



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

INGENIERÍA EN ALIMENTOS

Levantamiento de una línea base de la presencia de aniones, cationes y pesticidas presentes en tomate (*Solanum lycopersicum*)

**Trabajo de titulación previo a la obtención del título de:
Ingeniería en Alimentos**

Autora:

Cynthia Paola Castro Castro

Director:

Msc. Andrés Pérez González

Cuenca – Ecuador

2021

DEDICATORIA

A mi familia.

Manuel, Clara, Byron, Jona, Gilson, Vane, Kathy, Karina, Victoria, Mateo.

Cynthia Castro

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por su apoyo, sus consejos y su amor incondicional.

A las personas que fueron parte de este proceso, por su amor y amistad.

A la Universidad del Azuay en especial a quienes son parte de la Escuela de Ingeniería en Alimentos por los conocimientos compartidos durante el desarrollo de mi vida profesional.

Al Ingeniero Andrés Pérez, director de tesis, por permitirme ser parte de este proyecto e impartir sus enseñanzas a lo largo de mi vida universitaria.

Cynthia Castro

LEVANTAMIENTO DE UNA LÍNEA BASE DE LA PRESENCIA DE ANIONES, CATIONES Y PESTICIDAS PRESENTES EN TOMATE (*SOLANUM LYCOPERSICUM*)

RESUMEN

La presente investigación aportará con información sobre las concentraciones de compuestos tóxicos que son utilizados en la producción de alimentos por parte de los agricultores y los posibles efectos de las malas prácticas agrícolas, debido al abuso del uso de fertilizantes. Este estudio permitió observar que las concentraciones tanto de aniones, cationes y pesticidas no causan efectos adversos en la salud del consumidor, dado que sus cantidades son bajas. En cuanto, al análisis clúster de cationes, los grupos formados se definen por las trazas de metales no comunes encontrados en las diferentes muestras de tomate riñón.

Palabras clave: Tomate riñón, aniones, cationes, pesticidas.



Msc. Andrés Pérez González

Director del Trabajo de Titulación



Ing. Ma. Fernanda Rosales M.

Coord. de la Escuela de Ingeniería en Alimentos



Cynthia Paola Castro Castro

Autora

**BASELINE FOR THE PRESENCE OF ANIONS, CATIONS AND PESTICIDES PRESENT
IN TOMATO (SOLANUM LYCOPERSICUM)**

ABSTRACT

This research provides information on the concentrations of toxic compounds that are used in food production by farmers and the possible effects of poor agricultural practices, due to the abuse of fertilizer use. This study allowed the observation that the concentrations of anions, cations and pesticides do not cause adverse effects on the health of the consumer, given that their quantities are low. Regarding the cation cluster analysis, the groups formed are defined by the traces of non-common metals found in the different tomato samples.

Keywords: tomato, anions, cations, pesticides.



Msc. Andrés Pérez González

Thesis Director



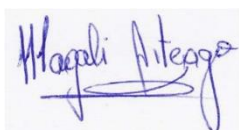
Ing. Ma. Fernanda Rosales M.

Faculty Director

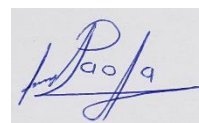


Cynthia Paola Castro Castro

Author



Translated by



Cynthia Castro

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	iv
ABSTRACT	v
INTRODUCCIÓN	1
Tomate riñón	1
Fertilizantes	3
Nitratos	3
Fosfatos.....	4
Cationes	4
Pesticidas.....	7
Clasificación según su toxicidad	7
Clasificación según su grupo químico.....	8
CAPÍTULO 1	11
MATERIALES Y MÉTODOS	11
Preparación de las muestras	11
Humedad.....	11
Cenizas	12
Fertilizantes	12
Análisis de datos clúster.....	12
Espectrofotometría UV visible	12
Determinación de Nitratos - Fosfatos.....	12
Cationes	13
Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-Masa) .	14
Pesticidas	14
Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)	14
CAPÍTULO 2	15
RESULTADOS	15
CAPÍTULO 3	19
DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN	19
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
ANEXOS	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Análisis Clúster16
Figura 2. Centroides de los metales por análisis clúster.....17

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores Nutricionales del tomate.....	2
Tabla 2. Clasificación de plaguicidas según su característica toxicológica.	7
Tabla 3. Plaguicidas – DL50.....	9
Tabla 4. Datos obtenidos en la curva de calibración para la determinación de nitratos	13
Tabla 5. Datos obtenidos en la curva de calibración para la determinación de fosfatos	13
Tabla 6. Concentración de nitratos.....	15
Tabla 7. Concentración de fosfatos	15
Tabla 8. Análisis Clúster.....	16
Tabla 9. Rangos establecidos.	17
Tabla 10. Valores obtenidos de los isótopos.	18
Tabla 11. Concentración de pesticida Gamma BCH	18
Tabla 12. Conclusiones de los compuestos analizados en tomate riñón.	23

Cynthia Paola Castro Castro
Trabajo de titulación
Msc. Andrés Pérez González
Febrero, 2021

Levantamiento de una línea base de la presencia de aniones, cationes y pesticidas presentes en tomate (*Solanum lycopersicum*)

INTRODUCCIÓN

El tomate (*Solanum lycopersicum*) es una de las hortalizas más difundidas a nivel mundial, siendo cultivada en más de cien países como son: Estados Unidos, México, Brasil, entre otros; representa uno de los componentes básicos en la dieta de la población, debido a su valor nutricional y los efectos beneficiosos para la salud humana, su consumo puede ser en fresco o mediante tratamientos térmicos.

Su alta demanda en el mercado nacional y los factores climáticos diferenciados que tiene el Ecuador inciden a la utilización de fertilizantes y/o pesticidas para controlar enfermedades, plagas o ciertas condiciones que se puedan presentar en el tomate, afectando al productor en rendimiento y cosechas de mala calidad, como también su uso es para obtener hortalizas en menor tiempo y satisfacer las necesidades de la población.

La comercialización del tomate, *Solanum lycopersicum*, en la provincia del Azuay es uno de los principales productos de venta permanente, debido a su alto contenido de nutrientes y diferentes usos en la industria alimentaria, por lo que los agricultores han tenido que aumentar su producción para satisfacer las necesidades del mercado, recurriendo a técnicas de cultivo que son inadecuadas como también la adición de productos químicos con dosis exageradas debido a la falta de información o capacitación sobre sostenibilidad ambiental y/o buen manejo de cultivos, acompañado de una ineficiente asesoría técnica llegando así a suministrar fertilizantes y plaguicidas inadecuados.

Por consiguiente, este proyecto aportará con datos relevantes en la determinación de la presencia o ausencia de cationes, aniones, y pesticidas.

Tomate riñón

El tomate, *Solanum lycopersicum* es una planta herbácea anual, bianual perteneciente a la familia Solanaceae. Actualmente es cosmopolita, cultivada para consumo fresco e industrializado ya sea bajo invernadero o en campo libre (Torres, 2017). El fruto es una baya de distintos tamaños, esto dependerá de la variedad que se está cultivando. Está constituido por el pericarpio, el tejido placentario y las semillas. (Marín, 2016).

En Ecuador, la producción de tomate ocupa el cuarto lugar por área sembrada dentro de la producción de hortalizas con 3333 hectáreas, con un consumo a nivel nacional por persona de 4 kilogramos al año, teniendo una producción total de 61426 toneladas métricas y un promedio de 18,4 t/ha dentro de las cuales se producen 8 variedades como son: fortuna, shiela, charleston, titan, petro, fortaleza, cherry y chonto (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, 2017).

La producción de tomate se hace mediante invernadero generalmente con el objetivo de asegurar la producción y calidad de los cultivos, dentro del cual presenta varias ventajas como: protección ante las condiciones ambientales, obtención de productos fuera de época, aumento de la producción, entre otros, lo que no se puede obtener en cultivos abiertos (Jaramillo, Rdríguez, & Gúzman, 2006).

Composición nutritiva del tomate riñón.

Tabla 1. Valores Nutricionales del tomate

Información Nutricional Tomate riñón	
Energía	18 kcal
Agua	94.52 g
Licopeno	2573 µg
Proteína	0.88 g
Total, lípidos	0.2 g
Total, Carbohidratos	3.89 g
Vitaminas	
• Vitamina C	13.7 mg
• Vitamina B1	0.037 mg
• Vitamina B2	0.019 mg
• Vitamina B3	0.594 mg
• Vitamina B6	0.08 mg
• Vitamina A	42 µg
• Vitamina E	0.54 mg
Minerales	
• Calcio	10 mg
• Hierro	0.27 mg
• Magnesio	11 mg
• Fósforo	24 mg
• Potasio	237 mg
• Sodio	5 mg
• Zinc	0.17 mg
	0.059 mg

-
- Cobre

Fuente: National Nutrient Database for Standard Reference USDA, (2020)

Fertilizantes

Un fertilizante es una mezcla química, natural o sintética utilizada para enriquecer el suelo con nutrientes y favorecer el crecimiento vegetal. Son utilizados con el fin de reponer los nutrientes que se pierden, cuya reposición puede hacerse en forma natural (descomposición de la materia orgánica) o de forma artificial (aportaciones de nutrientes con fertilizantes) (Castellano, 2009)

Nitratos

Son compuestos que se encuentran en el medio ambiente por consecuencia del ciclo del nitrógeno, debido al uso excesivo de fertilizantes nitrogenados. Los nitratos presentes en los alimentos y en el agua no son tóxicos por lo que son absorbidos y excretados de manera rápida, sin embargo, estos nitratos pueden ser reducidos por las bacterias presentes en la boca gracias a la existencia de la enzima nitrato reductasa dando lugar a nitritos, se estima un 4% a 8% de la dosis ingerida de nitratos se convierte en nitritos, dando lugar a la formación de n-nitrosaminas causantes de alteraciones como en la capacidad de la sangre para transportar oxígeno y en algunos casos cáncer gástrico (Pacheco & Cabrera, 2003)

Esos iones poseen diversas formas de ingreso al organismo, una de ellas es por la vía entero-salival siendo las verduras fuente principal con un 80-85% de la ingesta diaria de nitratos. Uno de los mecanismos para reducir los nitritos es por medio de la acción de la hemoglobina, mioglobina y algunos antioxidantes como ascorbato, polifenoles (Lundberg, Weitzberg, & Gladwin, 2008). Una persona en condiciones fisiológicas normales puede excretar por medio de la orina como nitratos, amoníaco o urea hasta en un 70%, y en cantidades insignificantes a través de materia fecal, transpiración y lágrimas (EFSA, 2008). Según la OMS una persona consume entre 50-150 mg al día de nitratos.

Algunos de los factores que pueden influir en la concentración de nitratos en las plantas son la temperatura, humedad del suelo, intensidad lumínica como también un mal manejo de fertilizantes.

Por otro lado, de acuerdo con la EFSA (2008), el valor de referencia toxicológico para la salud humana es: IDA 3,7mg/Kg peso corporal, mientras que la concentración para hortalizas, específicamente para tomate, es de 43mg/Kg. En cuanto, a la toxicidad oral aguda en humanos adultos es de 330mg/Kg de peso corporal (FAO/WHO, 1996).

Fosfatos

El fósforo es el segundo componente de mayor importancia en el crecimiento de las plantas seguido del nitrógeno, este elemento no se encuentra de forma libre en el suelo sino como fosfatos. El ion fosfato se forma a partir del fósforo inorgánico que en la actualidad es uno de los recursos más preciados debido a su límite dentro de la naturaleza, su empleo es principalmente como detergente o fertilizante para cultivos como también está presente como pequeños fragmentos en agua lluvia como en los organismos acuáticos (Sánchez, Herzig, Peters, Márquez, & Zambrano, 2007).

La absorción de fósforo en el organismo varía de acuerdo al componente natural del producto ingerido, alimentos de origen vegetal tiene una biodisponibilidad entre un 40%-60%, esto depende del consumo de alimentos que contengan fitasas activas debido a que el humano carece de las mismas, el fósforo de origen animal que es absorbido en el intestino está por encima del 80%, mientras que los que provienen de alimentos procesados de manera industrial son del 100% (Karp, y otros, 2012).

Sin embargo, la absorción de una ingesta de alimentos mixtos (origen vegetal, origen animal y/o alimentos procesados) va entre un 55%-70% en adultos (Institute of Medicine (US) Food and Nutrition Board, 1997).

Varios estudios sobre el consumo del fosfato en el agua han relacionado al aumento de casos de cáncer y enfermedades degenerativas, daño renal y osteoporosis (Bolaños, Cordero, & Segura, 2017)

Según la USDA, (2020) y Tabla Peruana de Composición de Alimentos, (2017), la composición química del tomate indica que contiene alrededor de 220mg/Kg de fósforo, se tomaron en cuenta esos valores sacando un promedio debido a que no se tiene una tabla de composición de alimentos a nivel nacional y las características de cultivo y geografías son similares al producto a analizar.

Como señala la EFSA (2008), el valor de la Ingesta Diaria Admisibile para fósforo es de 70mg/Kg de peso corporal por día.

Cationes

Los metales son componentes naturales de la corteza terrestre que cumplen con un papel importante en las funciones del sistema bioquímicos de los seres vivos, pero también pueden

actuar como potentes tóxicos para los seres humanos como para el ecosistema (Ferré & Schuhmacher, 2009). Los metales pesados son aquellos elementos con una masa volumétrica superior a 5000 Kg m^3 , tiene características particulares como ser resistentes, presentan bioacumulación, biotransformación y elevada toxicidad siendo su degradación natural difícil, tales como cadmio, plomo, mercurio, entre otros (Rodrigues & Formoso, 2005)

Es importante mencionar que la incorporación de los metales pesados a las plantas se da principalmente desde el suelo, por medio de las raíces y la influencia de factores como temperatura, pH, fertilización, etc (Prieto, 2011).

Manganeso

Elemento químico de transición se encuentra libre en la naturaleza en el agua, suelo aire y alimentos, siendo un elemento traza tóxico esencial para la vida en todas sus formas. Se oxida con facilidad al exponerlo a temperaturas altas o a la intemperie. Afecta al tracto respiratorio y el cerebro, el aumento de este elemento se da mediante las actividades industriales o la aplicación como pesticidas. No se degrada en el ambiente El Mn está compuesto de un isótopo estable Mn 55 y es 100% abundante natural. Ingesta máxima tolerable 11 mg/día (National Academy of Sciences - NAS, 1997). (Food and Nutrition Board - FNB, 2004)

Boro

Es un elemento metaloide existente de forma elemental que se utiliza en la industria metalúrgica y el que se encuentra en la naturaleza como dos isótopos B10 con un 19.8% de tiempo y B11 con un 80.1% de tiempo. Este elemento se libera por varias actividades como la precipitación atmosférica, vulcanismo llegando al suelo y agua. Las plantas absorben el B del suelo y a través del consumo de animales que también hayan consumido, llegando a la cadena alimentaria, sin embargo, este elemento es de importancia para las plantas debido a que permite el buen desarrollo de las mismas. Según la FNB NA S (1997-2004) el nivel máximo de Ingesta Tolerable en adultos mayores a 19 años 20 mg/día.

Cromo

Elemento químico que posee 4 isótopos naturales, entre ellos el Cr 52 que es el más estable con una abundancia natural de 83.78%. El mineral más importante de este elemento es la cromita. Los compuestos por Cr en oxidación presentan diferentes clases, como el Cr III el menos peligroso que es un nutriente esencial para los humanos, no es de fácil absorción y el Cr VI que es peligroso para la salud humana capaz de producir dermatitis alérgicas y cáncer.

Según FNB, 2004) NAS, (1997) del Instituto de Medicina Estadounidense la ingesta estimada segura para adultos es de 50-200g/día.

Calcio

Es el tercer metal más abundante en la corteza terrestre, es fundamental en nuestro organismo, la falta de Ca puede dar origen a padecer osteoporosis. Este elemento dentro de la agricultura es el responsable de mantener la estructura de los suelos para lograr el desarrollo de raíces. El Ca 42 isótopo estable observable con una abundancia natural 0,647 %. El nivel máximo de ingesta tolerable es de 2.5 g FNB, (2004).

Aluminio

Metal más abundante en la corteza terrestre considerado como un agente tóxico, no esencial para los organismos vivos y el más usado de los metales, la fuente principal de este elemento es la bauxita, que constituye una mezcla de minerales que se encuentran en rocas que contienen este metal. La presencia en el suelo va depender del pH, siendo la acidificación de suelos lo que afectaría la producción. Estable al aire y resistente a la corrosión por agua de mar, soluciones acuosas, y otros. Exposiciones altas de aluminio puede causar daños en la salud como temblores severos, demencia, entre otros y limitar el desarrollo de las plantas. La acumulación de este elemento en los vegetales es de forma natural y dependerá de la especie, partes de la planta. El Al 27 tiene una abundancia natural del 100% siendo el único isótopo estable (Stellman, 2001). La ingesta semanal tolerable según EFSA es de 1mg/Kg de peso corporal (JEFCA, 2006).

Cesio

Elemento químico poco abundante en la corteza terrestre, de forma natural se encuentra en pequeñas concentraciones provenientes de erosiones, rocas y como constituyente de otros minerales, pueden viajar largas distancia hasta llegar al suelo fijándose a sus partículas por lo que las raíces no absorben este elemento, su único isótopo natural estable es el Cs 133. Una persona se puede exponer a través del consumo de alimentos que contengan este elemento, sin embargo, se elimina mediante heces y orina (Agency for Toxic Substances and Disease Registry , 2021).

Torio

Isótopo que se encuentra de forma natural en rocas, plantas, suelo y mezclas con otros minerales como la sílice, puede ser liberado en pequeñas cantidades por la minería, quema de carbón, con una abundancia natural del 99% Th 232. Una persona se expone a este isótopo a través del aire, alimentos. La eliminación de este metal es por medio de las heces y orina, sin embargo, pequeñas concentraciones pueden entrar por la sangre con dirección a los huesos y permanecer por cierto tiempo. Al estar en contacto con niveles altos de torio específicamente en polvo la persona puede contraer cáncer de pulmón, páncreas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry , 2021)

Cobre

Este elemento está presente en forma de compuestos minerales que constituyen el Cu 63 con 69.1% de abundancia natural y el Cu 65 el 30.9%, está ampliamente distribuido en la corteza terrestre y es un elemento esencial para organismos vivos. Algunas de las aplicaciones del Cu son en la agricultura como pesticidas, también existe presencia cerca de minas, lugares de residuos. Concentraciones altas de este elemento puede causar daños al hígado, riñones, este elemento se puede acumular en plantas y animales. La OMS ha estimado un nivel superior tolerable de ingesta de 10mg/día (JECFA, 2003).

Pesticidas

Un pesticida, también llamados plaguicidas, son sustancias destinadas a combatir plagas o pestes en la agricultura. Son sustancias químicas –orgánicas, inorgánicas o microbiológicas– líquidas o sólidas que producen efectos tóxicos sobre ciertos organismos vivos. Su mal uso (Bedmar, 2011).

La Organización Mundial de la Salud señala que alrededor de tres millones de personas están relacionadas con intoxicaciones agudas por pesticidas por un mal manejo de esas sustancias, exposición constante especialmente en el campo agrícola y/o por su exposición en dosis que superan las permitidas por el fabricante, por lo que tendría un efecto negativo a la salud humana.

Los plaguicidas se pueden clasificar de acuerdo a ciertos criterios de naturaleza química, toxicidad y según la función.

Clasificación según su toxicidad

Para la clasificación la WHO, (2020) se basa en la dosis letal 50, que representa la cantidad de sustancia suministrada en animales de laboratorio con condiciones controladas para matar al 50% de la población.

Tabla 2. Clasificación de plaguicidas según su característica toxicológica.

Categoría	Definición	Dosis letal 50 (oral aguda en ratas)
I	Extremadamente tóxicos	0 - 5 mg/Kg
II	Altamente tóxicos	5 - 50 mg/Kg
III	Medianamente tóxicos	50 - 500 mg/Kg
IV	Ligeramente tóxicos	Mayor de 500 mg/Kg

Fuente: (World Health Organization - WHO, 2020)

Clasificación según su grupo químico

Esta clasificación es la más utilizada para evaluar los daños en la salud, según su composición pueden ser organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides fumigantes y otros.

Compuestos organoclorados (OC)

Sustancias químicas sintéticas resistentes a la biodegradación e insolubles en agua. La absorción de esos plaguicidas puede darse por vía dérmica, aparato digestivo, por inhalación como también se puede distribuir a través del aire siendo una de las rutas más críticas, la intoxicación aguda es insignificante, pero se acumula por su alta solubilidad en los tejidos grasos permaneciendo de esta manera en la cadena alimenticia. Es más común que exista una sobreexposición mediante una ingestión. Varios estudios señalan que estos pesticidas actúan como promotores de tumores (Romero, Dorea, & Granja, 2000).

Se pueden clasificar en alicíclicos dentro de los cuales se encuentran alfa, beta, gama y delta HCH, ciclodienos y aromáticos. Según la FAO, para gamma BHC la dosis máxima recomendada es de 0.005mg/Kg de peso corporal, mientras que la cantidad admitida en el agua potable es de 0.4µg/L, para alimentos principalmente en el tomate riñón no se reportan dosis de este plaguicida.

Compuestos organofosforados (OF)

A diferencia de los pesticidas organoclorados esos tienden a ser más tóxicos pero tienen la ventaja de descomponerse de manera fácil y eliminarse rápidamente debido a que no se acumula en el organismo, estos son metabolizados en el hígado mediante enzimas oxidasas, hidrolasas y transferasas dando lugar a transformaciones químicas lo que permiten aumentar la hidrosolubilidad del pesticida y facilitar su eliminación por la orina, excreción o por aire expelido, su vida media es corta 48 horas (Eddleston & Hillips, 2004) .

El mecanismo de acción de los organofosforados es la inhibición de la acetilcolinesterasa provocando daños en el sistema nervioso central debido a que la enzima queda inhabilitada para su función normal (World Health Organization (WHO) UNEP, 1990).

Carbamatos

Tanto los carbamatos como los organofosforados son ampliamente usados en la agricultura y en los hogares estas sustancias presentan los mismos síntomas que los OF pero con la única diferencia que su acción es reversible, por ende la enzima se regenera. Estos plaguicidas presentan baja toxicidad, son estables y su vida en el ambiente es corta. En cuanto a su absorción son poco penetrables dérmicamente al contrario con los vapores que

pueden ser absorbidos rápidamente por el aparato respiratorio, sin embargo, una intoxicación por ditiocarbamatos puede causar daños graves al sistema nervioso periférico (Súarez, González, Rubio, & Hardisson, 2004)

Piretroides

Son insecticidas extraídos de la flor crisantemo, son seguros para los humanos y mamíferos debido a que su potencial tóxico es bajo, sin embargo, su toxicidad dependerá de la estructura química de las moléculas, son biodegradables en la naturaleza. El mecanismo de acción de esos plaguicidas es interrumpir los canales de sodio de las neuronas causando que los impulsos nerviosos tengan interferencias. Por otro lado, la entrada de estas sustancias se da a través del tracto intestinal, pulmones y dérmicamente siendo esta última baja con un 2% de absorción, generalmente se distribuyen en los tejidos lipídicos como también al sistema nervioso central. Su excreción puede darse por medio de la orina o heces (Shafer, Meyer, & K, 2005). (World Health Organization, 2020)

Tabla 3. Plaguicidas – DL50

Herbicidas	20-50	mg/Kg	Dinitroortocresol
	50-100	mg/Kg	Paraquat
	100-300	mg/Kg	Diquat 2,4,5 – T
	300-500	mg/Kg	2,4 D
	500-1000	mg/Kg	Propanil, Diclorprop
	+1000	mg/Kg	Cloratos Na y K
Organofosforados	1	mg/Kg	TEPP
	2-20	mg/Kg	Paration, Mevinfos
	20-50	mg/Kg	Endotion, Diclorvos
	50-100	mg/Kg	Oxidementon
	100-300	mg/Kg	Fenitrotion, Dimetoato
	300-1000	mg/Kg	Clorotion
	+1000	mg/Kg	Malation
Organoclorados	2-20	mg/Kg	Endrín
	20-50	mg/Kg	Dieldrín, Aldrín
	50-100	mg/Kg	Tetraclotioefén
	100-300	mg/Kg	Toxafén, Clordano
	300-500	mg/Kg	DDT
	500-1000	mg/Kg	Clordecona
Carbamatos	1	mg/Kg	Aldicarb
	20-50	mg/Kg	Aminocarb
	50-100	mg/Kg	Metiocarb
	100-300	mg/Kg	Pirimicarb
	300-500	mg/Kg	Carbaryl
Fungicidas	2-20	mg/Kg	Metoxi Metil Mercurio
	20-50	mg/Kg	Fenil Mercurio
	300-500	mg/Kg	Pentaclorofenol
	500-1000	mg/Kg	Sales de Cu
	+1000	mg/Kg	Ditiocarbamatos

Fuente: (Ferrer, 2003)

Los pesticidas más utilizados en la producción de tomate riñón son cipermetrina, Sanacor (Mancozeb y Metalaxyl) poncho de agua (Mancozeb + cymoxanil) , esas sustancias actúan

sobre el hongo *Phytophthora infestans* que evita daños en la planta afectando al producto final. El mancozeb pertenece al grupo químico ditiocarbamatos, es un fungicida que actúa en la membrana celular, evitando que el hongo respire, su aplicación dependerá de los factores climáticos que permitan al hongo desarrollarse, para lo cual se debe aplicar 3 repeticiones entre 7 a 10 días. El tiempo de carencia es de 7 días, después de este tiempo los residuos del plaguicida se van eliminando hasta niveles por debajo del límite máximo de residuos MRL, la dosis permitida va entre 180 – 240 g/100L de agua. Su MRL es de 2mg/kg, mientras que su IDA es de 0,03mg/Kg de peso corporal (Limin Chemical Co. Ltd, 2019) (Codex Alimentarius, 2006).

El metalaxyl está dentro del grupo toxicológico moderadamente tóxico y grupo químico acetamidas y su grupo químico acilalanina, esta sustancia evita que el hongo crezca como también impide su esporulación inhibiendo en la síntesis de proteínas, su dosis es de 0,4L/Ha, mientras que el tiempo de carencia es de 3 días, en cuanto a su MRL es de 0,5mg/Kg y su IDA es de 0,08mg/Kg peso corporal (CODEX, 2019).

Por otro parte, el cymoxanil se clasifica como ligeramente tóxicos, esta sustancia actúa en varios sitios en el hongo, pero especialmente en proteínas, lípidos y en la síntesis de ARN, su dosis es de 1.50 – 2 Kg/Ha y su MRL 0,2 mg/Kg, en cuanto a su tiempo de carencia es de 21 días, mientras que su IDA 0.013mg/Kg (INTEROC S.A, 2015) (UNA, 2020)

La cipermetrina pertenece al grupo de los piretroides, moderadamente tóxico con un tiempo de carencia de 21 días y su MRL 1mg/Kg, en cuanto a su IDA es de 0,02 mg/Kg, tiene una acción neurotóxica y muy efectiva para el control de insectos presentes en la agricultura (JECFA, 2004).

CAPÍTULO 1

MATERIALES Y MÉTODOS

La obtención de muestras para el desarrollo del presente trabajo de investigación, fueron tomadas de forma aleatoria en diferentes lugares de expendio de tomate de la ciudad de Cuenca urbana y de acuerdo a (Codex Alimentarius) se procesó 1kg. Los puntos de muestreo se establecieron en:

Mercados:

- 9 de octubre – **M9Oct.**
- 12 de Abril – **M12Abril.**
- Feria Libre – **FL.**

Ferias Agrícolas:

- Vergel
- Empresa Eléctrica – **EE.**
- 27 de febrero – **M27F.**

Autoservicios:

- Coral Hipermercados - **Coral.**
- Mega tienda del Sur – **MTS.**
- Gran Sol – **GS.**
- Supermaxi– **SM.**

Preparación de las muestras

Para reducir el tamaño de las muestras, alrededor de 1mm de espesor se utilizó un cuchillo de porcelana, con el objetivo de evitar contacto con residuos de metal de otros utensilios alterando de manera negativa las muestras. Se realizó 3 cuarteos por cada muestra procesada. En total fueron tres sub-muestras de cada muestra para los diferentes análisis.

Humedad

Se utilizó el método termogravimétrico de la AOAC Official Method 934.01 (AOAC, 2012). De cada muestra de tomate se tomaron tres sub-muestras, dos de ellas se trabajaron en estufa modelo Continental Equipment, la primera a 105°C hasta obtener peso constante, la segunda a temperatura de 40°C para la determinación de pesticidas, evitando de esta manera la pérdida de compuestos volátiles, hasta tener un peso constante.

Cenizas

Se utilizó el método termogravimétrico de la AOAC Official Method 942.05 Ash of Animal Feed (AOAC, 2012), se trabajó en una mufla marca Nabertherm a una temperatura de 550°C durante 10 horas, posteriormente se adicionó 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 10% y nuevamente se llevó a la mufla por 10 horas. Para remover las cenizas se añadió 3 gotas de ácido nítrico y se aforó a 50 mL con agua destilada. Estas muestras fueron utilizadas para determinar cationes.

Fertilizantes

Análisis de datos clúster

Es un método estándar de análisis multivariantes cuyo objetivo es aglomerar y reducir cierta cantidad de información en grupos o clústers, es decir, que reúne a individuos u objetos de acuerdo a las características que poseen (Lin & Chen, 2006). El análisis de clúster es una técnica exploratoria que no utiliza un modelo estadístico para ejecutar procesos de clasificación, sino que utiliza una estructura jerárquica y no jerárquica, la primera consiste en un diagrama de árbol o llamada dendrograma, dividiéndose en dos tipos: aglomerados y divisivos y la segunda son comúnmente agrupaciones de k-medias, k-medianas y k-modas. El análisis de clúster no jerárquico presenta una desventaja en comparación a la jerárquica debido a que se debe conocer a priori el número de clústers a obtener (Peterson, 2002). Por este motivo, se considera una técnica adecuada para recopilar información de grupos de datos sin necesidad de aplicar modelos estadísticos.

Espectrofotometría UV visible

La espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Se pueden identificar y cuantificar biomoléculas en solución y en muestras biológicas, con el empleo de reactivos específicos que reaccionan con el compuesto a analizar y forman un producto coloreado que permite detectarlo en muestras complejas.

La región UV se define como el rango de longitudes de onda de 195 a 400 nm. Y en la región visible apreciamos el color visible de una solución y que corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite, no que absorbe. El color que absorbe es el complementario del color que transmite. (Díaz)

Determinación de Nitratos - Fosfatos

Las muestras sometidas a 105°C fueron colocadas en 25mL de agua destilada, dejándolas en maceración durante un día, luego se filtró para eliminar los sólidos presentes. A las muestras se les adicionó carbón activado por 3 días, se volvió a filtrar y se aforo a 100mL.

Se preparó patrones de 0,1ppm; 0,25ppm; 0,5ppm; 1ppm; 2,5ppm para obtener una curva de calibración mediante el equipo de espectrofotometría Uv-Visible. Cuando las absorbancias de las muestras están fuera de los rangos obtenidos por los patrones las muestras son diluidas.

Tabla 4. Datos obtenidos en la curva de calibración para la determinación de nitratos

	Fórmula de regresión	R²
Muestreo 1	$y = 0,1514x + 0,0168$	0,9991
Muestreo 2	$Y = 0,1454x + 0,0296$	0,9986

En la tabla 4 se puede visualizar la fórmula de regresión y R² obtenidos a partir de los patrones de nitratos NO³⁻ para ser utilizados en las 10 muestras a analizar.

Por otro lado, para la determinación de fosfatos PO₄³⁻ se realizó por medio del método de ácido ascórbico, el cual consiste en preparar reactivo combinado (ácido sulfúrico 5N, tartrato de antimonio potásico, molibdato de amonio y ácido ascórbico 0,1N). Para este análisis se tomó 10mL de muestra y se añadió 2mL de reactivo combinado, dejando reposar por 10 minutos en la oscuridad.

Se procede a leer la absorbancia en el espectrofotómetro Uv-Visible modelo evolution 60 de marca Thermo Scientific, con una longitud de onda entre 207nm a 270nm para nitratos y con 880nm para determinación de fosfatos, estos métodos fueron tomados del libro Standard methods for the Examination of Water and Wastewater 22ND Edition (American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmet Federation, 2012).

Por otro lado, para corregir la concentración de fósforo y expresarla como fosfatos se multiplico el valor de fósforo obtenido por un factor de 3.066 que corresponde a la cantidad de fosfatos correspondientes al fósforo medido.

Tabla 5. Datos obtenidos en la curva de calibración para la determinación de fosfatos

	Fórmula de regresión	R²
Muestreo 1	$y = 0,1575x + 0,0079$	0,9982
Muestreo 2	$Y = 0,1881x + 0,0037$	0,9993

En la tabla 5 se puede visualizar la fórmula de regresión y R² obtenidos a partir de los patrones de PO₄³⁻ para ser utilizados en las 10 muestras a analizar.

Cationes

Las muestras fueron analizadas en la Universidad de Cuenca.

Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-Masa)

Conocido también como ICP-MS, consiste en una técnica de análisis analítica de bajos límites de detección, alta precisión y rapidez, sin embargo, es altamente sensible a la luz. Esta técnica es de gran utilidad para determinar de forma cuantitativa los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial menor de ionización al potencial de ionización del argón a niveles de multielementos de trazas (Barros, Castro de Esparza, Wong, & Mori, 2009). El ICP-MS es un potente detector de elementos trazas debido a que combina dos propiedades analíticas, la primera es la obtención de una matriz libre de interferencias y la otra es la alta relación señal-ruido (Cueto, 2013) .

Pesticidas

Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC)

Es una técnica cromatográfica que sirve para identificar, aislar o cuantificar analitos de diferente naturaleza entre dos fases: la fase móvil (líquida) cuya función es llevar el analito hasta la fase estacionaria (componentes con mayor afinidad se desplazarán con menor velocidad) por acción de una bomba, es un método de gran importancia debido a que presenta varias ventajas frente a otras cromatografías como alta precisión, alta eficiencia, su velocidad de elución, no destructiva permitiendo que los compuestos que han sido separados sean recolectados. Este tipo de cromatografía trabaja con cinco instrumentos: un sistema de inyección, columna, bomba, detector y un registrador (Suarez & Morales, 2018).

Para la determinación de pesticidas se trabajó con las muestras sometidas a 40°C en el equipo modelo SER 148 de marca Velp Scientifica para la extracción de compuestos utilizando metanol como solvente a una temperatura de 210°C con un tiempo de duración de 3 horas, luego fueron analizadas en el equipo HPLC Thermo Scientific Ultimate 3000. Tiempo de corrida de 50 minutos. Fase móvil metanol-agua, con concentración inicial 70:30 y una concentración final de 100:0.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS

Fertilizantes-Aniones

Tabla 6. Concentración de nitratos

Muestra	Nitratos mg/Kg	
	Muestreo 1	Muestreo 2
GS	6,35	6,05
FL	48,82	8,00
MTS	13,35	6,20
M27F	10,34	9,89
Coral	69,44	12,36
Vergel	43,72	2,68
M12Abril	14,28	13,05
SM	12,97	12,18
EE	37,76	21,39
M9Oct	9,83	9,63

Tabla 7. Concentración de fosfatos

Muestra	Fosfatos mg/Kg	
	Muestreo 1	Muestreo 2
GS	222,38	631,09
FL	651,67	982,22
MTS	673,92	1011,73
M27F	847,59	1357,16
Coral	987,79	1394,64
Vergel	640,95	361,62
M12Abril	556,84	856,32
SM	951,10	1568,95
EE	1289,92	523,81
M9Oct	848,18	1027,53

En las tablas 6, 7 se observa la concentración de nitratos y fosfatos expresados en mg/Kg de producto fresco de las 10 muestras de tomate adquiridas en el cantón Cuenca.

Análisis clúster

Tabla 8. Análisis Clúster

	Nitratos	Fosfatos
Clúster 1	0,1163	0,6403
Clúster 2	0,70775	0,49775
Clúster 3	0,11983333	0,20233333

En la Tabla 8, se visualiza las cantidades obtenidas tanto de nitratos y fosfatos, expresados en mg/L.



Figura 1. Análisis Clúster

Como se muestra en la Figura 1, en el caso de los nitratos se observa que tanto el grupo 1 con una dosis de 0.1163 y grupo 3 con una dosis de 0.1198 no se logra visualizar cambios significativos por su cantidad de nitratos, a pesar de ello si existe una diferencia en cuanto a la cantidad de fosfatos, teniendo en el grupo 1 una dosis de 0.6403 y en el grupo 3 0.2023, pero al comparar los grupos 1, 3 con el grupo 2 con 0.70775 se observa que hay una variación con los valores de nitratos. Por otro lado, las cantidades de fosfatos de los 3 grupos varían entre sí.

Cationes



Figura 2. Centroides de los metales por análisis clúster.

En la Figura 2, se muestra los centroides de cada variable de los isótopos estudiados, de cada clúster de las muestras de tomate, obtenidas mediante ICP-Masa y analizadas de acuerdo a la similitud de sus datos.

En base a las muestras analizadas y determinado el número de clúster adecuados obtenido de acuerdo a ciertas similitudes entre los datos Anexo 1, revelan que el clúster 1 se caracteriza por tener concentraciones muy bajas que van de 0 – 0.15 dentro de las cuales pertenecen B 11, Cu 63, Fe 57, Rb 85, Ag 107, Al 27, P 31, Th 232, Tl 205, U 238, Zn 66; en cuanto a las concentraciones bajas 0.15 – 0.25 están Cd 111, Cr 52, Ca 43, Co 59, Cs 133, Mg 24, Mn 55, S 32, Na 23; mientras que en el clúster 2 están las concentraciones con rango bajo como U 23; medio bajo 0.25 – 0.50 como Rb 85, Sr 88, Ca 43, Co 59; también están presentes las concentraciones que van 0.50 – 0.75 medio alto B 11, Cd 111; Fe 57, Cs 133; Mg 24, P 31, S 32, Th 232, Tl 205, Zn 66, Na 23 y concentraciones alto 0.75 – 1 Cr 52, Cu 63, Ag 107, Al 27, Mn 55. Finalmente, el clúster 3 se identifican las concentraciones muy bajas Ag 107, Tl 205, U 238, Zn 66; bajas B11, Cd 111, Al 27; medio bajo Cu 63, Rb 85, Co 59, Cs 133, Mn 55, Th 232 y medio alto los isótopos Cr 52, F2 57, Sr 88, Ca 43, Mg 24, P 31, S 32, Na 23 todos estos valores están en mg/L. Los rangos mencionados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Rangos establecidos.

Alto	0,75 - 1
Medio alto	0,50 - 0,75
Medio bajo	0,25 - 0,50
Bajo	0,15 - 0,25
Muy bajo	0 - 0,15

Una vez observado el comportamiento de los centroides de los 3 clúster y clasificado según ciertos rangos dados anteriormente se puede determinar que las variables relevantes son:

Tabla 10. Valores obtenidos de los isótopos.

Isótopos mg/L	Clúster 1	Clúster 2	Clúster 3
B 11	0,02708135	0,61259806	0,17444929
Cr 52	0,2486828	0,83282703	0,55448885
Cu 63	0,1496221	0,8937843	0,37873156
Al 27	0,12653921	0,79864315	0,22535147
Ca 43	0,24470779	0,47141476	0,65695805
Cs 133	0,22848123	0,62883333	0,46053488
Mn 55	0,23054154	0,96378503	0,42304075
Th 232	0,100232	0,59519003	0,39946357

Pesticidas

Tabla 11. Concentración de pesticida Gamma BCH

Pesticidas µg/L		
Muestra	Muestreo 1	Muestreo 2
GS	0,018	0,013
FL	0,028	0
MTS	0,028	0
M27F	0	0,018
Coral	0	0,018
Vergel	0	0,018
M12Abril	0	0
SM	0	0
EE	0,018	0,018
M9Oct	0	0

En la tabla 11 se visualiza las concentraciones obtenidas de las muestras de tomate analizadas en HPLC, expresadas en µg/L.

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN Y CONCLUSIÓN

Fertilizantes

Nitratos

Los datos obtenidos en esta investigación Tabla 6 revelan que en el primer muestreo existe una variación entre las muestras de los diferentes lugares de expendio, teniendo una mayor concentración de nitrato la muestra obtenida en el autoservicio Coral con 69,44 mg/Kg y una concentración menor el autoservicio Gran Sol con 6,35mg/Kg, en cuanto a las muestras del mercado 9 de Octubre con 9,83 mg/Kg y el 27 de Febrero con 10,34 mg/Kg sus concentraciones son parecidas, como también las muestras SM, MTS, M12Abril con valores 12,97 mg/Kg, 13,35 mg/Kg y 14,28 mg/Kg y otro grupo a considerar, es Vergel 43,72 mg/Kg, FL 48,82 mg/Kg respectivamente, estos grupos podrían ser declarados como productos que provienen de un mismo productor, sin embargo las muestras que no han sido consideradas en los grupos mencionados GS, Coral y EE 37.76mg/Kg debido que los productos adquiridos son de diferentes proveedores. Por otra parte, analizando de acuerdo a los 3 grupos autoservicios, mercados, y ferias agrícolas se puede observar que este último presenta valores altos a los que se esperaba excluyendo al M27F. Al analizar todos los datos de las 10 muestras de tomate riñón y de acuerdo a la concentración máxima de nitratos establecidos con la (European Food Safety Authority - EFSA, 2008) de 43 mg/Kg de producto, se puede visualizar que las muestras FL, Coral y Vergel superar con el límite.

En cuanto al segundo muestreo se puede observar que la concentración de nitratos de las 10 muestras disminuyen considerablemente al comparar con el muestreo 1, dando como máxima concentración la muestra EE 21,39 mg/Kg y en menor valor la muestra Vergel 2,68mg/Kg, tanto las muestras GS 6,05 mg/Kg como MTS 6,20 mg/Kg presentan valores similares por lo que como se mencionó anteriormente podrían provenir de un solo productor, así también para las muestras FL 8,00 mg/Kg, M9Oct 9,63 mg/Kg, M27F 9,89 mg/Kg, en otro grupo estarían SM 12,18 mg/Kg, Coral 12,36 mg/Kg, M12Abril 13,05 mg/Kg respectivamente. Con los datos obtenidos en este muestreo se ve reflejado que ningún valor supera los límites máximos de concentración de nitratos descrito por la EFSA.

Finalmente, al comparar el muestro 1 y muestreo 2 se puede determinar algunas similitudes entre las concentraciones de nitratos como es en el caso de GS, M27F, M12Abril, SM y M9Oct, sin embargo, cabe mencionar que esos valores varían notablemente entre los muestreos.

De acuerdo a la bibliografía, una ingesta diaria de hortalizas representa entre un 80% – 85% de absorción de nitratos (AESAN, 2011), contenido un 43mg/Kg de nitratos en tomate, sin embargo este valor podría verse reducido mediante la aplicación de ciertas condiciones de

almacenamiento (a temperatura ambiente, refrigeración a 5°C) y procesamiento del alimentos (pelado, lavado y cocinado) debido a que los nitratos son solubles en agua (European Food Safety Authority - EFSA, 2008). Según la EFSA el IDA de nitratos es de 3,7mg/Kg de pc, esto indica que una persona de 70 kg no debería consumir más de 259 mg de nitratos al día, el consumo anual de tomate riñón equivale a 4kg/hab/año (El Comercio, 2011), es decir, que una persona consumo alrededor de 11g al día, lo que no causaría daños a la salud, mencionando la concentración más alta 69,44 mg/Kg y un consumo por persona de 11 g de tomate diario, su ingesta de nitratos sería 0,76 mg.

Fosfatos

De acuerdo a los resultados obtenidos en el análisis de fosfatos identificados en la Tabla 7 se determinó valores similares en la mayoría de las muestras entre rangos de 200 mg/Kg hasta 1000 mg/Kg de fosfatos en el primer muestreo, con la muestra GS 222,38 mg/Kg con menor concentración y EE 1289,92 mg/Kg de concentración mayor, en cuanto a las M9Oct con 848,18 mg/Kg y M27F 847,59 mg/Kg sus valores son parecidos y como se mencionó anteriormente en los nitratos estas dos muestras están dentro de un mismo grupo por lo que se recalcaría que efectivamente estas muestras provienen de un mismo productor, al igual que Vergel 640,95 mg/Kg y FL 651,67 mg/Kg. En cuanto a las otras muestras MTS 673,92 mg/Kg, Coral 987,79 mg/Kg, M12Abril 556, 84 mg/Kg, SM 951, 10 mg/Kg GS, EE las concentraciones varían y no estarían dentro de los grupos seleccionados en análisis de nitratos por lo que se tendría que suponer que la adquisición del tomate para los diferentes lugares de venta proviene de varios productores, confirmando una vez más para las muestras de Coral, GS y EE seleccionadas como muestras q no viene del mismo lugar.

Desde el punto de vista de la concentración de fosfatos se podría crear grupos con las muestras Vergel, FL; M9Oct, M27F lo que reflejaría que si concuerdan con los grupos creados para nitratos. Por otro lado, al comparar las 10 muestras de los 3 grupos Autoservicios, mercados y ferias agrícolas este último representa el valor mayor para EE. Al analizar todos los datos y de acuerdo a la concentración máxima de fósforo establecidos por la (European Food Safety Authority - EFSA, 2008) de 220mg/Kg, es decir, un valor de 674.5 mg/Kg de fosfatos de producto se puede observar que las muestras GS, FL, MTS, Vergel, M12Abril están dentro de los límites máximos.

Por otro lado, en el segundo muestreo las concentraciones de fosfatos aumentaron respectivamente, dando como máxima SM 1568,95 mg/Kg y mínima Vergel 361,62 mg/Kg, sin embargo, ninguno de esos valores se podían hacer grupos debido a que existe una gran variabilidad. Las muestras que están dentro de los límites máximos de concentración de fosfato son GS, Vergel, EE. Finalmente al comparar el muestreo 1 y 2 se puede observar que los valores del muestreo 2 casi duplican las concentraciones de fosfatos.

Con base a lo citado anteriormente, la biodisponibilidad de fósforo en hortalizas indica entre un 40% – 60% (Karp, y otros, 2012), cuyo valor es 220 mg/Kg de fósforo en tomate riñón, con

IDA de 70mg/Kg de pc, es decir que una persona con 70Kg de peso corporal debe consumir un máximo de 4900 mg de fósforo, es decir, suponiendo que una persona que consume 11g de tomate riñón al día (consume 4kg/hab/año), y al observar los datos de la tabla 7, estas concentraciones no afectarían la salud de los consumidores, tomando como ejemplo la concentración más alta 1568, 95 mg/Kg de producto y se consume 11 gramos de tomate riñón se estaría ingiriendo 17, 25 mg de fósforo.

Análisis Clúster

Cabe mencionar que el grupo que presenta valores bajos en nitratos y fosfatos es el 3 Tabla 8, lo que sería más probable que dentro de este grupo estén las muestras que provienen de ferias agroecológicas o los productos adquiridos por los autoservicios sean de pequeños productores que cumplen con ciertos parámetros de calidad y buenas técnicas de cultivo, comprobando que efectivamente están en este grupo M12Abril muestra 1; GS 1,2; EE 2; Vergel 2; MTS 1. Por otra parte, el clúster 1 también presenta bajas cantidades de nitratos dentro de ello están las muestras M12Abril 2; M27F 1,2; SM 1,2; Coral 1; FL 2; M9Oct 1,2 pero son altas en fosfato lo que se podría decir que el suelo en el que se cultiva este producto es rico en fósforo. Las muestras que pertenecientes al clúster 2 Coral 1; EE 2; Vergel 1 y FL 1 son altas en nitratos y media en fosfatos al comparar con los valores del clúster 1, estas cantidades se pueden deber a un mal uso de fertilizantes con dosis inadecuadas o como también que el suelo es rico en estos minerales. Por lo que se puede determinar que la mayoría de las muestras analizadas están dentro de los grupos que presentan bajas dosis, las cuales puede ser por las actividades correctas en las prácticas de cultivo que efectúan los agricultores y el conocimiento del uso apropiado de sustancias que sirven para eliminar plagas o enriquecer el suelo.

Cationes

Se considera al clúster 2 (GS 1; SM 1) de importancia debido a que muestra variables más representativas con valores altos pero normalizados y una buena dispersión en los centroides Figura 2, dentro de los cuales se tiene al catión Mn 55, Cr 52 y Cu 63, también se le tomó en cuenta a Th 232 por las características que posee. En el clúster 3 (M12Abril 1, 2; M27F 1, 2; GS 2; SM 2; Coral 1; M9Oct 1; MTS 1) indica que los elementos con cantidad alta está el Ca 43 y Cr 52 y, por último, el clúster 1 (Coral 2; EE 1, 2; Vergel 1, 2; FL 1, 2; M9Oct 2; MTS 2) se caracteriza principalmente por los valores bajos en comparación con el 2 y 3.

Al determinar los valores obtenidos en los análisis y comparar con los niveles aceptables de estos elementos, se observa que el Mn 55 presenta cantidades altas pero normalizadas 0.963785 mg/L, siendo la cantidad máxima real presente de 0.016369 mg/L, y como expresa (Food and Nutrition Board - FNB, 2004) una ingesta máxima tolerable es de 11mg/día.

La cantidad de B11 máximo encontrado en el clúster 2 es medio alta 0.612598mg/L, significando que tanto para el clúster 1 y 2 son muy bajo y bajo. El valor real obtenido que

corresponde a este elemento es de 0.142922 mg/L, teniendo una ingesta tolerable de 20mg/día para adultos.

En cuanto al Cr 52, sus grupos se describen por ser alto, bajo y medio bajo, siendo el primero el clúster 2 con una cantidad de 0.832827 mg/L. En cambio, su cantidad real es de 0.00587mg/L, valor que no supera debido a que una ingesta estimada segura como lo cita FNB, (2004) es de 50-200ug/día.

Los rangos que presenta el catión Ca 43 van entre bajo clúster 1, medio bajo clúster 2 y medio alto clúster 3 con una cantidad, pero normalizada de 0.656958 mg/L, teniendo un valor real presente de 2.78097 mg/L, este elemento es de gran importancia en la agricultura debido a que es fundamental en el suelo para en buen desarrollo de la planta, el nivel máximo de ingesta tolerable de acuerdo al (FNB, 2004) es de 2.5g/día para adultos.

Los valores de Al 27 encontrados en los análisis de las muestras indican que en el clúster 2 hay una cantidad alta 0.798643 mg/L, pero normalizada de este isótopo y rangos de bajo, muy bajo en los otros. Sin embargo, el valor real es 0.25933 mg/L. Citado por la (JEFCA, 2006) la ingesta semanal tolerable es de 1 mg/Kg de aluminio.

Para el elemento químico Cs 133 las características que presenta, al igual que los isótopos anteriores, es que el clúster 2 tiene una cantidad media alta normalizada de 0.628833 mg/L, mientras que clúster 3, 1 son medio bajo y bajo. Con un valor real presente en la muestra de 0.000536 mg/L.

Th 232 pertenece al rango definido como medio alto con un valor normalizado de 0.59519 mg/L, teniendo su valor real 0.003445 mg/L. No, obstante los valores para los otros clústers van entre medio bajo y bajo.

El Cu 63 se describen por tener sus clústers alto, medio bajo y muy bajo, siendo el primero el 2 con un valor normalizado de 0.893784 mg/L, pero el valor real es de 0.021511 mg/L. La OMS ha considerado una ingesta superior tolerable de 10mg/día.

Al comparar los resultados obtenidos de las 10 muestras de tomate analizadas de los diferentes lugares de expendio y las ingestas máximas permitidas por organismos que controlan y regulan las dosis que una persona puede consumir sin sufrir daños a la salud, se determinó que ninguno de estos isótopos encontrados en el tomate supera los límites permitidos, además que las cantidades obtenidas son en 1kg de muestra.

Pesticidas

La Tabla 11 recoge los datos obtenidos en el análisis de las 10 muestras de tomate con HPLC, donde se encontró únicamente el plaguicida Gamma BHC, esto puede deberse a que los plaguicidas son sustancias volátiles y su permanencia en los alimentos son de periodos cortos. En cuanto al muestreo 1 y 2 la variabilidad es casi nula, teniendo en el primero una

concentración mayor de 0.028 µg/L en el mercado 27 de febrero; Feria Libre y una concentración menor de 0.018 µg/L en el autoservicio Gran Sol y Empresa Eléctrica. Sin embargo, para M12Abril, M27F, Coral, Vergel, SM y M9Oct hay ausencia de Gamma BHC.

En el segundo muestreo se encontró que la concentración mayor es igual a 0.018 µg/L, mientras que su valor menor es de 0.013 µg/L para GS. Se identificaron valores idénticos para las muestras M27F; Coral; Vergel y EE con 0.018 µg/L. En cambio, para las muestras FL; MTS; M12Abril; SM y M9Oct no existe presencia de esta sustancia.

Con esta investigación se determinó que los valores encontrados del plaguicida Gamma BHC en ambos muestreos no superan los límites máximos permitidos establecidos por la FAO (2002) de 5 µg/Kg, esto indica que una persona de 70 Kg de peso corporal no debería consumir más de 350 µg al día, teniendo en cuenta que el valor más alto encontrado es de 0.028 µg/L y que el consumo de tomate riñón por día es de 11 g, su ingesta sería 0.000308 µg. Por lo tanto, el consumo de este producto no causaría daños a la salud de la persona.

Tabla 12. Conclusiones de los compuestos analizados en tomate riñón.

Clúster	Fertilizantes		Cationes	Pesticidas
	Nitratos	Fosfatos		
1	Alto aceptable	Bajo aceptable	Alto aceptable	Alto aceptable
2	Bajo aceptable	Medio aceptable	Bajo aceptable	Alto aceptable
3	Alto aceptable	Alto aceptable	Medio aceptable	Alto aceptable

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AESAN. (2011). Informe del Comité Científico de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN) en relación a la evaluación del riesgo de la exposición de lactantes y niños de corta edad a nitratos por consumo de acelgas en España. *Revista del comité científico*, 14.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry . (25 de Enero de 2021). Obtenido de <https://www.atsdr.cdc.gov/>
- American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environmet Federation. (2012). Inorganic Nonmetallic Constituents. En E. Rice, R. Baird, Eaton, Andrew, Clesceri, & Lenore, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (22 ed.).
- AOAC. (2012). *Official Methods of Analysis* (19 ed.). USA.
- Barros, H., Castro de Esparza, M., Wong, M., & Mori, V. (2009). Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado. *CYTED*, 113-115.
- Bedmar, F. (2011). informe especial sobre plaguicidas agrícolas. 10.

- Bolaños, J., Cordero, G., & Segura, G. (2017). Determinación de nitritos, nitratos, sulfatos, fosfatos en agua potable. *Tecnología en Marcha*.
- Capó, M. (2007). *Principios de ecotoxicología: diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente*. Tebar.
- Castellano, G. A. (2009). Manual fertilizantes y enmiendas. 31.
- CODEX. (12 de Octubre de 2019). *Metalaxyl*. Obtenido de http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticide-detail/es/?p_id=138&fbclid=IwAR0IYsatV_JeMqXafgWn_LP7iTnBXKbPYCk-AQ5Dr1hWpqJniW9AIMQmsbc
- Codex Alimentarius. (12 de Octubre de 2006). *Plaguicidas*. Obtenido de http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/pesticide-detail/es/?p_id=105&fbclid=IwAR1CdZxp8JMSmGuUqL43JbGpzqgkEW1HIZvdYY-AFpFEibVEP7UeJGpxavc
- Codex Alimentarius. (2010). *Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efectos del cumplimiento de los LMR. CAC/GL, 33*. Madrid.
- Cuesto, S. (2013). *Desarrollo de metodologías de cuantificación de compuestos orgánicos basados en dilución isotópica en línea de carbono-13 y espectrometría de masas*. Tesis Doctoral, Oviedo.
- Cueto, S. (2013). *Desarrollo de metodologías de cuantificación de compuestos orgánicos basados en dilución isotópica en línea de carbono-13 y espectrometría de masas*. Oviedo.
- Díaz, N. A. (s.f.). Espectrofometría: Espectros de absorción y. 1-2.
- Eddleston, M., & Hillips, M. (2004). Self Poisoning with Pesticides. *British Medical Journal*.
- EFSA. (2010). Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA Journal*.
- El Comercio. (12 de Marzo de 2011). Ocho variedades de tomate riñón están en los mercados locales. pág. 2.
- European Food Safety Authority - EFSA. (10 de Abril de 2008). *Nitratos*. Obtenido de <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2008.689?fbclid=IwAR1qivAZRP93xkNy7PUuAzVnAFpRFX7p2v6ICnmCSEEElYyrH1vCesoOpU>
- FAO. (2014). *Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas*. Roma.
- FAO/WHO. (1996). *Food and Agriculture Organization/World Health Organization*. Obtenido de Nitrate.
- Ferré, N., & Schuhmacher, M. L. (2009). *Diseño de un software para evaluar los riesgos de la exposición ambiental a través del agua, suelos y aire*. Tirant lo Blanch.
- Ferrer. (2003). Pesticide poisoning. *Anales del Sistema Sanitario de Navarra*, 26.
- Food and Nutrition Board - FNB. (2004). *Dietary Reference Intakes of Selected Minerals*. USA.
- Institute of Medicine (US) Food and Nutrition Board. (1997). *Dietary reference intakes for calcium, phosphorus, magnesium, vitamin D, and fluoride*. Washington.
- Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. (2017). *INEC*. Obtenido de <https://www.ecuadrencifras.gob.ec/estadisticas-agropecuarias-2/>
- INTEROC S.A. (2015). *Sponsor*. Ecuador.

- Jaramillo, J., Rdríguez, V., & Gúzman, M. Z. (2006). *Cultivo de tomate bajo invernadero*. Antioquia: CORPOICA.
- JECFA. (2003). Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios. *Evaluation of Certain Food Additives and Contaminants*.
- JECFA. (2004). *Cipermetrina y Alfa-Cipermetrina*.
- JEFCA. (2006). *Informe del Comité Científico de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición en relación al posible riesgo del aluminio dietético*.
- Karp, H., Ekholm, V., Kemi, S., Itkonen, T., Hirvonen, S., & Narkki, C. (2012). , Differences among total and in vitro digestible phosphorus content of plants foods and beverages. *Journal of Renal Nutrition*, 416-422.
- Lima, L., Olivares, S., Columbie, D., & Gil, R. (2005). Niveles de plomo, zinc, cadmio y cobre en el Río Almendares. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 115-124.
- Limin Chemical Co. Ltd. (2019). *Mancozeb*. Santiago Chile.
- Lin, G., & Chen, L. (2006). Identification of homogeneous regions for regional frequency analysis using the selforganizing map. *Journal of Hydrology*, 1-9.
- Lundberg, J., Weitzberg, E., & Gladwin, M. (2008). The nitrate-nitrite-nitric oxide pathway in physiology and therapeutics. *Nat Rev Drug Discov*, 156-167.
- Marín, L. M. (2016). MANUAL TÉCNICO DEL CULTIVO DE TOMATE. INTA, 15.
- National Academy of Sciences - NAS. (1997). *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iron, Manganese, Molybdenum and Zinc*. USA.
- OMS. (18 de Julio de 2019). *Organización Mundial de la Salud*. Obtenido de https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/cadmium/es/
- Pacheco, J., & Cabrera, A. (2003). Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas. *Redalyc*, 43-54.
- Peterson, L. (2002). *hierarchical cluster and principal-component analysis of microarray based transcriptional profiles*. Texas.
- Prieto, M. (2011). *Determinación de metales pesados en hortalizas distribuidas en plazas de mercado, centros de abasto e hipermercados de la ciudad de Bogotá*. Bogotá.
- Reyes García, M., Prieto, G. S., & Espinoza Barrientos, C. (2017). *Tablas Peruanas de Composición de Alimentos*. Lima: Instituto Nacional de Salud.
- Rodrigues, M., & Formoso, M. (2005). Metales Pesados. *Environmental geochemistry and health*, 397-408.
- Romero, M., Dorea, J., & Granja, A. (2000). Concentrations of Organochlorine Pesticide in Milk of Nicaragua Mothers. *Arch Environ Health*.
- Sánchez, Ó., Herzig, M., Peters, E., Márquez, R., & Zambrano, L. (2007). *Perspectivas sobre conservación*. México.
- Shafer, T., Meyer, D., & K, C. (2005). Developmental neurotoxicity pyrethroid insecticides: Critical review and future research needs. *Environ Health Perspect*, 123-136.
- Stellman, J. (2001). *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. Chantal Dufresne.

- Suarez, D., & Morales, Y. (2018). Principios basicos de la Cromatografia Liquida de Alto Rendimiento para la separacion y analisis de mezclas. *Revista Semilleros: Formacion Investigativa*, 1-8.
- Suárez, M., González, F., Rubio, C., & Hardisson, A. (2004). Estudio de seis suicidios consumados por ingestión de carbamatos en el partido judicial de La Laguna (Tenerife) durante el período 1998-2002. *Revista Toxicológica*, 108-112.
- Toro, P. (18 de Julio de 2013). *Determinación de los metales pesados Cobalto, Mercurio y Plomo por medio de Espectrometro de emisión atomica con fuente de Plasma de argon con Acoplamiento inductivo (Tesis de Licenciatura)*. Guayaquil.
- Torres, A. (2017). Manual de cultivo del tomate al aire libre. *INIA*, 11.
- U. S. Department of Agriculture - USDA. (1 de Enero de 2020). Obtenido de <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/787683/nutrients>
- UNA. (12 de Octubre de 2020). *Cimoxanil*. Obtenido de Manual de Plaguicidas de Centroamérica: <http://www.plaguicidasdecentroamerica.una.ac.cr/index.php/base-de-datos-menu/124-cipermetrina>
- Unión Europea. (2014). *Contenido máximo metales pesados de productos alimenticios*. Obtenido de https://www.boe.es/doue/2014/138/L00075-00079.pdf?fbclid=IwAR12QgqDNMUkOvzK058hKR9XKwLD5U9cXNBE7nS9xz_a1q1HqSBW7BL6GgE
- World Health Organization (WHO) UNEP. (1990). *Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture*. Ginebra: WHO.
- World Health Organization - WHO. (2020). *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to Classification 2019*. Germany: WHO Library Cataloguing-in-Publication.
- World Health Organization. (13 de Octubre de 2020). *OMS*. Obtenido de Los piretroides no deben perder eficacia: <https://www.who.int/bulletin/volumes/92/3/14-020314/es/>

ANEXOS

Anexo 1. Datos obtenidos de los centroides de los isótopos de los clústers.

Isótopos (mg/L)	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3
B 11	0,02708135	0,61259806	0,17444929
Cd 111	0,20578325	0,71232824	0,24748791
Cr 52	0,2486828	0,83282703	0,55448885
Cu 63	0,1496221	0,8937843	0,37873156
Fe 57	0,10895063	0,73015597	0,6899336
Rb 85	0,06058869	0,29344326	0,40415082
Sr 88	0,27037929	0,43462837	0,66561668
Ag 107	0,06055138	0,92875345	0,13782503
Al 27	0,12653921	0,79864315	0,22535147
Ca 43	0,24470779	0,47141476	0,65695805
Co 59	0,16137814	0,32684427	0,25330844
Cs 133	0,22848123	0,62883333	0,46053488
Mg 24	0,18385444	0,66140782	0,72847267
Mn 55	0,23054154	0,96378503	0,42304075
P 31	0,12376229	0,56011787	0,59012782
S 32	0,18573258	0,69560513	0,74428124
Th 232	0,100232	0,59519003	0,39946357
Tl 205	0	0,61214876	0,12327467
U 238	0,03495104	0,19205175	0,13863072
Zn 66	0,07190464	0,72086928	0,11699855
Na 23	0,17638534	0,71728605	0,53656864