

AVANCES EN EL ANÁLISIS DE PLAGUICIDAS EN ALIMENTOS

(Advances in the analysis of pesticides in foods)

William Zambrano-Herrera

Msc. Profesor Asociado del área de Bioquímica y Tecnología de Procesos, Doctorando en Ingeniería Agroindustrial. Programa Ciencias del Agro y del Mar (UNELLEZ-VIPI). Instituto de Creación Intelectual para la Agroindustria Sustentable (IAS) de la UNELLEZ.

Nota Técnica

Recibido: 08-02-22

Aceptado: 07-03-22

RESUMEN

Los alimentos que se consumen a diario provienen de materias primas animales y vegetales que pueden estar expuestos a plaguicidas durante la etapa de cría, cultivo y cosecha. Sin duda, estas sustancias constituyen un aliado de los productores para prevenir, destruir o controlar las plagas de origen animal, vegetal o microbiológica, asegurando así el adecuado crecimiento de las plantas. Sin embargo, si la dosificación y el manejo no son los adecuados, se puede generar una sobreexposición a estos agroquímicos, pues se afirma que en su conjunto puede haber unos 800 ingredientes activos en la formulación de más de 3000 plaguicidas. Por supuesto que estas cifras causan preocupación de los consumidores finales, debido a que existen pruebas fehacientes de que los usos de estos biocontroladores en el pasado causaron estragos en el ambiente y en la salud de las personas, siendo el cáncer y las mutaciones genéticas las más notorias en este último aspecto. En este sentido, es muy importante aplicar técnicas analíticas modernas que conduzcan a su detección en distintos alimentos, esto permitirá que el consumo de estos sea inocuo y que no represente riesgos para quien lo consume. Finalmente, a través de la presente investigación se pretende informar sobre los avances que se han realizado en cuanto a detección, cuantificación y pesquisa de plaguicidas en diversos alimentos, que son útiles para asegurar su inocuidad.

Palabras clave: agroquímicos, inocuidad, dosificación

SUMMARY

The foods that are consumed on a daily basis come from animal and vegetable raw materials that can be exposed to pesticides during the breeding, cultivation and harvesting stage. Undoubtedly, these substances are an ally for producers to prevent, destroy or control pests of animal, plant or microbiological origin, thus ensuring the proper growth of plants. However, if the dosage and handling are not adequate, overexposure to these agrochemicals can be generated, since it is stated that as a whole there may be some 800 active ingredients in the formulation of more than 3,000 pesticides. Of course, these figures greatly affect the concern of final consumers, due to the reliable evidence that the uses of these biocontrollers in the past caused havoc in the environment and in people's health, being cancer and genetic mutations the most notorious in this last aspect. In this sense, it is very important to apply modern analytical techniques that lead to its detection in different foods, this will allow their consumption to be innocuous and not represent risks for those who consume it. Finally, through this research it is intended to inform about the advances that have been made in terms of detection, quantification and research of pesticides in various foods, which are useful to ensure their safety.

Keywords: agrochemicals, safety, dosage

1. INTRODUCCIÓN

La lógica molecular de la vida indica que los seres vivos están conformados por bioelementos que se encuentran distribuidos de manera abundante en la naturaleza. En este sentido, los alimentos son provenientes de tejidos animales y vegetales, están constituidos principalmente por el C-H-O-N, y en menor cuantía otros elementos presentes en la tabla periódica entre los que se cuentan: Co, Fe, Al, Mo, Mg, Mn, I, Cl, Na, K, Zn. Todos ellos seguirán los niveles de organización propios de los seres vivos y conformarán las diversas biomoléculas que componen a la materia viva: principalmente carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos. Hasta aquí esto es algo natural, de hecho, configura el nivel químico de nuestro

sistema de organización, sin embargo, también es muy común que los productos provenientes del campo sean sometidos a diversas sustancias (químicas y naturales) desde la etapa de cultivo y cosecha sobre todo para mejorar el manejo agrícola y evitar pérdidas excesivas por plagas y enfermedades, aquí se habla entonces de los “químicos agregados”, o exógenos. Es así como nacen los agroquímicos, más específicamente los plaguicidas, de los cuáles se hará una descripción del porqué su presencia en los alimentos, sus implicaciones para la salud, y producto de ello, la necesidad de verificar su presencia en los productos de consumo diario a través de métodos y técnicas analíticas modernas.

2. METODOLOGÍA

La presente investigación fue de tipo documental, en la cual, de acuerdo con Hurtado de Barrera (2000), se revisa, analiza, selecciona y extrae información de diversas fuentes, acerca de un tema en particular, en este caso sobre la presencia de plaguicidas en alimentos, con el propósito de llegar al conocimiento y

comprensión más profundos. En tal sentido, se emplearon fuentes de información primarias o directas, que son aquellas que proporcionan datos de primera mano: libros, ensayos, artículos de publicaciones periódicas, disertaciones, trabajos presentados en seminarios y conferencias, entre otros.

3. DESCRIPCIÓN DE LOS PLAGUICIDAS

Los plaguicidas son sustancias o mezclas de sustancias biológicas, físicas o químicas destinadas a prevenir, destruir o controlar plagas animales, vegetales o microbiológicas, asegurando el adecuado crecimiento de las plantas (García-Reyes *et al*, 2013, p. 699). Se pueden clasificar de distintas maneras; según su función o acción específica: insecticidas (usados contra insectos), herbicidas (contra malezas), fungicidas (contra los hongos), rodenticidas (contra roedores), acaricidas (contra los ácaros), molusquicidas (contra moluscos) y nematocidas (contra parásitos de plantas) (Espinoza, 2018, p.6). De todos ellos, los más comunes son los

insecticidas, debido a que los insectos suelen ser los que causan más estragos en los cultivos agrícolas (Miller, 1992, p.1).

Por otra parte, Espinoza (2018) los ha clasificado, de acuerdo a su estructura química en varios subgrupos, mostrados en la Figura 1. Allí se puede observar que hay algunos tan antiguos como el organoclorado DDT (Dicloro-Difenil-Tricloroetano), célebre durante la segunda mitad del siglo pasado, del cual hasta hoy se detectan efectos nocivos en el ambiente debido a su elevada bioconcentración y ecotoxicidad; los organofosforados que son más biodegradables

y no tienden a acumularse en los organismos vivos, los carbamatos que son más eficaces que los anteriores pero de toxicidad moderada y alto costo; los bipiridínicos como el paraquat que es tóxico para los mamíferos y ha sido prohibido en muchos países; los piretroides que no tienen efectos tóxicos importantes conocidos sobre el ser humano, y son fácilmente degradables al contacto con el aire y por los microorganismos del suelo; los derivados de la urea que presentan alta actividad residual; las triazinas poco

solubles en agua, pero también poco selectivas, y fácilmente degradadas en el suelo por plantas y microorganismos; el nitrocompuesto binapacril, prohibido en la actualidad en todas sus formulaciones por ser carcinógeno para los humanos, y muy tóxico para los organismos acuáticos; y finalmente el grupo organometálico, que contienen metales pesados en su composición y pueden almacenarse en tejidos grasos a la par que pueden presentar actividad residual en el medio ambiente y contaminar reservas de agua.

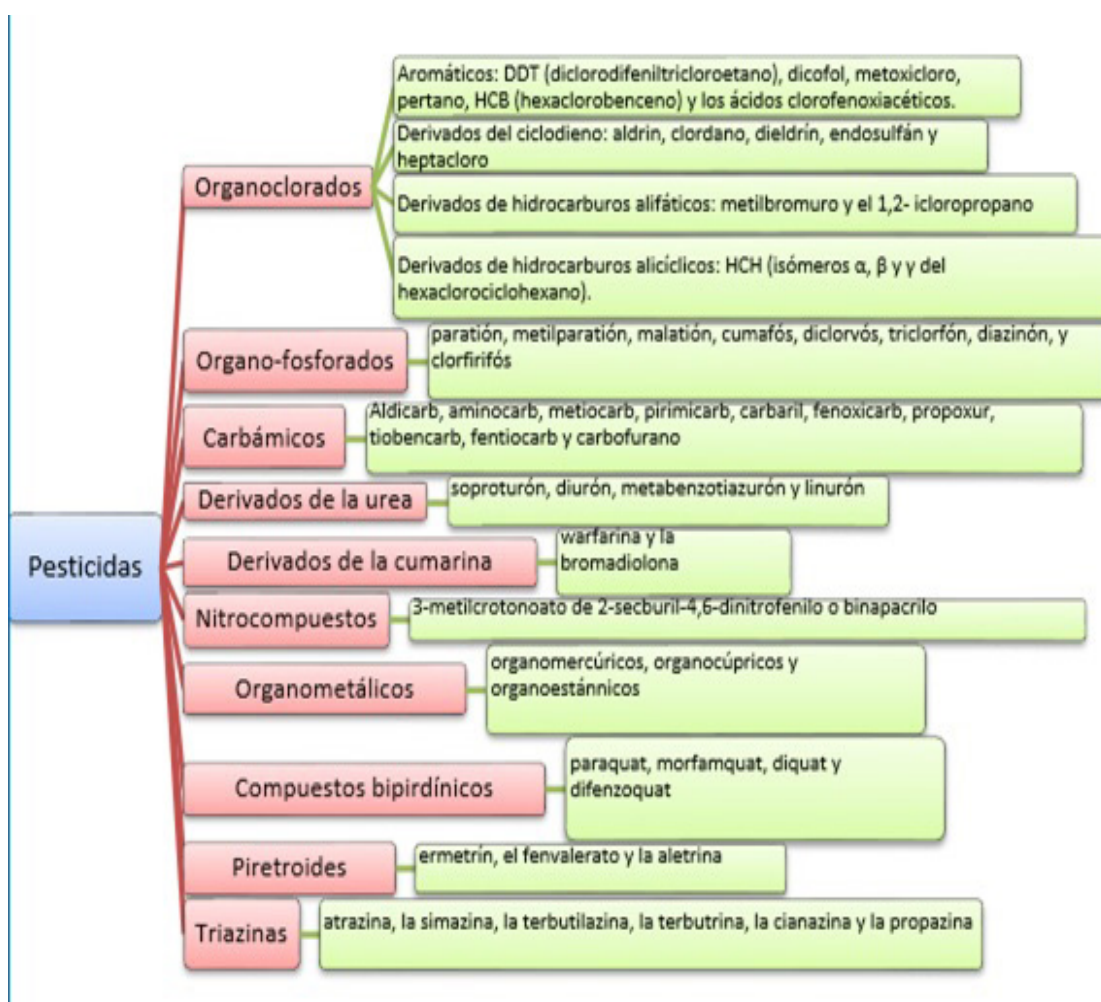


Figura 1. Naturaleza química de los Pesticidas más comunes

Fuente: Elaboración propia

En referencia a la clasificación anterior, existen más de 800 ingredientes activos utilizados en la preparación de cerca de 3000 productos comerciales que son utilizados como pesticidas en diferentes combinaciones y en diferentes etapas de cultivo y almacenamiento postcosecha para protegerlos contra un amplio rango de plagas o proveerles preservación (Zanella *et al.*, 2012, Chan *et al.*, 2016). Resulta obvio que en la medida en que se utilicen tanto en las prácticas agrícolas como pecuarias, sus agentes residuales se acumularán en el tejido animal o vegetal que posteriormente será materia prima para la fabricación de productos alimenticios, entrando inexorablemente en la composición del producto final.

Por consiguiente, el problema aquí es que, a

través de la dieta, el individuo no sólo se expone a ese agente residual sino a cincuenta o cien más empleados para combatir malas hierbas, insectos o ácaros, que están formulados específicamente para matar, pues son sustancias biocidas (Guitart, S/F). La presencia de residuos de plaguicidas en los alimentos causa una preocupación significativa para los consumidores, debido a los posibles efectos adversos para la salud a largo plazo, entre las que se cuenta las mutaciones genéticas y cáncer (Camino-Sánchez *et al.*, 2011; Huat y Abdulra'uf, 2012). La buena noticia es que se dispone de técnicas muy sensibles que permiten descubrirlos, esto se manifiesta en una mayor seguridad para el consumidor y para el ecosistema en general.

4. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE PESTICIDAS EN ALIMENTOS

El análisis de pesticidas en alimentos se compone de dos etapas clave: el tratamiento previo que abarca la extracción, purificación y concentración de la muestra, y la batería de análisis propiamente dichos (Espinoza, 2018, p.17). La primera etapa es crucial por cuanto las matrices de alimentos son complejas, y puede haber interferencias de otros compuestos no deseados junto con los plaguicidas objetos de estudio (Lambropoulou y Albanis, 2007, citado por Espinoza, 2018).

3.1 Extracción

La extracción de la muestra de pesticidas de una matriz alimenticia se realiza por diversos métodos de extracción (Espinoza, 2018; Lawal, 2012):

◇ Extracción con disolventes en interacción líquido-líquido (ELL) empleando hexano, diclorometano, éter/acetato de etilo, acetato de etilo/hexano,

◇ Extracción sólido-líquido (ESL) con agitación mecánica, por Soxhlet, o asistida por ultrasonidos.

◇ Extracción con líquidos presurizados (ELP), en la que se emplean líquidos presurizados en caliente que actúan disolviendo el pesticida presente en el alimento sin que esto implique la volatilización del disolvente.

◇ Extracción con fluidos supercríticos (SFE), en los cuales se utilizan sustancias con propiedades intermedias entre líquidos y gases, siendo el más utilizado el CO₂, debido a su no inflamabilidad, inocuo y económico, y por encima de su punto crítico se convierte en un potente disolvente de los pesticidas presentes en los alimentos.

◇ Extracción asistida por microondas (MAE), que es un tipo de extracción combinada, pues la muestra de alimento

se mezcla con el disolvente y luego se calienta en un microondas, esto provoca que los posibles plaguicidas se solubilizan en el disolvente y puedan ser analizados posteriormente

- ◇ Extracción en fase sólida (SPE), aplicable para muestras acuosas, la cual se hace pasar por una columna que contiene un adsorbente donde quedan retenidos los pesticidas que a posteriori serán eluidos con una pequeña cantidad de disolvente apropiado.
- ◇ Extracción en fase sólida dispersiva (dSPE), que consiste en mezclar íntimamente la muestra y un soporte sólido abrasivo en un mortero o por agitación, según la muestra sea sólida o líquida respectivamente creando así una fase única, que será transferida a una columna para realizar una posterior elución con un disolvente adecuado para el pesticida a extraer.

3.2 Análisis

Una vez obtenida la muestra, se procede a la detección y cuantificación de plaguicidas, empleando métodos instrumentales como la Cromatografía Gaseosa (CG), la cromatografía líquida (CL), acopladas a la espectrometría de masas (MS, siglas en inglés). Se pueden emplear diferentes detectores en el análisis de trazas de pesticidas, por ejemplo, el detector de captura electrónica (ECD) se emplea en el caso de compuestos con grupos funcionales electronegativos (halógenos, dobles enlaces, grupos nitro); el detector termoiónico (TID) o de nitrógeno-fósforo (NPD) se utiliza cuando los pesticidas poseen átomos de nitrógeno o fósforo (triazinas y organofosforados) (Alberio-Romano,

2008); y el detector fotométrico de llama (FPD) se emplea para el análisis de compuestos que contienen fósforo, azufre y metales, como los plaguicidas organofosforados, tiocarbamatos y organometálicos. Estos sistemas de detección, sin embargo, presentan la gran desventaja de que la identificación de los pesticidas solamente por sus tiempos de retención es poco fiable, y los resultados se deben confirmar mediante otra técnica analítica, la MS, que permite identificar cualquier sustancia, previamente separada, de manera casi inequívoca (Gutiérrez y Droguet 2002; Arrieta-Viquez, 2017). Este hecho conduce a que cada vez sea más común el empleo del “detector de masas”, configurando la técnica híbrida CG-MS.

Por su parte, la CL permite determinar analitos que, por su falta de volatilidad, su termolabilidad o su polaridad, presentan problemas en el análisis por CG-MS, como el caso de muchos herbicidas, insecticidas carbamatos y fenoxiácidos. Su fundamento es el mismo que el de la CG, pero variando el estado de agregación de la fase móvil y los analitos, que en este caso será líquida. Al mejorar los sistemas de inyección de los cromatógrafos de líquidos y disminuir las dimensiones de las columnas, se aumenta la eficacia de la cromatografía, dando lugar a la técnica de Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) e incluso a la Cromatografía Líquida de Ultra Resolución (UHPLC), presentes en la mayoría de los sistemas actuales. Al igual que la CG, la CL puede ser acoplada a la MS, surgiendo la técnica híbrida CL-MS, que proporciona un mayor volumen de información que la CL con detección convencional y es una metodología con elevadas sensibilidad y selectividad (Espinoza, 2018). En este propósito, en la tabla 1 se muestran las aplicaciones de estas dos metodologías y técnicas de análisis de plaguicidas en distintos sistemas alimenticios.

Tabla 1.- Diferentes tipos de pesticidas encontrados en diversos sistemas alimenticios

Pesticida(s) detectados	Sistema alimenticio	Tipo de extracción	Técnica analítica	Referencia
Más de 200 plaguicidas	Diversos alimentos procesados	ELL+limpieza	CG-Trampa de iones-SM	Makabe <i>et al.</i> , 2010
54 pesticidas	Vegetales y cítricos	LLE	CL-QqQ-MS/MS	Fenoll <i>et al.</i> , 2010
17 organoclorados y 8 piretroides	Miel	SPE	CG-MS	Armendola <i>et al.</i> , 2011
15 pesticidas	Zumo de manzana	QuEChERS	CG-MS	Cherta <i>et al.</i> , 2013
41 plaguicidas	Arroz	QuEChERS	LC-MS/MS	Shakouri <i>et al.</i> , 2014.
208 plaguicidas	Frutas y hortalizas	SPE	CG-qTOF-MS CG-MS/MS	Cao <i>et al.</i> , 2015
150 pesticidas	Tubérculos	PLE	CG-MS	Khan <i>et al.</i> , 2016
5 pesticidas	Leche, huevo, cerdo y pollo	QuEChERS	CG-MS	Qin <i>et al.</i> , 2018
28 carbamatos	Quesos grasos	QuEChERS	UHPLC-MS/MS	Hamed <i>et al.</i> , 2017
Malatión, diazinón, Imidacloprid, triadimefón	Jugos de frutas	LLE	HPLC-MS/M	Timofeeva <i>et al.</i> , 2017
8 alquenilbencenos	Pimientos		GC-HRMS-Q-Or-bitrap+UAE	Rivera-Pérez <i>et al.</i> , 2020
Más de 100 plaguicidas y contaminantes	Trigo enriquecido	LLE	GC-HRMS (Q-Or-bitrap)/ GC-MS/MS (triple-cuadruple)	Belarbi <i>et al.</i> 2021

Fuente: Elaboración propia (2022).

Las determinaciones por CG y CL ofrecen múltiples ventajas como son su alta sensibilidad y selectividad, sin embargo, muchos pesticidas exhiben inestabilidad térmica y baja volatilidad, reacciones derivadas, pretratamientos

engorrosos, y grandes cantidades de solventes orgánicos, por lo que también se ha empleado otra técnica: la electroforesis capilar (CE). Esta metodología ofrece algunas ventajas adicionales como alta eficiencia de separación, corto tiempo

de separación, bajo consumo de reactivos y fácil operación (Chang *et al.*, 2016). En este sentido, Osatinsky (2007), define la CE como una técnica de separación basada en la diferente velocidad de migración de las distintas especies cargadas bajo la acción de un campo eléctrico. La separación se lleva a cabo en un capilar de sílice fundida de diámetro muy pequeño (10-200 μm). La separación por CE es muy rápida, se realiza en menos de 5 minutos, con una reproducibilidad que muestran un coeficiente de variación (CVs) <2%, muchos investigadores consideran que su sensibilidad es 10 veces

mayor que la de la cromatografía líquida de alta performance.

Al igual que la CL y CG que son acopladas a la MS, la CE debe ser acoplada a ciertos detectores, como es el caso de los DAD (detector array diode), LIF (fluorescencia laser-inducida), C4D (detector conductimétrico sin contacto acoplada capacitivamente), ECL (quimioluminiscencia mejorada) y detectores UV. En relación con este último, en la Tabla 2 se presentan algunos estudios realizados en diversos alimentos empleando esta herramienta.

Tabla 2.- Estudios de electroforesis capilar para la determinación de pesticidas.

Plaguicidas detectados	Sistema alimenticio	Tipo de extracción	Técnica aplicada	Referencia
Ciromacina	alimentos para cerdo y pollo, leche, huevos	LLE	EC-DAD (214 nm)	Sun <i>et. al.</i> 2010
Mevinphos, fosalono, methidathion, diazinon	Tomate	LLE	LIF (352 nm)	Chen, 2010
Methyl parathion, ethyl parathion, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, dimethoate, trichlorfon	repollo, rábano. uva, pera	LLE-SPE	CE-Amperometría indirecta	Wu <i>et. al.</i> , 2010
Isoproturon, linuron, diuron	Hortalizas, arroz	MSPD	CE-ECL	Wang <i>et al.</i> , 2011
Glifosato	Agua de grifo	OnLine ITP	CE-C4D	Horčíciak <i>et. al.</i> , 2012
Imazalil, prochloraz, thiabendazole	manzana, tomate cereza, jugo de uva	DLLME	CE-UV 204 nm	Xu <i>et. al.</i> , 2015
Norfloxacin	pollo, cerdo, leche, pescado	LLE	CE-LIF (520 nm)	Liu <i>et. al.</i> , 2015

Fuente: Elaboración propia (2022)

CONCLUSIÓN

Los residuos del tipo plaguicida al parecer son inevitables en las materias primas y sus productos, dado que los más agresivos se emplearon durante

muchas décadas, minando los suelos y el agua, y perjudicando seriamente el ecosistema. Por ello, resulta necesario implementar métodos

y técnicas de análisis que los identifiquen y cuantifiquen, aún a concentraciones muy bajas para asegurar la calidad de cualquier producto alimenticio, debido a que de ello depende la salud de quien la consume, sobre todo porque este tipo de elementos se ha asociado con enfermedades como cáncer y mutaciones genéticas. Los métodos cromatográficos son una opción avanzada para su análisis, destacando la cromatografía gaseosa y la líquida, aunque ambas complementadas con la espectroscopia de masas. También se han hecho determinaciones de estos residuos empleando la electroforesis capilar que se considera una técnica de rango inferior, pero

con buena reproductividad y sensibilidad en los resultados, obteniéndolos en un tiempo muy corto y sin precisar de tantos reactivos, eso sí, igual debe contemplar las etapas preliminares de preparación de la muestra, y complementarse con otros sistemas de detección. Por lo tanto, en vista de que esta última técnica también precisa de equipos complementarios y pretratamientos a la muestra al igual que las técnicas cromatográficas, es preferible elegir estas últimas, haciendo énfasis en la disminución de las dimensiones de las columnas para incrementar la eficiencia, método conocido como UHPLC.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albero-Romano, M. B. (2008). Determinación de residuos de contaminantes orgánicos en miel y zumos. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, UCM.
- Amendola, G.; Pelosi, P.; Dommarco, R. (2011). Solid-phase extraction for multi-residue analysis of pesticides in honey. *J. Environ. Sci. Health B.*, 46(1), 24-34
- Belarbi, S.; Martin, V.; Zahgouani, W.; De Sloovere, A.; Agasse-Peulon, V. y Cardinael, P. (2021). Comparison of a new approach of GC-HRMS (Q-Orbitrap) to GC-MS/MS (triple-quadrupole) in analyzing the pesticide residues and contaminants in complex food matrices. *Food Chemistry* N° 359. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129932.
- Cao, L.; Liang, S.; Tan, X.; Meng, J. (2012). Capillary electrophoresis analysis for glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid with laser-induced fluorescence detection. *Chinese J. Chromatogr.*, 30, 1295-1300
- Camino-Sánchez F.J., Zafra-Gómez A., Oliver-Rodríguez B., Ballesteros O., Navalón A., Crovetto G. y Vílchez J.L. (2011). UNE_EN ISO/IEC 17025:2005 accredited method for the determination of 121 pesticide residues in fruits and vegetables by gas chromatography tandem mass spectrometry. *J. Food Compos. Anal.* 24, 427-440.
- Chen, Q.; Fung, Y. (2010). Capillary electrophoresis with immobilized quantum dot fluorescence detection for rapid determination of organophosphorus pesticides in vegetables. *Electrophoresis*, 31, 3107-3114.
- Cherta, L.; Beltrán, J.; Pitarch, E.; Hernández, F. (2013). Comparison of Simple and Rapid Extraction Procedures for the Determination of Pesticide Residues in Fruit Juices by Fast Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Food Analytical Methods.*, 6(6), 1671-1684.
- Espinoza, J. (2018). Análisis de plaguicidas en muestras de alimentos: Tratamiento de la muestra y determinación por LC y GC acopladas a MS. Tesis de Maestría.
- Fenoll, J.; Hellín, P.; Martínez, C. M.; Flores, P. (2010). Multiresidue Analysis of Pesticides in Vegetables and Citrus Fruits by LC-MS-MS. *Chromatographia.*, 72(9-10), 857-866.

- Guitart, R. (S/F). Residuos de plaguicidas en alimentos. Recuperado de: <http://quiro.uab.es/tox>
- Gutiérrez, M. C. & Droguet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes del mal olor. *Boletín Intexter (U.P.C.)*, 122, 35-41.
- Hamed, A. M.; Moreno-González, D.; Gámiz-Gracia, L.; García-Campaña, A. M. (2017). Evaluation of a new modified QuEChERS methods for the monitoring of carbamate residues in high-fat cheeses by using UHPLC-MS/MS. *J. Separat. Sci.*, 40(2), 488-496.
- Horčičiak, M.; Masár, M.; Bodor, R.; Danč, L.; Bel, P. (2012). Trace analysis of glyphosate in water by capillary electrophoresis on a chip with high sample volume loadability. *J. Sep. Sci.*, 35, 674-680. [CrossRef] [PubMed].
- Huat Tan, G. y Bola Abdulra'uf, Lukman. (2012). Recent Developments and Applications of Microextraction Techniques for the Analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables. INTECH.
- Hurtado de Barrera, J. (2000). Metodología de la investigación holística (3ª Edición). Fundación Sypal, Caracas, Venezuela. 6600p.
- Khan, S.; Bhatia, T.; Trivedi, P. Satyanarayana, G. N. V.; Mandrah, K.; Saxena, P. N.; Mudiam, M. K. R.; Roy, S. K. (2016). Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer as a sorbent for the analysis of fenarimol in food samples. *Food Chem.*, 199, 870-875.
- Lambropoulou, D. A.; Albanis, T. A. (2007). Methods of sample preparation for determination of pesticide residues in food matrices by chromatography-mass spectrometry-based techniques: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 389(6), 1663-83.
- Lawal, A., Tan huat, G., Alshari, A.M. (2016). Recent Advances in Analysis of Pesticides in Food and Drink Samples Using LPME Techniques Coupled to GC-MS and LC-MS: a Review. *Journal of AOAC International*. 99 (6): 1383-1384. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.16-0272>.
- Liu, X.; Zhang, X. Aptamer-based technology for food analysis. (2015). *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 175, 603-624. [CrossRef] [PubMed].
- Makabe, Y.; Miyamoto, F.; Hashimoto, H.; Nakanishi, K.; Hasegawa, Y. (2010). Determination of Residual Pesticides in Processed Foods Manufactured from Livestock Foods and Seafoods Using Ion Trap GC/MS. *Food Hygiene and Safety Science.*, 51(4), 182-195.
- Miller, G. (1992). Manual of food quality control-pesticide residue analysis in the food control laboratory. FAO, Roma. 200p.
- Osatinsky, R. (2007). ¿Qué es la electroforesis capilar? *Bioquímica y Patología Clínica. Asociación Bioquímica Argentina*. 71(2): 60-66.
- Chang, P., Ming-Mu, H., y Tai-Chia, Ch. (2016). Recent Advances in the Determination of Pesticides in Environmental Samples by Capillary Electrophoresis. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. Int. J. Environ. Res. Public Health, 13(4): 409. DOI: 10.3390/ijerph13040409.
- Qin, X.; Zhao, L.; Huang, Q.; Liu, Y.; Xu, Y.; Qin, D.; Liu, Y. (2018). Rapid Multi-Residue Determination of Pesticides in Animal-Derived Food via Modified QuEChERS Sample Preparation and GC/MS. *Food Anal. Methods.*, 11(5), 1493-1500.
- Rivera-Pérez, A.; López-Ruiz, R.; Romero-

- González, R. & Garrido, A. (2020). A new strategy based on gas chromatography–high resolution mass spectrometry (GC–HRMS–Q–Orbitrap) for the determination of alkenylbenzenes in pepper and its varieties. *Food Chemistry*, 15 (321), doi: 10.1016/j.foodchem.2020.126727.
- Shakouri, A.; Yazdanpanah, H.; Shojaee, M. H.; Kobarfard, F. (2014). Method Development for Simultaneous Determination of 41 Pesticides in Rice Using LC-MS/MS Technique and Its Application for the Analysis of 60 Rice Samples Collected from Tehran Market. *Iranian J. of Pharmaceutical Research.*, 13(3), 927-935.
- Sun, H.; Liu, N.; Wang, L.; Wu, Y. (2010). Effective separation and simultaneous detection of cyromazine and melamine in food by capillary electrophoresis. *Electrophoresis*, 31, 2236–2241. [CrossRef] [PubMed]
- Timofeeva, I.; Shishov, A.; Kanashina, D.; Dzema, D.; Bulatov, A. (2017). On-line in-syringe sugaring-out liquid-liquid extraction coupled with HPLC-MS/MS for the determination of pesticides in fruit and berry juices. *Talanta*, 167, 761-767.
- Viquez, A., Marcela, K. 2017. Validación de la metodología de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas/masas empleando extracción con acetoniitrilo y partición con sulfato de magnesio para la determinación de residuos de plaguicidas en frutas y vegetales. Tesis de Licenciatura. Recuperado de: <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/handle/123456789/3535>.
- Wu, S.; Mei, J. (2011). Analysis of the Herbicide Bispyribac-sodium in Rice by Solid Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 86: 314–318.
- Xu, L.; Luan, F.; Liu, H.; Gao, Y. (2015). Dispersive liquid-liquid microextraction combined with non-aqueous capillary electrophoresis for the determination of imazalil, prochloraz and thiabendazole in apples, cherry tomatoes, and grape juice. *J. Sci. Food Agric*, 95, 745–751. [CrossRef] [PubMed].
- Zanella, R., Prestes, O.; Amaral, C., Martins, M.; Bohrer, M. (2012). An Overview About Recent Advances in Sample Preparation Techniques for Pesticide Residues Analysis in Cereals and Feedstuffs. *INTECH*. DOI: 10.5772/48752.