

ENFOQUE

UTE
REVISTA



Facultad Ciencias de la Ingeniería e Industrias
eISSN:13906542



Volumen 13 • N°4 • Octubre 2022

Sumario

CHEMICAL COMPOSITION OF THE FOLIAGE MEAL OF <i>TITHONIA DIVERSIFOLIA</i> Composición química de la harina de follaje de <i>Tithonia diversifolia</i> <i>Carlos Olmo-González; Danis Manuel Verdecia-Acosta; Luis Guillermo Hernández-Montiel;</i> <i>Alcibiades Ojeda-Rodríguez; Jorge Luis Ramírez-de la Ribera; Yordan Martínez-Aguilar</i>	1
SITIOS DE DISPOSICIÓN FINAL DE RESIDUOS SÓLIDOS ABANDONADOS EN LA REGIÓN DE SOTAVENTO DEL ESTADO DE VERACRUZ, MÉXICO, UTILIZANDO HERRAMIENTAS SIG Abandoned Solid Waste Final Disposal Sites in the Sotavento Region of the State of Veracruz, Mexico, using GIS tools <i>Manuel Alberto Susunaga Miranda, Benigno Ortiz Muñiz, María del Refugio Castañeda Chávez,</i> <i>Fabiola Lango Reynoso, María del Consuelo Hernández Berriel.....</i>	11
EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL SUELO EN NÚCLEOS POBLADOS CERCANOS A LA ZONA MINERA AURÍFERA DE PONCE ENRÍQUEZ (Soil quality assessment in populated areas near the gold mining zone of Ponce Enriquez) <i>Daniela Paz-Barzola, Kenny Escobar-Segovia, Samantha Jiménez-Oyola.....</i>	29
SUSCEPTIBILITY OF SIX CHEMICAL INSECTICIDES AGAINST BROWN PLANTHOPPER, <i>NILAPARVATA LUGENS</i> (HEMIPTERA: DELPHACIDAE) IN KALLAR TRACT OF PUNJAB, PAKISTAN; 2015-2019 Susceptibilidad de seis insecticidas químicos contra el saltamontes marrón, <i>Nilaparvata lugens</i> (Hemiptera: Delphacidae) en el tracto Kallar de Punjab, Pakistán; 2015-2019 <i>Muhammad Afzal, Muhammad Rizwan, Muhammad Arshad, Misbah Rizwan,</i> <i>Noshaba Mubeen, Abu Bakar Muhammad Raza, Bilal Atta, Arshed Makhdoom Sabir</i>	39
CHARACTERIZATION OF THE CONTENT OF ANIONS AND METALS IN POTATOES, TOMATOES, AND ONIONS MARKETED IN CUENCA, ECUADOR TO OBTAIN A CLASSIFICATION MODEL Caracterización del contenido de aniones y metales en papa, tomate y cebolla comercializados en Cuenca, Ecuador, para obtener un modelo de clasificación <i>Astrid Alvarez-Blacio, Claudia Alvitres-Medina, Cynthia Castro, Josselyn Verdugo,</i> <i>Andrés Pérez-González, María Dolores Tonon, Verónica Pinos, Piercossimo Tripaldi.....</i>	47
SECADO DE HOJAS DE MUÑA (<i>MINTHOSTACHYS MOLLIS</i>): MODELADO, CINÉTICA Y PROPIEDADES TERMODINÁMICAS (Dried muña leaves (<i>Mintostachys mollis</i>): Modeling, kinetics and thermodynamic properties) <i>Reynaldo J. Silva Paz, Dante K. Mateo Mendoza, Amparo Eccoña Sota, Patricia A. Della Rocca.....</i>	60

Chemical composition of the foliage meal of *Tithonia diversifolia*

Composición química de la harina de follaje de *Tithonia diversifolia*

Carlos Olmo-González¹; Danis Manuel Verdecia-Acosta²; Luis Guillermo Hernández-Montiel³; Alcibiades Ojeda-Rodríguez⁴; Jorge Luis Ramírez-de la Ribera⁵; Yordan Martínez-Aguilar⁶

Abstract

With the objective of determining the nutritional constituents, amino acids and the content of secondary metabolites of the foliage meal of *Tithonia diversifolia*. For this, plant material was collected 70 days after regrowth. The percentages of DM, CP, P, Ca, Si, CF, NDF, ADF, ADL, Cel, Hcel, CC were determined; amino acid profile (methionine, cystine, methionine + cystine, lysine, threonine, aspartic acid, glutamic acid, proline, glycine, alanine, valine, isoleucine, leucine, serine, phenylalanine, arginine, histidine), and content of TT, TP, TCT, TBCT, FCT, Flv, Sap, Alk, Trit and TS. For statistical processing, descriptive techniques (mean and standard deviation) were used. The plant material of *Tithonia diversifolia* analyzed showed percentages of 22.23, 2.62, 0.013, 45.7, and 29.8% and 6.09 MJ/kg (CP, Ca, P, NDF, ADF and ME). For the secondary metabolites, they presented concentrations of 5.35, 12.38, 13.7, 9.58, 4.15, 24.49, 0.86, 1.36, 7.71 and 10.75 g/kg MS for total tannins, total phenols, total condensed tannins, total bound condensed tannins, free condensed tannins, flavonoids, alkaloids, saponins, triterpenes and total steroids). The highest concentrations of amino acids were for lysine, aspartic acid, glutamic acid, proline, glycine, alanine, valine, leucine, serine and phenylalanine with values of 13-30 g/kg of protein. It is concluded that the foliage meal of *Tithonia diversifolia* presents an adequate relation in its quality.

Keywords

Foliage meal; basic bromatology; amino acids; secondary metabolites.

Resumen

El presente estudio se enfoca en determinar los constituyentes nutritivos, aminoácidos y el contenido de metabolitos secundarios de la harina de follaje de *Tithonia diversifolia*. Para esto se recolectó el material vegetal a los 70 días de rebrote. Se determinaron los porcentajes de MS, PB, P, Ca, Si, FB, FND, FAD, LAD, Cel, Hcel, CC; perfil de aminoácidos (metionina, cistina, metionina + cistina, lisina, treonina, ácido aspártico, ácido glutámico, prolina, glicina, alanina, valina, isoleucina, leucina, serina, fenilalanina, arginina, histidina), y contenido de TT, FT, TCT, TCLT, TCL, Flv, Sap, Alc, Trit y ET. Para el procesamiento estadísticos se utilizaron técnicas descriptivas (media y desviación estándar). El material vegetal de *Tithonia diversifolia* analizado mostró porcentajes de 22.23, 2.62, 0.013, 45.7, y 29.8 % y 6.09 MJ/kg (PB, Ca, P, FND, FAD y EM). Para los metabolitos secundarios presentaron concentraciones de 5.35, 12.38, 13.7, 9.58, 4.15, 24.49, 0.86, 1.36, 7.71 y 10.75 g/kg MS para taninos totales, fenoles totales, taninos condensados totales, taninos condensados ligados totales, taninos condensados libres, flavonoides, alcaloides, saponinas, triterpenos y esteroides). Las mayores concentraciones de aminoácidos fueron para lisina, ácido aspártico, glutámico, prolina, glicina, alanina, valina, leucina, serina y fenilalanina con valores de 13-30 g/kg de proteína. Se concluye que la harina de follaje de *Tithonia diversifolia* presenta una adecuada relación en su calidad.

Palabras clave

Alimentación, aminoácidos, metabolitos secundarios, pared celular, valor nutritivo.

- 1 Universidad de Granma, Cuba [colmog@udg.co.cu. <https://orcid.org/0000-0003-3517-3721>].
- 2 Universidad de Granma, Cuba [dverdeciaacosta@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-4505-4438>].
- 3 Universidad de Granma, Cuba [dverdeciaacosta@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-4505-4438>].
- 4 Universidad de Granma, Cuba [aojedar@udg.co.cu. <https://orcid.org/0000-0002-9927-0902>].
- 5 Universidad de Granma, Cuba [jramirezrivera1971@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-0956-0245>].
- 6 Escuela Agrícola Panamericana Zamorano. Honduras [ymartinez@zamorano.edu. <https://orcid.org/0000-0003-2167-4904>].

1. Introduction

The tropical zone contains the greatest genetic diversity in the world, which is expressed in a large number of vascular plants per unit area. However, despite this richness, animal feeding models have been based mainly on the use of few plant species. This is more valid in the case of fodder trees and shrubs that have not been properly used as animal feed (Valdivi -Navarro et al., 2020). In the study of feed systems used in hot climates, it is suggested that the sustainability of the system depends, largely, on the use of different local biological resources as an alternative for feeding non-ruminant species (Verdecia et al., 2018).

Thus, this concept calls for expanding the use of the diversity of species as providers of large volumes of feed for the animal. Given the diversity of forage species, there is a vital need to study and recommend promising species for specific agro-ecological environments and biomass production systems, mainly considering their nutritional value (Herrera et al., 2017). In this sense, one of the species with high potential and widespread in the tropics is *T. diversifolia*, commonly known as buttercup, false sunflower, or Mexican sunflower, it has a wide edaphoclimatic adaptation as it has been reported in more than 50 countries. This fodder plant as a high biomass production and more than chemical composition compared to most tree species in tropical conditions. This perennial shrub contains low values of acid detergent fiber (ADF) and neutral detergent fiber (NDF), high content of nitrogen and calcium, as well as acceptable percentages of degradation and content of non-structural carbohydrates.

Although, some secondary metabolites responsible for biological activity such as saponins, tannins, essential oils, flavonoids that act as antioxidants, anticancer, antiparasitic and reproductive stimulants are known, however, studies are insufficient to elucidate the impact of the concentration of these secondary metabolites on the biological response of poultry (Rivera et al., 2018). Thus, the shrubby plant *Tithonia diversifolia* could contribute to reducing the use of imported conventional foods and lowering production costs in poultry and other non-ruminant species (Martínez et al., 2011). Therefore, it is necessary to increase knowledge about the nutritional value of foliage to be used in animal diets. The aim Therefore, the objective of this research was to evaluate the effect of regrowth age on the nutritional quality of *Tithonia diversifolia* foliage meal.

2. Metodology

Experimental location, sample collection and preparation

The research was carried out in the period from May to June 2017, in the area of The D til, Bayamo-Granma, Cuba. For the determination of the chemical composition, amino acids, and quantification of the secondary metabolites of the flour of the green material of *Tithonia diversifolia*, the forage was taken at 70 days of age, in an area of 20 hectares of the crop. The soil of the experimental area was Fluvisol (Soil Survey Staff, 2014), with a 6.4 (pH). The content of 2.2 (P_2O_5), 33.05 (K_2O), 3.7 (total Nitrogen) of mg/100g of soil and organic matter of 3.1%.

During this so-called rainy period in the region, rainfall was 893.67 mm; the average, minimum, and maximum temperature registered values of 26.73, 22.31, and 33.92  C, respectively. The material was manually separated from the leaves and petioles less than 2 mm from the stems, considered as edible biomass (Verdecia et al., 2018). After drying the sample in a dark, and ventilated place for a period of 12 days; the milling was carried out in a hammer mill to a particle size of 1mm and they were stored in amber bottles until analysis in the laboratory.

Determination of chemical composition, amino acids and secondary metabolites

Dry matter (DM), crude protein (CP), crude fiber (CF), P, Ca, and Si according to the AOAC (2005), while neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF), acid detergent lignin (ADL), cellulose (Cel), hemicellulose (Hcel), cell content (CC) according to Goering & Van Soest (1970). Metabolizable energy (ME) according to the Nutrition of the European Federation of Branches and Subcommittee Energy of the Working Group (1989) was calculated. In addition, the amino acid profile in the foliage of *Tithonia diversifolia* was quantified by high performance liquid chromatography (HPLC) (Reverter et al., 1997).

Secondary metabolites were quantified according to the following analyses: The Folin-Ciocalteu method for total phenols (TP) and total tannins (TT), before and after treatment of the extracts with polyvinylpyrrolidone (PVPP) described by Makkar (2003). Total condensed tannins (TCT), free condensed tannins (TCL) and total condensed tannins attach (TCTA) by the n-butanol/HCl/Fe³⁺ method (Porter et al. 1986). Flavonoids (Flav) according to Boham and Kocipai-Abyazan (1994). Saponins (Sap) by the method described by Obdoni and Ochuko (2001). Triterpenes (Trit) according to Jie-Ping & Chao-Hong (2006). Total steroids (TS) by Galindo et al. (1989) and the alkaloids (Alk) by the method described by Muzquiz et al. (1994).

Statistical analysis

Data were analyzed using descriptive statistics and the mean and standard deviation (SD) were determined using the Statistic Version 6.0 for Windows program.

3. Results

The foliage meal of *Tithonia diversifolia* showed in its chemical composition percentages of 22.23% in CP, 2.62% Ca, 0.013% P, 45.7% NDF, 29.8% ADF and 6.09 MJ/kg of ME (Table 1).

Regarding the results of the concentration of secondary compounds (table 2), low amounts of 5.35 were found; 12.38; 13.7; 9.58; 4.15; 24.49; 0.86; 1.36; 7.71 and 10.75 g/kg MS for TT, TP, TCT, TCTA, FCT, Flv, Sap, Alk, Trit and TS, respectively; which can be considered low compared to other species.

Table 1. Chemical composition of the foliage meal of *Tithonia diversifolia*

Components	Content	SD±
DM, %	88,91	0,34
CP, %	22,23	0,04
CF, %	18,51	0,06
Ca, %	2,62	0.003
P, %	0,013	0.005
Si, %	3,44	0,012
NDF, %	45,7	0,45
ADF, %	29,8	0,36
ADL, %	7,18	0,23
Hcel, %	16,48	0,05

Cel, %	16,74	0,06
CC, %	59,65	0,76
ME, MJ/kg	6.09	0,049

Dry matter (DM), Crude protein (CP), Crude fiber (CF), Calcium (Ca), Phosphorus (P), Silica (Si), Neutral Detergent Fiber (NDF), Acid Detergent Fiber (ADF), Acid Detergent Lignin (ADL), Hemicellulose (Hcel), Cellulose (Cel), Cell content (CC) and Metabolizable energy (ME)

Table 2. Secondary metabolites in the foliage meal of *Tithonia diversifolia*

Secondary metabolites	(g/kg MS)	SD±
TT	5,35	0,003
TP	12,38	0.678
TCT	13,7	0.598
TCTA	9,58	0,023
FCT	4,15	0,045
Flv	24,49	2,988
Sap	1,36	0.002
Alk	0,86	0.023
Trit	7,71	0,122
TS	10,75	0,892

Total tannins (TT), Total phenols (TP), Total condensed tannins (TCT), Total condensed tannins attach (TCTA), Free condensed tannins (FCT), Flavonoids (Flv), Saponins (Sap), Alkaloids (Alk), Triterpenes (Trit) and Total steroids (TS)

The highest concentrations of amino acids (table 3) in the foliage meal of *T. diversifolia* were for phenylalanine, serine, lysine, proline, leucine, aspartic acid, valine, glutamic acid, alanine and glycine with values of 13-30 g/kg of protein.

Table 3. Amino acid content in the foliage meal of *Tithonia diversifolia*

Amino acid	(g/kg of crude protein)	SD±
Methionine	6,60	0,012
Cystine	5,12	0.234
Methionine + Cystine	11,72	0.894
Lysine	21,30	1,023
Threonine	12,96	0,466
Aspartic acid	29,98	1,883
Glutamic acid	21,06	0.987
Proline	21,21	1.011
Glycine	26,44	1,665
Alanine	19,12	0,887
Valine	24,11	1,112

Isoleucine	8,26	0,332
Leucine	20,67	0,765
Serine	19,55	0,643
Phenylalanine	13,32	0,534
Arginine	9,15	0,226
Histidine	3,33	0,045

4. Discussion

The reported of chemical composition (table 1) values are in the range described scientific reports for CP (16-23%); DM (5-10 MJ/kg DM); NDF (33-47%); ADF (15-30%); ADL (5-8%), Si (2-4%), Hcel (11-25), Cel (14-19%) and CC (40-60%) in *Piptocoma discolor*, *Hibiscus rosa-sinensis*, *Tithonia diversifolia*, *Clitoria fairchildiana*, *Trichanthera gigantea*, *Solanum rugosum*, *Gliricidia sepium*, *Leucaena leucocephala* and *Erythrina variegata* (Moriones-Ruiz & Montes-Rojas, 2017; Rivera et al., 2018; Riascos-Vallejo et al., 2020). These variabilities are attributed to the age of forage, and to the intrinsic characteristics of each species, although it is worth noting that it is within the range of many species used in livestock, so *Tithonia* constitutes an alternative for animal feed in production systems in the tropics.

The chemical characterization of feeds is one of the most important aspects for the successful development of livestock production and complements the *in vitro* and *in vivo* results. Thus, these chemical studies are essential to formulate diets considering the animal species, productive category, physiological state, and productive purpose (Betancourt et al., 2017), which will allow taking advantage of the available raw materials and lowering the production costs associated with feeding (Martínez et al, 2021).

In tropical countries there is a great diversity of plants with these characteristics, among them *Tithonia diversifolia* (Hemsl.) Gray (1883), which can be used in more environmentally friendly environments, with better responses in animal welfare and better feed conversion, which could contribute to more competitive livestock systems (Parra-Ortiz et al., 2019; Cabrera-Núñez et al., 2019). In this sense, there is evidence that species of non-legume plants such as *Tithonia diversifolia* accumulate similar nitrogen in their leaves as legumes, have high levels of phosphorus, high number of roots, good ability to take up the few nutrients from the soil, wide range of adaptation, tolerate conditions of acidity and low fertility in the soil, it can withstand pruning at ground level, it has fast growth and low demand for inputs and management for its cultivation. In addition, information is available on its use in the feeding of non-ruminant species such as birds in the form of flour (Mejía-Díaz et al., 2017).

The protein values (22.23%) coincide with those reported by Verdecia et al. (2021) who reported that *Tithonia diversifolia* has high protein values of 22.6%, which show that this plant can be used as daily feed in ruminants and non-ruminants. Thus, due to the protein content (22.23%), its low cell wall content (45.7; 29.8; 7.18, 16.48; 16.74%; FDN, ADF, ADL, Cel and Hcel, respectively) and the adequate cell content (59.65%), this forage (*Tithonia diversifolia*) is a good candidate as raw material for feed due to its excellent ratio of nutrients in its composition. Likewise, Cardona-Iglesias et al. (2017); Gallego-Castro et al. (2017), point out that this species

is recognized for its high capacity to accumulate nitrogen in its leaves, phosphorus, potassium, and soluble carbohydrates.

In studies by Cabanilla-Campos et al. (2021), when evaluating the effect of the cutting system (30 to 75 days) on the nutritional value of *Tithonia diversifolia*, the CP ranged between 12 and 24 %, NDF between 41 and 47% and ADF between 29 and 35%, which denoted the possibility of considering this species as promising of interest for animal production. While Lodoño et al. (2019); Navas and Montaña (2019), reported similar values in CP, NDF, ADF and ADF (18-25; 40-64; 17-48 and 6-22%) and higher in energy with 8.75 MJ/kg of DM. This shows that the cutting age, selected plant material, management and soil and climatic conditions can directly influence the chemical composition.

authors as Pérez et al. (2009) and Verdecia et al. (2011) stated that *T. diversifolia* is a plant that is characterized by excellent quality, by its adequate ratio of nutrients in its foliage and reported values of NDF (43.79 ± 2.96) and ADF (27.81 ± 3.60) respectively. The NDF levels in the investigated plant (45.7%) are higher than those reported by Rosales (1996), who found values of 35.3%, while for FDA (29.8-30.4%) the results were similar, these differences may be due to the material collected, analytical technique and quality of the reagents used.

For secondary metabolites (table 2) In this sense, Verdecia et al. (2014; 2021) when studying *L. leucocephala*, *G. sepium*, *E. variegata*, *T. diversifolia*, *N. wightii* and *T. labialis* found that *T. diversifolia* and *G. sepium* comprehensively presented the best results in terms of the chemical composition and the lowest in the content of secondary metabolites. Likewise, Millán-Domínguez et al. (2017); Quintanilla-Medina et al. (2018); Verdecia et al. (2020) reported high concentrations of secondary metabolites (total tannins, condensed, flavonoids, saponins) in *Moringa oleifera*, *Samanea saman*, *Leucaena leucocephala* and *Erythrina variegata*, which exceed concentrations of 40, 60, 60 and 50 g/kg DM, respectively, and could affect the metabolism and productive performance of non-ruminant species.

On the other hand, Riascos-Vallejos et al. (2020), when evaluating several tree species, such as *Piptocoma discolor*, *Hibiscus rosa-sinensis*, *Tithonia diversifolia*, *Clitoria fairchildiana*, *Trichantera gigantea*, *Solanum rugosum*, found that *Tithonia diversifolia* reported the lowest results in terms of phenol concentration, condensed tannins and total alkaloids (31.6; 2.8 and 6.3 g/kg DM), considering the comparison with the average of the rest of the species with 33.5; 3.62 and 5.58 g/kg DM. This confirms that the values of these compounds in *T. diversifolia* are below those reported in the edible fraction of some legumes of production systems in the tropics, which demonstrates the quality of this species to be used in the animal feeding.

Lezcano-Más et al. (2016); Rivera et al. (2018); Verdecia et al. (2018) who found in the foliage of *T. diversifolia* the presence of Alk, Sap, cardiogenic carbohydrates, tannins, Flv and TS, from low to medium concentrations, quantities that do not affect consumption and digestibility. These compounds are the product of the action of the defense mechanism of plant species; hence, their fluctuations will depend on the behavior of climatic variables, types of soil and nutrient intake; as well as the attack of pests, diseases, and herbivores (Valdivié-Navarro et al., 2020).

Although tannins (table 2) are considered anti-nutritional factors, however, when used in small concentrations in diets, they are efficient bactericides, fungicides, antioxidants, mineral binders, and astringents (Nawab et al. 2020), thus the inclusion of tannins is suggested. These beneficial polyphenols in small amounts in poultry and other non-ruminant diets (Martínez et al., 2021). The results found in the current investigation ratify the low levels of this compound in the foliage of *Tithonia*, aspects that ratify it as a good local raw material for the formulation of alternative breaths for non-ruminants

The results for amino acid (table 3) coincide with those reported by Fuentes-Martínez et al. (2019) which reported low concentrations of essential amino acids, when compared to other plant sources such as *Phaseolus lunatus*, *Vigna unguiculata*, *Cajanus cajan* and *Vigna radiata* with amounts of 42-122 g/kg of protein. These differences are due to the intrinsic characteristics of each species, management, age, part of the plant and geographic area (Miquilena & Higeura-Moros, 2012; Marrugo-Ligardo et al., 2016).

In this sense, Mejías-Díaz et al. (2017) obtained similar results, when carrying out a comparative study of *T. diversifolia* with several forage species (*M. sativa*, *M. alba*, *C. clandestinus*) and soybean meal where, they found no differences in amino acid content between forages, although it was lower than soybean meal, where on average the forages presented 19 % of protein notably below the 47 % of soybean meal. Hence, the nutritional potential depends to a great extent on its protein quality, on the type and quantity of amino acids it contains, which is a determining factor in its nutritional assessment, since protein quality establishes the contributions of nitrogen and essential amino acids for the animal organism. From a nutritional point of view, protein is a macronutrient present in feed. The importance of the protein present in the diet is due to its ability to provide amino acids to attend to the maintenance of body protein and the increase of this during growth, thus, a better amino acid profile will be able to predict the impact of a new food on productivity and edible production (Basyuni & Wati, 2017; Zhou et al., 2017; Feng et al., 2020).

5. Conclusions and recommendations

The foliage meal of *Tithonia diversifolia* has an adequate relationship in its chemical composition, with a low content of secondary metabolites and a good balance of essential and non-essential amino acids, these chemical characteristics make this forage an alternative protein feed in the diet of non-ruminant animals.

We recommend carrying out research where the animal response is evaluated, and the inclusion percentages from which the biological response is affected by the presence of secondary metabolites.

References

- AOAC. (2005). *Official methods of analysis of AOAC International* (18.^a ed). AOAC International. <https://t.ly/3NZDV>
- Basyuni, M., & Wati, R. (2017). Bioinformatics analysis of the oxidosqualene cyclase gene and the amino acid sequence in mangrove plants. *Journal of Physics: Conference Series*, 801, artículo 012011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/801/1/012011>.
- Betancourt, J. A., Núñez, L. A., & Castaño, G. A. (2017). Supply of *Tithonia diversifolia* silage alone or mixed with cassava bran in broilers diet. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 20(2), 203–213. <https://bit.ly/3ReDNNu>
- Boham, B. A., & Kocipai-Abyazan, R. (1994). Flavonoids and condensed tannins from leaves of Hawaiian *Vaccinium vaticulatum* and *V. calycynium*. *Pacific Science*, 48(4), 458–463. <http://hdl.handle.net/10125/2298>
- Cabanilla-Campos, M. G., Meza-Bone, C. J., Avellaneda-Cevallos, J. H., Meza-Castro, M. T., Vivas-Arturo, W., & Meza-Bone, G. A. (2021). Desempeño agronómico y valor nutricional en *Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A Gray bajo un sistema de corte. *Revista Ciencia y Tecnología*, 14(1), 71–78. <https://doi.org/10.18779/cyt.v14i1.450>

- Cabrera-Núñez, A., Lammoglia-Villagomez, M., Alarcón-Pulido, S., Martínez-Sánchez, C., Rojas-Ronquillo, R., & Velázquez-Jiménez, S. (2019). Árboles y arbustos forrajeros utilizados para la alimentación de ganado bovino en el norte de Veracruz, México. *Abanico Veterinario*, 9(enero-diciembre), 1–12. <http://dx.doi.org/10.21929/abavet2019.913>
- Cardona-Iglesias, J. L., Mahecha-Ledesma, L., & Angulo-Arizala, J. (2017). Efecto sobre la fermentación *in vitro* de mezclas de *Tithonia diversifolia*, *Cenchrus clandestinum* y grasas poliinsaturadas. *Agronomía Mesoamericana*, 28(2), 405–426. <https://bit.ly/3ajRmL3>
- Feng, X., Xu, S., Li, J., Yang, Y., Chen, Q., Lyu, H., Zhong, C., He, Z., & Shi, S. (2020). Molecular adaptation to salinity fluctuation in tropical intertidal environments of a mangrove tree *Sonneratia alba*. *BMC Plant Biology*, 20, artículo 178. <https://doi.org/10.1186/s12870-020-02395-3>
- Fuente-Martínez, B., Carranco-Jáuregui, M., Barrita-Ramírez, V., Ávila-González, E., & Sanginés-García, L. (2019). Efecto de la harina de *Tithonia diversifolia* sobre las variables productivas en gallinas ponedoras. *Abanico Veterinario*, 9(enero-diciembre), 1–12. <http://dx.doi.org/10.21929/abavet2019.911>
- Galindo, W., Rosales, M., Murgueitio, E., & Larrahondo, J. (1989). Sustancias antinutricionales en las hojas de guamo, nacedero y matarratón. *Livestock Research for Rural Development*, 1(1), 36–47. <http://www.lrrd.org/lrrd1/1/mauricio.htm>
- Gallego-Castro, L. A., Mahecha-Ledesma, L., & Angulo-Arizala, J. (2017). Calidad nutricional de *Tithonia diversifolia* Hemsl. A Gray bajo tres sistemas de siembra en el trópico alto. *Agronomía Mesoamericana*, 28(1), 213–222. <http://doi.org/10.15517/am.v28i1.21671>
- Goering, M.K., & Van Soest, P.J. (1970). Forage Fiber Analysis (apparatus, reagents, procedures and some applications). *Agricultural Handbook* No. 379, USDA, Washington DC. <https://naldc.nal.usda.gov/download/CAT87209099/pdf>
- Herrera, R. S., Verdecia, D. M., Ramírez, J. L., García, M., & Cruz, A. M. (2017). Relation between some climatic factors and the chemical composition of *Tithonia diversifolia*. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola*, 51(2), 271–279. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=193057228013>
- Jie-Ping, F., & Chao-Hong, H. (2006). Simultaneous quantification of three major bioactive triterpene acids in the leaves of *Diospyros kaki* by high-performance liquid chromatography method. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41(3), 950–956. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.01.044>
- Lezcano-Más, Y., Soca-Pérez, M., Roque-López, E., Ojeda-García, F., Machado-Castro, R., & Fontes-Marrero, D. (2016). Forraje de *Tithonia diversifolia* para el control de estronquídeos gastrointestinales en bovinos jóvenes. *Pastos y Forrajes*, 39(2), 133–138. <https://bit.ly/3PdETr7>
- Londoño, C. J., Mahecha, L. L., & Angulo, A. J. (2019). Desempeño agronómico y valor nutritivo de *Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A Gray para la alimentación de bovinos. *RECA: Revista Colombiana de Ciencia Animal*, 11(1), 1–13. <https://doi.org/10.24188/recia.v0.n0.2019.693>
- Makkar, H. P. S. (2003). Effects and fate of tannins in ruminant animals, adaptation to tannins, and strategies to overcome detrimental effects of feeding tannin-rich feeds. *Small Ruminant Research*, 49(3), 241–256. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4488\(03\)00142-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4488(03)00142-1)
- Marrugo-Ligardo, Y. A., Montero-Castillo, P. M., & Duran-Lengua, M. (2016). Evaluación nutricional de concentrados proteicos de *Phaseolus lunatus* y *Vigna unguiculata*. *Información Tecnológica*, 27(6), 107–114. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642016000600011>
- Martínez, R., Castelán, O. A., González, M., & Estrada, J. G. (2011). Nutritive value, *in vitro* fermentation and secondary metabolites of weeds and maize straw used for feeding dairy cattle. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 14(2), 525–536. <http://www.scielo.org.mx/pdf/tsa/v14n2/v14n2a14.pdf>
- Martínez, Y., Tobar, L. A., Lagos, H. M., Parrado, C. A., Urquía, A. M., & Valdiviá, M. (2021). Phytobiotic effect of *Anacardium occidentale* L. leaves powder on performance, carcass traits, and intestinal characteristics in broilers. *Brazilian Journal of Poultry Science*, 23(1). <https://doi.org/10.1590/1806-9061-2020-1362>

- Mejía-Díaz, E., Mahecha-Ledesma, L., & Angulo-Arizala, J. (2017). *Tithonia diversifolia*: Especie para ramoneo en sistemas silvopastoriles y métodos para estimar su consumo. *Agronomía Mesoamerica*, 28(1), 289–302. <https://doi.org/10.15517/am.v28i1.22673>
- Milián-Domínguez, J. C., Iglesias-Monroy, O., & Valdés-Hernández, H. (2017). Caracterización fitoquímica de *Samanea Saman*. Jacq Merr (algarrobo). *Revista Cubana de Ciencias Forestales*, 5(1), 49–61. <http://cfores.upr.edu.cu/index.php/cfores/article/view/158/html>
- Miquilena, E., & Higuera-Moros, A. (2012). Evaluación del contenido de proteína, minerales y perfil de aminoácidos en harinas de *Cajanus cajan*, *Vigna unguiculata* y *Vigna radiata* para su uso en la alimentación humana. *Revista Científica UDO Agrícola*, 12(3), 730–740. <https://bit.ly/3PaUpUs>
- Moriones-Ruiz, M. L., & Montes-Rojas, C. (2017). Aporte de *Tithonia diversifolia* en abonos orgánicos: Efecto en producción y suelo en Cauca, Colombia. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 15(2), 101–111. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(15\)101-111](https://doi.org/10.18684/BSAA(15)101-111)
- Muzquiz, M., Cuadrado, C., Ayet, G., De la Cuadra, C., Burbano, C., & Osagie, A. (1994). Variation of alkaloid components of lupin seeds in 49 genotypes of *Lupinus albus* from different countries and location. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 42(7), 1447–1450. <https://doi.org/10.1021/jf00043a011>
- Navas, A., & Montaña, V. (2019). Comportamiento de *Tithonia diversifolia* bajo condiciones de bosque húmedo tropical. *Revista de Investigaciones Veterinarias del Perú*, 30(2), 721–732. <http://www.scielo.org.pe/pdf/rivep/v30n2/a21v30n2.pdf>
- Nawab, A., Tang, S., Gao, W., Li, G., Xiao, M., An, L., Wu, L. & Liu, W. (2020). Tannin supplementation in animal feeding; mitigation strategies to overcome the toxic effects of tannins on animal health: A review. *Journal of Agricultural Science*, 12(4), 217. <https://bit.ly/3uu9ybs>
- Nutrition of the European Federation of Branches & Subcommittee Energy of the Working Group. (1989). *European table of energy values for Poultry feedstuffs* (3.^a ed). Spelderholt Institute for Poultry Research and Information Services.
- Obadoni, B. O., & Ochuko, P. O. (2002). Phytochemical studies and comparative efficacy of the crude extract of some haemostatic plants in Edo and Delta States of Nigeria. *Global Journal of Pure Applied Science*, 8(2), 203–208.
- Parra-Ortiz, D. L., Botero-Londoño, M. A., & Botero-Londoño, J. M. (2019). Biomasa residual pecuaria: Revisión sobre la digestión anaerobia como método de producción de energía y otros subproductos. *Revista UIS Ingenierías*, 18(1), 149–160. <https://revistas.uis.edu.co/index.php/revistauisingenierias/article/view/8343/8558>
- Pérez, A., Montejo, I. J., Iglesias, O. J., López, O. G., Martín, D. G., García, D. I., Milián, I., & Hernández, A. (2009). *Tithonia diversifolia* (Hemsl.) A. Gray. *Pastos y Forrajes*, 32(1), 1–15. <https://www.re-dalyc.org/pdf/2691/269119696001.pdf>
- Porter, L., Hrstich, L., & Chan, B. 1985. The conversion of procyanidins and prodelfinidins to cyanidin and delphinidin. *Phytochemistry*, 25(1), 223–230. [http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)94533-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0031-9422(00)94533-3)
- Quintanilla-Medina, J., Joaquín-Cancino, S., Martínez-González, J., Limas-Martínez, A., López-Aguirre, D., Estrada-Drouaillet, B., & Hernández-Meléndez, J. (2018). Usos de *Moringa oleifera* Lam. (Moringaceae) en la alimentación de rumiantes. *Agroproductividad*, 11(2), 89–93. <https://bit.ly/3InOY2A>
- Reverter, M., Lundh, T. & Lindberg, J.E. (1997). Determination of free amino acids in pig plasma by pre-column derivatization with 6-N-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimidyl carbamate and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B*, 696:1–8. [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347\(97\)00217-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-4347(97)00217-X)
- Riascos-Vallejos, A. R., Reyes-González, J. J., & Aguirre-Mendoza, L. A. (2020). Nutritional characterization of trees from the Amazonian piedmont, Putumayo department, Colombia. *Cuban Journal of Agricultural Science*, 54(2), 257–265. <https://cjasience.com/index.php/CJAS/article/view/951/1032>

- Rivera, J. E., Chará, J., Gómez-Leyva, J. F., Ruíz, T., & Barahona, R. (2018). Variabilidad fenotípica y composición fitoquímica de *Tithonia diversifolia* A. Gray para la producción animal sostenible. *Livestock Research for Rural Development*, 30(12), 1–20. <http://www.lrrd.org/lrrd30/12/rive30200.html>
- Rosales, M. (1996). *In vitro* assessment of the nutritive value of mixtures of leaves from tropical fodder trees [Tesis de PhD, Oxford University]. Oxford University Research, pp. 86-98. <https://bit.ly/30QKpA8>
- Soil Survey Staff. (2014). Keys to soil taxonomy, 12th edn. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, Lincoln. https://www.nrcs.usda.gov/wps/PA_NRCSCConsumption/download?cid=stelprdb122094&ext=pdf
- Valdivié-Navarro, M., Martínez-Aguilar, Y., Mesa-Fleitas, O., Botello-León, A., Hurtado, C. B., & Velázquez-Martí, B. (2020). Review of *Moringa oleifera* as forage meal (leaves plus stems) intended for the feeding of non-ruminant animals. *Animal Feed Science and Technology*, 260, 114338. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2019.114338>
- Verdecia, D. M., Herrera, R. S., Ramírez, J. L., Bodas, R., Leonard, I., Giráldez, F. J., Andrés, S., Santana, A., Méndez-Martínez, Y., & López, S. (2018). Yield components, chemical characterization and polyphenolic profile of *Tithonia diversifolia* in Valle del Cauto, Cuba. *Cuban Journal of Agricultural Science*, 52(4), 457–471. <https://bit.ly/3Az0bvi>
- Verdecia, D. M., Herrera, R. S., Ramírez, J. L., Leonard, I., Bodas, R., Andrés, S., Giráldez, F. J., Valdés, C., Arceo, Y., Paumier, M., Santana, A., Álvarez, Y., Méndez, Y., & López, S. (2020). Effect of age of regrowth, chemical composition and secondary metabolites on the digestibility of *Leucaena leucocephala* in the Cauto Valley, Cuba. *Agroforestry Systems*, 94, 1247–1253. <https://doi.org/10.1007/s10457-018-0339-y>
- Verdecia, D. M., Herrera, R. S., Ramírez, J. L., Leonard, I., Bodas, R., Prieto, N., Andrés, S., Giráldez, F. J., González, J. S., Arceo, Y., Paumier, M., Álvarez, Y., & López, S. (2014). Effect of re-growth age in the content of secondary metabolites from *Neonotonia wightii* in the Valle del Cauto, Cuba. *Cuban Journal of Agricultural Science* 48(2), 149–154. <https://bit.ly/3bRu5Au>
- Verdecia, D. M., Herrera, R. S., Ramírez, J. L., Paumier, M., Bodas, R., Andrés, S., Giráldez, F. J., Valdés, C., Arceo, Y., Álvarez, Y., Méndez-Martínez, Y., & López, S. (2020). *Erythrina variegata* quality in the Cauto Valley, Cuba. *Agroforestry Systems*, 94, 1209–1218. <https://doi.org/10.1007/s10457-019-00353-z>
- Verdecia, D., Ramírez, J., Leonard, I., Álvarez, Y., Bazán, Y., Bodas, R., Andrés, S., Álvarez, J., Giráldez, F., & López, S. (2011). Calidad de la *Tithonia diversifolia* en una zona del Valle del Cauto. *REDVET: Revista Electrónica de Veterinaria*, 12(5), 1–13. <https://www.redalyc.org/pdf/636/63622168004.pdf>
- Verdecia, D.M., Herrera-Herrera, R.C., Torres, E., Sánchez, A.R., Hernández-Montiel, L.G., Herrera, R.S., Ramírez, J.L., Bodas, R., Giráldez, F. J., Guillaume, J., Uvidia, H., & López, S. (2021). Primary and secondary metabolites of six species of trees, shrubs and herbaceous legumes. *Cuban Journal of Agricultural Science* 55(1), 77-93. <http://scielo.sld.cu/pdf/cjas/v55n1/2079-3480-cjas-55-01-77.pdf>
- Zhou, C., Yu, H., Ding, Y., Guo, F., & Gong, X. J. (2017). Multi-scale encoding of amino acid sequences for predicting protein interactions using gradient boosting decision tree. *PLoS ONE*, 12(8), e0181426. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0181426>.

Sitios de disposición final de residuos sólidos abandonados en la Región de Sotavento del estado de Veracruz, México, utilizando herramientas SIG

Abandoned Solid Waste Final Disposal Sites in the Sotavento Region of the State of Veracruz, Mexico, using GIS tools

Manuel Alberto Susunaga Miranda¹, Benigno Ortiz Muñiz², María del Refugio Castañeda Chávez³, Fabiola Lango Reynoso⁴, María del Consuelo Hernández Berriel⁵

Resumen

En México, cuando los sitios de disposición final de residuos sólidos urbanos son clausurados o cumplen su ciclo de vida, las autoridades municipales los abandonan sin llevar a cabo procesos de remediación. En la Región de Sotavento, estado de Veracruz, México, por medio de los sistemas de información geográfica, entrevistas a los ayuntamientos y visitas de campo, se localizaron 9 basureros abandonados: dos rellenos sanitarios, dos sitios de disposición final controlados denominados tiraderos controlados, y cinco sitios de disposición final no controlados conocidos como tiraderos a cielo abierto. Los resultados utilizando Google Earth, permitieron determinar que estos basureros, en su conjunto, ocupaban un área de 366,852 m², con un volumen de residuos acumulados de 2,015,500m³ y una cantidad estimada de 2,498,571 toneladas de desechos confinados sin control. Tales resultados representan una serie de impactos ambientales que comúnmente no son detectados y cuyo conocimiento puede ser el punto de partida para su clausura de conformidad con la normativa mexicana aplicable.

Palabras clave

Percepción remota, basureros no controlados, contaminación, diagnóstico.

Abstract

In Mexico, when municipal solid waste final disposal sites are closed or complete their life cycle, municipal authorities abandon them without carrying out remediation processes. In the Sotavento Region, state of Veracruz, Mexico, through geographic information systems, interviews with municipalities and field visits, 9 abandoned dumpsites were located: two sanitary landfills, two controlled final disposal sites called controlled dumps, and five uncontrolled final disposal sites known as open-air dumps. The results using Google Earth made it possible to determine that these dumps, as a whole, occupied an area of 366,852 m², with an accumulated volume of waste of 2,015,500m³ and an estimated quantity of 2,498,571 tons of confined waste without control. Such results represent a series of environmental impacts that are commonly not detected and whose knowledge can be the starting point for its closure in accordance with the applicable Mexican regulations.

Keywords

Remote Sensing, Uncontrolled Dumpsites, Pollution, Diagnosis.

- 1 Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Veracruz, Veracruz, Veracruz, México (manuel.sm@veracruz.tecnm.mx). <https://orcid.org/0000-0002-5595-0914>
- 2 Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Veracruz, Veracruz, Veracruz, México (benigno.om@veracruz.tecnm.mx). <https://orcid.org/0000-0001-5211-9175>
- 3 Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Boca del Río, Boca del Río, Veracruz, México. (mariacastaneda@bdelrio.tecnm.mx) <https://orcid.org/0000-0002-9209-0431>.
- 4 Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Boca del Río, Boca del Río, Veracruz, México. (fabiolalango@bdelrio.tecnm.mx) <https://orcid.org/0000-0001-8359-434X>.
- 5 Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Toluca, estado de México, México. (mhernandezb@toluca.tecnm.mx) <https://orcid.org/0000-0002-3532-73167>

1. Introducción

Los residuos sólidos urbanos (RSU), comúnmente conocidos como desechos, se generan en la vida cotidiana y son el resultado de actividades domésticas, así como de algunas comerciales o de la limpieza de calles, parques y jardines. Están compuestos principalmente por envases, embalajes de productos alimenticios, sobras de alimentos, papel, madera, cartón y una fracción de residuos inorgánicos como plástico, vidrio y metales (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales [SEMARNAT], 2021). Dichos RSU son colocados en sitios de disposición final que no cuenta con las medidas y mecanismos de control, por lo tanto, contaminan el suelo, el agua y el aire, pues su descomposición genera un conjunto de gases denominados biogases, compuestos orgánicos volátiles y un líquido altamente tóxico denominado lixiviado (Vian-Pérez et al., 2019).

Los sitios de disposición final en México se caracterizan por tener diferentes grados de control sobre los RSU, desde cero infraestructura hasta complejos procesos tecnológicos de cobertura sanitaria, los cuales se clasifican según su funcionamiento en rellenos sanitarios, sitios de disposición final controlados y sitios de disposición final no controlados (Proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003, 2021) El relleno sanitario es una infraestructura para la disposición final de RSU y especiales (Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, 2003), el cual debe cumplir con la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003 (2004) que establece las *Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial*. Los sitios de disposición final controlados cuentan con al menos algún tipo de infraestructura (control de biogás, extracción de lixiviados, drenaje y material de cobertura, entre otros), los cuales en muchas ocasiones se ubican en lugares restringidos por la normativa nacional. Los sitios de disposición final no controlados denominados tiraderos a cielo abierto son básicamente espacios donde se depositan y acumulan los residuos sólidos municipales sin ningún control técnico, sanitario u operativo, ni de infraestructura para minimizar los impactos negativos en el medio ambiente (Lobo-García et al., 2016, Ferronato & Torreta, 2019).

Los sistemas de información geográfica (SIG) son herramientas para recopilar, gestionar, analizar, modelar y presentar datos espaciales para una amplia gama de aplicaciones (Ayaim et al., 2019), que permite establecer criterios espaciales, como el uso del suelo, la geología, la elevación y las pendientes que se pueden utilizar para ubicar y georreferenciar instalaciones ambientales como los sitios de disposición final de RSU (Mekuria et al., 2019). Es posible identificar las coberturas terrestres de un área de estudio y analizarlas a partir de imágenes satelitales con Google Earth (Mekuria et al., 2019), herramienta que se utiliza especialmente, en el manejo de residuos sólidos y en las evaluaciones para seleccionar los sitios de disposición final (Ali & Ahmad, 2020) en países en vías de desarrollo como México (Ayaim et al., 2019, Ariza-Aguilar et al., 2018), así como permite clasificar y determinar los cambios que ocurren en los sitios abandonados (Irfan et al., 2019), mediante el uso de técnicas de percepción remota (De Wet, 2016).

En México cuando un sitio de disposición final es abandonado, no suelen ser aislados, rehabilitados o monitoreados, sea por el desinterés político o por los recursos limitados del municipio donde se localiza (Morita, Pelinson, Elis et al., 2020). Dicho sitio se convierte en un pasivo ambiental que causa una serie de impactos a su entorno, debido a que los residuos allí depositados producen lixiviados que contaminan el suelo y las corrientes subterráneas (Fetter et al.,

2018) emiten gases tóxicos, malos olores y general accidentes como incendios y explosiones (Lobo-García et al., 2016), por consiguiente, ocasionan efectos adversos sobre el ambiente y la salud (Morita et al., 2020).

El análisis y la investigación de este estudio están enfocados en la ubicación geográfica real de los sitios de disposición final de RSU abandonados en la Región Sotavento en el estado de Veracruz, México, empleando técnicas de percepción remota mediante SIG, que permitirán identificar y caracterizar los sitios que deben ser clausurados (Proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003, 2021), así como determinar sus posibles impactos ambientales

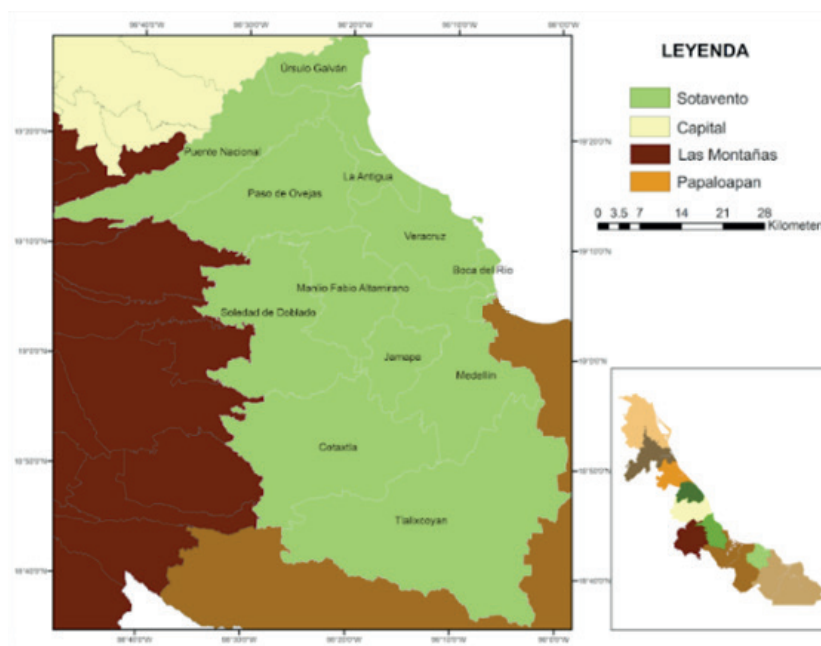
2. Metodología

a. Región de Sotavento en el estado de Veracruz, México

La Región de Sotavento en el estado de Veracruz está compuesta por 12 municipios que en conjunto tienen 3,961 km² de extensión territorial, que corresponde al 5.5% del territorio estatal (Gobierno del Estado de Veracruz & Secretaría de Finanzas y Planeación [Gobierno del Estado de Veracruz & SEFIPLAN], 2011) y una población, registrada hasta el 2020 de 1,085,751 habitantes, lo cual representa el 13.46% del total estatal (Instituto Nacional de Estadística y Geografía [INEGI], 2021)

La región limita al norte con la Región Capital, al este con el Golfo de México, al oeste con la Región de las Altas Montañas y al sur con la Región del Papaloapan, (Figura 1), la cual está conformada por los municipios La Antigua, Boca del Río, Cotaxtla, Jamapa, Manlio Fabio Altamirano, Medellín, Paso de Ovejas, Puente Nacional, Soledad de Doblado, Tlaxiucoyan, Úrsulo Galván y Veracruz (Gobierno del Estado de Veracruz & SEFIPLAN, 2013).

Figura 1. Región de Sotavento en el estado de Veracruz, México



Veracruz, Boca del Río y Medellín forman el área metropolitana más poblada del estado (Secretaría de Desarrollo Agrario, Territorial y Urbano, Consejo Nacional de Población & Instituto Nacional de Estadística y Geografía [SEDATU, CONAPO & INEGI], 2018) que, debido al crecimiento poblacional, la rápida urbanización, el progreso económico y el incremento del nivel de vida, es donde más ha aumentado la generación de residuos (Abdel-Shafy & Mansour, 2018). Jamapa, La Antigua, Manlio Fabio Altamirano, Soledad de Doblado y Úrsulo Galván son los municipios periféricos de la Ciudad de Veracruz (Figura 2), que pueden clasificarse como “municipios dormitorio”, conformados por comunidades mayoritariamente rurales. Los municipios de Cotaxtla, Paso de Ovejas, Puente Nacional y Tlalixcoyan, constituyen el mayor número de comunidades rurales relativamente alejadas del área metropolitana de la Ciudad de Veracruz.

b. Recopilación de la información

Se utilizaron técnicas cualitativas semiestructuradas como entrevistas para recolectar datos, además de las observaciones y la revisión de literatura. Se hicieron visitas técnicas a las autoridades de limpia pública de los municipios, entre ellos directores, regidores, secretarios de ayuntamiento y personal de limpieza, en general, para obtener información sobre la generación y recolección diaria de RSU y la ubicación de los sitios de disposición final, tanto en uso como abandonados.

c. Análisis de los sitios de disposición final abandonados

La ubicación de los sitios de disposición final abandonados, su área de cobertura, se llevó a cabo mediante los SIG y el análisis de imágenes satelitales con Google Earth (Tamrat et al., 2019; Kapilan & Elangoyan, 2018). La información proporcionada por los entrevistados fue analizada y comparada con la información del mapa digital de México V6 del INEGI (2022) y del listado de tiraderos a Cielo Abierto de la Procuraduría Estatal de Protección al Medio Ambiente (PMA, 2022).

La caracterización de los sitios de disposición abandonados de la Región de Sotavento se hizo mediante el uso de técnicas de teledetección (De Wet, 2016) utilizando fotografías satelitales de formato libre de Google Earth (Irfan et al., 2019), para representar los cambios en las capas de vegetación y el grado de perturbación espacial de los sitios seleccionados a partir de imágenes de los años 2005, 2010, 2015 y 2020.

d. Cálculo de las toneladas de residuos acumulados

Para calcular el volumen de residuos acumulados, se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Volumen de Residuos} = (\text{Área del SDF}) (\text{Altura Promedio de los SDF})$$

Donde:

SDF = sitio de disposición final

El volumen de los sitios de disposición abandonados se determinó multiplicando el área máxima determinada con las fotografías satelitales, utilizando Google Earth, por la altura promedio de dichos sitios, la cual es el resultado del seguimiento de las capas de cobertura con Google Earth.

Para calcular las toneladas acumuladas de residuos, se utilizó el valor medio del peso volumétrico de 500 kg/m³ para residuos no compactados o mal compactados, en el caso de tiraderos a cielo abierto, y de 1,300 kg/m³ para residuos compactados, destinados a Rellenos sanitarios y sitios controlados (Zekkos et al., 2006; Hanson et al., 2010).

3. Resultados

a. Generación de RSU en la Región de Sotavento

De acuerdo con la información documental y la generada en las entrevistas semiestructuradas, las cuales se llevaron a cabo en los municipios de la Región de Sotavento del estado de Veracruz, para 2019, se identificó un total de 1,282,500 toneladas/día de RSU entre los municipios de la Región de Sotavento (Tabla 1).

Tabla 1. Toneladas diarias de RSU en sitios de disposición final de la Región de Sotavento, Veracruz, México

Municipio	Toneladas por día		
	2019	2015	2011
Boca del Río	220.00	141.00	135.06
Cotaxtla	10.00	11.00	12.05
Jamapa	8.50	8.21	7.94
La Antigua	35.00	32.60	21.09
Manlio Fabio Altamirano	17.00	16.40	15.89
Medellín de Bravo	100.00	70.13	47.94
Paso de Ovejas	20.00	21.09	24.93
Puente Nacional	12.00	13.69	15.06
Soledad de Doblado	20.00	19.17	18.08
Tlaxiaco	20.00	16.43	15.61
Úrsulo Galván	20.00	20.00	20.00
Veracruz	800.00	700.00	600.00

Para 2019, los resultados de la Tabla 1 se obtuvieron de entrevistas hechas a las autoridades municipales en la semana comprendida entre el 6 y el 10 de enero de 2020, mientras que los datos de 2015 y 2011 se recopilaron de la Secretaría de Finanzas y Planeación del Gobierno del Estado de Veracruz (Gobierno del Estado de Veracruz & SEFIPLAN, 2015, 2019)

b. Identificación y ubicación de los sitios de disposición final abandonados

Una vez finalizado el recorrido en la región, y después de las entrevistas a los responsables de la gestión de los RSU y las visitas de campo, y de la revisión de fotografías satelitales de Google Earth se encontró que en el área de estudio para inicio del 2022 un total de 9 sitios de disposición final abandonados (Tabla 2)

Tabla 2. Localización de sitios de disposición final abandonados en la Región Sotavento, Veracruz, México

Municipio	Latitud	Longitud	Localidad
Boca del Río	19°07'15.08"N	96°07'45.27"W	9 de Marzo
La Antigua	19°15'04.91"N	96°18'06.27"W	Loma Iguana
La Antigua	19°20'15.85"N	96°19'15.78"W	Playa Oriente
La Antigua	19°23'28.63"N	96°24'02.97"W	José Cardel
Manlio Fabio Altamirano	19°03'54.16"N	96°22'24.77"W	Plataforma
Medellín de Bravo	18°53'27.80"N	96°07'46.77"W	El Guayabo
Puente Nacional	19°20'42.94"N	96°27'0.85"W	Chichicaxtle
Tlaxicoyan	18°43'27.85"N	96°09'54.55"W	Mata Verde
Veracruz	19°13'56.98"N	96°13'22.11"W	Carr. a Cardel

De los nueve sitios de disposición final abandonados (Figura 2), dos, en su momento, fueron rellenos sanitarios:

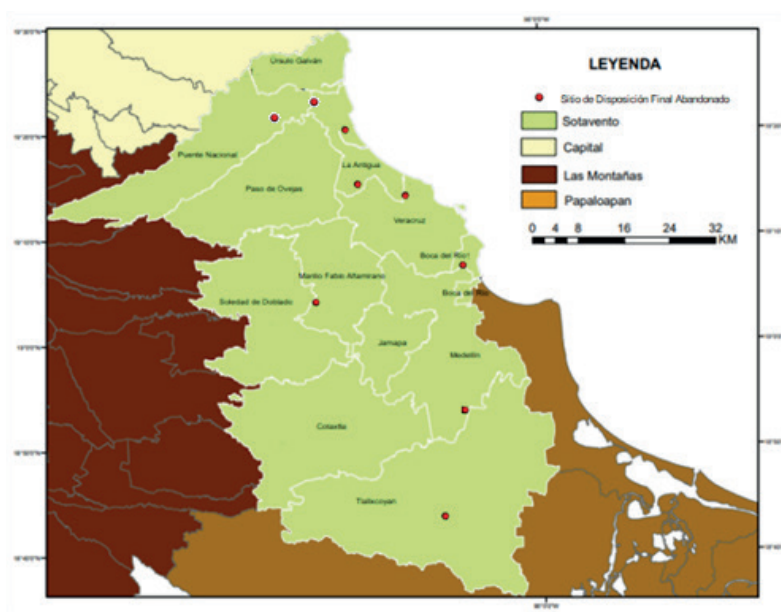
- El de la ciudad de Veracruz fue clausurado en 2019 por la Procuraduría de Medio Ambiente del Gobierno del Estado de Veracruz (Madrugal, 2019, agosto 14).
- El de Loma Iguana, en el municipio de La Antigua, fue construido en 2008. Hasta diciembre de 2021 no se ha dado inicio a su operación por no contar con la infraestructura adecuada para el acceso de acceso a la misma (Cortés & Toriz, 2021).

Los municipios de Boca del Río, Manlio Fabio Altamirano, Medellín de Bravo, Puente Nacional y Tlaxicoyan, en ese momento, contaban con sitios de disposición final ubicados en la Colonia 9 de Marzo, y en las comunidades de, La Plataforma, El Guayabo, Chichicaxtle y Mata Verde respectivamente, y el municipio La Antigua con dos sitios en las comunidades de Playa Oriente y José Cardel. Dichos sitios fueron abandonados por diversas razones, sin ninguna rehabilitación, por lo tanto, existe una consecuente amenaza para los ecosistemas (Susunaga-Miranda et al., 2016). En detalle:

- En 2003, el basurero municipal de Boca del Río fue abandonado por estar rodeado por la zona urbana, lo cual representaba un riesgo para el Área Natural Protegida Arroyo Moreno (López-Portillo et al., 2009).
- El tiradero de Manlio Fabio Altamirano, ubicado a la entrada de la congregación La Plataforma, dejó de recibir residuos en 2018, cuando expiró el contrato de arrendamiento con el ayuntamiento.
- El basurero municipal de Medellín de Bravo, situado en la congregación El Guayabo, dejó de utilizarse en 2014 cuando entró en operaciones el relleno sanitario que se construyó a un costado de este.
- El tiradero municipal de Puente Nacional localizado en el ejido Chichicaxtle operó hasta 2015 cuando se traslada la disposición de RSU a la localidad de Rinconada.
- El sitio de disposición final del municipio de Tlaxicoyan, ubicado a un costado de la carretera a Mata Verde, fue abandonado en 2018, debido a las constantes denuncias de los vecinos de la localidad (Barranco, 2017, septiembre 26).
- El basurero del municipio de La Antigua funcionó hasta 2010 en la congregación Playa Oriente; se tomó la decisión de abandonarlo a causa de las inundaciones provocadas por el huracán Karl en ese mismo año cuando fue trasladada la disposición de RSU a José Cardel.

- El tiradero del municipio de La Antigua en José Cardel operó desde 2011 hasta 2015 cuando se trasladó el sitio de disposición final municipal a la comunidad de José Ingenieros. Cabe mencionar que este sitio de disposición final geográficamente se localiza en el municipio de Puente Nacional, por el terreno es propiedad del ayuntamiento de La Antigua.

Figura 2. Sitios de disposición final abandonados



c. Características de los sitios de disposición abandonados

Las principales características (Tabla 3) de los sitios de disposición final de residuos sólidos en México están relacionadas con su funcionamiento y el grado de control sobre sus residuos, los cuales se pueden clasificar en relleno sanitario, sitios de disposición final controlados y sitios de disposición final no controlados (Proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003, 2021).

Tabla 3. Características de los sitios de disposición final abandonados en la Región de Sotavento, Veracruz, México

Municipio	Relleno sanitario	Sitio de disposición final controlado	Sitio de disposición final no controlado
Boca del Río		1	
La Antigua	1		2
Manlio Fabio Altamirano			1
Medellín de Bravo		1	
Puente Nacional			1
Tlaxiaco			1
Veracruz	1		

Los sitios de disposición final abandonados de Manlio Fabio Altamirano, La Antigua, Tlaxicoyan y Medellín de Bravo, no han tenido ningún proceso de rehabilitación, además de que tienen diferentes grados de desarrollo de la cubierta vegetal sobre ellos y, dadas las condiciones climáticas del área, han sido invadidos por pastos oportunistas (Figura 3) como el pasto (*Paspalum notatum*), estropajo (*Luffa aegyptiaca* P. Miller) y zacate cadillo (*Enneapogon desvauxii* P. Beauv).

Figura 3. Sitio de disposición final abandonado en Mata Verde, Tlaxicoyan



El sitio de disposición final abandonado de Boca del Río tiene un asentamiento humano, que se conoce como Colonia 9 de Marzo (Secretaría de Desarrollo Social y Medio Ambiente & Gobierno del Estado de Veracruz, 2006). La colonia está conformada por 150 casas residenciales y una estación de policía, solo el 18.75 % del sitio está libre de construcciones. En 2008, su extensión máxima era de 55,600 m², para 2020, restaban 10,425 m² de área libre, La diferencia de altura por la acumulación de los residuos es de 4 m como se muestra en la Figura 4.

Figura 4. Sitio de disposición final abandonado del municipio de Boca del Río, imágenes de Google Earth



La extensión máxima de los sitios de disposición final del municipio de La Antigua en la comunidad de Playa Oriente y José Cardel con base en la imagen satelital de 2005 (Figura 5, Figura 6) era de 7,348 m² y 20,570 m² respectivamente y tenían una altura promedio de 2 m, para 2020, en ambos toda el área se ha desarrollado una cubierta vegetal. Este también es el caso del sitio abandonado de La Plataforma, ubicado en el municipio de Manlio Fabio Altamirano, el cual tenía 14,515 m² de extensión (Figura 7)

Figura 5. Sitio de disposición final abandonado del municipio de La Antigua en la comunidad de Playa Oriente, imágenes de Google Earth



Figura 6. Sitio de disposición final abandonado del municipio La Antigua en la comunidad José Cardel, imágenes de Google Earth



Figura 7. Sitio de disposición final abandonado del municipio Manlio Fabio Altamirano en la comunidad de La Plataforma, imágenes de Google Earth



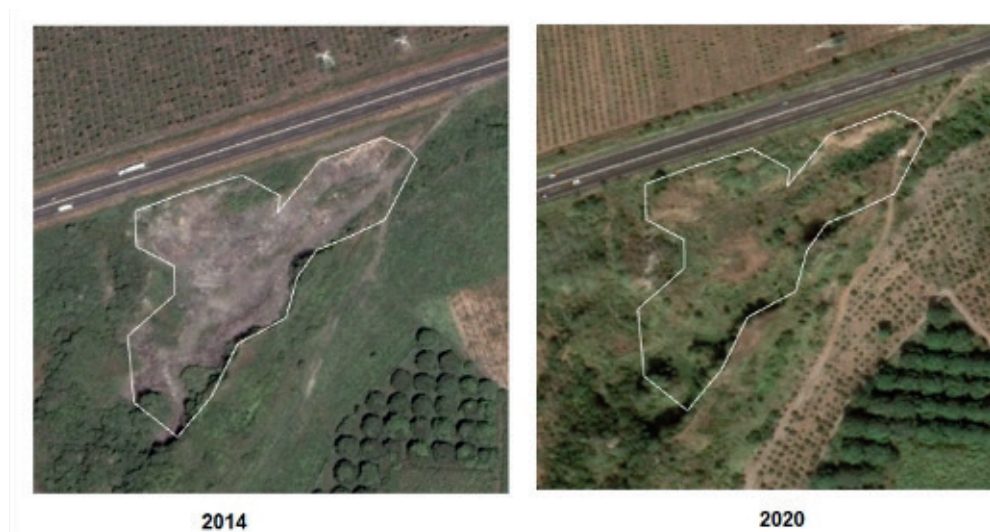
El sitio de disposición abandonado de El Guayabo en Medellín de Bravo funcionó desde 2010 hasta 2015, cuando se inició el depósito de los residuos de los municipios de Medellín y Boca del Río, en el relleno sanitario que se construyó en un predio anexo; sin embargo, este no ha sido rehabilitado. Dicho sitio, que tiene un área de 68,038 m² y una altura promedio de 2 m, fue desarrollado utilizando el método de áreas (Figura 8).

Figura 8. Sitio de disposición final abandonado del municipio Medellín de Bravo en la comunidad de El Guayabo, imágenes de Google Earth



El sitio de disposición final no controlado que abandonado en la comunidad de Chichicaxtle en Puente Nacional operó de 2010 a 2017, tenía una extensión máxima de 19,917 m² (Figura 9)

Figura 9. Sitio de disposición final abandonado del municipio Puente Nacional en la comunidad de Chichicaxtle, imágenes de Google Earth.



El sitio de disposición final no controlado abandonado Mata Verde en Tlaxcoyan funcionó hasta 2018, cuando se inició el depósito de los residuos en el relleno sanitario El Guayabo. este sitio, que tiene una superficie de 13,636 m² y una altura promedio de 2 m, se desarrolló utilizando el método área (Figura 10).

Figura 10. Sitio de disposición final abandonado del municipio Tlaxcoyan en la comunidad de Mata Verde, imágenes de Google Earth



El relleno sanitario de la ciudad de Veracruz, ubicado en terrenos de la Administración del Sistema Portuario Nacional Veracruz, tiene una superficie de 167,228 m² y un desnivel de hasta 25 m en algunas zonas. (Figura 11), por lo que la altura promedio es de 12.5 m. Dicho relleno está colapsado, hasta el grado de haber cubierto con desechos todas las instalaciones que se construyeron en su momento para evitar la contaminación (Susunaga-Miranda & Estévez-Garrido, 2018). Construido y operado de conformidad con la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMAR-NAT-2003 (2004), se dio inicio a su operación en 2000. Se estimó que tendría un tiempo de vida útil de 10 años, sin embargo, continuó operando hasta que toda la infraestructura existente (laguna de lixiviación, pozos de biogás, etc.) quedó cubierta de desechos, los cuales desbordaban su área original y producían constantemente incendios. La Procuraduría de Medio Ambiente del Estado de Veracruz lo clausuró en diciembre de 2019 (Cortés & Toriz, 2021).

Figura 11. Sitio de disposición final abandonado del municipio Veracruz a un costado de la Autopista Veracruz-Cardel, imágenes de Google Earth.



El relleno sanitario de Loma Iguana en el municipio de La Antigua, si bien fue diseñado y construido de conformidad con la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003 (2004), fue abandonado sin operar por problemas legales y la falta de acceso para los camiones recolectores. Se pretendía que fuera un sitio para depositar residuos de toda la zona metropolitana de Veracruz, pero, para 2021 la infraestructura se encontraba en total abandono, con maleza y acumulación de agua de lluvia en la laguna de lixiviados (Figura 12). Su área es de 27,240 m² y tiene una profundidad en la celda de desecho de 5 m. Cabe mencionar que en esta investigación se dejará fuera del cálculo del volumen y la cantidad de residuos ya que nunca se operó.

Figura 12. Sitio de disposición final abandonado del municipio de La Antigua en la congregación de Loma Iguana, imágenes de Google Earth



d. Residuos almacenados en sitios de disposición final abandonados

Para calcular los residuos se puede descartar el relleno sanitario Loma Iguana porque este sitio de disposición final nunca ha operado, es decir, carece residuos sólidos en su infraestructura. Para los sitios restantes de disposición final se consideraron las fechas de apertura y cierre (Tabla 4).

Tabla 4. Apertura y abandono de sitios de disposición final en la Región de Sotavento, estado de Veracruz, México

Municipio	Sitio de disposición final abandonado	Año de apertura	Año de cierre
Boca del Río	Col. 9 de Marzo	1990	2008
La Antigua	Loma Iguana	N/A	N/A
La Antigua	Playa Oriente	2005	2010
La Antigua	José Cardel	2010	2017
Manlio Fabio Altamirano	La Plataforma	2017	2018
Medellín de Bravo	El Guayabo	2010	2015
Puente Nacional	Chichicaxtle	2010	2017
Tlaxiucoyan	Mata Verde	2013	2018
Veracruz	Carretera Cardel	2000	2019

Nota: N/A No aplica

La cantidad acumulada de residuos se obtuvo al multiplicar el volumen por el peso volumétrico de 500 kg/m³ para residuos no compactados o mal compactados (La Antigua, Manlio Fabio Altamirano, Puente Nacional y Tlaxiucoyan) y 1,300 kg/m³ para residuos compactados

para rellenos sanitarios y rellenos controlados (Boca del Río, Veracruz y Medellín de Bravo). Los resultados tanto del volumen como de las toneladas se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Área máxima, volumen calculado y cantidad de residuos acumulados en los sitios de disposición abandonados en la Región de Sotavento, estado de Veracruz, México

Municipio	Sitio de disposición final abandonado	Área (m ²)	Volumen (m ³)	Volumen acumulado de residuos (Ton)
Boca del Río	Col. 9 de Marzo	55,600	222,400	289,120
La Antigua	Loma Iguana	N/A	N/A	N/A
La Antigua	Playa Oriente	7,348	14,696	7,348
La Antigua	José Cardel	20,570	41,140	20,570
Manlio Fabio Altamirano	La Plataforma	14,515	29,030	14,515
Medellín de Bravo	El Guayabo	68,038	136,076	176,898
Puente Nacional	Chichicastle	19,917	39,834	19,917
Tlalixcoyan	Mata Verde	13,636	27,272	13,636
Veracruz	Carr a Cardel	167,228	1,505,052	1,956,567

4. Discusión

Dado el incremento poblacional de los municipios de Veracruz, Boca del Río y Medellín de Bravo, que conforman del área metropolitana de la Ciudad de Veracruz (SEDATU & INEGI, 2015), así como la rápida urbanización, el desarrollo económico y un alto nivel de vida (Abdel-Shafy & Mansour, 2018), la generación de RSU se ha acelerado en comparación con los demás municipios de la Región Sotavento. En el caso particular de Tlalixcoyan, el incremento se debe a una mayor eficiencia en el sistema de recolección por parte del servicio de limpia. Jamapa, La Antigua, Manlio Fabio Altamirano, Soledad de Doblado y Úrsulo Galván son municipios periféricos de la Ciudad de Veracruz, que se pueden catalogar como municipios dormitorio. Estos presentan un leve incremento en la disposición de RSU, los cuales tienen recursos financieros insuficientes (Pokhrel & Viraraghavan, 2005), además de sitios de disposición final inadecuados o carecen de mecanismos para limitar la contaminación ambiental. Para los municipios de Paso de Ovejas, Cotaxtla y Puente Nacional, el descenso en la generación de residuos se debe principalmente a los problemas que tienen en sus sistemas de limpia pública, ya que son los municipios con el mayor número de comunidades rurales, y menor planificación en recolección (Hazra & Goel, 2009), además del número insuficiente de vehículos para recolectar y caminos en mal estado (Henry et al., 2006).

Un problema común en los sitios abandonados de la Región de Sotavento es el incendio espontáneo de los RSU, resultado de una combinación de factores como la falta de recursos, de personal, de infraestructura (Bernaché, 2015) o la quema de residuos (metales de llantas y cables eléctricos) para su valorización (Atencio-Pérez et al., 2013). Otro problema recurrente es la presencia pepenadores, quienes recolectan materiales que pueden ser reintegrados a los procesos productivos (Bernaché, 2015).

5. Conclusiones y recomendaciones

La gestión de los RSU en la Región de Sotavento del estado de Veracruz, México, se ha convertido en una prioridad para las autoridades municipales, pues con el aumento de la población, el crecimiento económico y el cambio en los hábitos de consumo ha provocado un incremento en la generación de residuos. Este crecimiento, ha ocasionado una saturación de los sitios de disposición final que, en su mayoría, carecen de instalaciones adecuadas, por consiguiente, constituye una amenaza potencial para la calidad del ambiente por la contaminación del aire y del suelo que los residuos generan.

Se deben considerar mecanismos para la disposición adecuada de los RSU en la zona periférica de la Ciudad de Veracruz, porque existe un solo relleno sanitario. Si bien tiene una buena cantidad de residuos, la mayor parte se deposita en sitios que no disponen de las instalaciones o infraestructuras adecuadas. Además, es importante que los trabajadores de limpieza pública porten equipo de protección personal para salvaguardar su salud e integridad.

Existe una falta de coordinación política entre los tres órganos de gobierno para corregir la falta de sitios de disposición final adecuados; por este motivo, la región solo cuenta con un relleno sanitario en la comunidad de El Guayabo del municipio de Medellín de Bravo, y uno sin uso en Loma Iguana que podría ser una alternativa para la Ciudad de Veracruz, la cual genera la mayor cantidad de residuos sólidos. Por su cercanía, ese servicio podría extenderse hacia los municipios de La Antigua, Úrsulo Galván y Puente Nacional.

Es fundamental que las autoridades municipales, responsables de la disposición final de los RSU, contemplen el cierre de los sitios de disposición final no controlados. Asimismo, deben enfocarse en que los abandonados sean clausurados, empleando técnicas adecuadas que cumplan con la normativa ambiental mexicana y garanticen un mínimo impacto al medio ambiente, con el fin de que estos dejen de ser pasivos ambientales.

Agradecimientos

Agradecemos al programa multisede del Doctorado en Ciencias Ambientales del Tecnológico Nacional de México del Instituto Tecnológico de Boca del Río/Instituto Tecnológico de Veracruz.

Referencias

- Abdel-Shafy H., & Mansour, M. (2018). Solid waste issue: Sources, composition, disposal, recycling, and valorization, *Egyptian Journal of Petroleum*, 27 (4), 1275–1290. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.07.003>.
- Ali, S., & Ahmad, A. (2020). Suitability analysis for municipal landfill site selection using fuzzy analytic hierarchy process and geo-spatial technique. *Environmental Earth Sciences* 79, artículo 227. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-08970-z>
- Atencio-Pérez, R., Reyes-López J., & Guevara-García, J. (2013). Evaluación de riesgo ambiental en un tiradero con quema de basura. *Revista Internacional Contaminación Ambiental*, 29 (3)107–117. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=37029665013>
- Ayaim, M., Fei-Baffoe, B., Sulemana, A., Miezah, K., & Adams, F.(2019). Potential sites for landfill development in a developing country: A case study of Ga South Municipality, Ghana. *Heliyon*, 5(10), e02537. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02537>

- Barranco R. (2017, septiembre 26). Alcaldía de Tlaxicoyan usa predio de comunidad como basurero al aire libre. *Al Calor Político*. <https://www.alcalorpolitico.com/informacion/alcaldia-de-tlaxicoyan-usa-predio-de-comunidad-como-basurero-al-aire-libre-245110.html>
- Bernaché, G. (2015). La gestión de los residuos sólidos: Un reto para los gobiernos locales. *Sociedad y Ambiente*, 1(7), 72–101. <https://doi.org/10.31840/sya.v0i7.1592>
- Cortés, A., & Toriz, V. (2021) Veolia, empresa que viola el título de Concesión en Veracruz. *La Silla Rota*. Consultado 17 de Julio de 2022 <https://lasillarota.com/especialeslr/veolia-empresa-que-vio-la-titulo-concesion-veracruz>
- De Wet, A. (2016). Discovering and characterizing abandoned waste disposal sites Using LIDAR and aerial photography. *Environmental & Engineering Geoscience*, 22(2), 113–130. <https://doi:10.2113/gsegeosci.22.2.113>
- Ferronato, N., & Torretta, V. (2019). Waste Mismanagement in Developing Countries: A Review of Global Issues. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(6), 1060 <https://www.mdpi.com/1660-4601/16/6/1060>
- Fetter, W., Boving, T., & Kreamer, D. (2018). *Contaminant hydrogeology* (3.a ed.). Waveland Press. Gobierno del Estado de Veracruz & Secretaría de Finanzas y Planeación. (2011). Estudios regionales para la planeación: Región Sotavento 2011 <http://www.veracruz.gob.mx/finanzas/wp-content/uploads/sites/2/2020/02/C-Reg-Sotavento-2011publ.pdf>
- Gobierno del Estado de Veracruz & Secretaría de Finanzas y Planeación. (2013). Programas regionales veracruzanos: Programa Región Sotavento 2013-2016. <http://www.veracruz.gob.mx/wp-content/uploads/sites/2/2014/04/uf07-pr-sotavento.pdf>
- Gobierno del Estado de Veracruz & Secretaría de Finanzas y Planeación. (2015). Sistema de información municipal: Cuadernillos municipales <http://ceieg.veracruz.gob.mx/cuadernillos-municipales-2015/>
- Gobierno del Estado de Veracruz & Secretaría de Finanzas y Planeación. (2019). Cuadernillos Municipales, Edición 2019. <http://ceieg.veracruz.gob.mx/2019/05/09/cuadernillos-municipales-2019/>
- Hanson, J., Yesiller, N., Stockhausen, S., & Wong, W. (2010). Compaction characteristics of municipal solid waste. *Civil and Environmental Engineering*, 136(8), 1095-1102. <https://ascelibrary.org/doi/full/10.1061/%28ASCE%29GT.1943-5606.0000324>
- Hazra, T., & Goel, S. (2009). Solid waste management in Kolkata, India: Practices and challenges. *Waste Management*, 29(1), 470–478. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.01.023>
- Henry, R., Yongsheng, Z., & Jun, D. (2006). Municipal solid waste management challenges in developing countries – Kenyan case study. *J. Waste Management*, 26(1), 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.03.007>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2022). Mapa digital de México V6 <http://gaia.inegi.org.mx/mdm6/?v=bGF00jE5LjA5MjE1LGxvbjotOTYyNDM1MTYsejo1LGw6YzExMXNlcnZpY2lvc3xjc2Rm>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2021) Censo de Población y Vivienda (2020), Panorama sociodemográfico de Veracruz de Ignacio de la Llave: Censo de Población y Vivienda 2020 https://www.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_estruc/702825198039.pdf
- Irfan, M., Houdayer, B., Shah, H., Koj, A., & Thomas, H. (2019). GIS-based investigation of historic landfill sites in the coastal zones of Wales (UK). *Euro-Mediterranean Journal of Environmental Integration* 4, 26. <https://doi.org/10.1007/s41207-019-0116-y>
- Kapilan, S., & Elangovan, K. (2018). Potential landfill site selection for solid waste disposal using GIS and multi-criteria decision analysis (MCDA). *Journal of Central South University*, 25, 570–585. <https://doi.org/10.1007/s11771-018-3762-3>
- Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. (2003). *Diario Oficial de la Federación*, 8 de octubre https://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/263_180121.pdf

- Lobo-García, A., Szantó, M., & Llamas, S. (2016). Cierre, sellado y reinserción de antiguos vertederos: Experiencias en Iberoamérica. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32 (Especial residuos sólidos), 123 –139.
- López-Portillo, J. Gómez, L., Lara-Domínguez, A., Ávila-Ángeles, A., & Vázquez-Lule, A. (2009). Caracterización del sitio de manglar Arroyo Moreno, en Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO). Sitios de manglar con relevancia biológica y con necesidades de rehabilitación ecológica. CONABIO, México, D.F
- Madrigal, J. (2019, agosto 14). PMA clausura de forma definitiva basurero a cielo abierto de la ciudad de Veracruz. Agencia de +Noticias RTV <https://www.masnoticias.mx/pma-clausura-de-forma-definitiva-basurero-a-cielo-abierto-de-la-ciudad-de-veracruz/>
- Morita, A., Pelinson, N., Elis, V., & Wendland, E. (2020). Long-term geophysical monitoring of an abandoned dumpsite area in a Guarani Aquifer recharge zone. *Journal of Contaminant Hydrology*, 230, 103623. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103623>
- Morita, A., Pelinson, N., & Wendland, E. (2020). Persistent impacts of an abandoned non-sanitary landfill in its surroundings. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(7). <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08451-7>
- Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003. (2004). Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial. *Diario Oficial de la Federación*, 20 de octubre. <https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/nom-083.pdf>
- Proyecto de modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-083-SEMARNAT-2003. (2021). Especificaciones de protección ambiental para la selección del sitio, diseño, construcción, operación, monitoreo, clausura y obras complementarias de un sitio de disposición final de residuos sólidos urbanos y de manejo especial. *Diario Oficial de la Federación*, 10 de mayo. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5617899&fecha=10/05/2021#gsc.tab=0
- Pokhrel, D., & Viraraghavan, T. (2005). Municipal solid waste management in Nepal: Practices and challenges. *Waste Management*, 25(5), 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.01.020>
- Secretaría de Desarrollo Agrario, Territorial y Urbano, Consejo Nacional de Población, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2018). Delimitación de las zonas metropolitanas de México 2015. México https://www.inegi.org.mx/contenido/productos/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_estruc/702825006792.pdf
- Secretaría de Desarrollo Social y Medio Ambiente & Gobierno del Estado de Veracruz (2006) Programa de Manejo del Área Natural Protegida “Arroyo Moreno”. Boca del Río-Medellín de Bravo, Ver. Coordinación General de Medio Ambiente http://repositorio.veracruz.gob.mx/medioambiente/wp-content/uploads/sites/9/2018/12/Programa-de-manejo_Arroyo-Moreno.pdf
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2021) Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos. Secretaría del Medioambiente y Recursos Naturales, Gobierno de México <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/554385/DBGIR-15-mayo-2020.pdf>
- Susunaga-Miranda, M., & Estévez-Garrido, B. (2018). Metales pesados en los lixiviados provenientes del basurero no controlado de la Ciudad de Veracruz. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, 5(6), 164–171. <http://reibci.org/publicados/2018/dic/3200111.pdf>
- Tamrat, M., Muralitharan, J., & Yahya, A. (2019). GIS and remote sensing based suitable site selection for solid waste disposal: A case study of Gondar Town, North West Ethiopia. *Journal of Academia and Industrial Research*, 8(2), 38–44 <http://jairjp.com/JULY%202019/03%20TAMRAT%20RESEARCH%20ARTICLE-JAIR%20JULY%20ISSUE.pdf>
- Vian-Pérez, J., Velasco-Pérez, A., García-Herrera, T. (2019) Residuos Sólidos Urbanos: Una problemática ambiental y oportunidad energética. *CIENCIAUANL: Revista de Divulgación Científico y Tec-*

nológica de la Universidad Autónoma de Nuevo León, 22(97), 44-51. <https://cienciauanl.uanl.mx/?p=9350>

Zekkos, D., Bray, J., Kavazanjian, E., Matasovic, N., Rathje, E., Riemer, M., &Stokoe II, K. (2006). Unit weight of municipal solid waste. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 132(20), 1250-126. [https://doi:10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2006\)132:10\(1250\)](https://doi:10.1061/(ASCE)1090-0241(2006)132:10(1250))

Evaluación de la calidad del suelo en núcleos poblados cercanos a la zona minera aurífera de Ponce Enríquez

(Soil quality assessment in populated areas near the gold mining zone of Ponce Enriquez)

Daniela Paz-Barzola¹, Kenny Escobar-Segovia², Samantha Jiménez-Oyola³

Resumen

El objetivo para llevar a cabo este estudio fue evaluar la calidad del suelo en los núcleos poblados cercanos a las áreas de explotación minera aurífera en el cantón Camilo Ponce Enríquez. Se analizó la concentración de metales pesados y metaloides (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, y Zn) en muestras del suelo recolectadas en áreas públicas, patios, jardines y zonas de cultivo. Como resultado, se identificó que la concentración de Ni y Cr superó el límite máximo permitido (LMP) establecido en el Texto Unificado de la Legislación Secundaria Medio Ambiental del Ecuador (TULSMA) en el 100 % de las muestras analizadas, mientras que la concentración de Cu y Zn fue superior al LMP en el 90 % de los sitios de los cuales se tomó la muestra. El Cd superó el LMP en 64 % de las muestras y el As y el Pb superaron el LMP en el 26 % y 21 % de las muestras, respectivamente. El Cd, As y Pb son elementos de especial preocupación debido a su elevada toxicidad y considerable presencia en la zona de estudio. En cuanto al análisis de pH, se obtuvo valores entre 3.31 y 8.21, lo cual indica condiciones ácidas en el 60 % de las muestras de suelo, posiblemente producto de la actividad antropogénica en el área. Se detectaron fuertes correlaciones positivas entre As-Cd, Cr-Ni, Cu-Ni y correlaciones moderadas entre Cr-Cu y Pb-Zn, lo que guarda relación con la mineralización del área. El análisis de conglomerados indicó que el clúster C1, caracterizado por un alto contenido de elementos potencialmente tóxicos, se encuentra mayoritariamente al sur del área de estudio. Estos resultados preliminares pueden servir como línea base para futuras investigaciones en la zona, pues remarcan la importancia de la evaluación en la calidad de los suelos en núcleos poblados en áreas mineras.

Palabras clave

Minería, metales pesados, correlación de Spearman, análisis de conglomerados, calidad de los suelos.

Abstract

The objective of the study was to evaluate soil quality in population centers near gold mining areas. The concentration of heavy metals and metalloids (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn) was analyzed in soil samples collected in public areas, yards, gardens, and cultivation areas. As a result, it was identified that the concentration of Ni and Cr exceeded the maximum permissible limit (MPL) established in the Unified Text of Secondary Environmental Legislation of Ecuador (TULSMA) in 100 % of the samples analyzed, while the concentration of Cu and Zn was higher than the MPL in 90 % of the sites sampled. Cd exceeded the MPL in 64 % of the samples, and As and Pb exceeded the MPL in 26 % and 21 % of the samples, respectively. Cd, As and Pb are elements of special concern due to their high toxicity and significant presence in the study area. Regarding pH analysis, values between 3.31 and 8.21 were obtained, indicating acidic conditions in 60 % of the soil samples, possibly as a result of anthropogenic activity in the area. Strong positive correlations were detected between As-Cd, Cr-Ni, Cu-Ni, and moderate correlations between Cr-Cu and Pb-Zn, which is related to the mineralization of the area. Cluster analysis indicated that cluster C1, characterized by a high content of potentially toxic elements, is mostly located south of the study area. These preliminary results can serve as a baseline for future research in the area, highlighting the importance of soil quality assessment in mining areas.

Keywords

Mining; heavy metals; Spearman correlation; cluster analysis; soil quality.

1 Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra-Ecuador [dpaz@espol.edu.ec, https://orcid.org/0000-0002-9966-6632].

2 Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra-Ecuador [kescobar@espol.edu.ec, https://orcid.org/0000-0003-1278-7640].

3 Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra-Ecuador [sjimenez@espol.edu.ec, https://orcid.org/0000-0002-3538-6754].

1. Introducción

La minería es una actividad indispensable para el desarrollo de las sociedades, sin embargo, es una de las actividades antropogénicas más contaminantes cuando no se ejecuta de forma adecuada (Bundschuh et al., 2012; Peng et al., 2022). Esta actividad contamina el medio ambiente cuando se liberan y transportan los elementos potencialmente tóxicos (EPT) al entorno, porque afectan al ecosistema y a la población (Kamunda et al., 2016; Ramappa & Muniswamy, 2017).

La acumulación de metales pesados en el suelo es una vía directa para que se introduzcan los EPT en el medio ambiente (Pernía Santos et al., 2018; Susunaga Miranda et al., 2021), los cuales afectan a la flora y fauna (Hernández-Baranda et al., 2019; Londoño Franco et al., 2016), y, consecuentemente, a la cadena alimenticia de los seres humanos (Lozano et al., 2022; Peng et al., 2022). Asimismo, la contaminación puede llegar al sistema hídrico a través de la escorrentía y contaminar el agua superficial y/o subterránea no solo en la zona minera, sino en una región más amplia (Escobar-Segovia et al., 2021; Wu et al., 2017).

En países en vías de desarrollo, la contaminación por actividad minera es latente y provoca un impacto en la situación cultural, física y socioeconómica de las poblaciones (Harish & David, 2015), pues en algunos casos los controles aplicados sobre el sector minero son ineficientes e inadecuados, y en otros, dichos controles no existen (Tarras-Wahlberg et al., 2001). Además, el incremento de la minería ilegal ha producido una grave contaminación ambiental en lo que respecta a los vertidos de los EPT. En Taltal, Chile, por ejemplo, se registraron valores altos de concentraciones de As, Cd, Cu, Zn y Pb relacionadas con los vertidos de una mina abandonada al noroeste de la ciudad (Reyes et al., 2020). Además, muchos casos de contaminación de los suelos en las áreas mineras han sido reportados en Latinoamérica y otras partes del mundo (Harish & David, 2015; Zelenkovskiy et al., 2021).

En Ecuador, la situación no es diferente y en casi todas las regiones mineras metálicas del país se han ido depositando a lo largo del tiempo volúmenes considerables de residuos que provienen de la actividad minera (Peña-Carpio & Menéndez-Aguado, 2016). En el país, la minería artesanal, pequeña, mediana y a gran escala es una actividad económica, en la cual el oro, la plata y el cobre son los principales productos del sector minero metálico (Ministerio de Energía y Recursos Natural No Renovables & Viceministerio de Minas, 2020). La extracción del oro en el sector de minería artesanal y de pequeña escala (MAPE) es una de las principales fuentes de ingreso, pues representa el 94 % del oro producido en Ecuador (Ministerio del Ambiente, Fondo para el Medio Ambiente Mundial, Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial & Artisanal Gold Council, 2020); sin embargo, en ciertas áreas mineras hay una gestión inadecuada de residuos, lo que ha producido la contaminación ambiental y, a su vez, la imagen negativa de la industria minera (Tarras-Wahlberg et al., 2001).

La zona de estudio de esta investigación se ubicó en el cantón de Ponce Enríquez, sector donde se asientan varias minas dedicadas a la extracción de material aurífero. Los investigadores que han desarrollado estudios en la zona han reportado altos contenidos de metales pesados y metaloides en las aguas superficiales y los sedimentos (Appleton et al., 2001; Carling et al., 2013; Prodeminca, 1998; Tarras-Wahlberg et al., 2000), además del riesgo potencial que supone para la salud de la población expuesta a los sedimentos contaminados en los ríos de la zona (Jiménez-Oyola et al., 2021); sin embargo, hay escasa información sobre la calidad de los suelos en las comunidades del sector. En este contexto, el objetivo para este estudio fue

evaluar la calidad del suelo en los núcleos poblados cercanos a las zonas de explotación minera aurífera de cara a una futura evaluación de riesgos para la salud de los habitantes del sector.

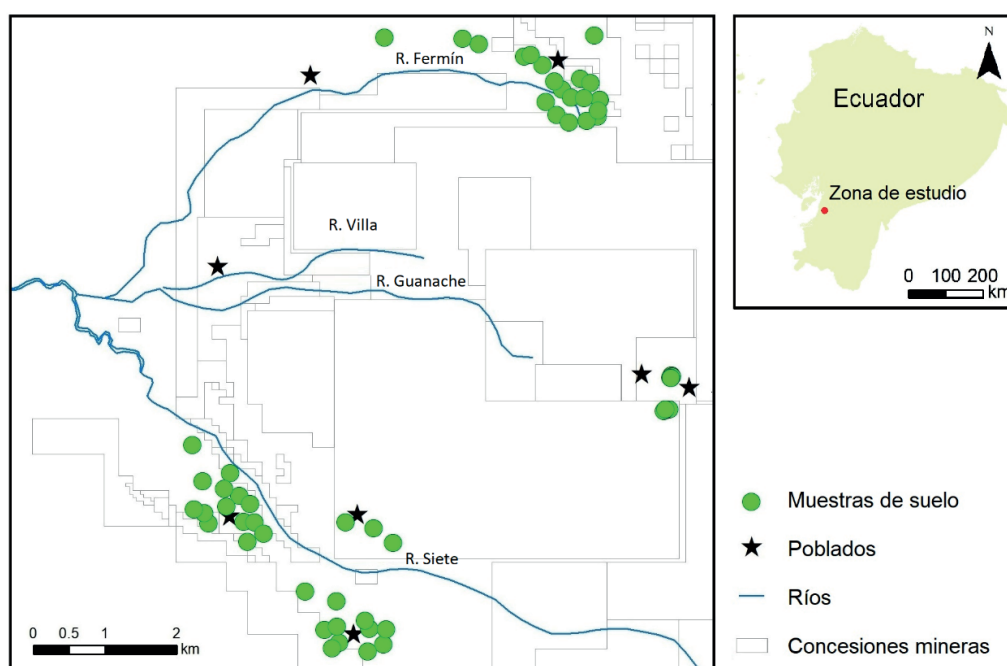
2. Metodología

2.1. Zona de estudio

El campo minero Ponce Enríquez está ubicado al suroeste del país en la provincia de Azuay. La geología de este distrito minero es parte de la Unidad geológica Pallatanga que limita la Cordillera Occidental, por lo que las formaciones datan del cretácico al cuaternario (Cuervas-Mons et al., 2017). Las actividades de exploración de la zona comenzaron en 1973 y la minería a pequeña escala se empezó a desarrollar a partir de la década de los 80 (Appleton et al., 2001).

Ponce Enríquez es una de las áreas mineras auríferas más importantes de Ecuador. En el campo minero Ponce Enríquez, según el catastro minero del país, hay un total de 352 concesiones mineras: 111 de pequeña minería, 233 de minería artesanal y 8 de libre aprovechamiento (ARCOM, 2017). Sin embargo, esta zona se ha caracterizado por escenarios de contaminación debido a la mala gestión de los residuos mineros (Appleton et al., 1996; Appleton et al., 2001; Escobar-Segovia et al., 2021; Ministerio del Ambiente de Ecuador & Programa de Reparación Ambiental y Social, 2015; Peña Carpio & Menendez-Aguado, 2016). El 60 % de ellas cuentan con instalaciones de relaves que por lo general están construidas sin las normas de seguridad que garantizan su estabilidad física y química (Jordá et al., 2017, julio 19–21), lo que ha ocasionado diversos escenarios de contaminación por la rotura de dichas instalaciones y la descarga de relaves a los ríos (Ruiz, 2020).

Figura 1. Localización de los sitios de muestreo



2.2. Muestreo y análisis de laboratorio

La campaña de muestreo se hizo en 2018, donde se recogieron 58 muestras del suelo (Figura 1). Las muestras fueron recolectadas con una pala en áreas públicas, patios, jardines y zonas de cultivo, a una profundidad de entre 5 y 20 cm. Después, fueron desagregadas, homogeneizadas, molidas y tamizadas (tamiz de 2 mm) para su posterior almacenamiento y análisis. La concentración de As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, y Zn se determinó mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Además, para asegurar la calidad de los resultados, se empleó material de referencia certificado NIST San Joaquin soil (2709a). Se obtuvo valores de desviación estándar menores al 5 %. La determinación de pH se estableció con un medidor multiparamétrico Orion Star A215 Thermo Scientific.

2.3. Procesamiento de los datos

Los datos se analizaron estadísticamente utilizando el *software* libre R (R Core Team, 2019). Se utilizó estadística descriptiva para evaluar la tendencia de los datos; además, se empleó el coeficiente de correlación de Spearman para evaluar las relaciones entre los elementos estudiados, dicho coeficiente se apoya en valores jerarquizados de cada variable, mas no en los datos que no estén procesados. La correlación de Spearman se emplea para evaluar la relación monótona que cambia al mismo tiempo entre dos variables continuas u ordinales; asimismo, permite evaluar relaciones en las que intervienen variables ordinales (Restrepo & Gonzáles, 2007). En este caso se evaluó la relación entre los metales y metaloides.

De igual forma, se hizo un análisis de conglomerados, o análisis clúster, multivariante utilizando el método de Ward, para estudiar las similitudes entre las observaciones en las muestras de los suelos y sus ubicaciones. El análisis de conglomerados es ampliamente aplicado para clasificar un conjunto de individuos en diferentes grupos bajo algún criterio de homogeneidad (López, 2018). Para este caso, el análisis de conglomerados se hizo en el lenguaje de programación R y los conglomerados se catalogaron de acuerdo con el contenido de los metales y metaloides en el suelo. A partir de los datos obtenidos, se elaboró un mapa con la distribución espacial de los conglomerados y se analizó el grado de contaminación según el contenido de metales y metaloides. Este proceso se llevó a cabo mediante el *software* ArcMap 10.8.1.

3. Resultados y discusión

3.1. Concentración de metales y metaloides en los suelos

El resumen estadístico de la concentración de metales pesados y metaloides en las muestras analizadas se presenta en la Figura 2, mientras que en la Figura 3 constan los patrones de distribución espacial de los elementos analizados en comparación con los lineamientos de calidad establecidos por la legislación ecuatoriana en el TULSMA (Decreto Ejecutivo 3516, 2015). En cuanto al LMP, se observó que

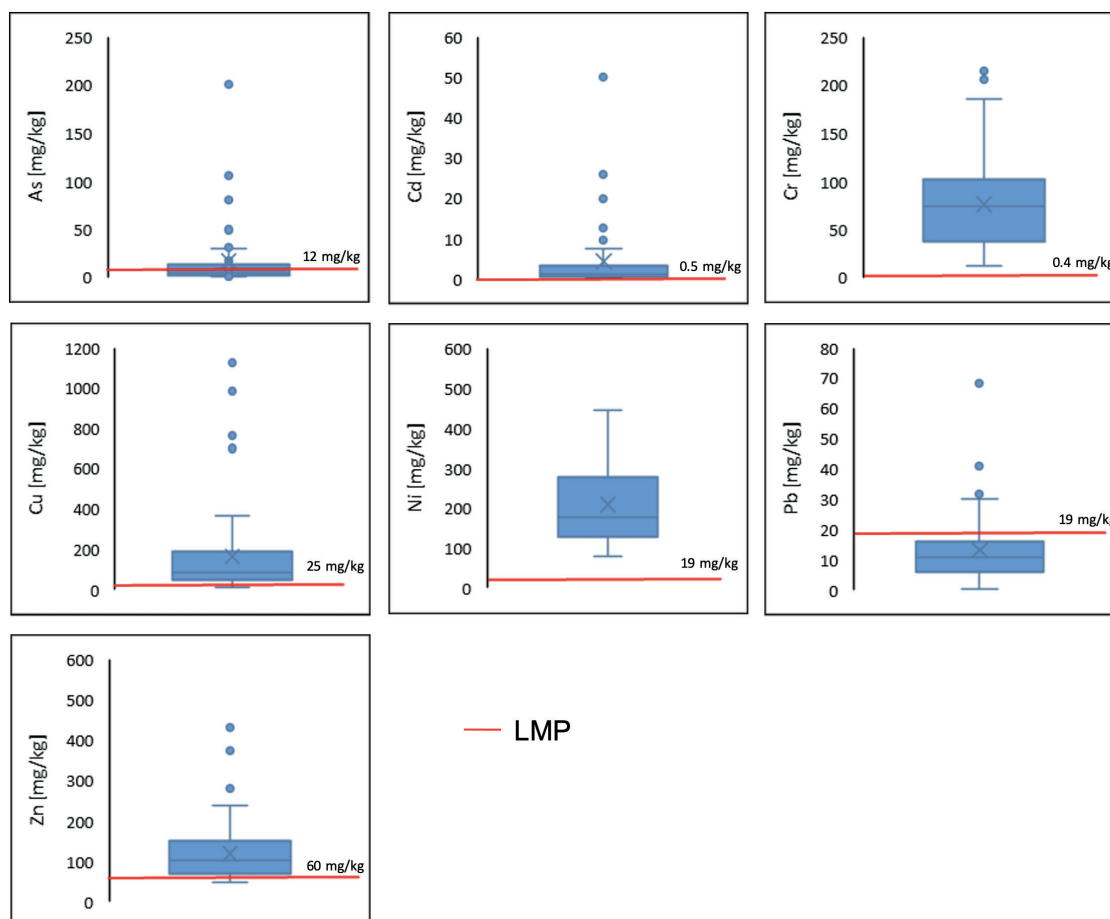
- El LMP para el As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn fue de 12, 0.5, 0.4, 25, 19, 19 y 60 mg/kg, respectivamente.
- La concentración de Ni y Cr en el 100 % de las muestras del suelo se encontraba por encima del LMP.

- Para el Cu y Zn, en el 90 % de las muestras superaron el LMP.
- Para el Cd, As y Pb, el 64 %, 26 % y 21 % de las muestras presentaron concentraciones por encima del LMP, respectivamente.

En cuanto al percentil 50, los contenidos de metales y metaloides siguen el orden decreciente Ni>Zn>Cu>Cr>Pb>As>Cd. De manera general, se observó una amplia variabilidad en los contenidos de Cu (14.5-1125.51 mg/kg), Zn (47.86-430.43 mg/kg), Ni (78.77-442.96 mg/kg) y Cr (12.06 – 214.28 mg/kg), donde el Cu fue el metal que presentó mayores contenidos en las muestras analizadas, mientras que el Pb y Cd tuvieron los contenidos más bajos en la zona estudiada.

Cabe destacar que el As, un metaloide considerado de alta peligrosidad por sus efectos en la salud de las personas que están expuestas a este contaminante (Martin & Griswold, 2009) se presentó en las muestras analizadas en el orden de 0.68-200.27 mg/kg; los mayores contenidos detectados en la zona correspondieron a localizaciones puntuales al sur y norte de la zona de estudio.

Figura 2. Diagramas de caja de la concentración de metales y metaloides en las muestras del suelo (mg/kg) comparadas con el LMP



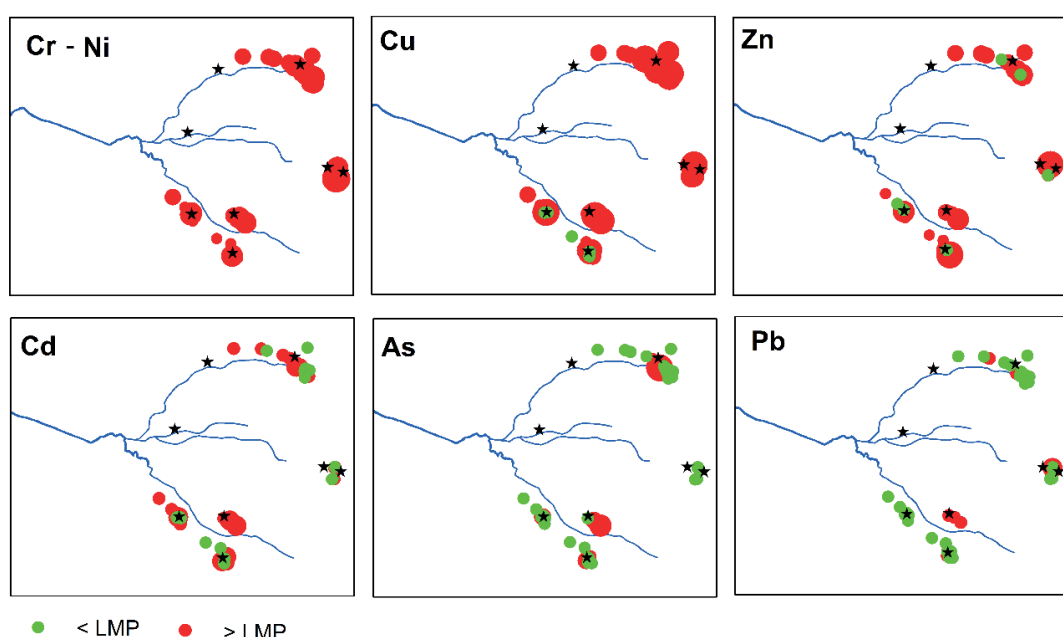
Nota: Línea de color rojo según la normativa ecuatoriana (Decreto Ejecutivo 3516, 2015).

Con respecto a la distribución espacial de los EPT en el área de estudio, no se observó una tendencia definida para los parámetros analizados y su ubicación (Figura 3), ya que existían mues-

tras con altos contenidos de metales y/o metaloides (>LMP) en toda la zona de estudio. Finalmente, el pH en los suelos varió entre 3.31 y 8.21; el 60 % de las muestras indicaban condiciones ácidas.

Los resultados fueron comparados con otros estudios hechos en otras zonas de explotación minera en el mundo. Como resultado, los valores de Ponce Enríquez fueron más altos que los de las áreas de extracción minera en Baiyin y Guangdong en China (Li et al., 2006; Sun et al., 2018), pero considerablemente más bajos que los reportados por Pavilonis et al. (2017) en los Andes bolivianos. Con base en los resultados, es recomendable hacer estudios detallados que permitan determinar los contenidos naturales de los elementos de interés, dado que no se cuenta con valores de fondo local para hacer evaluaciones más concluyentes.

Figura 3. Distribución espacial del contenido de metales pesados y metaloides (mg/kg) en las muestras del suelo en comparación con los LMP de la legislación ecuatoriana



Nota: Círculo verde indica punto de muestreo donde valor registrado fue inferior al LMP; círculo rojo valor superior al LMP; las estrellas representan los poblados.

3.3. Correlación de Spearman y análisis clúster

La Tabla 1 y la Figura 4 presentan los resultados de la correlación de Spearman y el análisis de conglomerados, respectivamente. Se detectaron fuertes correlaciones positivas entre As-Cd, Cr-Ni y Cu-Ni y correlaciones positivas moderadas entre Cr-Cu y Pb-Zn. Esto guarda relación con la geología y mineralización de la zona, que corresponde a un yacimiento rico en sulfuros, esto incluye a la pirrotina, la arsenopirita y la calcopirita como los minerales más comunes. Otros minerales encontrados en la zona fueron epidota, galena, hematita, molibdenita, cuprita y malaquita (Vega Oyola, 2013; Escobar-Segovia et al., 2020). En este contexto, la explotación y extracción de metales puede haber producido la liberación y transporte de estos elementos, además de la generación de residuos al medio y, en particular, a los suelos del entorno.

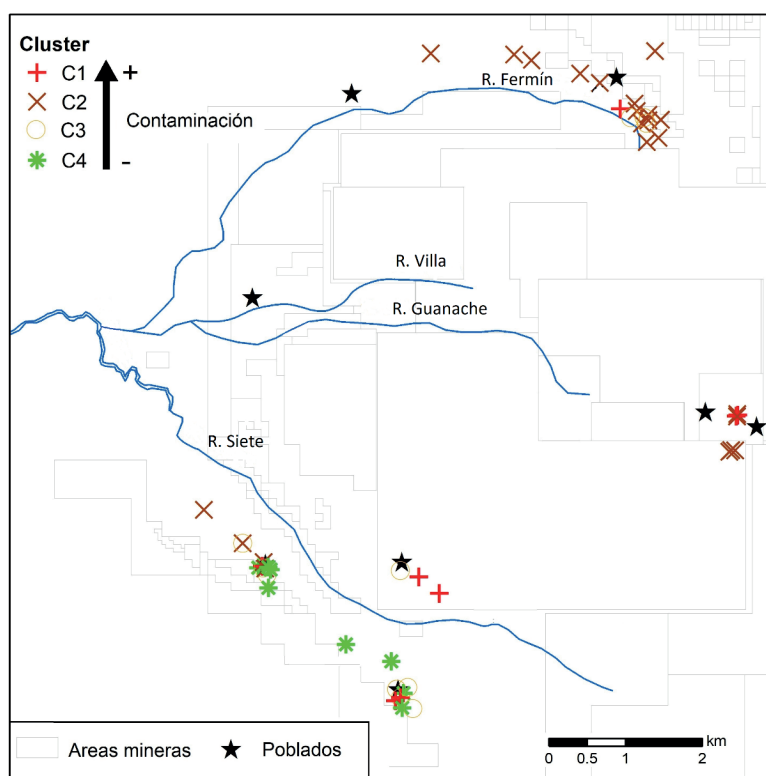
Tabla 1. Correlación de Spearman

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
As	1						
Cd	0.97	1					
Cr	0.23	0.14	1				
Cu	0.50	0.47	0.76	1			
Ni	0.22	0.16	0.93	0.82	1		
Pb	0.46	0.52	-0.14	0.20	-0.06	1	
Zn	0.44	0.49	-0.06	0.40	0.08	0.65	1

En el análisis de conglomerados se identificó 4 grupos: C1, C2, C3 y C4. El grupo C1 presentó un mayor nivel de contaminación debido a los altos contenidos de los EPT. A continuación, se describen las características de cada uno de los conglomerados.

- C1: altos contenidos de As, Cd, Cu, Pb y Zn
- C2: contenidos bajos de Cr y Ni, alto contenido de Zn
- C3: altos contenidos de Ni y Cr
- C4: bajos contenidos de As, Cd y Cr; alto contenido de Ni

Especialmente, los conglomerados no presentaron patrones definidos, sin embargo, los suelos con mayores contenidos de los EPT (C1) se encontraban al sur del área de estudio (Figura 4).

Figura 4. Análisis de conglomerados

Nota: Estrellas representan los poblados.

4. Conclusiones

El estudio reveló una alta concentración de metales pesados en los suelos de los núcleos poblados cercanos a las áreas de explotación minera aurífera del campo minero Ponce Enríquez. Se detectaron concentraciones de metales pesados y metaloides que sobrepasan el LMP según la normativa ecuatoriana; el Cr y Ni está por encima del límite en todas las muestras analizadas, seguido del Cu, Zn, Cd y Pb en menor proporción y sin un patrón definido.

En cuanto al análisis estadístico, se identificó una correlación positiva entre As-Cd, Cr-Ni, Cu-Ni y moderada entre Cr-Cu, Pb-Zn, lo que puede estar relacionado con factores geológicos y mineros que inciden en la liberación de estos elementos a los suelos. Con respecto al análisis de conglomerados, no se presentaron patrones definidos, sin embargo, la zona sur del área de estudio es la que tiene mayores contenidos de elementos potencialmente tóxicos en las muestras de suelo analizadas.

Este estudio preliminar demuestra la alta concentración de elementos potencialmente tóxicos en los suelos de las zonas pobladas aledañas a las áreas de explotación minera.

Se llegó a registrar concentraciones de Cr de 214.28 mg/kg y 442.96 mg/kg para el Ni, cuando el LMP es de 0.4 y 0.38, respectivamente. En el 100 % de las muestras del suelo se registraron valores de Cu y Ni por encima del LMP, en el 90 % de Cu y Zn y en 64 %, 26 % y 21 % de Cd, As y Pb, respectivamente.

Referencias

- Appleton, J. D., Carrasco, M., Maldonado, R., & Orbea, H. (1996). Assessment of mercury contamination in the Ponce Enríquez artisanal gold mining area, Ecuador. British Geological Survey. <https://delvedatabase.org/uploads/resources/Assessment-of-Mercury-Contamination-in-the-Ponce-Enriquez-Artisanal-Gold-Mining-Area-Ecuador.pdf>
- Appleton, J. D., Williams, T. M., Orbea, H., & Carrasco, M. (2001). Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enríquez, Portovelo-Zaruma and Nambija areas, Ecuador. *Water, Air, and Soil Pollution*, 131(1-4), 19-39. <https://doi.org/10.1023/A:1011965430757>
- ARCOM. (2017). *Catastro minero*. <http://geo.controlminero.gob.ec:1026/geovisor/>
- Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. S., Liu, C. W., López, D., Armienta, M. A., Guilherme, L. R. G., Cuevas, A. G., Cornejo, L., Cumbal, L., & Toujaguez, R. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the Total Environment*, 429, 2-35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>
- Carling, G. T., Diaz, X., Ponce, M., Perez, L., Nasimba, L., Pazmino, E., Rudd, A., Merugu, S., Fernandez, D. P., Gale, B. K., & Johnson, W. P. (2013). Particulate and dissolved trace element concentrations in three southern Ecuador rivers impacted by artisanal gold mining. *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(2), artículo 1415. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1415-y>
- Cuervas-Mons, J., Jordá-Bordehore, L., Nazareno, J. A., & Escobar, K. F. (2017). Evaluación de la estabilidad de excavaciones mineras de pequeño diámetro mediante clasificaciones geomecánicas y análisis empíricos: El caso de la mina de San Juan, Ecuador. *Trabajos de Geología*, 35, 19-28. <https://doi.org/10.17811/tdg.35.2015.19-28>
- Decreto Ejecutivo 3516. (2003). Texto Unificado de Legislación Secundaria Medio Ambiental. Ministerio del Ambiente de Ecuador. Registro Oficial Suplemento 2, 31 de marzo de 2003. Última modificación 4 de noviembre de 2015. <https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/05/Acuerdo-097.pdf>
- Escobar-Segovia, K., Jiménez-Oyola, S., Garcés-León, D., Paz-Barzola, D., Navarrete, E. C., Romero-Crespo, P., & Salgado, B. (2021). Heavy metals in rivers affected by mining activities in Ecuador: Pollution

- and human health implications. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 250, 61–72. <https://doi.org/10.2495/WRM210061>
- Escobar-Segovia, K., Loy-Benitez, J., Mariño-Garzón, D., & Cuervas-Mons, J. (2020). Alteration and mineralization in mining works in the sector Bella Rica: Distrito Minero Ponce Enríquez. *GEO Latitud*, 3(1), 1–14. <http://geolatitud.geoinvestigacion.gob.ec/ojs/ojs/index.php/GeoLatitud/article/download/47/74/>
- Harish, E. R., & David, M. (2015). Assessment of potentially toxic cyanide from the gold and copper mine ore tailings of Karnataka, India. *The International Journal of Science & Technology*, 3(7), 171–178. <https://bit.ly/30eVE46>
- Hernández-Baranda, Y., Rodríguez-Hernández, P., Meriño-Hernández, Y., & Cartaya-Rubio, O. (2019). Toxicidad del cadmio en las plantas y estrategias para disminuir sus efectos. Estudio de caso: El tomate. *Cultivos Tropicales*, 40(3) <http://ediciones.inca.edu.cu>
- Jiménez-Oyola, S., García-Martínez, M.-J., Ortega, M., Chavez, E., Romero, P., García-Garizabal, I., & Boloño, D. (2021). Ecological and probabilistic human health risk assessment of heavy metal(loid)s in river sediments affected by mining activities in Ecuador. *Environmental Geochemistry and Health*, 63, 4459–4474. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00935-w>
- Jordá, R., Romero, P., Peña, E., Jiménez, S., Garcés, D., & Chang, R. (2017, julio 19–21). *Análisis preliminar de la estabilidad de escombreras y balsa de relaves en el Distrito Minero Ponce Enríquez, Ecuador* [Conference Paper]. 15th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Global partnerships for development and engineering education”, Boca Raton, FL, United States.
- Kamunda, C., Mathuthu, M., & Madhuku, M. (2016). Health risk assessment of heavy metals in soils from witwatersrand gold mining basin, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(7), 663–674. <https://doi.org/10.3390/ijerph13070663>
- Li, Y., Wang, Y. Bin, Gou, X., Su, Y. B., & Wang, G. (2006). Risk assessment of heavy metals in soils and vegetables around non-ferrous metals mining and smelting sites, Baiyin, China. *Journal of Environmental Sciences*, 18(6), 1124–1134. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(06\)60050-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(06)60050-8)
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz Garcia, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145–153. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)
- López, A. M. (2018). Análisis de conglomerados (Cluster Analysis). <https://personal.us.es/analopez/ac.pdf>
- Lozano, M., Murcia, M., Soler-Blasco, R., Casas, M., Zubero, B., Riutort-Mayol, G., Gil, F., Olmedo, P., Grimalt, J. O., Amorós, R., Lertxundi, A., Vrijheid, M., Ballester, F., & Llop, S. (2022). Exposure to metals and metalloids among pregnant women from Spain: Levels and associated factors. *Chemosphere*, 286(Part 2), 131809. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131809>
- Martin, S., & Griswold, W. (2009). Human health effects of heavy metals. *Environmental Science and Technology Briefs for Citizens*, 15, 1–6. <https://bit.ly/3yMVvza>
- Ministerio del Ambiente de Ecuador & Programa de Reparación Ambiental y Social. (2015). *Programa de Reparación Integral de la Zona de Estudio Tenguel-Camilo Ponce Enríquez* (Vol. 1). http://pras.ambiente.gob.ec/documents/228536/737569/PRI_Tenguel.pdf/58596e7c-d3aa-4380-b0c8-dfe9fde6ff2b
- Ministerio de Energía y Recursos Natural No Renovables & Viceministerio de Minas. (2020). *Plan Nacional de Desarrollo del Ecuador del Sector Minero, 2020-2030*. <https://bit.ly/3PsVM0w>
- Ministerio del Ambiente, Fondo para el Medio Ambiente Mundial, Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial & Artesanal Gold Council. (2020). *Línea de base nacional para la minería artesanal y en pequeña escala de oro en Ecuador, conforme la Convención de Minamata sobre Mercurio*. <https://bit.ly/3yMnbEi>
- Pavilonis, B., Grassman, J., Johnson, G., Diaz, Y., & Caravanos, J. (2017). Characterization and risk of exposure to elements from artisanal gold mining operations in the Bolivian Andes. *Environmental Research*, 154, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.12.010>

- Peng, C., Zhang, K., Wang, M., Wan, X., & Chen, W. (2022). Estimation of the accumulation rates and health risks of heavy metals in residential soils of three metropolitan cities in China. *Journal of Environmental Sciences*, 115, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.07.008>
- Peña Carpio, E., & Menendez-Aguado, J. M. (2016). Environmental study of gold mining tailings in the Ponce Enriquez mining area (Ecuador). *DYNA*, 83(195), 237–245. <https://doi.org/10.15446/dyna.v83n195.51745>
- Pernía Santos, B. M., Mero, M., Cornejo, X., Ramírez-Prado, N., Ramírez, L., Bravo, K., López, D., Muñoz, J., & Zambrano, J. (2018). Determinación de cadmio y plomo en agua, sedimento y organismos bioindicadores en el Estero Salado, Ecuador. *Enfoque UTE*, 9(2), 89–105. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.v9n2.246>
- Prodeminca. (1998). *Monitoreo ambiental de las áreas mineras en el sur del Ecuador*. Ministerio de Energía y Minas.
- R Core Team. (2019). *R: A language and environment for statistical computing*. <https://www.R-project.org/>
- Ramappa, H. E., & Muniswamy, D. (2017). Spatial distribution of heavy metals around the gold mine ore tailings of Hatti, Karnataka State, India. *Landscape & Environment*, 11(1), 35–44. <https://doi.org/10.21120/le/11/1/4>
- Restrepo, L., & Gonzáles, J. (2007). From Pearson to Spearman. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*, 20(2), 183–192. <https://bit.ly/3Ob9LYj>
- Reyes, A., Thiombane, M., Panico, A., Daniele, L., Lima, A., Di Bonito, M., & De Vivo, B. (2020). Source patterns of potentially toxic elements (PTEs) and mining activity contamination level in soils of Taltal city (northern Chile). *Environmental Geochemistry and Health*, 42(8), 2573–2594. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00404-5>
- Ruiz, V. (2020, julio 5). Ecuador reports tailings dam breach in Azuay province. *Mining.com*. <https://www.mining.com/ecuador-reports-tailings-dam-breach-in-azuay-province/>
- Sun, Z., Xie, X., Wang, P., Hu, Y., & Cheng, H. (2018). Heavy metal pollution caused by small-scale metal ore mining activities: A case study from a polymetallic mine in South China. *Science of the Total Environment*, 639, 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.176>
- Susunaga Miranda, M. A., Estévez Garrido, B. M., Ortíz Muñiz, B., & Susunaga Estévez, R. M. (2021). Remoción de metales pesados (Cr+6, Ni, Zn) de lixiviados del relleno sanitario de la Ciudad de Veracruz, México con barreras reactivas permeables de arena sílica. *Enfoque UTE*, 12(3), 65–78. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.756>
- Tarras-Wahlberg, N. H., Flachier, A., Fredriksson, G., Lane, S., Lundberg, B., & Sangfors, O. (2000). Environmental Impact of Small-scale and Artisanal Gold Mining in Southern Ecuador. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 29(8), 484–491. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.8.484>
- Tarras-Wahlberg, N. H., Flachier, A., Lane, S. N., & Sangfors, O. (2001). Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: The Puyango River basin, southern Ecuador. *Science of the Total Environment*, 278(1–3), 239–261.
- Vega Oyola, A. G. (2013). *Calculo de reservas de la veta "paraíso": Mina Paraíso-Distrito Ponce Enriquez [Tesis de grado, Escuela Superior Politécnica del Litoral]*. Dspace en ESPOL. <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/24770>
- Wu, Y., Zhou, X., Lei, M., Yang, J., Ma, J., Qiao, P. wei, & Chen, T. bin. (2017). Migration and transformation of arsenic: Contamination control and remediation in realgar mining areas. *Applied Geochemistry*, 77, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.012>
- Zelenkovskiy, P., Solovieva, E., Dubrova, S., Sikorsky, I., & Evenkova, T. (2021). Geochemical specifics and patterns of the distribution of heavy metals in the Opuksky Sanctuary, Republic of Crimea [Paper]. International Science and Technology Conference "Earth science", Vladivostok, Russian Federation. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 666, 052019 <https://doi.org/10.1088/1755-1315/666/5/052019>

Susceptibility of six chemical insecticides against brown planthopper, *Nilaparvata lugens* (Hemiptera: Delphacidae) in Kallar tract of Punjab, Pakistan; 2015-2019

Susceptibilidad de seis insecticidas químicos contra el saltamontes marrón, Nilaparvata lugens (Hemiptera: Delphacidae) en el tracto Kallar de Punjab, Pakistán; 2015-2019

Muhammad Afzal¹, Muhammad Rizwan², Muhammad Arshad³, Misbah Rizwan⁴, Noshaba Mubeen⁵, Abu Bakar Muhammad Raza⁶, Bilal Atta⁷, Arshed Makhdoom Sabir⁸

Abstract

Brown planthopper (BPH), *Nilaparvata lugens* (Stål) (Hemiptera: Delphacidae) is an economically important insect pest of rice crop worldwide including Pakistan. The use of chemicals insecticides to control the BPH population has been considered an effective strategy. However, long-term and intensive use of insecticides has resulted in resistance against this pest. In this study, six recommended insecticides were tested against BPH over the period of 2015-2019 to determine the susceptibility level. From 2015-19, susceptibility of BPH was reduced to all tested insecticides. Increasing trend of LC₅₀ values was recorded in fipronil (18.23-35.11 mg/L), imidacloprid (64.22-128.8 mg/L), buprofezin (185.01-315.0 mg/L), chlorantranilipyrrole (199.2-263.3 mg/L), pymetrozine (248.2-315.5 mg/L), and nitenpyram (21.07-34.3 mg/L) respectively from 2015 to 2019. Correlation coefficient values indicated a significant relation ($P < 0.05$) between fipronil, imidacloprid, and buprofezin. The study will be helpful for resistance management strategies to prevent the resistance development in BPH against insecticides.

Keywords

Insecticide resistance, Kallar tract, Chemical control, Basmati rice, Brown planthopper

Resumen

El saltamontes marrón (BPH), *Nilaparvata lugens* (Stål) (Hemiptera: Delphacidae), es una plaga de insectos económicamente importante del cultivo de arroz en todo el mundo, incluido Pakistán. El uso de insecticidas químicos para controlarla ha constituido una estrategia eficaz; sin embargo, utilizarlos de forma prolongada e intensiva ha ocasionado que la plaga se vuelva resistente a dichos pesticidas.

En este estudio se probaron seis insecticidas recomendados contra la BPH durante el periodo 2015-2019 para determinar el nivel de susceptibilidad. De 2015 a 2019, la susceptibilidad a la BPH se redujo a todos los insecticidas probados. Se registró una tendencia creciente de los valores de LC₅₀ en fipronil (18.23-35.11 mg/l), imidacloprid (64.22-128.8 mg/l), buprofezina (185.01-315.0 mg/l), clorantranilipiról (199.2-263.3 mg/l), pimetrozina (248.2-315.5 mg/l) y nitenpiram (21.07-34.3 mg/l) respectivamente de 2015 a 2019. Los valores del coeficiente de correlación indicaron una relación significativa ($P < 0.05$) entre fipronil, imidacloprid y buprofezin.

El estudio será útil tanto para llevar a cabo estrategias de manejo de la resistencia como para prevenir el desarrollo dicha resistencia de la BPH hacia los insecticidas.

Palabras clave

Resistencia a insecticidas, tracto Kallar, control químico, arroz basmati, chicharrita parda

- 1 Hill Fruit Research Station, Sunny Bank, Murree, Punjab – Pakistan [mafzal834@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6620-1399>].
- 2 Beekeeping and Hill Fruit Pests Research Station, Rawalpindi, Punjab – Pakistan [ranarizwanjabbar@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0002-6103-4330>].
- 3 Department of Entomology, University of Sargodha – Pakistan [makuaf@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5442-0380>].
- 4 Beekeeping and Hill Fruit Pests Research Station, Rawalpindi, Punjab – Pakistan [misbahrizwanjabbar@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5843-7975>].
- 5 Department of Entomology, University of Sargodha – Pakistan [noshabamubeen@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1371-6759>].
- 6 Department of Entomology, University of Sargodha – Pakistan [abu.bakar@uos.edu.pk, <https://orcid.org/0000-0003-2197-5088>].
- 7 Rice Research Institute, Kala Shah Kaku, Punjab – Pakistan [bilal.atta@ari.punjab.gov.pk, <https://orcid.org/0000-0002-8000-0005>].
- 8 Rice Research Institute, Kala Shah Kaku, Punjab – Pakistan [amsabir@yahoo.co.uk, <https://orcid.org/0000-0003-1803-2396>].

1. Introduction

Rice, *Oryza sativa* L. (Graminales: Poaceae), is one of the most important cereal crop and a staple food for over half of the world's population (Heong et al., 2015). Asia is a major rice-producing continent including China, India, Bangladesh, and Pakistan. Pakistan is among the top ten rice-producing countries in the world (Khan et al., 2022). After cotton, rice is the 2nd most important cash crop of Pakistan which is grown on 11% of the total cropped area of the country. In Pakistan, Kallar tract (i.e., Gujranwala, Sialkot, Sheikhpura, Narowal, Lahore, Hafizabad, Nankana) is famous for the cultivation of aromatic rice (Khan et al., 2022). Pakistan is the 4th largest rice exporter, earning \$2.05 billion in foreign exchange annually (Pakistan Economic Survey, 2020-21). With a rapidly growing world population, it is imperative to increase the production of rice in the world including in Pakistan (Miao et al., 2011). Unfortunately, this crop is facing major threats such as climate change and the attack of various insect pests and diseases. The brown planthopper (BPH), *Nilaparvata lugens* (Stål), (Homoptera: Delphacidae) is one of the most serious insect pest of rice crop in all rice-growing countries including Pakistan (Rizwan et al., 2019; Sabir et al., 2019). Both nymphs and adults are damaging and cause severe economic losses to the rice crop. They suck the cell sap from the plant material and lead to the situation known as "hopper burn" (Liu et al., 2008, Normile, 2008, Horgan, 2009, Vanitha et al., 2011, Atta et al., 2019). Adults are Macroptereous due to which they migrate over a mile causing more damage to crops and also transmitting various kinds of diseases (Heong and Hardy, 2009).

It is estimated that 10-30% of yield loss in rice crop is attributable to the BPH attack (Harris and Trisyono, 2019). The control strategy of BPH has predominantly relied upon synthetic chemicals (Garrood et al., 2016). Chemical insecticides of major classes such as carbamate, organophosphorus, and neonicotinoids are widely used against this pest (Wang, Gao, Zhu, et al., 2008, Liu et al., 2015, Matsumura et al., 2017). BPH has been reported to develop resistance to many insecticides (Wang, Gao, Xu, et al., 2008, Wen et al., 2009, Punyawattoe et al., 2013). The development of resistance in BPH to insecticides has been attributed to the extensive use of chemicals including organophosphates, carbamates, pyrethroids, neonicotinoids, insect growth regulators (IGRs), and phenylpyrazoles (Punyawattoe et al., 2013, Zhang et al., 2016).

The use of synthetic chemical insecticides has been increased to suppress the population of rice insect pests in Pakistan. Monitoring the insecticide resistance in BPH is an essential part of the integrated pest management. It is necessary to evaluate the susceptibility of this pest regularly to estimate the effectiveness of recommended chemicals for its control. This insect has developed resistance to almost 33 different active ingredients of insecticides with 421 reported cases throughout the world (Mota-Sanchez and Wise, 2022). Thus, monitoring of resistance is a crucial part to comprehend the current status of susceptibility of the BPH population to various insecticides in the field. Little is known about the status of insecticide resistance in BPH in Pakistan. Thus, our main objective of the study was to determine the susceptibility of commonly used insecticides against BPH.

2. Methodology

2.1. Insect culture

The immature and adults of BPH were collected from the rice fields (31°43'25.5"N 74°16'17.4"E) of Kallar area using an aspirator each year from 2015 to 2019. The collected insects were reared

in a growth chamber. The collected insects were reared on Basmati 515 seedlings in rearing cages (40 × 50 × 80 cm) under controlled conditions of $28 \pm 2^\circ\text{C}$, 70-80% relative humidity, and a 16:8 (L: D) h photoperiod. The 3rd instars nymphs of F1 generations of the collected population were used for susceptibility assay.

2.2. Insecticides

Following insecticides were purchased from the local market; imidacloprid 20%SC, nitenpyram 25%SP, pymetrozine 50%WG (neonicotinoids) fipronil 80%WG (phenylpyrazole), buprofezin 25%WP (IGR), and chlorantranilipyrrol 0.4%GR (anthranilic diamides) and tested against BPH. Five serial dilutions of each insecticide were prepared by following the methodology of Atta et al. (2015, 2020).

2.3. Bioassay

The dose-response assay was carried out using rice-stem dipping methodology (Wang, Gao, Zhu, et al., 2008; Ali et al., 2017) under laboratory conditions. Rice plants (55-70 days old) were pulled out of the soil, washed carefully, cut into 12 cm pieces, and air-dried for half an hour. Five stems were congregated together and immersed in the solution for half minute, and air-dried for 30 minutes. The rice stems were wrapped from the top and bottom with moistened cotton and put into a plastic jar (3L). Thirty 3rd-instar nymphs were collected using aspirator and transferred into plastic jars containing treated rice stems. There were five replications for each dose of a single insecticide. In control treatment, water was used. Mortality data were recorded at 72 and 96 h of insecticide application. The insects were observed with camel hair brush, and assumed dead if they were unable to move.

2.4. Data analysis

Probit analyses were carried out to calculate the LC_{50} values for each insecticide against BPH for the year 2015-19 using POLO-Plus 2.0 software (Liao et al., 2021). Pearson correlation coefficients between LC_{50} values were calculated for all pair-wise comparisons of six insecticides using Minitab 17.0 software (Arshad et al., 2019).

3. Results

3.1. Variations in susceptibility ratios to six insecticides

An increasing trend of LC_{50} values was recorded each year for each insecticide against BPH. There was a considerable increase (64.22 to 125.81 mg/L) in LC_{50} value for imidacloprid over five years. The susceptibility to imidacloprid decreased greatly from 2015 to 2019 (LC_{50} = 64.2-125.8 mg/L). The susceptibility to buprofezin reduced drastically during the fourth and fifth years. The LC_{50} value increased from 185.0 to 315.0 mg/L showing a significant reduction in susceptibility to buprofezin. Susceptibility to fipronil decreased significantly from 2015 to 2019. The toxicity of fipronil to BPH reduced over five years as LC_{50} increased from 18.2 to 35.1 mg/L. After three years, LC_{50} value was dramatically increased (LC_{50} = 38.58 mg/L) in the case of fipronil and then the value was reduced (LC_{50} = 35.11 mg/L) for last year. The susceptibility to chlorantraniliprole

varied each year. The susceptibility decreased each year from 1st to 3rd year (LC_{50} =199.2-275.8 mg/L), then increased in 4th year (LC_{50} =225.8 mg/L), and again the value was decreased in last year (LC_{50} =263.3 mg/L). The susceptibility to pymetrozine was reduced each year. The susceptibility of the BPH field population to nitenpyram insecticide decreased during the 3rd year and then it remained almost constant for the next two years (Table 1).

Table 1. Trend of LC_{50} values of brown planthopper for six insecticides over the past five years 2015-19

Year	LC_{50} mg/L (slope)					
	Imidacloprid	Buprofezin	Fipronil	Chlorantraniliprole	Pymetrozine	Nitenpyram
2015	64.2±8.22 (0.67)	185.0±31.1 (0.96)	18.2±3.18 (1.45)	199.2±16.2 (1.41)	248.2±56.2 (0.96)	21.0±0.78 (0.85)
2016	85.5±7.84 (1.12)	201.1±35.9 (1.12)	22.6±4.17 (1.53)	222.3±25.1 (1.28)	262.0±61.5 (1.10)	25.1±2.49 (0.83)
2017	83.4±18.2 (0.92)	197.5±46.2 (0.89)	23.6±3.24 (1.38)	275.8±51.4 (2.01)	286.1±50.9 (0.86)	36.2±5.52 (1.00)
2018	108.6±17.3 (1.89)	255.6±62.5 (1.12)	38.5±4.81 (2.53)	225.8±20.4 (1.98)	271.4±44.0 (2.56)	32.4±3.84 (1.10)
2019	125.8±19.6 (3.48)	315.0±49.7 (2.27)	35.1±6.30 (1.29)	263.3±24.3 (1.78)	315.5±48.3 (3.36)	34.3±4.32 (1.13)

LC_{50} = Lethal concentrations

3.2. Cross-resistance development to insecticides in BPH

The cross-resistance pattern of six insecticides was investigated by correlation based on LC_{50} values. Significant ($P < 0.05$) relationship was found between fipronil and imidacloprid ($r = 0.911$), imidacloprid and buprofezin ($r = 0.962$). Chlorantraniliprole, nitenpyram, and pymetrozine showed no significant relation ($P > 0.05$) to other insecticides (Table2).

Table 2. Correlation matrix evaluating cross-resistance in brown planthopper population collected from Kallar tract, Pakistan during 2015-19

Insecticide	Fipronil	Imidacloprid	Buprofezin	Chlorantraniliprole	Nitenpyram
Imidacloprid	0.911 (0.031) <i>b</i>				
Buprofezin	0.850 (0.067)	0.962 (0.008)			
Chlorantraniliprole	0.315 (0.605)	0.501 (0.390)	0.411 (0.491)		
Nitenpyram	0.631 (0.253)	0.670 (0.215)	0.551 (0.334)	0.906 (0.337)	
Pymetrozine	0.595 (0.289)	0.822 (0.087)	0.816 (0.091)	0.843 (0.723)	0.812 (0.094)

b $P < 0.05$ shows the significance

4. Discussion

The use of insecticides for the control of BPH has increased since 2013 in the Kallar tract of Pakistan with the increased outbreak frequency of this notorious pest (Sabir et al., 2019). The extensive and frequent use of insecticides against BPH has evolved resistance to major classes of insecticides throughout Asia (Hemingway et al., 1999, Nagata et al., 2002, Punyawattoe et

al., 2013, Yang et al., 2014) until the neonicotinoids provided the main means of control (Hemingway et al., 1999, Nagata, 2002). Imidacloprid has been widely used against rice planthoppers in Asia during the 1990s. However, up to 300-fold resistance in BPH to imidacloprid in China has already been reported previously (Wu et al., 2018). BPH resistance to imidacloprid and thiamethoxam has been reported in many Asian countries (Gorman et al., 2008, Matsumura et al., 2008, Wang, Gao, Xu, et al., 2008, Matsumura et al., 2014, Zhang et al., 2014, Garrood et al., 2016, Zhang et al., 2016) but no cross-resistance to fipronil and buprofezin was reported (Khoa et al., 2018). In our study, BPH has developed resistance to imidacloprid, as LC_{50} values were much higher in later years of study as compared to former years of study. Moreover, it has developed cross-resistance to fipronil and buprofezin. Hence, the development of resistance in the field population of BPH to imidacloprid is widely and faster.

In South Asia and South-East Asia, organophosphates and carbamates have been commonly used in the past. Further, IGRs such as buprofezin were considered useful insecticide for BPH management (Uchida et al., 1985, Kanno, 1987). Our findings showed that BPH has developed high resistance to buprofezin also. Hence, it may be no more useful for BPH management in the Kallar tract.

Our results showed that resistance in BPH to fipronil increased every year. A high level of resistance in the BPH population to fipronil has been reported in other countries such as Thailand, China, Philippines, and Vietnamese (Matsumura et al., 2008; Yang et al., 2014; Garrood et al., 2016; Punyawattoe et al., 2013). A high level of resistance against fipronil elucidates that efficacy would be lost in the coming years.

Chlorantraniliprole is also an effective synthetic chemical for BPH management. No cross-resistance against this insecticide was found with other chemicals. Pymetrozine had also been widely used for effective management of sucking insect pests (Nicholson et al., 1996; Polston, 2003; Chang and Synder, 2008). It is a new chemistry insecticide as compared to fipronil, imidacloprid, and buprofezin and is still effective for BPH management, as LC_{50} value did not increase too much over five years in our study. The LC_{50} values describe that the BPH population is moderately susceptible to nitenpyram. The LC_{50} value was not increased in the case of nitenpyram during the course of study. Hence, it is still effective when compared with other chemicals used in this study. Moreover, no cross-resistance of nitenpyram was observed with other chemicals.

The resistance to imidacloprid, nitenpyram, and buprofezin has dramatically increased in recent years (Wu et al., 2018) as compared to previous reports (Peng et al., 2013, Zhang et al., 2016). BPH has developed resistance against traditionally used insecticides such as fipronil, buprofezin, and imidacloprid. Sublethal concentrations may suppress the insect pest to some extent or it may enhance the fecundity of females depending upon the sublethal impact caused by the insecticide under consideration (Ali et al., 2017). So the use of fipronil, imidacloprid, and buprofezin may exacerbate the pest situation instead of its management. As per our knowledge, there is no study available on resistance of BPH to insecticides in the rice fields in Pakistan. Thus, the study is very helpful for farmers and extension workers of agriculture department in recommending synthetic insecticide for BPH management. Chemicals to which BPH has developed resistance will not only increase the cost of production but may increase its population tremendously resulting in greater damage to the rice crop.

The manipulation of resistant genetic sources is very important for BPH long-term management. Chemicals used in this study belong to different classes i.e., neonicotinoids (imidacloprid, pymetrozine, nitenpyram), phenylpyrazole (fipronil), IGRs (buprofezin), and anthranilic diamides (chlorantraniliprole). Thus, resistant development in BPH is not specific to any class of insecticides.

5. Conclusions and recommendations

Our findings showed a dramatic increase of resistance development in the BPH population to tested insecticides from 2015 to 2019. The cross-resistance development depicted that insecticides must be used carefully to prevent resistance development to other insecticides. There is a need to develop new chemistries and a strategy to minimize the resistance and cross-resistance development in BPH against insecticides. Moreover, there is a need to evaluate the field efficacy of all recommended/registered insecticides for BPH management.

References

- Ali, E., Liao, X., Yang, P., Mao, K., Zhang, X., Shakeel, M., Salim, M. A., Wan, H., & Li, L. (2017). Sublethal effects of buprofezin on development and reproduction in the white-backed planthopper, *Sogatella furcifera* (Hemiptera: Delphacidae). *Scientific Reports*, 7, artículo 16913. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17190-8>
- Arshad, M., Ullah, M. I., Afzal, M., Khalid, S., Raza, A. B. M., & Iftikhar, Y. (2019). Evaluation of plant extracts for the management of citrus leafminer, *Phyllocnistis citrella* (Lepidoptera: Gracillariidae). *Kuwait Journal of Science*, 46(1), 58–67. <https://journalskuwait.org/kjs/index.php/KJS/article/view/5880/314>
- Atta, B., Gogi, M. D., Arif, M. J., Mustafa, F., Raza, M. F., Hussain, M. J., Farooq, M. A., Nisar, M. J., & Iqbal, M. (2015). Toxicity of some insect growth regulators (IGRs) against different life stages of dusky cotton bugs *Oxycarens hyalinipennis* (Hemiptera: Lygaeidae: Oxycareninae). *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 21(2), 367–371. <https://www.agrojournal.org/21/02-25-1.pdf>
- Atta, B., Rizwan, M., Sabir, A. M., Gogi, M. D., Farooq, M. A., & Batta, Y. A. (2019). Efficacy of entomopathogenic fungi against brown planthopper *Nilaparvata lugens* (Stål) (Homoptera: Delphacidae) under controlled conditions. *Gesunde Pflanzen*, 72, 101–112. <https://doi.org/10.1007/s10343-019-00490-6>
- Atta, B., Rizwan, M., Sabir, A. M., Gogi, M. D., Farooq, M. A., & Jamal, A. (2020). Lethal and sublethal effects of clothianidin, imidacloprid and sulfoxaflor on the wheat aphid, *Schizaphis graminum* (Hemiptera: Aphididae) and its coccinellid predator, *Coccinella septempunctata*. *International Journal of Tropical Insect Science*, 41, 345–358. <https://doi.org/10.1007/s42690-020-00212-w>
- Chang G. C., & Snyder W. E. (2008). Pymetrozine causes a nontarget pest, the Colorado potato beetle (Coleoptera: Chrysomelidae), to leave potato plants. *Journal of Economic Entomology*, 101, 74–80.
- Garrood, W. T., Zimmer, C. T., Gorman, K. J., Nauen, R., Bass, C., & Davies, T. G. E. (2016). Field-evolved resistance to imidacloprid and ethiprole in populations of brown planthopper *Nilaparvata lugens* collected from across South and East Asia. *Pest Management Science*, 72(1), 140–149. <https://doi.org/10.1002/ps.3980>
- Gorman, K., Liu, Z., Denholm, I., Brügggen, K., & Nauen, R. (2008). Neonicotinoid resistance in rice brown planthopper, *Nilaparvata lugens*. *Pest Management Science*, 64(11), 1122–1125. <https://doi.org/10.1002/ps.1635>
- Harris, C., & Trisyono, Y. A. (2019, December 16–19). Classifying, detecting, and predicting infestation patterns of the brown planthopper in rice paddies. 18th IEEE International Conference on Machine Learning and Applications (ICMLA). pp. 246–251, <http://doi:10.1109/ICMLA.2019.00046>
- Hemingway, J., Karunaratn, S. H. P. P., & Claridge, M. F. (1999). Insecticide resistance spectrum and underlying resistance mechanisms in tropical populations of the brown planthopper (*Nilaparvata lugens*) collected from rice and the wild grass *Leersia hexandra*. *International Journal of Pest Management*, 45, 215–223. <https://doi.org/10.1080/096708799227824>
- Heong, K. L., & Hardy, B. (2009). *Planthoppers: New threats to the sustainability of intensive rice production systems in Asia*. Rice viruses transmitted by the brown planthopper *Nilaparvata lugens* Stål. International Rice Research Institute. 357–368.

- Heong, K. L., Wong, L., & Delos Reyes, J. H. (2015). Addressing planthopper threats to Asian rice farming and food security: Fixing insecticide misuse. In K. L. Heong, J. Cheng & M. M. Escalada (Eds.), *Rice Planthoppers* (pp. 65–76). Springer.
- Horgan, F. (2009). Mechanisms of resistance: A major gap in understanding planthopper-rice interactions. In K. L. Heong, & B. Hardy (Eds.), *Planthoppers: New threats to the sustainability of intensive rice production systems in Asia* (pp. 281–302). International Rice Research Institute.
- Kanno, H. (1987). An approach to a novel insect growth regulator buprofezin (Applaud). *Pure and Applied Chemistry*, 59(8), 1027–1032. <https://doi.org/10.1351/pac198759081027>
- Khan, S., Shah, S. A., Ali, S., Ali, A., Almas, L. K., & Shaheen, S. (2022). Technical efficiency and economic analysis of rice crop in Khyber Pakhtunkhwa: A stochastic frontier approach. *Agriculture*, 12(4), 503. <https://doi.org/10.3390/agriculture12040503>
- Khoa, D. B., Thang, B. X., Liem, N. V., Holst, N., & Kristensen, M. (2018). Variation in susceptibility of eight insecticides in the brown planthopper *Nilaparvata lugens* in three regions of Vietnam 2015–2017. *PLOS ONE*, 13(10), artículo e0204962, 115–126. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0204962>
- Liao, X., Xu, P. F., Gong, P. P., Wan, H., & Li, J. H. (2021). Current susceptibilities of brown planthopper *Nilaparvata lugens* to triflumezopyrim and other frequently used insecticides in China. *Insect Science*, 28(1), 115–126. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/1744-7917.12764>
- Liu, J. L., Yu, J. F., Wu, J. C., Yin, J. L., & Gu, H. N. (2008). Physiological responses to *Nilaparvata lugens* in susceptible and resistant rice varieties: Allocation of assimilates between shoots and roots. *Journal of Economic Entomology*, 101(2), 384–390. <https://doi.org/10.1093/jee/101.2.384>
- Liu, Z. W., Wu, J. C., Zhang, Y. X., Liu, F., Xu, J. X., & Bao, H. B. (2015). Mechanism of rice planthopper resistance to insecticides. In K. L., Heong, J. A., Cheng, & M. M., Escalada (Eds.), *Rice planthopper: Ecology, management, socio economics and policy* (pp. 117–141). Zhejiang University Press; Hangzhou; Springer Science Publisher.
- Matsumura, M., Takeuchi, M., Satoh, M., Sanada-Morimura, S., Otuka, A., Watanabe, T., & Thanh, D. V. (2008). Species specific insecticide resistance to imidacloprid and fipronil in the rice planthoppers *Nilaparvata lugens* and *Sogatella furcifera* in East and South-east Asia. *Pest Management Science*, 64(11), 1115–1121. <https://doi.org/10.1002/ps.1641>
- Matsumura, M., Sanada-Morimura, S., Otuka, A., Ohtsu, R., Sakumoto, S., Takeuchi, H., & Satoh, M. (2013). Insecticide susceptibilities in populations of two rice planthoppers, *Nilaparvata lugens* and *Sogatella furcifera*, immigrating into Japan in the period 2005–2012. *Pest Management Science*, 70(4), 615–622. <https://doi.org/10.1002/ps.3590>
- Matsumura, M., Sanada-Morimura, S., Otuka, A., Sonoda, S., Van, T. D., Van, C. H., Van, T. P., Loc, P. M., Liu, Z. W., Zhu, Z. R., Li, J. H., Wu, G., & Huang, S. H. (2017). Insecticide susceptibilities of the two rice planthoppers *Nilaparvata lugens* and *Sogatella furcifera* in East Asia, the red River Delta, and the Mekong Delta. *Pest Management Science*, 74(2), 456–464. <https://doi.org/10.1002/ps.4729>
- Mota-Sanchez, D. & Wise J.C. (2022). The Arthropod Pesticide Resistance Database. Michigan State University. <http://www.pesticideresistance.org>
- Nagata, T. (2002). Monitoring on insecticide resistance of the brown planthopper and the white backed planthopper in Asia. *Journal of Asia Pacific Entomology*, 5(1), 103–111.
- Nagata, T., Kamimuro, T., Wang, Y. C., Han, S. G., & Noor, N. M. (2002). Recent status of insecticide resistance of long distance migrating rice planthoppers monitored in Japan, China and Malaysia. *Journal of Asia-Pacific Entomology*, 5(1), 113–116. [https://doi.org/10.1016/S1226-8615\(08\)60139-9](https://doi.org/10.1016/S1226-8615(08)60139-9)
- Nicholson, W., Senn, R., Fluckiger, C. R., & Fuog, D. (1996). Pymetrozine – A novel compound for control of whiteflies. In D. Gerling, & R., Mayer. (Eds.), *Bemisia 1995: Taxonomy, biology, damage, control and management* (pp. 635–639). Intercept.
- Normile, D. (2008). Reinventing rice to feed the world. *Science*, 321(5887), 330–333. <https://doi.org/10.1126/science.321.5887.330>

- Pakistan Economic Survey (2020-21). Finance Division, Government of Pakistan, pp. 1-566. https://www.pc.gov.pk/uploads/cpec/PES.2020_21.pdf
- Peng, W., ZuoPing, N., Shuai, Z., Tiantian, J., Lirong, T., Song, D., & CongFen, G. (2013). Resistance monitoring to conventional insecticides in brown planthopper, *Nilaparvata lugens* (hemiptera: delphacidae) in main rice growing regions in China. *Chinese Journal of Rice Science*, 27, 191–197.
- Polston, J. E., & Sherwood, T. (2003). Pymetrozine interferes with transmission of tomato yellow leaf curl virus by the whitefly *Bemisia tabaci*. *Phytoparasitica*, 31, 490–498. <https://doi.org/10.1007/BF02979742>
- Punyawattee, P., Han, Z. H., Sriratanasak, W., Arunmit, S., Chaiwong, J., & Bullangpoti, V. (2013). Ethiprole resistance in *Nilaparvata lugens* (Hemiptera: Delphacidae): Possible mechanisms and cross-resistance. *Applied Entomology and Zoology*, 48, 205–221. <https://doi.org/10.1007/s13355-013-0174-6>
- Rizwan, M., Atta, B., Sabir, A. M., & Sabir, M. (2019, December 19–20). *Rice planthoppers: Issue and solution in Pakistan*. 2nd International Conference on Applied Zoology, Government College University, Faisalabad, Pakistan. <https://gcuf.edu.pk/news-single?news=2084>
- Sabir, A. M., Shah, Z. U., Sabar, M., Rizwan, M., Atta, B., Qadir, A., & Asghar, M. (2019, March 4–6). *Rice planthoppers: Potential threat to the sustainable rice production in the Punjab, Pakistan*. 39th Pakistan Congress of Zoology, Department of Zoology, Islamia College University, Peshawar, Pakistan, pp 225–226, <https://www.zsp.com.pk/PRO2019.pdf>.
- Uchida, M., Asai, T., & Sugimoto, T. (1985). Inhibition of cuticle deposition and chitin biosynthesis by a new insect growth regulator, Buprofezin, in *Nilaparvata lugens* Stål. *Agricultural and Biological Chemistry*, 49, 1233–1234. <https://doi.org/10.1080/00021369.1985.10866885>
- Vanitha, K., Suresh, S., & Gunathilagaraj, K. (2011) Influence of brown planthopper *Nilaparvata lugens* (Stal.) feeding on nutritional biochemistry of rice plant. *Oryza*, 48(2), 142–146. <https://bit.ly/30KSDs0>
- Wang, Y. H., Gao, C. F., Zhu, Y. C., Chen, J., Li, W. H., Zhuang, Y. L., Dai, D. J., Zhou, W. J., Yong, C., & Shen, J. L. (2008). Imidacloprid susceptibility survey and selection risk assessment in field populations of *Nilaparvata lugens* (Homoptera: Delphacidae). *Journal of Economic Entomology*, 101(2), 515–522. <https://doi.org/10.1093/jee/101.2.515>
- Wang, Y., Gao, C., Xu, Z., Zhu, Y.C., Zhang, J., Li, W., Dai, D., Lin, Y., Zhou, W., & Shen, J. (2008). Buprofezin susceptibility survey, resistance selection and preliminary determination of the resistance mechanism in *Nilaparvata lugens* (Homoptera: delphacidae). *Pest Management Science*, 64(10), 1050–1056. <https://doi.org/10.1002/ps.1606>
- Wen, Y., Liu, Z., Bao, H., & Han, Z. (2009). Imidacloprid resistance and its mechanisms in field populations of brown planthopper, *Nilaparvata lugens* Stål in China. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 94(1), 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2009.02.009>
- Wu, S. F., Zeng, B., Zheng, C., Mu, X. C., Zhang, Y., Hu, J., Zhang, S., Gao, C. F., & Shen, J. L. (2018). The evolution of insecticide resistance in the brown planthopper (*Nilaparvata lugens* Stål) of China in the period 2012–2016. *Scientific Reports*, 8, artículo 4586. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-22906-5>
- Yang, Y., Dong, B., Xu, H., Zheng, X., Tian, J., Heong, K. L., & Lu, Z. (2014). Decrease of insecticide resistance over generations without exposure to insecticides in *Nilaparvata lugens* (Hemiptera: Delphacidae). *Journal of Economic Entomology*, 107(4), 1618–1625. <https://doi.org/10.1603/EC13550>
- Zhang, X. L., Liu, X. Y., Zhu, F. X., Li, J. H., You, J., & Lu, P. (2014). Field evolution of insecticide resistance in the brown planthopper (*Nilaparvata lugens* Stål) in China. *Crop Protection*, 58, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2013.12.026>
- Zhang, X., Liao, X., Mao, K., Zhang, K., Wan, K., & Li, J. (2016). Insecticide resistance monitoring and correlation analysis of insecticides in field populations of the brown planthopper *Nilaparvata lugens* (Stål) in China 2012–2014. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 132, 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2015.10.003>
- Miao, Y.X., Stewart, B.A., & Zhang, F.S. (2011). Long-term experiments for sustainable nutrient management in China: A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 31, 397–414. <https://doi.org/10.1051/agro/2010034>

Characterization of the content of anions and metals in potatoes, tomatoes, and onions marketed in Cuenca, Ecuador to obtain a classification model

Caracterización del contenido de aniones y metales en papa, tomate y cebolla comercializados en Cuenca, Ecuador, para obtener un modelo de clasificación

Astrid Alvarez-Blacio^{1,2,*}, Claudia Alvitres-Medina^{1,2,*}, Cynthia Castro^{3,*}, Josselyn Verdugo^{3,*}, Andrés Pérez-González³, María Dolores Tonon¹, Verónica Pinos^{1,2**}, Piercossimo Tripaldi^{3**}

Abstract

Due to the accelerated growth of the world population, the need for food has increased. Due to the differentiated climatic factors that Ecuador has, the usage of pesticides and fertilizers has increased at an alarming rate, in search of increasing the productivity of crops, which results in an accumulation of residues in food and soil. In this study, the search for concentrations of metals and ions from fertilizers in four high-consumption products will be limited to INIAP Cecilia and Chaucha Amarilla potatoes, Kidney Tomato and Paiteña Onion found in markets and supermarkets. The metals were determined by using inductively coupled plasma spectrometry with a mass spectrometer (ICP-MS). For ions, through a UV-visible spectrophotometer. The values found were within the norm. Differences were found between the metal content of the potato between peel and pulp where the latter will appear at the highest concentrations. Multivariate statistics showed that the samples are grouped by the planting site and not the type of sample, which shows the importance of the soil and the cultivation process. The generation of a classification model for fed products with the analyzed parameters is discussed.

Keywords

Metals, Fertilizers, Nitrates, Potato, Tomato, Onion

Resumen

Debido al crecimiento acelerado de la población, el requerimiento de alimentos se ha incrementado. A esta demanda se suman los factores climáticos diferenciados que tiene Ecuador, los cuales inciden en que los agricultores utilicen pesticidas y fertilizantes de forma indiscriminada para incrementar la productividad de los cultivos. El resultado de esta práctica es una acumulación de residuos tanto en los alimentos como en el suelo.

En este estudio se determinó las concentraciones de metales e iones provenientes de los fertilizantes en cuatro productos de alto consumo: papa INIAP Cecilia, papa chaucha amarilla, tomate riñón y cebolla paiteña encontrados en los mercados y supermercados. Los metales fueron determinados por espectrometría de plasma acoplado inductivamente con espectrómetro de masas (ICP-MS) y los iones a través de un espectrofotómetro UV-visible. Los valores encontrados estuvieron dentro de la norma. Se detectó diferencias entre la concentración de metales de la papa entre cáscara y pulpa donde esta última mantenía las mayores concentraciones. La estadística multivariada permitió evidenciar que las muestras se agrupan por el sitio de siembra y no por el tipo de muestra, lo que revela la importancia del suelo y el proceso de cultivo. Se obtuvo un modelo de clasificación de productos con base en los parámetros analizados.

Palabras clave

Metales, fertilizantes, nitratos, papa, tomate, cebolla

1 IRCMA Investigation Group, Faculty of Chemistry, Victor Manuel Albornoz, EcoCampus Balzay.

2 Department of Water Resources and Environmental Sciences, University of Cuenca, Victor Manuel Albornoz, EcoCampus Balzay.

3 Investigation Group of Chemometry and QSAR, Faculty of Science and Technology, University of Azuay.

* These authors contributed equally, thus equal first authors

** [veronica.pinos@ucuenca.edu.ec; tripaldi@quazuary.edu.ec, <https://orcid.org/0000-0001-8278-5873>]

1. Introduction

The environmental contamination of toxic or eco-toxic inorganic compounds such as Lead, Cadmium, Mercury, Chromium, and Arsenic, among others, represents a danger to public health (McClintock et al., 2012; WHO, 1980). These metals are found diffused in different environmental matrices and come from natural and anthropogenic sources due to organometallic compounds that are illegally used in pest control products, as well as industrial and mining waste. Studies carried out to determine metals in soils have found considerable amounts of metals in soils destined for food production (Dziubanek et al., 2015). For example, the presence of high amounts of Arsenic and Cadmium in soils in Spain and Portugal and high levels of Zinc and Copper in arable soils in Greece and Macedonia has been found among others (Topalidis et al., 2017; Tóth et al., 2016). This fact is worrying because the consumption of food grown in environments contaminated with toxic metals has been detected as the greatest source of exposure for people to these (Khan et al., 2008). From the soils, the metals are mainly transferred to the foliar tissues of the plant. Confirming this fact, studies have found metals in foods (Dziubanek et al., 2015; Hu et al., 2017). For example, in China, a study of cultivated rice found high doses of Cadmium, Lead, Chromium, Copper, Zinc, and Nickel in the water and soil used to grow rice (Huang et al., 2019). Meanwhile, a study on the bioaccumulation of metals in pumpkin, carrot, and potato in several Polish cities found higher than allowed levels of Cadmium and Lead in these products (Dziubanek et al., 2015).

To the concern that foods contain toxic metals, compounds are added that are not toxic by themselves, but when they bioaccumulate or in large concentrations, they can be dangerous for man, such as nitrates. The availability of these compounds is varied (soil, plants, water) and occurs naturally from the nitrogen cycle: atmospheric and industrial fixation, mineralization of organic matter, and nitrification of released ammonium (Cabrera, 2007); but anthropogenic modifications (mining, industries, agricultural production) alter the normal concentrations of these in the different environmental matrices (Moreno C et al., 2015). For example, intensive greenhouse agriculture makes heavy use of nitrogenous fertilizers so vegetables and drinking water may contain higher nitrate concentrations than in the past. Nitrates are not considered toxic unlike nitrites; however, it should be considered that approximately 5% of nitrites are converted in the digestive tract during ingestion into nitrates (Santamaria, 2006). Nitrates from fertilizers remain in food as shown by studies in this regard. For instance, Leyva et al. (2005) determined concentrations in tomato fruits of up to 850 mg/kg using 454 kg of N/ha (Leyva et al., 2005).

According to the INEC (National Institute of Statistics and Censuses of Ecuador), potatoes, tomatoes and onions are high priority crops in Ecuador due to their high internal demand. The tomato is an annual, biannual herbaceous plant belonging to the Solanaceae family (*Solanum Lycopersicum*), in Ecuador, according to the Agricultural Public Information System (SIPA), there are productions of up to 38 thousand tons/year. Finally, the onion is a biennial herbaceous plant belonging to the Amaryllidaceae family (SIPA, 2020). According to MAGAP (2015), it is the second most-consumed vegetable (6 kg/year/capita) (MAGAP, 2015). The potato is a tuber belonging to the Solanaceae family (*Solanum tuberosum* L.) and according to the International Potato Center is the third most consumed crop worldwide. In Ecuador, figures from the Survey of Surface and Continuous Agricultural Production (ESPAC), estimate annual production of 523 thousand tons, with more than 400 varieties (MAG, 2020), it is also the main source of food in the highlands of the country, with an annual per capita consumption of 122 kg in Quito and 80 kg in Cuenca (Pumisacho & Sherwood, 2002). The Yellow Chaucha potato (*S. Phureja*), is one of the few native potato varieties of the high Andean communities, it is small, with an

approximate diameter of 4 cm, whose skin and pulp color is ocher or intense yellow, it has a high nutritional value, good flavor, and a short cycle, which means that they are harvested in less time. The INIAP Cecilia potato (*Solanum vertifolium* x *andígena* Var.), is one of the improved potato varieties by INIAP, it comes from the species *S. Vertifolia* and *S. Jabonilla* (INIAP, 2014). It has an elongated oval shape with a medium size, it is slightly flattened on the upper and lower faces, its skin is creamy-white and smooth, and it has eyes on the surface (Pumisacho & Sherwood, 2002). These crops are threatened throughout their cycle by different pests and diseases, such as *Globodera Pallida* and *Rostochiensis*, *Phytophthora infestans*, *Ralstonia solanacearum*, *Premnotrypes Vorax* Hustache in potatoes; *Tetranychus* spp., *Trialeurodes vaporariorum*, red spider mite in tomato and *Thrips tabaci*, *Lyriomyza huidrobensis* and *Sclerotium Cepivorum*, in onion (Chirinos et al., 2020; MIP, 2007). For this reason, various agrochemicals are used, sometimes unregulated or in overdose, which eliminate pests and beneficial insects for crops, causing secondary pests, without counting on the migration of organisms, which create new phytosanitary problems (Pumisacho & Sherwood, 2002). Despite the danger that the use of agrochemicals in crops could represent, tropical countries make tremendous use of them, justified by their functionality, being able to alter the natural chemical composition of crops and soil with toxic metals and nitrates. In Ecuador, the most widely used fungicides for potatoes are: Cymoxanil, Metalaxil, Propanocarb, Fosetil – Aluminum, Ofurace and Oxadixyl (Pumisacho & Sherwood, 2002). The pesticides most used are: Pythroids (cypermethrin, lambda cyhalothrin), Neonicotinoids (thiametoxan), Carbamates (carbofuran), Organophosphates (metamidophos, profenophos) (Chirinos et al, 2020); while potato fertilizers are based on nitrogen and those that contain the element phosphorus in their structure (Gaitán, González, Nústez, Saldaña & Cotes, 2013). In the case of onions, the most used insecticides are: Azocor (Profenofos), Cimox (Cymoxanil + Mancozeb), Fungloraz (Prochoraz) and the most used fertilizers are Sanacor (Mancozeb + Metalaxyl), Poncho de agua (Mancozeb + Cymoxanil) and Cypermethrin (Adama Andina, 2019; Agrocalidad 2020; Codex Alimentarius, 1999; Interoc Custer S.A., 2015; Grupo Andex S.A., 2015). For tomatoes, the most widely used pesticides are cypermethrin, Sanacor (Mancozeb + Metalaxyl), Poncho de agua (Mancozeb + cymoxanil) (Limin Chemical Co. Ltd, 2019; Codex Alimentarius, 2006; Codex Alimentarius, 2019; Interoc Custer S.A., 2015; JECFA, 2004).

In Cuenca, Ecuador, there are no studies on this subject, therefore, this work identifies and quantifies the absorption of toxic metals and anions in frequently consumed foods such as potatoes, tomatoes, and onions.

2. Methodology

2.1 Sampling

The content of metals and anions was taken in samples of potato Chaucha Amarilla (*S. Phureja*), INIAP Cecilia (*S. vertifolium* x *andígena* Var.), kidney tomato (*S. Lycopersicum*), and red onion (*Allium cepa*). Only in the case of potatoes, the analysis is carried out on the skin and pulp. For the collection of the samples, first, a list of supermarkets, markets, and organic fairs within the city was made. Later, a visit was made to each point, identifying, and classifying each of these, depending on whether there is a variety used for the study. Finally, 1 kg of each product was purchased, and a second sampling was carried out after one month. The selected outlets are shown in Table 1 and are found on the map in Fig.1.

Figure 1. Sampling points

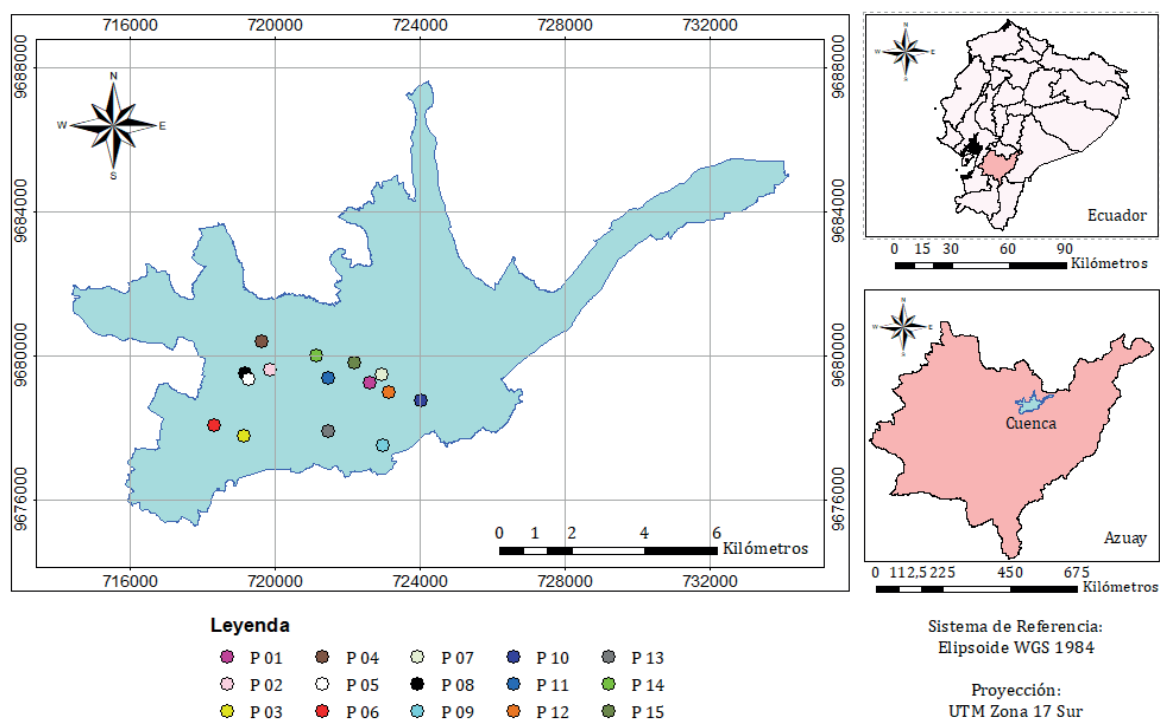


Table 1. Sampling sites

Local	Cod	Potato Chaucha Amarilla	Potato INIAP Cecilia	Tomato riñón	Red Onion
Coral supermercados: San Blas*	P01	0	0	2	2
Coral supermercados: El Batán*	P02	0	2	0	0
Coral supermercados: Don Bosco *	P03	0	0	2	2
Supermaxi: Las Américas*	P04	0	6	0	0
Tía supermercados: El Arenal*	P05	0	2	0	0
Mega Tienda del Sur: Las Américas*	P06	0	0	2	2
Gran Sol: González Suarez*	P07	0	0	2	2
Mercado Feria Libre	P08	2	0	2	2
Mercado El Vergel	P09	0	0	2	2
Mercado Empresa Eléctrica	P10	0	0	2	2
Mercado 10 de Agosto	P11	2	0	0	0
Mercado 12 de Abril	P12	2	0	2	2
Mercado 27 de Febrero	P13	2	0	2	2
Mercado 3 de Noviembre	P14	2	0	0	0
Mercado 9 de Octubre	P15	2	0	2	2

* The chosen point of sale represents a company, not the place of purchase. For mapping purposes, the locality is placed.

Note: The samples were taken according to market availability during the sampling date.

2.2 Pretreatment of Samples

The potatoes were washed with water for 1 minute, removing soil remains, then a bath in distilled water was made for 30 seconds to subsequently dry them. All the potatoes were peeled manually with a zirconium knife, removing up to 1 mm thickness of the skin. Peel and pulp were separated between them and between varieties. All samples were chopped into small pieces up to 2 cm and double quartered. Once the subsamples were obtained, they were ground in a porcelain mortar until obtaining a uniform texture and weighed on the analytical balance (KERN ABT 100-5M). The tomatoes were cut with a porcelain knife into pieces of approximately 1 mm, the same procedure was carried out on the onions, with a previous peeling. Then, a triple quartering was performed to obtain the sub-samples.

2.3 Determination of Nitrates

20 g of peel or pulp of each variety were weighed; maceration was carried out with 100 ml of distilled water. After 24 hours, the first filtering was carried out with cotton and a second with activated carbon where it was left to rest for 36 hours to remove color and colloids. Finally, it was filtered with filter paper to remove activated carbon. In the case of tomatoes and onions, the samples were placed in a muffle at 105 °C until a constant weight was obtained and then macerated with 25 ml of distilled water for 24 hours. The first filtering was done with cotton and later with activated carbon, it was left to rest for 3 days before making the last filtering; the filtered liquid was made up to 100 ml. Nitrates were determined through the absorbance measured in the Thermo SCIENTIFIC Evolution 60 UV-Visible spectrometer following the AOAC official method (1995). KNO_3 standards of 0.1, 0.25, 0.5, 1, and 2.5 ppm were prepared to obtain a calibration curve as ion nitrate (NO_3^-). Samples found to be outside the measurement range were diluted.

2.4 Metal determination

20 g of each potato sample were weighed and kept for 24 hours in an oven (Continental Equipment) at 105 °C. Subsequently, they were moistened with 1 ml of HNO_3 (SUPRAPUR at 65%) and dry calcination was carried out in the muffle (Nabertherm) at 550 °C until total calcination, ~ 6 h (Bianchini & Eyherabide, 1998). The onion and tomato samples were taken directly to the muffle at 550 °C for 10 hours, then 10 ml of 10% HNO_3 were added and left to calcine in the muffle for 10 hours. The ashes obtained were diluted with 3 drops of HNO_3 and made up to 50 ml with distilled water. The detection and quantification of metals were carried out through a multi-element analysis of trace elements, this technique allows elements to be quantified due to their high sensitivity, for which ICP-MS (NexION 350, Perkin Elmer) was used using EPA Method 200.8 (US EPA, 1994); to check reliability, two of the standards used in the calibration curve were read after having read every 20 samples. In total, 84 determinations of 43 metals were made.

2.5 Statistical analysis

Inferential statistical analyzes for potatoes were performed with the R statistical software and the RStudio version 1.2.5033 interface. To verify normality, histograms, and Q-Q (Quantile-Quantile) graphs were made, the statistical tests used were Shapiro Wilk, Jarque Bera, and Pearson. To verify homoscedasticity, the interquartile ranges were compared graphically through box and whisker plots, the statistical tests used were Bartlett, Levene, and Fligner Killeen, the latter

being a non-parametric test. In addition, the assumption of independence was verified with the Chi-Square test. Most cases did not meet the assumptions of normality and/or homoscedasticity, therefore, the non-parametric Kruskal Wallis test was used; if statistically significant differences were found, a non-parametric test was applied to determine differences between pairs, Wilcoxon (Pairwise Wilcoxon). In tomato and onion, no inferences were made because only one variety of each was studied.

For the multivariate analysis of the data, the Minitab 19 and MATLAB 2019 programs were used. As a first step, unsupervised analysis of the results was carried out using cluster analysis to obtain the greatest amount of information "hidden" behind the concentration values. The cluster analysis used was of the hierarchical agglomerative type in which at each step the two most similar elements are grouped to form a cluster; This process continues until you are left with a single large cluster that encompasses all the elements. For the creation of the groups, the Ward method was used in which the distance between two clusters is represented by the sum of the squares of the deviations of the elements from the centroid of the cluster, which allows for minimizing the distance between the elements in inside the cluster. The formula to calculate the distance is shown in equation 1. Where: d_{mj} is the distance between clusters m and j and N_j is the number of elements in cluster j

$$d_{mj} = \frac{(N_j + N_k)d_{kj} + (N_j + N_l)d_{lj} - N_j d_{kl}}{N_j + N_m}$$

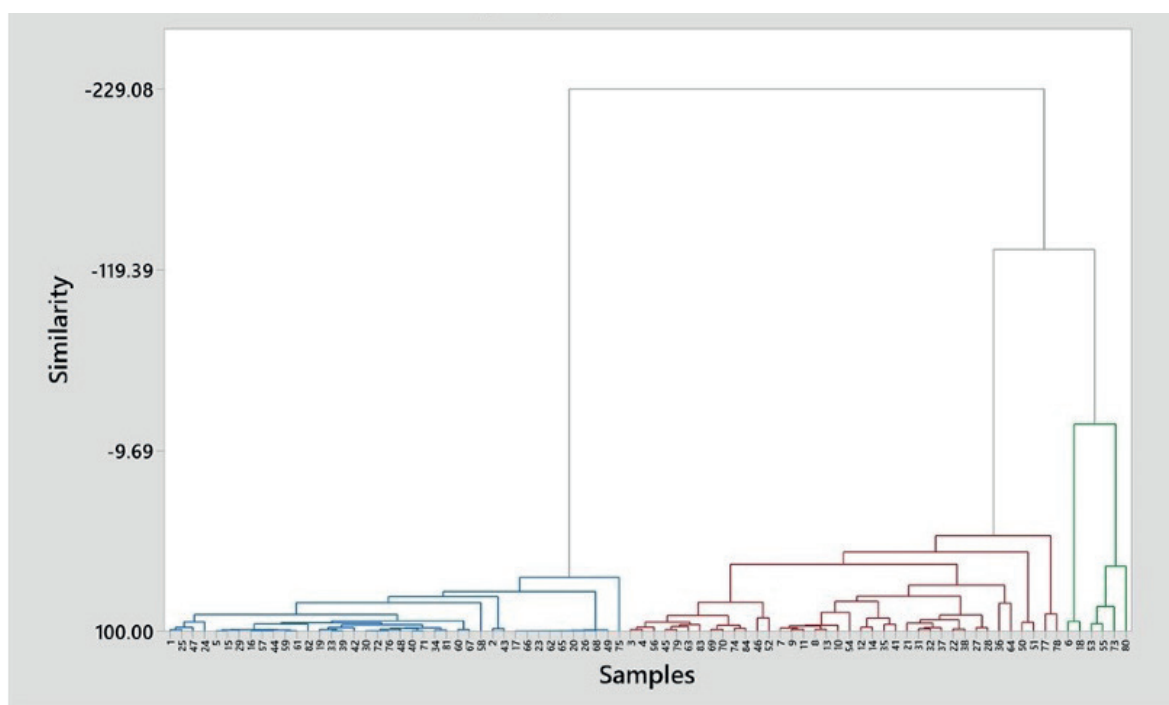
After exploring the data and grouping it into 4 clusters, a classification model was created to discriminate the composition of tomatoes, onions, and potatoes. For this purpose, the KNN (K-nearest-neighbors) algorithm coupled with a genetic selection of the most important metals in the classification was used. For this purpose, the data set was subdivided into two subsets: one for calibration (Training set 70 % of the samples) and one for the evaluation of the predictive capacity of the model (Test set 30 % of the samples). The assignment to each set was random, trying to maintain the numerosity of the three classes.

3. Results and Discussion

The concentrations found, both in fertilizers and metals, in the potato, tomato, and onion samples are reported in tables SI.1 and SI.2 of the annexes. The concentrations found, both in fertilizers and metals, are close to the concentrations found in other studies (Becker et al., 2011; Poberežny et al., 2015; Suárez et al., 2014). All the concentrations of metals and nitrates determined in the products studied were within the expected values, even though the samples chosen came from places where intensive crops are grown. For instance, potatoes are a great source of potassium, consuming 100 g of unpeeled potato or just its pulp of the Chaucha Amarilla variety, 31.76 and 31.72 % of daily required K are obtained and 32.81 in the Cecilia variety. and 32.77 %, representing a slight problem when adding other products with large amounts of K in the daily intake. An elevated level of potassium in the blood can lead to blood arrhythmias, which in severe cases could be fatal (American Heart Association, 2017; Gabarra et al. 2017); the tomato is also a great source of potassium, however its daily consumption does not impose risk; on the other hand onions eaten raw as in salads have a not relevant contribution in minerals except from K (UCM, 2016). In addition, metals such as Chromium and Nickel that are susceptible to

being absorbed by these products were determined (Baghour et al., 2001; Chen et al., 2009) but not high concentrations were found in this study. This could be since a greater accumulation of toxic metals has been found in crops close to urban regions, where the soils are contaminated by industrialization (Gichner et al., 2006); and the cultivation areas of the country are distributed in the rural area. Other factors that influence the concentration of metals and ions are the use of residual water for irrigation (Khan et al., 2008), the mineral composition of the soil, and the application of fertilizers and pesticides, especially those not regulated indiscriminately.

Figure 2. dendrogram by Ward method

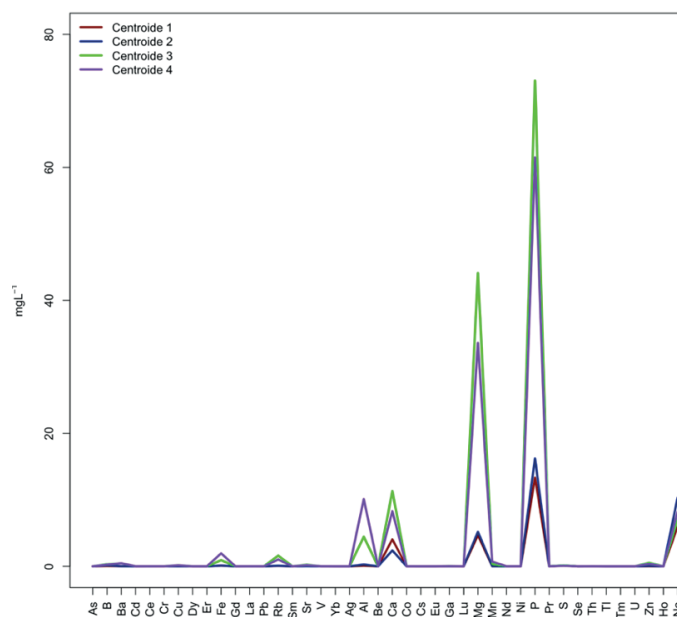


To determine if there are significant statistical differences between the two types of potato and between skin and pulp of the same variety, tests such as Wilcoxon and Kruskal Wallis were performed. Significant statistical differences were found between the peel and pulp of the yellow Chaucha potato in the content of metals V, Co, and Ni and in the INIAP Cecilia variety in the case of Ca, Sr, and V, being in both cases the peel where higher concentration was presented. Differences were found between the skin of both varieties in Co, Ni, Rb, and Mn, with the Chaucha Amarilla variety presenting a higher concentration. When comparing the pulps of the two varieties, significant differences were found in the P content, with a higher content in the INIAP Cecilia variety, and in the content of Co, Ni, Rb, and Cs, with a higher value in the Chaucha Amarilla variety. Comparing the concentrations of Chaucha Amarilla skin and pulp of INIAP Cecilia, significant differences were found in the concentrations of the elements Co, Ni, Rb, Zn, Ba, Sr, and V, where the concentration of Chaucha Amarilla skin was higher. Unlike P, the highest concentration was found in the pulp of INIAP Cecilia. Comparing the pulp of Chaucha Amarilla with the skin of INIAP Cecilia, the former presented a higher value in concentrations in the elements Co, Ni, Ca, Cs, Mn, and V, compared to the elements Ca and V whereas in the skin of INIAP Cecilia found the highest concentration. In general, the toxic metals where significant

differences were found, were found in higher concentrations in the Chaucha Amarilla variety, this could be since this variety has a very thin skin that allows the diffusion of metals in the tuber more easily.

The dendrogram in Figure 2 shows the presence of two large groups of samples. The first cluster is made up of 40 samples collected from many outlets: 18 tomato samples; 20 red onions; 2 potatoes (1 pulp and 1 peel). The second is made up of 2 tomato samples. The third group is made up of 38 potato samples, while the fourth cluster is made up of 4 potato samples collected at different points of sale. To know which metals, characterize the different clusters, the average concentration of each metal in each cluster has been calculated as shown in figure 3 and table SI.3.

Figure 3. A plot of the centroids of the four clusters

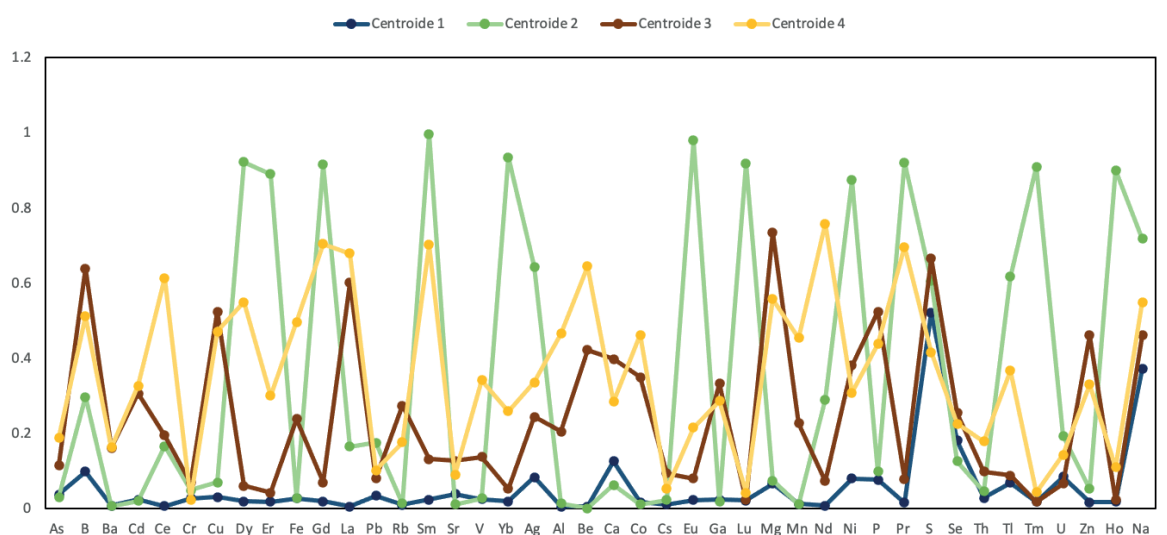


Clusters 3 and 4, which are made up of potatoes, have the highest concentrations in mgL^{-1} of Al, Ca, Mg, P and Na. Figure 4 shows the graph of the average values of the metals in the centroids of the clusters, where the maximums have been scaled to 1 and the minimums to zero.

The samples grouped in the first cluster (mainly tomato and red onion) present low relative values of almost all metals apart from Calcium, Magnesium, Nickel-phosphorus, Sulfur, Selenium, Titanium, and Uranium. Sodium is similar to the content of clusters 3 and 4. This could indicate that the marketing centers sell tomatoes and onions from the same area or that the two species concentrate metals in the same way. The samples grouped in cluster 2 present the highest relative values of all the other clusters in the following metals Dysprosium, Erbium, Gadolinium, Lead, Samarium, Ytterbium, Silver, Europium, Lutetium, Praseodymium, Sulphur, Thallium, Thulium, Uranium, Holmium, Sodium. While the values of Barium, Cadmium, Copper, Iron, Rubidium, Strontium, Vanadium, Aluminum, Beryllium, Calcium, Cobalt, Cesium, Gallium, Magnesium, Nickel, Phosphorus, Selenium, and Thorium are the lowest. The concentration of the other metals is comparable to that of the other clusters. The composition of these samples indicates that they are characterized by high values of metals from the Lanthanide family,

which, being quite rare, show that the two tomato samples come from the same area. Additionally, these two samples of tomatoes have been marketed by a supermarket and by a large store. The samples grouped in cluster 3 are all potatoes and present relatively high values of B, Ba, Cd, Cu, Rb, Ca, Ga, Mg, Ni, P, S, Se, and Zn; while the concentrations of Dy, Er, Gd, Pb, Yb, Cs, Eu, Lu, Nd, Pr, Th, Tm, U, Ho, are low. The other metals in this group have intermediate concentrations. The concentrations of lanthanides in this group are not high, so these samples come from different places than those of groups 2 and 1. The samples grouped in cluster 4 are potatoes and generally present relatively high values of B, Ba, Cd, Ce, Cu, Dy, Er, Fe, Gd, La, Rb, Sm, Sr, V, Yb, Ag, Al, Be, Ca, Co, Ga, Mg, Mn, Nd, Ni, P, Pr, Th, Te, Zn, Na; the greater presence of lanthanides in this cluster indicates that the origin of these samples is different from that of group 3 potatoes. Two samples have been collected in markets and two in supermarkets. The presence of a potato skin without the pulp is quite strange. In summary, the two potato clusters have very different compositions from those of tomato and onion.

Figure 4. values of the average concentrations of the metals in the centroids of the 4 clusters

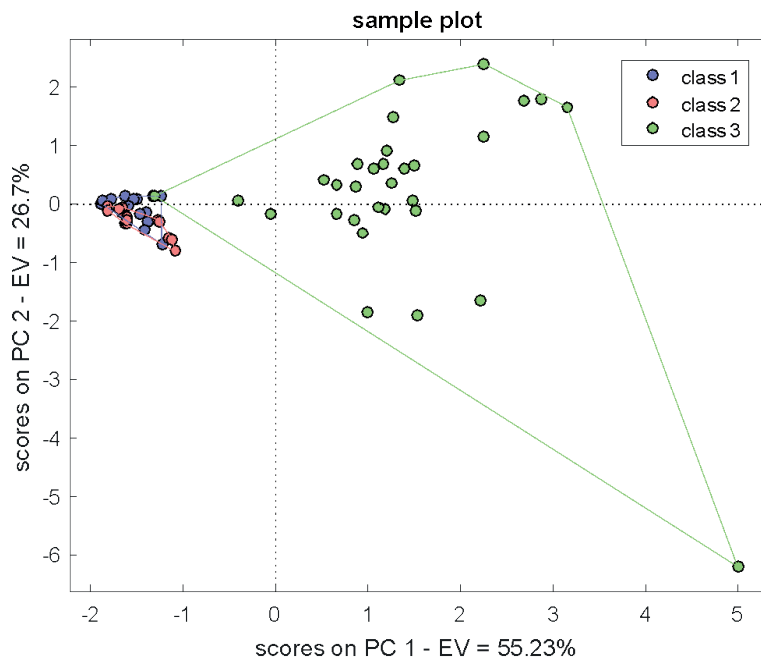


A model has been obtained to discriminate between the products studied with five metals: Sr, V, Cs, Cu, Mn. Whose quality parameters are presented below in Table 3.

Table 3. Quality parameters of the KNN classification models

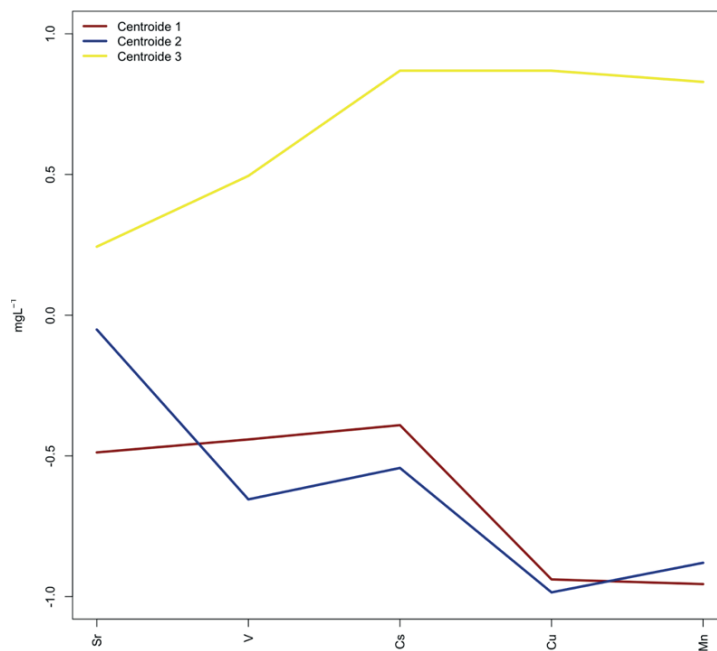
	N.E.R	Parameters	Potato	Tomato	Onion
Calibration	0.96	Precision	1.000	0.929	0.933
		Sensibility	0.968	0.929	1.000
		Specificity	1.000	0.978	0.978
Prediction	0.89	Precision	1.000	0.830	0.830
		Sensibility	1.000	0.830	0.830
		Specificity	1.000	0.950	0.950

Figure 5. score plot



The tomato and onion samples are almost overlapping, as was also observed in the cluster analysis (cluster 1), however, the KNN manages to differentiate them. Potatoes form a class well separated from the previous two. The centroids of the auto-scaled data of the discriminant metals of the classes are presented in Table 4.

Figure 6. Centroids of the selected metals in each class



The analysis of figure 6 indicates that potatoes are richer in Sr, V, Cs, Cu, and Mn, while it is noted that the difference between tomato and onion is due to Strontium, which is higher for onions, vanadium, and cesium, which are higher for tomatoes, while for copper and manganese there is practically no difference between the two classes.

Tabla 4. Centroid values for each selected metal in each class in mgL^{-1}

Metal	Centroide 1	Centroide 2	Centroide 3
Sr	- 0.487702	- 0.051092	0.2433265
V	- 0.441522	- 0.654467	0.4949626
Cs	- 0.390787	- 0.542777	0.8687837
Cu	- 0.938824	- 0.984911	0.8687837
Mn	- 0.955663	- 0.879913	0.8289701

5. Conclusions and recommendations

None of the samples analyzed presented values outside the regulations for the concentrations of metals, and nitrates, this may be since they are planted in rural areas, far from factories and the use of wastewater for irrigation is not given. Therefore, we assume that there are no high concentrations of these compounds in the soil. The Chaucha potato presented higher metal contents compared to the Cecilia potato, this is explained because the Chaucha potato has a thinner skin, which makes it susceptible to the absorption of minerals by osmosis processes. When comparing each variety by skin and pulp, it was in the skin where the highest concentration of metals was found. Multivariate statistics allowed the grouping of by-products and origin, mainly due to their metal content. Being evident that depending on the amount of metals present, onions and tomatoes share the same cluster, except for 2 tomato samples that form a cluster, what they have in particular is that they do not share the same origin. The predictive model used four metals as classification variables, which indicates that these metals are those that are present in the three types of food and that their characteristic concentrations are influential for their characterization, being able to consider that these concentrations are due to selectivity processes specific to the absorption of each plant.

Acknowledgment

To the University of Cuenca (DIUC) and the University of Azuay for financing the project.

References

- Adama Andina. (2019). *Ficha técnica Hammer*. Quito. <https://www.adama.com/ecuador/es/agroquimicos/fungicida/hammer>
- Agrocalidad - Agencia de Regulación y Control Fito y Zoonosanitario. (2020). Sanidad Vegetal: Gestión de manejo y control de plagas específicas. Quito. <https://www.agrocalidad.gob.ec>
- American Heart Association. (2017). *¿Qué es la hipercalcemia (potasio alto)?* <https://bit.ly/3PtSY3u>
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (1995). *Official methods of analysis* (12th ed.).

- Baghour, M., Moreno, D. A., Vllora, G., Hernández, J., Castilla, N., & Romero, L. (2001). Phytoextraction of Cd and Pb and physiological effects in potato plants (*Solanum Tuberosum* Var. Spunta): Importance of root temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(11), 5356–5363. <https://doi.org/10.1021/jf010428x>
- Becker, W., Jorhem, L., Sundström, B., & Grawé, K. P. (2011). Contents of mineral elements in Swedish market basket diets. *Journal of Food Composition and Analysis*, 24(2), 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.10.001>
- Bianchini, M. R., & Eyherabide, G. A. (1998). Técnicas de mineralización para la determinación de macronutrientes en muestras de raíz de zanahoria (*Daucus carota* L.). *Revista de la Facultad de Agronomía*, 103(2), 191–195. <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/15645>
- Cabrera, M. (2007). Mineralización y nitrificación: Procesos claves en el ciclo del nitrógeno. *Informaciones Agronómicas del Cono Sur*, 34, 1-9. [http://www.ipni.net/publication/ia-lacs.nsf/0/77FA8167A21708978525799500785679/\\$FILE/Cabrera-IA34.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-lacs.nsf/0/77FA8167A21708978525799500785679/$FILE/Cabrera-IA34.pdf)
- Chen, C., Huang, D., & Liu, J. (2009). Functions and toxicity of nickel in plants: Recent advances and future prospects. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 37(4-5), 304–313. <https://doi.org/10.1002/clen.200800199>
- Chirinos, D. T., Castro, R., Cun, J., Castro, J., Peñarrieta Bravo, S., Solis, L., & Geraud-Pouey, F. (2020). Los insecticidas y el control de plagas agrícolas: La magnitud de su uso en cultivos de algunas provincias de Ecuador. *Ciencia & Tecnología Agropecuaria*, 21(1), 1–16. https://doi.org/10.21930/rcta.vol21_num1_art:1276
- Codex Alimentarius (1999). Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efectos del cumplimiento de los LMR. CAC/GL. <https://n9.cl/xxbmb>
- Codex Alimentarius. (2006). *Plaguicidas*. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius>
- Codex Alimentarius. (2019). *Metalaxyl*. <http://www.fao.org/fao-whocodexalimentarius>
- Dziubanek, G., Piekut, A., Rusin, M., Baranowska, R., & Hajok, I. (2015). Contamination of food crops grown on soils with elevated heavy metals content. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 118, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.032>
- Gaitán Moreno, Á. P., González Mogollón, M. P. A., Núñez López, C. E., Saldaña Villota, T. M., & Cotes Torres, J. M. (2013). Análisis funcional de crecimiento y desarrollo de cuatro variedades de papa (*Solanum tuberosum* subsp. andigena). *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 9(2), 172–185. <https://doi.org/10.18359/rfcb.344>
- Gabarra, A., Soley, M., & Fernández, A. (2017). Ingestas de energía y nutrientes recomendadas en la Unión Europea: 2008-2016. *Nutrición Hospitalaria*, 34(2), 490–498. <https://doi.org/10.20960/nh.937>
- Gichner, T., Patková, Z., Száková, J., & Demnerová, K. (2006). Toxicity and DNA damage in tobacco and potato plants growing on soil polluted with heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 65(3), 420–426. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.08.006>
- Grupo Andex (2015). *Primmex*. http://grupoandina.com.pe/media/uploads/ficha_tecnica/ft-primmex_25.ec.pdf
- Hu, W., Huang, B., Tian, K., Holm, P. E., & Zhang, Y. (2017). Heavy metals in intensive greenhouse vegetable production systems along Yellow Sea of China: Levels, transfer and health risk. *Chemosphere*, 167, 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.122>
- Huang, Y., Wang, L., Wang, W., Li, T., He, Z., & Yang, X. (2019). Current status of agricultural soil pollution by heavy metals in China: A meta-analysis. *Science of The Total Environment*, 651, 3034–3042. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.185>
- Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias. (2014). *Papa*. <http://tecnologia.iniap.gob.ec/index.php/explore-2/mraiz/rpapa>
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO -Evaluación de los riesgos asociados con las sustancias químicas (JECFA). (2004). <https://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/es/>
- Interoc Custer. (2015). *Metalaxyl*. <https://www.interoc.biz/producto/columbus/>

- Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z., & Zhu, Y. G. (2008). Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 152(3), 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.056>
- Guía del Manejo Integrado de Plagas (MIP) para técnicos y productores (2007). *Guía del manejo integrado de plagas (MIP) para técnicos y productores*. <https://bit.ly/3AksrkD>
- Leyva, G., Sánchez Zarza, P., Alcántar, G., Valenzuela, J. G., Gavi, F., & Martínez, A. (2005). Nitrates content in cellular extracts of tomato petioles and fruits. 28(2), 145–150. <https://docplayer.es/20965672-Contenido-de-nitratos-en-extractos-celulares-de-peciolos-y-frutos-de-tomate-nitrates-content-in-cellular-extracts-of-tomato-petioles-and-fruits.html>
- Ministerio de Agricultura y Ganadería. (2020). *Diagnóstico territorial: Resumen ejecutivo*. Ministerio de Agricultura y Ganadería. <https://bit.ly/3SR8ysP>
- Ministerio de Agricultura y Ganadería. (2015). *Manejo Agorcológico de plagas*. <https://www.agricultura.gob.ec/biblioteca/>
- McClintock, T. R., Chen, Y., Bundschuh, J., Oliver, J. T., Navoni, J., Olmos, V., Lepori, E. V., Ahsan, H., & Parvez, F. (2012). Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects. *The Science of the Total Environment*, 429, 76–91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.051>
- Moreno C. B., Soto, O. K., & González, R. D. (2015). El consumo de nitrato y su potencial efecto benéfico sobre la salud cardiovascular. *Revista Chilena de Nutrición*, 42(2), 199–205. <https://doi.org/10.4067/S0717-75182015000200013>
- Limin Chemical. (2019). Mancozen y Cytoxanil <http://www.chinalimin.com>
- Poberežny, J., Wszelaczyńska, E., Wichrowska, D., & Jaskulski, D. (2015). Content of nitrates in potato tubers depending on the organic matter, soil fertilizer, cultivation simplifications applied and storage. *CHILEANJAR: Chilean Journal of Agricultural Research*, 75(1), 42–49. <https://bit.ly/3C1pJ4V>
- Pumisacho, M., & Sherwood, S. (2002). *El cultivo de la papa en el Ecuador*. Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias; Centro Internacional de la Papa.
- Santamaria, P. (2006). Nitrate in vegetables: Toxicity, content, intake and EC regulation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(1), 10–17. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2351>
- Sistema de Información Pública Agropecuaria del Ecuador. (2020). *Cifras agroproductivas: Principales Cultivos-2020*. <http://sipa.agricultura.gob.ec/>
- Suárez, S., Ale, N., Trabucco, J., & Sanabria, O. (2014). Polifenoles, micronutrientes minerales y potencial antioxidante de papas nativas. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 80(2), 108–114. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v80i2.155>
- Topalidis, V., Harris, A., Hardaway, C. J., Benipal, G., & Douvris, C. (2017). Investigation of selected metals in soil samples exposed to agricultural and automobile activities in Macedonia, Greece using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 130, 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.09.004>
- Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017>
- Universidad Complutense de Madrid. 2016. *La cebolla, una aliada para la salud*. <https://bit.ly/2wqu52U>
- United States Environmental Protection Agency. (1994). *EPA Method 200.8: Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry*. <https://bit.ly/3duCOUZ>
- WHO. (1980). Recommended health-based limits in occupational exposure to heavy metals : report of a WHO study group [meeting held in Geneva from 5 to 11 June 1979]. <https://apps.who.int/iris/handle/10665/41401>

Secado de hojas de muña (*Minthostachys mollis*): modelado, cinética y propiedades termodinámicas

(Dried muña leaves (*Minthostachys mollis*): Modeling, kinetics and thermodynamic properties)

Reynaldo J. Silva Paz^{1, 2}, Dante K. Mateo Mendoza³, Amparo Eccoña Sota⁴, Patricia A. Della Rocca⁵

Resumen

La hoja de muña (*Minthostachys mollis*) se utiliza como infusión, pero tiene propiedades farmacológicas que sirven para aliviar afecciones digestivas y respiratorias, por lo que su secado es importante para conservarla y almacenarla hasta su consumo o procesamiento. El objetivo de llevar a cabo esta investigación fue evaluar la influencia de la temperatura de secado en la cinética, coeficiente de difusión, propiedades termodinámicas y energía de activación. Las hojas fueron sometidas a diferentes pretratamientos (blanqueado a 1 % de ácido ascórbico, inmersión en agua a 60 °C y sin pretratamiento) y secadas a tres temperaturas: 40, 50 y 60 °C. Se determinó el coeficiente de difusión efectiva, energía de activación y se describió el proceso de secado mediante ocho modelos matemáticos para representar la curva de secado; finalmente, se logró reducir el contenido de agua mediante el proceso de secado. El modelo logarítmico fue seleccionado como el de mayor ajuste para representar la cinética de secado de las hojas muña. Los valores de energía de activación fueron similares entre los tratamientos, pues no presentaron diferencias significativas. Asimismo, el aumento de la temperatura promueve la disminución de la entalpía y la entropía, además del aumento de la energía libre de Gibbs y coeficiente de difusión efectivo.

Palabras clave

Cinética, secado, modelos, muña, termodinámica.

Abstract

The muña (*Minthostachys mollis*) leaf is consumed as an infusion, it has pharmacological properties and is used to relieve digestive and respiratory symptoms. Therefore, drying is important for preservation and storage until use or processing. The aim was to evaluate the influence of drying temperature on kinetics, diffusion coefficient, thermodynamic properties and activation energy. We worked with muña leaves that were subjected to different pretreatments (bleached at 1 % ascorbic acid, immersion in water at 60 °C and without pre-treatment) dried at three temperatures (40, 50 and 60 °C). The effective diffusion coefficient, activation energy, was determined and the drying process was described using eight mathematical models to represent the drying curve. Thw water content was reduced by the drying process. The Logarithmic model was selected as the one with the best fit to represent the drying kinetics of the muña, the activation energy values were similar between treatments, they did not present significant differences and the increase in temperature promotes: decrease in enthalpy and entropy; increase in Gibbs free energy and effective diffusion coefficient.

Keywords

Kinetics; drying; models; muff; thermodynamics.

- 1 E.P. Ingeniería de Industrias Alimentarias, Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional de Barranca, Lima, Perú. [rsilva@unab.edu.pe, https://orcid.org/0000-0003-4400-7469].
- 2 Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Peruana Unión, Lima, Perú. [rsilva@upeu.edu.pe, https://orcid.org/0000-0003-4400-7469].
- 3 Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Peruana Unión, Lima, Perú. [dantemateo@upeu.edu.pe, https://orcid.org/0000-0002-9934-3438].
- 4 Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Peruana Unión, Lima, Perú. [aesota@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-9418-2754].
- 5 Centro de tecnologías Químicas, Universidad Nacional Tecnológica, Facultad Regional de Buenos Aires, Argentina. [patriciadellarocca@hotmail.com, https://orcid.org/0000-0003-4472-0432].

1. Introducción

La muña (*Minthostachys mollis*) es una hierba andina silvestre que crece entre 2 500 y 3 500 msnm y está dispersa a lo largo de la cordillera de los Andes. En el sur del Perú, dicha hierba crece en los departamentos andinos de Junín, Ayacucho y Cuzco, específicamente en setiembre (primavera), cuando brotan las primeras hojas (Cano et al., 2008). En 2017, en el Perú los adultos mayores consumieron el 5.8 % de esta hierba (Aguirre Tipismana 2017; Instituto Nacional de Estadística e Informática-Perú, 2017), sea para aliviar dolores digestivos o respiratorios (Roersch, 2016), o lo aplicaron, por ejemplo, como repelente de insectos durante el almacenamiento de papa, debido a su alto contenido de terpenoides en el aceite esencial (Fuertes y Murguía, 2001). A pesar de estas cualidades, su consumo es reducido por la escasa diversificación y el desconocimiento de sus propiedades medicinales.

La planta y las hojas de la muña tienen un papel importante, ya que también son usadas como analgésico, antiespasmódico y antiséptico contra el reumatismo y las enfermedades respiratorias. Estas propiedades medicinales podrían ser atribuidas a su alta capacidad antioxidante y contenido de calcio y fósforo, los cuales contribuyen a mantener los huesos, y en algunos casos, también se han utilizado para el desarrollo de productos nutraceuticos (Cano et al., 2008; PromPerú, 2021). Pucurimay et al. (2018) estudiaron el uso medicinal de las hojas de muña para analizar el efecto de los alcaloides y fenoles. Las hojas de las plantas medicinales poseen un alto contenido de agua, la principal responsable del aumento de las actividades metabólicas y los cambios químicos y físicos que experimenta el producto durante el almacenamiento. Por lo tanto, es fundamental reducir el contenido de agua mediante un proceso que permita mantener la calidad y funcionalidad de las hojas medicinales después de la cosecha.

Existen diversos métodos para conservar los atributos nutricionales y de calidad de los alimentos. Uno de estos es el secado, el cual permite preservar la calidad y estabilidad de los alimentos al reducir la actividad del agua a través de la disminución del contenido de humedad, para evitar su deterioro durante el almacenamiento; por consiguiente, se obtiene productos con alto contenido de vitaminas, minerales y fibra, considerados alimentos funcionales (Lemus-Mondaca et al., 2015). Asimismo, este proceso reduce el peso y el volumen de las hojas, lo cual disminuye los costos de transporte y almacenamiento.

La temperatura del aire de secado depende de la sensibilidad de los ingredientes activos de la hoja al calor, así como la tasa de migración de humedad; es decir, cuanto mayor sea la temperatura utilizada, más rápido será el proceso de secado. La temperatura debe elegirse con mucho cuidado, porque si es demasiado alta podría causar quemaduras en la superficie de las hojas (Dorneles et al., 2019). El método más empleado para el secado de hojas es el secado directo o indirecto mediante energía solar, sin embargo, este método a menudo presenta desventajas relacionadas con la falta de control en el proceso, calidad del producto final, aspectos microbiológicos e inocuidad alimentaria. Otros posibles métodos por aplicar son el secado por aire caliente (Przeor et al., 2019), secado convencional con microondas (Khodja et al., 2020) y la osmodehidrocongelación (Bosco et al., 2018) que permiten mantener la calidad del producto final.

El modelado matemático y la simulación de la curva de secado permiten obtener un mejor control del proceso y conseguir un producto de alta calidad. Asimismo, son empleados para evaluar la cinética de secado, estudio de variables y optimización de parámetros de secado, debido a que minimiza el daño al producto final, disminuye el consumo excesivo de energía y el desgaste excesivo del equipo de secado, además, incrementa el rendimiento (Lemus-Mondaca et al., 2015; Fernando & Amarasinghe, 2016). Algunas de las ecuaciones empíricas generalmente

utilizadas para estudiar y modelar la cinética de secado de alimentos son Midilli, Newton, Page, Peleg, Henderson-Pabis, Page modificado, logarítmica, Wang and Singh y exponencial (Babu et al., 2018). El objetivo de llevar a cabo esta investigación fue evaluar la influencia de la temperatura de secado sobre la cinética y coeficiente de difusión, así como determinar las propiedades termodinámicas de las condiciones de secado mediante la energía de activación, entalpía, entropía y energía libre de Gibbs en hojas de muña.

2. Metodología

2.1. Materia prima

Se recolectaron plantas de muña de 30 ± 2 cm de altura en enero de 2019 en la ciudad de Huancayo, departamento de Junín, a 3 300 msnm ($12^\circ 04' 00''$ S, $75^\circ 13' 00''$ O). Se seleccionaron hojas de $2 \pm 0.5 \times 1 \pm 0.2$ cm, verdes, sin manchas marrones o quebradas. Estas fueron colocadas sobre papel *kraft* y almacenadas en bolsas de polipropileno a temperatura ambiente. La humedad se determinó en una balanza digital de humedad Pesacon, MX-50, Perú.

2.2. Acondicionamiento de la materia prima

Para el acondicionamiento de las hojas antes del proceso de secado, se eligieron tres pretratamientos: hojas sin pretratamiento (SB), hojas tratadas por inmersión en solución de ácido ascórbico al 1 % por 30 s a 40°C (BAA) y hojas sometidas a un proceso de blanqueado a 60°C por 30 s (B60). Para los dos últimos tratamientos, se trabajó con una relación hojas: agua de 1:10; en este proceso las muestras fueron limpiadas con papel adsorbente para retirar el exceso de agua para someterlas al proceso de secado (Da Rocha et al., 2012).

2.3. Proceso de secado

Este proceso se hizo en un secador de túnel con bandejas Espacio tiempo, HSB01, Perú, para controlar la velocidad y la temperatura de entrada de aire, el cual se calienta a través de resistencias eléctricas (Figura 1). Se utilizaron tres temperaturas en el estudio de la cinética de secado: 40°C , 50°C y 60°C , cada tratamiento se ejecutó por triplicado. El flujo de aire de secado se mantuvo constante a 2.0 ± 0.2 m/s y la humedad relativa de entrada fue de 68.08 ± 0.60 %. Se colocaron 460 ± 0.5 g de hojas como peso inicial para cada tratamiento sobre bandejas de acero inoxidable. La variación de peso se midió en una balanza analítica Ohaus SP402, USA, con una precisión de ± 0.001 g en intervalos de tiempo de 30 min. El tiempo de secado se determinó al registrar un peso constante (Przeor et al., 2019).

2.4. Modelos matemáticos

El proceso de secado, en términos de calidad del producto y costos de operación, se basa en la predicción de la velocidad de secado con la ayuda de modelos matemáticos adecuados. Los modelos matemáticos de cinética de secado se pueden clasificar en tres grupos: empíricos exponenciales, empíricos no exponenciales y los modelos de la segunda ley de Fick o difusionales. Con el modelado se intenta establecer un modelo real para simplificar y delimitar el proceso. En la Tabla 1 constan los modelos matemáticos empleados para modelar la cinética de secado de las hojas de muña (Babu et al., 2018).

Figura 1. Esquema del túnel secador de bandejas convectivo

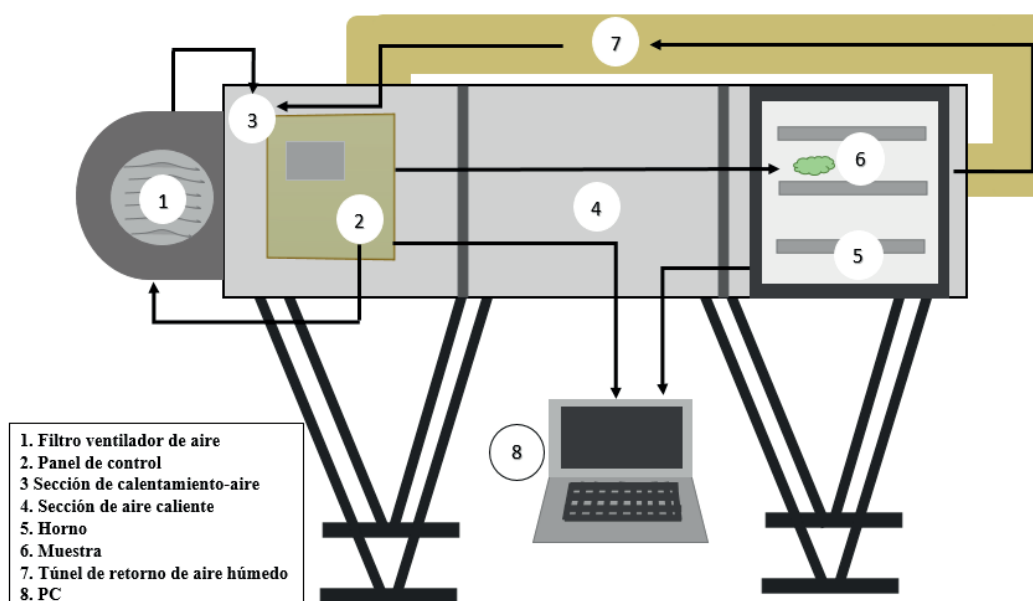


Tabla 1. Modelos matemáticos que describen la cinética de secado

Modelo	Ecuación	Nº de ecuación
Page	$MR = \exp(-k*t^n)$	(1)
Page modificado	$MR = \exp(-k*t)^n$	(2)
Midilli	$MR = a*\exp(-k*t^n) + b*t$	(3)
Lewis	$MR = \exp(-kt)$	(4)
Wang & Singh	$MR = 1 + (a*t) + bt^2$	(5)
Logarítmico	$MR = a*\exp(-k*t) + c$	(6)
Peleg	$MR = \frac{1-t}{k_1 + k_2*t^2}$	(7)
Henderson y Pabis	$MR = a*\exp(-k*t)$	(8)
Relación de humedad	$MR = \frac{w_t - w_e}{w_o - w_e}$	(9)

Donde:

a, b, c, k, n son constantes de los modelos cinéticos

MR es relación de humedad

W_t es el contenido de humedad en tiempo real (g agua/g de muestra)

W_o es el contenido de humedad inicial (g agua/g de muestra)

W_e es el contenido de humedad en equilibrio (g agua/g de muestra)

2.5. Energía de activación y propiedades termodinámicas

Para calcular el coeficiente de difusividad efectiva, se empleó la segunda ley de Fick, en la cual se describe de forma adecuada los fenómenos de difusividad en la transferencia de masa en la muestra durante el secado hasta llegar al equilibrio. Teniendo en cuenta que las hojas de muña son lo más cercano a una lámina infinita, la transferencia de masa es unidimensional con tiempos de secado largos. El modelo matemático se expresa en la ecuación 10:

$$\ln(MR) = \ln\left(\frac{8}{\pi}\right) - \left(\frac{\pi^2 D_{eff}}{4L_0^2}\right) t \quad (10)$$

Donde:

D_{eff} es coeficiente de difusividad efectiva (m/s^2)

L_0 es el semiespesor de la hoja a secar $mgI(m)$

D_{eff} se determinó a través del gráfico de $\ln(MR)$ versus tiempo de los datos experimentales, por medio de la pendiente $\left(\frac{\pi^2 D_{eff}}{4L_0^2}\right)$ de la ecuación 10.

Por lo general, el coeficiente de difusividad efectiva del agua en los alimentos depende predominantemente de la temperatura de secado y presenta una tendencia tipo Arrhenius. Para evaluar la dependencia de las constantes empíricas en función a la temperatura, se empleó la ecuación linealizada de Arrhenius (ecuación 11). Los parámetros cinéticos energía de activación (E_a) y constante de difusión inicial (D_0) se estimaron a partir de la pendiente y la intersección del gráfico $\ln(D_{eff})$ versus $1/T$ (Bahammou et al., 2019).

$$\ln(D_{eff}) = \ln D_0 - \left(\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{Ta}\right) \quad (11)$$

Donde:

D_{eff} es una constante cinética para evaluar las constantes empíricas

R es la constante universal de los gases ($8,314 J/mol^*K$)

E_a es la energía de activación (kJ/mol)

D_0 es el factor Arrhenius (m^2/s)

Ta es la temperatura absoluta (K).

Conociendo la energía de activación, se determinó la entalpía diferencial (ecuación 12), la entropía diferencial (ecuación 13) y la energía libre de Gibbs (ecuación 14) (Jideani & Mpotokwana 2009) mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (12)$$

$$\Delta S^* = R \left(\ln D_0 - \ln \frac{K_B}{h_p} - \ln T \right) \quad (13)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (14)$$

Donde:

K_B es constante de Boltzmann ($1,38 * 10^{-23} JK^{-1}$)

h_p constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$)

T temperatura absoluta (K).

2.6. Análisis estadístico

La bondad de ajuste de los modelos propuestos para la cinética de secado se evaluó mediante pruebas estadísticas que incluyen el error de suma cuadrada, **SSE** (ecuación 15); raíz cuadrada del error medio al cuadrado, **RMSE** (ecuación 16); el coeficiente de determinación, R^2 (ecuación 17), y el cuadrado medio del error (**MSE**, ecuación 18), empleando el *software* XLSTAT 2020 versión trial. Los valores más bajos de **SSE** y **RMSE** (≈ 0.0) y los valores más altos del coeficiente de determinación R^2 (≈ 1.0) se consideraron como criterios para seleccionar el mejor ajuste entre los modelos.

$$SSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{ei} - MR_{ci})^2 \quad (15)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2} \quad (16)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (MR - MR_{c,i})^2}{\sum_{i=1}^N (MR_{e,i} - MR_{c,i})^2} \quad (17)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (F_c - MR_{c,i})^2 \quad (18)$$

Donde:

MR_{ei} es el contenido de humedad experimental

MR_{ci} es el contenido de humedad calculado

i es el número de términos; z es un número constante

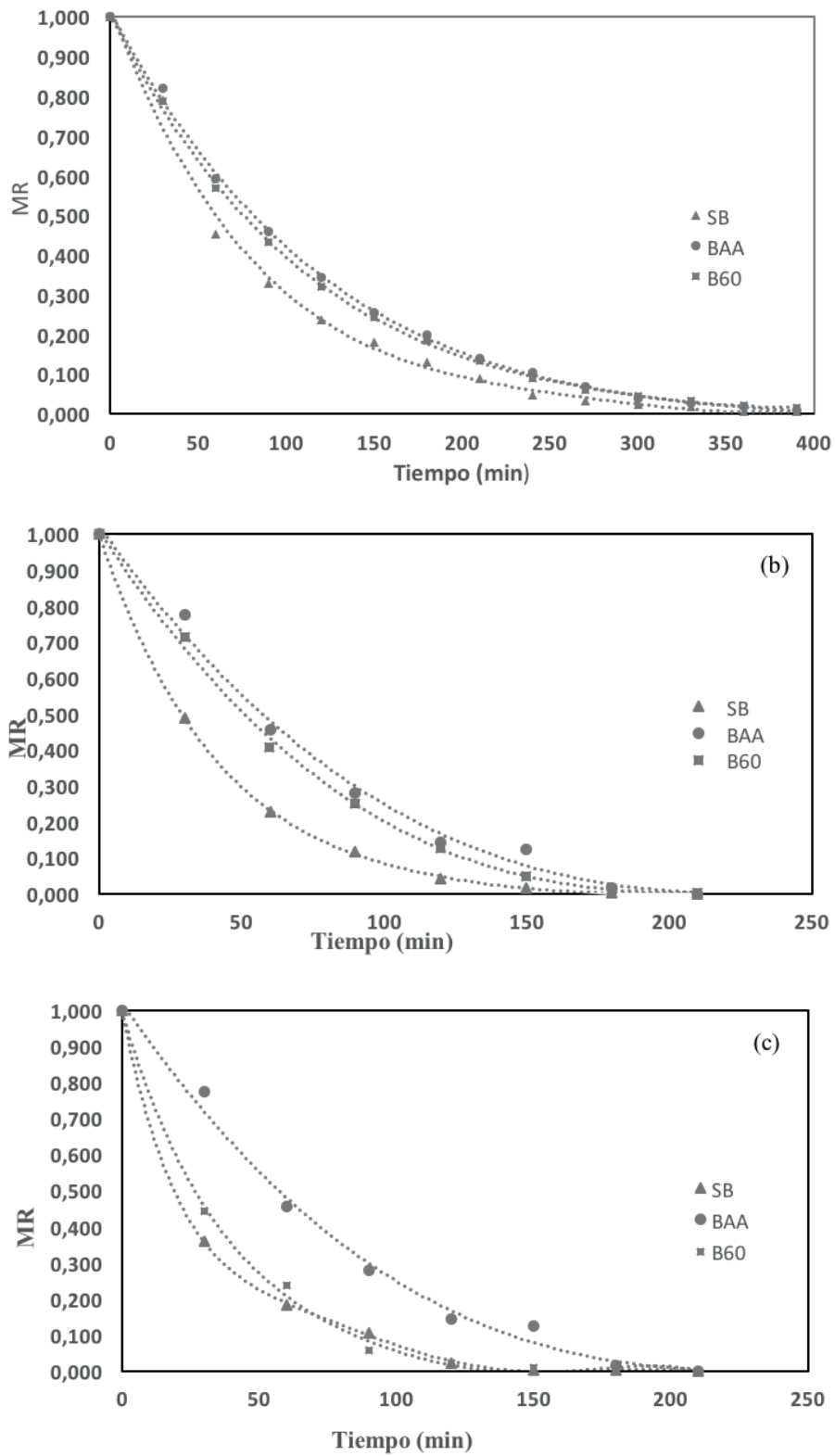
c es el valor dado por el modelo y N es el número de datos

3. Resultados y discusión

3.1. Curvas de cinética de secado

En la Figura 2 están las curvas experimentales del secado de las hojas de muña pretratadas y sometidas a tres temperaturas. Todas las curvas mostraron una clara tendencia decreciente con la relación de humedad (MR), la cual disminuía rápidamente a medida que se incrementaba la temperatura de secado del aire.

Figura 2. Variaciones de la relación de humedad (MR) en función al tiempo de secado



Nota: secado a 40(a), 50(b) y 60(c) °C en las muestras ajustadas al modelo logarítmico.

Tabla 2. Modelos empíricos, constantes y parámetros estadísticos regresivos para el secado de muña (*Minthostachys mollis*) a 40 °C

Muestra	Modelo	Estadística				Parámetros							
		R ²	SSE	MSE	RMSE								
SB	Midilli	0.425	5.269	0.258	0.499	a	1.085	b	7.473	k	-57.716	n	-5.971
SB	Logarítmico	0.994	4.117	0.274	0.524	a	0.575	c	1.563	k	0.012		
SB	Page	0.924	0.073	0.004	0.062	k	51.380	n	51.380				
SB	Page modificado	0.521	0.003	0.000	0.014	k	2.618	n	-1.036				
SB	Henderson y Pabis	0.700	0.131	0.009	0.093	a	1.908	k	0.001				
SB	Wang & Singh	0.597	4.117	0.257	0.507	a	0.006	b	0.000				
SB	Peleg	0.659	2.616	0.174	0.418	k ₁	0.473	k ₂	-0.606				
SB	Lewis	0.465	0.233	0.016	0.125	k	-0.001						
BAA	Midilli	0.963	0.114	0.006	0.078	a	-0.585	b	20.399	k	-24.721	n	-3.494
BAA	Logarítmico	0.998	0.001	0.000	0.007	a	0.578	c	1.555	k	0.009		
BAA	Page	0.405	46.497	3.100	1.761	k	51.380	n	51.380				
BAA	Page modificado	0.627	4.539	0.303	0.550	k	2.618	n	-1.028				
BAA	Henderson y Pabis	0.806	0.089	0.006	0.077	a	0.001	k	1.959				
BAA	Wang & Singh	0.556	2.768	0.185	0.430	a	0.006	b	0.000				
BAA	Peleg	0.381	0.284	0.019	0.138	k ₁	0.474	k ₂	-0.595				
BAA	Lewis	0.704	4.539	0.284	0.533	k	-0.001						
B60	Midilli	0.969	0.114	0.006	0.078	a	-0.449	b	27.008	k	-50.981	n	-5.544
B60	Logarítmico	0.999	0.000	0.000	0.005	a	0.578	c	1.553	k	0.009		
B60	Page	0.433	45.937	3.062	1.750	k	5.682	n	5.682				
B60	Page modificado	0.604	4.419	0.295	0.543	k	2.618	n	-1.031				
B60	Henderson y Pabis	0.790	0.096	0.006	0.080	a	1.946	k	0.001				
B60	Wang & Singh	0.572	2.719	0.181	0.426	a	0.006	b	0.000				
B60	Peleg	0.409	0.270	0.018	0.134	k ₁	0.473	k ₂	-0.599				
B60	Lewis	0.688	4.419	0.276	0.526	k	-0.001						

Tabla 3. Modelos empíricos, constantes y parámetros estadísticos regresivos para el secado de muña (*Minthostachys mollis*) a 50 °C

Muestra	Modelo	Estadístico				Parámetros							
		R^2	SSE	MSE	RMSE								
SB	Midilli	0.792	0.058	0.010	0.088	a	16.218	b	-1.564	k	-13.986	n	-3.666
SB	Logarítmico	1.000	0.000	0.000	0.003	a	0.561	c	1.572	k	0.024		
SB	Page	0.772	22.841	3.263	1.806	k	43.649	n	43.649				
SB	Page modificado	0.545	4.616	0.474	0.674	k	2.618	n	-0.885				
SB	Henderson y Pabis	0.698	0.085	0.012	0.110	a	0.001	k	1.937				
SB	Wang & Singh	0.772	1.738	0.248	0.498	a	0.011	b	0.000				
SB	Peleg	0.958	5.656	0.808	0.899	k ₁	-8.129	k ₂	-0.538				
SB	Lewis	0.589	2.474	0.309	0.556	k	-0.003						
BAA	Midilli	0.849	0.051	0.007	0.081	a	0.330	b	-17.883	k	-12.486	n	-1.413
BAA	Logarítmico	0.990	0.003	0.001	0.024	a	0.012	c	1.528	k	0.012		
BAA	Page	0.506	24.891	3.556	1.886	k	42.657	n	42.657				
BAA	Page modificado	0.753	5.520	0.566	0.737	k	2.618	n	-0.858				
BAA	Henderson y Pabis	0.885	0.039	0.006	0.074	a	0.001	k	2.059				
BAA	Wang & Singh	0.486	2.008	0.287	0.536	a	0.013	b	0.000				
BAA	Peleg	0.484	0.174	0.025	0.158	k ₁	0.467	k ₂	-0.583				
B1%	Lewis	0.789	3.101	0.388	0.623	k	-0.003						
B60	Midilli	0.809	0.061	0.008	0.088	a	1.273	b	-0.459	k	-15.893	n	-2.460
B60	Logarítmico	0.995	0.002	0.000	0.017	a	0.613	c	1.545	k	0.013		
B60	Page	0.561	24.426	3.489	1.868	k	6.561	n	6.561				
B60	Page modificado	0.714	5.312	0.546	0.724	k	2.618	n	-0.865				
B60	Henderson y Pabis	0.856	0.046	0.007	0.081	a	0.001	k	2.033				
B60	Wang & Singh	0.567	1.955	0.279	0.528	a	0.012	b	0.000				
B60	Peleg	0.539	0.148	0.021	0.145	k ₁	0.468	k ₂	-0.588				
B60	Lewis	0.752	2.955	0.369	0.608	k	-0.003						

Tabla 4. Modelos empíricos, constantes y parámetros estadísticos regresivos para el secado de muña (*Minthostachys mollis*) a 60 °C

Muestra	Modelo	Estadístico				Parámetros							
		R ²	SSE	MSE	RMSE	a	b	c	k	n			
SB	Midilli	0.628	0.098	0.016	0.123	a	0.020	b	-16.572	k	-19.213	n	-1.645
SB	Logarítmico	0.995	0.001	0.000	0.016	a	0.558	c	1.570	k	0.031		
SB	Page	0.868	19.703	3.284	1.812	k	21.007	n	21.007				
SB	Page modificado	0.521	4.015	0.478	0.677	k	2.618	n	-0.833				
SB	Henderson y Pabis	0.672	0.087	0.014	0.120	a	0.002	k	2.064				
SB	Wang & Singh	0.786	1.587	0.265	0.514	a	0.012	b	0.000				
SB	Peleg	0.854	0.039	0.006	0.080	k ₁	0.470	k ₂	-0.615				
SB	Lewis	0.567	2.193	0.313	0.560	k	-0.003						
BAA	Midilli	0.976	0.007	0.002	0.041	a	0.002	b	-15.807	k	-31.810	n	-2.262
BAA	Logarítmico	0.997	0.001	0.000	0.013	a	0.569	c	1.565	k	0.026		
BAA	Page	0.801	20.030	3.338	1.827	k	88.354	n	88.354				
BAA	Page modificado	0.565	4.153	0.495	0.688	k	2.618	n	-0.852				
BAA	Henderson y Pabis	0.713	0.079	0.013	0.114	a	0.001	k	1.950				
BAA	Wang & Singh	0.798	1.653	0.275	0.525	a	0.012	b	0.000				
BAA	Peleg	0.968	5.599	0.933	0.966	k ₁	-8.479	k ₂	-0.530				
BAA	Lewis	0.602	2.291	0.327	0.572	k	-0.003						
B60	Midilli	0.859	0.042	0.007	0.081	a	0.628	b	0.521	k	-14.952	n	-2.068
B60	Logarítmico	0.988	0.004	0.001	0.027	a	0.636	c	1.524	k	0.012		
B60	Page	0.840	22.004	3.667	1.915	k	21.007	n	21.007				
B60	Page modificado	0.776	5.014	0.596	0.756	k	2.618	n	-0.833				
B60	Henderson y Pabis	0.893	0.032	0.005	0.073	a	0.002	k	2.064				
B60	Wang & Singh	0.505	1.869	0.312	0.558	a	0.015	b	0.000				
B60	Peleg	0.789	5.922	0.987	0.994	k ₁	-7.390	k ₂	-0.514				
B60	Lewis	0.798	2.838	0.405	0.637	k	-0.003						

Se observó que el tiempo de secado fue menor a medida que se elevó la temperatura de secado, es decir, la velocidad de secado incrementó con el aumento de la temperatura del aire de secado. Los tiempos fueron 480, 240 y 210 min a temperaturas de 40, 50 y 60 °C, respectivamente. Por lo tanto, el aumento de la temperatura del aire de secado redujo considerablemente el tiempo necesario para que las hojas de muña tengan un menor contenido de humedad.

Este fenómeno fue constatado por otros investigadores que estudiaron la cinética de secado en otras plantas medicinales, por ejemplo: Martins et al. (2015) los hizo en hojas de timbó;

Silva et al. (2015), en jenipapo, y Gasparin et al. (2017), en hojas de *Mentha piperita*. El efecto de la temperatura del aire de secado sobre la reducción del tiempo de secado de las hojas de muña puede atribuirse al hecho de que la causa principal del proceso de secado es la diferencia de presión de vapor entre el producto y el aire de secado. La diferencia de presión de vapor aumenta con el incremento en la temperatura del aire de secado (Martins et al., 2015).

A temperaturas más bajas, el tiempo necesario para eliminar el agua de la superficie del producto es mayor que a temperaturas más altas, debido a que, a menor temperatura, la contribución a la remoción de agua presente en la superficie es baja. Este comportamiento de menor tiempo de secado a mayores temperaturas puede explicarse por la estructura de las hojas, las condiciones de secado, el aumento de los coeficientes de transferencia de masa y el incremento de la gradiente de presión de vapor entre el aire de secado y el aire dentro de las hojas (Bensebia & Allia, 2015; Da Silva et al., 2019).

3.2. Modelado matemático de la cinética de secado

Se utilizaron ocho modelos de secado: Lewis, Page, Page modificado, Henderson y Pabis, logarítmico, Midilli, Peleg y Wang & Singh para describir la cinética de secado de las hojas de muña durante los procesos de secado convectivo, con aire caliente a 40, 50 y 60 °C. Las constantes del modelo y parámetros estadísticos R^2 , RMSE, SEC y MEC de los ensayos se muestran en las Tablas 2, 3 y 4. Los valores más altos de R^2 y los valores más bajos de RMSE fueron seleccionados como criterios para la precisión del ajuste.

El modelo logarítmico proporcionó el mejor ajuste para todos los tratamientos durante el secado experimental en las tres temperaturas, con valores de $R^2 > 0.990$, con excepción de la muestra Sin Tratamiento (SB) secada a 40 °C, donde el mejor ajuste fue el modelo Page. Debido a que los valores de SSE, MSE y RMSE son mucho más cercanos a cero, con respecto al modelo logarítmico, a pesar de que su R^2 es 0.924 y el logarítmico es de 0.994, demostrando un buen ajuste de los datos. Quequeto et al. (2019); Martins et al. (2018); Martins et al. (2015) y Gasparin et al. (2017) encontraron valores similares de $R^2 > 0.990$ en secado de hojas de *Piper aduncuma* a 40-60 °C, hojas de mora a 40-70°C, hojas de *Serjania marginata* a 40-70 °C y hojas de menta a 30-70 °C, respectivamente. Sin embargo, el modelo de mayor ajuste para describir la cinética de secado en estas investigaciones fue el modelo de Midilli. De igual forma, Silva et al. (2015) y Da Silva et al. (2019) secaron hojas de *Genipa americana* a 35-65 °C y hojas de boldo a 20-60 °C, respectivamente, y reportaron que el modelo de mayor ajuste fue el de Henderson y Pabis modificado. Del mismo modo, Eneighe et al. (2020) en hojas de *Xymalos monospora* a 50-70 °C reportaron que sus datos se ajustaron al modelo de Page y Page Modificado. El ajuste al mejor modelo de los datos de secado observados en plantas medicinales está relacionado con la rápida pérdida de agua en las etapas iniciales del proceso en este tipo de hojas, la cual genera una curva de secado más pronunciada y mejor caracterizada por el modelo matemático logarítmico.

3.3. Coeficiente de difusión, propiedades termodinámicas y energía de activación

3.3.1. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE AGUA

En el método tradicional para estudiar la transferencia de masa en un estado transitorio durante el secado de alimentos se emplea la ecuación de la segunda ley de Fick, pues a partir de ella

se puede determinar el coeficiente de difusión del agua (D_{eff}). Los valores de D_{eff} obtenidos para cada muestra a diferentes temperaturas de secado se presentan en la Tabla 5. Los valores de difusividad del agua incrementaron a medida que la temperatura de secado aumentó, por lo que se obtuvo valores entre 3.098 y $7.744 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ en el rango de 40 - $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Estos valores fueron similares a los reportados por Doymaz (2006) y Kaya y Aydin (2009) en secado de hojas de menta 0.307 - $1.941 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ entre 35 - $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1.975 - $6.172 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ entre 35 - $55 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Kaya y Aydin (2009) registraron valores en hojas de ortiga entre 1.744 - $4.992 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ entre 35 - $55 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que Doymaz et al., (2006) en hojas de perejil reportó 0.900 - $2.337 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ secado con aire caliente entre 50 - $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, los valores encontrados concuerdan con los datos de difusividad de agua durante el secado de los diferentes tipos de hojas.

3.3.2. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

A partir de la pendiente de la línea recta descrita por la ecuación de Arrhenius, se calculó la energía de activación para los diferentes tratamientos (Tabla 5). Estos resultados son similares a los reportados por Lemus-Mondaca et al., (2015), Bensebia y Allia (2015), Doymaz (2006) y Doymaz et al. (2006) 39.91 , 66.3 , 62.96 , 35.05 y 43.92 kJ/mol , en hojas de stevia, menta, laurel, eneldo y perejil, respectivamente. Los datos no presentaron una tendencia definida, pues son similares entre ellos con el incremento de la temperatura.

3.3.3. PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

Tomando en cuenta las propiedades termodinámicas (entalpía específica, entropía específica y energía libre de Gibbs), se observó que los valores de entalpía disminuyeron de 37.3322 a 36.9092 kJ/mol con el incremento de la temperatura (Tabla 5). Por ello, mientras más alta sea la temperatura, se requiere una menor cantidad de energía específica para el secado. La entropía presentó un comportamiento similar, es decir, se redujo de -0.2298 a $-0.2361 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ con el aumento de las temperaturas. Los valores negativos de entropía se atribuyeron a la adsorción química y/o modificaciones estructurales del adsorbente (Moreira et al., 2008).

La energía libre de Gibbs aumentó con el incremento de la temperatura de secado, lo que indica que dicho secado no fue espontáneo en las condiciones de este trabajo; esto quiere decir que se produjo una reacción endergónica, por lo tanto, necesitaba de la adición de energía en el medio en el que se encontraba el producto para que ocurriera el secado. Los valores encontrados de energía libre de Gibbs para las hojas pretratadas se encontraron entre 108.955 a 113.889 kJ/mol entre 40 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores encontrados de Δh , Δs y ΔG fueron inferiores a lo reportados por Quequeto et al. (2019) y Da Silva et al. (2019) en hojas de *Piper aduncum* (15.200 kJ/mol ; $-0.303 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ y 147.935 kJ/mol) y hojas de laurel (53.038 kJ/mol ; $-0.451 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ y 156.587 kJ/mol) secadas a 40 - $60 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, aunque el valor del Δh fue superior respecto a las hojas de laurel.

Tabla 5. Propiedades termodinámicas y energía de activación del secado de hojas de muña a diferentes temperaturas

Muestra	Temperatura (°C)	Difusividad efectiva ($D_{eff} \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	Δh (kJ/mol)	Δs (kJ/mol*K)	ΔG (kJ/mol)	Energía de activación (kJ/mol)	R^2
SB	40	3.182 ± 0.049	37.332	-0.229	109.288	39.935	0.929
	50	6.195 ± 0.040	37.249	-0.230	111.587		
	60	7.744 ± 0.012	37.166	-0.230	113.889		
BAA	40	3.098 ± 0.162	37.329	-0.228	108.955	39.315	0.992
	50	4.646 ± 0.854	36.992	-0.229	111.252		
	60	7.357 ± 0.014	36.909	-0.230	113.487		
B60	40	3.075 ± 0.035	37.075	-0.229	108.957	39.678	0.922
	50	4.459 ± 0.475	36.984	-0.229	111.305		
	60	7.583 ± 0.014	36.709	-0.230	113.551		

4. Conclusión

El modelo logarítmico presentó el mejor ajuste estadístico a los datos experimentales de cinética de secado de las hojas de muña, con y sin pretratamiento, sometidas a 40, 50 y 60 °C. El aumento en la temperatura del aire de secado promovió la reducción del tiempo para eliminar el agua de las hojas durante el secado; asimismo, el coeficiente de difusión efectivo (D_{eff}) aumentó con el incremento de la temperatura del aire durante el secado.

La relación entre el coeficiente de difusión efectivo y la temperatura del aire de secado permitió describir la energía de activación; además, el incremento en la temperatura del aire de secado ayudó a reducir los valores de entalpía y entropía específica, mientras que los valores de energía libre de Gibbs mostraron un comportamiento inverso.

Nomenclatura

a, b, c, k y n	Constantes de los modelos cinéticos
K_B	Constante de Boltzman, $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
D_{eff}	Difusividad térmica, m^2/s
W_e	Contenido de humedad en equilibrio, g H ₂ O/g m
D_0	Factor de Arrhenius, m^2/s
R	Constante universal de los gases, $\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$
MR	Relación de humedad
r^2	Coefficiente de determinación
E_a	Energía de activación, kJ/mol
T	Temperatura, °C
W_0	Contenido de humedad inicial, g H ₂ O/g m
T_a	Temperatura absoluta. K

W_t	Contenido de humedad en tiempo real, g H ₂ O/g de m
t	tiempo, min
Δh	Entalpía específica, kJ/mol
L_o	Semiespesor de la hoja, m
Δs	Entropía diferencial, kJ/mol*K
SSE	Error de suma cuadrada
ΔG	la energía libre de Gibbs, kJ/mol
RMSE	Raíz cuadrada de los errores al cuadrado
hp	Constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J*s)

Referencias

- Aguirre Tipismana, L. G. (2017). *Consumo de plantas medicinales en usuarios del Centro Integral del Adulto Mayor de La Molina, Lima-Perú 2016*. [Tesis de grado, Universidad de San Martín de Porres]. <https://hdl.handle.net/20.500.12727/4398>
- Babu, A. K., Kumaresan, G., Raj, V. A. A., & Velraj, R. (2018). Review of leaf drying: Mechanism and influencing parameters, drying methods, nutrient preservation, and mathematical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 536–556. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.002>
- Bahammou, Y., Tagnamas, Z., Lamharrar, A., & Idlimam, A. (2019). Thin-layer solar drying characteristics of Moroccan horehound leaves (*Marrubium vulgare* L.) under natural and forced convection solar drying. *Solar Energy*, 188, 958–969. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.003>
- Bensebia, O., & Allia, K. (2015). Drying and extraction kinetics of rosemary leaves: Experiments and modeling. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 18(1), 99–111. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2014.901620>
- Bosco, D., Roche, L. A., Della Rocca, P. A., & Mascheroni, R. H. (2018). Osmodehidrocongelación de batata fortificada con zinc y calcio. *Innotec: Revista del LATU*, 15(ene.-jun.), 23–31. <https://doi.org/10.26461/15.05>
- Cano, C., Bonilla, P., Roque, M., & Ruiz, J. (2008). Actividad antimicrobiana *in vitro* y metabolitos del aceite esencial de las hojas de *Minthostachys mollis* (muña). *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Pública*, 25(3), 298–301. <https://doi.org/10.17843/rpmpesp.2008.253.1281>
- Da Rocha, R. P., Melo, E. D. C., Corbin, J. B., Berbert, P. A., Donzeles, S. M., & Tabar, J. A. (2012). Cinética del secado de tomillo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16(6), 675–683. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662012000600013>
- Da Silva, N. C. B., dos Santos, S. G., da Silva, D. P., Silva, I. L., & Rodovalho, R. S. (2019). Drying kinetics and thermodynamic properties of boldo (*Plectranthus barbatus* Andrews) leaves. *Científica*, 47(1), 01–07. <https://doi.org/10.15361/1984-5529.2019v47n1p01-07>
- Dorneles, L. D. N. S., Goneli, A. L. D., Cardoso, C. A. L., Da Silva, C. B., Hauth, M. R., Oba, G. C., & Schoeninger, V. (2019). Effect of air temperature and velocity on drying kinetics and essential oil composition of *Piper umbellatum* L. leaves. *Industrial Crops and Products*, 142, 111846. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111846>
- Doymaz, I. (2006). Thin-layer drying behaviour of mint leaves. *Journal of Food Engineering*, 74(3), 370–375. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.009>
- Doymaz, I., Tugrul, N., & Pala, M. (2006). Drying characteristics of dill and parsley leaves. *Journal of Food Engineering*, 77(3), 559–565. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.06.070>
- Eneighe, S. A., Dzelagha, F. B., & Nde, D. B. (2020). Production of an herbal green tea from ambang (*Xymalos monospora*) leaves: Influence of drying method and temperature on the drying kinetics and tea quality. *Journal of Food Science and Technology*, 57(9), 3381–3389. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04371-z>

- Fernando, J. A. K. M., & Amarasinghe, A. D. U. S. (2016). Drying kinetics and mathematical modeling of hot air drying of coconut coir pith. *SpringerPlus*, 5(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2387-y>
- Gasparin, P. P., Christ, D., & Coelho, S. R. M. (2017). Secagem de folhas *Mentha piperita* em leito fixo utilizando diferentes temperaturas e velocidades de ar. *Revista Ciência Agronômica*, 48(2), 242–250. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20170028>
- Instituto Nacional de Estadística e Informática–Perú (2017): Estimaciones y proyecciones de población, 1950-2050. *Boletín de Análisis Demográfico*, 35. https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones_digitales/Est/Lib0466/Libro.pdf. Consultado el 15 de julio 2021.
- Jideani, V. A., & Mpotokwana, S. M. (2009). Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. *Journal of Food Engineering*, 92(2), 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.10.040>
- Kaya, A., & Aydin, O. (2009). An experimental study on drying kinetics of some herbal leaves. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.024>
- Khodja, Y. K., Dahmoune, F., Madani, K., & Khetta, B. (2020). Conventional method and microwave drying kinetics of *Laurus nobilis* leaves: Effects on phenolic compounds and antioxidant activity. *Brazilian Journal of Food Technology*, 23, 1–10. <https://bit.ly/3uGjZco>
- Lemus-Mondaca, R., Vega-Gálvez, A., Moraga, N. O., & Astudillo, S. (2015). Dehydration of *Stevia rebaudiana* bertonii leaves: Kinetics, modeling and energy features. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(5), 508–520. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12256>
- Martins, E. A., Lage, E. Z., Goneli, A. L., Hartmann Filho, C. P., & Lopes, J. G. (2015). Cinética de secagem de folhas de timbó (*Serjania marginata* Casar). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 19(3), 238–244. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n3p238-244>
- Martins, E. A., Goneli, A. L., Gonçalves, A. A., Hartmann Filho, C. P., Siqueira, V. C., & Oba, G. C. (2018). Drying kinetics of blackberry leaves. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 22(8), 570–576. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v22n8p570-576>
- Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M. D., & Vallejo, N. (2008). Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, 88(4), 514–521. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.03.011>
- PromPerú - Comisión de Promoción del Perú para la Exportación y el Turismo. (2021). Súper Muña. <https://peru.info/es-pe/superfoods/detalle/super-muna>. Consultado el 15 de julio 2021.
- Przeor, M., Flaczyk, E., Beszterda, M., Szymandera-Buszka, K. E., Piechocka, J., Kmiecik, D., & Tylewicz, U. (2019). Air-drying temperature changes the content of the phenolic acids and flavonols in white mulberry (*Morus alba* L.) leaves. *Ciência Rural*, 49(11). <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20190489>
- Pucurimay, D. P., Park, J. S., Moscoso M. R., & Granara Salazar, A. (2018). Diferencias en la presencia de alcaloides y fenoles de cinco muestras de muña de expendio informal procedentes de mercados populares en Lima-Perú. *Horizonte Médico (Lima)*, 18(3), 25–29. <http://dx.doi.org/10.24265/horizmed.2018.v18n3.05>
- Quequeto, W. D., Siqueira, V. C., Mabasso, G. A., Pedroza Isquierdo, E., Araujo Leite, R., Ferraz Rodrigues, L., Hoscher, R. H., Schoeninger, V., Jordan, R. A., Duarte Goneli, A. L., & Martins Siqueira, E. A. S. (2019). Mathematical modeling of thin-layer drying kinetics of *Piper aduncum* L. leaves. *Journal of Agricultural Science*, 11(8), 225–235. <https://doi.org/10.5539/jas.v11n8p225>
- Roersch, C. (2016). Medicinal plants in the Dominican Republic and their possible role in public health care. *Acta Horticulturae*, 1125, 249–254 <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2016.1125.31>
- Silva, L. A., Resende, O., Virgolino, Z. Z., Bessa, J. F. V., Morais, W. A., & Vidal, V. M. (2015). Cinética de secagem e difusividade efetiva em folhas de jenipapo (*Genipa americana* L.). *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, 17(4), 953–963.