



Biblioteca de Posgrado
en Ciencias e Ingeniería



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD

Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos
Programa de Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos

Especialidad en Almacenamiento y Procesamiento de Granos

**Cuantificación e Identificación de Residuos de Plaguicidas en el
Trigo y sus Fracciones, Producido y Almacenado en el
Estado de Sonora**

TESIS

que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Santiago Valdez Hurtado

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEL AUTOR

Este trabajo se presenta como uno de los requisitos parciales para la obtención del Grado de Maestro en ciencias y Tecnología de Alimentos con Especialidad en Almacenamiento y Procesamiento de Granos, de la Universidad de Sonora.

Se deposita en la biblioteca del Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos, para ponerlo a disposición de los interesados. Se puede obtener un permiso para reproducir y/o referirse a este manuscrito, en forma parcial o total a través del jefe de Departamento, cuando se considere que dicho trabajo apoye el trabajo académico.

En cualquier situación, se debe obtener permiso directamente del autor.

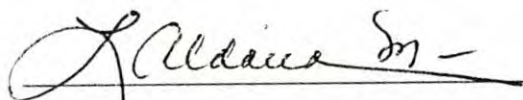
ATENTAMENTE



Santiago Valdez Hurtado

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DE TESIS

Este trabajo se aprobó en la fecha que se señala abajo



Dra. María Lourdes Aldana Madrid

21 / XII / 01*

Fecha

AGRADECIMIENTO

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). Por todo el apoyo económico brindado en estos dos años y por haber financiado el proyecto 31574-

B. Muchas Gracias.

DEDICATORIA

A DIOS

Ya que me permite cumplir otra meta mas en mi camino, y aunque el camino estuvo cuesta arriba, me dio la fuerza para mantenerme de pie.

A MIS PADRES

Santiago y María del Rosario, quienes supieron formar un hogar; guiar y dar educación a sus hijos, además de confiar y apoyarnos en todo momento. MUCHAS GRACIAS.

A MIS HERMANOS

María del Rosario, Juan Carlos y Jesús Enrique, ya que siempre estuvieron ahí cundo los necesité, por la buena relación, confianza y convivencia que siempre hemos llevado. MUCHAS GRACIAS.

A MI NOVIA

Gracia A. por todo el apoyo moral y emocional que me brindó a lo largo del posgrado y por echarme porras, a pesar de mis enojos y mal humor. TE AMO MUCHO.

A MI FAMILIA

Por todo lo que significa una familia a mis abuelos [†]Ramón Valdez Soto, [†]Cleofas Barreras de Valdez, Arnulfo Hurtado y María del Rosario Trasuña de Hurtado.

A MI ASESORA

Dra. María Lourdes Aldana Madrid, quien confió en mí para este trabajo, me dedicó todo su tiempo y compartió su experiencia conmigo para el correcto desarrollo del mismo.

A MI COMITÉ DE TESIS:

Dra. María Lourdes Aldana Madrid, Dra. María Isabel Silveira Gramont, Dr. Armando Burgos y Dr. Francisco Wong Corral, por todo su apoyo para mí y el trabajo experimental.

A TODOS MIS COMPAÑEROS DE GENERACIÓN, ya que con ellos conviví la mayor parte del tiempo. GRACIAS LOCOS.

A la UNIVERSIDAD DE SONORA ya que en ella, cumplo una meta mas, así mismo al Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos (DIPA) y a todo su plantel docente, por todo lo que significa para mí. A todos mis profesores, que a lo largo de 2 años pude convivir y aprender muchas cosas de ellos. Al coordinador de posgrado Dr. Mario. O. Cortez Rocha, por todo su apoyo. Al laboratorio de Análisis Generales y a su personal. Al M.C. Guillermo Rodríguez O.

por toda su ayuda técnica en el cromatógrafo. De igual forma, por su colaboración en el laboratorio a la p2.B. Ana Margarita Calderón Flores y a la p2.B. Norma Julieta Salazar López, así como también a pEcol. Nery Denisse Vargas Valdez, a mi compañera de trabajo y amiga p2.B. Irma Guadalupe Fierros Moroyoqui a la p2.B. Ruth Mayitza Cázares Vega. No quiero dejar de mencionar a Guadalupe Covarrubias Vega y María del Socorro Favela Martínez (Coty), ya que siempre me auxiliaron desde la oficina; a José Rigoberto Martínez Félix (Pepe), por todo su ayuda desde la biblioteca.

Un agradecimiento también al laboratorio de toxicología del Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo A.C. (CIADAC) a la Dra. Luz Vázquez y a las Químicas Amanda Languré Campos y Cristina Orantes Arenas, por compartir conmigo su experiencia en el laboratorio.

A las personas que de momento se me escaparon de la mente, pero que fueron importantes en la realización del trabajo.

A todos y cada uno de ustedes que fueron pieza importante para que, directa o indirectamente este trabajo culminara, MUCHAS GRACIAS A TODOS.

Y desde luego a ti, que te tomas unos minutos para leer este trabajo

CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE CUADROS.....	i
INDICE DE FIGURAS.....	ii
RESUMEN.....	iv
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	5
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
Producción Nacional y Estatal de Trigo.....	6
Principales Aspectos de Almacenamiento de Granos.....	10
Plaguicidas Usados en los Cultivos y en el Almacenamiento de Granos.....	11
Contenidos Máximos Permitidos en Granos.....	15
Manejo y Mecanismo de Acción de los Plaguicidas.....	15
Clasificación de Insecticidas.....	18
Métodos de Cuantificación.....	24
Cromatografía de capa delgada.....	24
Cromatografía de gases en columna de capilares.....	25
Cromatografía líquida de alta resolución.....	26
Espectrometría de masas.....	27
Cromatografía de gases.....	27
MATERIALES Y MÉTODOS.....	29
Descripción General del Área de Estudio.....	29
Época del Año.....	29
Encuestas.....	29
Descripción del Muestreo.....	31
División y Limpieza de la Muestra.....	31
Acondicionamiento del Grano.....	32

CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

Molienda del Trigo.....	32
Condiciones del Cromatógrafo.....	32
Limpieza del Material.....	33
Pruebas Preliminares.....	33
Identificación y Cuantificación de Insecticidas.....	35
Diseño del Muestreo.....	36
Análisis de Datos.....	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
Pruebas Preliminares.....	37
Encuestas.....	40
Equipo de protección.....	42
Tipo de Almacenamiento.....	47
Análisis de Residuos.....	50
CONCLUSIONES.....	64
RECOMENDACIONES.....	66
ANEXOS.....	67
1. Encuesta (Primer Monitoreo).....	68
2. Encuesta (Segundo Monitoreo).....	70
3. Curva de Calibración del 4,4-DDE.....	71
4. Curva de Calibración del 4,4-DDD.....	71
5. Curva de Calibración para 4,4-DDT.....	72
6. Curva de Calibración para malatión.....	72
7. Curva de Calibración para clorpirifos.....	73
8. Curva de Calibración para cipermetrina.....	73
9. Curva de Calibración para deltametrina.....	74
BIBLIOGRAFÍA.....	75

ÍNDICE DE CUADROS

CUADRO	Página
1. Principales estados productores de trigo en México.	7
2. Producción de trigo, por distrito de Sonora en el ciclo 1998/1999.	8
3. Producción estatal de trigo en el ciclo 1998 / 1999.....	9
4. Productos autorizados en México y en los Estados Unidos para tratar los granos del maíz, sorgo, trigo, cebada, avena y centeno al momento de almacenarlo.....	13
5. Insecticidas autorizados en México y en los Estados Unidos para tratar la superficie del grano almacenado (maíz, sorgo, trigo, cebada, y centeno) en silos, bodegas ó ambos.....	14
6. Concentración máxima permitida de diversos insecticidas en algunos alimentos	16
7. Concentración máxima permitida de diversos insecticidas en trigo.....	17
8. Toxicidad aguda en ratas (DL ₅₀) de algunos insecticidas que se utilizan en el control de insectos en granos almacenados.	22
9. Límites permisibles para algunos insecticidas.....	23
10. Tiempo de retención de los diferentes insecticidas.....	38
11. Porcentaje de insecticidas empleados por localidad en los almacenes monitoreados del estado de Sonora.....	41
12. Tipo de almacén empleado por municipio monitoreado del estado de Sonora.....	48
13. Estadística descriptiva de cada insecticida en grano entero y sus fracciones por grupo de insecticidas.....	52

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Página
1. Ubicación de las localidades de Sonora donde se realizó el muestreo.....	30
2. Diagrama general del estudio.....	34
3. Cromatograma de la mezcla de insecticidas organoclorados.....	39
4. Cromatograma de la mezcla de insecticidas organofosforados.....	39
5. Cromatograma de la mezcla de insecticidas piretoides.....	39
6. Frecuencia en el uso de equipo de protección personal (zona sur).....	44
7. Frecuencia en el uso de equipo de protección personal (zona norte).....	45
8. Frecuencia en el uso de equipo de protección personal (zona centro).....	46
9. Presencia de malatión, en cuanto al tipo de almacenamiento y muestreo.....	53
10. Presencia de clorpirifos, en cuanto al tipo de almacenamiento y muestreo.....	53
11. Presencia de cipermetrina, en cuanto al tipo de almacenamiento y muestreo.....	54
12. Presencia de deltametrina, en cuanto al tipo de almacenamiento y muestreo.....	54
13. Presencia de insecticidas organofosforados en grano entero por tipo de almacenamiento y muestreo.....	55
14. Presencia de insecticidas piretroides en grano entero por tipo de almacenamiento y muestreo.....	56
15. Presencia de insecticidas organoclorados en grano entero por tipo de almacenamiento y muestreo.....	57

16. Tendencia en la concentración de insecticidas organoclorados en las fracciones del grano.....	59
17. Tendencia en la concentración de insecticidas organofosforados en las fracciones del grano.....	59
18. Tendencia en la concentración de insecticidas piretroides en las fracciones del grano.....	60
19. Correlación perteneciente a grano entero-harina para el grupo de los organoclorados.....	62
20. Correlación perteneciente a grano entero-salvado para el grupo de los organoclorados.....	62
21. Correlación perteneciente a salvado-harina para el grupo de los organoclorados.....	63

RESUMEN

Se realizó un estudio para conocer la situación que impera en el grano de trigo almacenado en el estado de Sonora en relación a los residuos de insecticidas durante tres épocas del año: Mayo–Junio, Septiembre-Octubre del 2000, y Febrero-Marzo del 2001, en tres zonas agrícolas donde se encuentran los principales centros de almacenamiento: zona sur, que comprendió los almacenes de Huatabampo, Navojoa, Cajeme y Vícam, zona centro: Hermosillo y la zona norte: con los almacenes de San Luis Río Colorado y Caborca, obteniéndose muestras del trigo almacenado por región y por temporada. El muestreo se hizo por conglomerados. Se aplicó una encuesta por almacenadora con lo que se obtuvo información acerca del grano, insecticidas empleados en el almacén y en el producto, así como equipo de protección, frecuencia en la aplicación y concentraciones aplicadas al cereal.

La identificación y cuantificación de los plaguicidas se realizó por la técnica de cromatografía de gases con el detector de captura de electrones. Se comparó los niveles de residuos encontrados, con los niveles máximos recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y los de la Normas Oficiales Mexicanas. Posteriormente se identificó la fracción del grano donde se encuentra la mayor cantidad del insecticida.

Los insecticidas encontrados en el trigo fueron malatión, clorpirifos, deltametrina, cipermetrina, 4,4-DDE, 4,4-DDD y 4,4-DDT, aunque en concentraciones por debajo de las establecidas por la normas oficiales, siendo mayor la tendencia de estos hacia la fracción de salvado.

Por lo tanto, según los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y las Normas Oficiales Mexicanas se considera que los residuos encontrados en el trigo almacenado en Sonora durante el ciclo agrícola 2000-2001, estuvieron por debajo de lo permitido.

INTRODUCCIÓN

Con el paso del tiempo, el hombre ha necesitado almacenar muchos de los productos que consume, tal es el caso de los granos que utiliza como alimento, porque en la mayoría de los casos su producción es estacional. Para almacenarlos utiliza diferentes medios y tecnologías, algunas de ellas muy simples y otras más sofisticadas. En muchos casos los principios básicos son los mismos, pero la forma de utilizarlos puede variar de acuerdo a las condiciones ecológicas, culturales y tecnológicas de las diferentes regiones. Una de las principales preocupaciones es que durante el almacenamiento, diversos factores deterioran y destruyen los alimentos que guarda con tanto celo y que tanto esfuerzo le costo obtener. Para evitarlo, desde tiempos remotos ha tratado de investigar las causas que ocasionaron este deterioro y la forma de prevenirlo. En esta búsqueda ha desarrollado teorías, conocimientos, metodologías y tecnologías que hacen del almacenamiento un campo cada vez más complejo y especializado (Ramírez, 1982).

De los factores que ocasionan el deterioro de los alimentos, los insectos ocupan un lugar muy importante: su tamaño, capacidad de reproducción y su gran facilidad de adaptación a los diferentes medios, determinan que los métodos para su control rara vez tengan el éxito deseado. Para aumentar la eficiencia de su control, primero es necesario identificarlos, ya que no todas las especies son dañinas y de éstas, algunas lo son más que otras; después, estudiar las condiciones que favorecen su proliferación y finalmente, recomendar la tecnología más apropiada la cual debe ser fácil de aplicar, segura, eficaz y de bajo costo (FAO, 1994).

Las bodegas y sitios de almacenamiento son lugares propicios para que los insectos se multipliquen; si la humedad y temperatura le son favorables, tienen a su disposición una gran cantidad de alimento que asegura su multiplicación y sobrevivencia. Su actividad metabólica incrementa la humedad y temperatura del medio en que se desarrollan, creando las condiciones para la violenta proliferación de hongos que elevan aún más la temperatura, haciéndola intolerable para los insectos, que emigran hacia otras fuentes de alimento. El grano queda destruido, ocasionando graves pérdidas. Para evitar este deterioro de los alimentos almacenados debida a los insectos, el hombre se ha inclinado por la utilización de compuestos químicos (plaguicidas) con los que controla o elimina a éstos, lo que se conoce como control químico y mas específicamente, "insecticidas" (Cruz y col., 1994).

Los insecticidas, son un grupo químico de los plaguicidas, diseñados para combatir las diversas plagas (insectos) que afectan los productos agrícolas destinados para el consumo humano, y algunos de ellos cumplen una función importante en sanidad pública (Wallace, 1994 citado por Valdez y Verdugo, 2000).

La venta de agroquímicos en el país, hasta inicios del 2001 se calculó en 85 mil toneladas anuales, lo que representa un gasto de 27 millones de pesos (Amedec, 2001). En el caso de los plaguicidas, la estructura de esta industria está conformada por empresas que efectúan dos procesos de producción bien definidos: 1) las que fabrican ingredientes activos (grado técnico) y 2) las empresas formuladoras que se dedican a mezclar los ingredientes activos con otros materiales ("inertes", disolventes y emulsificantes) para elaborar los productos terminados. En la actualidad, se producen en nuestro país 51 ingredientes activos, aunque en muchos casos se opera con materias

empresas que efectúan dos procesos de producción bien definidos: 1) las que fabrican ingredientes activos (grado técnico) y 2) las empresas formuladoras que se dedican a mezclar los ingredientes activos con otros materiales ("inertes", disolventes y emulsificantes) para elaborar los productos terminados. En la actualidad, se producen en nuestro país 51 ingredientes activos, aunque en muchos casos se opera con materias primas y productos intermedios de importación. En México, el mercado de plaguicidas ha registrado un constante aumento: en 1960 se vendieron 14 mil toneladas; en 1986 60 mil y la última reportada de 85 mil toneladas en el 2001. Los insecticidas ocupan en promedio un mayor porcentaje del mercado (51%), seguidos por los herbicidas (31%) y los funguicidas (15%). Es conveniente precisar que en estos datos referentes al mercado de plaguicidas en México se incluye a diversos grupos de compuestos: organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretroides, etc. (Amedec, 2001). El uso indiscriminado de estos químicos, y las malas prácticas en su manejo han repercutido en la salud pública, principalmente de aquellas personas las cuales se encuentran muy íntimamente relacionados con estos productos, causando una serie de síntomas y manifestaciones clínicas notorias. Un ejemplo de esto, es lo que han reportado Al Omar y col. (1985), Gupta (1996), Krauthacker (1991), Spicer y Kereu (1993), Hernández y col. (1993), Al-Saleh y col. (1999), Barkatina y Pertsovsky (1999), Okonkowo y col. (1999), entre otros, en donde todos ellos coinciden en la importancia de estos compuestos en la agricultura, pero hacen notar los peligros de los mismos a prolongados tiempos de exposición. En estudios realizados en México por Waliszewski y col. (1999), en el suero de sangre de madres de la ciudad de Veracruz, encontraron contaminación por insecticidas organoclorados como el DDT, el cual tiene uso extremadamente reservado, sin embargo

En el noroeste de México, Vázquez y col. (1999) encontraron residuos de insecticidas en grasa de res, puerco y pollos; mientras que Siqueiros (1998), los encontró en tomate, chile y calabaza, aunque en los dos casos anteriores estaban en concentraciones por debajo de lo establecido en las Normas Oficiales. Por otro lado Meza y Ramírez (1996), consideran al Valle del Yaqui como una de las principales regiones agrícolas, debido a su extenso y alto nivel de producción en granos básicos, de tal forma se han tenido que emplear grandes cantidades de insecticidas, por lo que esta región es considerada zona de alta contaminación por estos químicos.

En el estado de Sonora, no se cuenta con un registro del uso de los plaguicidas en granos almacenados y la presencia de estos por la exposición durante su almacenamiento, así como en sus respectivas fracciones. Es por lo anterior, que en el presente trabajo se pretende conocer la concentración de insecticidas presentes en el grano, harina y salvado de trigo producido y almacenado en el estado de Sonora durante el periodo 2000-2001.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la presencia de insecticidas en grano de trigo y sus fracciones, producido y almacenado en el estado de Sonora, mediante la identificación y cuantificación de plaguicidas, con la ayuda de la técnica de cromatografía de gases.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar y cuantificar los residuos de insecticidas en el grano de trigo cultivado y almacenado en el Estado de Sonora utilizando la técnica de cromatografía de gases.
- Cuantificar los residuos de insecticidas presentes en las fracciones del grano de trigo (harina y salvado) y comparar con los establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y por las Normas Oficiales Mexicanas.
- Describir, el manejo que recibe el grano de trigo almacenado en el estado de Sonora en relación al control de plagas.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Producción Nacional y Estatal de Trigo

El Estado de Sonora, se ha mantenido como uno de los líderes a nivel nacional en lo que se refiere al ámbito agrícola, con una producción nacional aproximada del 48% de trigo (Wong y col., 1996). Más aun, en los últimos años ha sido el líder en producción de trigo con 1 242 524 de toneladas producidas, mientras que el estado Guanajuato ocupó el segundo lugar en producción de este cereal con 512 571 toneladas producidas, seguidos por Baja California y Michoacán, como se muestra en el cuadro 1. Los distritos sonorenses de mayor producción se pueden observar a continuación, en donde se observa que la producción masiva de este cereal se encuentra en el sur de Sonora, específicamente en Cajeme y Navojoa, con una producción combinada de 162 423 hectáreas sembradas y 978 941 toneladas cosechadas. De la misma manera están presentes, como buenos productores de trigo los municipios de Hermosillo, Caborca y Guaymas entre otros, con producciones de 125 696, 109 935 y 16 369 toneladas respectivamente tal y como se muestran en el cuadro 2 (Ciclo 1998 - 1999) (INEGI, 2000).

El trigo en Sonora es considerado el cultivo de mayor producción con 1 242 524 toneladas durante el ciclo 98-99, seguido por el maíz con 312 289 toneladas, sandía y cártamo con 217 421 y 164 059 toneladas respectivamente (Cuadro 3).

Cámara (1993) en sus estudios realizados al sur de Sonora considera al Valle del Yaqui una de las zonas más modernas en materia de agricultura, por su gran empuje

Cuadro 1. Principales estados productores de trigo en México

ESTADO	PRODUCCIÓN OBTENIDA CICLO 98/99 (TONELADAS)
Sonora	1 242 524
Guanajuato	512 571
Baja California	340 476
Michoacán	251 687
Sinaloa	226 054
Jalisco	133 987
Tlaxcala	94 970

Fuente: INEGI, 2000.

Cuadro 3. Producción estatal de trigo en el ciclo 1998/1999.

GRANO	SUPERFICIE SEMBRADA (HECTÁREAS)	SUPERFICIE COSECHADA (HECTÁREAS)	VOLUMEN (TONELADAS)	VALOR (MILES DE PESOS)
Trigo	203 476	202 819	1 242 524	1 702 352
Cártamo	65 956	65 956	164 059	341 336
Maíz, Grano	61 721	60 830	312 289	411 799
Algodón	37 631	37 138	125 012	479 143
Sorgo, Grano	20 086	18 398	35 990	63 711
Garbanzo	7 301	7 301	14 043	74 550
Sandía	7 078	6 925	217 421	347 362
Papa	5 390	5 380	137 193	448 683
Melón	4 287	4 167	107 624	248 184
Total	497 598	493 100	NA	5 869 004

Fuente: INEGI, 2000.

NA: No Aplicable.

Cuadro 2. Producción de trigo, por distritos en Sonora en el ciclo agrícola 1998/1999.

MUNICIPIO	SUPERFICIE SEMBRADA (HECTÁREAS)	VOLUMEN (TONELADAS)	VALOR (MILES DE PESOS)
Caborca	15 267	109 935	153 579
Magdalena	783	4 046	5 438
Agua Prieta	29	86	112
Ures	1 540	6 930	9 009
Moctezuma	812	521	615
Hermosillo	19 640	125 696	175 974
Mazatán	11	-	-
Guaymas	2 971	16 369	22 098
Cajeme	116 200	701 141	953 552
Navojoa	46 223	277 800	381 975
Total	203 476	1 242 524	1 702 352

Fuente: INEGI, 2000.

económico ya que ahí se origina la famosa revolución verde con las investigaciones del Dr. Norman E. Borlaug. Sin embargo, hoy en día, la modernización y alta producción agrícola ha traído preocupantes consecuencias ambientales. Uno de ellos, se muestra en los estudios realizados en mujeres antes y después del parto, donde se encuentra niveles elevados de lindano, dieldrín y aldrín entre otros, en relación a los límites permitidos (Meza y col., 1996).

Principales Aspectos del Almacenamiento de Granos

El grano que se encuentra almacenado está sujeto a un ecosistema hecho por el hombre, en el cual la deterioración del mismo resulta de la interacción de variables tanto físicas como químicas. En este ecosistema, el organismo viviente más importante es el grano. El ambiente biótico del grano incluye variables físicas tales como la temperatura, variables químicas inorgánicas, tales como el dióxido de carbono y el oxígeno, además de variables físico-químicas como, la humedad y un conjunto de compuestos orgánicos, los cuales tienen actividad biológica. Los principales factores bióticos de los granos almacenados son microorganismos (hongos, actinomicetos y bacterias), artrópodos (insectos y ácaros), y vertebrados (roedores y aves), estas plagas raramente actúan solas (Bala, 1997).

La conservación adecuada de los granos y semillas almacenadas en cualquier parte del mundo, depende en esencia de la ecología de la región considerada, del tipo de almacén, tipo y condición del grano o semilla a almacenar y al tiempo de almacenamiento. La conservación de los granos o semillas es un problema complicado y difícil de resolver debido a la concurrencia de diversos factores que influyen en ella y se producen pérdidas en el almacenamiento (Cruz y col., 1994).

El principio de un buen almacenamiento y conservación de granos y semillas es el empleo de bodegas secas, libres y limpias de plagas, donde se almacena granos y semillas secos, enteros, sanos y sin impurezas. En el aspecto agrícola, todos los esfuerzos realizados por el hombre para el incremento de la producción de granos alimenticios, pierden virtualmente su valor, si no se dispone de sistemas apropiados para conservar estos productos durante la época crítica de almacenamiento (Ramírez, 1982).

Plaguicidas Usados en los Cultivos y en el Almacenamiento de Granos

El grano al ser almacenado en grandes volúmenes está sujeto a sufrir severos daños causados principalmente por el manejo y la acción de insectos, lo que produce efectos en la calidad de consumo y comercialización. (Ramírez, 1982; Osuji, 1985)

El uso de agentes químicos o insecticidas en el control de plagas en granos almacenados ha sido sujeto a objeciones y críticas por los ecologistas en los últimos años, ya que producen factores adversos. Sin embargo, éstos no pueden ser enteramente sustituidos ya que proveen resultados notables de control. Se ha recomendado la combinación de métodos químicos y no químicos para minimizar los riesgos en el uso de insecticidas (Osuji, 1985).

Con base en su composición química y efectividad, los insecticidas organoclorados han sido ampliamente utilizados en productos almacenados, mientras que los insecticidas organofosforados como el malatión, (el más utilizado) son utilizados especialmente en tratamientos de almacenes, elevadores, estructuras y grano almacenado. También se pueden usar las piretrinas, conocidos como insecticidas botánicos. Los piretroides han sustituido a las piretrinas por su producción a nivel industrial y costos más accesibles (Osuji, 1985).

Según la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural Pesca y Alimentación (SAGARPA), el plaguicida autorizado en México y Estados Unidos para tratar los granos del maíz, sorgo, trigo, cebada, avena, y centeno al momento de almacenarlo, y en el tratamiento de la superficie donde será almacenado, es el malatión y piretroides, como se muestra en los cuadros 4 y 5, respectivamente.

De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) la tecnología utilizada para el empleo de insecticidas, en la mayoría de los países en desarrollo, refleja normas técnicas de hace 40 años, lo que provoca desperdicio y contaminación del medio ambiente. También declaran que en muchos países, tales como Pakistán, Colombia, Brasil, Tailandia, Indonesia, Filipinas, Malasia y Vietnam entre otros, los principales problemas que se tienen son debido a la falta de instrucción de los agricultores sobre los aspectos de seguridad y las consecuencias de la utilización indiscriminada de plaguicidas para la contaminación de las aguas acumuladas en el subsuelo. Uno de los inconvenientes más frecuentes es que los equipos están dañados a la hora de ser utilizados (FAO, 1997).

En la India se detectaron altos niveles de residuos de insecticidas en los cultivos destinados a la alimentación, en comparación con el promedio mundial, sin contar con que la mayoría de los agricultores y operadores nunca han recibido ninguna capacitación formal antes de su primer contacto con los plaguicidas y el equipo de aplicación (FAO, 1997). Sin embargo, el uso de estos químicos ha venido a salvar en muchos casos a los granos almacenados.

Cuadro 4. Productos autorizados en México y en los Estados Unidos para tratar el grano (maíz, sorgo, trigo, cebada, avena y centeno) al momento de almacenarlo.

PRODUCTO	DOSIS	OBSERVACIONES
Malatión C.E. al 57%	18.5 ml/520 ml de H ₂ O/ton de grano.	Malatión de excepcional calidad (bajo olor "grado premium")
	20 ml/250-600 ml H ₂ O/ton de grano.	
	25 ml/975 ml H ₂ O/ton de grano	Aspérgese en el transportador
	8 g de ingrediente activo/325-540 ml H ₂ O/m ³ de grano	
Malatión 1000 E	13 ml/250-600 ml de H ₂ O/ton de grano	Aspérgese en el transportador
Malatión C.E. al 50%	25 ml/250-600 ml de H ₂ O/ton de grano	
Malatión-Polvo al 1%	1 kg./ton de grano	Espolvorearse en el transportador
	893 g/ton de grano	
Malatión-Polvo al 2%	536 g/ton de grano	
	500 g/ton de grano	
Malatión-Polvo al 4%	250 g/ton de grano	
Malatión-Polvo al 6%	179 g/ton de grano	

Fuente: SAGARPA, 2001.

C.E.: Concentrado Emulsionable

E: Emulsión

Cuadro 5. Insecticida autorizado en México y en los Estados Unidos para tratar la superficie del grano almacenado (maíz, sorgo, trigo, cebada y centeno) en silos, bodegas ó ambos.

INSECTICIDA	DOSIS	OBSERVACIONES
Malatión C.E. al 57%	236.5 ml / 3.758 - 7.57 l H ₂ O/ton	Producto de excepcional calidad (bajo olor "grado premium" Para asperjar 92.9 m ²
Malatión 1000 E	270 ml/4-8 l H ₂ O/ton	
Malatión C.E al 50%	160 ml/4-8 l H ₂ O/ton	Para asperjar 100 m ²
Malatión-Polvo al 1%	320 ml/4-8 l H ₂ O/ton	Para asperjar 100 m ²
	15 kg/ton	Para espolvorear 100 m ²
	13.6 kg/ton	Para espolvorear 92.9 m ²
Malatión-Polvo al 2%	6.8 kg/ton	Para espolvorear 92.9 m ²
	7.5 kg /ton	Para espolvorear 100 m ²
Malatión-Polvo al 4%	3.7 kg /ton	Para espolvorear 100 m ²
Malatión-Polvo al 6%	2.3 kg/ton	Para espolvorear 92.9 m ²
Piretroides	0.3 % de piretroides + 3% de Butóxido de piperonilo / 38.2-76.3 l H ₂ O/ton	Para asperjar 92.9 m ²
	1 l para nebulizar 3000 m ³ de espacio libre/ton	

Fuente: SAGARPA, 2001.

C.E.: Concentrado Emulsionable

E: Emulsión

Contenidos Máximos Permitidos en Granos

En el caso de los plaguicidas el contenido máximo permitido se considera como la cantidad de contaminantes que pueden ser ingeridos diariamente en forma aceptable durante toda la vida, sin que exista un riesgo apreciable a la salud, debiéndose ajustar dicha cantidad (en mg del tóxico) al peso corporal en kg. tanto de instancias Internacionales (FAO/WHO, 1999) como de las Normas Oficiales Mexicanas (Cuadro 6 y 7).

Manejo y Mecanismo de Acción de los Insecticidas

Los plaguicidas son sustancias químicas cuya finalidad es la de proteger al hombre y a sus animales domésticos de las enfermedades causadas por vectores o bien para la mejorar la producción de los alimentos (Valle, 1991). Por medio de los herbicidas, fungicidas, rodenticidas, molusquicidas e insecticidas, el hombre ha podido controlar, en la mayoría de los casos, las infestaciones de estas especies. Los insecticidas son los de mayor importancia, ya que los insectos como grupo han logrado sobrevivir por los últimos 200 millones de años por medio de diferentes adaptaciones al medio ambiente (Salmerón de Diego, 1977).

La vía de penetración mas frecuente de los insecticidas es la piel, los síntomas toxicológicos se pueden dar inmediatamente o después de varias horas y en algunos casos dentro de varios meses o años (Albert y Saldívar, 1996).

Waliszewski y col. (1999), reconocen la importancia de los insecticidas organoclorados en la protección de productos agrícolas y de cosecha y en el control de vectores en campañas de salud pública, pero Browman y Lawton (1984), en estudios con lípidos de humanos, así como Vázquez y col. (1999), en tejido graso de animales de corral,

Cuadro 6. Concentración máxima permitida de diversos insecticidas en algunos alimentos.

PLAGUICIDA	CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMITIDA	
	ALIMENTO	mg/kg
DDT	Cereales grano	0.1
	Frutas (cítricos)	2.0
Cipermetrina	Trigo	0.2
	Trigo	1.0
Deltametrina	Papa	0.2
	Vegetales, frutas (no cítricos)	0.1
Dieldrín	Cereales	
	Vegetales, cerezas, uvas	0.5
	Ciruelas, fresas	
Lindano	Grasa animal	0.7
	Harina, manzana, vegetales, frutas	2.0
Malatión	Frutas frescas, vegetales	0.05
Paratión	Leche, derivados cárnicos	0.05
Diclorvos	Frutas, cereales	1.0
Carbaril	Frutas y vegetales	3-5

Fuente: FAO/WHO, 1999.

Cuadro 7. Concentración máxima permitida de diversos insecticidas en trigo

INSECTICIDA	INGESTA DIARIA ACEPTABLE (µg/g)	LÍMITE MÁXIMO PERMITIDO (µg/g)
Dimetoato	0.002	0.040
o,o-dimetil s-metilcarbomoilmetil fosfoditoato		
Endosulfan	0.006	0.100
6,7,8,9,10,10-hexacloro-1,5,5 ^a ,6,9,9 ^a -hexahidro- 6,9-metano-2,3,4-benzadioxatiepín 3-óxido	0.005	10.00
Fenitrotion	0.010	1.000
o,o-dimetil o-4-metiltiol-m-tolylfosfotioato	0.050	1.000
Delametrina		
Alfa-ciano-m-fenoxibencil(2,2-dibromovinil)-2,2- dimetil ciclopropanocarboxilato	0.020	8.000
Cipermetrina		
Alfa-ciano3-(2,2-dicloroetil)-2,2-dimetil ciclopropano carboxilato	0.003	1.000
Malatión		
o,o-dimetil fosforoditoato de dietil mercapto succinato.	0.010	0.500
Paratión		
o-4-nitrofenil fosforato	0.005	-
Etilclorpirifos		
o,o-diétil o-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforatioato	0.001	-
Bromuro de Metilo		
Bromometano		
Fosfuro de Aluminio		

Secretaría de Salud-CICOPLAFEST, 1998.

mencionan la peligrosidad de estos compuestos y señalan a las grasas como las células blanco de estos productos químicos.

Clasificación de Insecticidas

Los insecticidas se clasifican en 4 grupos principales de los cuales cada uno tiene diferente forma de ataque hacia los insectos.

El primer grupo son los insecticidas *organoclorados* (DDT, DDD, lindano, captan, endrín, heptacloro, toxafeno, tiodano, etc.), de los cuales el DDT ha tenido un gran auge en el área química y en la ecológica. Éste, es un tóxico que afecta no solo a los insectos, sino también a los animales (Klaassen, 1996). El DDT, parece ser uno de los más tóxicos dentro de este grupo. Actúa en el cerebelo y corteza motora del Sistema Nervioso Central (SNC), provocando hiperexcitabilidad, temblor, debilidad muscular y convulsiones. Los organoclorados, sensibilizan el miocardio a las catecolaminas. Su eliminación es muy lenta, sólo un 1% por día, y son liposolubles. Utilizan como solventes a los hidrocarburos, por lo que esta mezcla puede hacer aún más grave la intoxicación.

La ingestión de 5 g o más de DDT provoca vómitos en 0,5 a 1 hora, debilidad muscular, excitación psicomotora y diarrea. Si se ingiere más de 20 g se presenta temblor muscular marcado, que comienza en la cabeza y cuello y luego compromete el cuerpo llevando a convulsiones crónicas y luego bradipnea (CITUS, 2001).

El grupo de los *organofosforados*, surge como una alternativa del uso de los organoclorados, sin embargo hay algunos que son altamente tóxicos. Los organofosforados tienen efectos letales en vertebrados e invertebrados por la inhibición de la acetilcolinesterasa, asociándosele con convulsiones, actividad parasimpática

excesiva (lagrimeo y salivación), contracción de la pupila, bradicardia, hipotensión, para producir la muerte por fallo cardíaco (Kamrin, 1997). Tras la exposición de un organofosforado o sus metabolitos mediante su radical fosfórico al lugar esterásico de la acetilcolinesterasa, produce una inactivación de la misma, con la consiguiente sobreestimulación colinérgica. Esta unión, es inicialmente fuerte, aunque es todavía susceptible de ser reactivada mediante la administración precoz de fármacos denominados oximas. En las primeras horas se producen reacciones químicas que hacen que esta unión sea más estable, hasta quedar una unión irreversible que tarda entre 60 minutos y varias semanas en deshacerse. La velocidad de este proceso se denomina "envejecimiento de la enzima", y varía en función de la estructura química del insecticida. Al comienzo, la intensidad y la duración de los efectos farmacológicos que ocurren después de la intoxicación por organofosforados vienen determinados en gran parte por la naturaleza del tóxico, su vía y velocidad de entrada en el organismo, su liposolubilidad y su velocidad de la degradación metabólica. Éstos, son muy liposolubles pueden producir síntomas y signos de hiperactividad colinérgica durante un largo periodo de días o semanas, a pesar de un tratamiento aparentemente exitoso. Este fenómeno se debe a su almacenamiento en la grasa, en el tejido celular subcutáneo o en el tubo digestivo, que se sigue de liberaciones repetidas del mismo. Al proceso se le denomina "reintoxicación endógena" (PUECC, 2001).

En el caso de los *carbamatos*, en algunas tribus africanas juzgaban la inocencia de las personas haciéndolos que comieran la semilla de *Physostigma venenosum*, si morían eran culpables. El principio activo de esta semilla es la fisostigma, que es derivado del ácido carbámico (Chiba, 1991; Takayuki, 1996). Al igual de los

organofosforados, se caracterizan porque son inhibidores de la acetilcolinesterasa pero con varias diferencias. Causan una inhibición reversible de dichas enzimas porque la unión enzima-carbamil es reversible, lo que origina un síndrome clínico más benigno con una duración más corta. Estos compuestos tienen una serie de radicales que le dan la acción anticolinesterásica, en el caso de añadir un radical bencénico al éter de oxígeno o bien un hidrógeno o un radical metomilo al átomo de nitrógeno dando lugar a los metil y dimetilcarbamatos. Los ditiocarbamatos tienen actividad antifúngica y herbicida. Los principales síntomas por intoxicación por carbamatos son lagrimeo, salivación, convulsiones y a concentraciones elevadas, la muerte (Klaassen, 1996).

En tanto que a las *piretrinas* se les considera como los insecticidas más antiguos, con baja o nula toxicidad para mamíferos. Son una mezcla de varios compuestos, obtenidos fácilmente por la extracción con disolventes orgánicos (principalmente metanol y acetona) de las flores secas del *Chrysanthemum cineraefolium*, *C. coccineum*. Los *Piretroides*, que son las que se crean en laboratorio, se clasifican en dos grupos: Tipo I y Tipo II. El primero carece del grupo alfa-ciano en su molécula, tales como: aletrina, permetrina, tetrametrina, cismetrina y d-fenotrina. Los del Tipo II si cuentan con este grupo (cipermetrina, deltametrina, fenvalerato y fenpropatrin) (Harvey 1986; Gunter, 1986).

Las piretrinas y los piretroides, se absorben relativamente bien por los tractos gastrointestinal y respiratorio. Su absorción a través de la piel intacta es relativamente baja. Su mecanismo de acción no está bien claro; sin embargo, se observa una rápida parálisis muscular. Son neurotóxicos que actúan sobre los ganglios basales del SNC, por medio de la prolongación de la permeabilidad al sodio (retardo en el cierre de la

compuerta del sodio) durante la fase de recuperación del potencial de acción de las neuronas, lo que produce aumento del flujo del Na, persistencia de la despolarización de la membrana con descargas repetidas (Ohsawa y Casida, 1980). Algunos de ellos también afectan la permeabilidad de la membrana al cloruro, actuando sobre los receptores tipo A del ácido gamma-aminobutírico. En ambos casos, el cuadro clínico es similar. Ni las piretrinas ni los piretroides inhiben las colinesterasas (CEPIS-OPS, 2001).

A continuación se muestran algunas concentraciones de plaguicidas las cuales pueden causar toxicidad en mamíferos, así como los límites permitidos en su consumo (Cuadro 8 y 9).

Cuadro 8. Toxicidad aguda en ratas (DL_{50}) de algunos insecticidas en mg/kg de peso corporal, que se utilizan en el control de insectos en grano almacenado.

INSECTICIDA	DÉRMICO mg/kg	ORAL mg/kg
Clorpirifos	202	135-155
Metil Clorpirifos	>2000	950-1000
Diclorvos	75-110	56-108
Fenitrothion	3000	250-500
Malatión	4100	1000-1400
Metacrifos	3100	700
Metil Pirimifos	2000	2050
Lindano	1000	90
Bendiocarb	600-1000	34-48
Carbaril	4000	500-850
Dioxicarb	1950 (3000)	60-80
Propoxur	800-1000	90-130
Bioaletrin	3500-5000	500-860
Esdepaltetrina	1500	800-1500
Bioresmetrina	10000	7000
Resmetrina	3000	1400
Butóxido de Piperonilo		10000
Piretrum	2000	580-900
Tetrametrina	>4000	4600-6500
Cipermetrina	>1600	250
Deltametrina	>2000	130-140
Fenvalerato	>4300	450
Permetrina	>4000	1500-4700
Fenotrina	>5000	>10000

DL_{50} : Dosis Letal Media

Fuente: FAO, *Agricultural Services Bulletin*, 1994.

Cuadro 9. Límite permisible para algunos insecticidas.

ELEMENTO	CONSUMO HUMANO mg/kg
Cianuros (como CN)	0.07
Cloro Residual Libre	0.2-1.5
Fenoles o Compuestos Fenólicos	0.001
Fierro	0.30
Fluoruros	1.50
Manganeso	0.15
Mercurio	0.001
Nitratos (como N)	10.0
Nitratos (como N)	0.05
Plaguicidas en Microorganismos/L Aldrin y Deldrín (Separados o Combinados)	0.03
Clordano	0.30
DDT	1.00
Lindano	2.00
Hexacloro Benceno	0.01
Heptacloro y Epóxico de Heptacloro	0.03
Metoxicloro	20.00
Plomo	0.025
Sodio	200.00
Sulfatos (como SO ⁻²)	400.00

Fuente: Secretaría de Salud y Asistencia (NOM-127-SSA1-1994).

Métodos de Cuantificación

La cromatografía es un método de separación química que utilizando unos pocos principios sencillos, ha proporcionado a los químicos, instrumentos que separan y purifican prácticamente todas las sustancias químicas. Debido a su simplicidad, eficacia y amplio rango de aplicaciones, la cromatografía ha tenido una gran influencia en la toxicología de los alimentos (Shibamoto y Bjeldanes, 1996).

La primera técnica cromatográfica fue ideada por Tswett en 1906, que utilizó una columna de alúmina para separar los pigmentos coloridos de las hojas. Desde entonces permaneció ignorada, hasta 1931, cuando Kuhn la redescubrió. Los primeros que utilizaron un gas como agente móvil fueron James y Martin, en 1952 (citado por Fong, 1999), para separar ácidos grasos cortos. Existen muchos y diferentes métodos para cuantificar e identificar a los insecticidas, en este apartado únicamente se señalarán los más importantes (Fong, 1999).

Cromatografía de capa delgada

Esta técnica es utilizada para el análisis de plaguicidas en la separación y detección cualitativa, por comparación con estándares de confirmación de compuestos tentativamente identificados por cromatografía de gases o cromatografía líquida de alta presión como un método de limpieza previo a cromatografía de gases o cromatografía líquida de alta presión o espectrometría de masas; y para la cuantificación de plaguicidas, usualmente por exploración por fluorescencia o absorción sobre la base del cromatografía de capa delgada. Esta técnica se ha utilizado para determinar insecticidas en fórmulas, durante estudios de metabolismo, y por análisis de residuos (Harvey, 1986).

Cromatografía de gases en columnas de capilares

La meta principal de este sistema es la de minimizar el ensanchamiento de la banda respuesta de la columna. Los solventes metanol y acetona deben ser evitados, ya que causan un rápido deterioro de las columnas (ACS Symposium, 1987). La parte principal en este sistema es la columna, la cual está compuesta de dos partes, el tubo y la fase estacionaria. Los materiales principales del tubo son la sílica fundida y el acero inoxidable. Hay numerosas fases estacionarias, la mayoría son polímeros, líquidos o gomas, de alto peso molecular y térmicamente estables. Las fases estacionarias más comunes son los polisiloxanos (algunas veces llamados incorrectamente siliconas) y los polietilenglicoles. Las otras más comunes son aquellas con fases estacionarias de pequeñas partículas porosas, compuestas de polímeros o zeolitas (alúminas o tamices moleculares). En la actualidad se ha incrementado el uso de las fases estacionarias modificadas con ciclodextrinas para realizar separaciones de compuestos quirales. La sílica fundida es un cuarzo sintético de alta pureza. Un recubrimiento protector de poliamida se aplica sobre la superficie externa, siendo éste el responsable del color pardo o café de las columnas capilares de sílica fundida. El color del recubrimiento de poliamida varía entre columnas, y no tiene ningún efecto sobre la eficiencia cromatográfica. Este polímero se oscurece después de una prolongada exposición a altas temperaturas. El límite superior de temperatura para una columna capilar estándar recubierta con poliamida es de 360 °C, mientras que el límite superior para la poliamida es de 400 °C (Fong y col., 1999).

La superficie interna del tubo de sílica fundida es químicamente tratada para minimizar las interacciones de la muestra con el tubo. Los reactivos y procesos

utilizados dependen del tipo de fase estacionaria con la que se va a recubrir el tubo. Un proceso de sililación es usada para la mayoría de las columnas. Los grupos silanol (Si-OH) sobre la superficie del tubo se hacen reaccionar con un reactivo tipo silano. Típicamente, una superficie metil o fenil-metil silil es creada para la mayoría de las columnas. Las columnas capilares de acero inoxidable se usan para aplicaciones que requieran temperaturas de columna muy altas.

Los tubos de acero inoxidable son más gruesos que los de sílica fundida, así que también se usan en situaciones en donde la posibilidad de ruptura del tubo necesita virtualmente ser eliminada. El acero inoxidable interactúa con muchos compuestos, así que también es tratado para minimizar esas interacciones indeseables. La superficie interna es químicamente tratada o recubierta con una capa delgada de sílica fundida. Cuando se hacen apropiadamente, las características inertes de estas columnas de acero inoxidable rivalizan con aquellas hechas de sílica fundida. Uno de los principales usos de esta técnica es en el análisis de residuos de compuestos tóxicos entre ellos los insecticidas. (SUPELCO, 1998).

Cromatografía líquida de alta resolución

Esta técnica, permite la separación y cuantificación directa de compuestos no volátiles y termolábiles sin la necesidad de la derivatización. Esto es de gran flexibilidad y de aplicación general ya que puede ser adaptado a un amplio espectro de compuestos debido al papel activo de la fase móvil en separación y de la gran variedad de columnas disponibles. La metodología, no es destructiva y requiere de menores cuidados de limpieza y es capaz de alcanzar una gran velocidad de funcionamiento. Debido a que algunos insecticidas son inestables térmicamente hablando, como es el caso de

carbamatos, ureas, fenoles, entre otros, por lo que esta técnica se considera de las mejores, para insecticidas. (Harvey, 1986).

Espectrometría de masas

En años recientes la espectrometría de masas ha tomado una gran importancia debido a los avances en cromatografía, el desarrollo de métodos de ionización especializados y procesadores de datos. Uno de las principales avances de la espectrometría de gases sobre otras técnicas espectrométricas es su sensibilidad. Esto no es extraordinario para obtener un espectro de masa completo de una sustancia usando solamente unos cuantos nanogramos de material. Otra de las ventajas de este método, se obtiene por la introducción de muestras como eluyentes cromatográficos. Debido a que en los alimentos cada vez se emplean normas de seguridad mas severas, los rastros de materiales tóxicos (entre ellos los insecticidas) deben de ser mínimos, de aquí la utilización de esta técnica. (Harvey, 1986).

Cromatografía de gases

El surgimiento prematuro de la cromatografía líquida-gas en 1960, como la técnica primaria para determinar residuos de insecticidas, acabó con la introducción del detector de captura de electrones. La sensibilidad de éste detector para compuestos clorados, permitió que predominaran los análisis hacia ese grupo de plaguicidas por este detector. El gran uso de insecticidas a base de fósforo, nitrógeno, y azufre, se encontró con el desarrollo de un detector termiónico para cromatografía líquida-gas a mediados de los 60's, como respuesta al aumento de los residuos de organonitrogenados y organofosforados, seguido por un detector fotométrico de flama, el cual es sensible a compuestos organofosforados y organosulfurados. (Volz y col. 2001)

Un cromatógrafo de gases contiene esencialmente:

Una fuente de gas comprimido, el cual proporciona la fase móvil (gas portador). Los gases más utilizados son el hidrógeno, helio, nitrógeno y argón. *Un regulador de presión o flujo del gas transportador*. *Inyector*, que es un dispositivo que permite la entrada de la muestra en la corriente del gas transportador. Existe cierta variedad del diseño dependiendo del tipo de muestra que se va a analizar. *La columna cromatográfica*, que es un tubo de vidrio o metal. (acero inoxidable, cobre, aluminio, etc.) de longitud que oscila entre 0.1 a 50 m, según el tipo de columna. La separación se realiza en ella, siendo por esto, la parte más importante del instrumento. *Un horno*, en cuyo interior se sitúa la columna, que debe de poseer una buena regulación de temperatura. *Un detector*, que es un dispositivo que permite medir de manera continua una propiedad física del gas portador, que se modifica muy ampliamente con la presencia de pequeñas concentraciones de la sustancia a analizar (conductividad térmica, corriente de ionización, afinidad electrónica, etc.). Está situado a la salida de la columna. *Un sistema de amplificación y medida* que se encarga de la señal eléctrica enviada por el detector y registrador de la misma (VARIAN, 1999).

MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción del Área de Estudio

El estado se dividió en tres zonas, de acuerdo al estudio realizado por Wong y col. (1996) donde limitan a la entidad para la detección de insectos en trigo almacenado en Sonora, además de considerar a estas zonas las principales área productoras de este cereal, éstas son: zona sur, que comprende las localidades de Huatabampo, Navojoa, Cd. Obregón, y Vicam; zona centro, Hermosillo y la zona norte, que incluye San Luis Río Colorado y Caborca, tal y como se localizan en la figura 1. El muestreo realizado en este estudio comprendió al ciclo agrícola 2000-2001 y cada muestreo realizado en cada almacenadora, se realizó ya sea en bodega, silo ó patio (intemperie) repitiéndose la almacenadora y el tipo de almacén por época del año.

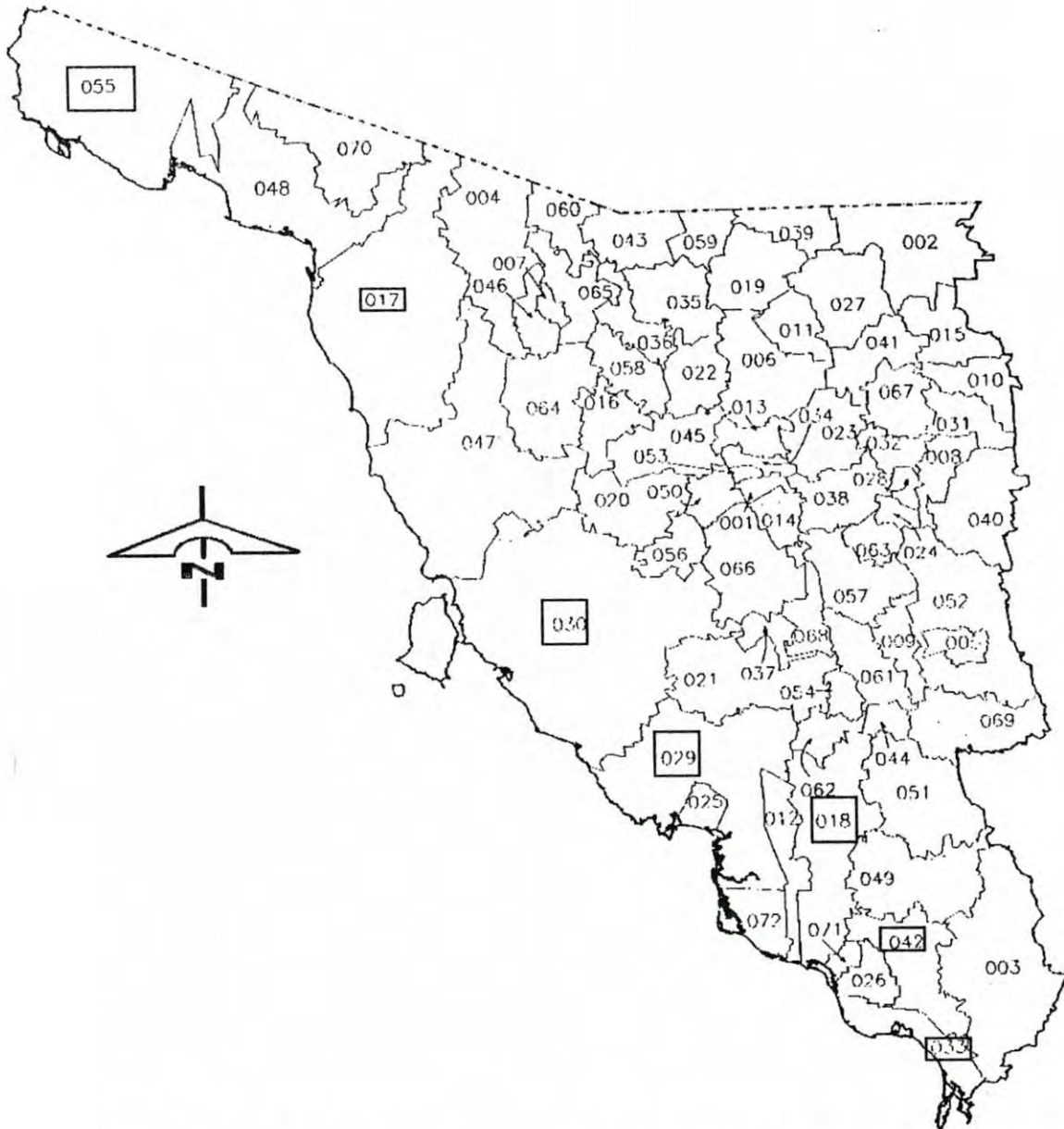
Épocas del Año

El muestreo se realizó durante tres épocas del año; las cuales fueron: Mayo - Junio, Septiembre - Octubre del 2000, y Febrero - Marzo del 2001, obteniéndose con esto, información de los granos almacenados por región y por época.

Encuestas

De igual forma, se aplicó una encuesta al responsable de cada almacenadora donde se incluyen puntos referentes al mantenimiento y sanidad del grano, el tipo de insecticida empleado tanto en el almacén para su acondicionamiento (previo a la recepción del grano), producto y fuera del almacén en forma de cordones sanitarios, es decir, en el exterior alrededor del almacén, el tiempo transcurrido entre la aplicación y el almacenamiento del trigo, frecuencia y forma de aplicación (Anexos 1 y 2). Además, se

Fig. 1 Ubicación de las localidades de Sonora donde se realizó el muestreo.



Zona Norte: San Luis Río Colorado, Caborca (Distritos 55 y 17 respectivamente)

Zona Centro: Hermosillo (Distrito 30)

Zona Sur: Huatabampo, Navojoa, Cajeme y Vicam (Distritos 33, 42, 18 y 29 respectivamente)

obtuvo información sobre las medidas y equipo de protección que las personas utilizan en la aplicación de los agroquímicos así como las formas de aplicación dosis y/o concentraciones.

Descripción del Muestreo

En este estudio, se realizaron tres muestreos de trigo de las variedades cultivadas y almacenadas en el estado de Sonora, las cuales fueron donadas por las empresas almacenadoras. Las muestras de trigo se analizaron por zonas geográficas, y se utilizó una muestra compuesta de cada almacén. La muestra fue recolectada de diferentes puntos para contar con una muestra representativa y homogénea. La muestra se tomó con muestreadores de 10 alvéolos, el cual se introdujo completamente cerrado y una vez dentro se abrió y se tomó la muestra deseada del producto. Éstas, se colectaron en bolsas de plástico y se etiquetaron con el fin de identificarlas.

División y Limpieza de las Muestras

Se colectaron muestras compuestas por almacén de aproximadamente 4 kg de las cuales se separaron en muestras de 1 kg con la ayuda del divisor Boerner, tomando como características: el tipo de almacenamiento, la frecuencia en la aplicación de insecticida, el tipo comercial y la temporada (fecha del muestreo). Los granos, una vez en el laboratorio, se prepararon para su posterior análisis (limpieza, acondicionamiento y cuantificación). La limpieza del grano se realizó mediante una saranda triangular, especial para trigo de 3.18 mm ó 8/64" para eliminar impurezas, posteriormente se utilizó un soplador de granos número 757 South Dakota para la eliminación de material liviano (cascarillas y semillas más livianas que el grano de trigo). Las muestras se

manejaron individualmente y cuando fue necesario se mantuvieron almacenadas a -20°C .

Acondicionamiento del Grano

El acondicionamiento se realizó con la adición de agua para ajustar la humedad de molienda, para lo anterior, previamente se determinó la humedad inicial del grano y las fracciones se obtuvieron por la molienda del trigo. Lo anterior se realizó por los métodos oficiales números AACC 44-19 y AACC 26-95 respectivamente, de la American Association of Cereal Chemists.

Molienda del Trigo

El trigo se molió en un molino automático Brabender Quadrumat Senior Modelo 8802, para la obtención de las fracciones, mientras que el grano completo se trituró en un molino Laboratory Mill 3100 y se pasó por una malla número 60 para la extracción y cuantificación del posible insecticida.

Condiciones del Cromatógrafo

Para la detección y cuantificación de los insecticidas organoclorados, organofosforados y piretroides, se utilizó un cromatógrafo de gases, marca Varian modelo CP-3800 con detector de captura de electrones, y programa Star Chromatography Workstation, versión 5.31. El gas acarreador empleado fue helio UAP (Ultra Alta Pureza 99.999%), la presión de salida del gas 80 psi. La temperatura del detector fue de 300°C , la temperatura del inyector fue de 250°C . La columna empleada fue DB-5 (semipolar, 30 mm x 0.32 mm) J&W Scientific CA. USA. Su flujo fue de 30 ml/min y la temperatura de trabajo de 120°C (0') a 300°C (25').

Limpieza del Material

Todo el material de cristal empleado en la extracción de insecticidas, siguió un estricto control de limpieza: a) el material se lavó con jabón común y agua corriente, b) se dejó en reposo en una solución de extrán alcalino al 5% durante 24 horas, c) se enjuagó con agua destilada y se procedió al secado en una estufa de aire, d) una vez seco, se enjuagó con solventes (acetona y hexano) ambos grado cromatográfico, e) por último se cubrió con papel aluminio para evitar la presencia de polvo (ITSON, 1989). Lo anterior se muestra en el diagrama general de estudio (Figura 2).

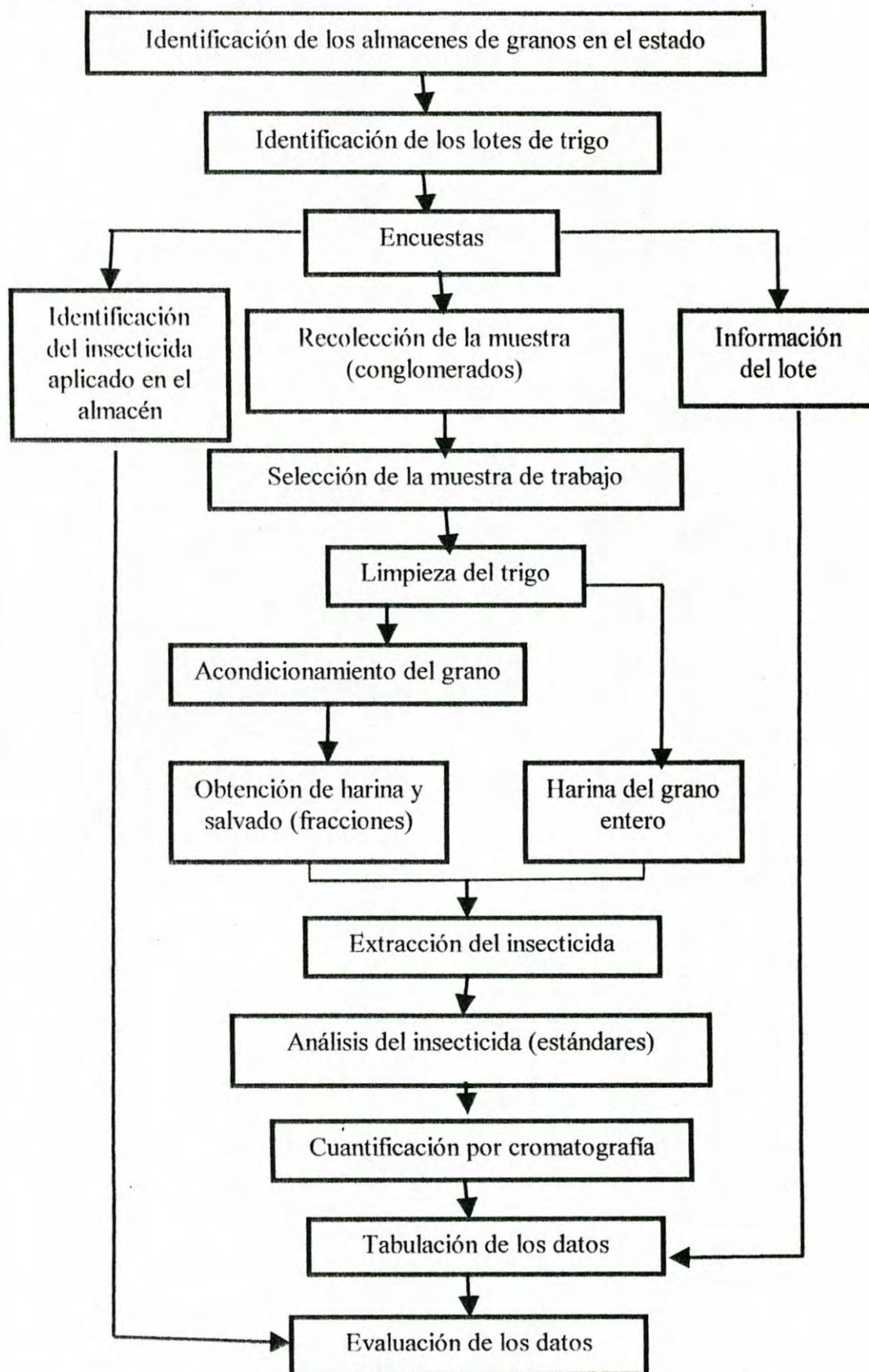
Pruebas Preliminares

Se realizaron pruebas preliminares, con el objeto de conocer los picos característicos de cada insecticida, los tiempo de retención así como la estandarización de la metodología para la extracción de los posibles insecticidas presentes en el trigo.

Los datos se obtuvieron con la ayuda de curvas estándares que se elaboraron para cada insecticida tal y como se muestran en los anexos tres al nueve, en donde se emplearon concentraciones conocidas de 10, 50, 100, 200, 300 y 500 $\eta\text{g/g}$.

Se utilizó para su extracción el método descrito por Joia y col. (1985) el cual consiste en tomar una muestra de 5g de grano y sus fracciones. La extracción se realizó utilizando 25 ml de una mezcla acetona-hexano (1:1) con agitación lenta durante 1 hora. Posteriormente se centrifugó a 195.65 xg durante 10 minutos y se separó una alícuota de 5 ml, a la que se añadieron 6 ml de NaCl al 2% y se agitó por 15 seg. La capa de hexano se removió, mientras que la capa acuosa fue extraída 2 veces con 2 ml de

Figura 2.- Diagrama general del estudio



hexano. El extracto se pasó por sulfato de sodio anhidro, se concentró a 1 ml, a una temperatura de 40°C y bajo una corriente de nitrógeno seco. Se empacó una pipeta Pasteur (22.5 x 0.5 cm) con 500 mg de florisil desactivado, llenando cada uno con 0.5 g de sulfato de sodio anhidro y prelavado con 3 ml de hexano. El extracto concentrado se pasó a través esta columna usando 1 ml de hexano y 5 ml de benceno. El hexano eluido, se descartó; mientras que del benceno se colectaron de 2 a 8 µl, para su cuantificación por cromatografía de gases. Se utilizaron las columnas capilares DB-608 y DB-5 J&W Scientific CA. USA. Con la primer columna no se logró detectar el grupo de los piretroides y se optó por utilizar la última, con la cual se determinaron los tres grupos de insecticidas.

Identificación y Cuantificación de Insecticidas

Para la identificación y cuantificación de los plaguicidas en las muestras, se tomó de referencia estándares de insecticidas organofosforados (Chem Service), piretroides (Riedel-de Haën) y los metabolitos de triclorodifeniletano (DDT), los cuales fueron 4,4-DDE, 4,4-DDD, 4,4-DDT de la casa comercial Chem Service, con las siguientes características:

Organoclorados: compuesta por 4,4-DDE, 4,4-DDD, 4,4-DDT en concentración de 100 µg/ml y pureza del 99% cada una, organofosforados: compuesta por clorpirifos y malatión, 250 mg cada una y purezas del 99.6 y 98.5%, respectivamente; piretroides: compuestas por cipermetrina y deltametrina, 250 mg cada una y purezas del 95.6 y 99.8 %, respectivamente. De cada grupo de insecticidas se hicieron mezclas entre ellos de 10, 50, 100, 200, 300 y 500 ηg/g para la realización de la curva de calibración.

Se le inyectó 1µl del estándar requerido con una jeringa de 10 µl especificada para estándares y basándose en el cromatograma, área del pico y por comparaciones de tiempos de retención, se determinó la presencia o ausencia del plaguicida correspondiente.

Diseño del Muestreo

Para la recolección de las muestras se utilizó un diseño por conglomerados, en donde los conglomerados son los almacenes de las 3 zonas agrícolas en estudio. De cada conglomerado se recolectó una muestra por almacén (proporcional al tamaño del conglomerado) y de cada almacén se formó una muestra compuesta de grano, tomada en diferentes profundidades y puntos del almacén.

Análisis de Datos

Se obtuvieron estadísticos descriptivos generales para cada tipo y por grupos de insecticidas. Estos fueron porcentaje de casos positivos, media con su desviación estándar, mediana, mínimos y máximos así como el rango. Estos estadísticos se obtuvieron por zonas, municipio y tipo de almacén. Se elaboraron tablas de contingencia para buscar asociaciones o intercambio entre zonas, municipios y tipos de almacén. Se realizaron análisis de varianza no paramétrica para ver el efecto de los factores mencionados. Para el manejo de datos y la elaboración de los análisis estadísticos primarios se utilizó el SAS versión 8.0 (SAS, 2000) y para la elaboración de gráficos y resultados estadísticos secundarios se usó el paquete estadístico STATISTICA, (StatSoft, 2000).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pruebas Preliminares

En las pruebas preelminares se establecieron las condiciones de trabajo tanto del equipo como la del método empleado para la cuantificación e identificación de la muestra. Los tiempos de retención de los insecticidas que se muestran en el cuadro 10, en donde se observa en todos los casos picos característicos, mientras que para cipermetrina, se presentan tres picos característicos del compuesto entre los 20.039 a 22.399 minutos. Para su cuantificación se utilizaron estándares externos de cada insecticida obteniéndose los cromatogramas característicos que se muestran en las figuras 3, 4 y 5. Los blancos no mostraron diferencia en el trigo y sus fracciones, cada muestra fue inyectada por triplicado.

Una vez realizada la curva de calibración y conocidos los tiempos de retención, así como la presencia o ausencia de éstos, se llevaron a cabo las pruebas de recuperación, para probar la efectividad del método. Se contaminó una muestra limpia con 1.14 mg/kg de mezclas de insecticidas (organoclorados y organofosforados, piretroides). Las recuperaciones que se obtuvieron de la fortificación de las muestras fueron de 84.22 % para los piretroides, 81.37 % para organoclorados y 74.58 % para organofosforados similares a las reportadas por Joia y col. (1985).

Cuadro 10. Tiempo de retención de los diferentes insecticidas.

INSECTICIDA	TIEMPO DE RETENCIÓN (MINUTOS)
4,4-DDE	16.527
4,4-DDD	17.381
4,4-DDT	18.148
MALATIÓN	14.232
CLORPIRIFOS	14.514
	20.039
CIPERMETRINA	22.148
	22.299
DELTAMETRINA	24.621

Figura 3. Cromatograma de la mezcla de insecticidas organoclorados.

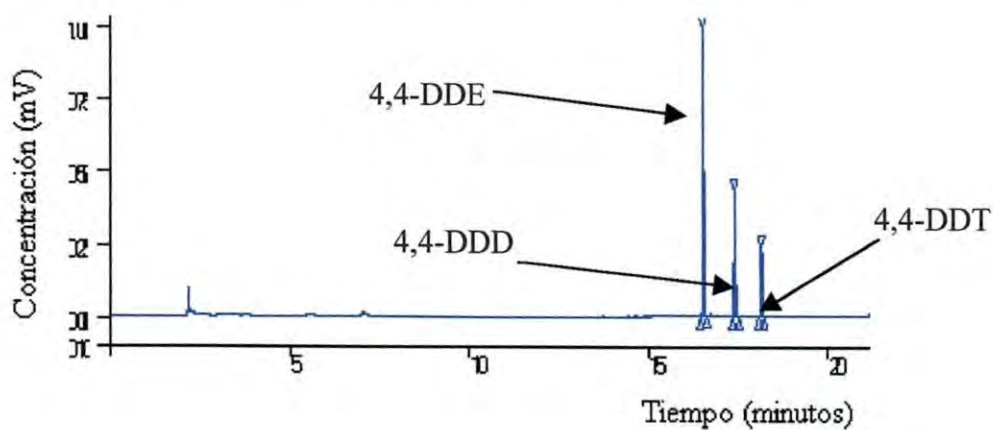


Figura 4. Cromatograma de la mezcla de insecticidas organofosforados.

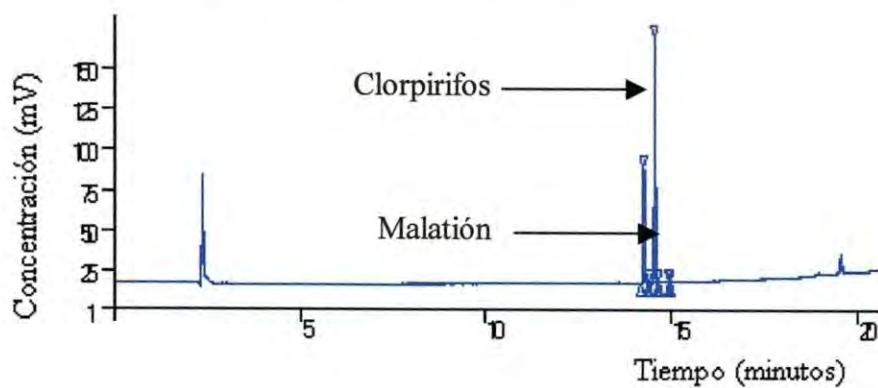
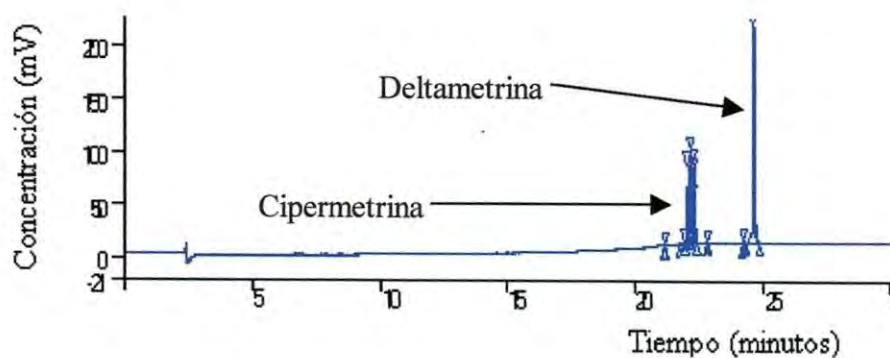


Figura 5. Cromatograma de la mezcla de insecticidas piretoides.



Encuestas

Se monitorearon un total de veintiún almacenadoras (repitiéndose entre cada muestreo) por considerárseles los principales centros de acopio en el estado, correspondiendo a la zona sur doce, a la zona norte seis y a la zona centro tres.

De los datos obtenidos en las encuestas, se puede señalar que en la zona sur, donde se ubican las localidades de Huatabampo, Navojoa, Cajeme y Vícam, los insecticidas más empleados en almacenes fueron malatión (malatión 1000-E) en bodegas y en el exterior en forma de cordones sanitarios; mientras que en el grano se utilizó fosforo de aluminio como parte del mantenimiento preventivo. De igual forma en la zona norte, que comprende a los municipios de San Luis Río Colorado y Caborca, las encuestas nos indicaron que malatión fue aplicado con 67% de frecuencia en los almacenes y en forma de cordones sanitarios; mientras que en el grano fue utilizado el fosforo de aluminio. Referente a la zona centro, donde se localiza Hermosillo, los insecticidas más empleados en almacén fueron el malatión y la deltametrina (k-obiol y decís), mientras que en el exterior solo se aplicó la cipermetrina y en el grano fosforo de aluminio (Cuadro 11).

Se contó con 119 muestras y de acuerdo a las encuestas nos dicen que en la zona sur se colectaron 72 de ellas, (35 en el primer muestreo, 23 en el segundo y 14 en el tercero), en las cuales se aplicaron los plaguicidas: malatión, etilclorpirifos (velbán 480), deltametrina (k-obiol) y fenitrotión (folitión), en el interior de la bodega; mientras que en el grano almacenado se aplicó fosforo de aluminio (phostoxín), bromuro de metilo, deltametrina (k-obiol, decís), cipermetrina y fenitrotión (folitión). Un total de nueve muestras de la zona centro, (5 en el primero y 4 del segundo muestreo, en el tercero no

Cuadro 11. Porcentaje de insecticidas empleados por localidad en los almacenes monitoreados del estado de Sonora

LOCALIDAD	PRIMER MUESTREO			SEGUNDO MUESTREO			TERCER MUESTREO		
	OC	OF	P	OC	OF	P	OC	OF	P
HUATABAMPO	30	17	53	0	14	86	1	12	88
NAVOJOA	2	12	87	0	21	79	0	5	95
CAJEME	7	13	80	3	66	31	0	11	89
VICAM	1	3	94	0	11	89	0	14	86
HERMOSILLO	0	70	30	0	63	37	0	0	0
CABORÇA	0	4	96	0	100	0	12	21	67
SLRC	0	22	76	1	16	83	0	9	91

OC : organoclorados

OF : organofosforados

P : piretroides

SLRC: San Luis Rio Colorado

encontramos grano) en las cuales se utilizó deltametrina, (k-obiol, decís) y malatión en el interior de la bodega, en tanto que el producto se asperjó con fosfuro de aluminio (phostoxín). En la zona norte, se aplicó malatión y k-obiol en el interior de la bodega, mientras que el grano, fosfuro de aluminio (phostoxín) lo mismo sucedió en el resto de los muestreo (13, 16 y 9 muestras por muestreo respectivamente).

Equipo de Protección

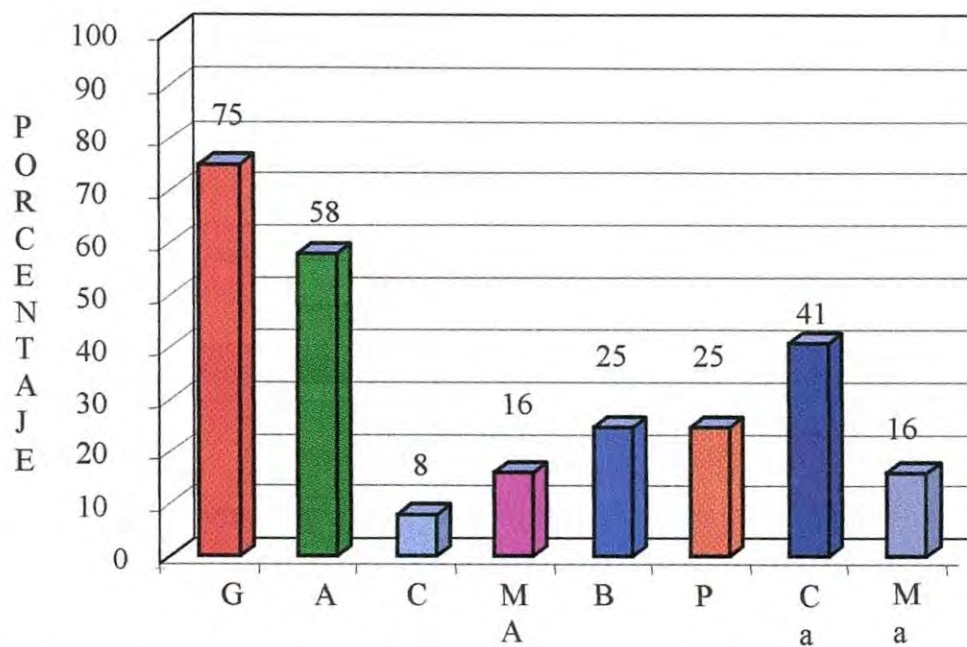
En relación al equipo de protección personal que es utilizado para la aplicación de estos agroquímicos se encuentran los guantes, las botas permeables, los anteojos, el pantalón, la camisa de manga larga, los cascos, las mascarillas para gases y en algunos casos el overol. Aunque hay que señalar que no todos los almacenistas cuentan con todo este equipo, es decir, de la zona sur el 75% de los almacenistas cuentan con guantes, mientras que el 58% tienen anteojos, el 41% utilizan cascos, y en menor porcentaje, utilizan botas, pantalón, camisas manga larga, máscara de gases, overol y mascarilla; en estos últimos casos se puede señalar que en la zona sur se pudieran presentar problemas respiratorios y daños en la piel, por inhalación y contacto con estos químicos respectivamente, como lo demuestra los estudios de Kamel y col. (2000), Katagiri y col. (2000), Maidment y col. (1999), Gupta y col. (1999) y Hamm y col. (1998) donde describen los daños ocasionados por inhalación de insecticidas. Por otro lado, en la zona centro, utilizan únicamente guantes, botas y anteojos así como pantalón y mascarillas en una misma frecuencia, por lo que al parecer están un poco más protegidos ya que únicamente utilizan el mínimo requerido de protección. En tanto que en la zona norte, el equipo de protección personal más utilizado son los anteojos y mascarillas con 67% de uso, seguido por las botas y guantes con 17% en uso. Esto sugiere que muy pocas

personas utilizan protección para las extremidades lo que pudiera provocar algún tipo de trastorno como los que describen Cattani y col. (2001) así como Yang y col. (2001) en donde el primero hace estudios por exposición del insecticida clorpirifos y los últimos en células de la piel humana, aunque este último no encuentra daños directos en los queranocitos de la piel pero observa una disminución en las lipoproteínas de alta densidad del tejido.

Sin embargo, es importante remarcar que en la zona sur hubo un mayor número de almacenes muestreados, por lo que el porcentaje de equipo de protección personal aumenta, en contraste con los tres almacenes de la zona centro donde estos mismo disminuyen. Toda esta información se puede apreciar en la figuras 6, 7 y 8.

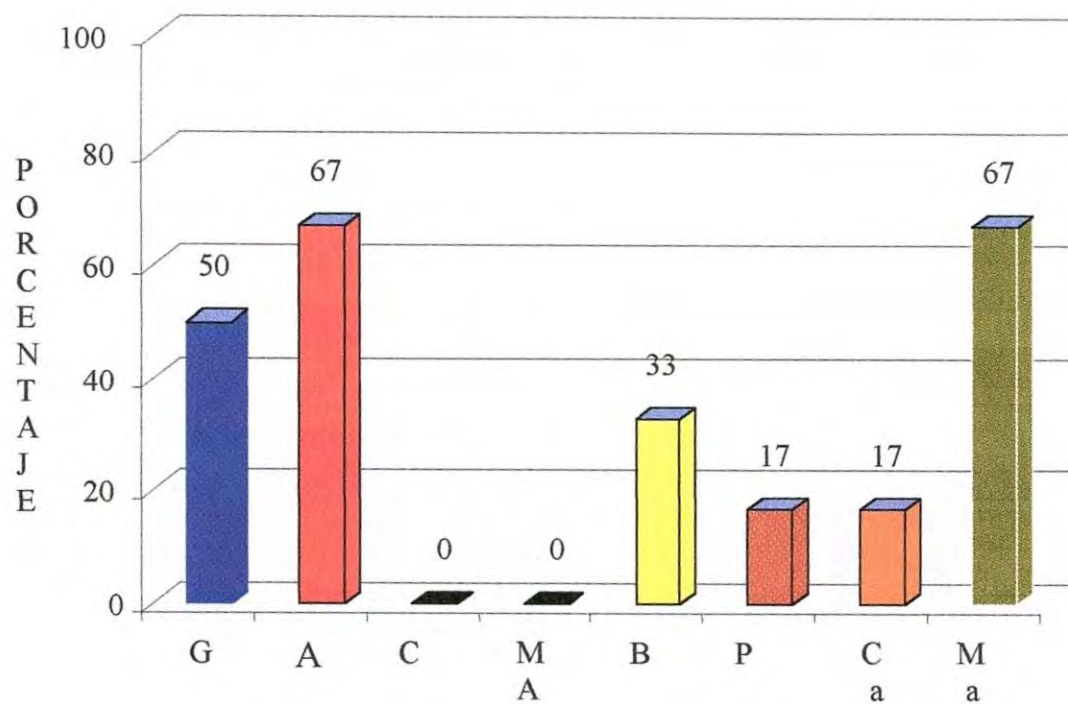
Además, también se señala que no todos los almacenes cuentan con este equipo de protección, hubo quienes no tienen absolutamente nada y trabajan sin protección alguna, en el caso de la zona sur hubo tres almacenadoras, en la zona centro una y en la zona norte una, propensos a contraer cualquier enfermedad o anomalía provocada por el contacto por insecticidas como los que describen los investigadores mencionados con anterioridad, además de problemas por contacto en los ojos, como los que reporta Kamel y col. (2000), Hamm y col. (1998), quienes trabajan con los daños de los insecticidas en los órganos visuales y reportan una necrosis y pérdida de la vista.

Figura 6. Frecuencia en el uso de equipo de protección personal (zona sur)



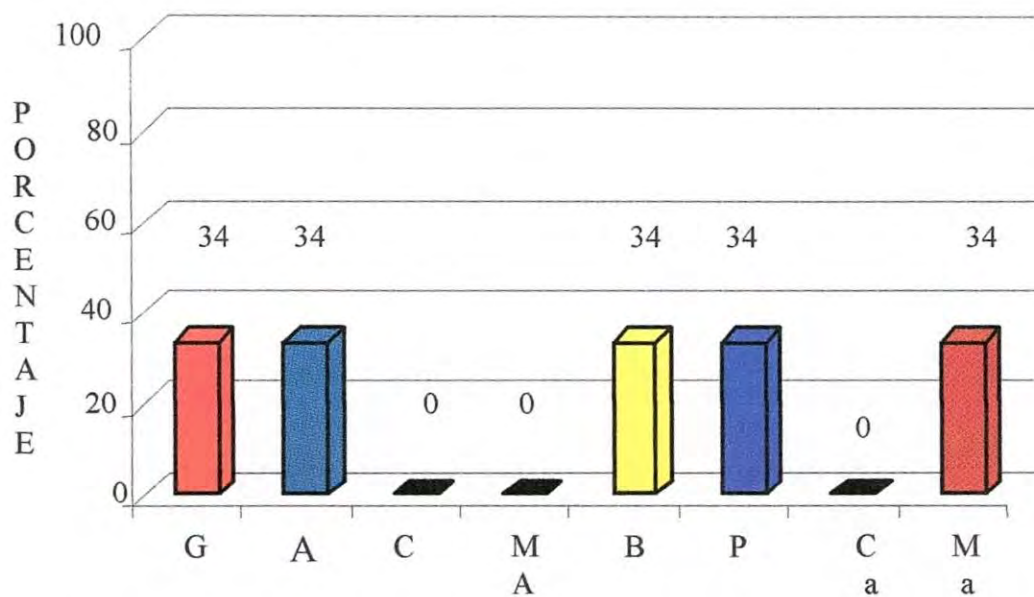
G: Guantes
 A: Anteojos
 C: Camisa manga larga
 MA: Máscara Antigases
 B: Botas
 P: Pantalón
 Ca: Casco
 Ma: Mascarilla

Figura 7. Frecuencia en el uso de equipo de protección personal (zona norte)



G: Guantes
 A: Anteojos
 C: Camisa manga larga
 MA: Máscara Antigases
 B: Botas
 P: Pantalón
 Ca: Casco
 Ma: Mascarilla

Figura 8. Frecuencia en el uso de equipo de protección personal (zona centro)



G: Guantes
 A: Anteojos
 C: Camisa manga larga
 MA: Máscara Antigases
 B: Botas
 P: Pantalón
 Ca: Casco
 Ma: Mascarilla

Tipo de Almacenamiento

Referente al tipo de almacenamiento que prevaleció en las zonas monitoreadas, se pudo observar que en la zona sur, el grano es almacenado con mayor frecuencia en silos y bodegas, mientras que en la zona norte, se mantiene preferentemente en patio o intemperie y en la zona centro, se observó preferencia por las bodegas (Cuadro 12).

También se pudo observar, que en la zona sur algunos de los almacenistas utilizaban diferentes concentraciones, aunque se tratara del mismo insecticida, por ejemplo, se observó que el 67% de los operadores de almacén utilizaban malatión en concentraciones de 1 litro por cada 400 litros de agua, mientras que el 34% lo utilizaba en concentraciones de 1 litro en cada 200 litros de agua, es decir el doble de concentración, con esto se observa que están dentro de los rangos, ya que revisando la etiqueta del producto, se recomienda que el producto de un litro sea diluido en no menos de 100 litros de agua. Dicho insecticida fue empleado como preparativo del almacén antes de recibir el producto o grano. Posteriormente se utilizaba deltametrina (k-obiol) y fosforo de aluminio para controlar insectos presentes (en caso de que hubiese). El 38%, aplicaba en concentraciones de 2-3 litros de k-obiol por cada 1000 litros de agua cuando lo recomendado es de 1 litro / 200 – 400 litro de agua (DEAQ, 1998) y la mayoría (90%) utilizaban pastillas de fosforo de aluminio en dosis de 3 a 5 pastillas por tonelada de producto, coincidiendo con las recomendadas (DEAQ, 1998). Además se aplicó bromuro de metilo sin especificarse en las encuestas las concentraciones utilizadas, debido a que no se sabía con exactitud por parte del almacenista, la concentración aplicada. Cabe señalar que este agroquímico está en decadencia en cuanto al uso, por ser de alto riesgo a la salud pública (CICOPLAFEST, 1998).

Cuadro 12. Tipo de almacén empleado en cada municipio monitoreado del estado de Sonora

MUNICIPIO	PRIMER MUESTREO				SEGUNDO MUESTREO				TERCER MUESTREO			
	NÚMERO DE MUESTRAS		NÚMERO DE MUESTRAS		NÚMERO DE MUESTRAS		NÚMERO DE MUESTRAS		NÚMERO DE MUESTRAS		NÚMERO DE MUESTRAS	
	BODEGA	SILO	PATIO	BODEGA	SILO	PATIO	BODEGA	SILO	PATIO	BODEGA	SILO	PATIO
HUATABAMPO	3	0	3	3	1	0	2	1	0	2	1	0
NAVOJOA	6	9	1	3	3	0	3	0	0	3	0	0
CAJEME	7	3	0	5	4	0	3	2	0	3	2	0
VICAM	0	1	2	1	2	1	2	1	0	2	1	0
HERMOSILLO	5	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0	0
CABORCA	2	0	2	3	0	0	2	0	0	2	0	0
SLRC	2	0	7	1	1	11	0	3	3	0	3	4
TOTAL	25	13	15	20	11	12	12	7	4	12	7	4

De acuerdo a la información proporcionada respecto a las plagas que principalmente controlaban con estos químicos fueron *Rhyzopertha dominica*, *Sitophilus spp*, *Tribolium castaneum*, y *T.confusum*. La frecuencia de su aplicación varió dependiendo del grado de infestación por insectos, desde 1 o 2 veces al mes, ó hasta de 1 a 3 veces por año.

Entre las formas de aplicación de los insecticidas empleaban con mayor frecuencia la aspersión y los termonebulizadores, además de la aplicación de pastillas de fosforo de aluminio a varias profundidades y distancias entre ellas. Los agroquímicos eran aplicados en algunos casos por el mismo personal de la almacenadora y en otros casos, se contrataba a empresas especializadas en esta disciplina.

Las zonas centro y norte donde se utilizaron concentraciones de insecticidas similares, por señalar algunas, deltametrina 2 o 3 litros por cada 1000 litros de agua, para el control de *Rhyzopertha dominica*, *Sitophilus spp*, *Tribolium castaneum*, y *T.confusum* principalmente. Las aplicaciones se realizaban cada mes ó mes y medio, aunque hubo quien aplicaba solo una vez cada tres meses. La forma común de aplicación fue la aspersión. En el resto de los almacenes, se controlaban insectos con fosforo de aluminio en dosis de 3 a 5 pastillas por tonelada de grano.

Es importante señalar, que en algunos casos cuando era necesario introducirnos al almacén para el muestreo se percibían olores característicos a insecticidas. De aquí la importancia de que las personas expuestas a estas labores cuenten siempre con protección adecuada.

Análisis de Residuos

Una vez realizado lo anterior se procedió al análisis estadístico de los datos y se obtuvo su media y mediana, de tal forma que se optó por el uso de la mediana por presentar una menor variación de sus resultados. En las muestras de grano entero, se encontraron insecticidas organoclorados, a pesar de que estos tipos de agroquímicos están fuera de uso, fue el caso de 4,4-DDE, 4,4-DDD y 4,4-DDT y sus concentraciones medias fueron de 0.17, 0.53 y 0.24 $\eta\text{g/g}$, respectivamente mientras que sus concentraciones medianas no fueron detectadas para ninguna. Esto significa, que el método no pudo detectar al insecticida con las condiciones de trabajo establecidas y no necesariamente que no este presente.

Para el caso de insecticidas organofosforados, se encontraron residuos de malatión y clorpirifos con medias y medianas de concentración de 8.01 y 3.06 $\eta\text{g/g}$ así como 0.85 $\eta\text{g/g}$ y no detectado, respectivamente. Mientras que los insecticidas del grupo de los piretroides: cipermetrina y deltametrina, se detectaron residuos de 30.41 y 36.13 $\eta\text{g/g}$ como medias y sus medianas no fueron detectadas. Este tipo de resultados también se obtuvieron en harina y salvado.

De lo anterior, se observó que malatión fue el insecticida organoclorado presente con mayor frecuencia en un total de 86 muestras, lo que se esperaba, ya que este insecticida es uno de los que se permite aplicar como acondicionador de almacén y para el control de plagas. En tanto que cipermetrina, se detectó en 51 del total de muestras de grano entero analizadas. Por parte de los insecticidas organoclorados el 4,4-DDD se encontró con mayor frecuencia en un total de 25 muestras de grano entero. Aunque la tendencia de los residuos de insecticidas encontrados en grano entero fue similar en las

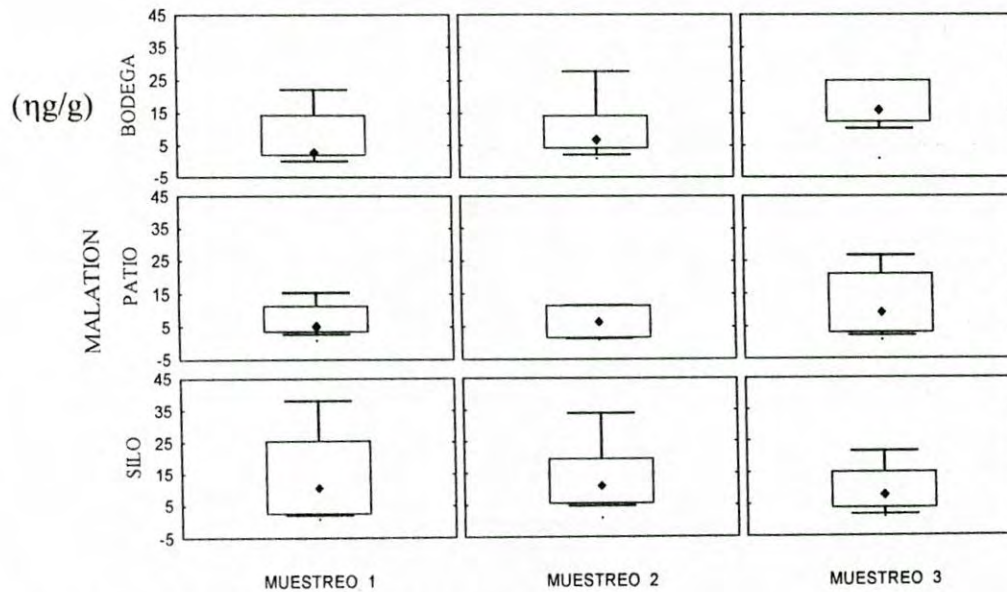
dos fracciones, es decir en harina se encontró malatión en 97 muestras, cipermetrina en 47 y 4,4-DDD en 21; mientras que en salvado, malatión se encontró en 89, cipermetrina en 58 y 4,4-DDD en 26 muestras. Sin embargo, las sumas de los residuos presentes en las fracciones no corresponden al total de residuos en grano entero, esto puede ser debido a que las muestra seleccionadas no fueron las mismas en tamaño, ya que la parte destinada para las fracciones fueron 500 g de muestra, mientras que para grano entero se utilizaron 100 g y se molieron en diferentes molinos (Brabender Quadrumat Senior y Laboratory Mill 3100, respectivamente), pudiendo tener un efecto sobre los posibles residuos de insecticidas el tamaño de partícula, pérdida en la molienda y la temperatura generada en ese proceso. La información anterior puede observarse en el cuadro 13 y complementarse con las figuras 9, 10, 11 y 12.

Por otro lado, considerando a los insecticidas por grupos se pudo observar que el comportamiento presentó la misma tendencia, es decir, los organofosforados fueron los que se detectaron en mayor frecuencia entre las muestras analizadas en un 52, 57 y 50% tanto en grano entero, harina y salvado, respectivamente. Mientras que los piretroides con 35, 29 y 35% y para el grupo de los organoclorados fueron de 15, 14 y 15% respectivamente, resultados que difieren de los de Skerritt y col. (1996), donde reportan una mayor cantidad de piretroides que de organofosforados, después de la molienda y procesamiento del trigo en condiciones controladas (Figuras 13, 14 y 15).

Cuadro 13. Estadística descriptiva de cada insecticida en grano entero y sus fracciones, por grupo de insecticidas.

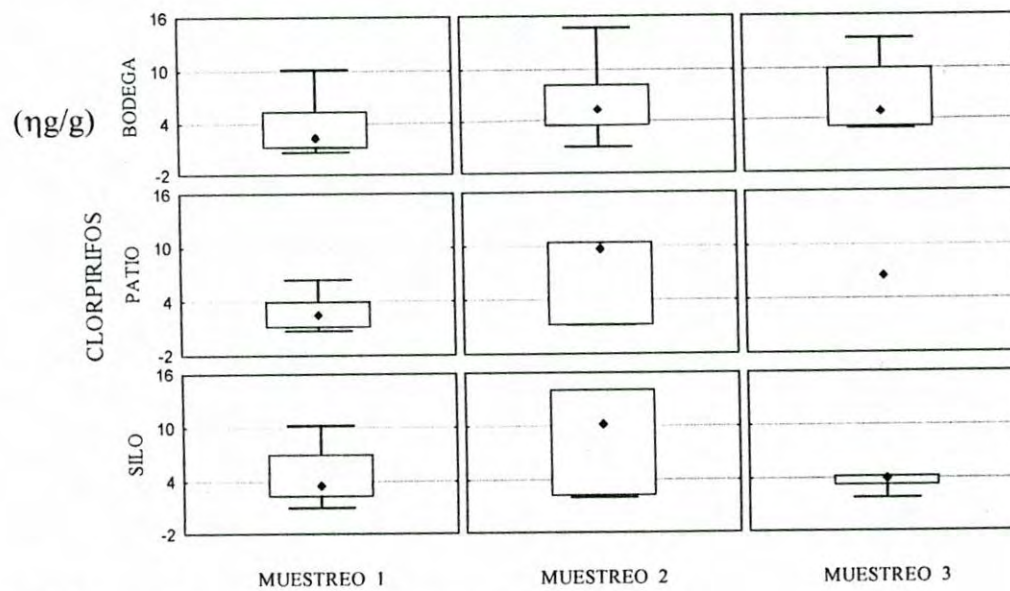
INSECTICIDA	CASOS (%)	MEDIA ± SD (ng/g)	MEDIANA (ng/g)	MÍNIMO (ng/g)	MÁXIMO (ng/g)	RANGO (ng/g)
4,4-DDE	8	11.92 ± 31.07	1.27	0.29	100.0	99.70
4,4-DDD	21	2.17 ± 1.59	1.82	0.64	6.50	5.90
4,4-DDT	6	4.07 ± 2.09	3.91	1.13	7.00	5.90
MALATION	72	11.08 ± 11.30	6.72	0.21	60.50	60.30
CLOPPIRIFOS	53	5.78 ± 5.79	3.79	0.59	32.00	31.40
CIPERMETRINA	43	70.96 ± 126.08	28.05	6.62	717.20	710.60
DELTAMETRINA	37	97.72 ± 179.03	33.10	5.62	978.80	973.20
ORGANOCLORADOS EN GRANO	29	3.18 ± 3.37	1.91	0.55	14.60	14.00
ORGANOFOSFORADOS EN GRANO	79	14.01 ± 13.01	10.86	0.98	60.50	59.60
PIRETROIDES EN GRANO	55	121.82 ± 188.49	49.10	9.62	1063.10	1053.50
ORGANOCLORADOS EN HARINA	24	3.71 ± 3.17	2.57	0.30	11.30	11.00
ORGANOFOSFORADOS EN HARINA	87	167.79 ± 1566.52	7.93	0.71	15988.70	15987.90
PIRETROIDES EN HARINA	48	8905.82 ± 66513.70	48.34	4.47	502262.60	502258.20
ORGANOCLORADOS EN SALVADO	31	4.70 ± 10.59	1.91	0.30	65.10	64.80
ORGANOFOSFORADOS EN SALVADO	83	234.23 ± 2076.02	10.35	0.99	20678.50	20677.60
PIRETROIDES EN SALVADO	58	689.38 ± 4602.39	44.82	5.50	38296.10	38290.70

Figura 9. Presencia de malatión, en cuanto al tipo de almacenamiento y muestreo.



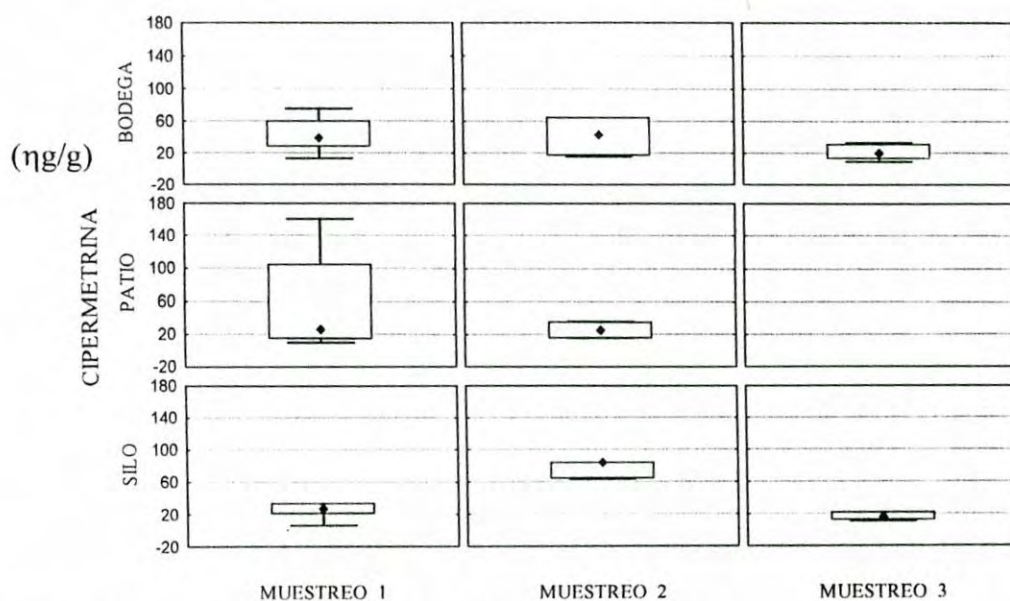
NOTA: El punto de las cajas indican la mediana de los valores.

Figura 10. Presencia de clorpirifos, en cuanto al tipo de almacenamiento y muestreo.



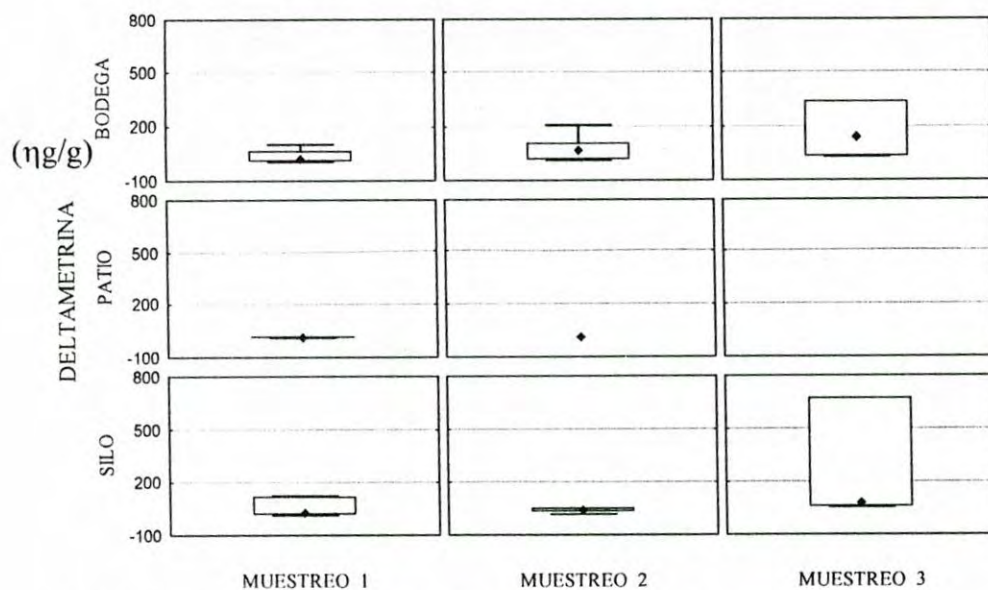
NOTA: El punto de las cajas indican la mediana de los valores.

Figura 11. Presencia de cipermetrina, en cuanto al tipo de almacenamiento y muestreo.



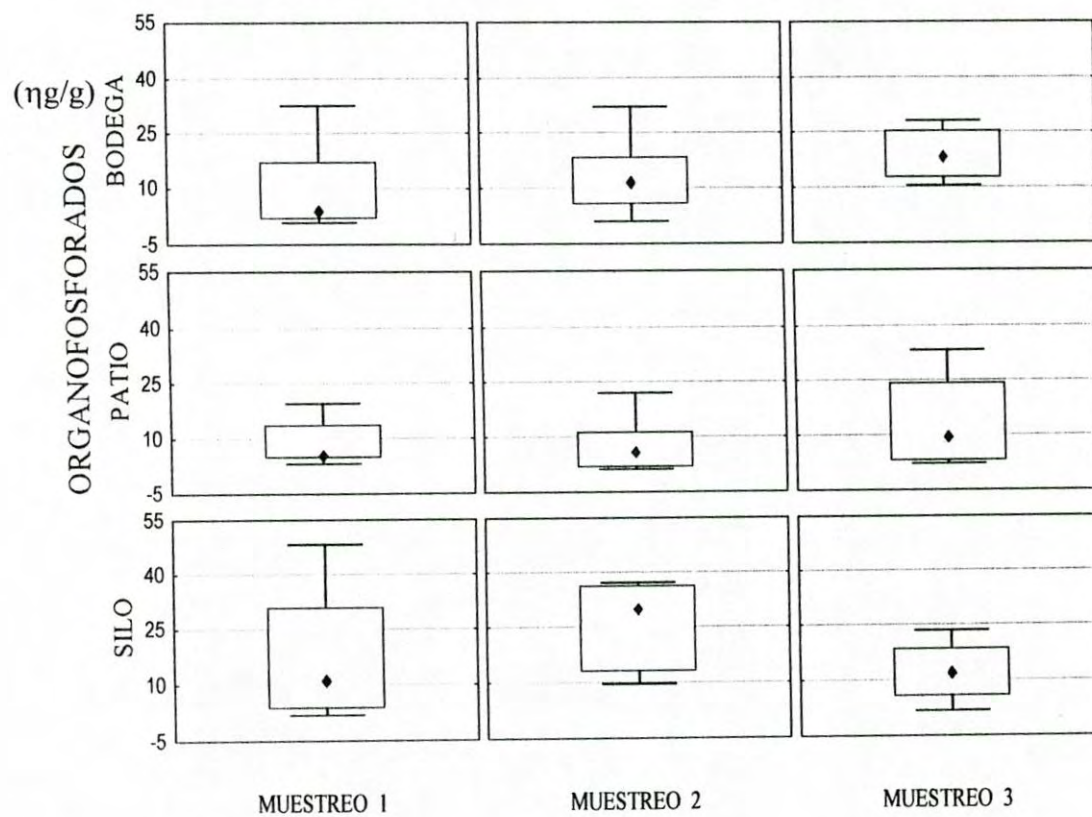
NOTA: El punto de las cajas indican la mediana de los valores.

Figura 12. Presencia de deltametrina, en cuanto al tipo de almacenamiento y muestreo.



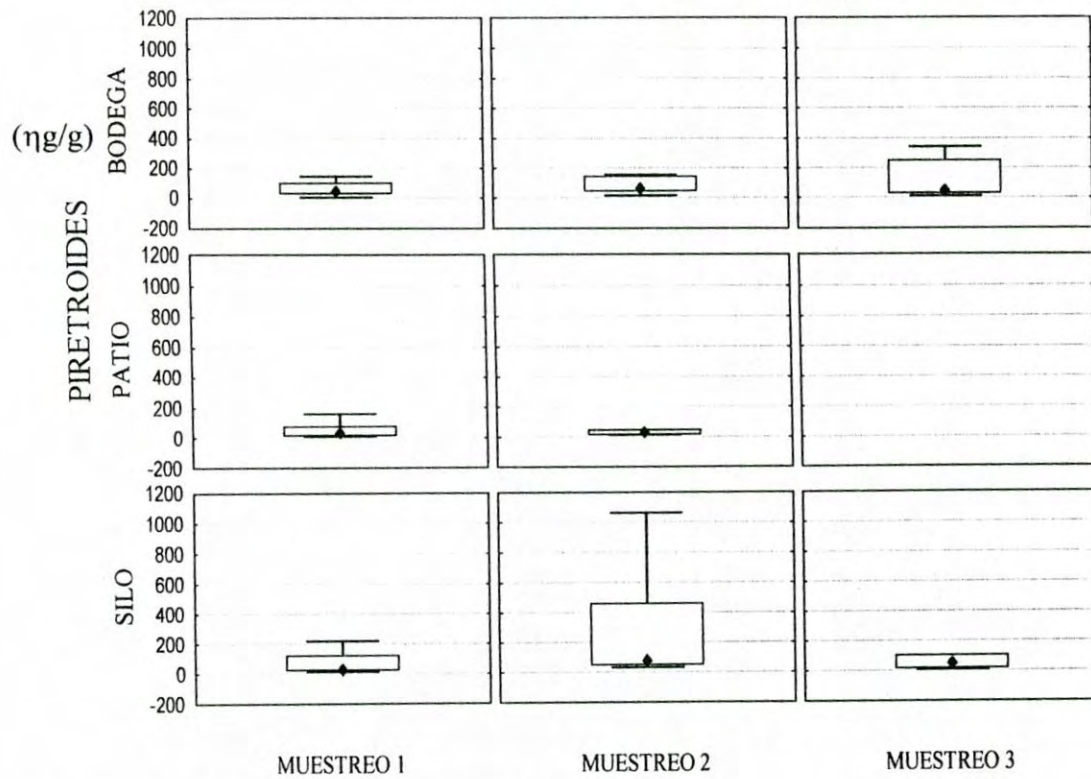
NOTA: El punto de las cajas indican la mediana de los valores.

Figura 13. Presencia de insecticidas organofosforados en grano entero por tipo de almacenamiento y muestreo.



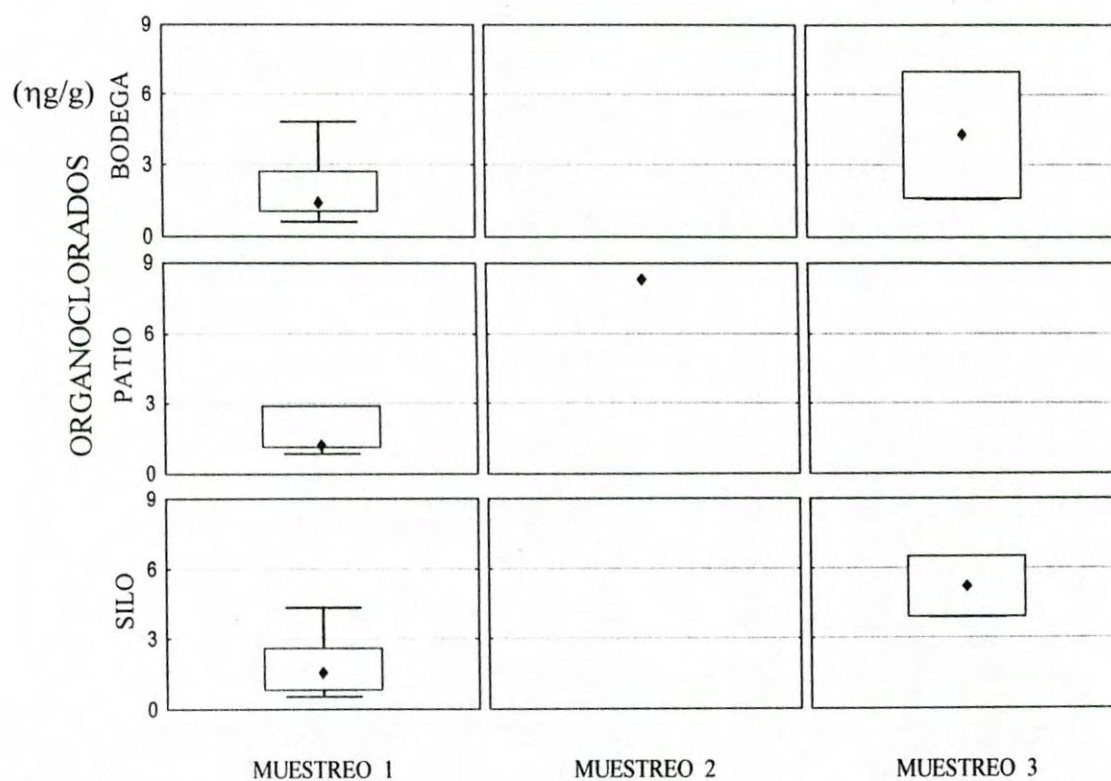
NOTA: El punto de las cajas indican la mediana de los valores.

Figura 14. Presencia de insecticidas piretroides en grano entero por tipo de almacenamiento y muestreo.



NOTA: El punto de las cajas indican la mediana de los valores.

Figura 15. Presencia de insecticidas organoclorados en grano entero por tipo de almacenamiento y muestreo.



NOTA: El punto de las cajas indican la mediana de los valores.

Se pudo observar que la tendencia en la concentración de los insecticidas fue mayor hacia la fracción de salvado que en la de harina, probablemente debida a que esta parte del grano contenga una mayor cantidad de lípidos ó que estos químicos no migren hacia el interior, es decir, se queden en la capa externa. Estos datos concuerdan con los datos reportados por Papadopoulou y col. (1991), Marei y col. (1995), Trevizan y col. (2000), entre otros, donde también observan que los insecticidas tienden a concentrarse en el salvado (Figuras 16, 17 y 18).

Figura 16. Tendencia en la concentración de insecticidas organoclorados en las fracciones del grano.

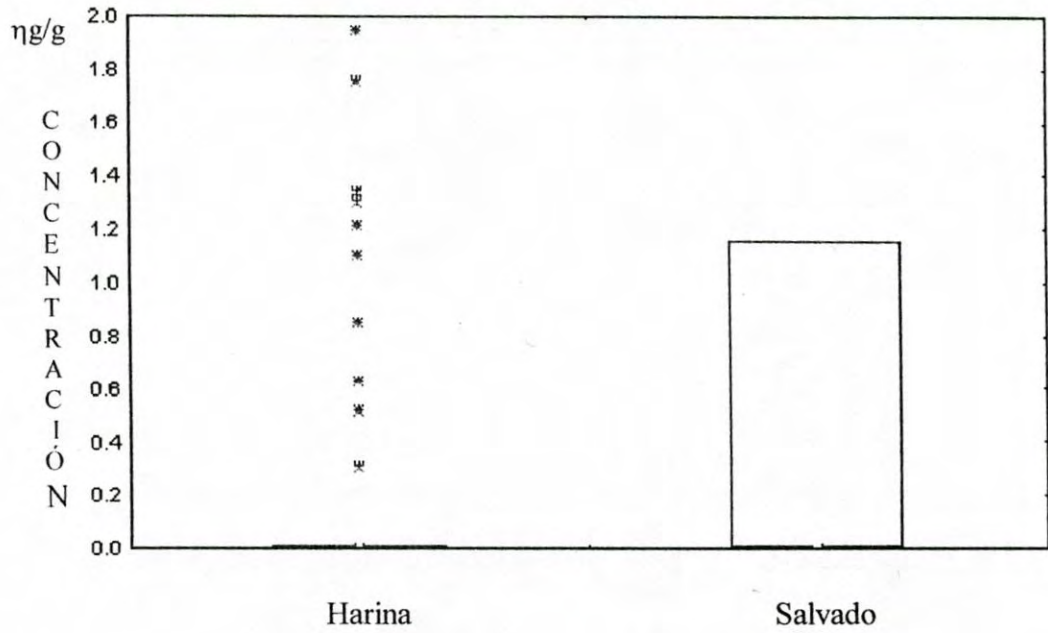


Figura 17. Tendencia en la concentración de insecticidas organofosforados en las fracciones del grano.

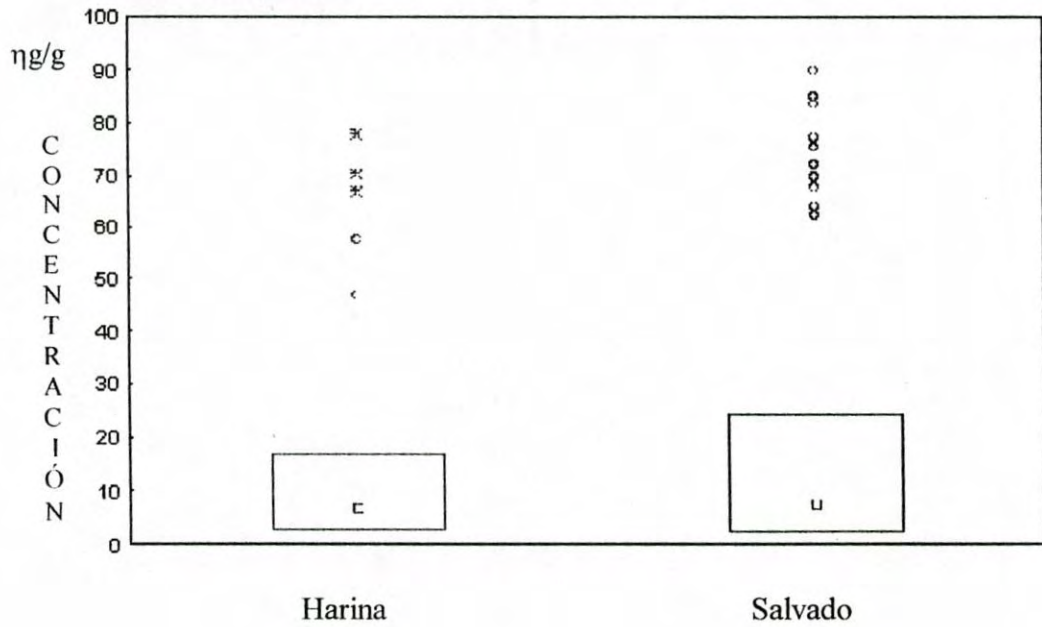
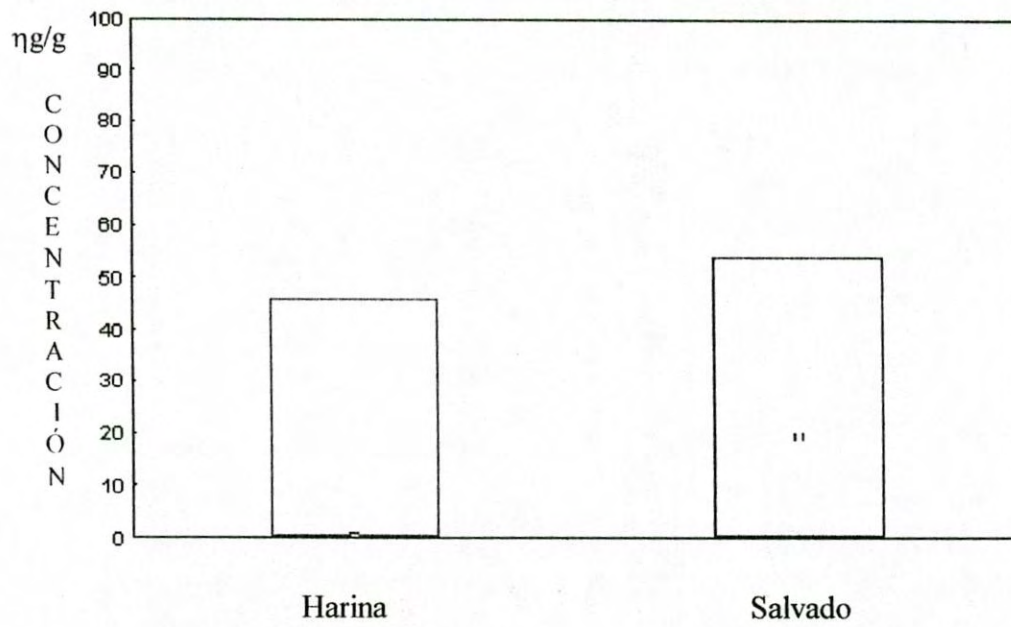


Figura 18. Tendencia en la concentración de insecticidas piretroides en las fracciones del grano.



Al realizar análisis de correlación, para determinar la presencia de un insecticida con respecto a otro, el análisis nos mostró una baja correlación, probablemente debida a que las muestras presentaban mucha dispersión y tendían a concentrarse en un solo punto. Los resultados de estas pruebas fueron de grano entero-harina en organoclorados y piretroides 0.27 y 0.36, respectivamente; grano entero-salvado 0.29 y 0.11 para organoclorados y piretroides; y de harina-salvado en organoclorados y piretroides fue de 0.24 y 0.17, respectivamente. Sin embargo, al realizar estas pruebas en el grupo de los organoclorados los resultados fueron: grano entero-harina y grano entero-salvado 0.59 y 0.54, respectivamente, mientras que harina-salvado fue de 0.78, esto se muestra en las figuras 19, 20 y 21.

Figura 19. Correlación perteneciente a grano entero-harina para el grupo de los organoclorados.

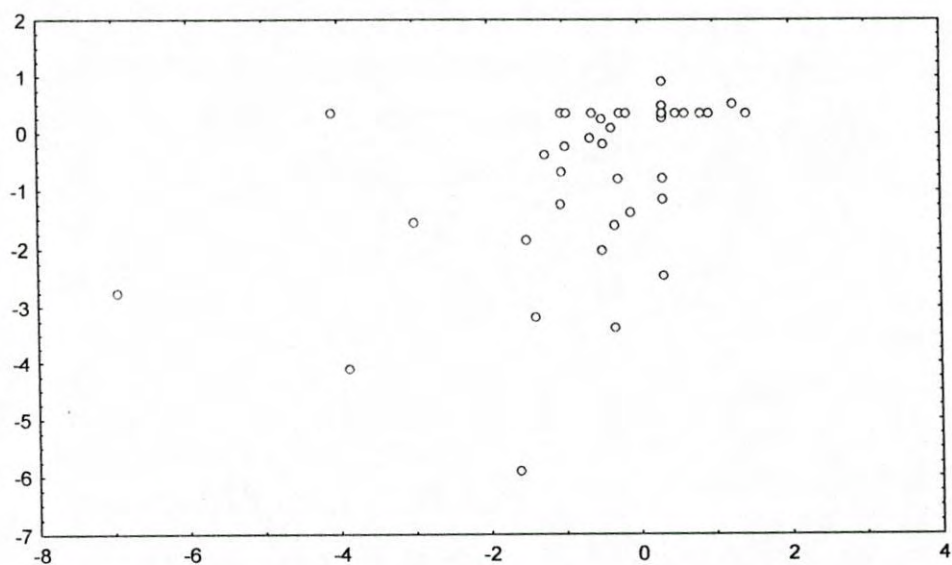


Figura 20. Correlación perteneciente a grano entero-salvado para el grupo de los organoclorados.

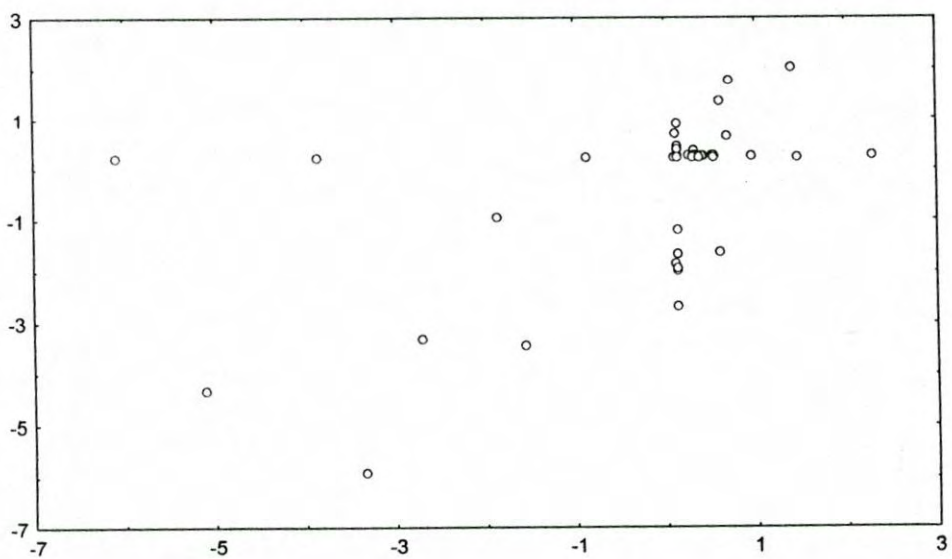
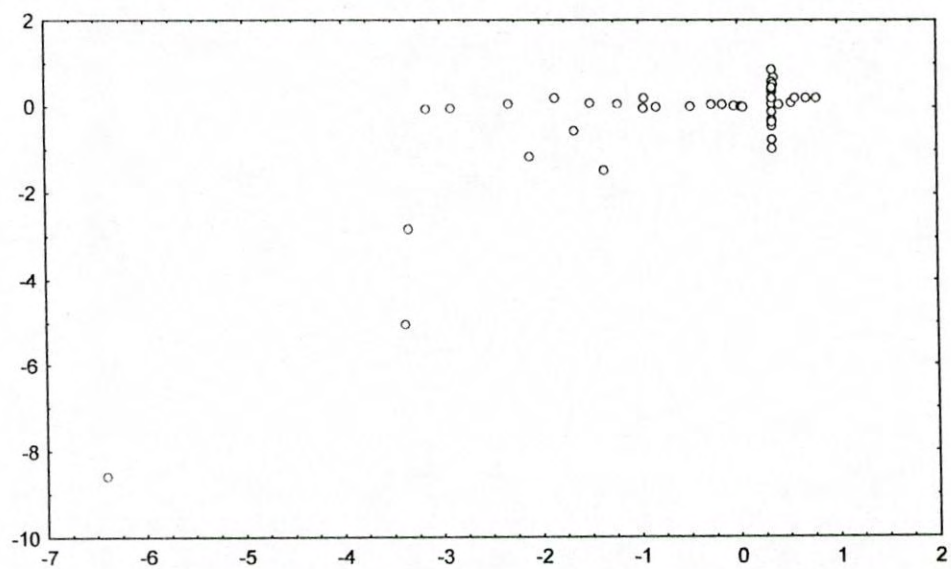


Figura 21. Correlación perteneciente a salvado-harina para el grupo de los organoclorados.



CONCLUSIONES

De acuerdo a las encuestas el 78% de las personas que aplican insecticidas en los almacenes, cuentan con el equipo de protección adecuado, por lo que pueden trabajar con un mínimo de riesgo, aunque algunos de ellos no los utilizan, como es el caso de SOCOADA en Caborca, Asociación Agrícola de Hermosillo, UCANSA en Navojoa, Granera del Noroeste en Huatabampo y ALGEYA en Cajeme, por lo que podrían ocasionar problemas de salud en los trabajadores.

El 98% de los almacenistas en este estudio emplean las concentraciones de insecticidas recomendadas para el acopio de granos por lo que se concluye que al consumir este producto, sus residuos estarán en concentraciones permitidas pudiendo ocasionar una contaminación menor.

Los métodos más empleados para la aplicación de insecticidas en los almacenes fueron la aspersión y el termonebulizador, además de los inyectores para el caso del fósforo de aluminio.

Los insecticidas que se encontraron con mayor frecuencia como residuos en los trigos cultivados y almacenados en el estado de Sonora fueron del grupo de los organofosforados (malatión y clorpirifos), seguidos por los piretroides (deltametrina y cipermetrina) así como los metabolitos del insecticidas organoclorado DDT (4,4-DDE, 4,4-DDD y 4,4-DDT), se sugiere que estos últimos provengan del campo. Y para el caso de fumigantes el más empleado fue el fósforo de aluminio. Esto sugiere un mayor uso de organofosforados y piretroides, tales como los que están permitidos en las normas oficiales (NOM y FAO/OMS)

La tendencia de concentración de los insecticidas fue mayor en la fracción de salvado que en la de harina, por lo que, en caso de que se utilizaran en concentraciones mayores a las permitidas, pudiera causar problemas en los consumidores de esta fracción, así como en alimentos destinados a consumo animal y en productos a base de fibra de trigo.

Se detectaron residuos de malatión (16 $\mu\text{g/g}$), el doble permitido para grano en el municipio de Caborca (SOCOADA), mientras que en San Luis Río Colorado (Molino Bonfil), el residuo que estuvo por arriba de lo permitido fue cipermetrina en una concentración de 502 $\mu\text{g/g}$. Esto último pudo ser debido a un descuido en la aplicación o bien un mal uso de estos. El resto de los insecticidas, en todas las fracciones restantes, estuvieron por debajo de los límites permitidos.

Los residuos de insecticidas en trigo durante el ciclo 2000-2001, se encontraron por debajo de los marcados por las Normas Oficiales y los de la FAO/OMS por lo que se puede señalar que bajo las condiciones de este estudio, el estado de Sonora almacena trigo bajo condiciones adecuadas de remanentes de insecticidas.

RECOMENDACIONES

Llevar a cabo un análisis por zonas, para tener una evaluación mucho más detallada de insecticidas por municipio, lo anterior debido a que de la zona sur del estado se obtuvieron un mayor número de muestras.

Tomar muestras por lotes, ya que en cada almacén se tienen dos o tres lotes, dependiendo de la capacidad del almacén, esto con la finalidad de tener información detallada respecto al origen del grano.

Llevar a cabo el análisis de residuos de insecticidas en trigos al momento de la cosecha, para conocer los residuos de insecticidas presentes antes del almacenamiento.

Ampliar el número de insecticidas monitoreados ya que en los cromatogramas se manifiestan algunos picos no identificados y uno de ellos pudiera ser el fumigante bromuro de metilo.

Proporcionar información detallada a las personas que no utilizan ningún tipo de protección sobre las probables enfermedades que pueden contraer debido al inadecuado manejo de agroquímicos.

Aunque los residuos de insecticidas encontrados en las muestras están por debajo de lo permitido se recomienda procesar los productos de la molienda, esto con el fin de conocer los porcentajes de pérdida de los residuos de insecticida debidas al procesamiento de los mismos.

ANEXOS

ANEXO 1
UNIVERSIDAD DE SONORA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN Y DE POSTRADO EN ALIMENTOS
PROYECTO: ESTUDIO PROSPECTIVO SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS DE USO COMÚN EN GRANOS ALMACENADOS EN EL ESTADO DE SONORA Y SUS IMPLICACIONES EN EL CONSUMIDOR

NOMBRE DE LA EMPRESA: _____
 UBICACIÓN (ZONA): _____

REFERENTE AL INTERIOR DE LA BODEGA

1.-Plaguicidas utilizados para el acondicionamiento del almacén y dosis empleadas.

2.-Tiempo transcurrido entre la fumigación del almacén y la entrada del grano.

3.- Frecuencia y forma de aplicación del plaguicida.

4.- Que tipo de plagas controla y como lleva a cabo el control?. Tipo de presentación del plaguicida (polvo, líquido, gases).

EXTERIOR (CORDONES SANITARIOS)

5.- Cual es el área aproximada que protege con el plaguicida?

6.- Frecuencia y forma de aplicación del plaguicida.

7.- Que tipo de plagas controla y como lleva a cabo el control?. Tipo de presentación del plaguicida (polvo, líquido, gases).

REFERENTE AL GRANO

8.- Plaguicida utilizado y dosis.

9.- Frecuencia y forma de aplicación del plaguicida. _____

10.- El personal que lleva a cabo el control de plagas, es personal de la empresa o se contrata?

11.- ¿Cuál es el equipo de protección personal que se utiliza al aplicar un plaguicida?

- Guantes Botas permeables Anteojos Pantalón largo
 Camisa manga larga Casco Máscara de gases

12.- ¿Que recomendaciones da Usted después de aplicar el plaguicida?

13.- ¿Que hace con los envases vacíos?

- Entierra Triple enjuague Quema Otros

14.- Observaciones adicionales al almacén.

FECHA DEL MONITOREO: _____

NOMBRE DE LA PERSONA ENTREVISTADA Y CARGO: _____

NOMBRE DEL ENTREVISTADOR: _____

Elaborado por: Dra. María Lourdes Aldana Madrid y Q.B. Santiago Valdez Hurtado.

ANEXO 2
UNIVERSIDAD DE SONORA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN Y DE POSTRADO EN ALIMENTOS
PROYECTO: ESTUDIO PROSPECTIVO SOBRE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS DE
USO COMÚN EN GRANOS ALMACENADOS EN EL ESTADO DE SONORA Y SUS
IMPLICACIONES EN EL CONSUMIDOR

FECHA: _____

NOMBRE DE LA EMPRESA _____

UBICACIÓN (ZONA) _____

1.- Periodo de cosecha del grano y procedencia

2.- Fecha de ingreso al almacén y porcentaje de humedad al recibirlo.

3.- Cantidad de grano almacenado (Específicamente del que se está monitoreando)

4.- Tipo de almacenamiento

5.- Observación física de las condiciones del grano. (Cambio de color y olor en el grano, percepción de olor característico de plaguicida por aplicación en el almacén, dentro o fuera de el)

6.- Tipo de muestreo empleado

7.- Fecha de la última aplicación del plaguicida.

En el interior de la bodega _____

En el exterior de la bodega _____

En el producto _____

8.- Frecuencia de las aplicaciones

En el interior de la bodega _____

En el exterior de la bodega _____

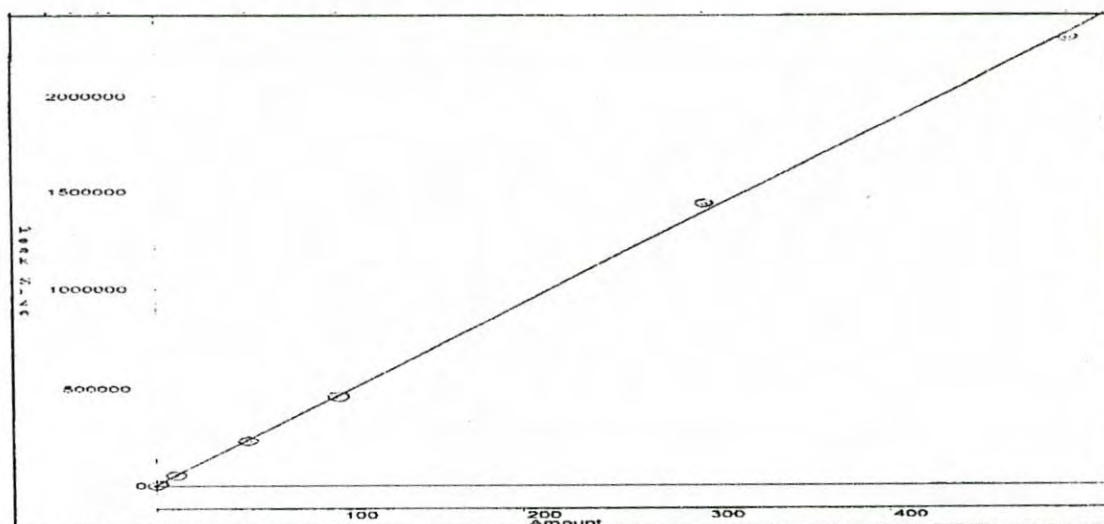
En el producto _____

NOMBRE DE LA PERSONA ENTREVISTADA Y CARGO _____

NOMBRE DEL ENTREVISTADOR _____

Elaborado por: Dra. María Lourdes Aldana Madrid y Q.B. Santiago Valdez Hurtado

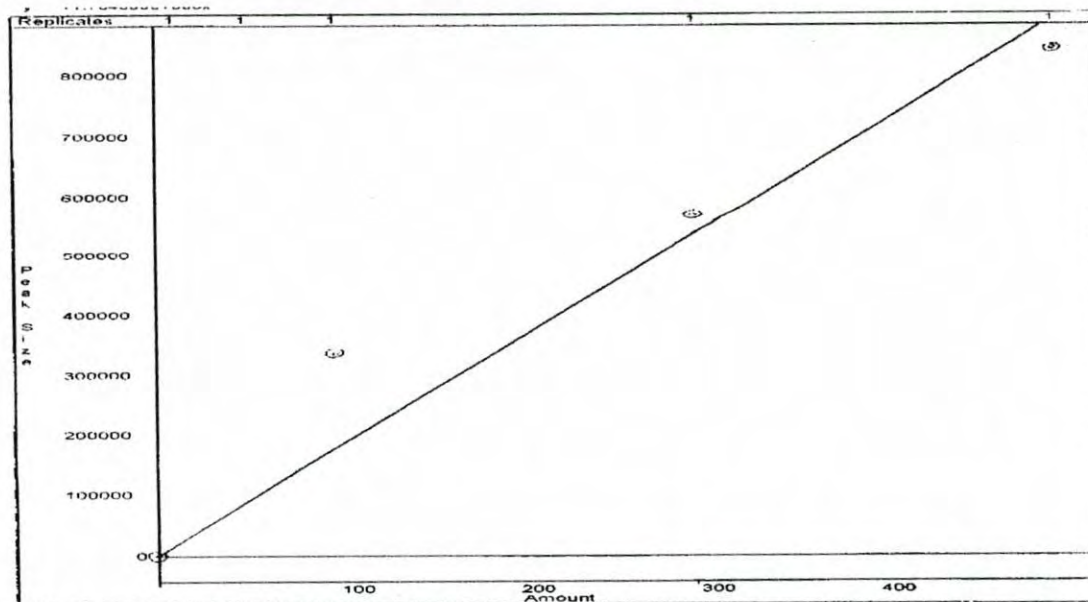
Anexo 3. Curva de calibración del 4,4- DDE



Print Date: 24 Nov 2001 16:11:18
 Calibration Curves Report - Page 1
 External Standar Analysis - Locked
 $y = 4.649146e+003x$

Resp. Fact. RSD: 4.269%
 Coeff. Det. (r^2): 0.999336
 Curve Type: Linear

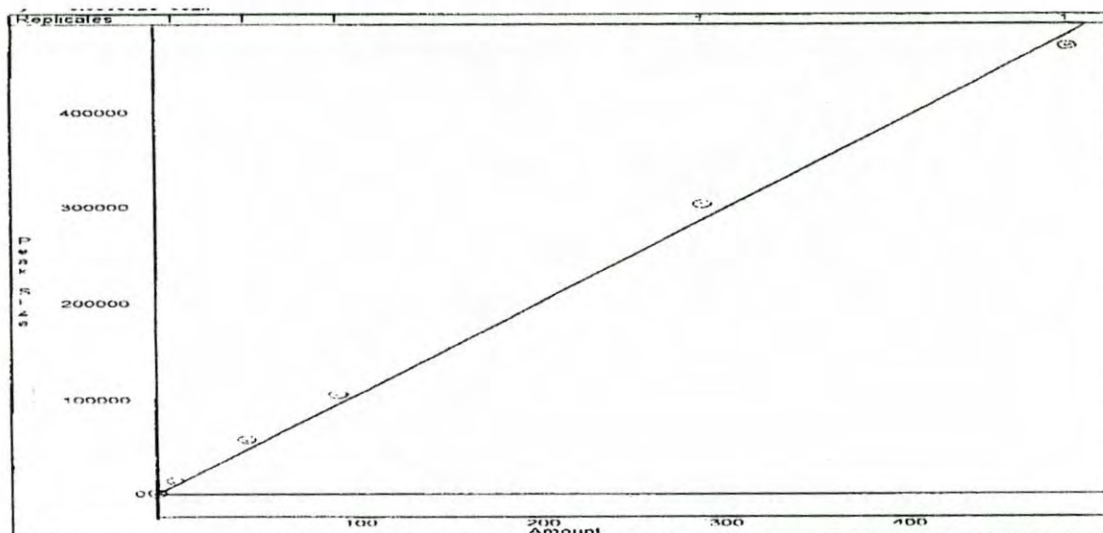
Anexo 4. Curva de calibración del 4,4- DDD



Print Date: 24 Nov 2001 16:11:18
 Calibration Curves Report - Page 1
 External Standar Analysis - Locked
 $y = 1.784600+003x$

Resp. Fact. RSD: 39.88%
 Coeff. Det. (r^2): 0.9539999
 Curve Type: Linear

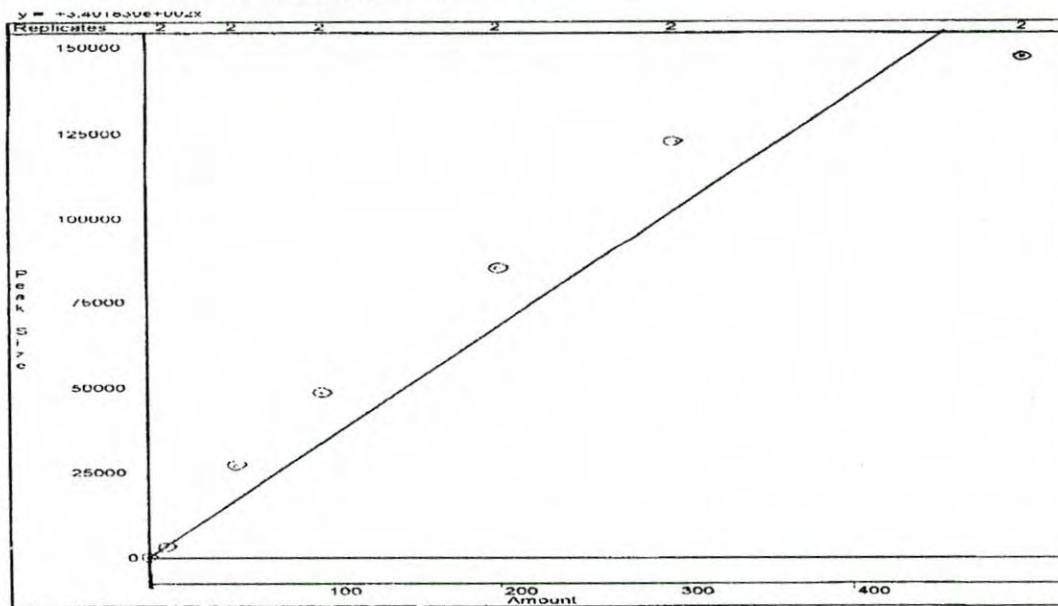
Anexo 5. Curva de calibración para 4,4-DDT



Print Date: 24 Nov 2001 16:11:18
 Calibration Curves Report - Page 1
 External Standar Analysis - Locked
 $y = 9.608392e+002x$

Resp. Fact. RSD: 14.04%
 Coeff. Det. (r^2): 0.997744
 Curve Type: Linear

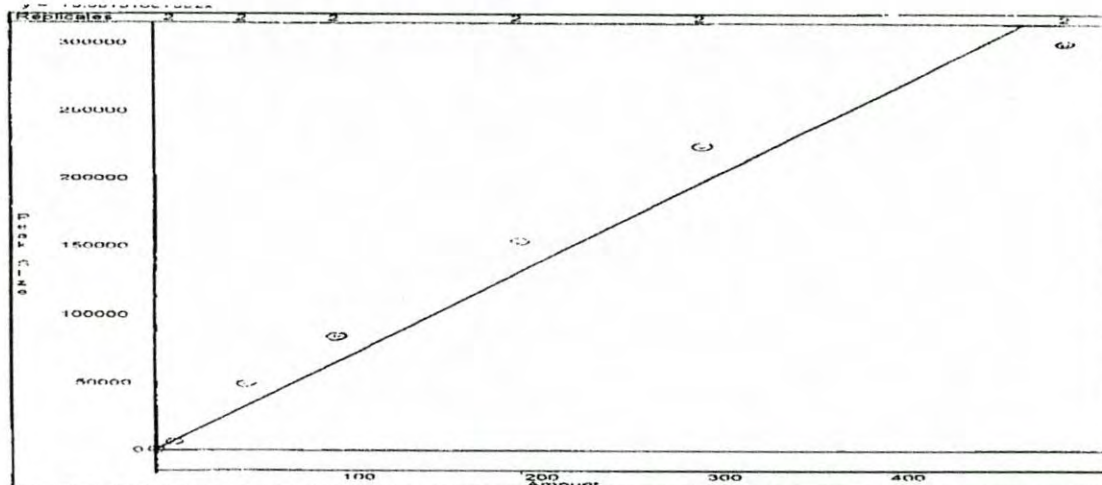
Anexo 6. Curva de calibración para malatión



Print Date: 24 Nov 2001 16:11:18
 Calibration Curves Report - Page 1
 External Standar Analysis - Locked
 $y = 3.401830e+002x$

Resp. Fact. RSD: 22.48%
 Coeff. Det. (r^2): 0.940941
 Curve Type: Linear

Anexo 7. Curva de calibración para clorpirifos.



Print Date: 24 Nov 2001 16:11:18

Calibration Curves Report - Page 1

External Standar Analysis - Locked

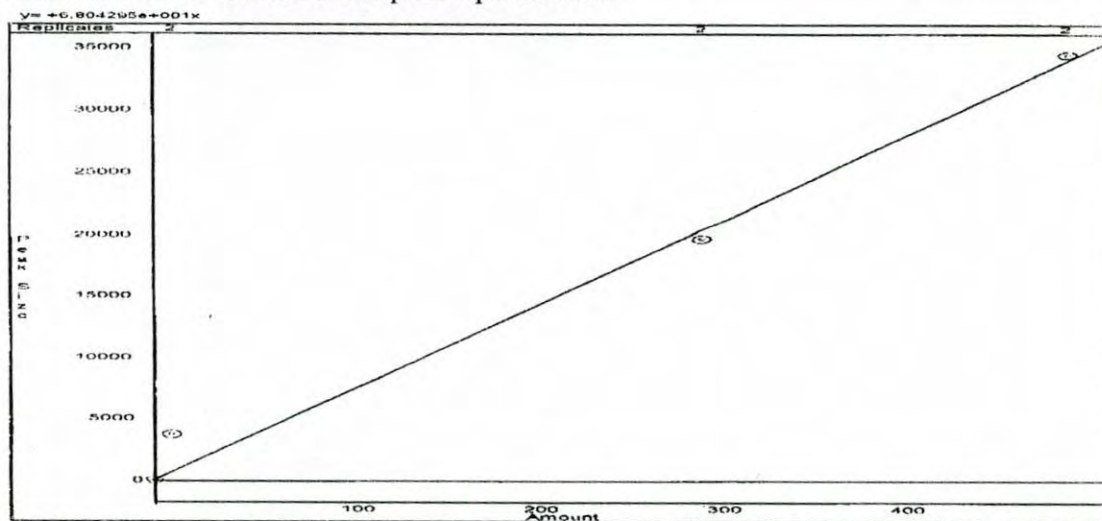
 $y = 6.60151e+002x$

Resp. Fact. RSD: 19.05%

Coeff. Det. (r^2): 0.974254

Curve Type: Linear

Anexo 8. Curva de calibración para cipermetrina.



Print Date: 24 Nov 2001 16:11:18

Calibration Curves Report - Page 1

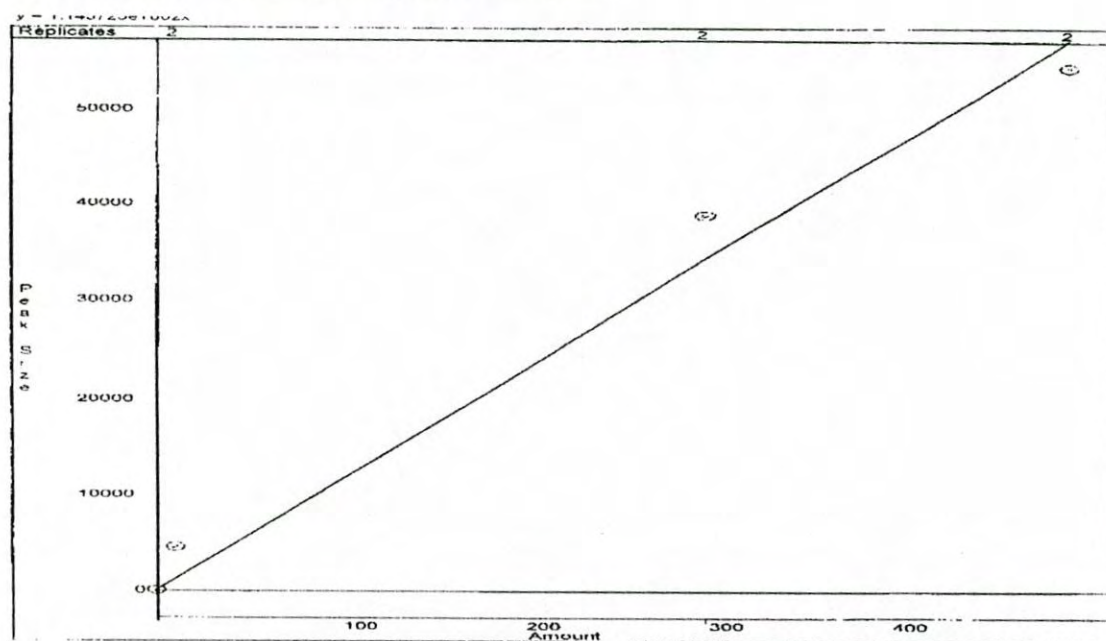
External Standar Analysis - Locked

Curve Type: Linear

Resp. Fact. RSD: 104.27%

Coeff. Det. (r^2): 0.991132 $y = 6.804295e+004x$

Anexo 9. Curva de calibración para deltametrina.



Print Date: 24 Nov 2001 16:11:18
Calibration Curves Report - Page 1
External Standar Analysis - Locked
 $y = 1.145725e+002x$

Resp. Fact. RSD: 83.89%
Coeff. Det. (r^2): 0.986627
Curve Type: Linear

BIBLIOGRAFÍA

- ACS Symposium Series 336, (1987). Pesticides, Minimizing the Risks. Ed. Ronald J. K. and Ragsdale, N. N., American Chemical Society. Washington. D. C. Pp 64-69.
- Albert, L. A. y Saldivar, L., (1996). La Toxicología en México. Estado actual y Perspectivas. Sociedad Mexicana de Toxicología. A.C. Pp 123-135.
- Al Omar, M. A., Tanfig, S. J. and Al Ogaily, N. (1985). Organochlorines Residues Levels in Human Milk from Baghdad. Bulletin Environmental Contamination Toxicol. 35: 65-67.
- Al-Saleh, I., Al-Doush, I., and Echeverría, Q. A., (1999). Residues of Pesticides in Grain Locally Grown in Saudi Arabia. Bulletin Environmental Contamination and Toxicology. 63:451-459.
- Amedec, (2001). (Asociación Mexicana de Estudios para la Defensa del Consumidor). Boletín Informativo. México, DF
- American Association of Cereal Chemists. Approved Methods (1990). Eighth Edition Volume I. Method 26-95. USA.
- American Association of Cereal Chemists. Approved Methods (1990). Eighth Edition . Volume I. Method 44-19. USA.
- INEGI. (2000). Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Gobierno del Estado de Sonora. Pp 364-365
- Bala, B. K. (1997). Drying and Storage of Cereal Grains. Ed. Science Publisher, Inc. Pp. 204-205.

- Barkatina, E. N. and Pertsovsky, A. L., (1999). Organochlorine Pesticide Residues in Basic Food Products and Diet in the Republic of Belarus. *Environmental Contamination and Toxicology*. 61:235-242.
- Browman, J. F., Lawton, R.W. (1984). Polychlorinated Biphenyl (PCB) Partitioning between Adipose Tissue and Serum. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 33:277-280.
- Cámara, D. O. A., (1993). Effects from Inefficient Use of Water and Agricultural Chemicals Over Water Quality in the Yaqui Valley, Sonora, Mexico. *ITSON-DIEP*. 1: 50-65.
- Cattani, M., Cena, K., Edwards, J., Pisaniello, D. (2001), Potential Dermal and Inhalation Exposure to Chlorpyrifos in Australian Pesticide Workers. *J. Ann. Occup. Hyg.* 45 (4) 299-308.
- CEPIS-OPS. (2001). Curso de Autoaprendizaje, Tratamiento y Prevención de Intoxicaciones Agudas Causadas por Plaguicidas. <http://www.cepis.ops-oms.org/tutorial2/e/index.html>
- Chiba, M., (1991). A Rapid Colorimetric Method for Analysis of Carbaryl Spray Deposit on Fruit Trees Foliage. *Journal of Agriculture Food Chemical*. 38 (3): 423-431.
- CITUS. (2001). Centro de Información Toxicológica de La Universidad de Chile. <http://escuela.med.puc.cl/udas/cituc/CITUC.htm>
- Cruz, F. M. V., Labandera, B. E. y Rodriguez, A. R., (1994). *Evaluación de Dos Insecticidas Piretroides para el Control de Rhyzopertha dominica F. y Tribolium castatum H. en Trigo Almacenado bajo Condiciones Controladas de*

- Laboratorio, en el Valle del Yaqui, Sonora. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico Agropecuario No. 21. Bacum, Sonora. Pp 69-72.
- DEAQ. (1998). Diccionario de Especialidades Agroquímicas. Edición PLM, Impresión Impresora Carbayon, Octava edición México D:F: 582-585.
- FAO, (1997). Boletín Informativo. <http://www.cea.sagar.gob.mx/diagro/>.
- FAO, Agricultural Services Bulletin. (1994). Grain Storage Techniques. Editor D. L. Proctor FAO Consultant. Pp 7.
- FAO / WHO, (1999). <http://www.fao.org>.
- Fong, W. G., Moye, H. A., Seiber. J. P. (1999). Pesticides Residues in Food, Methods, Techniques and Regulations. A Wiley-Interscience Publication. U.S.A. Pp 105-109.
- Gunter, Z., Joseph, S., (1986). Modern Analytical Technical. Practical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators. Academic Press. Inc. Volume XIV. Florida, USA. Pp. 37-45
- Gupta, A. Nigam, D. Gupta, A. Shukla, G. Agarwal, A. (1999). Effect of Pyrethroid-Based Liquid Mosquito Repellent Inhalation on the Blood-Brain Barrier Function and Oxidative Damage in Selected Organs of Developing Rats. J. Appl. Toxicol. 19 (1):67-72
- Gupta, Y. P. (1996). Pesticides Misuse in India. The Ecologist. 16(1):36-39.
- Hamm, J. T., Wilson, B., Hinton, D. (1998). Organophosphate-Induced Acetylcholinesterase Inhibition and Embryonic Retinal Cell Necrosis *in vivo* in the Teleost (*Oryzias latipes*). Journal Neurotoxicology. 19 (6): 853-869

- Harvey, J and Gunter, Z. (1986). Pesticide Analytical Methodology. ACS Symposium Series. Washington DC. USA. Pp 784-790.
- Hernández, I. M., Fernández, E., Hoyas E., Gonzalez, M.J. and García, J.F. (1993). Organochlorine Insecticide and Polychlorinated Biphenyl Residues in Human Breast Milk in Madrid (Spain). Bulletin Environmental Contamination Toxicol. 50:308-315.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. (2000). El Sector Alimentario en México. INEGI. Aguascalientes, Ags. Pp. 22
- ITSON, (1989). Cromatografía Gas-Líquido. Metodología para Evaluar Concentración de Plaguicidas en un Sistema Estuario. Boletín Académico ITSON. 39 (14-25).
- Joia, B. S., Sarna, L. P. and Webster, G. R. B. (1985). Gas Chromatographic Determination of Cypermethrin and Fenvalerate Residues in Wheat and Milled Fraction. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 21: 179-184.
- Kamel, F., Boyes, W., Gladen, B., Rowland, A., Alavanja, M., Blair, A., Sandler, D. (2000). Retinal Degeneration in Licensed Pesticide Applicators. Journal Ind. Med. 37 (6): 618-628
- Kamrin, Michael A. (1997). *Pesticides Profiles: Toxicity, Environmental Impact and Fate*. Ed. Lewis Publisher CRC Press. Pp 6.
- Katagiri, T., Takeuchi, T., Mine, T., Noguchi, T., Nishizawa, T., Yamamoto, S., Okudaira, M., Matsushima, T. (2000). Chronic Inhalation Toxicity and Carcinogenicity Studies of 3-Chloro-2-Methylpropene in BDF1 Mice. J. Ind. Health. 38(3):309-318.

- Klaassen, Curtis D. (1996). Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. Ed. McGraw-Hill. 5ta. Edicion. 7-10.
- Krauthacker, B. (1991). Levels of Organochlorines Pesticides and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Human Milk and Serum Collected from Lactating in the Northern Adriatic Area of Yugoslavia. *Bulletin Environmental Contamination Toxicol* 46:797-802.
- Maidment, M., Patel, S., Upshall, D., Timperley, C. (1999). Structure-Pulmonary Toxicity/Retention Relationships of Inhaled Fluorocyclobutenes. *J. Appl. Toxicol.* 19(2):113-123
- Marei, A. E., Khttab, M. M., Mansee, A. H., Youssef, M. M., Montasser, M. R. (1995). Analysys and Dissipation of Deltamethrin in Stored Wheat and Milled Fraction. *J. Sci. Exch.* 16 (2) 275:291.
- Meza, M. M., Ramírez. P. M. C. (1996). Plaguicidas antes y después del Parto, en Sangre de Mujeres Residentes de Pueblo Yaqui, Sonora, México. *Sociedad Mexicana de Toxicología*. Xalapa, Veracruz. Pp 199-122.
- Ohsawa, K. and Casida, J. (1980). Metabolism in Rats of the Potent Knockdown Pyrethroid Kodethrin. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. 28(2):250.
- Okonkowo, J. O., Kampira, L. and Chingakule, D. D. K. (1999). Organochlorine Insecticides Residues in Human Milk: A Study of Lactating Mothers in Siphofaneni, Swaziland. *Environmental Contamination and Toxicology*. 63:243-247.
- Osuji, F. (1985). *Outlines of Stored Products Entomology for the Tropics*. Fourth Dimension Publisher. Pp. 91-92.

- Papadopoulou, M. E., Tomazou, T. (1991). Persistence and Activity of Permetrina in Stored Wheat and its Residues in Wheat Millind Fractions. *J.Stored Prod. Res.* 27 (4) 249-254.
- PUECC, (2001). Principios de Urgencias, Emergencias y Cuidados Críticos. <http://bio.hgy.es/tratado/prologo.htm>
- Ramírez, G. M. (1982). *Almacenamiento y Conservación de Granos y Semillas*. CECSA. México, D.F. Pp. 215-217.
- Rupta, D. S., Reddy, P.P., Sreemannarayana, K., and Reddi, , O. S. (1991). Frecuency of Sister Chomatid Exchange in Peripheral Lymphocytes of Male Pesticide Applicators. *Environmental Health Perspect.* 21: 285-292.
- SAGARPA, (2001). <http://www.sagarpa.gob.mx>
- Salmeron de Diego, J. y Salmeron de Diego, L. (1977). Intoxicaciones Producidas por Plaguicidas. Ministro de Agricultura. Publicaciones de Extensión Agraria. Madrid. 62 (5): 69-73.
- SAS, Institute. (2000). SAS user's guide: Static's, version 6.08. ed. SAS. Institute, Cary, N.C.
- StatSoft, Inc. (2000). STATISTICA for Window [Computer program manual]. Tulsa, OK: 741014 U.S.A.
- Secretaría de Salud. (1998). Catálogo Oficial de Plaguicidas: Comisión Intersecretarial para el Control y el Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLAFEST). México D.F. Pp 33, 40, 46 y 96
- Secretaría de Salud y Asistencia. (1994). Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1-1994).

- Shibamoto, T. y Bjeldanes, L. F. (1996). Introducción a la Toxicología de los Alimentos. Editorial Acriba. S.A. Primera Reimpresión. España. Pp 45-47.
- Siqueiros, T. A. G. (1998). Método Mejorado y su Aplicación para la Detección de Plaguicidas en Tomate (*Lycopersicon esculentum*), Chile (*Capsicum annum*) y Calabaza (*Cucurbita pepo*). Tesis de Posgrado (Maestría). Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, AC. Hermosillo, Sonora México. Pp 59-74.
- Skerritt, J. H., Guihot, S. L., Amanda, S., Desmarchelier, J y Gore, P. (1996) Analisis of Organophosphate, Pyrethroid and Methoprene Residues in Wheat end Products and Milling Fracction by Immunoassay. *Cereal Chem.*, 73 (5):605-612.
- Spicer, P.E. and Kereu, R. (1993). Organochlorine Insecticide Residues in Human Breast Milk: a Survey of Lactating Mothers from a Remote Area in Papua New Guinea. *Bulletin Environmental Contamination Toxicol.* 50: 540-546.
- SUPELCO : Capillary GC Columns, Bulletin 875c, (1998) <http://matematicas.udea.edu.co/~carlopez/chromatography/chrompage5e.html>
- Takayuki, S. y Bjeldanes L. F. (1996). Introducción a la Toxicología de los Alimentos. Ed Acribia, S.A. Pp 148-150.
- Trevizan, L. R., de Baptista, G. C. (2000). Deltamethrin residues in Wheat Grains and their processed Products Evaluated by Gas Chromatography. *J. Sci. Agric.* 57 (2): 199-203.
- Varian Analytical Instruments. (1999). Cromatógrafo de Gases 3800, Manual de Iniciación. Walnut Creek, California. U.S.A. Pp 235-237.

- Valdez, H. S. y Verdugo, S. C. (2000). *Efecto Antioxidante del α -Tocoferol en Intoxicación por Insecticidas Liposolubles*. Tesis de Licenciatura. Departamento de Ciencia Químico-Biológicas. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora México. Pp 23-25.
- Vazquez, M. L., Langure, A., Orantes, C., Flores, M.E. and Bermúdez, M.C. (1999). Incidence of Pesticide Residues in Adipose Tissue of Beef, Pork and Poultry from Plants located in Northwester Mexico. *Journal of Muscle Foods* 10: 295-303.
- Volz, S. A., Johnston, J.J. and Griffin, D.L. (2001) Solid Phase Extraction Gas Chromatography/Electron Capture Detector Method for the Determination of Organochlorine Pesticides in Wildlife Whole Blood. *J. Agric. Food Chem.* 49:2741-2745.
- Valle, V. P. (1991). *Toxicología de los Alimentos*. 2ª. Edición. Estado de México. Pp. 79-90.
- Wallace, H. A. (1994). *Principles and Methods of Toxicology*. Raven Press. Third edition. NY. U.S. Pp 389-390.
- Waliszewski, S. M., Aguirre, A. A., Benitez, A., Infanzon, R. M., Infanzon, R., Rivera, J. (1999). Organochlorines Pesticides Residues in Human Blood Serum of Inhabitants of Veracruz, Mexico. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*. 62: 397-402.
- Waliszewski, S. M., Aguirre, A. A., Infanzon, R. M., Siliceo, J. (2000). Partitioning Coefficients of Organochlorine Pesticides between Mother Blood Serum and

- Umbilical Blood Serum. *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*. 65:293-299.
- Wong, C. F., Cortez, R. M. and Borboa, F. J. (1996). Abundance and Distribution of Insects in Stored Wheat Grain in Sonora, Mexico. *Southwestern Entomology*. 21:(1) 75-81.
- Yang, Y., Zhou, M., Zhang, H., Mao, Y., Guo, M. (2001). Effects of Isocarbophos on Integrity of Epidermic Cell Membrane of Human Skin. *Labor Hygiene Branch, Preventive Medicine Department, Kunming Medical College. Kunming, Peop. Rep. China*. 32 (2):286-287.