



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA EN ALIMENTOS

Levantamiento de una línea base de la presencia de aniones, cationes y pesticidas presentes en muestras de cebolla (*Allium cepa*)

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de:

Ingeniera en alimentos

Autora:

JOSELYN INÉS VERDUGO GARCÍA

Director:

ANDRÉS PÉREZ GONZÁLEZ

CUENCA, ECUADOR

2021

DEDICATORIA

A mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi agradecimiento a la Universidad del Azuay, a la Escuela de Ingeniería en Alimentos y a mi director de tesis Ing. Andrés Pérez, por el apoyo y asesoramiento en el transcurso del presente trabajo.

A mi familia y amigos, de manera especial a Soraya y Cynthia por acompañarme en esta etapa tan importante.

Joselyn Verdugo García

Levantamiento de una línea base de la presencia de aniones, cationes y pesticidas presentes en muestras de cebolla (*Allium cepa*)

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene la finalidad de contribuir al conocimiento y sentar bases para conocer la cantidad de compuestos químicos, como pesticidas y fertilizantes utilizados en el cultivo de ciertos alimentos. Este estudio mostró que los residuos de aniones, cationes y pesticidas no se encuentran en concentraciones que puedan causar daños en la salud de los consumidores. Además, la aplicación de un análisis de conglomerados determinó que, en el caso de los cationes, los clústers formados se definen debido a los residuos de metales extraños.

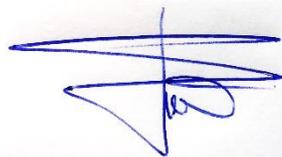
Palabras clave: Aniones, cationes, pesticidas, cebolla



Ing. Ma. Fernanda Rosales M.
**Coordinadora de la Escuela
Ingeniería en alimentos**



Ing. Andrés Pérez
Director de Tesis



Joselyn Inés Verdugo García
Autora

Raising a baseline of the presence of anions, cations and pesticides present in onion samples (*Allium cepa* L.)

ABSTRACT

This research paper aims to contribute to the knowledge and to lay the foundations to know the amount of chemical compounds, such as pesticides and fertilizers used in the cultivation of certain foods. This study showed that anion, cation and pesticide residues are not found in concentrations that may cause harm to consumer health. In addition, the application of a cluster analysis determined that, in the case of cations, the clusters formed are defined due to foreign metal residues.

Keywords: Anions, cations, pesticides, onions



Ing. Ma. Fernanda Rosales M.
**Coordinadora de la Escuela
Ingeniería en alimentos**

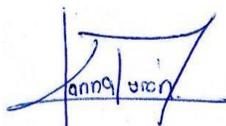


Ing. Andrés Pérez
Director de Tesis



Joselyn Inés Verdugo García
Autora

Translated by



Joselyn Verdugo G.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
INTRODUCCIÓN	1
1. Marco Teórico.....	2
1.1. Cebolla (<i>Allium cepa</i> L.).....	2
1.2. Fertilizantes	2
1.2.1. Nitratos.....	3
1.2.2. Fosfatos	4
1.3. Pesticidas	5
1.4. Metales pesados	8
1.4.1. Ce 140.....	8
1.4.2. Cu 63.....	8
1.4.3. Dy 164.....	9
1.4.4. Rb 85.....	9
1.4.5. Sm 152.....	9
1.4.6. Sr 88.....	10
1.4.7. Yb 174.....	10
1.4.8. V 51	10
1.4.9. Al 27	10
1.4.10. Co 59.....	11
1.4.11. Eu 153.....	11
1.4.12. K 39	11
1.4.13. Mn 55	12
1.4.14. Ni 60	12

1.4.15. P 31	13
2. CAPÍTULO II.....	14
MATERIALES Y MÉTODOS	14
2.1. Muestras	14
2.2. Preparación de la muestra.....	14
2.3. Humedad	14
2.4. Cenizas	14
2.5. Fertilizantes	15
2.5.1. Determinación de nitratos y fosfatos	15
2.6. Pesticidas	16
2.7. Metales.....	17
2.7.1. Análisis de datos: clúster	17
3. CAPÍTULO III.....	19
RESULTADOS	19
3.1. Fertilizantes (aniones)	19
3.1.1. Nitratos.....	19
3.1.2. Fosfatos	20
3.1.3. Análisis clúster	20
3.2. Metales.	21
3.3. Pesticidas	24
4. CAPÍTULO IV.....	25
DISCUSIÓN	25
4.1. Fertilizantes (aniones)	25
4.1.1. Nitratos.....	25
4.1.2. Fosfatos	26
4.1.3. Análisis clúster de aniones	27
4.2. Metales.	28
4.3. Pesticidas	31
5. CONCLUSIONES.....	33
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	34
ANEXOS.....	38
Anexo 1.....	38

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Análisis clúster de aniones	21
Figura 2. Análisis clúster de metales (centroides)	21

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los pesticidas de acuerdo a su toxicidad	5
Tabla 2. Fórmula de regresión y R^2 para nitratos	16
Tabla 3. Fórmula de regresión y R^2 para fosfatos	16
Tabla 4. Concentración de nitratos.....	19
Tabla 5. Concentración de fosfatos	20
Tabla 6. Análisis clúster de aniones	20
Tabla 7. Variables representativas del análisis clúster de metales.....	22
Tabla 8. Rangos de los valores de metales	23
Tabla 9. Variables representativas del análisis clúster (definiciones)	23
Tabla 10. Concentración de pesticidas (γ -BHC)	24
Tabla 11. Tabla de conclusiones	33

Joselyn Inés Verdugo García
Trabajo de graduación
Andrés Pérez González
Febrero, 2021

Levantamiento de una línea base de la presencia de aniones, cationes y pesticidas presentes en cebolla (*Allium cepa L.*)

INTRODUCCIÓN

El consumo de alimentos de origen agrícola es básico en la alimentación, motivo por el que se debe cuidar su calidad y seguridad. Uno de los problemas con los productos agrícolas es la posible presencia de residuos ya sea de fertilizantes, plaguicidas, herbicidas, etc. Pues, dichos químicos pueden causar daños severos en la salud de los consumidores. Los residuos, de los que se habla, suelen ser compuestos capaces de alterar el buen funcionamiento de un organismo causando desde intoxicaciones hasta la muerte.

La contaminación de los alimentos con estos compuestos se da cuando hay un mal manejo de fertilizantes, herbicidas y plaguicidas. Pues la falta de información respecto a la acumulación y el posterior daño que se causa tanto al ambiente como a los consumidores, ya sea a corto o largo plazo, ha llevado a la aplicación excesiva de dichos químicos que si bien, aumentan el rendimiento del cultivo y evitan pérdidas, también pueden tener ciertos efectos negativos en la salud de la población.

Es por este motivo que el presente trabajo de investigación tiene como finalidad encontrar evidencia de la presencia o ausencia de aniones, cationes y pesticidas en productos de consumo masivo como *Allium cepa L.*

1. Marco Teórico

1.1. Cebolla (*Allium cepa* L.)

La cebolla constituye un producto básico en la dieta de la población ecuatoriana debido a su variada utilización para el consumo fresco. Este tipo de cebolla se produce mayoritariamente en la sierra debido a las condiciones de suelo y clima que son favorables para el desarrollo de esta hortaliza (Mera, 2012). Pues esta planta se produce con éxito en zonas templadas, secas y subtropicales, no así en zonas con exceso de humedad y altas temperaturas.

De acuerdo al MAGAP, (2015); la cebolla es la segunda hortaliza más consumida en Ecuador, dado que se consume alrededor de 6kg al año por persona, que sería alrededor de 16 g al día.

En cuanto a los tiempos de producción, la duración del periodo existente entre el trasplante y la cosecha de la cebolla varía de acuerdo a las condiciones del lugar en donde se siembre, la temperatura, humedad y brillo solar; pues en las zonas secas, la cosecha se hará entre los 110 y 115 días, aunque algunas variedades de cebollas se deben cosechar a los 122 y 130 días (Araya, 2012).

1.2. Fertilizantes

Los fertilizantes se consideran una fuente de nutrientes de los suelos para producir alimentos y cultivos comerciales de mejor calidad y en grandes cantidades. Estos productos aumentan la fertilidad de los suelos que han sido sobreexplotados, promoviendo así el desarrollo de un pueblo, y consecuentemente de un país (IFA, 2002). La pérdida de nitrógeno del suelo por lixiviación disminuye su fertilidad, motivo por el cual se debe recurrir a la utilización de fertilizantes nitrogenados para nutrirlo nuevamente y hacerlo más productivo (Arévalo, Hernandez, Salcedo, & Galvis, 2007).

La composición de un fertilizante hace referencia a la cantidad de nutrientes como N, P₂O₅, K₂O, CaO y MgO; pues la composición de un fertilizante se indica por tres números que expresan la cantidad de N, P₂O₅, K₂O (Molina & Meléndez, 2003).

Para el manejo adecuado de un fertilizante se debe tomar en cuenta ciertos aspectos relacionados con el ciclo biogeoquímico de los elementos que forman parte del fertilizante como el hecho de que no se debe considerar al suelo como un sustrato, sino como un proveedor de nutrientes, ya que, caso contrario se incrementarán los costos de producción y se aumentará el riesgo de contaminación, además, el exceso de fertilizantes pueden afectar negativamente a los cultivos (Andriulo, y otros, 2010).

Los fertilizantes, además de aportar los nutrientes que el suelo necesita aportan también, elementos que acompañan a sus formulaciones, pero en cantidades bajas. Algunos de estos elementos son metales pesados que tienden a acumularse (arsénico, cadmio, manganeso, molibdeno, plomo y vanadio) provocando, a largo plazo, una acumulación ya sea en el suelo o en el agua, pudiendo así superar ciertos valores críticos y, consecuentemente, resultar contaminando tanto los recursos naturales (agua), como las cadenas agroalimentarias (Giemno, Andreu, & Boluda, 2001).

1.2.1. Nitratos

Es uno de los compuestos esenciales para el crecimiento de las plantas. Pues la mayoría de los nitratos son absorbidos por las raíces de las plantas, que primero lo reducen a NO_2^- , para luego pasarlo a la forma orgánica como aminoácido formando las proteínas vegetales que componen la planta y sirven como alimento nitrogenado para los organismos heterótrofos. Una deficiencia de estos compuestos puede provocar un desequilibrio en la ingesta de nutrientes y consecuentemente un crecimiento anormal o raquítrico de la planta; sin embargo, cuando la asimilación de nitratos excede la asimilación puede causar su acumulación en las plantas (Bolaños, Cordero, & Segura, 2017).

La ingesta de altos contenidos de nitratos puede representar un peligro para la salud de los consumidores debido a que estos compuestos contribuyen en la formación de nitritos, pues según (Van Velzen, JAM Sips, Schothorst, Lambers, & Meulenbelt, 2008) se estima que entre un 4 a 8% de la dosis ingerida de nitratos se convierte en nitritos que a su vez, pueden formar N-nitrosaminas, que son compuestos cancerígenos. Así mismo, el exceso de nitratos en la dieta de un niño puede causar metahemoglobinemia infantil.

La ingesta diaria admisible de nitratos corresponde a valores entre 3.7 mg/Kg de peso al día; esto quiere decir que una persona de aproximadamente 70 Kg no debe ingerir más de 259mg de nitratos al día (EFSA, 2008).

A su vez, el contenido de nitratos en una planta va a depender de las condiciones de cultivo, del clima o la época en que se siembre. La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) (2008), aclara que la cebolla (*Allium cepa L.*) debe contener 164 mg/Kg de producto. Además, menciona que las hortalizas de bulbo son generalmente bajas en nitrato a diferencia de las hortalizas y hoja que son las que mayor contenido de nitratos presentan.

Según la FAO (1996), en humanos adultos la dosis letal oral (LD_{50}) de nitratos es de 330 mg/Kg de peso corporal.

En cuanto a la absorción, distribución, metabolismo y excreción de los nitratos se tiene que; estos compuestos procedentes de las hortalizas, pues estas aportan alrededor de un 80% de nitratos que se deben consumir diariamente; estos compuestos se absorben de forma altamente eficaz dado que presentan una biodisponibilidad de casi el 100%. Pues una vez ingerido se absorben en la región proximal del intestino delgado para distribuirse en la sangre y finalmente es excretado a través de la orina. La excreción de los nitratos se dan en un 70% mediante la orina en forma de urea o amoniaco, otro 10% mediante la transpiración y las lágrimas (Cameán, Martínez, Nerín, Pla, & López, 2011).

1.2.2.Fosfatos

El fósforo es uno de los compuestos más importantes e influyente en el desarrollo y crecimiento de una planta; debido a su alta difusión en la planta así como su elevada velocidad de absorción, las plantas crean zonas pobres en fósforo, es por este motivo que resulta necesaria la adición de fertilizantes fosforados (Gebrim, y otros, 2010).

El fósforo puede ser absorbido por las plantas en forma de fosfato el cual cumple la función de acelerar la maduración y forma parte de algunos compuestos en el metabolismo vegetal, como la biosíntesis de glúcidos, biosíntesis de lípidos, síntesis de clorofilas, carotenoides, entre otros (Mixquititla & Villegas, 2016).

La composición química de la cebolla indica que contiene alrededor de 350 mg/kg de fósforo, esta cantidad fue tomada de la tabla peruana de composición química de alimentos; se consideró esta tabla como referencia dado que tiene productos con características de cultivo y geográficas similares a los que se están analizando (Reyes García, Gómez-Sánchez Prieto, & Espinoza Barrientos, 2017).

La ingesta diaria aceptable (IDA) de fósforo es 70 mg/Kg de peso corporal, pues esta cantidad, probablemente, no causaría efectos adversos en los seres humanos si se ingiriera diariamente durante toda la vida (Weiner, y otros, 2001).

La absorción de fosforo en el organismo va depender de cómo se encuentra en el alimento, es así que, cuando el fosforo es de origen animal, se absorbe alrededor de un 80%; mientras que, si es de origen vegetal se absorberá un 40 a 60% debido a la baja cantidad de fitasas presentes en el organismo; por otro lado, la absorción del fósforo inorgánico utilizado como aditivo alimentario es muy alta, de casi 100% (Rodríguez, Lucas, Miranda, & Guerrero, 2018).

A su vez, con una dieta equilibrada, la absorción neta de fosforo total en adultos varía entre el 55 al 70% (Institute of Medicine (US) Food and Nutrition Board., 1997).

1.3. Pesticidas

Son compuestos químicos que debido a sus características y su influencia biológica, se emplean para proteger los cultivos además de alcanzar y mantener niveles altos de productividad y rentabilidad (Schaaf, 2013).

La mala manipulación y aplicación de plaguicidas puede significar un riesgo en la salud tanto de los agricultores como de los consumidores ya que estos productos presentan una alta toxicidad y resistencia a la degradación biológica; pues su aplicación se hace conforme a las normas de inocuidad donde se establecen los límites máximos permisibles de residuos para que el riesgo a corto y mediano plazo en los consumidores sea el mínimo. Sin embargo, los límites anteriormente mencionados son, en ocasiones, irrespetados, aumentando así la concentración de residuos químicos en los alimentos y provocando riesgos potenciales para la salud de los consumidores (Pérez, Navarro, & Miranda, 2013).

Los pesticidas se pueden clasificar de acuerdo a varios criterios como el tipo de organismo al que se va a controlar, el grupo químico del principio activo o su composición química, su persistencia en el medio ambiente y su toxicidad (Jumbo, 2015). A su vez, la OMS (2020), clasifica a los pesticidas de acuerdo a su toxicidad basándose en el LD₅₀ de los compuestos sobre ratas:

Tabla 1. Clasificación de los pesticidas de acuerdo a su toxicidad

Class		LD ₅₀ for the rat (mg/kg body weight)	
		Oral	Dermal
Ia	Extremely hazardous	< 5	< 50
Ib	Highly hazardous	5 – 50	50 – 200
II	Moerately hazardous	50 – 2000	200 – 2000
III	Slightly hazarous	Over 2000	Over 2000
U	Unlikely to presenta cute hazard	5000 or higher	

Fuente. OMS (2020)

Por otro lado, de acuerdo a su composición química, los pesticidas se pueden clasificar en: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, neonicotinoides y biperidinas (Jumbo, 2015).

Los pesticidas organoclorados, se consideran químicos estables motivo por el que tienen persistencia en el ambiente, además de un gran efecto residual, son liposolubles (Díaz & Betancourt, 2018). Estos compuestos tienen toxicidad relativamente baja en comparación a los compuestos organofosforados, sin embargo, pueden causar alteración del metabolismo como la acumulación de medicamentos, vitaminas, minerales y hormonas (DDT reduce las reservas de vitamina A); se acumulan en los lípidos de los organismos vivos lo que hace que lleguen a la

cadena alimentaria y puedan causar daños en los consumidores. Estos plaguicidas se absorben por vía cutánea, respiratoria y digestiva; se excretan por vía renal (Karam, Ramírez, Bustamante, & Galván, 2004)

Los pesticidas organofosforados son compuestos que sirven para proteger los cultivos; fueron considerados como una opción más ecológica que los compuestos organoclorados, sin embargo, son más tóxicos pero menos persistentes en el ambiente que los organoclorados (Díaz & Betancourt, 2018). Estos compuestos no presentan acumulación en el organismo debido a que se descomponen con gran facilidad; es por esto que su estancia en el organismo es muy corta (de horas a días); pues, se metabolizan mediante la acción de enzimas hepáticas lo que aumenta su hidrosolubilidad y se eliminan por la orina o las heces; a su vez, el mecanismo de acción de estos compuestos organofosforados es la inhibición de la acetilcolinesterasa provocando daños su acumulación y consecuentemente daños en el sistema nervioso central (Yucra, Gasco, Rubio, & Gonzales, 2008).

Los carbamatos son ampliamente utilizados en la agricultura y ocasionan una alta contaminación de las aguas subterráneas y superficiales, al suelo, a las plantas, a los alimentos, además, poseen una alta acumulación en el medio ambiente (Díaz & Betancourt, 2018).

Los carbamatos, comparten con los organofosforados, la capacidad de inhibir las enzimas colinesterásicas y por ende comparten una sintomatología similar. Sin embargo, debido a la baja afinidad con la colinesterasa y la facilidad con la que se disocia la combinación carbamilo-acetilcolinesterasa, en comparación con los compuestos organofosforados (fosforilo-acetilcolinesterasa), la intoxicación y el daño a la acetilcolinesterasa son menores. A su vez, los carbamatos son hidrolizados enzimáticamente por el hígado y los productos de degradación se excretan por los riñones y el hígado (Ascuasiati, 2012).

Los piretroides son insecticidas de origen vegetal (crisantemo); pues su gran biodegradabilidad y baja estabilidad en el ambiente hace necesario adicionar un agente sinérgico como otros plaguicidas, para aumentar su poder insecticida. En cuanto a su toxicidad, pues estos compuestos se consideran como relativamente seguros, sin embargo, dicha toxicidad varía en función a su estructura (Piretrina, Permetrina, Cipermetrina, Fenvalerato, etc.), es decir mientras más compleja la estructura, más tóxicos son los compuestos y más estables son en el medio ambiente (Sánchez, 2018).

En cuanto a la toxicocinética de los piretroides, estos pueden ser absorbidos por vía dérmica (2%) y por vía oral (35%); se distribuyen a través del cuerpo y llegan rápidamente a los tejidos con altos contenidos lipídicos como el sistema nervioso central; no tienen bioacumulación debido a su rápido metabolismo; a su vez, se excreta por la orina y heces (Neira, 2017).

Según Díaz, O. y Betancourt C. (2018), “la acción metabólica de los piretroides consiste en alterar la apertura y cierre de los canales de sodio dentro de la célula nerviosa, dejando al final este canal constantemente abierto, lo que altera la transmisión de señales eléctricas de las células neuronales.

Entre los fertilizantes más utilizados en cebollas se encuentran Sanacor (Mancozeb + Metalaxyl) Poncho de agua (Mancozeb + Cymoxanil) y Cipermetrina. Estos pesticidas se utilizan con el objetivo de evitar las pérdidas en un cultivo provocado generalmente por la lancha que es causada por el hongo *Phytophthora infestans*.

El mancozeb es un fungicida perteneciente al grupo de los ditiocarbamatos, en el caso de las cebollas se debe aplicar 3 dosis cada 7 días; su tiempo de carencia es de 7 días, pues en este tiempo los residuos del plaguicida en la planta o fruto alcanzan la concentración por debajo del Límite Máximo de Residuo (LMR), cabe recalcar que la dosis de aplicación es de 1,5–2,5 kg/ha o a su vez, 200 – 240 g/100L de agua (Limin Chemical Co. Ltd., 2019). En cuanto a su LMR es 0.50 ppm y el IDA es de 0.03 mg / Kg de peso corporal (Codex Alimentarius, 2005).

El metalaxyl es un fungicida perteneciente al grupo de la acilalaina, tiene un tiempo de carencia de 14 días, su LMR de acuerdo al Codex (1995) es de 2 mg / Kg de producto. Además, el IDA es de 0.08 mg /Kg de peso corporal. En cuanto a la dosis que se debe aplicar en los cultivos, esta tiene un valor de 0.4 L/ha (Interoc Custer S. A., 2015).

El cymoxanil es un fungicida perteneciente al grupo de las cianoacetamidas, tiene un tiempo de carencia de 7 días; su LMR es de 0.05 mg / Kg de producto. A su vez, el IDA es de 0.013 mg / Kg de peso corporal. En cuanto a la dosis de aplicación, este producto debe aplicarse 1.75 Kg / ha (Adama Andina B. V., 2019).

La cipermetrina es un insecticida perteneciente al grupo de los piretroides ciano-activos, no tiene un tiempo de carencia determinado, sin embargo, cabe mencionar que este tiempo de carencia para productos similares como la papa es de 21 días. Tiene un LMR de 0.1 mg / Kg y un IDA de 0.02 mg / Kg de peso corporal. La dosis de aplicación es de 300 – 400 ml / ha (Grupo Andex S. A. C., 2015).

El γ -BHC, es compuesto organoclorado utilizado en los cultivos como insecticida, puede llegar al ser humano por medio de los alimentos, sin embargo, este compuesto se descompone y excreta con bastante rapidez. El γ - BHC puede ser depresor si se ha consumido en cantidades superiores a las recomendadas. Según la FAO (2002), la dosis máxima recomendada es de 0.005 mg/kg de peso corporal, mientras que la cantidad residual de γ -BHC es de 0.4 μ g/l de agua; en alimentos no se reporta un límite de residuos dado que este compuesto es volátil.

1.4. Metales pesados

La toxicidad de estos metales depende mucho de la forma química en la que se encuentra, la concentración y el tiempo de exposición. Pues, la toxicidad de estos compuestos se da debido a que el organismo es incapaz de mantener niveles necesarios de excreción para estos metales, produciendo su acumulación en el organismo. Además, la toxicidad de estos compuestos se debe a que es bioacumulable y a su capacidad para unirse a las moléculas orgánicas (Valdez, 2018).

1.4.1. Ce 140

El cerio es el elemento químico más abundante en el grupo de las denominadas “tierras raras” de la tabla periódica, comúnmente se encuentra mezclado con otras tierras raras como el uranio, torio, plutonio. Es la única tierra rara que existe como ion tetravalente en solución acuosa. Reacciona con los ácidos diluidos y con el agua produciendo hidrógeno. No realiza ninguna función biológica conocida.

El Ce 140 es un isótopo del Cerio, se considera el más estable, en comparación a los otros isótopos y el más abundante dado que tiene 88,48% de abundancia natural.

En cuanto a los efectos en la salud, el cerio puede, al igual que otros lantánidos, sustituir el calcio en algunos procesos metabólicos, sin embargo, se debe considerar que la absorción por vía oral es muy baja lo que constituye un peligro inmediato. La exposición a largo plazo a este compuesto puede provocar embolias pulmonares.

Con respecto a los efectos ambientales, el cerio puede contaminar el agua, acumularse en los suelos y posteriormente pasar a los humanos por medio de los alimentos. Esta contaminación viene principalmente de industrias petroleras. La dosis letal media (LD50) del óxido de cerio es 5000 mg/kg, mientras que el DL50 del nitrato de cerio es de 4700 mg/kg, en ratas (EPA, U. S., 2009)

1.4.2. Cu 63

Es un elemento químico, perteneciente al grupo de los metales de transición, su utilidad se debe a las propiedades físicas, químicas y mecánicas así como su abundancia. Desempeña un papel importante en procesos biológicos como la fotosíntesis, además, contribuye en la formación de glóbulos rojos, mantenimiento de vasos sanguíneos, nervios, sistema inmunitario y huesos por lo que se considera como un oligoelemento esencial para la vida.

El Cu 63 es un isótopo del cobre, se considera como el más abundante ya que tiene un 69,17% de abundancia natural, además, es muy estable.

En cuanto a los efectos en la salud, el cobre, es necesario para el correcto funcionamiento del organismo, sin embargo, en altas concentraciones puede causar daños en los riñones o el hígado. La dosis diaria normal de ingestión de cobre para un adulto es de 10 mg/día (OMS, 1973). Así mismo, la acumulación de cobre en el suelo y por consiguiente en los alimentos se da ya sea por procesos naturales o por actividades humanas como la minería, producción de metal o producción y adición excesiva de fertilizantes fosfatados. El cobre no se degrada en el ambiente por lo que se puede acumular en las plantas y posteriormente en los animales.

1.4.3. Dy 164

Es un metal de transición que no se encuentra en la corteza terrestre en forma aislada, sino en compuestos junto con otros lantánidos, consta de 7 isótopos entre los cuales está el Dy 164 que es el más estable y tiene una abundancia natural de 28.18%.

El disprosio se encuentra en la naturaleza en muy bajas cantidades, sin embargo, la prolongada exposición a este compuesto puede provocar embolias pulmonares y daños en el hígado cuando se acumula en el cuerpo humano. El cloruro y el nitrato de disprosio son levemente tóxicos cuando se ingieren. Sin embargo, las sales insolubles no son tóxicas. Basado en la toxicidad del cloruro de disprosio en ratones, se estima que la ingestión de 500 gramos o más podría ser fatal para un ser humano (Pagano, 2016).

1.4.4. Rb 85

El rubidio (Rb) es un metal alcalino que consta de dos isótopos que se pueden encontrar en la naturaleza entre los cuales está el Rb 85 que es el más estable y tiene una abundancia natural de 72.17%.

El rubidio es capaz de reaccionar con el agua, y se considera moderadamente tóxico por ingestión. Una exposición prolongada puede causar problemas de peso, ataxia, hiperirritación, úlceras en la piel.

La dosis media letal de los compuestos del rubidio en ratas son: carbonato de rubidio: 2625 mg/kg; cloruro de rubidio: 4440 mg/kg; hidróxido de rubidio: 586 mg/kg; yoduro de rubidio: 4708 mg/kg; nitrato de rubidio: 4625 mg/kg; sulfato de rubidio: 4594 mg/kg (Wagner, 2000).

1.4.5. Sm 152

Es un elemento químico perteneciente al grupo de las tierras raras, consta de 7 isótopos que se encuentran en la naturaleza.; el isótopo Sm 152 es el más estable y presenta una abundancia natural de 26.75%

El samario, se encuentra en bajas cantidades en la naturaleza, pero en suelos cercanos a industrias petroleras se encuentra en grandes cantidades. La prolongada exposición a l samario puede causar daños en el hígado y los pulmones. La dosis umbral de samario es de 9 mg/l de agua; en ratas la dosis umbral es de 1800 mg/kg (Moïkin, 1993). Las sales insolubles de samario no son tóxicas y las solubles son solo ligeramente tóxicas.

1.4.6. Sr 88

El estroncio (Sr) es un metal alcalinotérreo muy parecido al calcio por lo cual puede ser absorbido por el cuerpo, sin embargo, los isótopos estables no provocan efectos nocivos en la salud de las personas, no así los isótopos radiactivos que pueden causar desórdenes en los huesos. Consta de 3 isótopos estables entre los que se encuentra el Sr 88 que es el más estable y tiene una abundancia natural de 82.58%. El nivel sin efectos adversos observados (NOAEL) para el estroncio es de 10 mg/kg de peso/día (Greim, 2009).

1.4.7. Yb 174

El iterbio es un elemento químico perteneciente al grupo de las tierras raras, consta de 7 isótopos estables en la naturaleza dentro de los cuales se encuentra el Yb 174, este es el isótopo más estable y presenta una abundancia de 31.83 %.

La prolongada exposición al iterbio puede causar quemaduras o a su vez pueden ser teratogénicos motivo por el cual todos los compuestos del iterbio deben ser tratados como altamente tóxicos (Pagano, 2016). La dosis letal, en ratas, en el caso del trifluoruro de iterbio es de 2 g/kg de peso, mientras que del trinitrato de iterbio es de 3 g/kg de peso.

1.4.8. V 51

El vanadio (V) es un metal dúctil que se puede encontrar en los depósitos de gases de combustión, o en el petróleo crudo. Consta de un isótopo estable que se puede encontrar en la naturaleza que es el V 51 que presenta una abundancia natural de 100%.

El Vanadio se puede encontrar en pequeñas cantidades en el cuerpo ya que forman parte de los tejidos adiposos y la sangre. Sin embargo, la dosis máxima de consumo tolerable es de 1.8 mg/día debido a que el exceso de vanadio puede causar daño en el sistema nervioso, daños cardiacos, alteraciones del correcto funcionamiento del hígado y los riñones.

1.4.9. Al 27

El aluminio (Al), es uno de los elementos químicos más abundantes en la tierra. Consta de un isótopo el AL 27 que es estables y tiene una abundancia natural de 100%.

Este compuesto, en bajas cantidades en el cuerpo ayuda al buen funcionamiento del sistema respiratorio, participa en la regulación del sueño y ayuda en el óptimo desarrollo del sistema nervioso, sin embargo, en cantidades excesivas, puede causar daño en el sistema nervioso, así como demencia o pérdida de la memoria, motivo por el cual la OMS recomienda una ingesta de 0.14 mg/kg/día.

En cuanto a los efectos en el ambiente, el aluminio presenta problemas de acidificación en los lagos lo cual disminuye la población de peces y anfibios. Además, contamina tanto a las plantas como animales que están en contacto con esta agua.

1.4.10. Co 59

El cobalto (Co), es un elemento químico metálico, se encuentra distribuido con amplitud en la naturaleza, se puede hallar en el agua, plantas y animales dado que interviene en muchas reacciones biológicas, además, es parte de la estructura molecular de la vitamina B12 (cianocobalamina). La dosis máxima de ingesta de cobalto según la OMS es de 0.3 mg/ kg dado que el exceso de este compuesto en el organismo puede provocar daños a la tiroides, visión y problemas cardíacos.

En cuanto a los efectos en el ambiente, el cobalto en cantidades de 0.13 – 0.3 ppm en el suelo pueden mejorar la salud tanto de las plantas como animales.

EL Co 59 es el único isótopo del cobalto estable y con una abundancia natural de 100%.

1.4.11. Eu 153

El europio (Eu) es un elemento químico perteneciente al grupo de las tierras raras o lantánidos, consta de 2 isótopos estables entre los que se encuentra el Eu 153 que es el más estable y tiene una abundancia natural de 52,2%.

Una exposición a largo plazo a este elemento puede provocar embolias pulmonares o daños en el hígado. El europio se acumula en los suelos principalmente por las actividades petroleras lo cual puede contaminar el agua y consiguientemente los alimentos y al ser humano. La dosis máxima de ingestión del nitrato y del óxido de cloruro de europio es de 5 g/kg. (Pagano, 2016).

1.4.12. K 39

Es un elemento químico que se considera como un metal alcalino muy oxidable, consta de dos isótopos estables entre los cuales está en K 39 que es el más estable y tiene una abundancia natural de 93.26%.

En el organismo, el potasio forma parte de la estructura del ADN y ARN compensando la carga negativa de los grupos fosfato, además, ayuda en el funcionamiento de los nervios y la contracción de los músculos. La dosis máxima permisible de ingesta del potasio es de 3.4 g/ día dado que el exceso de este elemento químico puede provocar dificultad respiratoria, pulso lento, náuseas o vómito.

En cuanto a los efectos en el ambiente, la baja cantidad de potasio puede causar restricción del crecimiento, reducción del florecimiento, cosechas menos abundantes y menor calidad de producción.

1.4.13. Mn 55

Es un elemento químico que se encuentra como elemento libre en la naturaleza, se considera un oligoelemento que participa en la activación de moléculas implicadas en la producción de energía para los organismos. En cuanto a la dosis máxima de ingestión es de 11 mg/día dado que el exceso de manganeso en un organismo puede provocar aumento de peso, intolerancia a la glucosa, bajos niveles de colesterol, y daños neurológicos.

Concentraciones altamente tóxicas de manganeso en suelo pueden causar inflamación de la pared celular, abrasamiento y puntos marrones en las hojas. La deficiencia de este compuesto puede causar estos efectos entre concentraciones tóxicas y concentraciones que causan deficiencias una pequeña área de concentraciones donde el crecimiento de la planta es óptimo puede ser detectado.

El Mn 55 es el único isótopo del manganeso estable y con una abundancia natural de 100%.

1.4.14. Ni 60

Es un elemento químico del grupo de los metales de transición, es el segundo metal más abundante en la corteza terrestre, después el hierro. Tiene 5 isótopos estables que se encuentran en la naturaleza entre los que está el Ni 60. Este isótopo presenta una abundancia natural de 26,233%.

Referente a los efectos en la salud, el níquel es un oligoelemento esencial dado que incrementa la acción de diferentes hormonas como la insulina, sin embargo, la OMS indica que la exposición a níquel no debe superar 1 mg/día. La prolongada exposición a este compuesto es capaz de causar asma, fallos respiratorios, embolias pulmonares y aumentar la probabilidad de desarrollar cáncer de pulmón y laringe.

Los alimentos naturalmente contienen trazas de este compuesto, sin embargo, la acumulación de níquel puede aumentar debido al agua o suelo contaminado que estuvo en contacto con el alimento. Por otro lado, cabe mencionar que a pesar de que el níquel es un elemento relativamente tóxico, la cantidad de este elemento que se encuentra en los alimentos es muy baja por lo que no se considera como una amenaza seria para la salud de los consumidores. En cuanto a los efectos en el medioambiente, el exceso de níquel puede dañar a las plantas y evitar el crecimiento de las algas.

1.4.15. P 31

El fósforo (P) es un elemento químico no metálico, consta de un isótopo P 31 que es estable y tiene una abundancia natural del 100%. Es el segundo mineral más abundante en del cuerpo humano, pues forma parte de los ácidos nucleicos, de los dientes y huesos, además, desempeña un papel esencial en los procesos de transferencia de energía como el metabolismo y la fotosíntesis; sin embargo, el exceso de fosforo puede disminuir la absorción de calcio, o a su vez, causar problemas renales o cardiovasculares. La cantidad máxima tolerable de fosforo es de 3 – 4 g/día.

En el ambiente, el exceso de fósforo puede provocar el aumento de organismos dependientes de fósforo dado a que el agua es poco adecuada para la vida de otros organismos.

2. CAPÍTULO II.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestras

Las muestras utilizadas para el presente trabajo de investigación fueron tomadas en 10 diferentes puntos de expendio de cebolla localizados en la ciudad de Cuenca. Los lugares considerados para realizar el muestreo fueron las ferias agrícolas (feria del Mercado 27 de Febrero (M27F), feria del Vergel (Vergel), feria de la empresa eléctrica (E.E.)), autoservicios (Coral hipermercados (Coral), Supermaxi de la Don Bosco(SM), Megatienda del sur (Megatienda), Gran sol) y mercados (mercado 9 de Octubre (09-oct), mercado 12 de abril (12-abr), feria libre (F.L.)).

El muestreo dentro de los diferentes puntos mencionados anteriormente se hizo de forma aleatoria y de acuerdo al Codex (2010), se procesó 1Kg de muestra por cada punto de muestreo.

Se realizaron dos muestreos, los cuales fueron tomados con un mes de diferencia.

2.2. Preparación de la muestra

En esta etapa se utilizó un cuchillo de porcelana para disminuir el tamaño de las muestras hasta alrededor de 1 mm, además, se evitó su contacto con utensilios de metal que pudieran dejar residuos en las muestras. Posteriormente, se hizo el cuarteo de la muestra procesada por tres veces consecutivas para finalmente tomar tres sub-muestras.

2.3. Humedad

Se obtuvo aplicando el método de la AOAC Official Method 934.01 y se utilizó una estufa marca Continental Equipment. De cada muestra, se tomaron 3 sub-muestras, dos de ellos fueron colocados en una estufa a 105°C hasta peso constante, mientras que el tercero fue colocado en otra estufa a 40°C hasta peso constante. La última sub-muestra se colocó a baja temperatura debido a que se debe evitar la pérdida de los compuestos volátiles que son de interés para la determinación de pesticidas (AOAC, 2012).

2.4. Cenizas

De las muestras secadas a 105°C, se toma una y se coloca en una mufla a 550°C durante 10 horas, posteriormente, se adiciona 10 ml de HNO₃ al 10% y se coloca en una plancha a 150°C donde se deja evaporar el ácido; nuevamente, se coloca la muestra en la mufla a 550°C durante

10 horas. Se determinó mediante el método oficial AOAC 942.05; se utilizó una mufla marca Nabertherm (AOAC, 2012).

2.5. Fertilizantes

2.5.1. Determinación de nitratos y fosfatos

Se tomó la muestra previamente secada a 105°C, se colocó en maceración con 25ml de agua destilada durante un día para después filtrar para eliminar los sólidos; se colocó carbón activo y se dejó durante 3 días. Al cabo de este tiempo, se filtra nuevamente y se afora a 100ml.

La determinación de nitratos y fosfatos se realizó mediante espectrofotómetro UV visible; para esta medición se utilizó el espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo EVO 60, con una longitud de onda de 207-270 nm para la determinación de nitratos y 880 nm para la determinación de fosfatos. Estos análisis se basaron en el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 2120-D" (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2012)

La espectrofotometría UV-visible se basa en la medición de las propiedades ópticas que derivan de la interacción de la radiación electromagnética con la materia como la absorción y emisión de luz; es así que, a través de la medición de una propiedad llamada Absorbancia, a cierta longitud de onda, es posible determinar la concentración de un analito dado cuando se compara con las absorbancias de soluciones patrón conocidas Su principal diferencia con los métodos clásicos de análisis químico es que, como metodología instrumental, requiere de comparación con patrones conocidos, que se conoce como calibración (Millán & Merida, 2012)

Cuando las muestras se encuentran fuera el rango de concentración obtenida en la curva de calibración, se diluye las veces que se necesario.

2.5.2. Nitratos

En primer lugar, se prepararon patrones de KNO_3 de 0.1ppm, 0.25ppm, 0.5ppm, 1ppm y 2.5ppm con los cuales se obtuvo una curva de calibración que se utilizó para la determinación de la cantidad de nitratos en las diferentes muestras.

En la siguiente tabla se muestran las fórmulas de regresión y su respectivo R^2 obtenidos a partir de los patrones de nitratos para el análisis de cada una de las muestras tomadas.

Tabla 2. Fórmula de regresión y R² para nitratos

	Fórmula de regresión	R²
Muestreo 1	$Y = 0.1515 X + 0.0168$	0.9991
Muestreo 2	$Y = 0.1454 X + 0.0296$	0.9986

2.5.3.Fosfatos

Se utilizó el método de ácido ascórbico el cual consiste en preparar un reactivo combinado que contiene H₂SO₄ 5N, tartrato de antimonio potásico, molibdato de amonio y ácido ascórbico 0.1M; se toma 2ml de reactivo combinado y se adiciona a 10ml de muestra; así mismo, se coloca 2 ml de reactivo en los patrones de fósforo de 0.1ppm, 0.25ppm, 0.5ppm, 1ppm y 2.5ppm. Se deja reposar 10 minutos en la oscuridad y se procede a leer la absorbancia en el espectrofotómetro UV visible. Para corregir la concentración y expresarla como fosfatos se multiplica el valor de fósforo obtenido por un factor de 3.066 que corresponde a la cantidad de fosfatos correspondientes al fósforo medido.

En la siguiente tabla se muestran las fórmulas de regresión y su respectivo R² obtenidos a partir de los patrones de PO₄⁻³ para el análisis de cada una de las muestras tomadas.

Tabla 3. Fórmula de regresión y R² para fosfatos

	Fórmula de regresión	R²
Muestreo 1	$Y = 0.1575 X + 0.0079$	0.9982
Muestreo 2	$Y = 0.1881 X + 0.0037$	0.9993

2.6. Pesticidas

Se determinará mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) dado que es una técnica para líquidos semivolátiles, volátiles o analitos que son sensibles a altas temperaturas. Este método de análisis se basa en la capacidad de una columna cromatográfica, para separar los diferentes componentes de una mezcla. Dicha mezcla de componentes es disuelta en una fase móvil o eluyente y pasa a través de la columna cromatográfica la cual se encuentra empacada con una fase estacionaria. Un adecuado sistema de detección es capaz de identificar

los analitos presentes en el eluyente permitiendo así medir las características físicas o químicas de una muestra (Córdova, 2013).

Para la determinación de pesticidas se utiliza la muestra previamente secada a 40°C; se somete a extracción de compuestos con metanol utilizando un equipo de la marca VELD SCIENTIFICA de la serie SER 148; a 210°C, con un tiempo de duración de 3 horas. Posteriormente se analiza la muestra con HPLC Thermo Scientific Ultimate 3000 con detector de diodos y columna C18; fase móvil, gradiente metanol:agua, concentración inicial 70:30; concentración final 100:00 y tiempo de corrida de 50 minutos.

2.7. Metales

Se analiza mediante ICP-masa dado que es un método de detección de compuestos que se encuentran en bajas cantidades en una muestra.

Un plasma acoplado por inducción (ICP) es un tipo de fuente de plasma en el que la energía es suministrada por corrientes eléctricas producidas por inducción electromagnética, es decir, por campos magnéticos variables en el tiempo (Mahesh, Baburao, Bhargavi, Sreekanth, & Sreenu, 2012)

La espectrofotometría de masas con plasma inductivamente acoplado, se considera como una técnica de análisis elemental e isotópico, debido a que permite identificar isótopos y a sus bajos límites de detección, que pueden llegar a ser inferiores a los 10^{-6} mg.L⁻¹. Dichos límites de detección son más bajos que los límites de otras técnicas más convencionales como fluorescencia de rayos x, espectrometría de emisión o absorción atómica (Barros, Castro de Esparza, Wong, & Mori, 2009).

El sistema ICP-MS puede medir cuantitativamente los elementos de la tabla periódica y dar una medida de la cantidad total del elemento específico de interés. Los beneficios de usar plasma en comparación con otros métodos de ionización, como la ionización por llama, son que la ionización ocurre en un ambiente químicamente inerte, previniendo la formación de óxido, y la ionización es más completa. El proceso se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrofotómetro de masas). EL ICP-MS se puede dividir en cuatro etapas; Introducción de la muestra, antorcha ICP, interfaz y MS (Bazilio & Weinrich, 2012)

Las muestras fueron analizadas en la Universidad de Cuenca.

2.7.1. Análisis de datos: clúster

También conocido como análisis de conglomerados, es una técnica de clasificación automática de datos que no requiere de supuestos previos como la normalidad, estacionariedad, etc. Además, es eminentemente exploratorio, pues busca agrupar elementos tratando de lograr

la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencia entre estos (De la Fuente, 2011). Este método puede reducir una compleja cantidad de información en pequeños grupos o clústers, donde los miembros de cada uno de ellos comparten características similares (Castro, 2012). Este análisis se basa en la idea de similitud entre las observaciones.

Las técnicas clúster pueden clasificarse en jerárquicos y no jerárquicos; los jerárquicos tienen por objetivo agrupar clústers para formar un grupo nuevo o bien separar alguno ya existente para dar origen a otros dos, de tal forma que se minimice alguna función distancia o bien se maximice alguna medida de similitud; mientras que los métodos no jerárquicos, también conocidos como partitivos o de optimización, tienen por objetivo realizar una sola partición de los individuos en K grupos (Cuadras, 2014).

3. CAPÍTULO III.

RESULTADOS

3.1. Fertilizantes (aniones)

3.1.1. Nitratos

Tabla 4. Concentración de nitratos

	Muestreo 1 (mg/kg)	Muestreo 2 (mg/kg)
SM	6.98	12.31
FL	13.46	15.35
VERGEL	14.67	9.97
M 27F	10.96	6.41
CORAL	10.18	16.67
E. E.	14.90	11.60
GRAN SOL	15.40	9.36
09-OCT	36.90	12.60
MEGATIENDA	98.99	8.66
12-ABR	10.57	3.80

La tabla 4 muestra la concentración de nitratos presentes en las diferentes muestras de cebolla expresadas en ppm ($\text{mg NO}_3 / \text{Kg}$ de producto fresco).

3.1.2.Fosfatos

Tabla 5. Concentración de fosfatos

	Muestreo 1 (mg/kg)	Muestreo 2 (mg/kg)
SM	665.98	1189.44
FL	839.15	1036.65
vergel	727.88	778.26
M 27F	670.44	1027.62
Coral	742.58	1177.11
E. E.	846.58	1012.37
Gran sol	636.05	1049.87
09-oct	800.26	1060.39
megatienda	893.40	798.70
12-abr	798.67	694.47

La tabla 5 muestra la concentración de nitratos presentes en las diferentes muestras de cebolla expresadas en ppm (mg PO_4^{3-} / Kg de producto fresco)*

3.1.3.Análisis clúster

Tabla 6. Análisis clúster de aniones

	Nitratos	Fosfatos
Clúster 1	0.16737175	0.65011125
Clúster 2	0.3151815	0.8671055
Clúster 3	0.27907858	0.20576517

En la tabla 6 se muestran los aniones analizados y los grupos elaborados a partir de las similitudes de datos entre las muestras estudiadas.

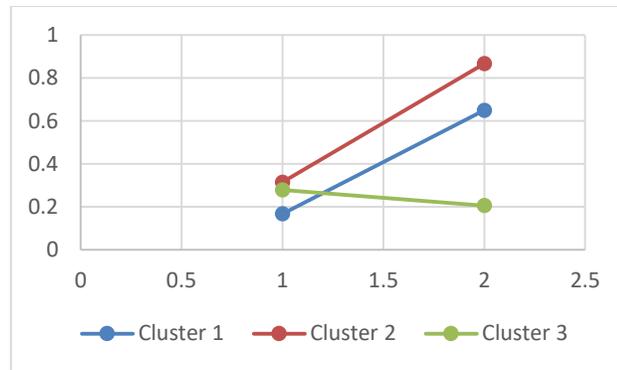


Figura 1. Análisis clúster de aniones

En la gráfica 1 se observan los 3 diferentes grupos obtenidos a partir del análisis de los aniones presentes en las muestras de estudio. En el clúster 1 (E.E. 2; M27F 2; Megatienda 1) se observa que hay valores bajos de nitratos y altos de fosfatos; en el clúster 2 (Coral 2; Sm 2; FL 2; 09-oct 2) se observan valores medios de nitratos y altos de fosfatos; en el clúster 3 (Coral 1; E.E. 1; M27F 1; SM 1; FL 1; 09-oct 1; Megatienda 2; 12-abr 1; 12-abr 2; Vergel 1; Vergel 2; Gran sol 1) se observan valores medios de nitratos y bajos de fosfatos.

3.2. Metales.



Figura 2. Análisis clúster de metales (centroides)

La figura 2 indica los centroides de las variables de los clústers obtenidos a partir del análisis de metales realizado en las diferentes muestras de cebolla. Los valores correspondientes a los centroides de las variables de los 3 diferentes clústers se ven en el [Anexo 1](#).

Inicialmente, los metales o isótopos de metales que se utilizaron para el desarrollo de los grupos son: As 75, B 11, Ba 138, Cd 111, Ce 140, Cr 52, Cu 63, Dy 164, Er 166, Fe 57, Gd 158, La 139, Rb 85, Sm 152, Sr 88, V 51, Yb 174, Ag 107, Al 27, Ca 43, Co 59, Cs 133, Eu 153, Ga 69, K 39, Mg 24, Mn 55, Nd 142, Ni 60, P 31, S 32, Se 82, U 238, Zn 66.

En el clúster 1 se evidencia valores muy bajos de: Cs 133; bajos de: As 75, Cd 111, Cr 52, Rb 85, Ag 107, U 238; medios de: B 11, Ba 138, La 139, V 51, Al 27, Ca 43, Co 59, Ga 69, Mg 24, Se 82; altos de: Ce 140, Cu 63, Er 166, Fe 57, Sm 152, Sr 88, K 39, Nd 142, Ni 60, P 31, S 32, Zn 66; muy altos de: Dy 164, Gd 158, Yb 174, Eu 153, Mn 55.

En el clúster 2 se evidencian valores muy bajos de: Ce 140, Dy 164, Er 166, Gd 158, La 139, Sm 152, Yb 174, Ag 107, Eu 153, Nd 142, Zn 66; bajos de: Cd 111, V 51, Co 59, U 238; medio de: As 75, B 11, Ba 138, Cr 52, Cu 63, Rb 85, Sr 88, Al 27, Ca 43, Cs 133, Ga 69, Mg 24, Mn 55, Ni 60, P 31; altos de: Fe 57, K 39, S 32, Se 82.

En clúster 3 se evidencian valores muy bajos de: Cd 111, Ce 140, Cu 63, Dy 164, Er 166, Gd 158, La 139, Sm 152, V 51, Yb 174, Ag 107, Al 27, Co 59, Cs 133, Eu 153, Mg 24, Mn 55, Nd 142, U 238, Zn 66; bajos de: As 75, B 11, Ba 138, Cr 52, Rb 85, Sr 88, Ca 43, Ga 69, Ni 60, P 31; medios de: Fe 57, K 39, S 32, Se 82.

Luego de observar el comportamiento de los centroides de los grupos (Figura 2) se puede observar que las variables más representativas son las siguientes (Tabla 7): Ce 140, Cu 63, Dy 164, Rb 85, Sm 152, Sr 88, V 51, Yb 174, Al 27, Co 59, Eu 153, K 39, Mn 55, Ni 60, P 31.

Tabla 7. Variables representativas del análisis clúster de metales

	Clúster 1	Clúster 2	Clúster 3
Ce 140 (mg/L)	0.75377633	0.12606	0.016239889
Cu 63 (mg/L)	0.74874533	0.324468	0.106120333
Dy 164 (mg/L)	0.90517633	0.088142	0.017398444
Rb 85 ((mg/L)	0.25880133	0.504558	0.160127556
Sm 152 (mg/L)	0.86060367	0.105492	0.030972778
Sr 88 (mg/L)	0.62053667	0.423944	0.192904111

V 51 (mg/L)	0.398945	0.295323	0.080195111
Yb 174 (mg/L)	0.90279633	0.080222	0.012887778
Al 27 (mg/L)	0.590104	0.313875	0.081873333
Co 59 (mg/L)	0.55320533	0.16216	0.074294778
Eu 153 (mg/L)	0.90035333	0.094539	0.020022889
K 39 (mg/L)	0.731206	0.855433	0.405577333
Mn 55 (mg/L)	0.91570867	0.336589	0.105736222
Ni 60 (mg/L)	0.77258733	0.381737	0.239986222
P 31 (mg/L)	0.71635733	0.58548	0.248354444

De acuerdo a los valores de los metales más representativos presentados en la Tabla 7 se establecen los siguientes rangos (Tabla 8):

Tabla 8. Rangos de los valores de metales

Muy alto	0.90 - 1
Alto	0.70 - 0.9
Medio	0.30 - 0.70
Bajo	0.15 - 0.30
Muy bajo	0 - 0.15

En función a los rangos establecidos en la Tabla 8 se tienen las siguientes definiciones:

Tabla 9. Variables representativas del análisis clúster (definiciones)

	Clúster 1	Clúster 2	Clúster 3
Ce 140	alto	muy bajo	muy bajo
Cu 63	alto	medio	muy bajo
Dy 164	muy alto	muy bajo	muy bajo
Rb 85	bajo	medio	bajo
Sm 152	alto	muy bajo	muy bajo
Sr 88	alto	medio	bajo

V 51	medio	bajo	muy bajo
Yb 174	muy alto	muy bajo	muy bajo
Al 27	medio	medio	muy bajo
Co 59	medio	bajo	muy bajo
Eu 153	muy alto	muy bajo	muy bajo
K 39	alto	alto	medio
Mn 55	muy alto	medio	muy bajo
Ni 60	alto	medio	bajo
P 31	alto	medio	bajo

3.3. Pesticidas

Tabla 10. Concentración de pesticidas (γ -BHC)

	Muestreo 1 (ug/l)	Muestreo 2 (ug/l)
SM	0.011	0
FL	0.015	0.013
Vergel	0	0
M 27F	0.015	0.013
Coral	0.022	0.018
E. E.	0.015	0
Gran sol	0.028	0
09-oct	0.012	0
Megatienda	0	0.018
12-abr	0.012	0.018

En la tabla 6 se muestra la concentración del pesticida encontrado en las muestras analizadas, γ -BHC.

4. CAPÍTULO IV.

DISCUSIÓN

4.1. Fertilizantes (aniones)

4.1.1. Nitratos

En la Tabla 4 se puede observar los resultados de la cantidad de nitratos presentes en cada una de las muestras en los dos muestreos realizados.

En el caso del primer muestreo, se observa cierto grado de variabilidad en la concentración de nitratos, pues, las cebollas obtenidas de la Megatienda del Sur, en comparación con las otras muestras, es la que presenta mayor cantidad de nitratos; a su vez, la muestra obtenida del Supermaxi es la que menor concentración de nitratos presenta. Así mismo, cabe mencionar que las muestras M27F, Coral, 12-abril tiene valores de concentración parecidos lo que podría significar que proceden de un mismo lugar de producción, estos valores de concentración son 10.96 ppm, 10.18 ppm, 10.57 ppm, respectivamente. Otro grupo de muestras que podrían proceder del mismo lugar de producción son F.L., Vergel, E. E., Gran sol, ya que presentan valores de concentración de 13.43 ppm, 14.67 ppm, 14.90 ppm y 15.40 ppm, respectivamente. Por otra parte, las muestras que no tienen concentraciones de nitratos parecidas o que puedan encajar en uno de los grupos anteriormente mencionados son SM, 09-Oct y Megatienda ya que presentan valores de 6.48 ppm, 36.90 ppm y 98.99 ppm, respectivamente.

Cuando se compararon los resultados de los tres grupos de muestreo se observó que las muestras provenientes de las ferias agrícolas presentan bajos valores de nitratos, este resultado se esperaba dado que se supone que no se utilizan fertilizantes en la producción.

En cuanto al segundo muestreo, se observa una baja variabilidad en los resultados de concentración de nitratos, pues el valor máximo de concentración es de 16.67 ppm perteneciente a la muestra Coral y un valor mínimo de 3.80 ppm perteneciente a la muestra 12-abril. A su vez, con los resultados de concentración de nitratos se pueden hacer grupos de acuerdo a la similitud entre ellos; grupo 1: Vergel, Gran Sol, Megatienda (9.97 ppm, 9.36 ppm y 8.56 ppm, respectivamente), grupo 2: SM, E.E., 09-Oct (12.31 ppm, 11.60 ppm, 12.69 ppm, respectivamente) grupo 3: F.L., Coral (15.35 ppm, 16.07 ppm, respectivamente); dicha similitud entre los resultados de las muestras de cada grupo pueden indicar que fueron obtenidas del mismo lugar de producción; las muestras que no se incluyen en los grupos mencionados anteriormente tienen concentraciones diferentes.

Al analizar y comparar los datos de concentración de nitratos obtenidos en ambos muestreos con el dato de concentración máxima de nitrato en cebolla establecido por el EFSA (2008) que

es de 164mg/Kg de producto, se puede observar que ninguna de las muestras sobrepasa este valor.

En cuanto a la comparación entre los datos de los muestreos 1 y 2 se puede observar que no hay similitudes en los resultados obtenidos con excepción de la muestra F.L. que tiene, en el muestreo 1 una concentración de nitratos de 13.43 ppm y en el muestreo 2 una concentración de 15.35 ppm. Esta falta de similitud entre datos indica que estos no son repetitivos y, además, que el producto no tiene el mismo proveedor y manejo de cultivo. Así mismo, cabe mencionar que hay muestras en las que aumenta la concentración (SM, F.L., Coral) y otras en las que disminuye (Vergel, M27F, E.E., Gran Sol, 09-Oct, Megatienda, 12-Abril).

Las hortalizas aportan alrededor de un 80% del nitrato que una persona debe consumir al día, sin embargo, este aporte puede verse disminuido por la aplicación ciertos procesamientos como la cocción, pelado o lavado de los alimentos (Cameán, Martínez, Nerín, Pla, & López, 2011). En sí, el IDA del nitrato es de 3.7 mg/Kg de peso corporal, esto quiere decir que una persona de aproximadamente 70 Kg no debe ingerir más de 259 mg de nitratos al día (EFSA, 2008). Al observar los resultados obtenidos en la Tabla 4 y considerando que una persona consume alrededor de 16 g de cebolla al día (MAGAP, 2005), se puede decir que la concentración de nitratos en las muestras no causaría daños en la salud del consumidor, ya que, por ejemplo si se considera la concentración más alta de todas las muestras que es de 98.99 mg/Kg de producto y si se consume 16 gramos de cebolla se estaría ingiriendo 1.6 mg de nitratos.

4.1.2. Fosfatos

En la tabla 5 se presentan los diferentes resultados de la concentración de fósforo en cada una de las muestras, en sus diferentes muestreos.

En el primer muestreo, se observa poca variabilidad en la concentración de fósforo, pues la muestra de concentración mínima tiene un valor de 207.45 ppm y pertenece al Gran Sol, mientras que la muestra con mayor concentración tiene un valor de 291.39 ppm y pertenece a la Megatienda; a su vez, es posible clasificar las muestras en grupos de acuerdo a la similitud de concentración de fósforo; grupo 1: SM, M27F (665.98 ppm y 670.44 ppm, respectivamente), grupo 2: Vergel, Coral (727.88 ppm y 742.58 ppm, respectivamente), grupo 3: F.L., E.E., 09-Oct, 12-Abril (839.15 ppm, 846.58 ppm, 800.26 ppm y 798.67ppm, respectivamente); la muestras que no están incluidas difieren considerablemente en la concentración motivo por el que no se incluyen en ninguno de los grupos anteriormente mencionados. Desde el punto de vista de la concentración de fosfatos, estos serían los grupos de muestras que provienen del mismo lugar de producción. Sin embargo, cabe mencionar que las muestras de cada uno de estos grupos no

coinciden con las muestras pertenecientes a los grupos realizados de acuerdo a la concentración de nitratos

Por otro lado, en el segundo muestreo, se observa mayor variabilidad en la concentración de fósforo en comparación con el primer muestreo, pues los valores varían desde 694.47 ppm (muestra 12-Abril) a 1189.44 (SM). A sí mismo, se pueden clasificar en grupo de acuerdo a la similitud entre las concentraciones: grupo 1: Coral, Supermaxi (1177.11 ppm y 1189.44 ppm, respectivamente); grupo 2: Vergel, Megatienda (778.26 ppm y 798.70 ppm, respectivamente); grupo 3: F.L., M27F, E.E. (1036.65 ppm, 1027.62 ppm y 1012.37 ppm, respectivamente) y grupo 4: Gran Sol, 09-Oct (1049.87 ppm y 1060.39 ppm, respectivamente). Desde el punto de vista de la concentración de los fosfatos, estos podrían ser los grupos de muestras que provienen de un mismo lugar de producción. Cabe recalcar que, al comparar estos grupos con los realizados en base a la concentración de nitratos, solo uno tiene muestras que se encuentran dentro de un grupo y son las muestras Vergel y Megatienda. Las otras muestras están dispersas en los diferentes grupos.

Respecto a la comparación entre los muestreos 1 y 2, hay un aumento en la concentración de los fosfatos en casi todas las muestras con excepción de Megatienda y 12-Abril, en las que se observó una disminución en su concentración.

De igual manera, al comparar los resultados obtenidos de concentración de fosfatos, con el valor referencial de cantidad de fósforo en cebollas, 350 mg/Kg de producto que, a su vez, puede significar un valor de 1073.10 mg/kg de fosfatos, se puede decir que en el primer muestreo las concentraciones se encuentran debajo de este valor referencial, mientras que en el segundo (muestra SM y Coral) las muestras sobrepasan dicho valor referencial.

La ingesta diaria aceptable (IDA) de fósforo es 70 mg/Kg de peso corporal, pues esta cantidad, probablemente, no causaría efectos adversos en los seres humanos si se ingiriera diariamente durante toda la vida (Weiner, y otros, 2001). Es decir, una persona de alrededor de 70 Kg de peso no debe ingerir una cantidad mayor a 4900 mg de fósforo. Entonces, considerando que una persona consume 16 g de cebolla al día, se puede decir que la concentración de fosfatos de las diferentes muestras no afectaría la salud de los consumidores, ya que, por ejemplo, si se considera la concentración más alta de todas las muestras que es de 1189.44 mg/Kg de producto y si se consume 16 gramos de cebolla se estaría ingiriendo solamente 19 mg de fósforo.

4.1.3. Análisis clúster de aniones

En la Figura 1 se observan los 3 diferentes grupos obtenidos a partir del análisis clúster de los datos de aniones (nitratos y fosfatos) presentes en las muestras de estudio.

En el grupo 3, la cantidad, tanto de fosfatos como de nitratos, es baja en comparación a las cantidades observadas en los otros dos grupos, lo que llevaría a suponer que se tratan de muestras que han sido cultivadas con bajas dosis de fertilizantes. Así mismo, se puede creer que los grupos 1 y 2 fueron cultivados con altas dosis de fosfatos en comparación a las dosis de nitratos utilizadas. Al observar el grupo 3, que es el que tiene menor cantidad tanto de fosfatos como nitratos, se hubiera esperado que las muestras pertenecientes a este grupo sean en su mayoría las que vienen de ferias agroecológicas, sin embargo, en este grupo se incluyen, en su mayoría, muestras tanto de mercados, autoservicios y, en menor cantidad, de las ferias agroecológicas.

En el caso de los nitratos, existe una diferencia de valores entre los grupos anteriormente mencionados, pues en el caso del clúster 1 la cantidad de nitratos es baja en comparación a la cantidad encontrada tanto en el clúster 2 como en el 3, que es media; pues los valores de estos dos últimos clústeres son muy cercanos entre sí.

La diferencia de valores entre cada clúster puede indicar que el grupo 1 tiene una menor dosificación de nitratos en comparación con el grupo 2 y 3 los cuales tienen una dosificación similar de nitratos; a su vez, también se podría decir que las muestras pertenecientes al grupo 1 provienen de suelos con menor cantidad de nitrógeno que las muestras pertenecientes a los grupos 2 y 3.

En el caso de los fosfatos, se observa que el clúster 1 y 2 tienen cantidades altas de fosfato, no así, el clúster 3 que tiene cantidades bajas de este compuesto. Cabe mencionar que los valores de los grupos 1 y 2 son cercanos entre sí.

Finalmente, los valores altos de fosfatos en el clúster 1 y 2 pueden significar que las muestras pertenecientes a estos grupos fueron cultivadas con una mayor dosis de fosfatos que las muestras pertenecientes al grupo 3 o, a su vez, fueron cultivadas en suelos ricos en compuestos.

4.2. Metales.

EL comportamiento de los centroides muestra que las variables más representativas son las siguientes: Ce 140, Cu 63, Rb 85, Sr 88, V 51, Al 27, Co 59, Eu 153, K 39, Mn 55, Ni 60, P 31.

El grupo 1 (Coral 1; E.E. 1; SM 2) se caracteriza por tener los valores más altos en casi todas las variables representativas, mientras que los grupos 2 (Coral 2; E.E 2; M27F 1; SM 1; F.L. 1; 09-oct 1; 09-oct 2; Megatienda 1) y 3 (M27F 2; FL.. 1; Megatienda 2; 12-abr 1; 12-abr 2; Vergel 1; Vergel 2; Gran sol 1; Gran sol 2) tienen, en su mayoría, valores medios, bajos y muy bajos.

Respecto al grupo 1 específicamente, se describe por las cantidades altas de Eu 153 y Mn 55, Yb 174, Dy 164 ya que estos son mucho más altos en comparación a los valores de los demás cationes; por otro lado, en este clúster también se encuentra un valor bajo que pertenece al Rb 85. Respecto al grupo 2, sobresale el K 39 dado que es el único que tiene valores altos en comparación a los otros cationes que tiene valores ya sean medios o bajos. En cuanto al grupo 3, este se caracteriza por tener los valores más bajos en comparación con los otros dos grupos, de este grupo sobresale el K 39 con valor medio.

El Ce 140 es el isótopo más estable y abundante del cerio. Las cantidades de este catión encontradas en las muestras del grupo 1 son altas, mientras que en el grupo 2 y 3 son muy bajas. Estos valores corresponden a cantidades normalizadas que al ser transformadas en una cantidad real no superan los 0.000228 mg/l que es una cantidad mínima, pero sirve para caracterizar o describir los diferentes grupos. La dosis letal media (LD50) del óxido de cerio es 5000 mg/kg, mientras que el DL50 del nitrato de cerio es de 4700 mg/kg, en ratas.

El Cu 63 es un isótopo del cobre. Las cantidades de Cu 63 encontradas en las muestras del grupo 1 son altas mientras que en el grupo 2 son medias y en el grupo 3 son muy bajas. Los valores correspondientes a las cantidades reales de cobre en los diferentes grupos no superan los 0.0131 mg/l, cantidad que no se consideraría perjudicial para el cuerpo dado que la dosis máxima de ingesta de cobre es de 10 mg/día.

EL Dy 164 es un isótopo estable del disprosio. La cantidad normalizada encontrada de este metal, en el grupo 1 es muy alta, mientras que en los grupos 2 y 3 es muy baja. La cantidad real de disprosio encontrada en las muestras es mínima ya que no supera los 0.000206 mg/l. La dosis letal del disprosio es de 500 g en ratas.

El Rb 85, es un isótopo estable del rubidio. La cantidad normalizada encontrada de este metal, en el grupo 1 es baja, en el grupo 2 media y en el grupo 3 muy baja; los valores correspondientes a las cantidades reales de este metal en las muestras no superan los 0.0645 mg/l, La dosis letal media de los diferentes compuestos del rubidio están en un rango de 586 – 4625 mg/kg en ratas.

EL Sm 152 es un isótopo del samario. La cantidad normalizada encontrada de este compuesto es, en el grupo 1 alta, mientras que en el grupo 2 y 3 es muy baja. En cuanto a la cantidad real de samario presente en las muestras es muy baja dado que no supera los 0.0002260 mg/l. Este valor no causaría daños en la salud dado que la dosis umbral de samario es de 9 mg/l.

El Sr 88, es un isótopo del estroncio. La cantidad normalizada de estroncio encontrada en el grupo 1 es alta, en el grupo 2 es media y en el grupo 3 es baja, en cuanto a la cantidad real de

este catión no supera los 0.175 mg/l. dosis que no causaría daños dado que la dosis letal de estroncio es de 10 mg/kg de peso/día.

El V 51 es un isótopo del vanadio. La cantidad normalizada de vanadio encontrada en el grupo 1 es media, en el grupo 2 es baja y en el grupo 3 es muy baja. La cantidad real de vanadio en las muestras no supera los 0.00118 mg/l valor que no se consideraría perjudicial para la salud dado que la dosis máxima de ingesta de 1.8 mg/día.

El Yb 174 es un isótopo del iterbio. La cantidad normalizada de iterbio encontrada en las muestras es, en el grupo 1 muy alta, mientras que en los grupos 2 y tres es muy baja. La cantidad real de este elemento químico es muy baja dado que no supera los 0.00018 g/l. La dosis letal, en ratas, en el caso del trifluoruro de iterbio es de 2 g/kg de peso, mientras que del trinitrato de iterbio es de 3 g/kg de peso.

El Al 27 es un isótopo del aluminio. La cantidad normalizada de aluminio encontrada tanto en el grupo 1 como en el 2 es media, mientras que en el grupo 3 es muy baja. La cantidad real de aluminio en las muestras no superan los 0.054 mg/l, valor que no significa un riesgo en la salud dado que la ingesta diaria de aluminio debe ser de 0.14 mg/kg de peso/día.

EL Co 59 es un isótopo del cobalto. La cantidad normalizada de cobalto encontrada en las muestras es, en el grupo 1 media, en el grupo 2 baja y en el grupo 3 muy baja. La cantidad real de cobalto es muy baja ya que no supera los 0.000779 mg/l valor que no causaría daño en la salud dado que la dosis de ingesta diaria es de 0.3 mg/kg.

El Eu 153 es un isótopo del europio. La cantidad normalizada de europio encontrada en las muestras es, en el grupo 1 muy alta, mientras que en los grupos 2 y 3 es muy baja. La cantidad real de europio es muy baja dado que no supera los 0.000265 mg/l. Esta cantidad de europio en las muestras no representa un riesgo en la salud dado que la dosis letal de europio es 5g/kg.

El K 39 es un isótopo del potasio. La cantidad normalizada de potasio encontrada en las muestras es, en los grupos 1 y 2 alta, mientras que en el grupo 3 es media. La cantidad real de potasio en las muestras es 35.56 mg/l, este valor no representa un riesgo para la salud dado que la dosis de ingesta diaria es de 3.4 g/día

El Mn 55 es un isótopo del manganeso. La cantidad normalizada de manganeso encontrada en las muestras es, en el grupo 1 muy alta, en el grupo 2 media y en el grupo 3 muy baja. La cantidad real de manganeso es de 0.0575 mg/l, esta cantidad no representa un riesgo en la salud ya que la ingesta diaria de manganeso puede ser de hasta 11 mg/día.

El Ni 60 es un isótopo del níquel. La cantidad normalizada de níquel encontrada en las muestras es, en el grupo 1 alto, en el grupo 2 media y en el grupo 3 baja. La cantidad real de níquel es 0.00683 mg/l; este valor no representa un riesgo en la salud dado que la dosis máxima de ingesta de níquel es de 1mg/día.

El P 31 es un isótopo del fósforo. La cantidad normalizada de fósforo encontrada en las muestras es, en el grupo 1 alta, en el grupo 2 media y en el grupo 3 baja. La cantidad real de fósforo encontrada en las diferentes muestras es 19.5 mg/l, dicho valor no representa un riesgo para la salud dado que la ingesta diaria máxima de fósforo es de 4 mg.

4.3. Pesticidas

La tabla 6 muestra la concentración del pesticida γ -BHC, que es el único encontrado en las muestras analizadas dado que son sustancias volátiles y que tienen tiempos cortos de permanencia en los alimentos.

En el muestreo 1, se observa un bajo grado de variabilidad en cuanto a la concentración del pesticida, pues, hay valores que van desde 0.011 $\mu\text{g/l}$ hasta 0.028 $\mu\text{g/l}$ en 8 muestras, mientras que en los dos restantes (Vergel, Megatienda) no hay residuos de este compuesto. Por otro lado, en el muestreo 2, hay concentraciones que van desde 0.013 $\mu\text{g/l}$ hasta 0.018 $\mu\text{g/l}$ en 5 muestras, mientras que en las muestras restantes que pertenece a Sm, Vergel, E. E., Gran sol, 09-Oct no hay residuos de este compuesto. Por otra parte, se observa similitud en la concentración de: muestreo 1 (F L, M 27 F, E. E.; 0.015 $\mu\text{g/l}$ y 09-Oct, 12-Abr; 0.012 $\mu\text{g/l}$); muestreo 2 (FL, M 27 F; 0.013 $\mu\text{g/l}$ y Coral, Megatienda, 12 de abril; 0.018 $\mu\text{g/l}$).

Las muestras no se pueden agrupar de acuerdo a los grupos de muestreo dado que los valores de concentración de γ -BHC no coinciden.

Al comparar los datos de concentración de los muestreos 1 y 2, se observa que en 12-Abr, Megatienda, hay un aumento en la cantidad de γ -BHC, mientras que, en las muestras restantes, hay una disminución de γ -BHC.

Al analizar y comparar los datos de concentración de γ -BHC con la concentración máxima establecida por la FAO, 0.4 $\mu\text{g/l}$, se puede afirmar que ninguna de las muestras sobrepasa este valor. Asimismo, la dosis máxima de ingestión de γ -BHC es de 5 $\mu\text{g/kg}$ de peso corporal, es decir que una persona de aproximadamente 70 kg de peso no debe ingerir más de 350 μg de este compuesto.

Al observar los resultados obtenidos en la Tabla 6 y considerando que una persona consume alrededor de 16 g de cebolla al día (MAGAP, 2005), se puede decir que la concentración de γ -

BHC en las muestras no causaría daños en la salud del consumidor, ya que, por ejemplo, si se considera la concentración más alta de todas las muestras que es de 0.028 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ de producto y si se consume 16 gramos de cebolla se estaría ingiriendo 0.00045 μg de γ -BHC.

5. CONCLUSIONES

Se concluye que el análisis de residuos de metales, pesticidas y fertilizantes en muestras de cebolla se encuentran en concentraciones que no representan un riesgo para la salud de los consumidores. Adicionalmente, se muestra una tabla resumida de los resultados encontrados en base al análisis clúster aplicado.

Tabla 11. Tabla de conclusiones

Clúster	Fertilizantes		Metales	Pesticidas
	Nitratos	Fosfatos		
1	Bajo – Aceptable	Alto – Aceptable	Alto – Aceptable	Bajo – Aceptable
2	Medio – Aceptable	Alto – Aceptable	Bajo – Aceptable	Bajo – Aceptable
3	Medio – Aceptable	Bajo – Aceptable	Bajo – Aceptable	Bajo – Aceptable

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adama Andina B. V. (2019). Ficha técnica Hammer. Quito. Obtenido de https://www.adama.com/documents/381468/384129/Hammer_FT_151119
- Alimentarius, Codex. (2010). Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efectos del cumplimiento de los LMR. CAC/GL 33.
- American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. (2012). Inorganic nonmetallic constituents. En R. B. In E. Rice, Standard Methods for the Examination of water and wastewater (22ND ed., págs. 2-11).
- Andriulo, A., Reynoso, L., Portela, S., Irizar, A., Restovich, S., & Bortolato, M. (2010). Guía de buenas practicas para el manejo de nutrientes (N y P) en la pampa ondulada. Obtenido de https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-gua_buenas_prcticas_manejo_de_nutrientes_nyp2010.pdf
- AOAC. (2012). Official Methods of nalysis of Association of Official analytical Chemist (AOAC). MARYland-EEUU.
- Araya, G. (2012). Manual de recomendaciones para el cultivo de cebolla (*Allium cepa* L.). Costa Rica .
- Arévalo, G., Hernandez, T., Salcedo, E., & Galvis, A. (2007). Aplicación de fertilizantes sintéticos o abonos verdes y su efecto sobre la cantidad de nitrato en el suelo . Chapingo, 85-90.
- Ascuasiati, A. A. (2012). Plagas Domésticas: Historia Patologías Plaguicidas Control . España: Palibrio .
- Bolaños, J., Cordero, G., & Segura, G. (2017). Determinación de nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua potable como indicadores de contaminación ocasionada por el hombre, en dos cantones de Alajuela (Costa Rica). Tecnología en Marcha, 15-27.
- Cameán, A., Martinez, M., Nerín, C., Pla, A., & López, R. (2011). Informe de Comité Científico de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN) en relación a la evaluación dl riesgo de la exposición de lactantes y niños de corta edad a nitratos por consumo de acelgas en Epaña. Revista del comité científico, 65-88.
- Castro, L. (2012). Análisis clúster como técnica de análisis exploratorio de registros múltiples en datos meteorológicos. Santiago de Chile.
- Codex Alimentarius. (2005). LMR de Plaguicidas. Recuperado el 12 de Octubre de 2020, de http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticide-detail/es/?p_id=105
- Córdova, M. (2013). Validación de la metodología analítica para la cuantificación de oxitetraciclina clorhidrato en plasma e truchas (*Oncorhynchus mykiss*) por cromatografía líquida de alta eficiencia. Chile.
- Cuadras, C. (2014). Nuevos métodos de análisis multivariable . CMC Editions.

- De la Fuente, S. (2011). *Análisis de conglomerados*. Madrid.
- Díaz, O., & Betancourt, C. (2018). Los pesticidas; clasificación, necesidad de un manejo integrado y alternativas para reducir su consumo indebido. una revisión. *Revista Científica Agroecosistemas*, 14-30.
- EFSA. (10 de Abril de 2008). Nitrate in vegetables Scientific opinion of the panel on contaminants in the Food chain. Obtenido de <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2008.689?fbclid=IwAR2a1g7uftPdJULKqtUCYgX2O2k0HPviqQT-qGqMA6DbDT5Ud50gP3tfyCY>
- EPA, U. S. (2009). *Toxicological review of Cerium oxide and Cerium compounds*. Washington, DC.
- European Food Safety Authority. (2012). Cadmium dietary exposure in the European population. 2551.
- FAO. (1996). Food and Agriculture Organization/World Health Organization. Nitrate. Safety evaluation of certain food additives. *Food Additives Series* 35.
- Gebirim, F., Novais, R., Silva, I., Schulthais, F., Vergütz, L., Procópio, L., & Jesus, G. (2010). Mobility of inorganic and organic phosphorus forms under different levels of phosphate and poultry litter fertilization in soils. *Revista brasileira de Ciencia do Solo*, 1195-1205.
- Giemno, E., Andreu, V., & Boluda, R. (2001). Impacto de la actividad agrícola sobre el aporte de metales pesados en suelos agrícolas del parque natural de la Albufera de Valencia. *Dossier Agraris ICEA-Sóls contaminants*, 177-186.
- Greim, H. (2009). Strontium and its inorganic compounds. En *The MAK-Collection Part I: MAK Value Documentations* (págs. 235-248).
- Grupo Andex S. A. C. (2015). Primmex. Lima. Recuperado el 12 de Octubre de 2020, de http://www.grupoandina.com.pe/media/uploads/ficha_tecnica/primmex-_ficha_tecnica_bwkazeX.pdf
- IFA, (. i. (2002). Los fertilizantes y su uso. Obtenido de <http://www.fao.org/3/a-x4781s.pdf>
- Institute of Medicine (US) Food and Nutrition Board. (1997). *Dietary reference intakes for calcium, phosphorus, magnesium, vitamin D, and fluoride*. National Academies Press. Washington (DC).
- Interoc Custer S. A. (2015). Metalaxyl. Lima. Obtenido de <http://interoc-custer.com/wp-content/uploads/2015/07/Columbus.pdf>
- Jumbo, E. (2015). Contaminación ambiental por agroquímicos, formas de exposición e impactos en la salud de la población de la parroquia Sabanilla del cantón Celica. Loja.
- Karam, M., Ramírez, G., Bustamante, P., & Galván, J. (2004). Pesticidas y salud de la población. *Ciencia ergo-sum*, 246-254.
- Limin Chemical Co. Ltd. (2019). Mancozeb 80 WP. Chile. Recuperado el 12 de Octubre de 2020, de https://www.sag.gob.cl/sites/default/files/mancozeb_80_wp_07-02-2019.pdf

- Londoño, L., Londoño, P., & Muñoz, F. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal . *Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial*, 145-153.
- MAGAP. (2015). Informe técnico de la cebolla para las provincias de Manabí y las provincias de Manabí y Santa Elena.
- Mera, A. (2012). Análisis de la producción y consumo de cebolla colorada en las provincias de la sierra central ecuatoriana y su impacto en el mercado nacional durante 2004-2010. Quito.
- Millán, F., & Merida, I. (2012). Conceptos y procedimientos de análisis químico contemporáneo III Evaluación de la espectrofotometría molecular UV-Vis. *CITEIN Revista de Ciencia, Tecnología e Innovación*, , 111-136.
- Mixquititla, G., & Villegas, Ó. (2016). Importancia de los fosfaatos y fosfitos en la nutrición de cultivos. Cuernavaca.
- Moikin, D. (1993). El establecimiento de la norma de higiene para el contenido de samario del agua . Moscow.
- Molina, E., & Meléndez, G. (2003). Fertilizantes: características y manejo . Costa Rica.
- Neira, E. (2017). Piretroides y Piretrinas . *Guía para el manejo de emergencias toxicológicas*, 1-80.
- Organización Mundial de la Salud y Programa Internacional de Seguridad Química. (Septiembre de 2020). La OMS recomendó la clasificación de plaguicidas por peligro y directrices para la clasificación 2019. Alemania. Obtenido de Organización Mundial de la Salud: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/44271>
- Pagano, G. (2016). Rare earth elements in human and environmental health: at the Ccrossroads between toxicity and safety. CRC Press.
- Pérez, M., Navarro, H., & Miranda, E. (2013). Residuos de plaguicidas en hortalizas: Problemática y riesgo en México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 45-64.
- Ramirez, L. (2009). Determinación de pesticidas en vegetales mediante cromatografía de gases-espectrometría de masa/masa. Oaxaca.
- Reyes García, M., Gómez-Sánchez Prieto, I., & Espinoza Barrientos, C. (2017). Tablas peruanas de composición de alimentos. Instituto Nacional de Salud. Obtenido de <https://repositorio.ins.gob.pe/xmlui/bitstream/handle/INS/1034/tablas-peruanas-QR.pdf?sequence=3&isAllowed=y>
- Rodrigo, A. (2018). Determinación de pesticidas en alimentos mediante la técnica de cromatografía de gases.
- Rodríguez, L., Lucas, B., Miranda, E., & Guerrero, M. (2018). Contenido de ácido fítico y fósforo inorgánico en *Vigna unguiculata* y *Phaseolus vulgaris* germinadas a diferentes temperatura. *Información tecnológica*, 39-46.

- Romero, A. (2002). *Cromatografía*. México.
- Sánchez, M. (2018). *Neurotoxicidad inducida por deltametrín sobre el metabolismo aminoacídico*. Madrid .
- Schaaf, A. (2013). Schaaf, A. A. (2013). *Uso de pesticidas y toxicidad: relevamiento en la zona agrícola de San Vicente, Santa Fe, Argentina*. *Revista mexicana de ciencias agrícolas*, , 323-331.
- Shugulí, O. (2018). *Determinación de metales pesados y pérdidas poscosecha en dos hortalizas de consumo directo brócoli (Brássica oleracea Italica) y cebolla blanca (Allium fistulosum)*. Quito.
- Soria, O. (2020). *Determinación de la presencia de metales pesados en tres vegetales*. Quito.
- Trujillo, E., Fonseca, G., & García, M. M. (2009). *Evaluación de la cromatografía iónica para fomentar su uso en la investigación y estudios de posgrado en ciencias del agua*. México.
- Van Velzen, A., JAM Sips, A., Schothorst, R., Lambers, A., & Meulenbelt, J. (2008). *The oral bioavailability of nitrate from nitrate-rich vegetables in humans*. Elsevier, 177-181.
- Wagner, F. (2000). *Rubidium and rubidium compounds*. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-11.
- Weiner, M. L., Salminen, W. F., Larson, P. R., Barter, R. A., Kranetz, J. L., & Simon, G. S. (2001). *Toxicological review of inorganic phosphates*. . *Food and Chemical Toxicology*, 759-786.
- World Health Organization. (1973). *Los oligoelementos en la nutrición humana: informe de un comité de expertos de la OMS*. Ginebra.
- Wyle, P., Zweigenbaum, J., Churley, M., Meng, C., & Zhe, C. (2008). "Comprehensive screening, confirmation, and quantification of organic pesticides in foods by GC-MS and LC-MS". *Current Trends in Mass Spectrometry*, 33-38.

ANEXOS

Anexo 1

Valores correspondientes a los centroides de las variables de los 3 diferentes clústers

	As 75 (mg/L)	B 11 (mg/L)	Ba 138 (mg/L)	Cd 111 (mg/L)	Ce 140 (mg/L)	Cr 52 (mg/L)	Cu 63 (mg/L)	Dy 164 (mg/L)	Er 166 (mg/L)	Fe 57 (mg/L)	Gd 158 (mg/L)	La 139 (mg/L)
Cluster 1	0.19314033	0.53859667	0.348014	0.16914067	0.75377633	0.21106267	0.74874533	0.90517633	0.840757	0.707504	0.94445967	0.57099333
Cluster 2	0.39005275	0.59658188	0.300163	0.16736113	0.12606013	0.3855385	0.32446775	0.0881415	0.07309613	0.6841195	0.08556275	0.05842488
Cluster 3	0.15198067	0.25691144	0.19485278	0.04002044	0.01623989	0.19274333	0.10612033	0.01739844	0.011826	0.33311189	0.01184067	0.01184756

	Sr 88 (mg/L)	V 51 (mg/L)	Yb 174 (mg/L)	Ag 107 (mg/L)	Al 27 (mg/L)	Ca 43 (mg/L)	Co 59 (mg/L)	Cs 133 (mg/L)	Eu 153 (mg/L)	Ga 69 (mg/L)	K 39 (mg/L)	Mg 24 (mg/L)
Cluster 1	0.62053667	0.398945	0.90279633	0.15943733	0.590104	0.56124	0.55320533	0.055498	0.90035333	0.49812967	0.731206	0.44869833
Cluster 2	0.4239435	0.29532325	0.080222	0.030247	0.3138745	0.5776605	0.16215963	0.42037713	0.0945385	0.46242275	0.8554325	0.38694988
Cluster 3	0.19290411	0.08019511	0.01288778	0.13803411	0.08187333	0.26787611	0.07429478	0.11725278	0.02002289	0.225574	0.40557733	0.14913378

	K 39 (mg/L)	Mg 24 (mg/L)	Mn 55 (mg/L)	Nd 142 (mg/L)	Ni 60 (mg/L)	P 31 (mg/L)	S 32 (mg/L)	Se 82 (mg/L)	U 238 (mg/L)	Zn 66 (mg/L)
Cluster 1	0.731206	0.44869833	0.91570867	0.76569367	0.77258733	0.71635733	0.87742733	0.372827	0.20869433	0.64834667
Cluster 2	0.8554325	0.38694988	0.33658938	0.08549463	0.38173675	0.58548	0.8861325	0.60026788	0.229841	0.08828338
Cluster 3	0.40557733	0.14913378	0.10573622	0.01694722	0.23998622	0.24835444	0.45617533	0.38559422	0.02500578	0.04761367