto de alta demanda y producción como elemento básico de la dieta de los ecuatorianos, lo encontramos en grandes centros de: acopio, comercialización y distribución como el Mercado Mayorista de la ciudad de Quito, en donde se puede obtener una amplia variedad, calidad, cantidad y procedencia a disposición de comerciantes y usuarios.

Esta hortaliza es afectada por diversas plagas que lo atacan durante el ciclo de cultivo y en la cosecha siendo limitantes en su producción ya sea en campo abierto o en invernaderos. Las enfermedades que ocasionan estas plagas pueden ser de dos tipos: *parasitarias* producidos por: insectos, hongos, virus, bacterias. Y *no parasitarias* ocasionadas por condiciones ambientales adversas como humedad y sequias excesivas, temperaturas extremas, entre otras.

Entre las principales plagas que atacan al cultivo de tomate riñón tenemos a insectos, nematodos y bacterias. (Suquilanda, 2003, p. 29). Para combatir este tipo de afectaciones en el tomate riñón los agricultores implementan prácticas de

manejo de control, entre las que tenemos el control cultural, el control físico, el control biológico y el control químico. Siendo el más utilizado el control químico mediante la aplicación de plaguicidas o productos fitosanitarios según el tipo de plaga.

Varios autores como Juan Cortez, señala que uno de los principales problemas que atacan al tomate riñón son las enfermedades causadas por hongos como es el caso de la mancha negra (*Pseudomonas syriangae*), que es una enfermedad bacteriana que presenta una mayor incidencia en los cultivos de la Sierra del Ecuador, la misma que ocasiona grandes pérdidas. En el boletín de Acción Ecológica, (2007, p. 21), señalan que la mayoría de los productores tienen un uso inapropiado de plaguicidas durante el proceso productivo del tomate riñón. Mucho depende de la fase de detección de la enfermedad ya que, la aplicación de plaguicidas es mayor cuando se detecta en una fase avanzada de la hortaliza, lo que generaría residuos que serían perjudiciales para el consumidor.

El Ingeniero Manuel Serrano de la Universidad Politécnica del Ejercito (ESPE) en su “estudio de residualidad de plaguicidas en el cultivo de tomate riñón”, que se comercializó en diferentes centros de acopio del Distrito Metropolitano de Quito deja señalado que este problema se asocia a la falta de información brindada por las distintas casas comerciales sobre los plaguicidas que venden a los agricultores los mismos que son utilizados en el proceso del cultivo, ya que al desconocer la información básica como su manejo, peligrosidad, daños y residualidad pueden dar un inadecuado manejo dentro del cultivo. Además señala la falta de control de residualidad del producto, lo que constituye una referencia para el presente estudio y que servirán de aporte para futuras investigaciones (Serrano, 1999, pp. 140-143).

Los residuos de la aplicación de estos agentes quedan tanto en el producto como en el ecosistema, ocasionando daños a la salud de los trabajadores durante su aplicación como efectos agudos a diferentes niveles, en la salud de

los consumidores a través de la residualidad en el alimento primario o procesado y contaminación ambiental en el agua, suelo y biota; con la afectación al ecosistema.

JUSTIFICACIÓN

Existen normativas mundiales en las cuales la aplicación y uso de fungicidas se encuentran bajo parámetros y límites de residualidad tal como el Codex Alimentarius de la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación) y de la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos), además de las normas de aplicación de la Resolución 173 complementaria de la Decisión 436 de la Comunidad Andina CAN que trata sobre las Normas Andinas para registro y control de plaguicidas de uso agrícola, así como de sus riesgos sobre la hortaliza, la salud humana y el ecosistema y a nivel nacional la Norma INEN 50 que trata sobre la guía práctica de uso y manejo de fungicidas.

Toda esta normativa constituye el marco referencial técnico para el uso, aplicación y control de plaguicidas en el agro, y de manera específica la regulación sobre los residuos el Codex Alimentarius, el Ecuador al no contar con una normativa que regule los límites de residualidad de los plaguicidas a adoptado los del Codex Alimentarius y los de la Unión Europea como base de comparación en los análisis de laboratorio y de aplicación para los cultivos dentro del país.

La aplicación de plaguicidas forma parte de la agricultura moderna cuya utilidad es fundamental para el control de enfermedades, insectos, plagas y otros organismos que interfieren en la producción de los cultivos de tomate riñón. Sin embargo, surgen los efectos tóxicos secundarios no sólo sobre la salud humana y animal sino también sobre los ecosistemas.

El uso inadecuado particularmente cuando es excesivo y la aplicación en épocas inapropiadas hace de estas sustancias un riesgo potencial para la salud humana y para el ambiente en general, los mismos que pueden permanecer como residuos en el producto final que va al consumidor y ocasionar enfermedades como las intoxicaciones.

Tal como se señaló anteriormente en algunos estudios como el realizado por el Ing. Manuel Serrano se ha evidenciado la aplicación excesiva de plaguicidas en el tomate riñón por la falta de control del agroquímico en venta y con el presente estudio se pretende analizar la residualidad de los mismos en el producto, ecosistema y las posibles consecuencias sobre la salud humana, además de determinar si las dosis promedio estimadas de aplicación de fungicidas en el tomate riñón son adecuadas para su comercialización y consumo, así como también si se encuentran bajo las normativas vigentes.

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar los principales fungicidas presentes en el tomate riñón, en el suelo y agua de los cultivos de este producto, que se comercializan en el Mercado Mayorista del Distrito Metropolitano de Quito.

Objetivos Específicos

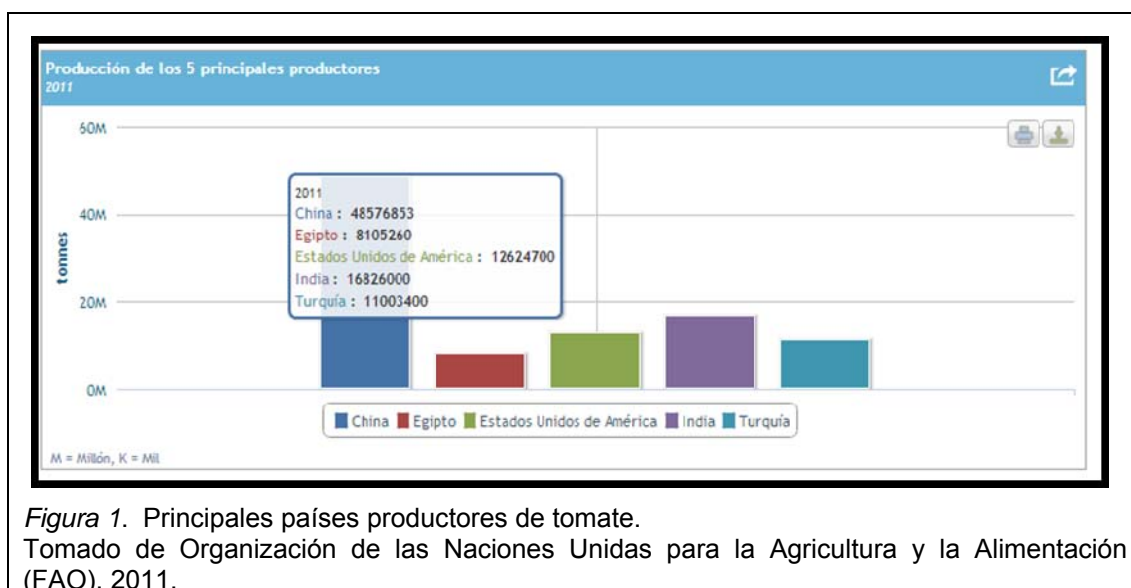
- Realizar un muestreo del tomate riñón, suelo y agua tratado con fungicidas proveniente de una de las principales fuentes de producción que se comercializan en el Mercado Mayorista de Quito.
- Realizar un análisis para establecer la residualidad de fungicidas más importantes utilizados en tomate riñón tanto a nivel de suelo, de agua y en el propio alimento.

- Determinar los posibles impactos negativos a nivel del recurso abiótico y del ser humano por la exposición a fungicidas utilizados en el tomate riñón.

1 CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES DEL CULTIVO DEL TOMATE RIÑÓN

El tomate riñón es una hortaliza ampliamente cultivada y cotizada, según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) para el año 2011, esta hortaliza ocupa el tercer lugar en volumen de producción a nivel mundial, siendo la China el país con más alta producción con alrededor de 48'576.853 Tm, seguido por la India con 16'826.000 Tm y finalmente Estados Unidos con 12'624.700 Tm, como se puede observar en la figura 1.



Del grupo de las hortalizas el tomate riñón tiene un gran interés en producción y consumo, es cultivado en países tropicales, subtropicales y bajo invernaderos. Teniendo una gran acogida a nivel mundial. Su sistema de producción puede variar pero se lo puede realizar en cualquier época del año bajo ciertas condiciones y con la infraestructura adecuada.

El cultivo de tomate riñón en el Ecuador se produce a nivel nacional y se ha venido cultivando desde hace varios años, tanto en los valles cálidos de la

sierra como en el litoral. Entre las principales provincias que producen esta hortaliza se encuentran Carchi, Cotopaxi, Guayas, Imbabura, Loja, Manabí y Tungurahua.

Según los registros del Sistema Nacional de Producción del Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca (MAGAP), del último censo realizado en el año 2010 describe el cultivo de tomate riñón por provincia con sus siembras, cosechas, producciones y ventas; como se puede observar en la tabla 1.

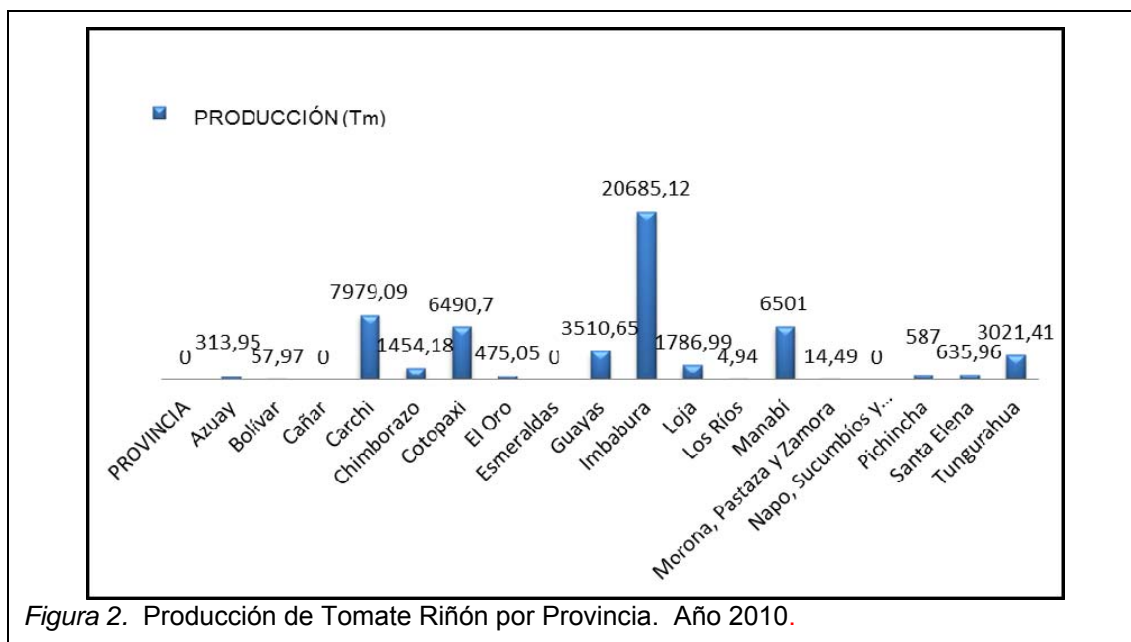
Tabla 1. Cultivo de Tomate Riñón por Provincia. Año 2010

PROVINCIA	SEMBRADO (Ha)	COSECHADO (Ha)	PRODUCCIÓN (Tm)	VENTAS (Tm)
Azuay	43,39	43,39	313,95	313,95
Bolívar	10,16	10,16	57,97	54,45
Cañar	-	-	-	-
Carchi	630,80	565,32	7979,09	7979,09
Chimborazo	133,50	133,50	1454,18	1448,49
Cotopaxi	124,98	124,98	6490,70	6376,05
El Oro	26,63	26,63	475,05	474,63
Esmeraldas	-	-	-	-
Guayas	242,31	218,02	3510,65	3319,91
Imbabura	612,98	612,98	20685,12	19019,75
Loja	257,67	232,73	1786,99	1764,83
Los Ríos	1,45	0,72	4,94	3,95
Manabí	449,45	444,89	6501,0	6152,54
Morona, Pastaza y Zamora	1,14	1,14	14,49	14,49
Napo, Sucumbíos y Orellana	-	-	-	-
Pichincha	52,34	51,45	587,0	586,78
Santa Elena	151,22	119,32	635,96	614,78
Tungurahua	99,59	96,64	3021,41	2661,02

Adaptado de MAGAP, 2012

Nota: Tm: Toneladas métricas Ha: Hectáreas

En la figura 2 podemos observar las principales zonas de producción según este registro del año 2010 que están ubicadas en las provincias de: Imbabura con 20685,12 (Tm), Carchi con 7979,09 (Tm), Manabí con 6501(Tm) y Cotopaxi con 6490,70 (Tm).



1.1.1 Clasificación taxonómica del tomate riñón

Tabla 2. Clasificación Taxonómica del Tomate Riñón

Reino	Vegetal /Plantae
División	Antofita
Clase	Dicotiledonea
Subclase	Metaclamídea
Orden	Solanales
Familia	Solanaceae
Género	<i>Lycopersicum</i>
Subgénero	<i>esculentum</i>
Especie	<i>Solanum lycopersicum</i>

Nota: Adaptado de Esquinas y Nuez, 1995

El género *Lycopersicum* derivado de griego *lykopersikon* significa “melocotón de lobos” haciendo referencia a la especie egipcia de matalobos, este género

posee estambres únicos con conexiones de forma alargada. El subgénero *esculentum* es un epíteto latino cuyo significado es comestible.

1.1.2 Valor Nutricional

Aproximadamente el 95% del peso total del tomate es agua y un 4% carbohidratos, con un sabor dulce muy ligero, el valor nutricional del tomate riñón es muy apetecido dado su gran riqueza en vitaminas en donde destaca la vitamina C y sus características desintoxicantes del organismo y de prevención de ciertas enfermedades, uno de los componentes de mayor importancia para su consumo es el licopeno pigmento natural del grupo de los carotenoides que da el color rojo típico de esta hortaliza que tiene más concentración de este componente, además pertenece al mismo grupo de los beta caroteno pero sin transformarse en vitamina A, y por sus propiedades antioxidantes que según estudios realizados se ha demostrado que logra al proteger a las células de los efectos de la oxidación impidiendo la proliferación de células cancerosas en el ser humano (FAO, 2013). Debido a esto el consumo de esta hortaliza tiene cada vez mayor demanda tanto mundial como local.

1.1.3 Variedades

Las variedades de tomate se han extendido debido al uso de invernaderos, ya que se ha dado lugar a un gran número de híbridos con el objetivo de obtener mejores rendimientos y una mayor duración del producto post cosecha.

Al seleccionar un cultivar y obtener éxito tanto en la producción como en la comercialización es indispensable que el agricultor tome en consideración ciertos aspectos como:

- Vigorosidad de la planta, que brinde un fruto grande.
- La duración del ciclo vegetativo.

- El tipo de crecimiento, siendo los determinados de porte bajo y los indeterminados de porte bajo.
- Que las semillas sean certificadas en caso de realizar sólo trasplante.
- Que se adapte a las condiciones agroecológicas del lugar en donde se va a cultivar.
- Que brinde una alta producción.
- Que se obtengan frutos de buena calidad en apariencia, firmeza y contenido nutricional.
- Que tenga tolerancia a plagas y enfermedades del lugar donde se va a cultivar.
- Que tenga una vida post cosecha adecuada para que no se estropee al transportarla para su comercialización.
- Que sean rentables.
- Que sea aceptado en el mercado y satisfaga las necesidades del consumidor.

1.1.4 Manejo del Cultivo

El manejo del tomate riñón al igual que otros cultivos debe cumplir con ciertos requerimientos y condiciones tanto ambientales como en producción para obtener un producto saludable, sano e inocuo (ósea libre de sustancias tóxicas). Es por esta razón que los agricultores se ven obligados a seguir alternativas tecnológicas para cumplir con las exigencias nacionales e internacionales.

Desde hace varios años el cultivo de tomate riñón se lo dejó de hacer únicamente a campo abierto y se optó por realizarlo también en invernaderos, ya que de esta manera los agricultores pueden tener más control sobre los efectos climáticos en la producción, dado que en campo abierto no se tiene un control de los mismos a lo largo del año. El cultivo en campo abierto prolifera bien desde los 0 hasta los 2100 m.s.n.m. La producción bajo invernadero ayuda a mejorar la calidad y la producción de los cultivos, además que permite manejar ciertas condiciones como el control de temperatura, humedad, agua, aire, fertilizantes, control de plagas y enfermedades (Borja, 2012, p. 5).

En el presente estudio el análisis se lo va a realizar directamente en invernaderos de la región sierra, por lo que los datos e información obtenida serán producto de todas las condiciones de producción del mismo.

Un invernadero es una estructura cerrada que se encuentra cubierta por películas plásticas, puede tener construcciones simples diseñadas por los agricultores o más tecnificadas con equipos que controlen las condiciones bajo este tipo de producción. La producción bajo invernadero se la ha venido realizando con la finalidad de mejorar la calidad y la producción de los cultivos, con el paso de una producción extensiva a una producción intensiva; obteniendo ventajas y desventajas, las mismas que se detallan a continuación:

Ventajas del invernadero

Borja, (2012, pp. 5-6) menciona:

- Control de condiciones climáticas adversas.
- Producción del cultivo durante todas las épocas del año.
- Mejorar la cantidad y la calidad del producto.
- Control de humedad, temperatura, plagas localizadas, vientos.
- Mejor aprovechamiento del suelo, del agua y de nutrientes.
- Disminuye la erosión del suelo.

Desventajas del invernadero

- Inversión inicial alta.
- Supervisión permanente del cultivo.

De las variedades más utilizadas en los invernaderos de la sierra del Ecuador tenemos: Syta, Nemoneta, Daniela, Fortuna, Don José, Sheila, Sheila Victory, Micaela, Pietro, Titán, Syta, Nemoneta y Micaela, son las variedades más utilizadas por el invernadero investigado, ya que brindan tomates grandes que producen gran rentabilidad. Bajo este concepto se ha determinado ciertas prácticas agrícolas para el manejo de invernaderos.

1.1.4.1 Condiciones Agroecológicas

En el Ecuador el tomate riñón suele crecer en altitudes desde 0 a 3000 m.s.n.m. climas cálido a frío moderado bajo condiciones protegidas (invernadero). (Suquilanda, 2003, pp. 12 y 14).

El cultivo de esta hortaliza bajo invernadero debe mantener una temperatura que no exceda los 30°C, de igual manera se debe evitar los cambios bruscos de temperatura. (Borja, 2012, p. 8). Debido al alto contenido de agua del fruto del tomate y dado su rápido crecimiento requiere de un porcentaje de humedad relativa adecuado entre 65% y 75%. Un elevado grado de humedad relativa favorece a la proliferación de patógenos que dañan el follaje y frutos. (Suquilanda, 2003, pp. 13-14). En los invernaderos la ventilación está determinada por el tipo de clima en el cual está instalado el invernadero, cuando existe un clima con alta humedad se requiere de mayor ventilación por el contrario a los climas con poca humedad. (Borja, 2012, p. 11).

La luminosidad tiene relación directa con la temperatura y es un factor indispensable en el desarrollo normal de la planta. La falta de luminosidad puede afectar la absorción de nutrientes y agua. (Borja, 2012, p. 9).

Para que exista un adecuado crecimiento y desarrollo de la planta el suelo debe ser fértil, con buena textura como: franco arenosos, arcillo-arenosa o areno-arcillosa, con altos contenidos de materia orgánica y nutrientes, capacidad de retener la humedad y bien drenado, con un pH de preferencia neutro (entre 5.8 a 6.8). (Suquilanda, 2003, p. 14 y Borja, 2012, p. 11).

1.2 FITOPATOLOGÍA DEL TOMATE RIÑÓN

El cultivo de tomate riñón ya sea en campo abierto o bajo invernadero se ve afectado por plagas que producen enfermedades que son limitantes en su producción. El conocimiento e identificación oportuna de estos patógenos y su interacción con el cultivo permitirán: prevenir, controlar y mitigar los daños causados por los mismos. Las plagas más importantes que afectan a esta hortaliza son:

1.2.1 Insectos

1.2.1.1 Mosca blanca (*Trialeurodes vaporariorum*)

Es una plaga que aparece en épocas secas, coloniza con 3 a 8 huevos de color amarillo pálido en el envés de la hoja, pudiendo producir hasta 200 huevos en toda su vida. A esta plaga le toma de 30 a 40 días desarrollarse eclosionando a los 3 días, llega a medir aproximadamente 1.5 mm de largo, son de color blanco con el abdomen amarillo. (Borja, 2012, p. 31).



Figura 3. Mosca Blanca.

Los daños que produce la mosca blanca por la succión de savia son la *proliferación del hongo fumagina* que manchan las hojas y frutos afectando el desarrollo de la planta en la fotosíntesis y respiración, *la transmisión de virus* que marchita y mancha las hojas llegando a secar a la planta y producir la muerte. (Suquilanda, 2003, pp. 39-40).

1.2.1.2 Ácaros o araña roja (*Tetranychus sp.*)

Se los encuentra en el envés de las hojas en épocas secas, forman colonias para su supervivencia; llegan a medir 1cm de largo y su ciclo biológico varía de 6 a 30 días. Tejen una tela fina sobre las mismas sin afectar al fruto. (Borja, 2012, p. 32).



Figura 4. Ácaros o araña roja.
Tomado de Borja, 2012, p. 33

Los daños que producen son la *decoloración en los tejidos* al absorber los jugos celulares clavando sus estiletes provocando una coloración amarilla-café en tallos y frutos, manchas amarillas visibles en las hojas, además de *producir desecación y defoliación* con una gran población. (Borja, 2012, p. 32).

1.2.1.3 Polilla o minador (*Tuta absoluta*)

Es un tipo de mariposa café que pone huevos cremosos en el envés de las hojas, produciendo de 40 a 50 huevos durante toda su vida. El huevo eclosiona a los 4 días y su desarrollo dura entre 20 a 40 días. (Borja, 2012, p. 33).



Figura 5. Polilla o minador.

Los daños que producen las polillas son la *formación de ampollas* debido a su alimentación, pueden llegar a *perforar el tallo y las ramas*, además de provocar la *caída de flores y fruto*. El ataque se produce en cualquier estado de desarrollo. (Borja, 2012, p. 33).

1.2.1.4 Trips (*Frankliniella occidentalis*, *thrips tabaci*)

Son insectos que miden de 1 a 2 mm de largo, de color amarillo-café; una vez puestos los huevos en el interior de los tejidos vegetales estos eclosionan convirtiéndose en ninfas. Las ninfas y los adultos raspan los tejidos de la planta para absorber los líquidos celulares de la misma. (Borja, 2012, p. 35).

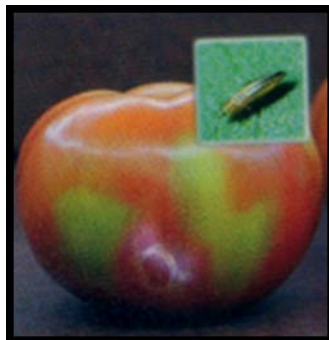


Figura 6. Trips.
Tomado de Borja, 2012, p. 35

Los daños que producen los Trips son la *muerte de las células* en la zona afectada dejando un color plateado, se mancha el área afectada a manera de puntos dada la colocación de huevos en el interior de los tejidos, la *transmisión*

del virus del bronceado del tomate (TSWV) que produce manchas en forma de círculo en el tejido ya muerto en hojas, flores y fruto. (Borja, 2012, p. 35).

1.2.2 Hongos

1.2.2.1 Cladosporiosis (*Cladosporium fulvum*)

Es un hongo que ataca en condiciones de alta humedad relativa y temperatura moderada, puede vivir en pedazos de hojas sobrantes en el suelo y en ciertas estructuras del invernadero prolongando su duración en el ambiente del cultivo. (Borja, 2012, p. 36).

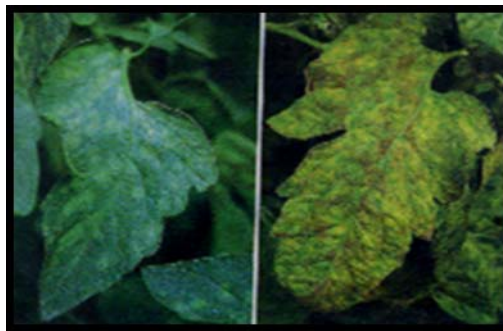


Figura 7. Cladosporiosis.
Tomado de Borja, 2012, p. 36

Los daños que causa son *manchas amarillentas-verduzcas* en las parte superior de las hojas, *moho* en el envés de las hojas debido a las fructificaciones del hongo; las hojas atacadas pueden morir fácil y rápidamente. (Borja, 2012, p. 36).

1.2.2.2 Lancha (*Phytophthora infestans*)

Este hongo prolifera en humedad relativa mayor al 90% y en temperaturas entre 10 y 15 °C, se propaga por lluvias, vientos y riegos. Suele atacar al follaje y fruto de la planta. (Borja, 2012, p. 37).



Figura 8. Lancha.
Tomado de Borja, 2012, p. 37

Los daños que produce la lancha son *manchas negruzcas* en las hojas y tallos que se dispersa con facilidad secándolas, la *infección del fruto* formando manchas cafés grisáceas en cualquier etapa del desarrollo del mismo. (Suquilanda, 2003, p. 47).

1.2.2.3 Oídio o polvoso (*Oidium sp.*)

Este hongo se desarrolla en humedad relativa baja entre 50 a 70%, suele estar presente en restos de cultivos anteriores. Se visualiza en forma de polvo blanquecino en las hojas de la planta. (Borja, 2012, p. 38).

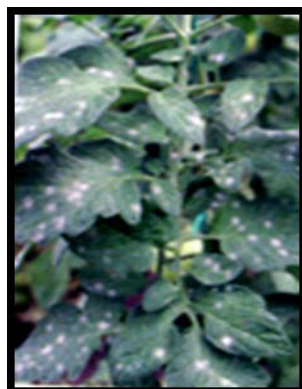


Figura 9. Oídio.
Tomado de Borja, 2012, p. 38

Los daños que produce el oídio son *secamiento de hojas* provocando su caída, *defoliación* y *quemaduras en el fruto*. (Borja, 2012, p. 38).

1.2.2.4 Podredumbre gris (*Botrytis cinerea*)

Este hongo se produce por cortes durante las podas, prolifera en temperaturas de 17 y 23 °C y humedad relativa; se puede encontrar sobre restos vegetales de cultivos anteriores y se dispersa por el viento o goteras. (Borja, 2012, p. 40).



Figura 10. Podredumbre del tomate riñón.

Los daños que produce este hongo son *lesiones de color café-grisáceo* en las hojas y flores ocasionando posterior marchitamiento, *la podredumbre de frutos* ya que aparecen manchas grisáceas como lana. (Suquilanda, 20003, p. 53).

1.2.3 Bacterias y Virus

1.2.3.1 Nemátodos (*Meloidogyne incognita*)

Los nemátodos se presentan en todo tipo de suelos, generalmente en suelos arenosos con alta humedad y temperaturas con pocas oscilaciones. Son microorganismos microscópicos en forma parecida a una lombriz que miden entre 0.2 y 5 mm de largo, siendo parásitos de las raíces. Las hembras depositan los huevos en las raíces, las larvas cumplen su ciclo de desarrollo dentro de las raíces. (Borja, 2012, p. 34).



Figura 11. Nemátodos dentro de la raíz.

Los daños que producen los nemátodos son el *engrosamiento o formación de tumores en las raíces* a causa de su ataque, ya que esto impide el normal funcionamiento de las raíces en absorción de agua y de nutrientes necesarios para la planta; con esto también se produce *marchitamiento, disminución de tamaño de la planta y palidez en las hojas*. (Borja, 2012, p. 34).

1.2.3.2 Bacteriosis (*Erwinia sp.*)

Esta bacteria habita en el suelo, prolifera en humedad relativa alta, suele estar presente en restos de cultivos anteriores, se transmite con el uso de herramientas en los diferentes procesos del cultivo como en las podas. (Borja, 2012, p. 38).



Figura 12. Bacteriosis (*Erwinia sp.*).

Los daños que produce esta bacteria son el *marchitamiento* de color negro-café ligero en su inicio y total en estado muy avanzado, el *desprendimiento de las hojas* a causa de la presencia de este patógeno en el tallo. (Borja, 2012, p. 39).

1.2.3.3 Bacteriosis (*Pseudomonas sp.*)

Esta bacteria se nutre de la excesiva fertilización de nitrógeno en el suelo se desarrolla en temperaturas de 20 a 25 °C, se puede propagar por las lluvias a plantas que tengan heridas. (Borja, 2012, p. 39).



Figura 13. Bacteriosis (*Pseudomonas sp.*).

Los daños que produce esta bacteria son *manchas negras-amarillentas* en los bordes de las hojas llegando a secarlas, *manchas negras* en el tallo y flores provocando su caída, *hundimiento en el fruto* por la presencia de estas manchas. (Borja, 2012, p. 40).

1.2.3.4 Virus del mosaico del tomate (*ToMV*)

Este virus se transmite por semillas o por medios mecánicos, se presentan manchas en las hojas en forma de mosaicos de color verde; la reducción de la planta y las manchas de color café dentro y fuera del fruto son síntomas de la presencia de este virus. (Borja, 2012, p. 41).



Figura 14. Virus del mosaico del tomate.
Tomado de Borja, 2012, p. 41

1.2.3.5 Virus del mosaico del tabaco (TMV)

Este virus se transmite por semillas o por agricultores que fumen y no tienen un adecuado aseo previo su contacto con el cultivo, puede permanecer en el suelo por mucho tiempo en los restos vegetales y suele propagarse más cuando se dan los manejos de cultivo como podas, amarres, desyerbas, entre otros. Además de producen manchas verdes en la superficie y cafés dentro del fruto. (Suquilanda, 2003, p. 56).



Figura 15. Virus del mosaico del tabaco.
Tomado de Borja, 2012, p. 42

Dada la presencia de estos agentes patógenos se debe realizar un control de los mismos para obtener una producción de buena calidad de esta hortaliza, por lo que el uso de ciertas medidas de control es la mejor opción para prevenir y mitigar el impacto de estos patógenos sobre los cultivos.

1.3 MEDIDAS DE CONTROL DE PLAGAS

El uso de medidas de control pretenden mantener una estabilidad con el ecosistema donde se desarrolla el cultivo del tomate, utilizando todas las alternativas que sean posibles para mantener un nivel aceptable del plagas y enfermedades que están presentes constantemente en el cultivo de una u otra manera, llevando a cabo una adecuada tecnología del cultivo a fin de prevenir el uso necesario de productos químicos en la producción de esta hortaliza. Es por esto que se presentan ciertos controles descritos a continuación:

1.3.1 Control Cultural

Corpeño, (2004, p. 18) menciona algunas medidas como:

- Eliminar los restos de cultivos anteriores una vez terminada la cosecha y no dejarlos mucho tiempo en el mismo lugar, ya que así se puede prevenir la multiplicación de enfermedades y de insectos.
- La adecuada preparación del suelo es fundamental, con un buen arado se logra eliminación de huevos y larvas al exponerlos al sol.
- Considerar las épocas de siembra, para estar prevenidos ante posibles ataques a enfermedades en épocas de lluvia y frente a las plagas en épocas de calor o sequías.
- Usar variedades tolerantes a ciertas plagas y enfermedades que no perjudiquen la producción.
- Una adecuada fertilización ayuda al crecimiento y resistencia de la planta frente a las plagas y enfermedades.

- La rotación de cultivos de diferente familia ayuda a evitar la presencia de las mismas plagas.
- Hacer uso de barreras vivas como medida de protección frente a plagas, insectos, animales cercanos al área de cultivo.

1.3.2 Control Mecánico

Corpeño, (2004, p. 18) menciona algunas medidas como:

- Para identificar y controlar los insectos que están en el cultivo se debe poner trampas dentro y fuera del cultivo, así se logrará identificar el tipo de insectos y la cantidad.
- Usar trampas, repelentes, pegamentos, cebos y atrayentes que puedan ayudar a atrapar de plagas.
- Usar trampas de plástico amarillo cubierto con de aceite u otro producto para identificar los insectos cercanos al quedar pegados.
- Eliminar las plantas que están enfermas o atacadas con plagas y enfermedades de esta manera se evitara la propagación y los focos de infección presentes.
- Las trampas de luz son adecuadas en la noche para atrapar insectos.

1.3.3 Control Físico

- Consiste en el uso de mallas de protección para el cultivo (Corpeño, 2004, p. 19).

1.3.4 Control Biológico

- Consiste en el uso de feromonas para la atracción del macho y evitar la reproducción de los insectos y plagas (Corpeño, 2004, p. 19).

1.3.5 Control Químico mediante plaguicidas

Corpeño, (2004, p. 18) menciona algunas medidas que son recomendadas previo el uso de plaguicidas en el cultivo para el control de plagas y enfermedades:

- Es recomendable mantener un monitoreo y vigilancia de los cultivos al menos 3 a 4 veces por semana, para determinar si hay plagas y enfermedades presentes, además se puede monitorear la calidad de los cultivos con el uso de una tinta fluorescente que se la aplica con los plaguicidas en el agua en el riego por la noche y se la puede visualizar en la noche con una lámpara de luz negra, esto ayudará a determinar la efectividad de las técnicas que se están usando para la producción del tomate.
- Se puede también controlar el uso de químicos observando las dosificaciones y el tipo de químico adecuado para cada caso que se presente.
- Previa la aplicación de algún tipo de químico o plaguicida es necesario conocer el estado de desarrollo de la plaga o enfermedad que se presente.
- Es necesario el uso de penetrantes, adherentes o surfactantes con la aplicación de algún químico para obtener mejores resultados de aplicación.

- Durante la aplicación de plaguicidas es necesario que la persona que lo hace utilice el equipo de protección adecuado, para evitar posibles intoxicaciones o daños en la piel.
- Se debe determinar el pH del agua y los volúmenes de agua que se aplican siendo un factor importante en el control químico.

1.3.5.1 Agentes para el Control Químico de plagas y enfermedades









Según la FAO, los plaguicidas se definen como una sustancia o mezcla de sustancias cuyo propósito es prevenir, destruir o controlar cualquier plaga o enfermedades no deseadas que interfieran en la producción de alimentos. La clasificación básica de los plaguicidas se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de los Plaguicidas.

POR EL ORGANISMO QUE SE DESEE CONTROLAR	
Insecticidas	Insectos
Acaricidas	Ácaros
Fungicidas	Hongos
Bactericidas	Bacterias
Herbicidas	Hierbas
Nematicidas	Nemátodos
Molusquicidas	Moluscos
Rodenticidas	Roedores
Alguicidas	Algas
Atrayentes	Confunden a los insectos por el olor de las hembras
POR LA ESTRUCTURA QUÍMICA BÁSICA	
Piretrinas Piretroides	
Organofosforados	
Carbamatos: Carbamatos N-metilo; Tiocarbamatos; Ditiocarbamatos	
Triazoles, Triazinas	
Bipiridilos	
Sulfonilureas	
POR LA PERSISTENCIA EN EL AMBIENTE	
No persistentes	
Moderadamente persistentes	
Persistentes	
Permanentes	

Adaptado de Ecológica, 2007, pp. 7-8

Tabla 4. Clasificación de los Plaguicidas por su toxicidad.

POR LA TOXICIDAD			DL ₅₀ Para ratas (mg/Kg peso corporal)	
Clasificación	Pictograma	Franjas color	Oral	Dérmica
Extremadamente tóxicos (Categoría Ia)	 MUY TÓXICO		<5	<50
Altamente tóxicos (Categoría Ib)	 TÓXICO		5-50	50-200
Moderadamente tóxicos (Categoría II)	 NOCIVO		50-2000	200-2000
Ligeramente tóxicos (Categoría III)	CUIDADO		Sobre 2000	Sobre 2000
No presenta riesgo de toxicidad (Categoría U)	CUIDADO		5000 en adelante	

Tomado de World Health Organization, 2009, p. 5

En conclusión de la tabla 4, estas categorías de los plaguicidas constan en las etiquetas de los envases o envolturas de los productos, y permiten identificarlos; sobre todo la categoría toxicológica consta como una franja de color de acuerdo al grado de toxicidad, una frase de advertencia (Ej. Altamente peligrosos); y un pictograma o símbolo que también está de acuerdo a la categoría toxicológica tanto por el riesgo de exposición humana como ambiental.

Existe una gran variedad de plaguicidas de uso comercial en los cultivos de tomate riñón en el Ecuador, los mismos que para ser usados deben estar registrados en la Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro (AGROCALIDAD), ente que regula y maneja a nivel nacional la importación, comercialización, uso y disposición de los residuos de los plaguicidas, a través de las normas de aplicación de la Resolución 173 complementaria de la Decisión 436 de la Comunidad Andina CAN que es un proceso de revisión técnica de los criterios fitosanitarios, de salud humana y ambiente para permitir o no, el uso de un plaguicida en el país. Este registro nacional de plaguicidas cuenta actualmente con 1.714 plaguicidas registrados hasta junio del 2013.

Para este estudio se revisó la información del registro de plaguicidas de AGROCALIDAD y del diccionario de especialidades agroquímicas PLM, que cuenta con los productos que se comercializan en el país, con lo cual se obtuvo los plaguicidas de uso frecuente en el cultivo de tomate riñón en el Ecuador los mismos que se detallan en la tabla 5.

Tabla 5. Lista de plaguicidas más utilizados en el cultivo de tomate riñón del Ecuador.

TIPO	GRUPO QUÍMICO	INGREDIENTE ACTIVO	NOMBRE COMERCIAL	CATEG. TOX.
Acaricida	Organoclorado	Tetradifon	Tedión	III
	Insecticida	Amidina	Amitraz	Mitac 20 EC
Benzoilurea		Lufenuron	Match 050 EC	III
		Diflubenzuron	Dimilin 25 WP	III
Carbamato		Thiodicarb	Futuro 350 FLO	II
		Thiodicarb	Semevin 350 SC	II
		Carbaril	Sevin 80 PM	II
Carbamato N Metilo		Carbofuran	Furadan (*)	Ib
		Metomil	Kuik 900 (*)	Ib
		Metomil	Agronnate	Ib
		Metomil	Lannate	II
Fenilpirazol		Fipronil	Cazador 80 WG	II
Lactona macrociclica		Abamectina	New Mectin	III
		Abamectina	Crysabamet (*)	II
		Abamectina	New-mectin (*)	II
		Abamectina	Vertimec 1.8 EC	II
Neonicotinoides		Thiametoxan	Actara 25 WG	III
		Clothianidin	Dantotsu 50 WG	III
Organofosforados		Pirimiphos - methyl	Actellic 50 EC	II
		Diazinon	Basudin 600 EC	II
		Ethoprop	Mocap 15 EC	Ib
		Ethoprop	Mocap 6 EC	Ib
Organofosforados + Piretroide		Clorpirifos + Cipermetrina	Galgo 500 CE (*)	II
Piretroides		Lamda-Cyhalothrin	Ninja 5 EC	III
	Cipermetrina	Permasect CE30	III	
	Lambda-Cihalotrina	Karate (*)	III	
Piridina	Imidacloprid	Sharimida	II	
Sulfamina	Thiocyclam Hydrogen Oxalate	Evisect S	II	
Tiocarbamato	Cartap	Padan 50 PS	III	
Tiourea	Diafenturon	Polo 250 SC	U	
Triazina	Ciromazina	Trigard 75 WP	U	
Fungicidas	Azufre	Azufre elemental	Cosan (*)	III
	Benzimidazol	Benomilo	Benomyl (*)	III
		Carbendazim	Korso	U
		Carbendazim	Derosal SC	III
	Carbamato	Propamocarb	Dovex (*)	U
	Carboxamida	Captan	Captan 80	III
	Cianoacetamida + Ditiocarbamato	Cymoxanil + propineb	Fitoraz 76 PM	III
Cianoacetamida + Derivado cobre	Cymoxanil + Oxicloruro de cobre	Cuprocyim (*)	III	

	Cloronitrilos	Clorotalonilo	Bravo 720	III	
		Clorotalonil	Daconil 720 SC	U	
		Clorotalonil	Daconil ultrex	U	
	Cloronitrilo + Ditiocarbamato	Clorotalonil + Metalaxil M	Folio gold 440 SG	II	
	Derivado Cúprico	Sulfato de cobre pentahidratado	Bostok (*)	III	
		Sulfato de cobre pentahidratado	Phyton (*)	III	
	Ditiocarbamatos	Mancozeb	Dithane FMB	III	
		Mancozeb	Dithane M 45 NT	III	
		Mancozeb	Ridodur 40 SC	U	
		Mancozeb	Ridodur 80 SC	III	
		Mancozeb + Metalaxil M	Ridomil Gold MZ	III	
		Mancozeb	Titan 80 WP	III	
		Propineb	Antracol 70 PM	III	
	Ditiocarbamatos + Acetamidas	Mancozeb + Cymoxanil	Curathane	III	
	Ditiocarbamatos + Derivado de cobre	Oxicloruro de Cobre	Cobrethane	III	
		Oxicloruro de Cobre	Cobrethane		
		Metalaxil + Oxicloruro De Cobre	Lanchero	III	
		Mancozeb + oxicloruro de cobre	Oxithane	III	
	Ditiocarbamatos + Fosfónico	Mancozeb + Fosetil-Aluminium	Rhodax 70 WP	III	
	Fenilamida + Derivado cobre	Metalaxil + oxicloruro de cobre	Lanchero (*)	III	
	Fenilpirroles + Anilinopirimidinas	Fludioxonilo + Ciprodinilo	Switch 62.5 WG	III	
	Mandelamidas	Mandipropamida	Revus	III	
	Metoxicrilatos	Azoxistrobina	Amistar 50 WG	U	
	Metoxicrilatos +Triazol	Azoxystrobina + Difenconazol	Amistar Top	II	
	Piranosido	Kasugamicina	Kasumin (*)	U	
	Triazol	Difenoconazole	Score 250 EC	III	
		Propiconazol	Propiconazol (*)	III	
	Triazol + Estrobilurina	Epoxiconazol + Pyraclostrobin	Opera	II	
	Herbicidas	Bipiridilo	Paraquat	Gramoxone super	II
			Paraquat	Gramoxone super	II
Dinitroanilina		Pendimethalin	Prowl 400 EC	III	
		Pendimethalin	Prowl 400 EC	III	
Fosfometilglicina		Glifosato	Ranger (*)	U	
Oxidiazole		Oxadiazon	Ronstar 38 FLO	III	
		Oxadiazon	Ronstar 38 FLO	III	
Triazinona		Metribuzin	Sencor 480 SC	III	
		Metribuzin	Castigador (*)	III	
		Metribuzin	Sencor 480 SC	III	
	Metribuzin	Castigador (*)	III		

Adaptado de Thomson, 2010, p. 70

Nota: (*): Son los plaguicidas más usados por los agricultores de esta hortaliza.

En este estudio se determinó que de todas las medidas de control el mecanismo más utilizado por los invernaderos es el control químico ya que los agricultores al variar los plaguicidas consiguen que no exista resistencia de plagas y enfermedades.

1.4 CONSIDERACIONES ACERCA DE LA TOXICOLOGÍA DE LOS PRINCIPALES PLAGUICIDAS UTILIZADOS PARA EL CONTROL DEL PLAGAS Y ENFERMEDADES EN EL TOMATE RIÑÓN

Las características toxicológicas de los plaguicidas se evalúan en base a sus propiedades fisicoquímicas y a estudios toxicológicos tanto humanos como ambientales. De la información toxicológica revisada en fuentes acreditadas como: La Organización Mundial de la Salud (OMS), que revisa cada cuatro años la Clasificación Toxicológica de los ingredientes activos de los plaguicidas; la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), y la Biblioteca Nacional de Medicina (NLM) de los Estados Unidos, se puede resumir el comportamiento ambiental y los posibles efectos toxicológicos humanos. En la tabla 6 se encuentra la información de los plaguicidas más utilizados por los agricultores con referencia al comportamiento ambiental de los mismos y adicionalmente sus posibles efectos tóxicos en el ser humano.

Tabla 6. Lista de plaguicidas más usados por agricultores de los invernaderos investigados, basado en comportamiento ambiental y efecto tóxico humano.

INGREDIENTE ACTIVO	CAT. TOX.	COMPORTAMIENTO AMBIENTAL	EFECTO TÓXICO HUMANO	
			AGUDO	CRÓNICO
Abamectina (Insecticida y Acaricida)	II	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el suelo es 15 a 60 días. No tiene movilidad en el suelo. Se degrada por acción microbiana. La bioconcentración en organismos acuáticos es moderada. Bajo potencial de bioacumulación. Es tóxico para aves, abejas, peces y micro crustáceos acuáticos. 	Irritación dérmica, ocular y en las vías respiratorias.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad.
Azufre	III	<ul style="list-style-type: none"> No tiene movilidad en el suelo. Se degrada por acción microbiana. No presenta potencial de lixiviar en suelos. 	Irritación dérmica, ocular, gastrointestinal y en las vías respiratorias. Intoxicación leve produce afección irritativa pulmonar. La intoxicación grave puede producir fallos reproductivos y hormonales; afectación en el hígado y riñones.	Grupo E: No carcinogénico.
Benomilo (Fungicida)	III	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en agua es 2 horas y en el suelo es 19 horas. Tiene poca movilidad en el suelo. Se degrada por acción microbiana. No presenta potencial de lixiviar en suelos. Bajo potencial de bioacumulación. La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. Ligeramente tóxico para peces. 	Dermatitis de contacto y sensibilización dérmica.	Grupo C: Posible carcinogénico.
Carbendazim (Fungicida)	U	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el suelo es de 14 a 21 días. Tiene movilidad moderada en el suelo. Se degrada por acción microbiana. La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. Moderadamente tóxico para crustáceos y peligroso para peces. 	No es irritante dérmico ni ocular.	Grupo C: Posible carcinogénico.
Carbofuran (Insecticida y Nematicida)	Ib	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el aire es 15 horas, en el suelo es 30 a 120 días y en agua de 1,2 horas a 38 días. Tiene muy alta movilidad en el suelo. Presenta potencial de lixiviar en suelos. La bioconcentración en organismos acuáticos es alta. Tóxico para peces y extremadamente tóxico para aves. 	Neurotoxicidad (inhibición de la enzima acetilcolinesterasa) Intoxicación leve produce dolor de cabeza, náuseas, mareos, visión borrosa, sudoración excesiva, salivación, dolores musculares, lagrimeo, vómitos, diarrea, y malestar severo. La intoxicación grave puede producir convulsiones, coma, edema pulmonar, parálisis muscular y muerte por asfixia.	Grupo E: No probable carcinogénico. La toxicidad crónica puede afectar la función del sistema nervioso.
Clorpirifos + Cipermetrina (Insecticida)	II	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el aire es 4,2 horas, en el suelo es 33 a 56 días y en agua es 24,5 días. Tiene movilidad baja a nula en el suelo. La bioconcentración en organismos acuáticos es moderada a alta. + La vida media en el aire es 8 a 16 días, en el suelo es 4 a 8 semanas y en agua es 50 días. Tiene movilidad moderada en el suelo. La bioconcentración en organismos acuáticos es moderada a alta. 	Neurotoxicidad (inhibición de la enzima acetilcolinesterasa). Es dañino si es inhalado o adsorbido por la piel. Intoxicación leve produce náuseas, mareos confusión. + Neurotoxicidad (inhibición de la enzima acetilcolinesterasa). Intoxicación leve produce vomito, diarrea, temblores, salivación excesiva, parestesia y agotamiento. La intoxicación grave puede producir daño irreversible en ojos, parálisis respiratoria y muerte. + La intoxicación grave puede producir fiebre, temblores, desorientación, dificultad para respirar.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad.
Cymoxanil + Oxicloruro de cobre (Fungicida)	III	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el aire es 64 horas, en el suelo es 25 días y en agua es 60 días. Tiene movilidad muy alta a moderada en el suelo. La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. + La vida media en el aire es 1,6 horas. Tiene alta movilidad en el suelo. La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. 	Moderada irritación dérmica y ocular. Es irritante para el sistema respiratorio.	Grupo E: No probable carcinogénico.
Glifosato (Herbicida)	U	<ul style="list-style-type: none"> Tiempo de vida media en el suelo es inferior a 60 días y en el agua es 5 semanas. 	Irritación dérmica ocular y a las vías respiratorias.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad.

		<ul style="list-style-type: none"> • Tiene poca movilidad en el suelo. • La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. 		
Imidacloprid (Insecticida)	II	<ul style="list-style-type: none"> • La vida media en el suelo es de 48 a 190 días. • Tiene movilidad baja en el suelo. • La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. • Altamente tóxico para abejas. 	Irritación dérmica ocular y efectos en el sistema nervioso.	Grupo E: No es carcinogénico.
Kasugamicina (Fungicida)	U	<ul style="list-style-type: none"> • La vida media en el aire es 1,6 horas. • Tiene alta movilidad en el suelo. Se degrada por acción microbiana. • La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. 	No existe información.	No existe información.
Lambda-Cihalotrina (Insecticida)	III	<ul style="list-style-type: none"> • La vida media en el aire es 12 horas a 7 días, en el suelo es 4 a 12 semanas y en el agua es 6 a 50 días. • No tiene movilidad en el suelo. • La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. 	Parestesia (hormigueo), ardor de ojos y lagrimeo.	Grupo E: No probable carcinogénico.
Metalaxil + oxiclورو de cobre (Fungicida)	III	<ul style="list-style-type: none"> • La vida media en el aire es 14 horas, en el suelo es 14 a 40 días. • Tiene muy alta movilidad en el suelo. • La bioconcentración en organismos acuáticos es baja.+ • La vida media en el aire es 1,6 horas. • Tiene alta movilidad en el suelo. • La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. 	Irritación dérmica y ocular.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad
Metomil (Insecticida)	Ib	<ul style="list-style-type: none"> • La vida media en el aire es 58 horas, en el suelo es 3 a 14 días y en agua es 20 a 56 semanas. • Tiene movilidad moderada en el suelo. • La bioconcentración en organismos acuáticos es moderada a alta. • Altamente tóxico para abejas y aves. 	Puede causar Neurotoxicidad (inhibición de la enzima acetilcolinesterasa) Dolor de cabeza, mareos, debilidad, ataxia, temblores, náuseas. La intoxicación grave puede producir irritación pulmonar y la muerte.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad. La toxicidad crónica puede afectar la función del sistema nervioso.
Metribuzin (Herbicida)	III	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de vida media en el aire es 21 horas, en el suelo es 172 horas. • Tiene alta movilidad en el suelo. Se degrada por acción microbiana. • Bioconcentración en organismos acuáticos es baja. • Moderadamente tóxico para aves. 	Pruebas no muestran irritación o sensibilización dérmica.	Grupo E: No carcinogénico.
Propamocarb (Fungicida)	U	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempo de vida media en el suelo es 30 días y en agua es 35 días. • Tiene alta movilidad en el suelo. Se degrada por acción microbiana. • Bioconcentración en organismos acuáticos es baja. • Se degrada a dióxido de carbono, no es persistente en agua y suelo. 	Irritación dérmica y ocular.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad
Propiconazol (Fungicida)	III	<ul style="list-style-type: none"> • La vida media en el aire es 5 ½ horas, en el suelo 60 a 96 días y en agua 25 a 85 días. • Tiene movilidad moderada a inmóvil en el suelo. Se degrada por acción microbiana. • La bioconcentración en organismos acuáticos es muy alta. • Tóxico para peces y micro crustáceos acuáticos. • Moderado potencial de bioacumulación. 	Irritación dérmica, ocular y en las vías respiratorias.	Grupo C: Posible carcinógeno.
Sulfato de cobre pentahidratado	III	<ul style="list-style-type: none"> • Muy tóxico para peces y micro crustáceos acuáticos. 	Irritación dérmica, ocular, en las vías respiratorias y gastrointestinales.	No existe información.

Adaptado de National Library of Medicine, 2013

Como conclusión, de acuerdo a la tabla 6 se puede observar que la mayoría de plaguicidas presentan una categoría toxicológica III, es decir ligeramente tóxicos; a nivel de efecto tóxico humano crónico son no carcinogénicos pero el efecto crónico del metomil y carbofuran puede afectar la función del sistema nervioso y a nivel agudo la mayoría tiene como característica principal ser causantes de irritación dérmica, ocular y de las vías respiratorias, siendo muy pocos los que producen efectos más significativos en la salud.

Respecto al comportamiento ambiente la vida media en agua, suelo y aire tiene gran variabilidad, desde 2 horas a 2 meses y 3 semanas en agua, desde 9 horas hasta 6 meses en suelo y desde 1 hora hasta 1 semana en aire. Sin embargo, la mayoría de plaguicidas tienen una alta movilidad en el suelo y la bioacumulación en organismos acuáticos es baja en su mayoría. La mayoría de los plaguicidas listados producen una toxicidad entre moderada y alta para abejas y aves; y unos pocos presentan toxicidad leve para peces.

2 CAPÍTULO II: METODOLOGÍA Y MATERIALES

2.1 FUNDAMENTO DE LA TÉCNICA ANALÍTICA

Existen varios métodos que se basan en la cromatografía los mismos que se van a describir en el presente capítulo haciendo énfasis en la Cromatografía Líquida de Ultra Alta Eficiencia con detector de masas doble (UPLC/MS/MS), método que se utilizó en la fase analítica de esta investigación, dada su especificidad y extremada sensibilidad de análisis; siendo este equipo el más avanzado tecnológicamente.

El presente resumen está basado en la Guía de Inicio Rápido de UPLC, Waters Corporation, 2004 – 2008.

2.1.1 Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

La cromatografía es una técnica muy utilizada para la separación de componentes de una mezcla. Este es un método de separación físico que se basa en la distribución de los componentes de una mezcla y en los distintos tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas con la columna cromatográfica (fase fija o estacionaria) y el solvente (fase móvil), que ocasiona que los compuestos se muevan a diferente velocidad, logrando la separación de los mismos.

En el análisis la muestra ingresa a la columna cromatográfica donde se produce la separación de sus componentes, los cuales son eludidos o extraídos de acuerdo a la polaridad y tamaño de moléculas. La elusión es producida por el flujo de una fase móvil (solvente o mezcla de solventes) que no interacciona con las moléculas del analito, con la única función de transportar el analito a través de la columna.

El cromatógrafo líquido es un instrumento que permite determinar cuantitativa y cualitativamente ciertos analitos en una muestra previamente procesada. Se emplea el tiempo de retención para el análisis cualitativo, único para cada compuesto en condiciones cromatográficas determinadas (con mismos solventes, flujos, columna, etc.). Para la cuantificación del analito, se integra las áreas de cada compuesto o se mide su altura, tomando como referencia una curva de calibración adecuada, se obtiene la concentración o la cantidad presente de cada analito.

Para aumentar la eficiencia en las separaciones, el tamaño de las partículas de la fase fija se fueron disminuyendo hasta los micrones, esto necesito el uso de altas presiones para lograr que la fase móvil fluya. Así nació la técnica de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Los nuevos instrumentos de HPLC pueden desarrollar hasta 6,000 psi (400 bar) de presión, e incorpora mejores sistemas de inyección, detectores y columnas.

Actualmente es una de las herramientas más utilizadas en química analítica por su habilidad para separar, identificar y cuantificar los compuestos presentes en cualquier tipo de muestra que pueda ser disuelta en un líquido, aún compuestos a muy bajas concentraciones, como partes por trillón (ppt), pueden ser fácilmente identificados. HPLC puede ser aplicada en el campo farmacéutico, de alimentos, cosmética, matrices ambientales, forense, química, entre otros.

Los componentes de un HPLC básico, se muestran a continuación en la figura 16.

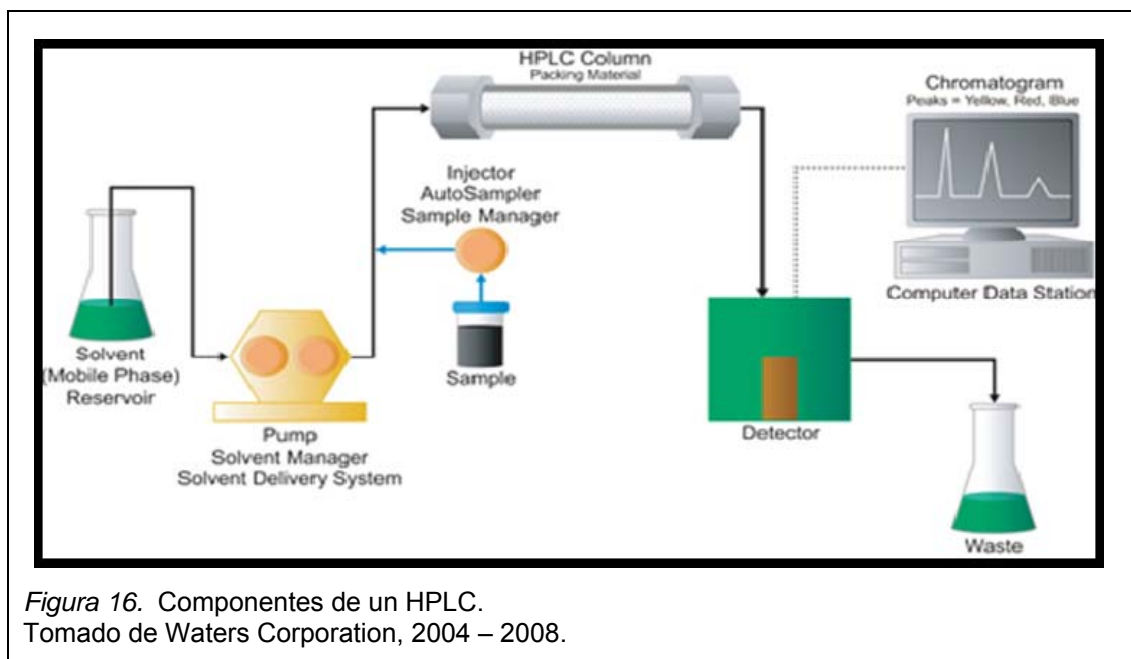
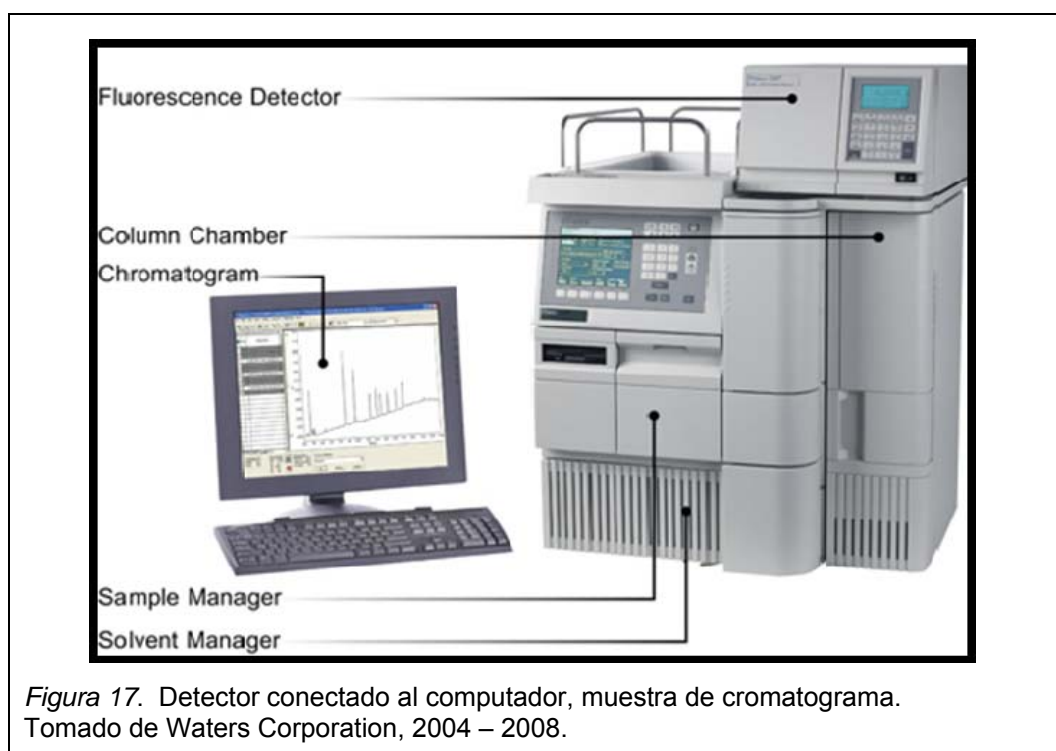


Figura 16. Componentes de un HPLC.
Tomado de Waters Corporation, 2004 – 2008.

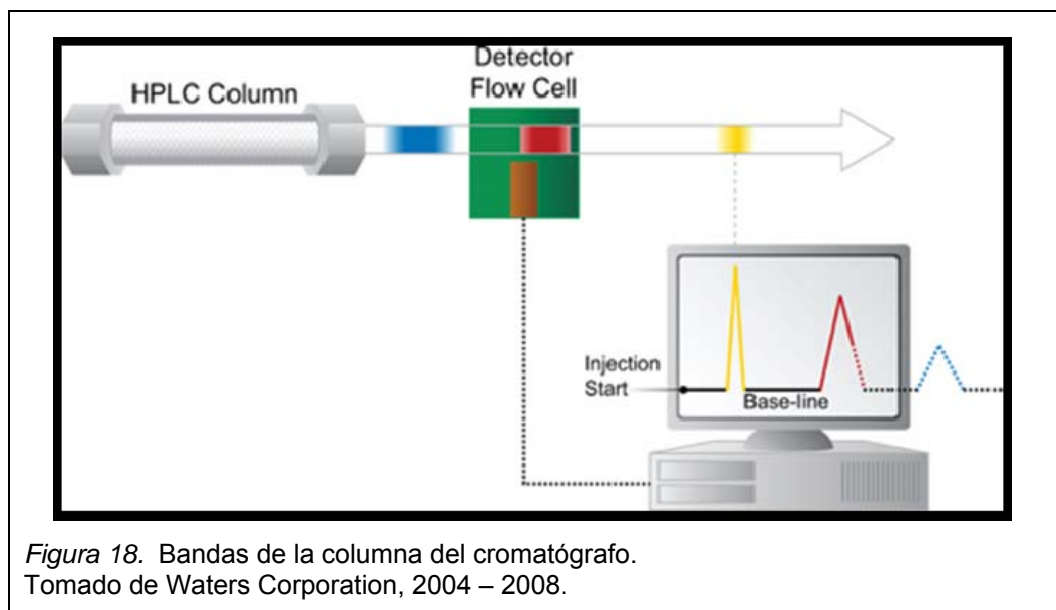
Características de acuerdo a la figura 16:

- La fase móvil está contenida en un reservorio, el flujo del solvente o fase móvil es manejado con una bomba de alta presión, para controlar el flujo del solvente, generado de mililitros por minuto.
- El inyector permite el ingreso de la muestra en el flujo continuo de la fase móvil, que arrastra la muestra hacia la columna en donde ocurre la separación de los componentes de la muestra.
- El detector observa los compuestos separados que eluyen en bandas desde la columna.
- La fase móvil sale del detector y puede ser desechada o recogida para futuros análisis.
- Cada una de las partes se unen con tubería resistente a alta presión.

- El detector es conectado a una estación de datos de un computador, donde se genera un cromatograma para identificar y cuantificar la concentración de los constituyentes de la muestra. El cromatograma es la representación gráfica de la separación química que ocurre en el sistema HPLC. Tal como se lo puede observar en la figura 17.



- Considerando que las características de las muestras pueden ser muy variadas, se han desarrollado diferentes tipos de detectores, como el UV-VIS, para compuestos que pueden absorber la luz ultravioleta, si el compuesto es fluorescente, se usa un detector de fluorescencia, etc.
- Las bandas separadas que salen de la columna, pasan inmediatamente al detector, el cual contiene una celda que mira cada compuesto separado contra el background de la fase móvil como se observa en la figura 18.



- La mayoría de compuestos a concentraciones requeridas para el análisis por HPLC, son sustancias sin color, por lo que es necesario un detector apropiado con habilidad para mirar la presencia de un compuesto y enviar su correspondiente señal eléctrica al computador. La selección del detector dependerá de las características y concentraciones de los compuestos que necesitan ser separados y analizados.

El uso del sistema de cromatografía líquida de alta eficiencia, está diseñado para usar partículas de 2 μm a alta presión se lo conoce como ultra eficiencia cromatografía líquida – UPLC, cuyo mayor beneficio es el incremento en la resolución y disminución de los tiempos de corrida.

2.1.2 Cromatografía Líquida de Ultra Alta Eficiencia con detector de masas doble (UPLC/MS/MS)

Los avances en la instrumentación y tecnología de las columnas, permitió mejoras significativas en la resolución, velocidad y sensibilidad en la HPLC. Columnas de menor partículas [1.7 μm] e instrumentos diseñados con especiales capacidades que pueden utilizar flujos de 15,000 psi [1,000 bar] fueron necesarios para alcanzar un mejor nivel de eficiencia, desarrollándose

así la cromatografía líquida de ultra alta resolución (UHPLC/UPLC) (ver equipo en anexo), que permite acortar los tiempos de corrida, utiliza menor cantidad de fases móvil y por ende menor consumo de solventes, generando menor cantidad de desechos lo cual nos lleva a tener mayor eficacia del método, con respecto a una cromatografía HPLC convencional.

Con el fin de obtener mayor información de la muestra, se puede utilizar detectores en serie, por ejemplo UV-VIS/MS. La práctica de acoplar el HPLC con espectrometría de masas, se llama LC/MS.

2.1.2.1 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica que se puede aplicar para el análisis de moléculas grandes, como proteínas y péptidos, o moléculas pequeñas, para identificar determinados compuestos con alto nivel de detalle, para caracterizar moléculas desconocidas, así como para analizar PAH, PCB, calidad de agua y residuos de plaguicidas en alimentos.

La espectrometría de masas proporciona datos cualitativos y cuantitativos de las moléculas previamente transformadas en iones, estos iones llegan al detector con una relación masa/ carga (m/z), la cual genera en el sistema informático un espectro de masas con una señal que por comparación con la biblioteca virtual produce un resultado reconociendo a las moléculas individuales de la mezcla.

Con el fin de optimizar el trabajo de análisis de residuos de plaguicidas, se utiliza el equipo el UPLC acoplado a un detector de espectrometría de masas, mediante una interfase. El equipo está conformado por las siguientes partes:

- Sistema binario de manejo de solventes.
- Módulo de separación,
- Sistema de inyector automático,

- Organizador y manejo de muestras,
- Calentador de columnas,
- Detector
- Software MassLynx
- Software Connection Insight (Intelligent Service) que proporciona una solución de supervisión y notificación del sistema en tiempo real.

El UPLC incluye un sistema binario de manejo de solventes, manejo de muestras, con detector de espectrometría de masas, y un sistema especializado de manejo de columnas. Este sistema utiliza pequeñas partículas químicas, que generan picos muy delgados. Para mantener estos picos delgados, una extra difusión en banda debe ser controlado por una celda de detector de bajo volumen, volumen de tubos minimizados y uniones especializados. El sistema binario de manejo de solventes y el inyector, puede sustentar una presión de hasta 103,421 kPa (1034 bar, 15000 psi) y puede generar gradiente de alta presión con una mínima pérdida de gradiente. El límite superior del rango de flujo es de 2 ml/min. Un flujo óptimo para el UPLC difiere del flujo de una columna de HPLC típica. En la siguiente tabla se indica una guía de operación para columnas de UPLC bajo condiciones isocrático y de gradiente.

Tabla 7. Rangos recomendados de flujos y peso molecular.

Tamaño de columnas (x 50 mm)	Peso molecular	Flujo (ul/min)
2.1	< 500	600
2.1	1000	300
2.1	1500	150
2.1	2000	100

Tomado de Waters Corporation, 2004 – 2008

2.1.2.2 Seleccionador de columnas

El software del equipo, le permite estimar el número de platos teóricos para una separación isocrática, o la capacidad del pico en una separación en gradiente,

casada en las condiciones normales de trabajo. Esto le permite escoger una o más columnas para optimizar el poder de resolución en el mismo tiempo o en menor tiempo.

2.1.2.3 Sistema binario de manejo de solventes

El sistema está conformado por dos bombas de alta presión independientes, para bombear los solventes a través del sistema, en flujo estable, libre de pulsaciones a niveles deseados para análisis, de 1 ml/min a 103,421 kPa, (1034 bar, 15000 psi), hasta 2 ml/min a una presión reducida 62053 kPa, (621 bar, 9000 psi). El sistema permite el manejo de dos solventes simultáneamente. El sistema tiene dos bombas, A (a la izquierda) y B (a la derecha) Cada bomba puede mezclar los solventes y enviarlos a un filtro mezclador y luego al operador de muestras.

El software cromatográfico maneja la relación de mezclas de los solventes, mediante una variación entre el flujo de la bomba A con relación a la bomba B.

2.1.2.4 Operador de muestras

El operador de muestras inyecta las muestras desde los viales hacia la columna cromatográfica, lo cual puede tomar unos 15 segundos. Los viales pueden ser colocados en la parte frontal del controlador de muestras, y las puede mantener entre 4 y 40 °C.

2.1.2.5 Horno de columnas

El calentador de alta temperatura de columnas es modular, y puede albergar columnas Waters hasta de 4,6 mm de diámetro interno y de 150 mm de longitud.

Para reducir la dispersión asociada con el volumen muerto, y minimizar el largo de la tubería en el sistema del instrumento, la columna se hace girar hacia cualquier posición entre 0 y 180°.

El calentador de columnas, puede calentar el compartimiento de columnas entre 5 y 90°C. Un elemento aislante, para minimizar el consumo de energía y facilitar la estabilidad térmica, es acoplado al sistema. Un receptáculo en el calentador de la cabeza de columna del lado derecho, recibe un chip eCord de columna, el cual guarda información de la columna, a la cual se puede acceder desde la consola del equipo.

2.1.2.6 Operador de la Columna

El operador de columnas puede regular la temperatura de hasta cuatro columnas, desde 10 hasta 90°C, además puede automatizar y programar el encendido entre columnas para el desarrollo de métodos.

2.1.2.7 Enfriador / Calentador de columnas

Este aditamento es opcional y puede mantener cuatro columnas en una serie de 10 a 90 °C, pero no tiene válvulas de encendido.

2.1.2.8 Detectores

El sistema viene configurado con los siguientes detectores:

- a) Detector óptico de doble canal Ultravioleta/Visible (TUV). El detector ofrece dos opciones de flujo de celda: la celda de flujo analítico, con un volumen de 500 nanolitros y un pathlength de 10 nm, y la celda de flujo de alta sensibilidad, con un volumen de 2,4 microlitros y 25 de pathlength. El detector UV/VIS opera en un rango de 190 a 700 nm.

- b) Detector de espectrometría de masas (MS), tiene un cuadropolo en tándem (TQ), con ionización de presión atmosférica, (API), está diseñado para aplicaciones en análisis cualitativos y cuantitativos y puede alcanzar una velocidad tan rápida que es compatible con el UPLC.
- c) Software: El sistema UPLC/MS/MS, es operado por el software Empower y MassLynx. El Software Empower utiliza una interfase que adquiere, procesa, maneja, reporta y almacena los datos cromatográficos. El software MassLynx es una aplicación para espectrometría de masas de alta eficiencia, que adquiere, analiza, maneja y distribuye los datos UV y espectrometría de masas, que controla de manera inteligente el instrumento.
- d) Columnas: Las columnas son empacadas con 1,7 μm de ethylsiloxano, que son partículas híbridas que pueden soportar mecánicamente condiciones de altas presiones (103,421 kPa (1034 bar, 15000 psi). La dimensión de la columna permite una compatibilidad óptima con los flujos requeridos en MS. Las columnas MS permiten alcanzar una mayor resolución y sensibilidad, que las columnas normales de HPLC, y disminuye el tiempo de las corridas.

2.1.2.9 Estándares utilizados en el análisis

En el presente trabajo se utilizaron los estándares detallados en la tabla 8, los mismos que en su gran mayoría supera el 90% de pureza.

Tabla 8. Lista de estándares para HPLC/UPLC.

PLAGUICIDAS	
1. Metamidofos	16. Ametrin
2. Cyromazin	17. Metiocarb
3. Propanocarb	18. Malation
4. Oxamil	19. Dimetomorp
5. Metomil	20. Cyazofamid
6. Imidacloprid	21. Diflubenzuron
7. Dimetoato	22. Tebuconazole
8. Acetamiprid	23. Diazinon
9. Cymoxanil	24. Propiconazole
10. Thiabendazole	25. Benalazyl
11. Propoxur	26. Difenocolazole
12. Carbofuran	27. Profenofos
13. Atrazin	28. Chorpirifos
14. Diuron	29. Metoxyfenocide
15. Metalaxil	

2.2 MUESTREO

En el presente estudio se tomó en consideración como factor de estudio residuos de plaguicidas en el tomate riñón, suelo y agua, para lo cual se seleccionó un invernadero que comercializa su producto al Mercado Mayorista de Quito, dado el difícil acceso a otros invernaderos por falta de apertura de los agricultores para este estudio.

Por lo antes mencionado, el análisis estadístico no puede ser aplicado, ya que se tomaron muestras puntuales, sin un cálculo muestral; siendo un estudio de caso en donde se hizo comparaciones de los muestreos con los tiempos de aplicación del plaguicida; además debido al costo del análisis por cada muestra se constituye en un limitante para el número de repeticiones de las mismas. Sin embargo, se logró analizar 4 muestreos, en cada uno se tomó muestras de tomate riñón, suelo y agua. En el laboratorio cada muestra tuvo una repetición

adicional, y en el equipo de UPLC cada repetición fue analizada 2 veces, tal como se lo explica en la tabla 9.

Tabla 9. Muestreos y repeticiones para analizar.

Muestreo		
Tomate riñón (TR)	Suelo (S)	Agua (A)
Análisis en el laboratorio		
Repetición 1 TR	Repetición 1 S	Repetición 1 A
Repetición 2 TR	Repetición 2 S	Repetición 2 A
Análisis en equipo UPLC		
Resultado 1 Rep1 TR	Resultado 1 Rep1 S	Resultado 1 Rep1 A
Resultado 2 Rep1 TR	Resultado 2 Rep1 S	Resultado 2 Rep1 A
Resultado 1 Rep2 TR	Resultado 1 Rep2 S	Resultado 1 Rep2 A
Resultado 2 Rep2 TR	Resultado 2 Rep2 S	Resultado 2 Rep2 A

Además se realizan 2 repeticiones en el análisis en el equipo, para determinar la confiabilidad del mismo y se saca un promedio de las 2 repeticiones. Por lo tanto se puede determinar que los resultados que se van a obtener son confiables con el número de repeticiones analizadas.

Datos del muestreo:

Provincia: Cotopaxi.

Cantón: Salcedo

Parroquia: Mulliquindil

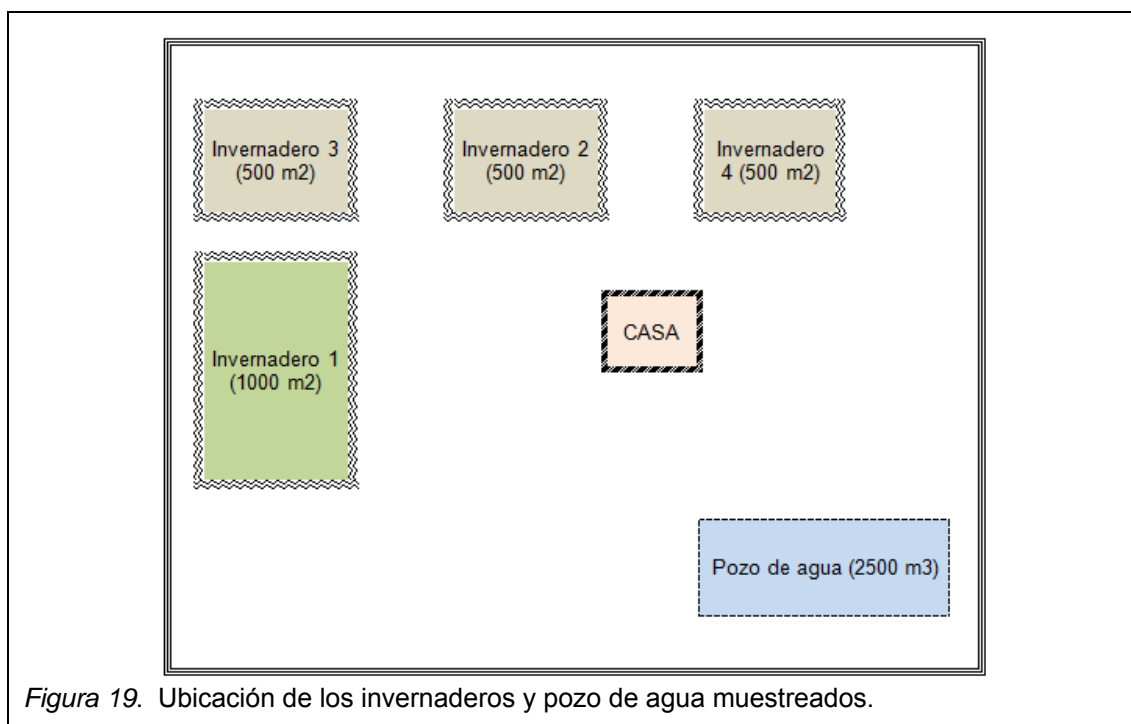
Sector: Santa Ana

Extensión total del cultivo: 2500 m³

Pozo de agua: 2500 m³ (El agua es utilizada para consumo humano y agrícola).

Invernaderos: 4; 1 de 1000 m² y 3 de 500 m² c/u. Se tomaron muestras de los invernaderos 1 y 2 que estaban en funcionamiento al momento del estudio.

La ubicación de los invernaderos y pozo de agua se lo puede visualizar en la figura 19.



2.2.1 Muestreo Tomate Riñón

Redactado bajo el Procedimiento de muestreo de productos agrícolas para análisis de residuos de plaguicidas (Torres, 2009).

Descripción del muestreo:

- Se usó una funda plástica que pueda abastecer hasta 1Kg.
- Se tomó muestras en el período de cosecha, sin recolectar productos enfermos.
- Se siguió los 3 métodos de muestreo en el presente trabajo descritos a continuación:

- Método aleatorio: Consiste en realizar una selección al azar para la recolección de la muestra.
 - Método en X: Consiste en realizar una X imaginaria en la zona a muestrear y se recolecta muestras del centro y de los extremos.
 - Método en zigzag: Consiste en realizar un zic-zac imaginario en la zona a muestrear y se recolecta muestras en cada punto de intersección.
-
- Se cerró la funda herméticamente para evitar contaminaciones.
 - Se envolvió la muestra en papel aluminio.
 - Se puso la muestra en el cooler con refrigerantes para transportarla.
 - Se mantuvo la muestra en refrigeración hasta ser procesada.

2.2.2 Muestreo Suelo

Redactado bajo el mismo procedimiento de muestreo de agua, suelo y sedimentos para análisis de residuos de plaguicidas (Torres, 2009).

Descripción del muestreo:

- Se usó una funda plástica que pueda abastecer hasta 400g.
- Se dividir imaginariamente el invernadero a muestrear, partiendo de la mitad y se direccionó en líneas rectas hacia los costados.
- Una vez direccionadas las líneas de muestreo se tomó submuestras cada 5 pasos debido a la estrechez del lugar. De esta manera se obtuvo una

concentración promedio de los plaguicidas desde los diferentes puntos de muestreo.

- Para tomar la muestra se realizó una excavación no muy profunda aproximadamente entre 10 a 15cm de profundidad, ya que la mayoría de los plaguicidas se adsorben fácilmente en la materia orgánica o en arcillas del suelo, por lo que se concentran en la superficie decreciendo en la profundidad.
- Se evitó muestrear hojas o materia orgánica que pueda contaminar la muestra original.
- Se unió las submuestras tomadas (12 a 14), y se formó una muestra compuesta que peso entre 200g a 500g.
- Se mezcló la muestra y se cerró la funda herméticamente para evitar contaminaciones.
- Se envolvió la muestra en papel aluminio.
- Se puso la muestra en el cooler con refrigerantes para transportarla.
- Se mantuvo la muestra en refrigeración hasta ser procesada.

2.2.3 Muestreo Agua

Redactado bajo el procedimiento de muestreo de agua, suelo y sedimentos para análisis de residuos de plaguicidas (Torres, 2009).

El muestreo de agua fue un muestreo directo, ajustado a la realidad del cultivo, en donde se procedió a muestrear de manera simple un pozo de agua dotado de una bomba de extracción que abastece 2500 m³. El pozo estuvo localizado

a 30 metros aproximadamente de los invernaderos, y es utilizado para riego, para los animales, para consumo humano y para los invernaderos.

Descripción del muestreo:

- Se usó una botella oscura de solvente vacía de 4 litros.
- Se introdujo la botella y se llenó directamente hasta el final de su capacidad.
- Se selló herméticamente la botella para evitar modificaciones de su composición durante el transporte al laboratorio.
- Se puso la botella en el cooler con refrigerantes para transportarla.
- Se mantuvo la muestra en refrigeración hasta ser procesada.

2.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS MEDIANTE QUECHERS Y EL PROCEDIMIENTO ESPECÍFICO PARA LA DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS ORGANOFOSFORADOS EN AGUA

El análisis del presente estudio se lo realizó en los laboratorios de plaguicidas del AGROCALIDAD, laboratorios acreditados por el Organismo Ecuatoriano de Acreditación (OAE). La metodología utilizada en la fase experimental es Ultra Performance Liquid Chromatography UPLC, validada por los procedimientos internos específicos para hortalizas, suelo y agua realizados en laboratorios de AGROCALIDAD, bajo la norma ISO 17025 para laboratorios de ensayo.

Los métodos utilizados en la investigación son; el método Quechers y el Procedimiento Específico para la Determinación de Residuos de Plaguicidas Organofosforados en agua por UPLC/MS/MS, los mismos que serán descritos más adelante.

Por razones de confidencialidad no se puede adjuntar los procedimientos en anexos, por lo que se presenta a continuación un resumen del método.

2.3.1 Equipos utilizados en la preparación de las muestras

- Cromatógrafo líquido con detector de espectrometría de masas.
- Generador de Nitrógeno.
- Centrifuga refrigerada para tubos de 50ml.
- Tanque de Nitrógeno (99,999 5%).
- Manómetro del tanque de nitrógeno.
- Agitador Vortex Daigger.
- Balanza analítica Mettler Toledo MS 204S/01 con precisión de 0,01g.
- Balanza analítica con precisión de 0,001g. OHAUS.
- Rotavapor R-215 o similar.
- Generador de Nitrógeno.
- Manifold Vacuum para limpieza, con su respectiva bomba cuando se aplique.
- Ultrasonido Branson 8510.

2.3.2 Materiales utilizados en la preparación de las muestras

- Tubos Falcon de 50ml DISCUE (Ácido cítrico, sulfato de magnesio, hidrógeno citrato de sodio sequehidratado) Tubo 1.
- Tubos de 2ml DISCUE (PSA, C18 y sulfato de magnesio) Tubo 2.
- Viales con tapas cortadas.
- Filtro Millex PTFE de 0,2 μ m
- Cartuchos florisil.
- Viales con tapas cortadas.
- Puntas para Manifold y sus conexiones.

2.3.3 Reactivos utilizados en la preparación de las muestras

- Acetonitrilo grado HPLC.
- Ácido acético.
- Metanol grado masas.
- Acetonitrilo grado masas.
- Agua tipo 1.
- Agua destilada tipo 2.
- Cloruro de sodio.
- Sulfato de sodio anhidro.
- Diclorometano.
- Fase móvil.

La fase móvil está compuesta de: Agua tipo 1(A1) y agua tipo 2 (A2); **A1:** Agua + 10mmolar de acetato de amonio + 0,1% de ácido acético. **A2:** Metanol + 10mmolar de acetato de amonio+0,1 % de ácido acético. (mmolar=milimolar)

2.3.4 Preparación del tomate riñón mediante Quechers

Redactado bajo el Procedimiento para determinar residuos de plaguicidas por técnica Quechers en Frutas y Vegetales (Pazmiño, 2013).

El método Quechers para la extracción de plaguicidas en alimentos se basó en el trabajo de investigación realizado por el departamento de Agricultura de Estados Unidos, con ventajas como altas recuperaciones, resultados precisos, rapidez en el tratamiento, poco uso de solventes y material de vidrio, además de requerir poco espacio físico en el laboratorio.

Este método consistió en la extracción de la fase sólida dispersiva, comprendiendo 2 etapas, de extracción y de *clean up*. La fase de extracción usó sulfato de magnesio ($MgSO_4$) para reducir el contenido de agua en la muestra y cloruro de sodio (NaCl) para la mayoría de aplicaciones o acetato de

amonio anhidro para compuestos sensibles o con pH alcalino. La fase de clean up sirvió para remover ácidos orgánicos utilizando combinación de aminas primarias y secundarias con sulfato de magnesio.

2.3.4.1 Descripción de la preparación

- La muestra congelada o en refrigeración se ambientó 10 minutos previo su análisis.
- Se tomó 100g de muestra, se picó, se homogenizó la muestra y se licuó entre 5 y 10 minutos.
- Se tomó y peso 10g de la muestra licuada en un tubo falcon de 50ml DISCUE vacío.
- Se agregó 10ml de una solución al 1% de ácido acético en acetonitrilo previamente preparada.
- Se agitó manualmente por 1 minuto hasta homogenizar.
- Se colocó las sales del tubo 1.
- Se agitó en el vortex por 5 minutos.
- Se centrifugó por 5 minutos a 3000 rpm.
- De la muestra centrifugada se transfirió 1ml del sobrenadante del extracto (fase orgánica) a un tubo de 2ml DISCUE que contuvo carbón grafitizado para atrapar los pigmentos.
- Se mezcló manualmente por 1 minuto y luego se puso en el vortex por 2 minutos.

- Se centrifugó por 5 minutos a 3000 rpm.
- De la muestra centrifugada se tomó 0,2ml de la fase orgánica y 0,8ml de la fase móvil que se utilizó en el análisis por UPLC, para plaguicidas organofosforados y se agregó en una jeringuilla con filtro millex para filtrar la muestra.
- Se puso la muestra filtrada en un vial.
- Se inyectó el vial en el equipo correspondiente. (Todas las muestras fueron codificadas).

2.3.5 Preparación del suelo mediante Quechers

Redactado bajo el Procedimiento para determinar residuos de plaguicidas por técnica Quechers en Frutas y Vegetales (Pazmiño, 2013).

2.3.5.1 Descripción de la preparación

- La muestra congelada o en refrigeración se ambientó 10 minutos previo su análisis.
- Se tomó la muestra y se homogenizó.
- Se pesó 3g de la muestra en un tubo falcon de 50ml DISCUE vacío.
- Se agregó 7ml de agua tipo 1 (A1).
- Se agitó hasta homogenizar la muestra.
- Se agregó 10ml de una solución al 1% de ácido acético en acetonitrilo previamente preparada.

- Se agitó manualmente por 1 minuto hasta homogenizar.
- Se colocó las sales del tubo 1.
- Se agitó en el vortex por 5 minutos.
- Se centrifugó por 5 minutos a 3000 rpm.
- De la muestra centrifugada se transfirió 1ml del sobrenadante del extracto (fase orgánica) a un tubo de 2ml DISCUE.
- Se mezcló manualmente por 1 minuto y luego se puso en el vortex por 2 minutos.
- Se centrifugó por 5 minutos a 3000 rpm.
- De la muestra centrifugada se tomó 0,2ml de la fase orgánica y 0,8ml de la fase móvil que se utilizó en el análisis por UPLC, para plaguicidas organofosforados y se agregó en una jeringuilla con filtro millex para filtrar la muestra.
- Se puso la muestra filtrada en un vial.
- Se inyectó el vial en el equipo correspondiente.

2.3.6 Preparación del agua mediante el Procedimiento Específico para la Determinación de Residuos de Plaguicidas Organofosforados en agua (P. E./D.R.P. OF.)

Redactado bajo el Procedimiento específico para la determinación de residuos organofosforados en agua (Pazmiño, 2013).

El Procedimiento Específico para la Determinación de Residuos de Plaguicidas Organofosforados en agua por UPLC/MS/MS es un método empleado para determinar la presencia y concentración de residuos de plaguicidas Organofosforados (OF) y varios carbamatos en agua de consumo, de riego, superficial, subterránea y de desecho.

Los residuos de plaguicidas OF fueron extraídos mediante una partición líquido-líquido, en donde se usó como solvente el diclorometano, se realizó la concentración del extracto y se cambió el solvente para que pueda ser leído y detectado en el equipo UPLC.

2.3.6.1 Descripción de la preparación

- La muestra congelada o en refrigeración se ambientó 10 minutos previo su análisis.
- Se tomó la muestra y se agitó para homogenizar.
- Se tomó 200ml de la muestra y se la paso por papel filtro para eliminar las impurezas.
- Se colocó 14g de cloruro de sodio en el embudo de separación, se agregó los 200ml de la muestra y se agitó hasta que se disolvió.
- Se realizó de 2 a 3 extracciones con 50ml de Diclorometano (1ra extracción con 20ml, 2da extracción con 20ml y la 3ra extracción con 10ml), se agitó por 2 minutos.
- Durante cada extracción se dejó decantar por 10 minutos la muestra.
- Se filtró el extracto a través de un embudo con papel filtro y 5g de sodio anhidro y se recogió en un balón de 50ml.

- Se llevó el balón con el extracto al rotavapor a una temperatura máxima de 40°C y una presión de 580 mbar aproximadamente, hasta que quedó 2ml del mismo.
- Se evaporó por completo el extracto en el generador de nitrógeno para una mejor concentración.
- Se agregó 1ml de fase móvil que se va a utilizar en el análisis por UPLC, para plaguicidas organofosforados, al balón seco para recuperar la muestra.
- Se llevó la muestra al ultrasonido.
- Se filtró la muestra en una jeringuilla con filtro Millex.
- Se puso la muestra filtrada en un vial.
- Se inyectó el vial en el equipo correspondiente.

Después de llevar la muestra al ultrasonido y si la muestra está muy sucia se procedió:

- Se utilizó limpieza del extracto en el Manifold Vacuum, se limpió los orificios y las llaves a usarse con acetona.
- Se colocó los cartuchos de florisil, se agregó 5ml de etil acetato y 5ml de metanol HPLC en cada cartucho; se dejó pasar con la llave abierta.
- Se puso la muestra en el cartucho con la llave cerrada y se abrió despacio con la finalidad de que pase una gota por minuto.

- Los plaguicidas presentes se quedaron atrapados en el florisil, se colocó un tubo de ensayo para recoger la muestra con ayuda de una gradilla dentro del Manifold.
- Se agregó nuevamente 5ml de etil acetato y 5ml de metanol HPLC en cada cartucho.
- Se evaporó por completo el extracto en el generador de nitrógeno para una mejor concentración.
- Se agregó 1ml de fase móvil que se utilizó en el análisis por UPLC, para plaguicidas organofosforados, al tubo seco para recuperar la muestra.
- Se llevó la muestra al ultrasonido.
- Se filtró la muestra en una jeringuilla con filtro Millex.
- Se puso la muestra filtrada en un vial.
- Se inyectó el vial en el equipo correspondiente.

2.4 DIAGRAMAS DE PREPARACIONES DE LAS MUESTRAS

2.4.1 Diagrama de preparación del tomate riñón mediante Quechers

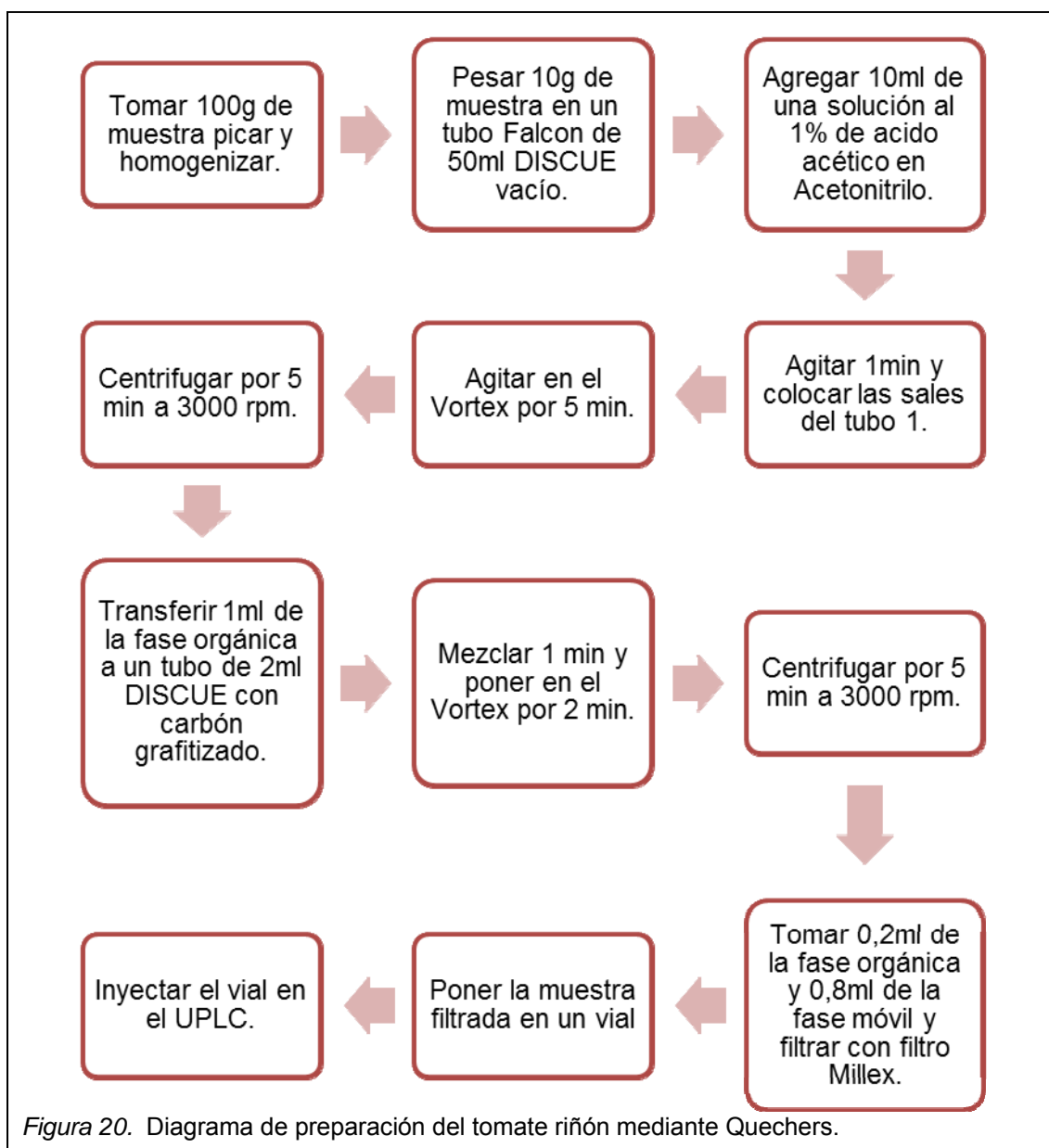
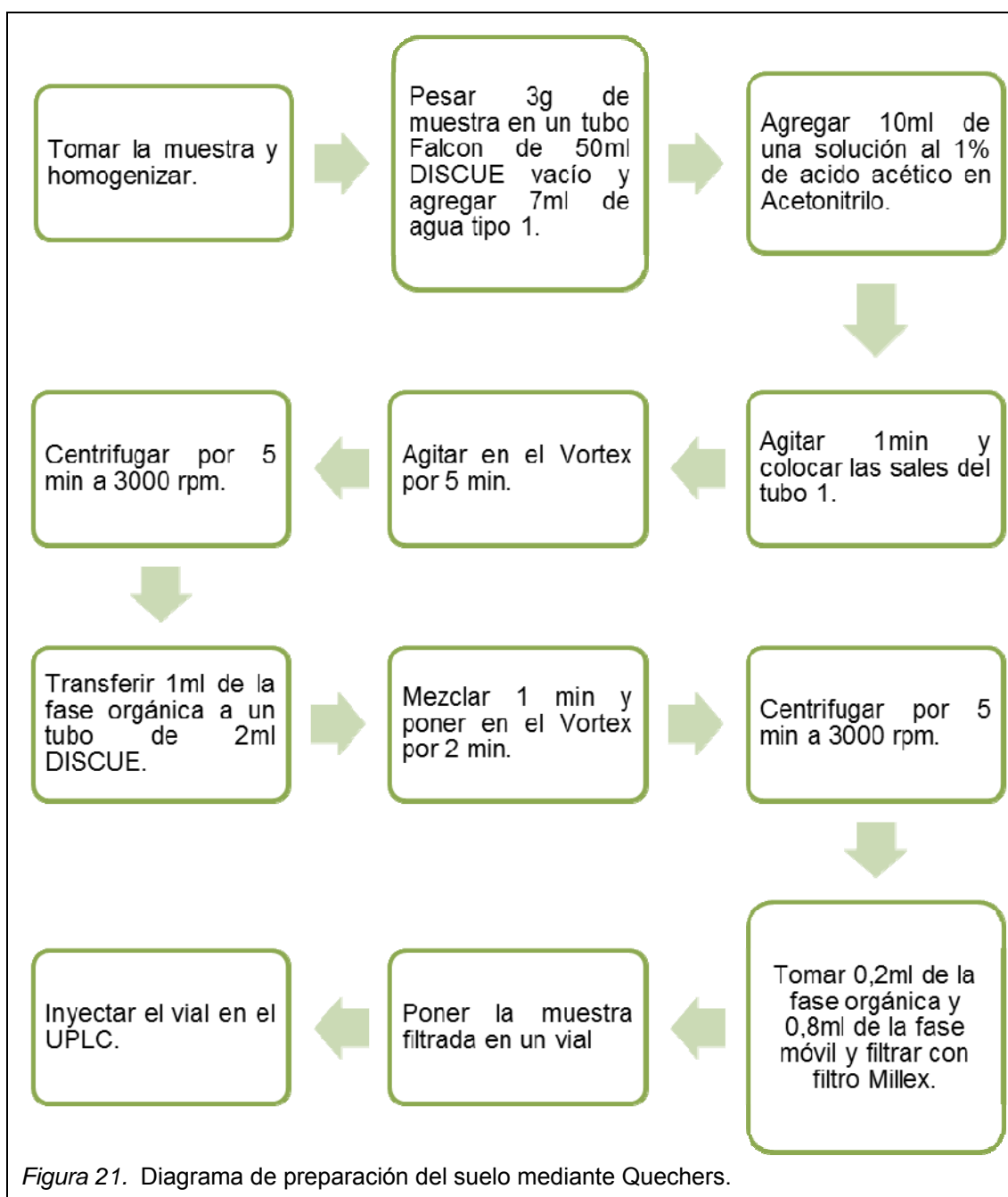
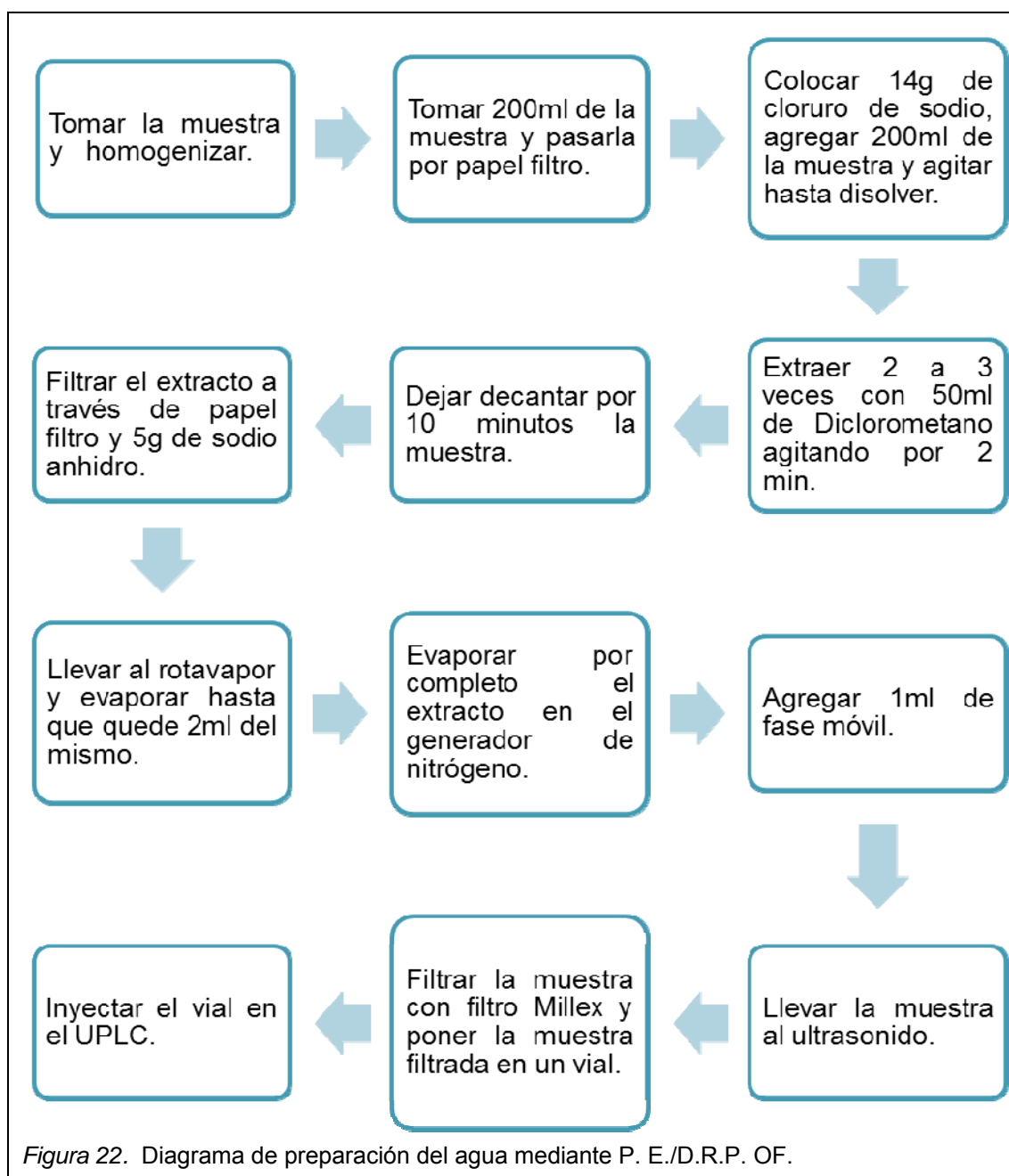


Figura 20. Diagrama de preparación del tomate riñón mediante Quechers.

2.4.2 Diagrama de preparación del suelo mediante Quechers



2.4.3 Diagrama de preparación del agua mediante P. E./D.R.P. OF.



3 CAPÍTULO III: RESULTADOS

3.1 OBTENCIÓN DE LOS DATOS DE LA TÉCNICA UTILIZADA

3.1.1 Estándares y Cromatogramas de los plaguicidas encontrados

De los 29 plaguicidas mencionados en la tabla 8 se detectaron 7 presentes en las muestras analizadas los mismos que presentan su respectivo estándar y cromatograma de patrón de análisis.

Estándar, es el ingrediente activo del plaguicida en su máxima pureza. Por lo que se lo utiliza como patrón para determinar la presencia de un plaguicida en un determinado análisis.

Se utiliza los estándares para poder realizar las curvas de calibración en los Cromatogramas.

Curva de calibración, es una serie de mezclas de estándares de concentración conocida; en este caso de los 29 estándares de plaguicidas.

Las concentraciones a las que se realizó la curva de calibración para la mayoría de los 29 plaguicidas son:

- Punto 1 de la curva: 1 ppb
- Punto 2 de la curva: 4 ppb
- Punto 3 de la curva: 7 ppb
- Punto 4 de la curva: 10 ppb
- Punto 5 de la curva: 13 ppb

La curva de calibración se realizó a 5 concentraciones de menor a mayor por lo que se puede reportar concentraciones que estén en el rango de 1 ppb a 13 ppb; en caso de que el resultado sea menor a 1ppb se reportará como <LC (menor al límite de cuantificación); por otro lado si se obtiene un resultado

mayor a 13 ppb se debe realizar una dilución del extracto para lograr que el valor entre en la curva y pueda ser cuantificado.

Cromatograma, es un gráfico que muestra los picos de los compuestos representativos de una muestra.

3.1.1.1 Identificación de Methamidofos

Descripción del estándar:

- Name: Nombre de los plaguicidas.
- Type: Es el tipo muestra utilizada que puede ser estándar, solvente o blanco.
- Std. Conc: Son los puntos de concentración de las curvas de calibración.
- RT: Tiempo de retención, es el tiempo en que el plaguicida aparece en el cromatograma.
- Área: Es el área debajo del pico del plaguicida que al integrar nos da una respuesta que mediante el uso de la curva de calibración la podemos verificar como concentración (ppb).
- Response: Es el área.
- Primary flags: Es un sistema que tiene el equipo, que funciona como alerta en caso que exista algún funcionamiento incorrecto.
- Ppb: Partes por billón, unidad de concentración (Por ejemplo 1ppb de methamidofos quiere decir que tiene 1 parte de Methamidofos en 1 billón de partes de tomate riñón).
- %Dev: Porcentaje de desviación del valor.

Rango de cuantificación: 1,1 a 12,8 ppb.

Methamidofos									
#	Name	Type	Std. Conc	RT	Area	Response	Primary Flags	ppb	%Dev
1	C07032012_3	Standard	1.000	0.53	2276.867	2276.867	bb	1.1	11.2
2	C07032012_4	Solvent		0.43	0.666	0.666	bd	0.4	
3	C07032012_5	Standard	4.000	0.53	12005.854	12005.854	bb	4.3	6.7
4	C07032012_6	Solvent							
5	C07032012_7	Standard	7.000	0.53	17107.541	17107.541	bb	5.9	-15.4
6	C07032012_8	Solvent							
7	C07032012_9	Standard	10.000	0.53	32489.557	32489.557	bb	10.9	9.1
8	C07032012_10	Solvent		0.54	1.653	1.653	db	0.4	
9	C07032012_11	Standard	13.000	0.53	38290.730	38290.730	bb	12.8	-1.6
10	20130710_1	Blank							
11	20130710_2	Blank							

Figura 23. Estándar Methamidofos.
Tomado de Iturra, 2012.

Descripción del cromatograma: Es la referencia de la curva de calibración

- Eje x: Registra las concentraciones de la curva en tiempo.
- Eje y: Registra el porcentaje de la intensidad de la señal del plaguicida.

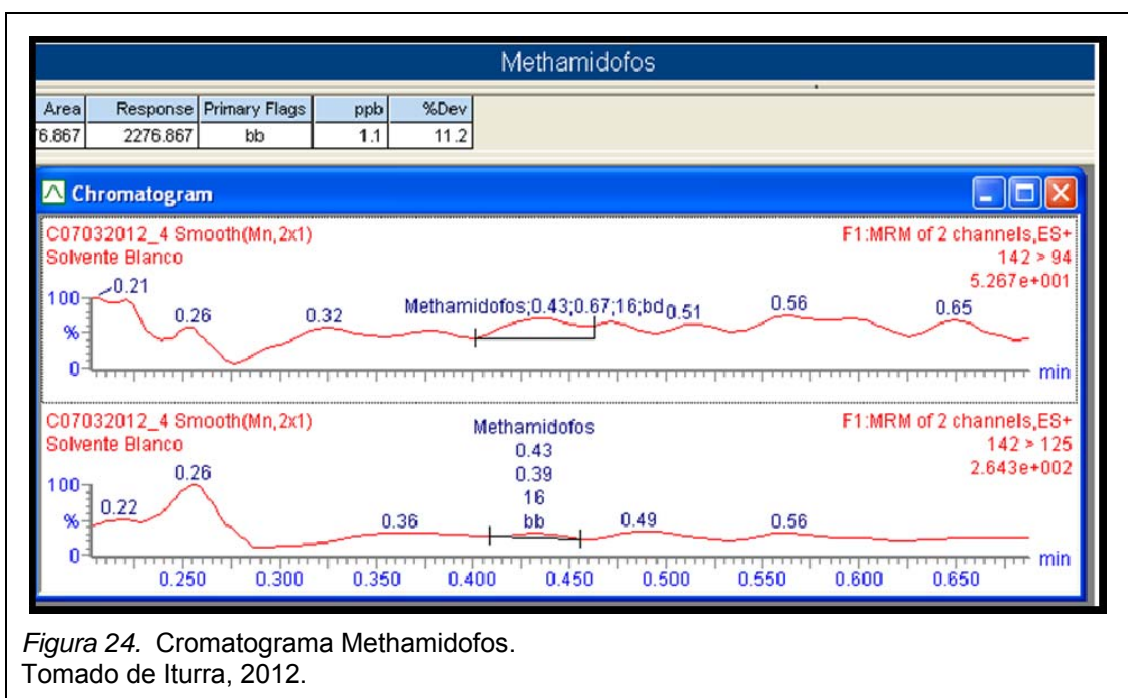


Figura 24. Cromatograma Methamidofos.
Tomado de Iturra, 2012.

3.1.1.2 Identificación de Cyromazin

Rango de cuantificación: 1,0 a 12,6 ppb.

Cyromazin									
#	Name	Type	Std. Conc	RT	Area	Response	Primary Flags	ppb	%Dev
1	C07032012_3	Standard	1.000	0.48	13430.460	13430.460	db	1.0	0.3
2	C07032012_4	Solvent							
3	C07032012_5	Standard	4.000	0.49	61931.035	61931.035	db	4.3	6.6
4	C07032012_6	Solvent							
5	C07032012_7	Standard	7.000	0.48	88969.500	88969.500	db	6.1	-13.1
6	C07032012_8	Solvent		0.48	2.405	2.405	dd	0.1	
7	C07032012_9	Standard	10.000	0.48	162411.609	162411.609	db	11.0	10.2
8	C07032012_10	Solvent		0.49	3.357	3.357	bb	0.1	
9	C07032012_11	Standard	13.000	0.49	186197.000	186197.000	db	12.6	-2.9
10	20130710_1	Blank							
11	20130710_2	Blank							

Figura 25. Estándar Cyromazin.
Tomado de Iturra, 2012.

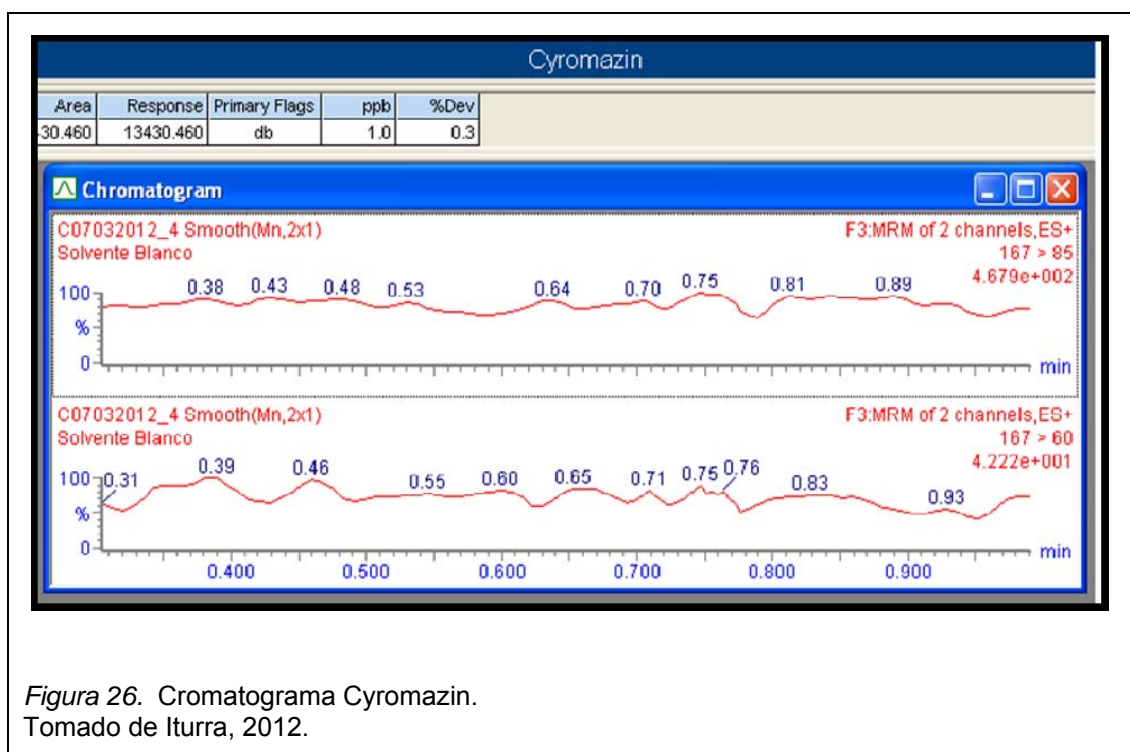


Figura 26. Cromatograma Cyromazin.
Tomado de Iturra, 2012.

3.1.1.3 Identificación de Propamocarb

Rango de cuantificación: 1,0 a 12,8 ppb.

Propamocarb									
#	Name	Type	Std. Conc	RT	Area	Response	Primary Flags	ppb	%Dev
1	C07032012_3	Standard	1.000	0.94	186650.859	186650.859	bb	1.0	-3.0
2	C07032012_4	Solvent		1.05	2.684	2.684	bbf		
3	C07032012_5	Standard	4.000	0.95	859366.000	859366.000	bb	4.5	12.8
4	C07032012_6	Solvent		0.96	21.280	21.280	bbf		
5	C07032012_7	Standard	7.000	0.95	1121215.250	1121215.250	bb	5.9	-15.8
6	C07032012_8	Solvent							
7	C07032012_9	Standard	10.000	0.95	2051464.875	2051464.875	bb	10.8	7.9
8	C07032012_10	Solvent							
9	C07032012_11	Standard	13.000	0.94	2438406.250	2438406.250	bb	12.8	-1.3
10	20130710_1	Blank		1.07	5.198	5.198	bbf		
11	20130710_2	Blank		1.00	5.735	5.735	bbf		

Figura 27. Estándar Propamocarb.
Tomado de Iturra, 2012.

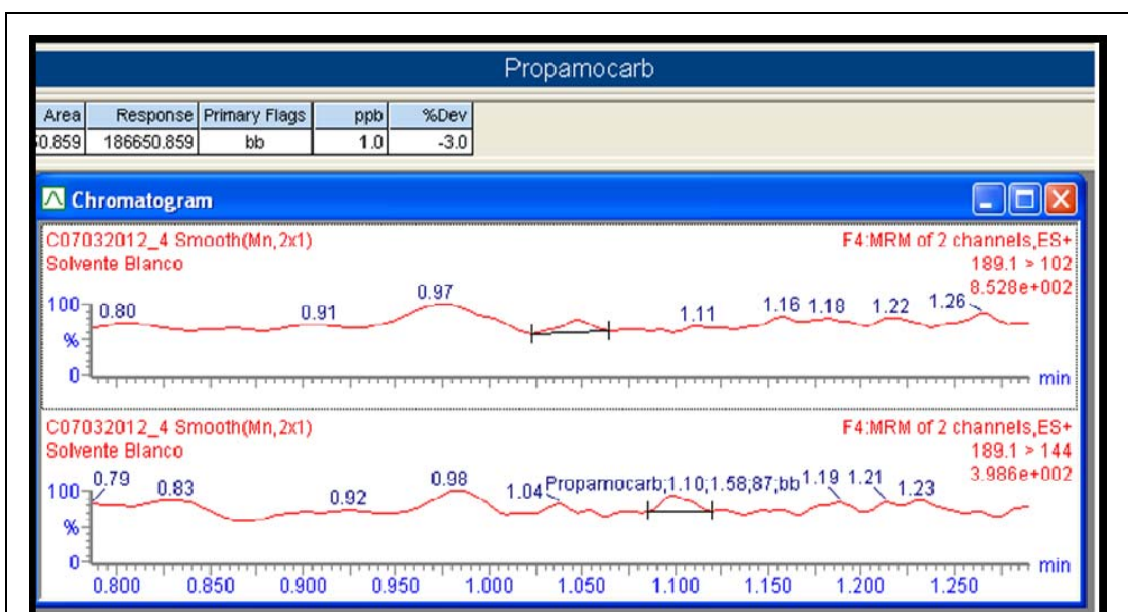


Figura 28. Cromatograma Propamocarb.
Tomado de Iturra, 2012.

3.1.1.4 Identificación de Metomil

Rango de cuantificación: 0,7 a 12,4 ppb.

Metomil									
#	Name	Type	Std. Conc	RT	Area	Response	Primary Flags	ppb	%Dev
1	C07032012_3	Standard	1.000	1.50	1436.390	1436.390	bb	0.7	-25.1
2	C07032012_4	Solvent		1.49	1.520	1.520	bdl		
3	C07032012_5	Standard	4.000	1.50	6854.609	6854.609	bb	4.6	14.2
4	C07032012_6	Solvent		1.56	0.464	0.464	bdl		
5	C07032012_7	Standard	7.000	1.50	8956.596	8956.596	bb	6.1	-13.5
6	C07032012_8	Solvent							
7	C07032012_9	Standard	10.000	1.50	16243.157	16243.157	bb	11.2	11.9
8	C07032012_10	Solvent		1.56	0.808	0.808	bdl		
9	C07032012_11	Standard	13.000	1.50	18015.527	18015.527	bb	12.4	-4.3
10	20130710_1	Blank		1.60	0.620	0.620	bdl		
11	20130710_2	Blank		1.60	0.462	0.462	bdl		

Figura 29. Estándar Metomil.
Tomado de Iturra, 2012.

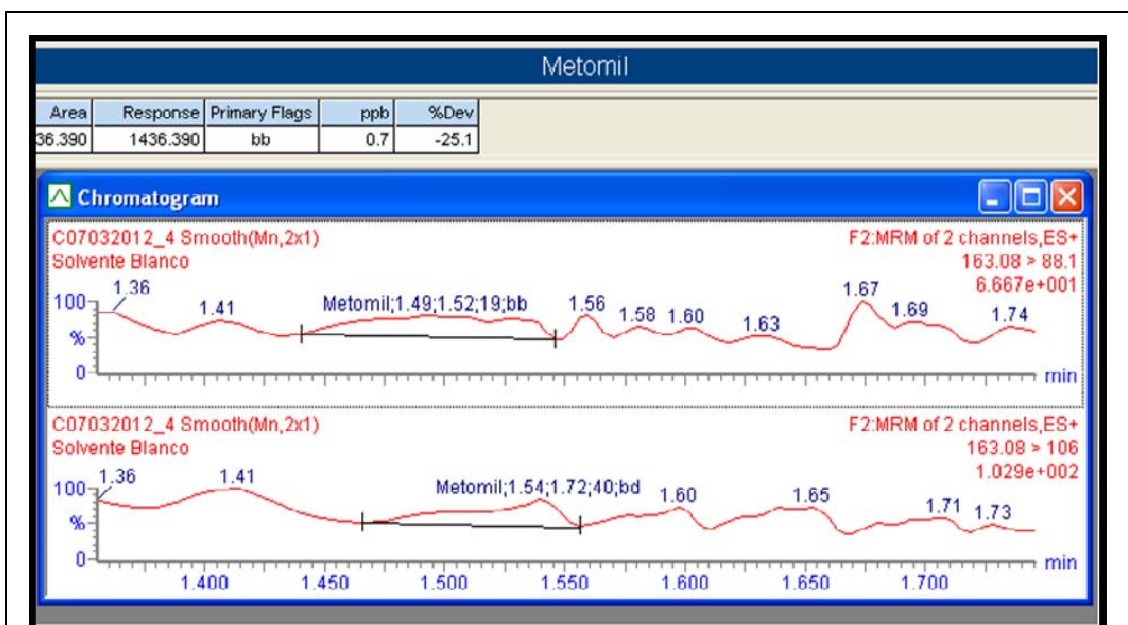


Figura 30. Cromatograma Metomil.
Tomado de Iturra, 2012.

3.1.1.5 Identificación de Cymoxanil

Rango de cuantificación: 0,5 a 12,2 ppb.

Cymoxanil									
#	Name	Type	Std. Conc	RT	Area	Response	Primary Flags	ppb	%Dev
1	C07032012_3	Standard	1.000	2.39	8823.527	8823.527	bb	0.5	-49.0
2	C07032012_4	Solvent							
3	C07032012_5	Standard	4.000	2.39	38285.020	38285.020	bb	4.7	17.0
4	C07032012_6	Solvent							
5	C07032012_7	Standard	7.000	2.39	50132.121	50132.121	bb	6.4	-9.2
6	C07032012_8	Solvent							
7	C07032012_9	Standard	10.000	2.39	84422.977	84422.977	bb	11.2	12.1
8	C07032012_10	Solvent							
9	C07032012_11	Standard	13.000	2.39	91733.023	91733.023	bb	12.2	-5.8
10	20130710_1	Blank							
11	20130710_2	Blank							

Figura 31. Estándar Cymoxanil.
Tomado de Iturra, 2012.

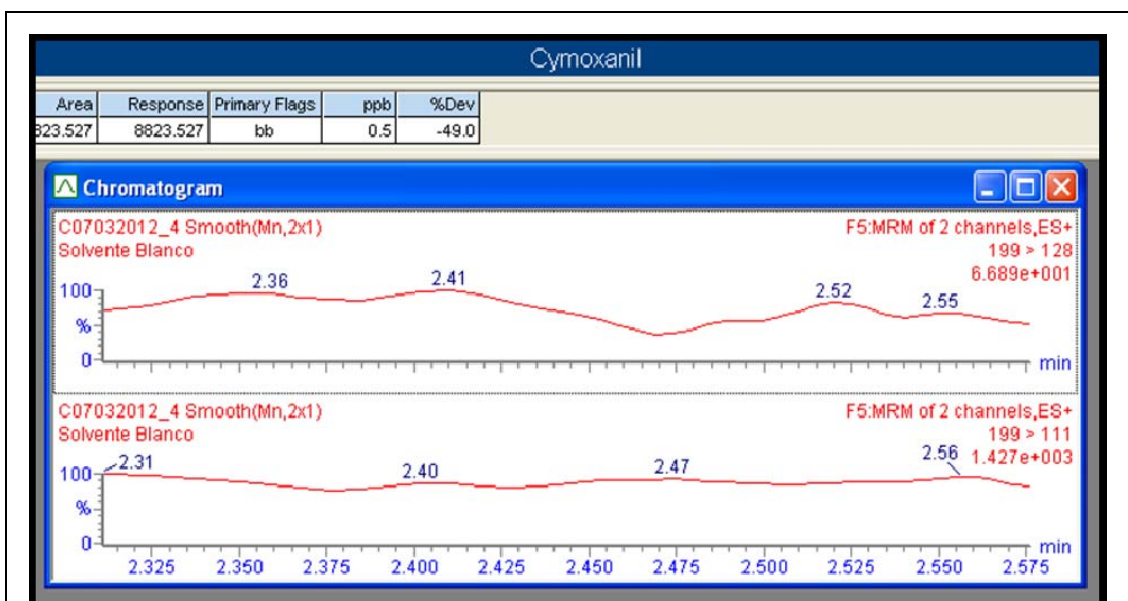


Figura 32. Cromatograma Cymoxanil.
Tomado de Iturra, 2012.

3.1.1.6 Identificación de Propoxur

Rango de cuantificación: 0,7 a 12,5 ppb.

Propoxur									
#	Name	Type	Std. Conc	RT	Area	Response	Primary Flags	ppb	%Dev
1	C07032012_3	Standard	1.000	3.14	14661.041	14661.041	bb	0.7	-27.5
2	C07032012_4	Solvent		3.14	30.930	30.930	bbl		
3	C07032012_5	Standard	4.000	3.14	63397.051	63397.051	bb	4.6	15.3
4	C07032012_6	Solvent		3.14	30.782	30.782	bbl		
5	C07032012_7	Standard	7.000	3.14	81701.125	81701.125	bb	6.1	-13.3
6	C07032012_8	Solvent		3.15	25.845	25.845	bbl		
7	C07032012_9	Standard	10.000	3.14	145046.734	145046.734	bb	11.1	11.2
8	C07032012_10	Solvent		3.14	25.479	25.479	bbl		
9	C07032012_11	Standard	13.000	3.14	161904.734	161904.734	bb	12.5	-4.1
10	20130710_1	Blank							
11	20130710_2	Blank							

Figura 33. Estándar Propoxur.
Tomado de Iturra, 2012.

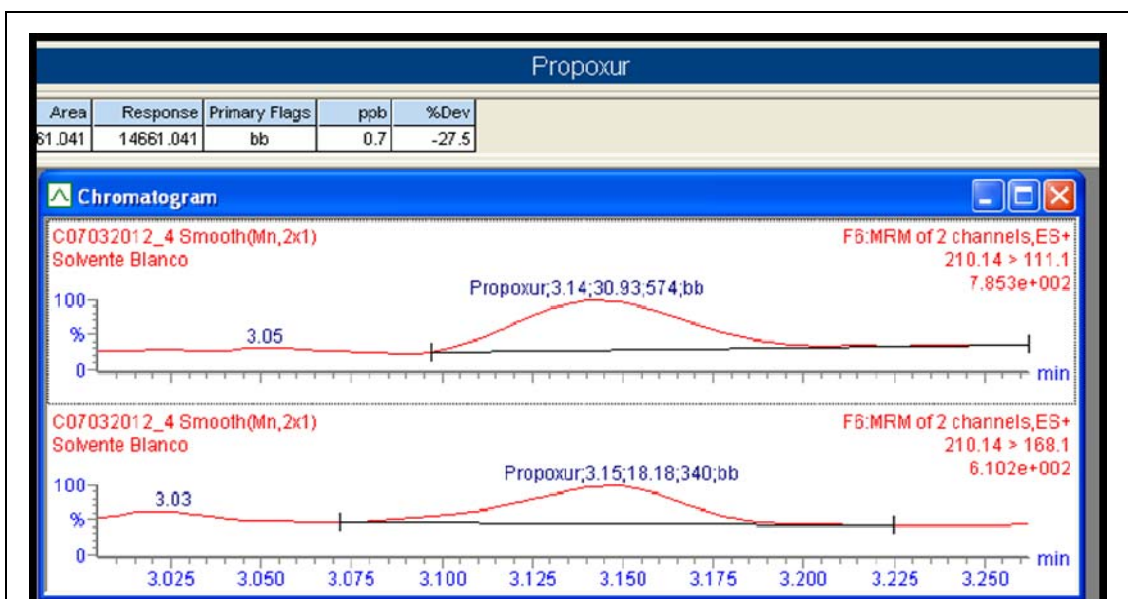


Figura 34. Cromatograma Propoxur.
Tomado de Iturra, 2012.

3.1.1.7 Identificación de Carbofuran

Rango de cuantificación: 0,8 a 12,5 ppb.

Carbofuran									
#	Name	Type	Std. Conc	RT	Area	Response	Primary Flags	ppb	%Dev
1	C07032012_3	Standard	1.000	3.18	166946.219	166946.219	bb	0.8	-23.7
2	C07032012_4	Solvent		3.19	62.664	62.664	bbl		
3	C07032012_5	Standard	4.000	3.18	716350.313	716350.313	bb	4.5	12.7
4	C07032012_6	Solvent		3.19	63.902	63.902	bcl		
5	C07032012_7	Standard	7.000	3.18	959647.875	959647.875	bb	6.2	-11.9
6	C07032012_8	Solvent		3.19	71.189	71.189	bcl		
7	C07032012_9	Standard	10.000	3.18	1683216.375	1683216.375	bb	11.1	11.0
8	C07032012_10	Solvent		3.19	66.472	66.472	bcl		
9	C07032012_11	Standard	13.000	3.19	1884298.750	1884298.750	bb	12.5	-4.1
10	20130710_1	Blank							
11	20130710_2	Blank							

Figura 35. Estándar Carbofuran.
Tomado de Iturra, 2012.

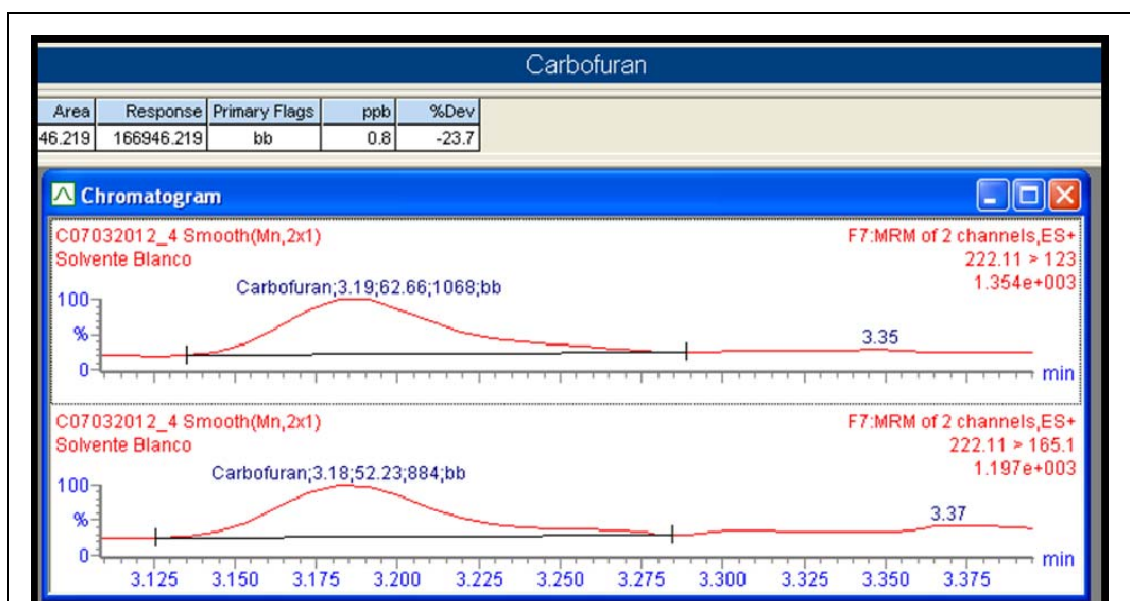


Figura 36. Cromatograma Carbofuran.
Tomado de Iturra, 2012.

3.1.2 Aplicación de Plaguicidas en el cultivo de tomate riñón realizadas previo el muestreo

Las aplicaciones realizadas por el agricultor son programadas, la semilla ya germinada a las 4 semanas se trasplanta, previamente preparan la tierra con abono orgánico, abono químico, desinfectantes 15 días antes del trasplante.

Aplican una mezcla de 2 plaguicidas para cuidar el cuello de la planta con esto se evita la pudrición causada por hongos y el corte del cuello. A los 15 días aplican otra mezcla de plaguicidas preventivos para evitar la mancha negra, mosca blanca, el ataque del minador y la caída de la flor; esta prevención la realizan cada 15 días variando las mezclas de plaguicidas para evitar la resistencia de plagas y enfermedades, hasta los 4 meses donde el producto está listo para cosecharse.

Si se presenta una enfermedad o plaga resistente se aplican curativos cada 8 días dependiendo de la resistencia del mismo. Adicionalmente se nutre el suelo cada 15 días a partir del trasplante de la planta. El riego se lo realiza cada 3 días dependiendo del clima con el fin de obtener una humedad adecuada para el invernadero.

Terminada la cosecha se arranca y quema los residuos del cultivo y esperan 1 mes para volver a sembrar. Cabe señalar que en los invernaderos investigados siempre se ha sembrado tomate riñón.

En la tabla 10 se detallan todas las aplicaciones de plaguicidas que fueron realizadas por el agricultor en los invernaderos investigados de acuerdo al número de muestreos que se realizó. Cabe señalar que el primer muestreo se lo realizó después de 15 días, el segundo muestreo a los 2 días, el tercer muestreo a los 5 días y el cuarto muestreo a los 2 días de la aplicación de plaguicidas por parte del agricultor en el cultivo.

Tabla 10. Aplicaciones de Plaguicidas del Agricultor según muestreos.

PRIMER MUESTREO	SEGUNDO MUESTREO	TERCER MUESTREO	CUARTO MUESTREO
Invernadero 1	Invernadero 1	Invernadero 2	Invernadero 2
Kuik (metomil)	Kuik (metomil)	Agronnate (metomil)	Lannate (metomil)
Crysabamet (abamectina)	Cuprocym (cymoxanil+oxicloruro de cobre)	New-mectin (abamectina)	Sharimida (imidacloprid)
Lanchero (metalaxil+oxicloruro de cobre)	Lanchero (metalaxil+oxicloruro de cobre)	Lanchero (metalaxil+oxicloruro de cobre)	Lanchero (metalaxil+oxicloruro de cobre)
Phyton (cobre pentahidratado)	Phyton (cobre pentahidratado)	Phyton (cobre pentahidratado)	Phyton (cobre pentahidratado)
Karate (lambda-cihalotrina)	Karate (lambda-cihalotrina)	Karate (lambda-cihalotrina)	Karate (lambda-cihalotrina)
Dovex (propamocarb)	Dovex (propamocarb)	Dovex (propamocarb)	Dovex (propamocarb)
Furadan (carbofuran)	-	-	Korso (carbendazin)
Bostok (cobre pentahidratado)	-	-	Galgo (clorpirifos + cipermetrina)
Kasumin (kasugamicina)	-	-	-

Como conclusión de la tabla 10 se puede observar que las aplicaciones realizadas durante los 4 muestreos fueron casi similares. Sin embargo, en el primer y cuarto muestreo se aplicaron 3 y 2 plaguicidas más respectivamente.

3.1.3 Codificación de las muestras

Todas las muestras que se analizaron fueron debidamente codificadas tal como se los detalla en la tabla 11.

Tabla 11. Codificación de muestras en el laboratorio.

	Tomate Riñón	Suelo	Agua
Muestreo 1	13288	13289	13290
Muestreo 2	13316	13317	13318
Muestreo 2	13319	13320	13321
Muestreo 2	13364	13365	13366

3.1.4 Resumen de resultados obtenidos

En la tabla 12 se presenta un pequeño resumen de los plaguicidas detectados en el laboratorio según los muestreos. Los mismos que dieron resultados numéricos en algunos casos, y en otros presentaron resultados bajo el límite de cuantificación (<LC).

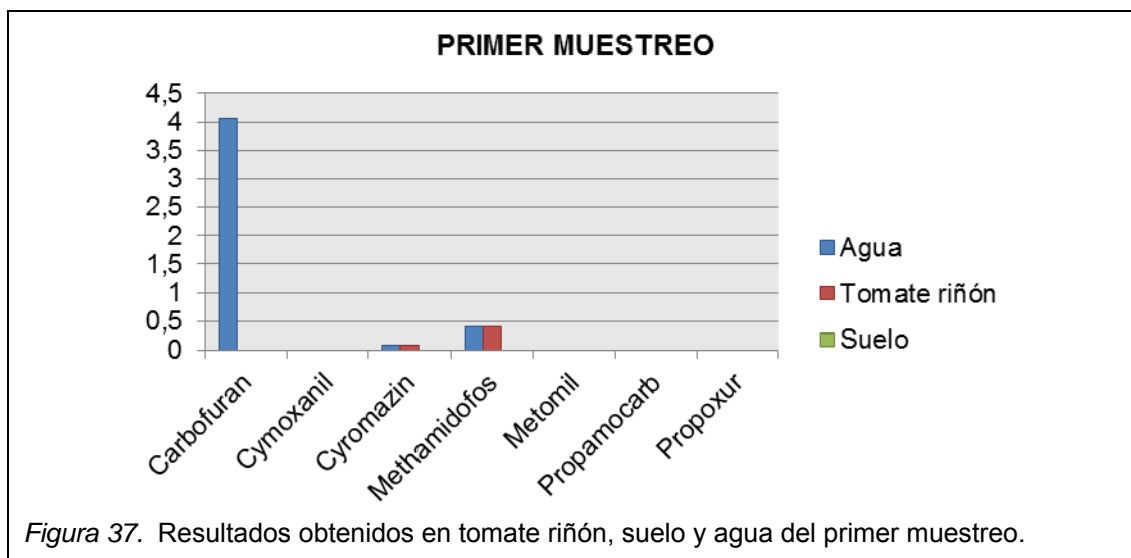
Tabla 12. Plaguicidas detectados en los análisis de laboratorio según los muestreos.

PRIMER MUESTREO	
Tomate riñón	ppb
Carbofuran	<LC
Cyromazin	0,1
Methamidofos	0,4
Metomil	<LC
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
Suelo	ppb
Carbofuran	<LC
Cymoxanil	<LC
Cyromazin	<LC
Metomil	<LC
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
Agua	ppb
Carbofuran	3,3 y 4,8
Cyromazin	0,1
Methamidofos	0,4
Metomil	<LC
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
SEGUNDO MUESTREO	
Tomate riñón	ppb
Carbofuran	<LC
Cymoxanil	<LC
Methamidofos	8,55 y 6,7
Metomil	<LC
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
Suelo	ppb
Carbofuran	<LC
Cymoxanil	<LC

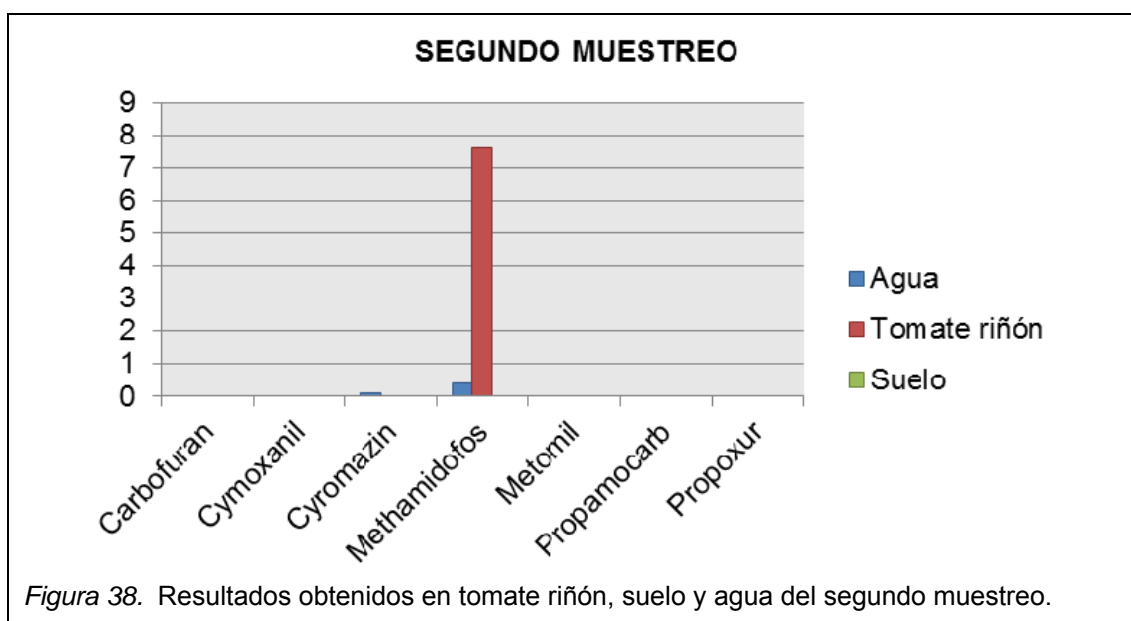
Metomil	<LC
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
Agua	ppb
Carbofuran	<LC
Cyromazin	0,1
Methamidofos	0,4 y 0,4
Metomil	<LC
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
TERCER MUESTREO	
Tomate riñón	ppb
Carbofuran	<LC
Cymoxanil	<LC
Cyromazin	0,1 y 0,1
Methamidofos	0,4
Metomil	0,2
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
Suelo	ppb
Carbofuran	0,5
Cyromazin	0,1 y 0,1
Methamidofos	0,4 y 0,4
Propoxur	<LC
Agua	ppb
Carbofuran	<LC
Cyromazin	0,1
Methamidofos	0,4 y 0,4
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
CUARTO MUESTREO	
Tomate riñón	ppb
Carbofuran	<LC
Methamidofos	0,4 y 0,4
Metomil	1,7 y 1,45
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
Suelo	ppb
Carbofuran	<LC
Cymoxanil	<LC
Metomil	<LC
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC
Agua	ppb
Carbofuran	<LC
Cyromazin	0,1
Metomil	<LC
Propamocarb	<LC
Propoxur	<LC

<LC: Menor al Límite de cuantificación.

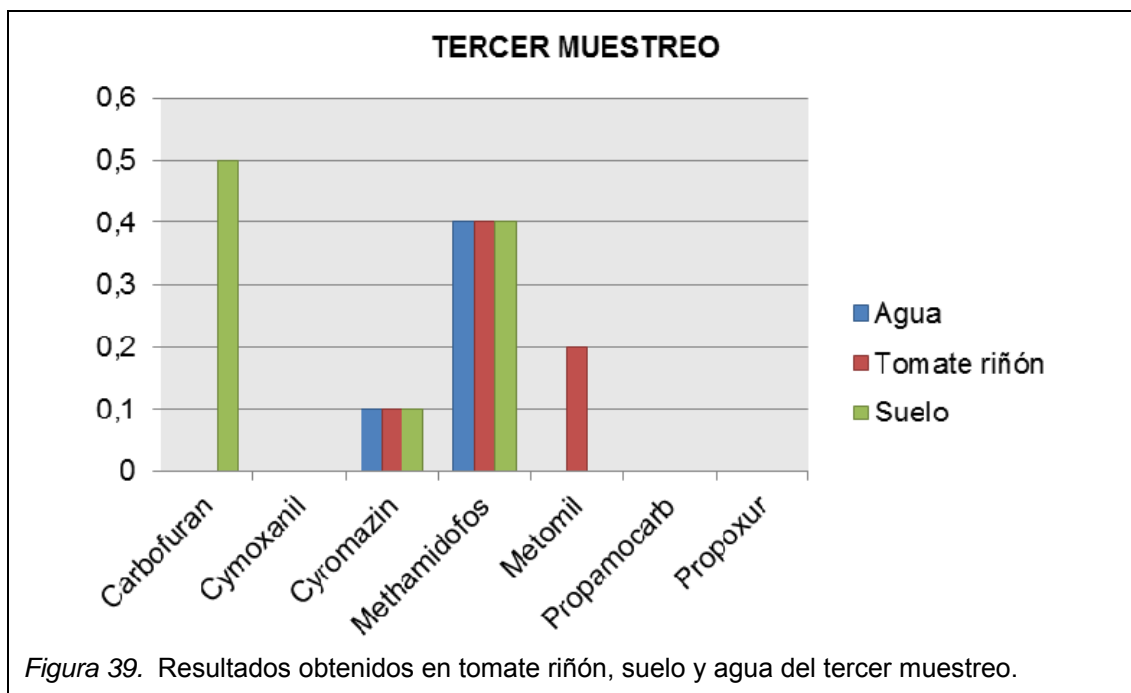
De acuerdo a la tabla 12 se han realizado las figuras 37, 38, 39 y 40 en las cuales se puede observar gráficamente la incidencia de los resultados obtenidos en cada uno de los 4 muestreos a nivel del alimento, suelo y agua.



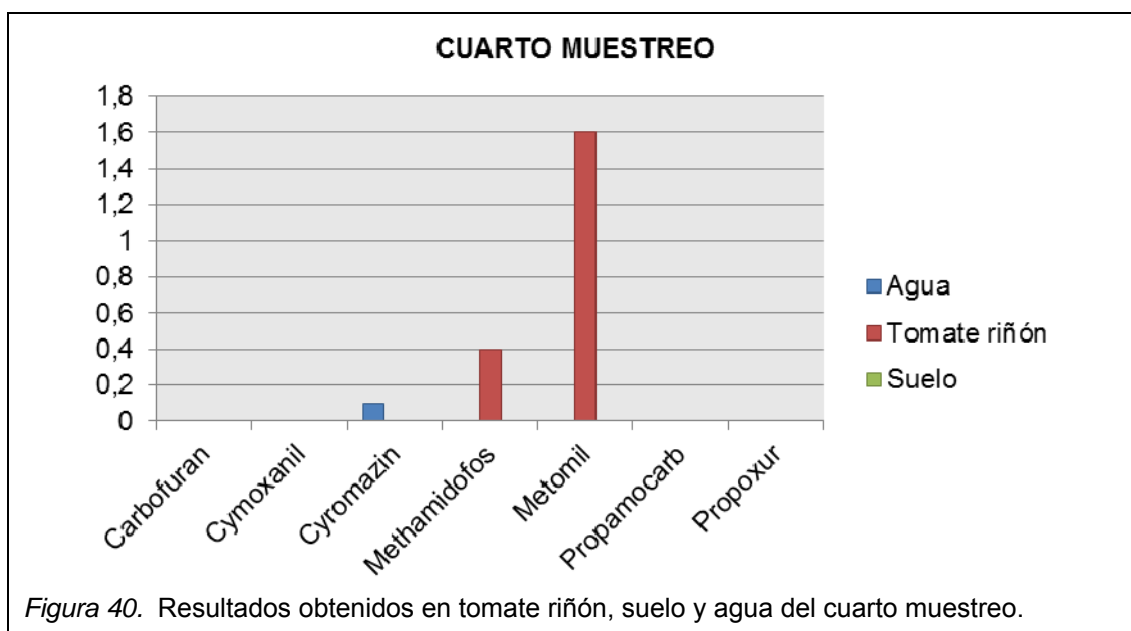
En conclusión de la figura 37 se determinó que se obtuvo resultado numérico en 3 plaguicidas: carbofuran, cyromazin y methamidofos.



En conclusión de la figura 38 se determinó que se obtuvo resultado numérico en 2 plaguicidas: cyromazin y methamidofos.



En conclusión de la figura 39 se determinó que se obtuvo resultado numérico en 4 plaguicidas: carbofuran, cyromazin, methamidofos y metomil.



En conclusión de la figura 40 se determinó que se obtuvo resultado numérico en 3 plaguicidas: cyromazin, methamidofos y metomil.

Los reportes completos de los análisis obtenidos en el equipo se adjuntan en anexo 4, en el que se detalla los resultados de cada una de las muestras analizadas debidamente codificadas para su fácil identificación.

4 CAPÍTULO IV: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El grupo de plaguicidas de control químico para el cultivo de tomate riñón descritos anteriormente en la tabla 5 cuenta con 78 plaguicidas que están sugeridos para este cultivo en el control de plagas y enfermedades, pero sólo se realizó la aplicación de 13 plaguicidas por parte del agricultor en el caso de estudio y de estos sólo 7 se detectaron, cabe indicar que en el laboratorio no se cuenta con todos los estándares de plaguicidas aplicados.

De las 24 muestras tomadas de las 4 recolecciones de tomate, suelo y agua que fueron analizadas en el laboratorio bajo los 29 estándares disponibles se obtuvieron resultados reincidentes en 7 plaguicidas: carbofuran, cymoxanil, cyromazin, methamidofos, metomil, propamocarb y propoxur.

Sin embargo, sólo 4 de estos dieron una respuesta sobre el límite de detección los mismos que son carbofuran, cyromazin, methamidofos y metomil.

Debido a que el Ecuador no cuenta con una normativa que establezca los Límites Máximos de Residuos (LMR) de plaguicidas nacionales se han adoptado los establecidos por el Codex Alimentarius y de la Unión Europea (UE), para el control de los mismos en los cultivos de nuestro país y para este análisis.

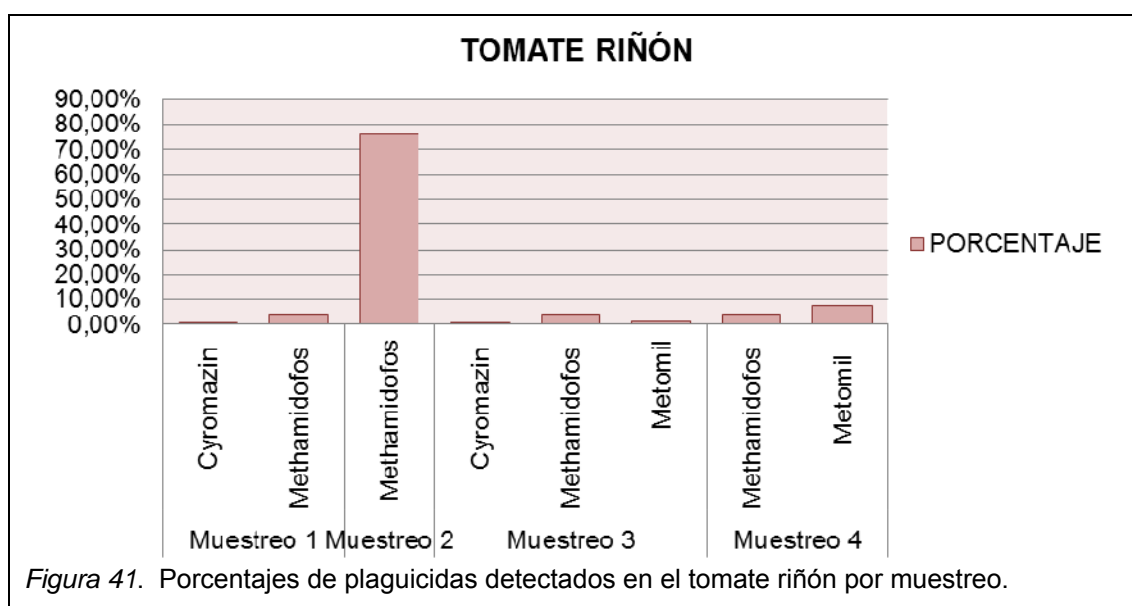
En la tabla 13 se observan los plaguicidas encontrados en **tomate riñón**, el promedio de la concentración detectada de ingrediente activo por muestra en ppb y los Límites Máximos de Residuos (LMR) establecidos por el Codex Alimentarius y por la Unión Europea en ppb.

Los valores establecidos por el Codex y por la unión Europea se encuentran expresados en mg/l ó mg/Kg es decir partes por millón (ppm); por lo que se multiplicó por 1000 para poderlo expresar en ppb y poder comparar los resultados.

Tabla 13. Plaguicidas detectados con los LMR en tomate riñón.

Tomate riñón	Plaguicida detectado	Residuos encontrados (ppb)	LMR Codex Alimentarius (ppb)	LMR Unión Europea (ppb)
Muestreo 1	Cyromazin	0,1	No establecido	1000
	Methamidofos	0,4	No establecido	10
Muestreo 2	Methamidofos	7,63	No establecido	10
Muestreo 3	Cyromazin	0,1	No establecido	1000
	Methamidofos	0,4	No establecido	10
	Metomil	0,2	1000	20
Muestreo 4	Methamidofos	0,4	No establecido	10
	Metomil	1,56	1000	20

En base a la tabla 13 se realizó la figura 41 en la cual se obtuvo porcentajes de los plaguicidas que se detectaron en el tomate riñón de acuerdo a los 4 muestreos realizados.



Como conclusión de la figura 41 se pudo determinar lo siguiente:

- En el primer, tercer y cuarto muestreo de tomate riñón los resultados de methamidofos representan el 4% del valor establecido en LMR por la Unión Europea, por lo tanto se encuentran dentro de los parámetros.

- En el primer y tercer muestreo de tomate riñón los resultados de cyromazin representan el 0,01% del valor establecido en LMR por la Unión Europea, por lo tanto se encuentran dentro de los parámetros.
- En el tercer y cuarto muestreo de tomate riñón los resultados de metomil representan el 1% y el 7,8% respectivamente del valor establecido en LMR por la Unión Europea, por lo tanto se encuentran dentro de los parámetros.
- En el segundo muestreo de tomate riñón los resultados de methamidofos representan el 76.3% del valor establecido en LMR por la Unión Europea, aunque los resultados no superan el valor límite establecido, este resultado se acerca mucho al límite de residualidad y por otro lado la detección de este plaguicida es constante en todos los muestreos realizados.

Considerando estos resultados se determina que la aplicación de los plaguicidas en los invernaderos de tomate riñón estudiados no han excedido las dosis establecidas, dado que no se ha encontrado una alta residualidad en el producto cosechado y por consiguiente no se esperaría un impacto negativo sobre la salud del consumidor.

En la tabla 14 se observan los plaguicidas encontrados en el **suelo**, el promedio de la concentración detectada de ingrediente activo por muestra en ppb y los Valores Máximos Permitidos establecidos por el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULAS, Libro VI. Anexo 2) sobre el uso de suelo Agrícola expresado en ppb que se muestra en la tabla 15.

Los valores establecidos por el TULAS se encuentran expresados en mg/Kg es decir partes por millón (ppm); por lo que se multiplicó por 1000 para poderlo expresar en ppb y poder comparar con los resultados obtenidos.

Tabla 14. Plaguicidas detectados con los VMP en suelo.

Suelo	Plaguicida detectado	Residuos encontrados (ppb)	VMP TULAS Uso del Suelo Agrícola (ppb)
Muestreo 1	-	-	-
Muestreo 2	-	-	-
Muestreo 3	Carbofuran	0,5	10
	Cyromazin	0,1	No establecido
	Methamidofos	0,4	No establecido
Muestreo 4	-	-	-

Tabla 15. Valores Máximos Permitidos establecidos por el TULAS sobre el uso de suelo Agrícola.

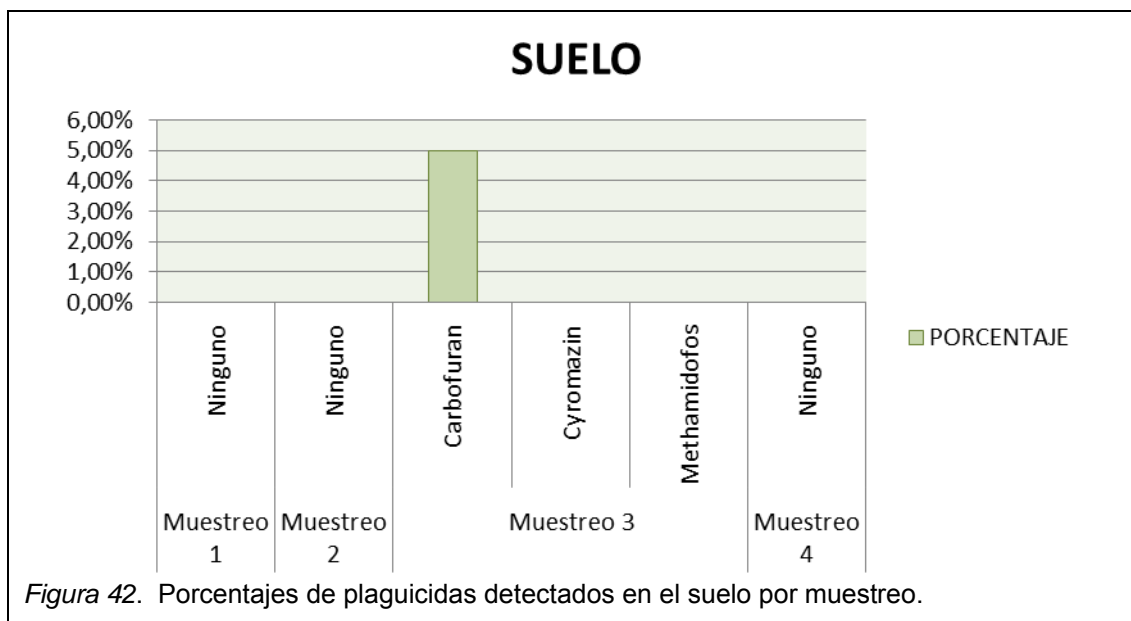
Sustancia	Unidades (Concentración en Peso Seco)	USO DEL SUELO			
		Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
Pirenos Hidrocarburos Clorinados	mg/kg	0.1	10	10	10
Bifenilospoliclorados (PCBs) total	mg/kg	0.5	1.3	33	33
Clorinados Alifáticos (cada uno)	mg/kg	0.1	5	50	50
Clorobencenos (cada uno)		0.05	2	10	10
Tetracloroetilenos	mg/kg	0.1	0.2	0.5	0.6
Tricloroetileno	mg/kg	0.1	3	30	30
Pesticidas					
Pesticidas organoclorados y sus Metabolitos totales	mg/kg	0.1	0.1	0.1	0.1
Aldrin					
Dieldrin					
Clordano					
DDT(total) ¹					
Endosulfan					
(total) ²					
Endrin (total) ³	mg/kg	0.01	0.01	0.01	0.01
Heptacloro ⁴	mg/kg	0.01	0.01	0.01	0.01
Hexaclorociclohexano (todos los isómeros) ⁵	mg/kg	0.01	0.01	0.01	0.01
Atrazina	mg/kg	0.005	0.005	0.005	0.005
Carbofuran	mg/kg	0.01	0.01	0.01	0.01
Orgánicos		-	-	-	-
Misceláneos		-	-	-	-
Alifáticos no Clorinados (cada uno)	mg/kg	0.3	-	-	-

Notas: n.d. no disponible

*: Total: La concentración total es la suma de la concentración de los constituyentes individuales de los pesticidas listados

Tomado de TULAS

En base a la tabla 14 se realizó la figura 42 en la cual se obtuvo porcentajes de los plaguicidas que se detectaron en el suelo de acuerdo a los 4 muestreos realizados.



Como conclusión de la figura 42 se pudo determinar lo siguiente:

- El TULAS establece el Valor Máximo Permitido en carbofuran tal como se lo puede observar en el Anexo 5.1, por lo que el resultado del mismo representan el 5% del valor establecido determinándose que se encuentran dentro de los parámetros.

Con respecto a este componente del análisis realizado en suelo se determina que no se cuenta con parámetros de regulación establecidos que permitan realizar un mejor análisis sobre residuos de plaguicidas en el suelo, no obstante con estas limitaciones se podría concluir que la aplicación de los plaguicidas para el control químico de plagas en los invernaderos estudiados no ha dejado concentraciones elevadas en el suelo.

Sin embargo, con respecto al carbofuran se destaca su persistencia en casi todos los muestreos, lo que confirma su comportamiento ambiental con tiempos

de vida media prolongados, lo cual si podría influir en la biota y futuros cultivos sino se lleva a cabo una buena práctica del control cultural, periodos de intervalo entre las aplicaciones y dosificaciones adecuadas.

En la tabla 16 se observan los plaguicidas encontrados en el **agua**, el promedio de la concentración detectada de ingrediente activo por muestra en ppb y los Límites Máximos Permisibles establecidos por la Norma Técnica del Distrito Metropolitano de Quito (Anexo A) por cuerpo receptor y los establecidos por el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULAS, Libro VI. Anexo 1) para agua de consumo humano y uso doméstico expresados en ppb que se muestran en la tabla 17 y tabla 18 respectivamente.

Los valores establecidos por la Norma Técnica del DMQ y el TULAS se encuentran expresados en mg/l es decir partes por millón (ppm); por lo que se multiplicó por 1000 para poderlo expresar en ppb y poder comparar con los resultados obtenidos.

Tabla 16. Plaguicidas detectados con los LMP en agua.

Agua	Plaguicida detectado	Residuos encontrados (ppb)	LMP Norma Técnica por cuerpo receptor (ppb)	LMP TULAS agua de consumo humano y doméstico (ppb)
Muestreo 1	Carbofuran	4,05	-	100
	Cyromazin	0,1	-	-
	Methamidofos	0,4	100	100
Muestreo 2	Cyromazin	0,1	-	-
	Methamidofos	0,4	100	100
Muestreo 3	Cyromazin	0,1	-	-
	Methamidofos	0,4	100	100
Muestreo 4	Cyromazin	0,1	-	-

Norma Técnica del Distrito Metropolitano de Quito

Tabla 17. Límites Máximos Permisibles establecidos por la Norma Técnica del DMQ (Anexo A) por cuerpo receptor.

PARÁMETROS	EXPRESADO COMO	UNIDAD	LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE	
			Alcantarillado	Cauce de agua
Organoclorados totales	Concentración	Mg/l	0,05	0,05
Organofosforados totales	Concentración	Mg/l	0,1	0,1

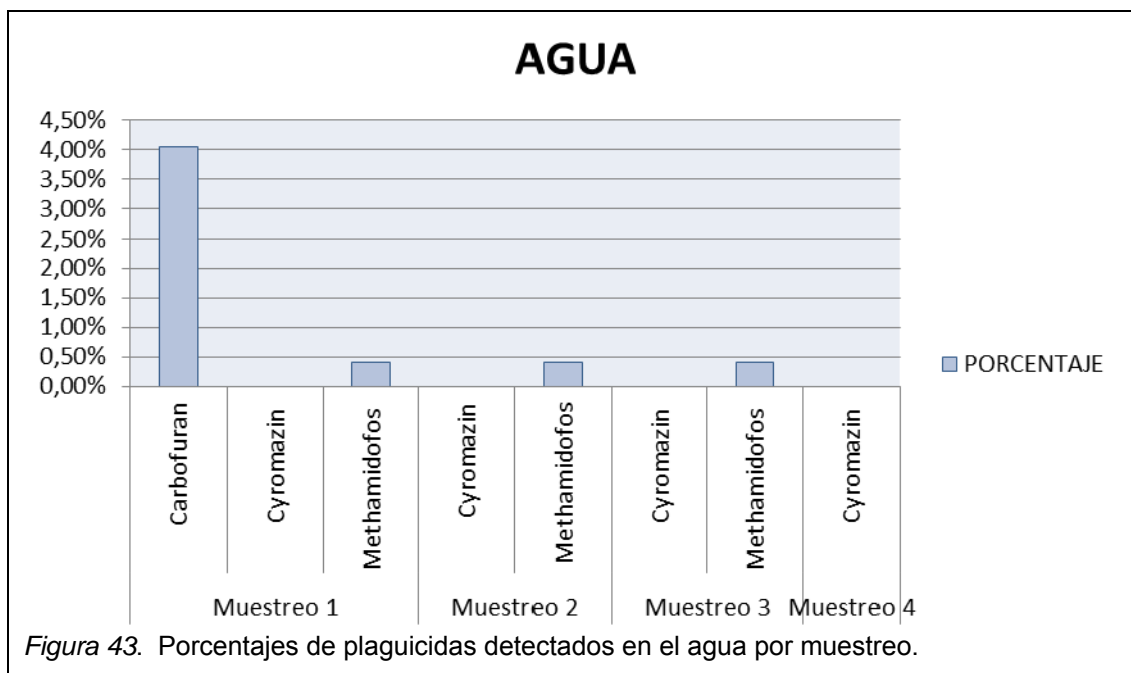
Tomado de Norma Técnica DMQ.

Tabla 18. Límites Máximos Permisibles establecidos por la Norma Técnica del Distrito Metropolitano de Quito (Anexo A) por cuerpo receptor.

Parámetros	Expresado Como	Unidad	Límite Máximo Permissible
Plata (total)	Ag	mg/l	0,05
Plomo (total)	Pb	mg/l	0,05
Potencial de Hidrógeno	pH		6-9
Selenio (total)	Se	mg/l	0,01
Sodio	Na	mg/l	200
Sulfatos	SO ₄ ⁻	mg/l	250
Sólidos disueltos totales		mg/l	500
Temperatura	°C		Condición Natural +/- 3 grados
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	0,5
Turbiedad		UTN	10
Uranio Total		mg/l	0,02
Vanadio	V	mg/l	0,1
Zinc	Zn	mg/l	5,0
Hidrocarburos Aromáticos			
Benceno	C ₆ H ₆	mg/l	0,01
Benzo-a- pireno		mg/l	0,00001
Pesticidas y Herbicidas			
Organoclorados totales	Concentración de organoclorados totales	mg/l	0,01
Organofosforados y carbamatos	Concentración de organofosforados y carbamatos totales.	mg/l	0,1
Toxafeno		µg/l	0,01
Compuestos Halogenados			
Tetracloruro de carbono		mg/l	0,003
Dicloroetano (1,2-)		mg/l	0,01
Tricloroetano (1,1,1-)		mg/l	0,3

Tomado de TULAS

En base a la tabla 16 se realizó la figura 43 en la cual se obtuvo porcentajes de los plaguicidas que se detectaron en el agua de acuerdo a los 4 muestreos realizados.



Como conclusión de la figura 43 se pudo determinar lo siguiente:

- En el primer, segundo, tercer y cuarto muestreo de agua los resultados de cyromazin no pudieron ser comparados al no existir LMP para plaguicidas triazínicos en la Norma Técnica del DMQ y en el TULAS tal como se lo puede observar en el Anexo 5.2.
- En el primer, segundo y tercer muestreo de agua los resultados de methamidofos representan el 0,4% del valor establecido en LMP por la Norma Técnica del DMQ y por el TULAS, por lo tanto se encuentran dentro de los parámetros regulatorios.
- En el primer muestreo de agua los resultados de carbofuran representan el 4,05% del valor establecido en LMP por el TULAS, por lo que se encuentran dentro de los parámetros regulatorios.

En este componente de análisis y al igual que en el suelo, se determina que no existe en la regulación ecuatoriana parámetros específicos para los plaguicidas estudiados que permitan realizar un mejor análisis sobre sus residuos en el

agua. No obstante con estas limitaciones se podría decir o concluir que la aplicación de los plaguicidas en los cultivos estudiados no ha dejado concentraciones elevadas en el pozo de agua investigado y sin embargo, para el agua de consumo humano y doméstico no se podría aceptar la presencia de estos plaguicidas que la contaminan, por lo que requiere evitar el uso o tratar el agua previa su utilización.

Adicionalmente analizando los resultados obtenidos con relación a las aplicaciones realizadas por el agricultor detallado en la tabla 10, se puede determinar que de todos estos productos sólo se detectaron los siguientes al no contar con los estándares de todos los plaguicidas aplicados y que son:

- Del primer muestreo: carbofuran, metomil y propamocarb en tomate riñón, suelo y agua.
- Del segundo muestreo: cymoxanil, metomil y propamocarb en tomate riñón y suelo.
- Del segundo y tercer muestreo: metomil y propamocarb en tomate riñón y agua.
- Del tercer muestreo: propamocarb en agua.
- Del cuarto muestreo: metomil y propamocarb en tomate riñón, suelo y agua.

Tomando en consideración que el carbofuran se aplicó solamente en el primer muestreo, no obstante en los análisis posteriores se detectó su presencia que aunque se encuentra dentro de los rangos del estándar y bajo el límite de detección en nivel del alimento, suelo y agua; dada su permanente presencia en los resultados, se confirma la persistencia en el ambiente de este plaguicida en agua y suelo, y dada su toxicidad para aves como para peces y humanos es

motivo de preocupación. Por lo que es importante señalar que ya se han tomado acciones de control. A partir del 1ro de marzo del 2013 en Estados Unidos se prohibió el uso de carbofuran y en el Ecuador el 18 de octubre del 2013 mediante Resolución DAJ-20133FA-0201.0136 se expidió finalmente la resolución por parte de AGROCALIDAD sobre la prohibición de este plaguicida en el territorio nacional por presentar un alto riesgo de residualidad para el ambiente y para cultivos de consumo humano. Sin embargo, la aplicación de carbofuran todavía se seguirá realizando a que existe un plazo de 6 meses a 1 año para que definitivamente desaparezca este producto del mercado. (AGROCALIDAD, 2013)

De los 7 plaguicidas reincidentes en los resultados sólo 4 dieron un resultado numérico dentro de los rangos establecidos por cada estándar. Sin embargo, 3 de estos el cyromazin, methamidofos y propoxur no fueron aplicados pero sí se los detectó, por lo que se revisa el comportamiento ambiental y su toxicidad no sólo de los 3 sino de los 7 plaguicidas detectados para realizar este análisis, descritos en la tabla 19.

Tabla 19. Lista de los 7 plaguicidas detectados en los análisis de tomate riñón, suelo y agua; basado en comportamiento ambiental y efecto tóxico humano.

INGREDIENTE ACTIVO	CAT. TOX.	COMPORTAMIENTO AMBIENTAL	EFECTO TÓXICO HUMANO	
			AGUDO	CRÓNICO
Carbofuran (Insecticida y Nematicida)	Ib	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el aire es 15 horas, en el suelo es 30 a 60 días y en agua de 1,2 horas a 38 días. Tiene muy alta movilidad en el suelo. Presenta potencial de lixiviar en suelos. La bioconcentración en organismos acuáticos es alta. Es tóxico para peces y extremadamente tóxico para aves. 	Neurotoxicidad (inhibición de la enzima acetilcolinesterasa) Intoxicación leve produce dolor de cabeza, náuseas, mareos, visión borrosa, sudoración excesiva, salivación, dolores musculares, lagrimeo, vómitos, diarrea, y malestar severo. La intoxicación grave puede producir convulsiones, coma, edema pulmonar, parálisis muscular y muerte por asfixia.	Grupo E: No probable carcinogénico. La toxicidad crónica puede afectar la función del sistema nervioso.
Cymoxanil (Fungicida)	III	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el aire es 64 horas, en el suelo es 25 días y en agua es 120 días. Tiene movilidad muy alta a moderada en el suelo. La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. Muy tóxico para organismos acuáticos. 	Moderada irritación dérmica y ocular. Es irritante para el sistema respiratorio.	Grupo E: No probable carcinogénico
Cyromazin (Insecticida y Acaricida)	U	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el aire es 12,7 días y en el suelo es 189 días y en agua es 94 a 254 días. Tiene movilidad baja a moderada en el suelo. Se degrada por acción microbiana. La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. Moderadamente tóxico para aves y peces 	Irritación dérmica, ocular y de las vías respiratorias.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad.
Methamidofos (Insecticida y acaricida)	Ib	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el aire es 12 horas, en el suelo es de 4 a 7,5 días y en agua de 3,3 a 87 días. Tiene movilidad muy alta en el suelo. Se degrada por acción microbiana. La bioconcentración en organismos acuáticos es baja. Muy tóxico para micro crustáceos, aves y abejas. 	Irritación dérmica, ocular y de las vías respiratorias. Neurotoxicidad (inhibición de la enzima acetilcolinesterasa) Intoxicación leve produce vómitos, náuseas, visión borrosa, dolor ocular, dificultad de hablar, espasmos de la lengua y parpados, debilidad. La intoxicación grave puede producir dificultad de respirar, excesiva secreción de saliva y moco, hipertensión, incontinencia, convulsiones, como y muerte por asfixia.	Grupo E: No probable carcinogénico. La toxicidad crónica puede producir neuropatías.
Metomil (Insecticida)	Ib	<ul style="list-style-type: none"> La vida media en el aire es 58 horas, en el suelo es 3 a 14 días y en agua es 20 a 56 semanas. Tiene movilidad moderada en el suelo. La bioconcentración en organismos acuáticos es moderada a alta. Altamente tóxico para abejas y aves. 	Puede causar Neurotoxicidad (inhibición de la enzima acetilcolinesterasa) Dolor de cabeza, mareos, debilidad, ataxia, temblores, náuseas. La intoxicación grave puede producir irritación pulmonar y la muerte.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad. La toxicidad crónica puede afectar la función del sistema nervioso.
Propamocarb (Fungicida)	U	<ul style="list-style-type: none"> Tiempo de vida media en el suelo es 30 días y en agua es 35 días. Tiene alta movilidad en el suelo. Se degrada por acción microbiana. Bioconcentración en organismos acuáticos es baja. Se degrada a dióxido de carbono, por lo que no es persistente en agua y suelo. 	Irritación dérmica y ocular.	Grupo E: Ausencia de carcinogenicidad
Propoxur (Insecticida)	III	<ul style="list-style-type: none"> Tiempo de vida media en el aire es 12 horas, en el suelo de 80 a 210 días y agua es de 88 horas. Tiene muy alta movilidad en el suelo. Bioconcentración en organismos acuáticos es baja. Alta a moderadamente tóxico para aves, poco a moderadamente tóxico para peces 	Moderada irritación dérmica, ocular y de las vías respiratorias. Neurotoxicidad (inhibición de la enzima acetilcolinesterasa) Intoxicación leve produce sudoración, vómitos, náuseas, diarrea, pérdida de coordinación. La intoxicación grave puede producir taquicardia, coma, convulsiones, daño al hígado, mutaciones edema pulmonar y muerte.	Grupo C: Posible carcinogénico.

Adaptado de National Library of Medicine, (2013).

Respecto a los 3 plaguicidas mencionados anteriormente es decir cyromazin, methamidofos y propoxur que no fueron aplicados pero sí se los detectó se pudo encontrar cyromazin en agua en los 4 muestreos; confirmando lo antes indicado respecto a su vida media prolongada en este medio; y en tomate riñón y suelo en el primer y tercer muestreo donde también es persistente. Por lo que se puede afirmar que se debe a aplicaciones anteriores de éste debido a su tiempo de vida media en agua de 94 a 254 días se lo pudo encontrar de manera reincidente durante los 4 muestreos, pues es el plaguicida más persistente tanto en agua como en suelo de este grupo detectado.

Cabe señalar que pudo haber existido contaminación del pozo de agua al utilizar el mismo balde para la mezcla de los plaguicidas y para recolectar agua.

En methamidofos se encontró residualidad constante en tomate riñón en los 4 muestreos, en agua en el primer, segundo y tercer muestreo y en suelo sólo en el tercer muestreo. De esto se puede deducir que este plaguicida al tener un tiempo de vida media en agua de 3,3 a 87 días, por la contaminación de agua por la mezcla antes indicada que también se realizó con el cyromazin, y porque las dosis y frecuencia de aplicación del agricultor pudieron ser elevadas con lo que se contaminó el agua y dejó residualidad en el alimento, lo cual si es perjudicial para la salud humana ya que al ser un plaguicida de clasificación Ib podría ocasionar daños severos de tipo neutotóxico en el ser humano, como se indicó anteriormente. Al ser un producto de consumo frecuente aunque los valores no están fuera de los parámetros, el consumo prolongado en dosis bajas, pueden llevar a afecciones de tipo crónico.

En propoxur se encontró residualidad constante en tomate riñón, suelo y agua en los 4 muestreos; esto se debe a que el tiempo de vida media en suelo es de 80 a 210 días es decir un tiempo largo de permanencia por lo que en el suelo si se lo pudo detectar, en el agua el tiempo de vida media es de 3 a 4 días. Sin embargo, al no ser significativo pudo ocurrir la contaminación por la mezcla en el balde con residuos de varios plaguicidas.

Estos 3 plaguicidas: cyromazin, methamidofos y propoxur pudieron ser aplicados en cultivos anteriores y por tiempo de vida media y por materiales contaminados que fueron utilizados pudieron quedar remanentes en el cultivo en tomate riñón, suelo y agua; por lo que fueron detectados sin ser aplicados previo los muestreos realizados.

Respecto a los plaguicidas que si fueron aplicados y detectados es decir el carbofuran, cymoxanil, metomil y propamocarb versus el tiempo de aplicación realizada por el agricultor, se dedujo que respecto al carbofuran fue aplicado 15 días antes de realizarse la recolección de las muestras y como ya se mencionó anteriormente sólo se lo aplicó en el primer muestreo, de este plaguicida se obtuvo respuesta reincidente en los 4 muestreos tanto en tomate riñón, suelo y agua, dado su tiempo de vida media prolongado en suelo de 30 a 120 días y medianamente prologando en agua de 1,2 horas a 38 días se lo pudo detectar dada su persistencia.

El cymoxanil fue aplicado únicamente en el segundo muestreo 2 días previo la recolección de las muestras, de este plaguicida se obtuvo respuesta en el primer y cuarto muestreo en suelo, en el tercer muestreo en tomate riñón y en el segundo muestreo en tomate riñón y agua. De esto se puede deducir que en el segundo muestreo se lo detectó debido a su corto periodo entre la aplicación y el muestreo, sus tiempos de vida media moderadamente prolongado en el suelo de 25 días y prolongado en el agua de 60 días, respecto al primer, tercer y cuarto muestreo se puede mencionar que pudo existir residuos del plaguicida en algún material utilizado para la mezcla por lo que se lo detectó.

El metomil fue aplicado en el primer muestreo a los 15 días, en el segundo muestreo a los 2 días, en el tercer muestreo a los 5 días y en el cuarto muestreo a los 2 días previo la recolección de las muestras, de este plaguicida se obtuvo respuesta reincidente en el primer, segundo y cuarto muestreo tanto en tomate riñón, suelo y agua; y respuesta en tomate riñón y agua en el tercer muestreo, debido a su tiempo de vida media medianamente prologando en

suelo de 3 a 14 días y muy prolongado en agua de 20 a 56 semanas, fue detectado ya que se realizó la recolección de muestras dentro del periodo de vida media.

Las aplicaciones en propamocarb se realizaron de la misma manera que el metomil y los resultados obtenidos de este plaguicida coinciden con los resultados en metomil es decir se obtuvo respuesta reincidente en el primer, segundo y cuarto muestreo tanto en tomate riñón, suelo y agua; y respuesta en tomate riñón y agua en el tercer muestreo, debido a su tiempo de vida media medianamente prolongando en suelo de 30 días y en agua de 35 días, fue detectado ya que se realizó la recolección de muestras dentro del periodo de vida media.

Aunque en este estudio no se determinó la afectación a la salud, como se puede observar en la tabla 19, que la mitad de plaguicidas detectados son irritantes de tipo dérmico, ocular y de las vías respiratorias, y la mitad son neurotóxicos, es decir que afectan al sistema nervioso tanto en forma aguda como crónica, los efectos crónicos aparecen de acuerdo a la variabilidad de la dosis de exposición; como es el caso del metomil y carbofuran que pueden afectar funciones mentales superiores y el methamidofos que puede producir neuropatías. Además la mayoría son tóxicos para aves, abejas y para peces muy tóxicos el cymoxanil. Ninguno es carcinogénico y todo este grupo de plaguicidas exhibe vidas medias prolongadas, en suelo carbofuran, cyromazin y propoxur; y en agua: metomil, cymoxanil y methamidofos, con la posibilidad de bioconcentrarse en biota y producir efectos tóxicos.

El suelo, agua y alimento son matrices que se ven afectadas directamente con los plaguicidas y cuya contaminación puede producir cambios en su composición, siendo de mayor riesgo cuando se los consume ya que puede afectar a la salud del consumidor; además de ser persistentes no son fáciles de degradarse naturalmente.

4.1 ANÁLISIS DE RIESGO POR LA EXPOSICIÓN A RESIDUOS DE FUNGICIDAS EN EL TOMATE RIÑÓN Y A LOS NIVELES DETECTADOS EN SUELO, AGUA Y BIOTA

El análisis de riesgo proporciona información de apoyo para la estimación cuantitativa de los daños al ecosistema o en la salud humana producto de una exposición a un contaminante ambiental, previa la toma de decisiones de control ambiental. Iza, Zuk y Rojas, (2010), p. 13

Se utilizó esta herramienta como un elemento adicional de análisis. Debido a que en este estudio no se cuantificó el impacto al ecosistema ni a la salud, no es posible realizar una estimación de riesgo cuantificable. Sin embargo, si se realiza una estimación de riesgo cualitativo.

Para lo cual en la tabla 20 se realiza la cuantificación de los plaguicidas obtenidos en base a su detección significativa y no significativa en cada medio o matriz analizada durante los 4 muestreos.

El objetivo de esta tabla es identificar el medio en donde se obtuvieron resultados más significativos que nos permitan realizar el cálculo para estimar el posible impacto en el uso de plaguicidas.

Tabla 20. Resultados obtenidos con impacto.

MEDIO	MUESTREOS	RESULTADOS OBTENIDOS SIGNIFICATIVOS (con dato numérico)	RESULTADOS OBTENIDOS NO SIGNIFICATIVOS (bajo el Limite de Cuantificación)
Tomate Riñón	Primer muestreo	2	4
	Segundo muestreo	1	5
	Tercer muestreo	3	4
	Cuarto muestro	2	3
Suelo	Primer muestreo	0	6
	Segundo muestreo	0	5
	Tercer muestreo	3	1
	Cuarto muestro	0	5
Agua	Primer muestreo	3	3
	Segundo muestreo	2	4
	Tercer muestreo	2	3
	Cuarto muestro	1	4

En base a la tabla 20 se realizó la figura 44 en la cual se puede visualizar gráficamente los resultados significativos y los no significativos, por muestreo y por medio analizado.

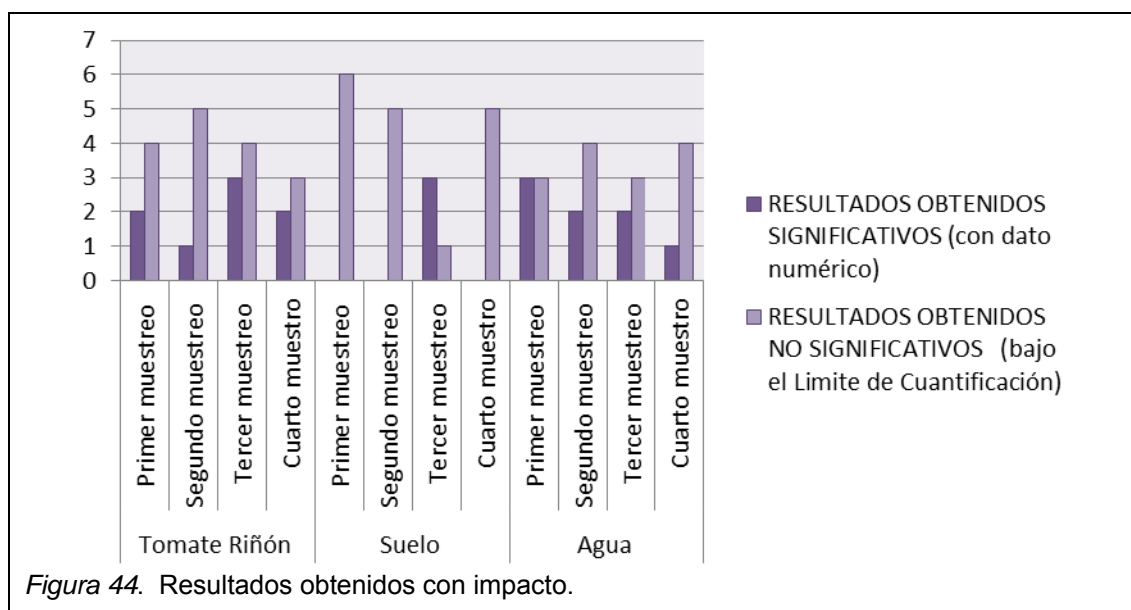


Figura 44. Resultados obtenidos con impacto.

Como conclusión de la figura 44, se determinó que de los resultados significativos en tomate riñón y en agua se obtuvo 8 resultados cuantificables con residualidad de plaguicidas para cada uno en los 4 muestreos.

Lo que implica que existe residualidad constante de plaguicidas que van a ser identificados en los análisis de laboratorio, cuyo valor numérico depende de: la cantidad de producto aplicado, frecuencia de aplicación, tiempo transcurrido entre la aplicación y el muestreo, tiempo de vida media y comportamiento del plaguicida en el medio que se estudia.

Teniendo como fundamento metodológico el análisis de riesgo en la tabla 10, donde se combina la probabilidad de ocurrencia del riesgo con la consecuencia de un posible daño. Se estimó en la tabla 21 el riesgo para cada uno de los 4 riesgos identificados que son: Consumo humano de producto contaminado, uso de suelo con residuo de plaguicidas, uso de agua contaminada para consumo humano y uso de agua contaminada para riego.

Tabla 21. Análisis de riesgo vs. probabilidad y consecuencia. Tomado de Moya, 2012.

		Consecuencia		
		Ligeramente Dañino LD	Dañino D	Extremadamente dañino ED
Probabilidad	Baja B	Riesgo trivial T	Riesgo tolerable TO	Riesgo moderado MO
	Media M	Riesgo tolerable TO	Riesgo moderado MO	Riesgo importante I
	Alta A	Riesgo moderado MO	Riesgo importante I	Riesgo intolerable IN

Se calificó a cada uno de estos riesgos con una categoría de probabilidad alta, media o baja de acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio y en función de esto se estimó la posible consecuencia o daño que podríamos tener obteniéndose los resultados de la tabla 22.

Tabla 22. Matriz de riesgos

MATRIZ DE RIESGOS						
PROCESO		PELIGRO IDENTIFICADO		Probabilidad de ocurrencia	Consecuencia del daño	Estimación del riesgo
Proceso	Medio	Peligro Identificado	Riesgo			
Aplicación de plaguicidas	Tomate riñón	Residuos de plaguicidas	Consumo humano de producto contaminado	M	ED	I
	Suelo	Residuos de plaguicidas	Uso del suelo con residuo de plaguicidas	M	LD	TO
	Agua	Residuos de plaguicidas	Uso de agua contaminada para consumo humano	M	ED	I
		Residuos de plaguicidas	Uso de agua contaminada para riego	M	LD	TO

Tomado de Moya, 2012

De acuerdo a la estimación de riesgo realizada en el consumo de tomate riñón contaminando es de riesgo importante por la residualidad persistente encontrada de plaguicidas en este estudio, la misma que puede causar daños en la salud del consumidor por el consumo frecuente del tomate riñón; así como también el riesgo de usar el agua del pozo contaminada, es importante que igualmente ya que puede producir tanto daños a la salud humana como a la biota.

Con respecto al uso de suelo contaminado y el agua de riego contaminada el riesgo es tolerable, dado que en esta investigación la contaminación de plaguicidas a estos medios no tuvo valores significativos y la probabilidad de contaminación es media y con una consecuencia de efecto es ligeramente dañino.

Los 2 posibles riesgos importantes determinados pueden estar relacionados a la biota en el medio acuático o con la salud humana por lo que es necesario tomar medidas de prevención de estos posibles impactos en las condiciones de aplicación del plaguicida y en general en las condiciones de manejo del cultivo dado que; los posibles riesgos para la salud humana del consumidor del alimento es decir del tomate riñón aumentan cuando no se tiene consideración del intervalo de seguridad entre la aplicación del plaguicida y su cosecha, por lo que la cosecha debe realizarse después de un tiempo prudencial de la aplicación tomando en consideración el factor de vida media de cada tipo de plaguicida. También se debe considerar la cantidad de la aplicación tomando en consideración su mayor uso cuando existen plagas y enfermedades difíciles de controlar, aquí se debe esperar mayor tiempo para poder cosechar el alimento. Estos intervalos de seguridad están determinados por la FAO y por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

El riesgo del uso de los plaguicidas y liberación en el ambiente, con respecto al suelo radica en su interacción con la disponibilidad de nutrientes debido a los cambios de pH y en las alteraciones de la microfauna y microflora; respecto a

los riegos en el agua existen plaguicidas que pueden ser persistentes y lixiviarse llegando a contaminar no sólo aguas superficiales sino aguas subterráneas, además de considerarse un problema cuando es agua de consumo humano y más aun cuando se trata de agua de río que al ser contaminada puede también contaminar a los organismos que viven en ella y a gente que utiliza el agua de río.

De los riesgos en el aire se puede decir que por factores como el viento y las condiciones de aplicación bajo invernadero los plaguicidas pueden ser transportados a otro tipo de medio cercanos y contaminarlos como otras cosechas, insectos y animales que no se deseaba contaminar; además también puede llegar a contaminar pozos de agua sin protección, o afectar a los trabajadores que reingresan en periodos no seguros a los cultivos luego de la aplicación.

La persistencia de los plaguicidas en el suelo y agua es una prueba evidente de la resistencia de estos a degradarse por mecanismos naturales, muchos de estos requieren años en degradarse y el uso de plaguicidas que ahora son prohibidos generalmente fueron utilizados anteriormente en los cultivos lo cual produce una contaminación en el cultivo y en el medio ambiente.

Dado el riesgo de consumir tomate riñón con residuos de plaguicidas es importante realizar una estimación del consumo del plaguicida en la dieta, para lo cual se utiliza la Ingesta Diaria Tolerable (IDT) de los 3 plaguicidas detectados numéricamente en el tomate, utilizando el valor detectado promedio de los muestreos en este producto, multiplicado por el peso promedio de una persona adulta 70kg, dividido para la cantidad de producto consumible estimado por día en nuestro medio de 0,4 Kg/día. Este valor estimado de consumo de plaguicida en la dieta se lo divide para el LMR establecido por la UE para determinar si es >1 el riesgo es importante o si es < 1 el riesgo es tolerable o aceptable (Cameán y Repetto, 2006, pp. 89-93) mediante la siguiente fórmula:

$$IDT = \frac{\text{Valor de residuo encontrado} \times (\text{peso promedio adulto})}{\text{Tasa de ingestión promedio}}$$

Tabla 23. Ingesta Diaria Tolerable de los plaguicidas detectados

Plaguicidas	LMR UE ppm (mg/Kg)	Promedio de valores detectados ppm (mg/Kg)	Tasa ingestión promedio (Kg/día)	Peso promedio persona adulta (kg)	IDT (mg/kg)	IDT / LMR (mg/kg)
Cyromazin	1	0,0001	0.4	70	0,0175	0,0175
Methamidofos	0,01	0,0022	0.4	70	0,385	38,5
Metomil	0,02	0,00088	0.4	70	0,154	7,7

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla 23 se puede confirmar que el riesgo es importante para consumo de tomate con residuos de estos plaguicidas siendo los resultados mayores a 1.

La Ingesta diaria Tolerable (IDT) es una estimación de la exposición a plaguicidas en la dieta, y se puede realizar para un alimento, como el tomate en este caso o mediante la sumatoria de los LMR de los plaguicidas para los diferentes productos de consumo de un individuo con el factor de consumo, o el promedio de consumo de los distintos alimentos que contienen ese plaguicida. Es un estimativo total del posible consumo de plaguicidas por todos los alimentos de la dieta de un individuo a lo largo de su vida.

4.2 PROPUESTA RESPECTO A PREVENCIÓN SOBRE POSIBLES EFECTOS ADVERSOS EN LA SALUD DE LOS CONSUMIDORES Y CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

De acuerdo a los resultados de este estudio, producto de la observación en un solo cultivo bajo invernadero y los resultados y bajo las condiciones que se observó del manejo de plaguicidas en el cultivo de tomate riñón se ha elaborado 2 propuestas básicas que podrían ser implementadas:

1. Implementación del control cultural, lo principal que se puede destacar es el manejo adecuado de los desechos del cultivo, es decir en el transcurso

de la producción del tomate riñón los residuos como: malas hierbas, hojas y tallos de las podas, y los productos en mal estado que se retiran. Lo más recomendable es recogerlos al menos 1 vez a la semana ya que al mantenerlos en el suelo y no retirarlos va a ocasionar la acumulación y proliferación de plagas no deseadas que infesten el producto, por tanto un mayor requerimiento de productos fitosanitarios para su control.

Por otro lado es importante realizar un adecuado arado de la tierra del invernadero es decir más profundo para evitar que el suelo quede con los residuos de plaguicidas tal como los detectó en el análisis y que no han sido aplicados, podría ser conveniente mezclar la tierra de los invernaderos con tierra nueva no sólo para evitar los residuos de plaguicidas sino para aportar más nutrientes en la tierra que beneficien al cultivo, además de que se debería exponer la tierra al sol para matar huevos de plagas.

Estas prácticas evitarán el uso excesivo de productos fitosanitarios, o del denominado control químico.

De utilizar necesariamente plaguicidas es importante también realizar una limpieza y desinfección de la maquinaria o materiales que se utilizan para este proceso ya que podrían contaminar la tierra del nuevo cultivo y su producto.

En este cultivo en particular, se observó que al utilizar el pozo de agua para consumo humano y para el cultivo, es muy fácil que éste se contamine, por lo que se considera importante que este cercado y cubierto completamente para evitar la contaminación del mismo, se deben utilizar baldes de recolección diferentes tanto para el cultivo como para el uso humano, ya que al utilizar uno sólo el agricultor y su familia están expuestos al consumo de los residuos de plaguicidas lo cual podría ser perjudicial para su salud. Otra posibilidad sería realizar un pozo de agua

más pequeño, para de esta manera destinar el uso de agua del pozo 1 al cultivo y el pozo 2 al consumo humano. Además sería conveniente realizar un análisis de agua más extenso mediante el cual se podrían obtener mecanismos de desinfección a través de diferentes medios.

Si se usa plaguicidas se debe tener en consideración un manejo con precaución tomando en consideración las dosis adecuadas, las condiciones de aplicación, los intervalos de seguridad entre la aplicación y la cosecha, entre la aplicación y el reingreso del agricultor al invernadero; así como también el uso de equipo de protección personal adecuado para la aplicación de los mismos.

La rotación de cultivos sería otra práctica conveniente para evitar la persistencia de plagas y enfermedades, dado que en este invernadero siempre ha existido el mismo tipo de cultivo por 13 años.

Si bien es cierto para algunos agricultores mantener un control cultural no es muy fácil, es un proceso que no da resultados inmediatos. Sin embargo, si se mantiene un régimen de disciplina constante va a resultar muy benéfico a largo plazo ya que así se podría reducir el uso de plaguicidas y mejoraría la producción de sus cultivos con el consiguiente ahorro de recursos y mayor efectividad, dado que el manejo es integral.

2. Implantación del triple lavado, es una técnica utilizada para el manejo de envases de plaguicidas que consiste en realizar 3 veces el lavado del envase del plaguicida que se utiliza y reutilizar este lavado en el cultivo.

El lavado debe realizarse inmediatamente después de utilizar todo el producto de un envase, para poder aprovechar el 100% del contenido del mismo y evitar posibles contaminaciones al abandonar el envase y desperdicio del producto. Para ello se debe llenar hasta $\frac{1}{4}$ el envase con agua, agitar fuertemente por al menos 30 segundos y verterlo hasta el

final en el tanque donde se va a realizar nuevamente la aspersión o en otro envase para futuras aplicaciones.

La ventaja de esta técnica radica en la máxima utilización del producto dando una ventaja económica al minimizar el uso de más producto y permitiendo una manipulación segura de los desechos y del envase.

El Manejo de residuos, el Cantón Salcedo cuenta con una planta de reciclaje, una planta para residuos orgánicos y residuos hospitalarios y con un relleno sanitario. En el caso de los invernaderos investigados se desecha los envases de plaguicidas junto con los desechos comunes, al existir un carro recolector en general y no un gestor ambiental de recolección de este tipo de residuos no es posible darle una adecuada disposición final al desecho y lo conveniente sería:

- Es recomendable cortar o perforar los envases ya que los minadores podrían darle otro uso y al desconocer la procedencia del mismo sería perjudicial para su salud.
- Separar la basura común de los envases de plaguicidas, para evitar contaminación cruzada.
- Después de realizar el triple lavado los envases podrían ser entregados al almacén que los vendió para que ellos entreguen los mismos al gestor ambiental adecuado para su disposición final o caso contrario se puede enterrar los envases en un lugar seguro que no esté cerca de fuentes de agua.
- Salcedo al contar con un recolector de residuos hospitalarios podría realizar la recolección de estos envases y tratarlos como residuos peligrosos por su toxicidad.

- Salcedo debería crear un programa de separación de los envases de plaguicidas dada la alta demanda de los invernaderos en el cantón, pudiendo destinar un relleno exclusivo para este tipo de residuos.

Es indispensable tener una adecuada disposición de los residuos de plaguicidas ya que de no cumplir con lo dispuesto en el TULAS tanto en el Título IV que trata sobre el Reglamento a la ley de gestión ambiental para la prevención y control de la contaminación ambiental, como en el Título V que trata sobre el Reglamento para la prevención y control de la contaminación por desechos peligrosos; sería una violación a las disposiciones otorgadas por los organismos de control.

Estas 2 propuestas son indispensables a implementar ya que posteriormente en el gobierno el análisis de residuos de plaguicidas jugara un papel importante en los controles de los cultivos que se realizan en el Ecuador, y si se tiene buenas prácticas en el uso y desecho de plaguicidas los agricultores evitaran tener el cierre temporal o permanente de sus cultivos y pérdidas económicas.

5 CAPÍTULO V: ANÁLISIS FINANCIERO

Dado que la presente investigación es un estudio de caso y no se ha generado una inversión o propuesta económica este tipo de análisis no aplica a realizarlo.

6 CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

- El tomate riñón es una hortaliza cultivada ampliamente en el Ecuador, tanto en la costa como en la sierra. El mercado mayorista de la ciudad de Quito, es un centro de acopio que productos del agro que abastece el consumo de una importante zona del país. No se pudo realizar un estudio de varias procedencias de esta hortaliza hacia este centro de acopio por la renuencia de agricultores por temor a ser controlados, por lo que este estudio se realizó en un invernadero localizado en la provincia de Cotopaxi, la tercera provincia de la sierra donde se cultiva esta hortaliza.
- En el presente estudio se realizó el muestreo en un cultivo bajo invernadero debido a la falta de apertura por parte de los agricultores hacia investigadores por temor de que cierren sus invernaderos.
- El análisis realizado a través de la Cromatografía Líquida de Ultra Alta Eficiencia (UPLC) mostró gran efectividad en los resultados de residualidad de los medios analizados (tomate riñón, suelo y agua); al ser una técnica avanzada y contar con los equipos de última tecnología permitieron que los resultados sean confiables sin riesgo de contaminación de los análisis y obtención de resultados erróneos. Sin embargo, no se contó con todos los estándares de los productos aplicados.
- La tercera parte de los plaguicidas recomendados para el uso en este tipo de cultivo se pudieron analizar y no todos se pudieron comparar con la normativa vigente nacional al no existir valores específicos por ingredientes activos de plaguicidas sino valores generales para algunos grupos químicos de plaguicidas.

- Se determinó que la medida de control más utilizada es el uso de agroquímicos (plaguicidas), ya que los agricultores consideran que otros mecanismos de control no son tan eficaces como los plaguicidas, los resultados son inmediatos y dado que se podrían crear resistencia de plagas y enfermedades, que se previene con el uso alternado de plaguicidas generando confianza en los agricultores más que las prácticas culturales y de manejo integrado de plagas.
- Los resultados obtenidos muestran variabilidad numérica en la detección de los plaguicidas en el laboratorio esto se debe a: la dosis de aplicación, el tiempo entre la aplicación y la toma de muestras, y el comportamiento de los plaguicidas en el ambiente, expresado en su vida media.
- La mayoría de los plaguicidas utilizados en el cultivo de tomate riñón bajo invernadero, como es el caso estudiado presentan un tiempo de vida media relativamente prolongado tanto en suelo en agua y un tiempo de vida media corto en aire; como es el caso del carbofuran que es muy persistente por lo que se lo encontró en todos los muestreos y en las matrices analizadas a pesar de haber sido aplicado únicamente en el primer muestreo.
- Dado que al alto consumo de tomate riñón en todas las etapas de la vida del ser humano tanto a nivel nacional como mundial, a la cantidad de plagas que pueden atacar los cultivos de esta hortaliza, y a la preferencia de utilizar métodos de control químico como los plaguicidas se puede advertir que el consumo frecuente de este producto del agro puede llevar también a una ingesta continua de residuos de plaguicidas que pueden afectar la salud de los consumidores.
- Existe una probabilidad moderada de consumir tomates y agua con residuos de plaguicidas, dado que los valores encontrados no están por encima de los valores permitidos por la legislación vigente, pero debido a

su repetida presencia en los análisis, constituyen un riesgo importante debido a la toxicidad analizada en este caso de estudio.

- En este estudio se determinó que los plaguicidas más utilizados para controlar plagas en los cultivos de tomate riñón bajo invernadero en la sierra son los insecticidas, no obstante que el paquete tecnológico recomendado para este cultivo lo encabezan los fungicidas. Los que más se detectaron en los análisis realizados tanto en el tomate riñón, como suelo y agua, fueron los insecticidas, acaricidas y nematicidas; puesto que las condiciones climatológicas y de invernadero en la zona sierra ameritan el mayor uso de este tipo agroquímicos; posiblemente en otras zonas como el caso de la costa de nuestro país en donde por la humedad y las diferentes condiciones climatológicas se podría encontrar una mayor aplicación de fungicidas.
- De la revisión acerca de la toxicidad de los plaguicidas utilizados en este tipo de cultivo, se determina que la mayoría producen un efecto agudo de tipo irritante en la piel, ojos y vías respiratorias, además neurotoxicidad aguda variable de acuerdo a las dosis de exposición y al tiempo de exposición que puede producir efectos crónicos en las funciones mentales superiores y neuropatías, sin riesgo de carcinogenicidad en su gran mayoría.
- La fuente de agua tanto para consumo humano como la utilizada para riego en este estudio es inadecuada, debido a que por las prácticas culturales no está protegido y dado el uso compartido se encontró la presencia de plaguicidas que aunque no fueron en niveles que excedan los valores permitidos por la legislación vigente, pueden constituir un riesgo importante para la vida acuática, puede llegar a los cauces de los ríos, a la microflora y microfauna ocasionando una contaminación y daño de los ecosistemas, además de un daño para la salud humana.

- Si bien existe un organismo de control encargado del monitoreo de LMR de los plaguicidas en los cultivos que se generan en el Ecuador, AGROCALIDAD, no se cuenta con una normativa nacional de residuos en alimentos, y tampoco con un programa de monitoreo de residuos de plaguicidas en productos del agro, lo que dificultó realizar un análisis más específico de los plaguicidas encontrados, también para el caso de plaguicidas en suelo y en agua, aunque para éstos los organismos de control son las autoridades ambientales.
- En este caso en particular el agricultor tiene conciencia de lo que implica el uso de agroquímicos, al leer las etiquetas conoce su peligrosidad básica y al ser un producto de consumo en su hogar no aplica excesivamente, utiliza medidas básicas de protección personal. Sin embargo, desconoce sobre el comportamiento y toxicidad los plaguicidas en el ambiente, por lo que emplea procedimientos poco seguros en el manejo de la fuente de agua, en los procedimientos de mezcla y aplicación de plaguicidas.
- No existe una separación de los residuos comunes y envases vacíos de plaguicidas, ni tampoco existe perforación de los mismos para evitar la reutilización de estos.
- Este estudio de caso nos muestra uno de los mejores escenarios de lo que ocurre con el uso de plaguicidas en el cultivo de tomate riñón en invernaderos, que es comercializado hacia uno de los mayores centros de abastecimiento de alimentos del país como es el Mercado Mayorista de la ciudad de Quito. Posiblemente en los invernaderos que no se pudo visitar la problemática podría ser mayor, por la misma negativa a ser estudiados con una aplicación indiscriminada de los agroquímicos.
- Este estudio constituye un aporte para conocer la situación y posibles implicaciones sanitarias y ambientales del uso de plaguicidas en el agro

de nuestro país, y en particular en este caso específico del cultivo de tomate riñón en invernadero, que al complementarse con algunas recomendaciones que se proponen a continuación aporta para la regulación y control en esta materia que incidirán efectivamente en la prevención del riesgo de contaminación ambiental y de posibles efectos tóxicos en la salud de consumidores, agricultores, y organismos.

6.2 RECOMENDACIONES

- Se debería contar con un programa de Monitoreo de LMR de plaguicidas en productos del agro de la canasta básica, al menos 3 a 4 veces al año para poder evaluar los cumplimientos de las aplicaciones de los plaguicidas y llevar un control sobre los LMR permitidos por el Codex y por la Unión Europea dada la alta demanda del tomate riñón.
- Aplicar las recomendaciones específicas de las dos propuestas realizadas en el capítulo 4.2 en el cultivo evaluado, para lo cual se entregará un informe resumen del estudio y recomendaciones por escrito para mejorar el manejo de los plaguicidas por parte del agricultor.
- Ampliar los estándares de plaguicidas a ser analizados para contar con un mayor patrón de análisis de residuos en estudios futuros.
- Sería importante complementar este estudio con un programa de vigilancia de evaluación de impacto a la salud pública tanto del agricultor como del consumidor, relacionado con este tipo de cultivo y aplicación de plaguicidas, ya que se realizaron comparaciones con la información técnica existente sobre la toxicidad humana de estos agentes.
- También sería importante complementar este estudio con un estudio de evaluación de toxicidad en peces, aves y abejas que pueden ser afectadas por el uso de plaguicidas.

- Se recomienda realizar un estudio similar en invernadero de la zona costa de nuestro país, para poder realizar comparaciones sobre la influencia climatológica en los invernaderos de este tipo de cultivo, lo cual podría utilizarse como insumo para la implementación del futuro programa de monitoreo de LMR en este cultivo, que es importante, dado el alto consumo y demanda de este producto, siendo un producto primario de la canasta básica de la dieta de los ecuatorianos.
- Realizar capacitaciones continuas a los agricultores que se dedican a la producción de cultivos en el Ecuador, así como el seguimiento de los resultados de las mismas, a fin de que se considere el aporte de este tipo de estudios.
- Realizar capacitaciones sobre el control cultural frente a cada tipo de cultivo, con lo cual se lograría crear una cultura que minimice el uso de plaguicidas y genere mecanismos naturales de cuidado sobre sus mismos.
- Realizar capacitaciones de conocimiento público sobre el uso racional de plaguicidas en los agricultores y en la población sobre los riesgos que implica el consumo de alimentos con residuos de plaguicidas y los efectos que pueden ocasionar en el ser humano y en el ambiente y como generar un consumo informado para evitar la ingesta crónica de plaguicidas en alimentos.
- Difundir ampliamente el triple lavado y el sistema de incentivos propuestos por el Ministerio del Ambiente que trata acerca de la implementación del tratamiento específico para los desechos de los envases de los plaguicidas, y una estimulación al agricultor para generar una cultura del triple lavado previo el desecho del envase, en la cual los distribuidores de agroquímicos sean quienes recepten el mismo número de envases que venden y luego sean los encargados de entregar estos

residuos a los gestores ambientales calificados para la recolección y disposición final de los mismos.

- Los laboratorios acreditados en el Ecuador deben seguir realizando pruebas de toxicidad de los plaguicidas aplicados en cada cultivo y en especial de las mezclas de plaguicidas que realizan los agricultores, ya que no se sabe el efecto tóxico que puede producir una mezcla de plaguicida es decir si disminuye, mantiene o se maximiza la toxicidad de los productos sobre los cultivos.
- Se debe aplicar la regulación existente sobre la eliminación del uso de plaguicidas de tipo 1a que son extremadamente tóxicos y 1b que son altamente tóxicos y concretamente la eliminación del carbofuran, ya que son los que mayor daño generan en el ser humano y en el ambiente; y que sin embargo, se detectó en este estudio tal es el caso del carbofuran que a pesar de estar prohibido se lo sigue aplicando.
- Es conveniente crear normativas nacionales de límites de residualidad de plaguicidas en alimentos (LMR), y normativa específica para los plaguicidas más utilizados en el agro y su posible contaminación a fuentes de suelo y agua; ya que la residualidad no sólo se debe enfocar en el consumo humano sino en el medio ambiente que se ve afectado por los plaguicidas siendo fuentes de alta contaminación que pueden afectar los propios cultivos.
- A pesar de estar regulado no se implementado que las empresas que distribuyen los plaguicidas están obligados a brindar información toxicológica sobre los productos que los agricultores adquieran sea cual sea su categoría toxicológica, y los riesgos que generan sobre la salud humana y sobre el medio ambiente, sería importante implementar esta medidas ya analizadas.

- Es importante continuar con capacitaciones a los agricultores sobre el uso del equipo de protección personal como medida de seguridad durante la manipulación, el uso adecuado de los plaguicidas y sus desechos, que si bien se desarrollan actualmente por la autoridad del agro en el país deben ampliarse a todo nivel, a fin de prevenir posibles riesgos a la salud.

REFERENCIAS

- Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro. AGROCALIDAD. (2012). Recuperado el 2 de mayo del 2013 de http://www.agrocalidad.gob.ec/agrocalidad/images/pdfs/registro_de_ins_umos/plaguici_agosto_2012.pdf
- Agencia Ecuatoriana de Aseguramiento de la Calidad del Agro. AGROCALIDAD. (2013). Recuperado el 12 de septiembre del 2013 de http://www.agrocalidad.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/10/resolucion%20136-%20cancelacion%20carfoburan_carbosulfan.pdf
- Agromar. (2011). Ocho variedades de tomate riñón están en los mercados locales. *El Comercio*. Recuperado el 12 de enero del 2013 de http://www.elcomercio.com.ec/agromar/variedades-tomate-rinon-mercados-locales_0_442755750.html
- Asociación de Agrónomos Indígenas del Cañar AAIC. (2003). *Cartilla del cultivo del tomate riñón en invernadero*. Quito: Editorial Abya Yala
- Asociación de Agrónomos Indígenas del Cañar AAIC. (2004). *Cartilla del cultivo del tomate riñón en invernadero*. Quito: Editorial Abya Yala
- Boletín de Acción Ecológica. (2007). *Diagnóstico de la situación de los Plaguicidas 1A y 1B en el Ecuador*. Recuperado el 12 de enero de 2013 de <http://www.prenatal.tv/lecturas/ecuador/plaguicidas%20alerta>
- Borja, N. (2012). *Implementación de Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) en tomate bajo invernadero*. Quito: The Black Rider Editorial.
- Cameán, A. & Repetto M. (2006). *Toxicología Alimentaria*. Madrid: Editorial Díaz Santos.
- Cantos, M. (2010). *Caracterización Física, Química y Nutricional del Tomate Riñón (Lycopersicum esculentum), en diferentes Suelos Edafoclimáticos, cultivados a Campo Abierto e Invernadero, como un aporte a la norma INEN. "Tomate Riñón Requisitos"*. Recuperado el 13 de marzo de 2013 de http://repositorio.ute.edu.ec/bitstream/123456789/5336/1/41256_1.pdf
- Chamarro, J. (1995). Anatomía y fisiología de la planta. (1ª ed.). *El cultivo del tomate riñón*. España: Mundi Prensa.
- Codex Alimentarius. (2013). *Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas*. Recuperado el 30 de octubre de 2013 de <http://www.codexalimentarius.net/pestres/data/pesticides/index.html?lang=es>

- Corpeño, B. (2004). *Manual del cultivo del tomate*. El Salvador.
- Cortez, J. (2011). *Control de Pseudomonas syringae pv. tomato con la aplicación de cuatro fungicidas cúpricos con pH regulado*. Sangolquí, Ecuador.
- Distrito Metropolitano de Quito. (2008). *Límites Máximos Permisibles por cuerpo receptor*. Quito, Ecuador; Norma Técnica de Calidad Ambiental.
- Esquinas, J. & Nuez, F. (1995). Situación taxonómica, domesticación y difusión del tomate. (1ª ed.). *El cultivo del tomate riñón*. España: Mundi Prensa.
- Guevara, T. (2008). *Determinación y caracterización de enfermedades bacterianas del tomate riñón (Lycopersicon sculentum), cultivado bajo invernadero en doce áreas de la cordillera central del Ecuador*. Sangolquí: IASA.
- Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN). (s.f.). *Guía de uso y manejo de fungicidas*. (G. Zurita, Editor) Recuperado el 10 de marzo de 2013 de <http://www.inen.gob.ec/images/pdf/cpe/GPE-50.pdf>
- Iturra, F. (2012). *Realización de curvas de calibración HPLC*. Quito, Ecuador: AGROCALIDAD.
- Ize, I., Zuk, M. & Rojas, L. (2010). *Introducción al análisis de riesgos ambientales*. (2da. Ed.). Quito, Ecuador: Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología.
- Matheus, S. (2005). *Efecto de la aplicación a tres niveles de bocashi sobre el número de pisos y el número de frutos por racimo en el cultivo del tomate riñón*. Sangolquí, Ecuador.
- Ministerio de Agricultura, Ganadería, Acuacultura y Pesca (MAGAP). (2010). Recuperado el 21 de mayo de 2013 de [http://indestadistica.sni.gob.ec/QvAJAXZfc/opendoc.htm?document=SNI.qvw&host=QVS@kukuri&anonymous=true](http://indestadistica.sni.gob.ec/QvAJAXZfc/opendoc.htm?document=SNI.qvw&host=QVS@kukuri&anonymous=truehttp://indestadistica.sni.gob.ec/QvAJAXZfc/opendoc.htm?document=SNI.qvw&host=QVS@kukuri&anonymous=true)
- Moya, S. (2012). *Estudio curtiembre*. Ambato, Ecuador: Ministerio del Ambiente.
- National Library of Medicine (NLM). (2013). *Toxicology Data Network (TOXNET)*. Recuperado el 12 de septiembre del 2013 de <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>
- Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). (2013). *Fichas Técnicas Productos Frescos y procesados*.

Recuperado el 21 de mayo de 2013 de http://www.fao.org/inpho_archive/content/documents/vlibrary/ae620s/pfrescos/tomate.htm

Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Estadísticas (FAOSTAT). (2013). *Producción mundial del tomate*. Recuperado el 21 de mayo del 2013, de http://faostat3.fao.org/home/index_es.html?locale=es#VISUALIZE

Pazmiño, O. (2013). *Procedimiento específico para la determinación de residuos organofosforados en agua*. Quito, Ecuador: AGROCALIDAD.

Pazmiño, O. (2013). *Procedimiento para determinar residuos de plaguicidas por técnica Quechers en frutas y vegetales*. Quito, Ecuador: AGROCALIDAD.

Ramón, A. (2007). *El control orgánico de las plagas y enfermedades de los cultivos y la fertilización natural del suelo*. Perú y Ecuador.

Rumiguano, J. (2012). *Invernadero de Tomate Riñón*. Recuperado el 12 de enero de 2013 de http://jimenarumiguano.blogspot.com/2012/04/blog-post_30.html

Serrano, M. (1999). *Estudio de residualidad de plaguicidas en el cultivo de tomate riñón (Lycopersicum esculentum)*. Quito, Ecuador.

Siavichay, G. (2011). *Aclimatación de 10 cultivares de tomate (Lycopersicum esculentum), en el cantón Riobamba provincia de Chimborazo*. Riobamba, Ecuador.

Suquilanda, M. (2003). *Producción orgánica de hortaliza en la sierra norte y central del Ecuador*. Quito: Plubliasesores.

Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULAS). (2003). *Criterios de Remediación o restauración. Límites máximos permitidos por uso de suelo*. Quito, Ecuador: Libro VI. Anexo 1.

Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULAS). *Límites Máximos Permisibles para aguas de consumo humano y uso doméstico que únicamente requiere desinfección* (2003). Quito, Ecuador: Libro VI. Anexo 2.

Thomson, PLM. (2010). *Diccionario de especialidades agroquímicas PLM*. Quito, Ecuador: Thomson PLM del Ecuador S.A.

Torres, M. (2009). *Procedimiento de muestreo de agua, suelo y sedimentos para análisis de residuos de plaguicidas*. Quito, Ecuador: AGROCALIDAD.

Torres, M. (2009). *Procedimiento de muestreo de productos agrícolas para análisis de residuos de plaguicidas*. Quito, Ecuador: AGROCALIDAD.

- Unión Europea. (2013). *Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas*. Recuperado el 30 de octubre de 2013 de http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=substance.selection
- Waters Corporation. (2004 – 2008). *Acquity UPLC System Quick Start Guide*. United States of America and Ireland: Copyright Waters Corporation.
- World Health Organization. (2009). *The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009*. International Programme on Chemical Safety IPCS. Recuperado el 13 de Agosto de 2013 de http://www.inchem.org/documents/pds/pdsother/class_2009.pdf

ANEXOS

ANEXO 1. Abreviaturas

Tabla 24. Abreviaturas del Fundamento de la técnica analítica

HPLC:	Cromatografía líquida de alta eficiencia
UPLC:	Cromatografía líquido de ultra eficiencia
UV/VIS:	Detector ultravioleta/visible
MS/MS:	Detector de Espectrometría de masas en tandem.
API:	Ionización de presión atmosférica
APCI:	Atmospheric pressure chemical ionization
ESI:	Electro spray ionization
MRM:	Multi reaction monitoring
IMS:	Ion mobility spectrometry
ESCi:	Electro spray chemical ionization mode
SQD:	Single Quadrupole Detector
TQD:	Triple Quadrupole Detector
CAL:	Calibrado
VER:	Verificado
ANA:	Análisis
OC:	Plaguicida organoclorado
OF:	Plaguicida organofosforado
P:	Plagicida piretroide
C:	Plaguicida carbamato
cc:	"Curva de calibración".

Nota: Tomado de Waters Corporation, 2004 – 2008

ANEXO 2. Figuras



Figura 45. Producción tomate riñón por región año 2010.
Tomado de SNI MAGAP

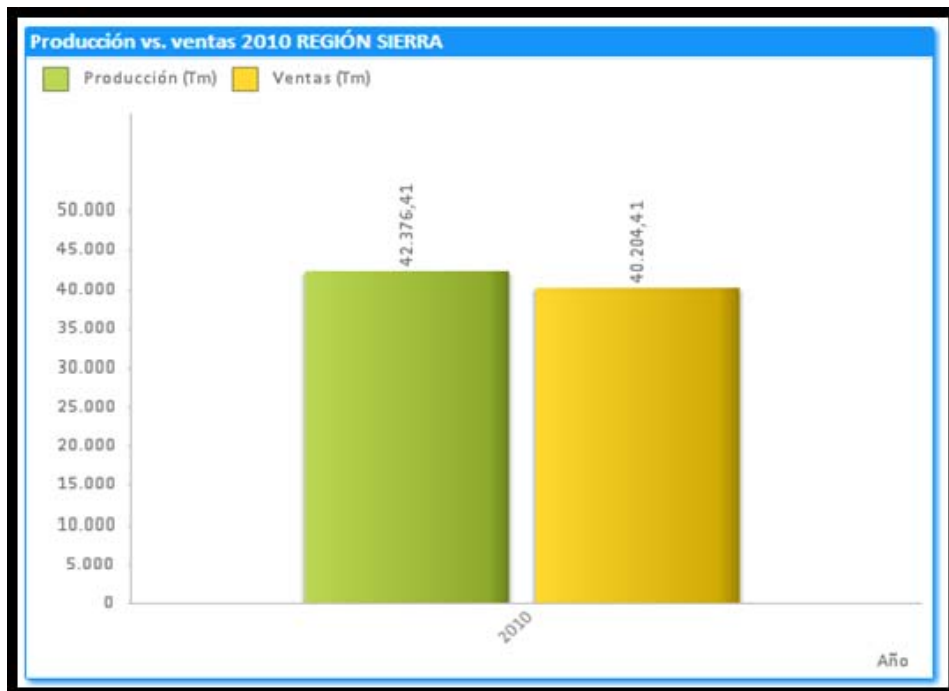


Figura 46. Producción tomate riñón por región año 2010.
Tomado de SNI MAGAP

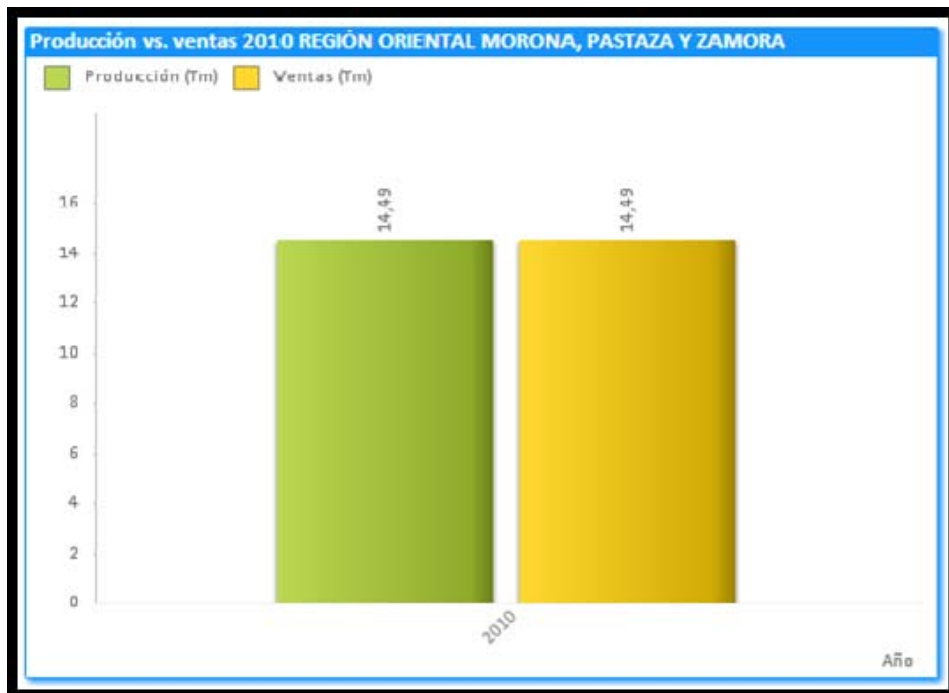


Figura 47. Producción tomate riñón por región año 2010.
Tomado de SNI MAGAP

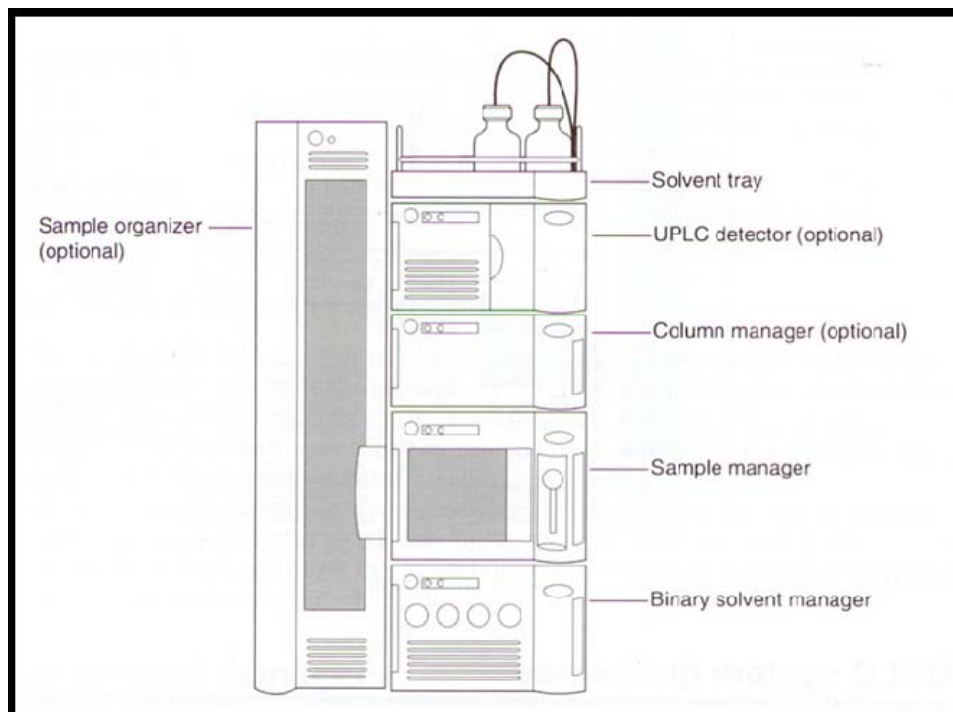


Figura 48. Sistema HPLC Waters.
Tomado de Waters Corporation, 2004 – 2008

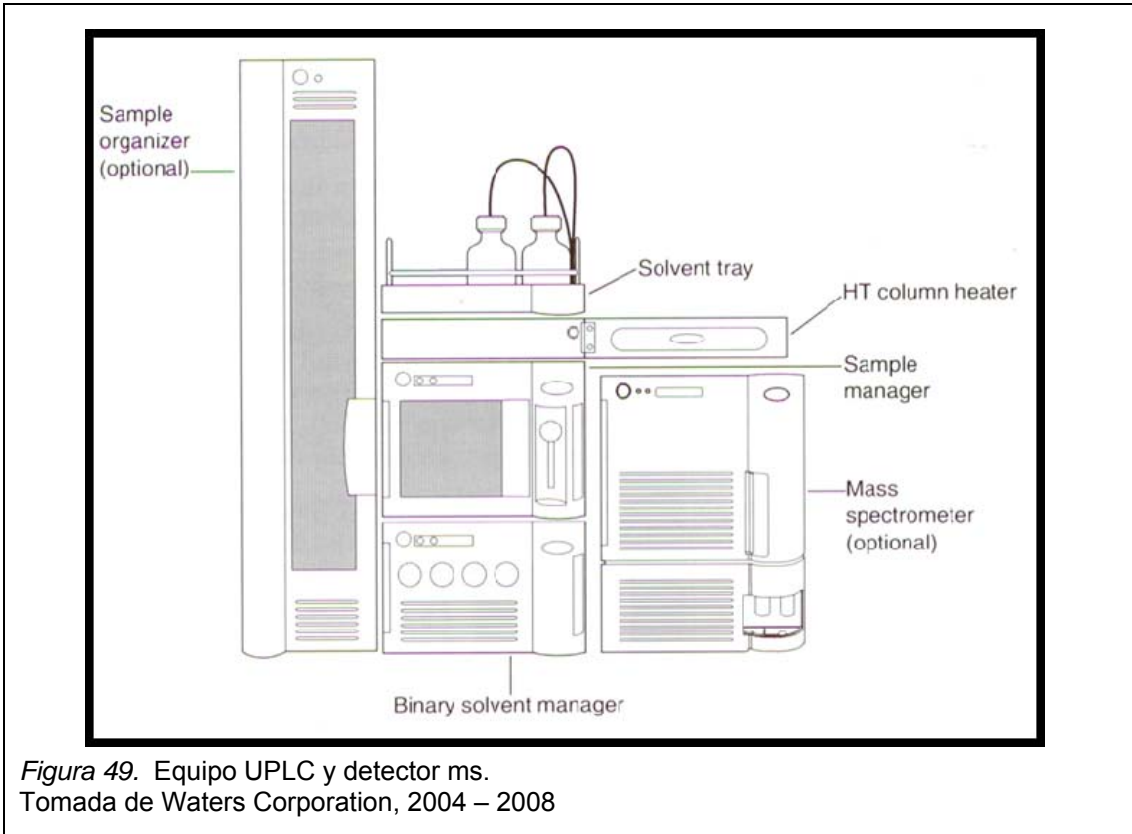


Figura 49. Equipo UPLC y detector ms.
Tomada de Waters Corporation, 2004 – 2008

ANEXO 3. Fotografías muestreros



Figura 50. Invernadero



Figura 51. Muestreo tomate riñón



Figura 52. Muestreo suelo



Figura 53. Muestreo agua

ANEXO 4. Resultados analíticos

Anexo 4.1 Resultados de los reportes

Tabla 25. Resultados de los reportes obtenidos del equipo UPLC, muestreo 1.

	MUESTRAS	ANALITO	ÁREA	CONCENTRACIÓN (ppb)
MUESTREO 1	13288 rep. 1 de 1	Carbofuran	3318,269	-
		Propamocarb	8867,395	-
	13288 rep. 1 de 2	Carbofuran	3358,577	-
		Methamidofos	7,402	0,4
		Metomil	0,298	-
	13288 rep. 2 de 1	Propamocarb	7631,323	-
		Carbofuran	198,632	-
		Metomil	0,366	-
		Propamocarb	11432,76	-
	13288 rep. 2 de 2	Propoxur	2,709	-
		Carbofuran	1953,346	-
		Cyromazin	3,399	0,1
		Metomil	0,925	-
	13289 rep. 1 de 1	Propamocarb	10101,467	-
	13289 rep. 1 de 2	Propoxur	4,049	-
		Carbofuran	1520,742	-
		Carbofuran	1555,707	-
	13289 rep. 2 de 1	Propamocarb	378,116	-
		Propoxur	4,443	-
	13289 rep. 2 de 2	Carbofuran	166,383	-
		Cymoxanil	0,726	-
		Carbofuran	167,789	-
	13290 rep. 1 de 1	Metomil	2,712	-
		Propamocarb	204,635	-
		Propoxur	12,51	-
		Carbofuran	542590,813	3,3
	13290 rep. 1 de 2	Methamidofos	3,585	0,4
		Metomil	64,088	-
		Propamocarb	164,082	-
		Propoxur	8,375	-
		Carbofuran	538235,125	3,3
	13290 rep. 2 de 1	Methamidofos	1,843	0,4
Metomil		72,584	-	
Propamocarb		143,842	-	
Propoxur		1,817	-	
13290 rep. 2 de 2	Carbofuran	757517,563	4,8	
	Metomil	264,829	-	
	Propamocarb	224,783	-	
	Propoxur	11,474	-	
13290 rep. 2 de 2	Carbofuran	762945,75	4,8	
	Cyromazin	1,853	0,1	
	Metomil	261,602	-	
	Propamocarb	212,031	-	

Tabla 26. Resultados de los reportes obtenidos del equipo UPLC, muestreo 2.

	MUESTRAS	ANALITO	ÁREA	CONCENTRACIÓN (ppb)
MUESTREO 2	13316 rep. 1 de 1	Carbofuran	3285,13	-
		Cymoxanil	76,66	-
		Methamidofos	2538,297	8,6
		Metomil	78,229	-
		Propamocarb	3917,286	-
	13316 rep. 1 de 2	Carbofuran	3270,95	-
		Cymoxanil	68,533	-
		Methamidofos	25194,656	8,5
		Metomil	73,46	-
		Propamocarb	3999,419	-
	13316 rep. 2 de 1	Carbofuran	1077,733	-
		Cymoxanil	61,356	-
		Methamidofos	19422,613	6,7
		Metomil	92,415	-
	13316 rep. 2 de 2	Carbofuran	1077,882	-
		Cymoxanil	60,97	-
		Methamidofos	19476,383	6,7
		Metomil	91,891	-
		Propamocarb	2762,992	-
		Propoxur	1,294	-
	13317 rep. 1 de 1	Carbofuran	651,518	-
		Cymoxanil	6,079	-
		Metomil	21,205	-
		Propoxur	2,512	-
	13317 rep. 1 de 2	Carbofuran	627,817	-
		Cymoxanil	7,739	-
		Metomil	20,83	-
		Propamocarb	925,865	-
	13317 rep. 2 de 1	Carbofuran	343,244	-
		Metomil	13,508	-
		Propoxur	4,813	-
	13317 rep. 2 de 2	Carbofuran	342,9	-
		Metomil	17,773	-
		Propamocarb	959,896	-
		Propoxur	1,398	-
	13318 rep. 1 de 1	Carbofuran	42574,188	-
Methamidofos		11,989	0,4	
Metomil		32,05	-	
Propamocarb		1146,255	-	
Propoxur		26,488	-	
13318 rep. 1 de 2	Carbofuran	42158,34	-	
	Cyromazin	13,873	0,1	
	Metomil	30,281	-	
	Propamocarb	1152,054	-	
	Propoxur	28,152	-	
13318 rep. 2 de 1	Carbofuran	40763,387	-	
	Methamidofos	7,526	0,4	
	Metomil	25,785	-	
	Propamocarb	1059,065	-	
	Propoxur	19,055	-	
13318 rep. 2 de 2	Carbofuran	41018,008	-	
	Metomil	30,118	-	
	Propamocarb	1063,742	-	
	Propoxur	14,561	-	

Tabla 27. Resultados de los reportes obtenidos del equipo UPLC, muestreo 3.

	MUESTRAS	ANALITO	ÁREA	CONCENTRACIÓN (ppb)
MUESTREO 3	13319 rep. 1 de 1	Carbofuran	399,355	-
		Cymoxanil	1114,702	-
		Cyromazin	1,288	0,1
		Methamidofos	26,336	0,4
		Metomil	681,381	0,2
		Propoxur	3,106	-
	13319 rep. 1 de 2	Carbofuran	404,633	-
		Cymoxanil	1134,991	-
		Methamidofos	25,777	0,4
		Metomil	723,938	0,2
		Propamocarb	394,094	-
	13319 rep. 2 de 1	Carbofuran	202,739	-
		Propoxur	3,248	-
	13319 rep. 2 de 2	Carbofuran	212,258	-
		Cyromazin	6,829	0,1
		Propoxur	6,012	-
	13320 rep. 1 de 1	Carbofuran	336,517	-
		Cyromazin	0,934	0,1
		Methamidofos	4,375	0,4
		Propoxur	3,177	-
	13320 rep. 1 de 2	Carbofuran	330,814	-
	13320 rep. 2 de 1	Carbofuran	135656,828	0,5
		Cyromazin	206,708	0,1
		Methamidofos	1,605	0,4
		Propoxur	1,273	-
	13320 rep. 2 de 2	Carbofuran	135553,031	0,5
		Cyromazin	260,385	0,1
Methamidofos		2,24	0,4	
13321 rep. 1 de 1	Carbofuran	3326,587	-	
	Propamocarb	1,359	-	
	Propoxur	15,473	-	
13321 rep. 1 de 2	Carbofuran	3317,152	-	
	Methamidofos	37,692	0,4	
	Propoxur	17,727	-	
13321 rep. 2 de 1	Carbofuran	2755,266	-	
	Cyromazin	66,326	0,1	
	Methamidofos	35,266	0,4	
	Propoxur	17,678	-	
13321 rep. 2 de 2	Carbofuran	2758,713	-	
	Methamidofos	37,094	0,4	
	Propoxur	19,28	-	

Tabla 28. Resultados de los reportes obtenidos del equipo UPLC, muestreo 4.

	MUESTRAS	ANALITO	ÁREA	CONCENTRACIÓN (ppb)
MUESTREO 4	13364 rep. 1 de 1	Carbofuran	121,913	-
		Metomil	0,179	-
	13364 rep. 1 de 2	Carbofuran	259,528	-
		Methamidofos	7,401	0,4
		Metomil	2841,326	1,7
		Propamocarb	30,903	-
		Propoxur	28,576	-
	13364 rep. 2 de 1	Carbofuran	212,674	-
		Metomil	2439,825	1,5
	13364 rep. 2 de 2	Carbofuran	223,951	-
		Methamidofos	11,315	0,4
		Metomil	2346,277	1,4
		Propamocarb	31,492	-
	13365 rep. 1 de 1	Propoxur	16,227	-
		Carbofuran	611,096	-
		Metomil	27,094	-
		Propamocarb	1298,361	-
	13365 rep. 1 de 2	Propoxur	19,805	-
		Carbofuran	630,59	-
		Cymoxanil	16,839	-
		Metomil	30,047	-
	13365 rep. 2 de 1	Propamocarb	1114,25	-
		Propoxur	14,877	-
		Carbofuran	712,499	-
	13365 rep. 2 de 2	Metomil	23,934	-
		Propamocarb	1718,428	--
		Carbofuran	745,048	-
		Cymoxanil	16,539	-
	13366 rep. 1 de 1	Metomil	22,215	-
		Propamocarb	11650,589	-
		Carbofuran	39984,602	-
		Metomil	144,304	-
13366 rep. 1 de 2	Propamocarb	2786,403	-	
	Propoxur	758,301	-	
	Carbofuran	40007,258	-	
	Metomil	147,306	-	
13366 rep. 2 de 1	Propamocarb	3196,609	-	
	Propoxur	744,986	-	
	Carbofuran	27881,246	-	
	Cyromazin	0,299	0,1	
	Metomil	59,09	-	
13366 rep. 2 de 2	Propamocarb	1262,636	-	
	Propoxur	520,962	-	
	Carbofuran	27853,227	-	
	Cyromazin	0,341	0,1	
	Metomil	61,816	-	
		Propamocarb	1173,617	-
		Propoxur	535,149	-

ANEXO 4.2 Cromatogramas

A continuación se presenta 1 cromatograma por cada plaguicida obtenido en los resultados.

Anexo 4.2.1 Carbofuran

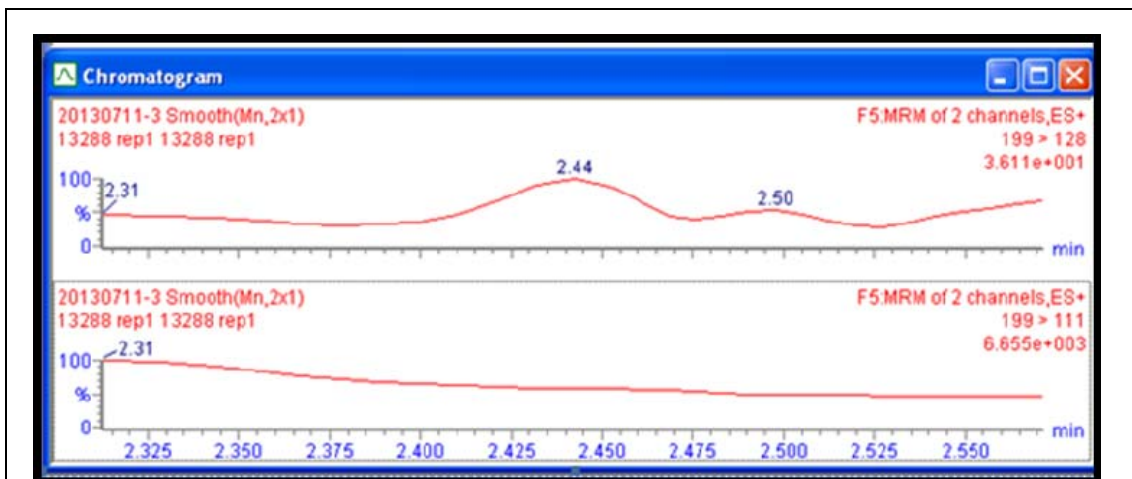


Figura 54. Cromatograma carbofuran

Anexo 4.2.2 Cymoxanil

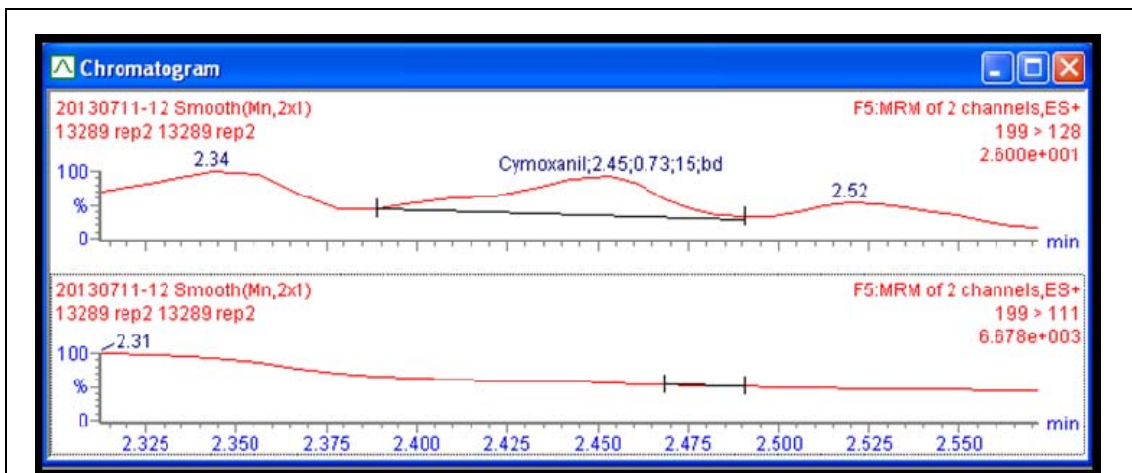


Figura 55. Cromatograma cymoxanil

Anexo 4.2.3 Cyromazin

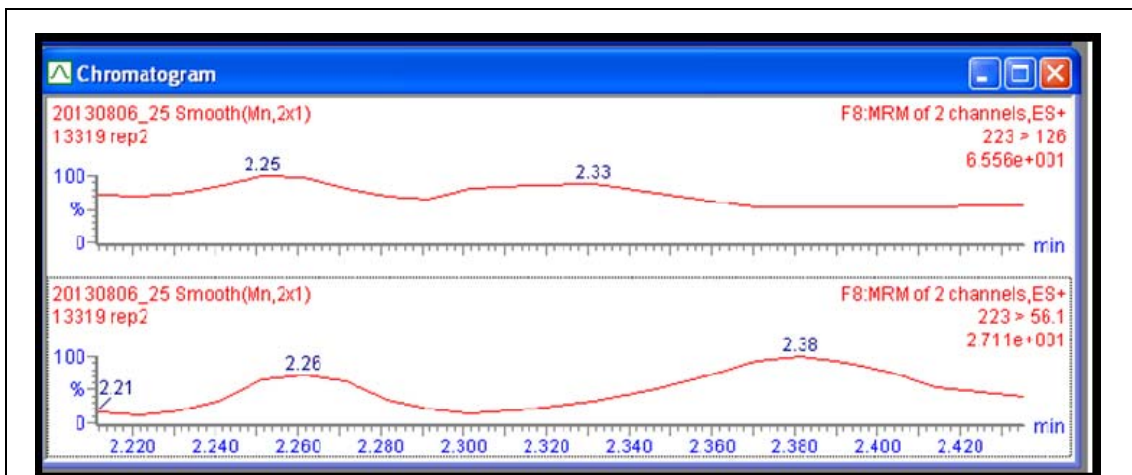


Figura 56. Cromatograma cyromazin

Anexo 4.2.4 Methamidofos

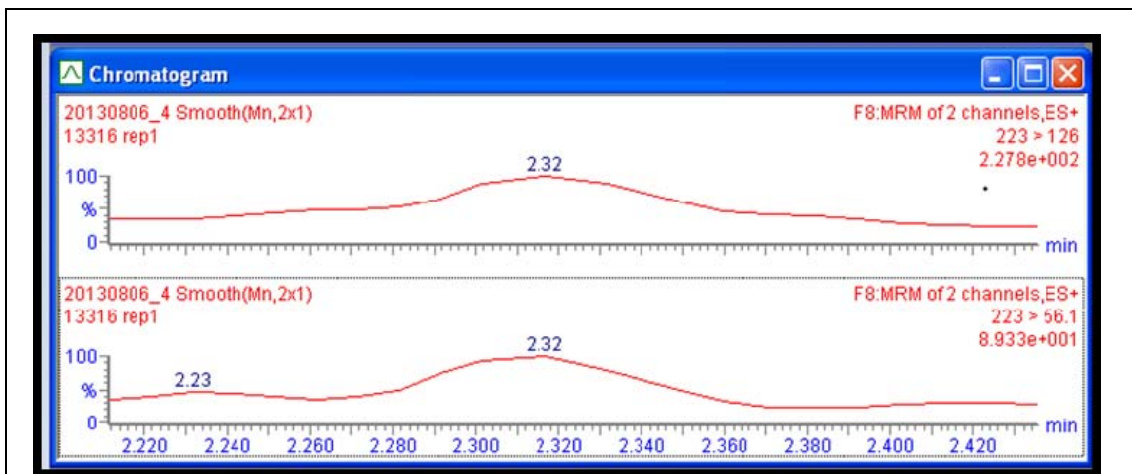


Figura 57. Cromatograma methamidofos

Anexo 4.2.5 Metomil

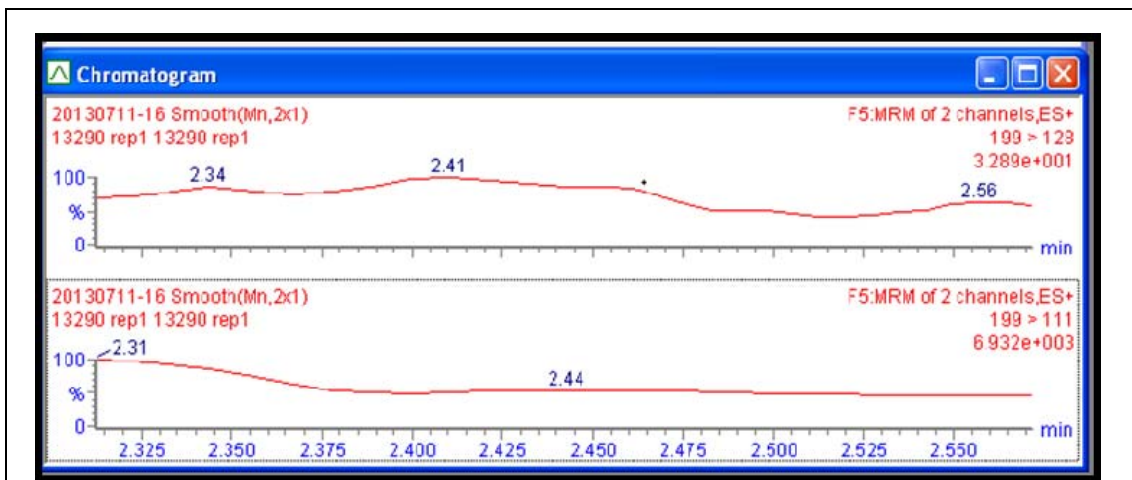


Figura 58. Cromatograma metomil

Anexo 4.2.6 Propamocarb

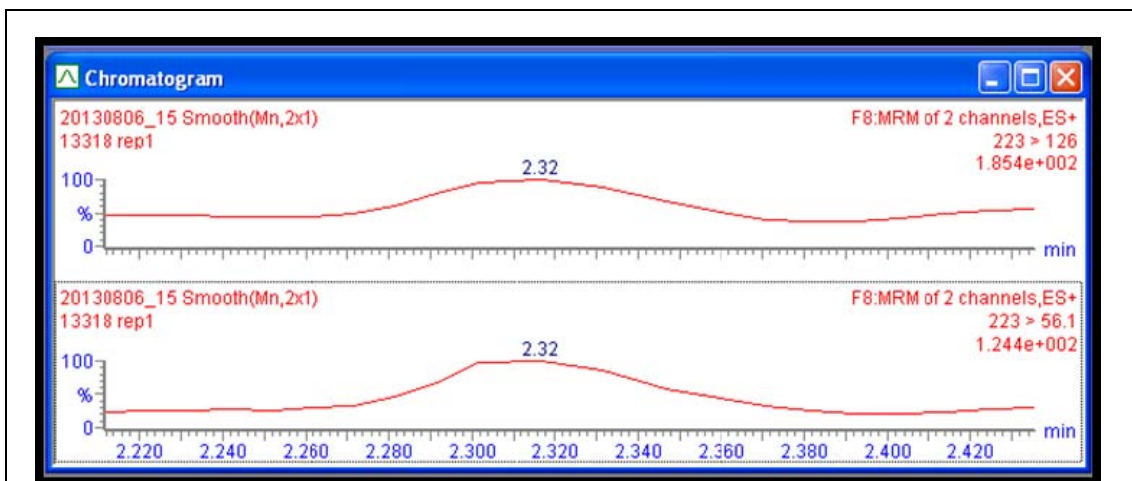


Figura 59. Cromatograma propamocarb

Anexo 4.2.7 Propoxur

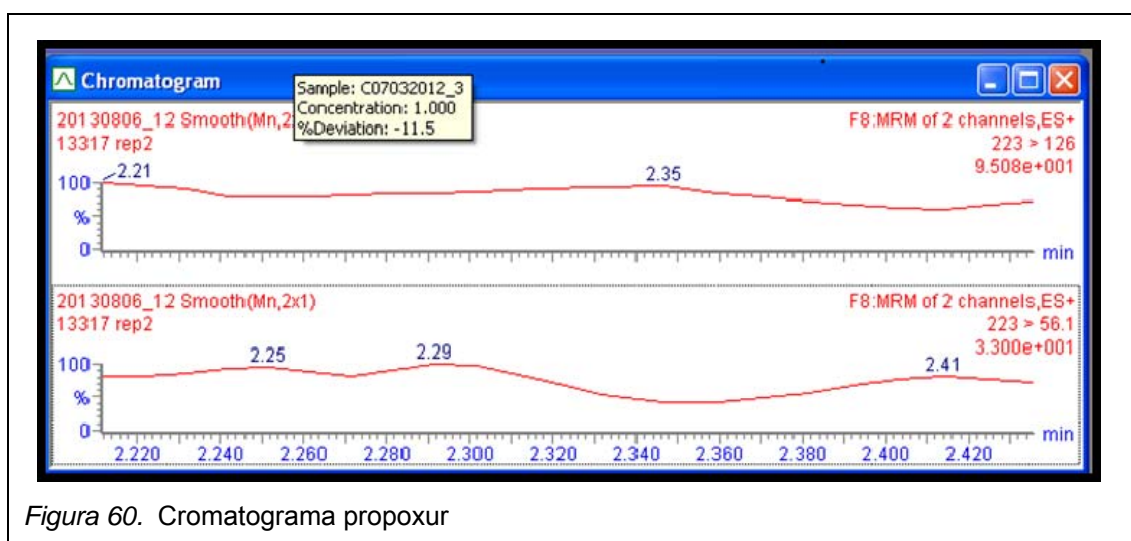


Figura 60. Cromatograma propoxur

ANEXO 5

CARTAS DE AUSPICIO DE ANÁLISIS INVESTIGATIVO DE TESIS



Quito, 27 de marzo del 2013

Señor Doctor
Luis Ramos
DIRECTOR LABORATORIOS
AGROCALIDAD
En su despacho.-

ASUNTO: Apoyo ejecución Tesis de Grado

Reciba un cordial saludo de parte de la Coordinación de la carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad de las Américas. A continuación, le remito la siguiente carta solicitando se brinde el apoyo para la ejecución de la fase experimental del estudio: *"Análisis cromatográfico de fungicidas en el tomate riñón del Mercado Mayorista del Distrito Metropolitano de Quito"*, que constituye la tesis de grado de la Srta. **PAOLA VANESSA FABARA PARREÑO**, con número de cédula 171414840-8 y número de matrícula 108846.

Esperando una pronta y favorable respuesta a nuestra solicitud, me despido deseándole éxitos en su gestión al frente de tan prestigiosa institución.

Atentamente,

Ing. Paola Posigua Ch., M.Sc.
Coordinadora Ingeniería Ambiental
Universidad de las Américas
Teléfono: 3981000 ext. 277

Recibido
28/03/13
Paulina

237-2844
237-2845



AGROCALIDAD
AGENCIA ECUATORIANA
DE ASEGURAMIENTO
DE LA CALIDAD DEL AGRO

Av. Eloy Alfaro N30-350 y Amazonas
Edif. MAGAP, Piso 9
Telf: (593) 2 2567 232
www.agrocalidad.gob.ec
direccion@agrocalidad.gob.ec

Oficio No. 29 LP/DSL-AGROCALIDAD
Quito, 9 de Abril de 2013

Ing. M. Sc.
Paola Posligua Ch.
Coordinadora de La Carrera de Ingenieria Ambiental
Universidad de La Américas
QUITO.-

De mi consideración:

En referencia a su comunicación del 27-03-2013, en el que solicita la colaboración de AGROCALIDAD para la ejecución de las Tesis de Grado sobre Análisis cromatográfico de fungicidas en tomate riñón, del mercado mayorista de Quito, que realizará la señorita Paola Vanessa Fabara Parreño, estudiante de la Escuela que usted dirige, le manifiesto que nuestra Institución brindará el apoyo solicitado y facilitará el uso del Laboratorio de Residuos de Plaguicidas, en lo referente instalaciones y equipamiento, así como la dirección técnica del personal del área, correspondiendo a la señorita estudiante, cubrir los requerimientos de solventes para las fases móviles de HPLC.

Debo aclarar que la permanencia de la estudiante no implica ningún compromiso económico ni laboral por parte de AGROCALIDAD, particular que agradeceré se haga conocer oportunamente a la señorita estudiante.

Atentamente,

Dra. Luis Ramos G.

Director de Servicios de Laboratorios

