

Estudio de estabilidad de plaguicidas en vegetales y frutas Laboratorio de Residuos de Agroquímicos Costa Rica

Stability study of pesticides in vegetables and fruits Agrochemical Residue Laboratory Costa Rica

Priscila Burgos Alonso¹

Recibido: 23/07/2015 / Aprobado: 20/10/2015

Resumen

La presente revisión bibliográfica busca desarrollar los siguientes objetivos: Evaluar la estabilidad de los plaguicidas en vegetales y frutas según las condiciones de almacenamiento del laboratorio y determinar cuál es el efecto del tiempo y la temperatura en la degradación de los mismos. El Laboratorio de Residuos de Agroquímicos (LRE) del Servicio Fitosanitario del Estado (SFE), conserva las muestras a temperaturas bajas para evitar la degradación del plaguicida y de esta forma alargar su vida media. Lo anterior para los casos en que no se realice el análisis inmediatamente después de procesada la muestra, haya que repetir el análisis o como testigo ante un reclamo por parte de un cliente. Como resultado de esta revisión se encontraron algunos hallazgos por varios autores donde se contemplan variables como el tiempo y temperatura (lapsos y condiciones recomendadas) así como otras consideraciones de importancia para realización del ensayo, entre ellas que cada plaguicida tiene sus propias particularidades y cada uno debe ser revisado caso por caso a partir de un planteamiento general, el utilizar una matriz libre de plaguicidas para realizar el análisis, el usar una curva de calibración que contemple como mínimo cinco puntos con concentraciones conocidas y diferentes, así como la técnica QuEChERS metodología considerada fiable y muy usada en la actualidad para la realización de análisis de residuos de plaguicidas. También la importancia de tener conocimiento sobre los organismos internacionales que establecen normativas, leyes y directrices en materia de seguridad e inocuidad de los alimentos y que rigen para el LRE.

Palabras claves: Cinética de degradación de plaguicidas, código de alimentos, degradación de plaguicidas, estabilidad de plaguicidas, persistencia de plaguicidas, vida media de plaguicidas.

Abstract

This article aims to review literary references to achieve the following objectives: To assess pesticide stability in vegetable and fruit samples at different storage conditions, to consider the effect of temperature on their degradation over time and to statistically compare which of these variables affect their stability the most. Several databases such as the Library System, Documentation and Information (Sibdi, <http://sibdi.ucr.ac.cr/>) of the University of Costa Rica, the Network of Scientific Journals of Latin America and the Caribbean, Spain and Portugal (Redalyc) and the use of various search engines (such as Google and Google scholar) were used in this literature review. A detailed analysis of the information was conducted, and articles that made the most contributions were selected. Codex Alimentarius guidelines (international standards that establish a set of procedures on the methodology of the trial) and Decree N°27683 MAG-MEIC-S (art. 4.3) technical protocols that currently regulate laboratories performing residue analysis of chemical and biological substances used in agriculture for human and animal consumption were considered. As a result of this review, some authors agree that variables such as time and recommended temperature have a significant effect on the degradation of pesticides and the implementation of different methodologies can be used to extract the most relevant considerations to compare them and establish the most appropriate procedure.

Keywords: Storage, degradation, stability, persistence, pesticides, vegetables.

I. Introducción

La Organización Mundial de la Salud (OMS) define los plaguicidas como: cualquier sustancia o mezcla de sustancias, o micro-organismos incluyendo virus, destinados a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, vectores de enfermedades humanas o de los animales, plagas molestas, las

especies de plantas o animales indeseables que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte, o comercialización de alimentos, productos agrícolas, maderas y productos de madera o alimentos para animales,

¹ Bachiller en Laboratorista Químico. Estudiante de Licenciatura en Laboratorista Químico, Sede de Occidente, Universidad de Costa Rica. Servicio Fitosanitario del Estado, Ministerio de Agricultura y Ganadería (SFE-MAG). Correo electrónico: pburgos06@gmail.com/pburgos@sfe.go.cr

o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. (OMS, 2010).

1.1 Persistencia de plaguicidas en el ambiente

Según Valderrama, J; Baena, J & Pérez, F (2012), la persistencia de los plaguicidas en un compartimiento ambiental depende de la eficiencia de los procesos de degradación natural, los cuales inducen en algunos casos la transformación de estas sustancias en metabolitos con mayor toxicidad. Entre estos procesos se pueden señalar la biodegradación, la fotodegradación y la hidrólisis química, que se efectúan mediante diferentes reacciones como lo son la oxidación, reducción, hidrólisis, ruptura y reorganización de enlaces moleculares y que a la vez involucran actividades enzimática de microorganismos, la luz ultravioleta (UV) y el pH del medio, según .Por consiguiente estos procesos pueden influir en la determinación de los ensayos que se realizarán, tanto en las variables de tiempo y temperatura que se evaluarán, como en el comportamiento de la matriz que se analice.

La persistencia se refiere a la capacidad de una sustancia o un compuesto, de permanecer en un sustrato del ambiente en particular, después de que ha cumplido el objetivo por el cual se aplicó. La vida media es el lapso de tiempo necesario para que se degrade la mitad del compuesto o mezcla aplicada. (Jáquez, 2013)

Los plaguicidas que persisten más tiempo en el ambiente tienen una mayor probabilidad de interacción con otros elementos del sistema. Por otro lado, si su vida media y su persistencia es mayor a la frecuencia con la que se aplica, el plaguicida tiende a acumularse tanto en los suelos como en la biota. (Badii, M. H., & Landeros, J. 2007)

En cuanto a su vida media efectiva, como principio activo plaguicida, Ramírez y Lacasaña,

(2001) citado por Jáquez, S (2013), mencionan que éstos se clasifican en cuatro grupos:

- Permanentes: vida media indefinida. Ejemplos: Productos hechos a partir de mercurio, plomo, arsénico.
- Persistentes: varios meses a 20 años. Ejemplos: DDT, aldrín, dieldrín.
- Moderadamente persistentes: de 1 a 18 meses. Ejemplos: paratión, lannate.
- No persistentes: de días hasta 12 semanas. Ejemplos: malatión, diazinón, carbarilo, diametrín.

1.2 Presencia de los plaguicidas en los vegetales y frutas

Se entiende por residuo de plaguicida, aquellas sustancias concretas que se encuentran en los alimentos, los productos agrícolas o los piensos como resultados del uso del plaguicida (Pozo, 2013). El término incluye tanto los derivados del plaguicida, como los productos de conversión, los metabolitos, los productos de reacción y las impurezas que se consideran de importancia toxicológica (FAO,2005).

Para *Bempah, C. K., Buah-Kwofie, A., Enimil, E., Blewu, B., & Agyei-Martey, G.* (2012) el problema de la acumulación de residuos necesita más atención en los vegetales, porque la mayoría del tiempo estos se consumen crudos o sin mucho tiempo de almacenamiento. Como consecuencia, en los últimos años ha ido en aumento el interés por la toxicidad de los plaguicidas debido a los efectos carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos que se producen tanto en animales, como en humanos que se han visto expuestos.

Los residuos de plaguicidas a lo largo de la historia han sido encontrados en frutas, y vegetales, y en alimentos procesados, algunos autores han revisado exhaustivamente el efecto del procesamiento en la reducción de residuos de plaguicidas (Costa, F. P., Caldas, S. S., & Primel, E. G, 2014) e indican que algunas técnicas de procesamiento, tales como lavado, pelado,

el tratamiento térmico, la fermentación, y la congelación pueden llegar a reducir la concentración de residuos de los plaguicidas presentes en los alimentos que han sido procesados.

Ante la necesidad e importancia que tiene para el Laboratorio de Análisis de Residuos de Agroquímicos (LRE) del Servicio Fitosanitario del Estado (SFE) de desarrollar un estudio de estabilidad de plaguicidas en vegetales y frutas que le garantice resultados técnicamente válidos y confiables, esta revisión busca desarrollar el objetivo de Evaluar la estabilidad de los plaguicidas en vegetales y frutas según las condiciones de almacenamiento del laboratorio, con respecto al tiempo y la temperatura.

II. Desarrollo de la propuesta

Esta investigación tiene como proyección poder determinar el efecto del tiempo y la temperatura en la que los plaguicidas que se vayan a analizar en las muestras de vegetales y frutas permanezcan estables, específicamente durante el período de almacenamiento exigido por el decreto N°27683 MAG-MEIC-S ,art. 4.3 (ver apartado 2.3. Estado actual sobre el análisis de plaguicidas en frutas y vegetales en Costa Rica) y para tener un registro que demuestre la fiabilidad de los resultados que emita el laboratorio.

Es necesario conocer la legislación, normativas y guías de algunos organismos internacionales, que desde los inicios del uso de agroquímicos han existido para establecer un orden y regulación tanto en el abuso como la aplicación arbitraria de los mismos.

2.1 Organismos Internacionales

Actualmente estos organismos establecen sus normativas, leyes y directrices en materia de la seguridad e inocuidad de los alimentos y que se encuentran vigentes (Codex Alimentarius, Normas Oficiales):

Según la página oficial del Codex Alimentarius (2015): El Codex Alimentarius contribuye, a través

de sus normas, directrices y códigos de prácticas alimentarias internacionales, a la inocuidad, la calidad y la equidad en el comercio internacional de alimentos. Las normas del Codex se basan en la mejor información científica disponible, respaldada por órganos internacionales independientes de evaluación de riesgos o consultas especiales organizadas por la Organización para la Agricultura y la alimentación (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS). Estos organismos han establecido los niveles máximos admisibles respecto a la ingestión de plaguicidas en función de la toxicidad del producto activo y a la proporción del alimento en la dieta normal. Lo anterior con el propósito de garantizar una protección eficaz de los consumidores.

Las normativas legales internacionales son cada vez más exigentes. En muchos casos han provocado una reducción sustancial de los límites máximos de residuos (LMR) a valores de límites de detección y, en casos extremos, una prohibición de su uso. La Unión Europea (UE), principal mercado de exportación de cítricos argentinos, reconsideró todos los principios activos registrados en la directiva 91/414/CEE (Legislación comunitaria, 1991). Desde el año 2005 éstos fueron expuestos a una dinámica revisión que provocó el retiro de la lista positiva de más de 500 plaguicidas (Legislación comunitaria, 2008)

Hay que mencionar los requisitos extra-regulatorios para la comercialización de frutas y hortalizas frescas. Así por ejemplo, el clorpirifós es un insecticida organofosforado que se utiliza en la citricultura para el control de diversas plagas. La legislación argentina (SENASA, 2010) establece un LMR de 0,3 mg/kg para fruta entera y un período de carencia (PC) de 21 días. Este valor coincide con lo establecido por la Federación de Rusia (Servicio Federal para el control en el ámbito de la protección de los derechos de los consumidores y el bienestar de la persona, 2010) para naranjas y mandarinas (Kulczycki, C., Navarro, R., Turaglio, E., Becerra, V., & Sosa, A. 2012), mientras que la Unión Europea

(Legislación comunitaria, 2005) estipula un LMR para mandarina de 2 mg/kg y de 0,3 mg/kg para la naranja. (Kulczycki, *et al.* 2012.)

La Asociación de Químicos Analíticos Oficiales de Estados Unidos (AOAC), es la encargada de publicar periódicamente las referencias consideradas como oficiales y de calidad para realizar estudios analíticos de residuos de plaguicidas (Amparán-Salido, R. T., López, J. T., & Rodríguez, M. D. C. N. 2009). Lo anterior debido a que en el ambiente existen gran cantidad de sustancias químicas que no son naturales y un sin número de plaguicidas que son utilizados, esto podría ser causa de interferencias a la hora de realizar la identificación y cuantificación de los plaguicidas porque durante el análisis podrían presenciarse una gran variedad de ellos. (Amparán, *et al* 2009).

2.2 Técnicas y métodos de análisis

En los últimos años se ha desarrollado una nueva técnica de preparación de muestras sólidas (frutas y verduras, generalmente), denominada QuEChERS por sus siglas en inglés (quick-rápido, easy-fácil, cheap-barato, effective-eficaz, rugged-robusto y safe-seguro) (Ravelo, 2009).

En la actualidad, se requieren métodos analíticos fiables para la detección, identificación y cuantificación de residuos de plaguicidas en los alimentos. La cromatografía de gases y cromatografía líquida acoplada sobre todo a espectrometría de masas (Gases Masas, Gases Masas /Masas y Líquido Masas /Masas) se aplica para el análisis de residuos de plaguicidas.

2.3. Estado actual sobre el análisis de plaguicidas en frutas y vegetales en Costa Rica

Según consultas realizadas al laboratorio de Plaguicidas del Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA) de la Universidad de Costa Rica (homólogo a nivel

Nacional) se pudo conocer que el mismo no ha realizado el estudio de estabilidad de plaguicidas en frutas y vegetales tal como se tiene planteado. Se informó que las pruebas que han realizado se basan solo en la validación de la metodología. Por lo tanto, le corresponderá al Laboratorio de Residuos de Plaguicidas del Servicio Fitosanitario del Estado (LRE/SFE), laboratorio oficial de Costa Rica, desarrollar y ejecutar el este estudio.

Debido a lo anterior se tomará como referencia el Decreto N°27683 MAG-MEIC-S (art. 4.3) reglamento técnico que actualmente rige para los laboratorios que realizan análisis de residuos de sustancias químicas y biológicas de uso en la agricultura para consumo humano y animal, que dicta que la muestra que llegue al laboratorio se homogeneizará y se dividirá en dos partes iguales, una de las cuales se analizará y la otra se conservará en refrigeración, en el caso de detectarse violación a la Norma sobre Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas en Vegetales, RTCR 229:1996, la muestra se almacenará por un período de un mes. En el caso de las muestras que cumplan con dicha norma se desecharán en un plazo de ocho días (Rodríguez, M; Brenes, E; Aray, E; y Pardo, R. 1998). Lo anterior quiere decir que se deberá almacenar por un período de un mes en refrigeración una parte de la muestra homogeneizada, que servirá como testigo ante una posible reclamo de un cliente no conforme con los resultados emitidos y que solicite la apertura de la misma. Con ello se apoya lo dictado en el Protocolo Nacional para la Autorización de Plaguicidas: Programa IR-4 Piriproxifen /Banano (Proyecto de Investigación Interregional Número 4) solicitado por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos y la Administración de Drogas y Alimentos (USDA-FDA) que establece el procedimiento a seguir para la realización del análisis de estabilidad durante el almacenamiento y que actualmente por iniciativa del mismo se está desarrollando en Costa Rica como apoyo para la generación de datos de residuos en frutas tropicales del Instituto Interamericano de Cooperación para

la Agricultura(IICA) y para establecer un límite máximo de Residuos(LMR). De acuerdo a este Proyecto, Lurvey (2014), menciona lo siguiente:

Tan pronto como sea posible, después de haber recibido las muestras, un mínimo de seis submuestras de todas las fracciones del cultivo de control o testigo deben ser fortificadas con piriproxifen a 0,2 mg/Kg. Si las muestras son analizadas dentro de las dos semanas posteriores a la recepción de las muestras, entonces no se requieren los datos de estabilidad durante el almacenamiento. Si este fuera el caso, prepare las muestras para estabilidad durante el almacenamiento de igual manera. Se analizarán tres muestras de cada analito y fracción del cultivo después del período de almacenamiento apropiado (mayor que o igual al intervalo más prolongado que una muestra individual ha estado en almacenamiento entre la recolección de la muestra en el campo o en las instalaciones de procesamiento y el análisis). El resto de las muestras serán retenidas para el almacenamiento a largo plazo. Si el análisis de las muestras tratadas se completa dentro de los 30 días después de la cosecha, pueda ser que no se requiera del análisis de muestras de fortificación almacenadas.

2.4 Estado actual sobre el análisis de plaguicidas en frutas y vegetales fuera de Costa Rica , según organismos internacionales y estudios de varios autores

2.4.1 Guía CAG/GL 40-1993: Directrices sobre buenas prácticas de laboratorio en el Análisis de Residuos de Plaguicidas del Codex Alimentarius de Normas Internacionales de los Alimentos

El Codex Alimentarius contribuye, a través de sus normas, directrices y códigos de prácticas alimentarias internacionales a que se respeten aspectos de inocuidad, calidad y equidad en el

comercio internacional de alimentos. La aplicación del Códex asegura a los consumidores que pueden confiar que los productos alimentarios que compran son inocuos y de calidad y a los importadores que los alimentos que han encargado se ajustan a sus especificaciones (Codex, 2015).

Las normas del Codex se basan en la mejor información científica disponible, respaldada por órganos internacionales independientes de evaluación de riesgos o consultas especiales organizadas por la FAO y la OMS (Codex, 2015). Es importante aclarar que es la norma que actualmente se encuentra vigente para el desarrollo de la mayoría de los procedimientos que realizan los laboratorios de análisis de residuos de agroquímicos.

Esta guía en su punto 4.2 Recepción y almacenamiento de muestra (Codex, 2003) establece el procedimiento en la recepción, ingreso y homogeneización de la muestra, lo mismo que las recomendaciones de las temperaturas adecuadas para el almacenamiento y para la comprobación mediante el análisis de muestras fortificadas en el caso de que el almacenamiento prolongado sea inevitable.

2.4.2 Dinámica de los Plaguicidas en la naranja: Estudio realizado por (García, 2015) de la Degradación de los Plaguicidas en la cáscara, pulpa y zumo de la naranja, donde se mencionan a continuación varias consideraciones de importancia, extraídas de este estudio y citadas por este autor:

En este hallazgo se estudian las concentraciones de los plaguicidas en zonas diferentes de la naranja como la cáscara, la pulpa y el zumo. Con lo anterior se verifica la posibilidad que el lote producido se encuentra dentro de los límites marcados por la normativa vigente o la posibilidad que una vez transformado contenga una cantidad superior al límite máximo de residuos (LMR).

Puede suceder también que los plaguicidas se degraden más lentamente en el producto transformado que en el fruto o más rápidamente. Cada plaguicida tiene sus propias particularidades por lo que cada situación.

Debe resolverse partiendo desde un planteamiento general a un análisis particular caso a caso.

Así, el presente trabajo consta de una primera fase de optimización de la Metodología y su posterior validación conforme a los criterios de ENAC (Entidad Nacional de Acreditación) y posteriormente una segunda fase en la que se estudia la movilidad de los plaguicidas en las distintas zonas de la naranja y su degradación con el tiempo. Esto a su vez se lleva a cabo en dos fases una primera a nivel de laboratorio y una segunda a nivel de campo.

Para los ensayos de laboratorio se utilizan naranjas blanco para garantizar con ello que no han sido tratadas con ningún plaguicida.

Se utiliza una recta de calibrado de cinco puntos entre 0.010 mg/l (LMR más bajo de los plaguicidas estudiados) y 0.200 mg/l basándose en el documento SANCO/10684-2009. Siguiendo esa misma guía para aceptar la recta de calibrado, deben cumplirse con los criterios de ENAC.

Para limitar en el tiempo los estudios de degradación, es importante conocer el plazo de seguridad de los plaguicidas según el plazo del fabricante, esto con el objetivo de contar con estimado de tiempo en el estudio de este ensayo, así mismo en dicho período se realizarán por triplicado los análisis del contenido de plaguicidas con el fin de poder monitorearlos mejor.

Por último, siguiendo la pauta descrita por la mayoría de la bibliografía existente en trabajos de degradación de plaguicidas (Zhang et al., 2012, Fenoll et al., 2011, Seenivasan y Muraleedharan, 2009 o Venkata et al., 2004) citadas por García (2015), se supone una cinética de degradación de primer orden según la siguiente ecuación:

$$\ln(C) = \ln(C_0) - K t$$

- Donde C es la concentración en mg/kg (o ppm).
- C_0 es el valor de la concentración en el tiempo cero que se obtiene por el valor de la ordenada en el origen.
- K es la constante cinética que equivale a la pendiente de la recta y t el tiempo en días.

2.4.3 Pozo(2013) en su Estudio de residuos de carbofurán y metamidofos en papa (*Solanum tuberosum*) consumida en la sierra ecuatoriana cita los siguientes aspectos:

El objetivo de este trabajo fue determinar los residuos de plaguicidas en carbofurán y metamidofos, en una matriz de papa. Lo anterior para estimar la inocuidad fitosanitaria que tiene la papa al llegar a la mesa del consumidor. El método de extracción usado fue QuEChER y se analizó mediante ultra cromatografía líquida de alta eficiencia (UPLC). Lo anterior será la misma metodología de extracción e identificación que se utilizará en el estudio de estabilidad que se realizará en el LRE del SFE. Aplicaron también una curva de calibración en la que se mezclaron los dos plaguicidas y en la que se incluyeron soluciones de concentración similar a los límites máximos de plaguicidas (LMR).

2.4.4 Cinética de degradación y persistencia de clorpirifós en mandarinas y naranjas del Noreste argentino (NEA) estudio realizado por Kulczycki ,et al (2012) quien cita lo siguiente:

La finalidad de este trabajo fue el de ofrecer al sector citrícola información que permita predecir niveles de residuos desde el momento de aplicación del clorpirifós y prevenir excesos de residuos. Este

plaguicida es un insecticida ampliamente utilizado en productos cítricos. El objetivo del estudio fue estudiar la cinética de degradación y persistencia de dicho plaguicida en mandarinas y naranjas de la región del Noreste de Argentina. La degradación de residuos en frutas se estudió durante 120 días con toma de muestras periódicas. Los datos experimentales se utilizaron para establecer un modelo matemático de degradación en función del tiempo.

2.4.5 Según estudio realizado por Saldanha, H., Sejerøe-Olsen, B., Ulberth, F., Emons, H., & Zeleny, R. (2012) de viabilidad para la producción de un material de referencia de matriz de zanahoria / patata, en 11 plaguicidas seleccionados a nivel de LMR de la UE: procesamiento de materiales, homogeneidad y evaluación de la estabilidad, los autores citan lo siguiente:

En este hallazgo se analizó la viabilidad para la producción de una matriz de referencia en 11 plaguicidas que se seleccionaron tomando en consideración los niveles de los Límites Máximos de Residuos (LMR) en una matriz de puré de patata / zanahoria (alimentos para bebés) .Realizaron estudios de estabilidad en isocromas, almacenando los materiales en diferentes intervalos de tiempo y de temperatura.

Como resultados en el material congelado: el pesticida en este no mostró una indicación de la inestabilidad cuando se almacenó a -20°C durante 4 semanas .Se indica también que a -20°C , tanto a corto plazo como a largo plazo los plaguicidas investigados se mantienen estables en el material analizado.

III. Conclusiones

- Actualmente el Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA) de la Universidad de Costa Rica (laboratorio homólogo al SFE a nivel Nacional) no ha realizado el estudio de estabilidad de plaguicidas en matrices de vegetales y frutas , solo han determinado evaluaciones en la metodología.
- La necesidad de realizar el estudio de estabilidad de plaguicidas en matrices de vegetales y frutas se considera una urgencia para el laboratorio básicamente porque lo exige el decreto 27683 del MAG-MEIC-S art. 4.3 mencionado en el apartado 2.3. Estado actual sobre el análisis de plaguicidas en frutas y vegetales en Costa Rica.
- También hay plaguicidas que se pueden degradar antes que se complete el mes de almacenamiento lo que puede traer problemas legales ante una eventual solicitud de apertura de la muestra testigo.
- Los resultados arrojados serán un respaldo que garantizará la confianza en la emisión de criterios ante el caso de un eventual reclamo por parte de consumidores y clientes insatisfechos.
- La Guía CAG/GL 40-1993 servirá como base para realizar los ensayos de este estudio, ya que contempla parte del proceso para la realización de los objetivos planteados.
- Similar a la propuesta del hallazgo 2.4.2, en este estudio también se pretende trabajar con una muestra libre de residuos de plaguicidas,
- Según el hallazgo 2.4.3 la Asociación de Químicos Analíticos Oficiales de Estados Unidos (AOAC) recomienda utilizar el método Quechers para la cuantificación de carbofurán y metamidofos en alimentos, el cual es aceptado debido a que el valor del porcentaje de recuperación que obtuvieron se encuentra dentro de su criterio de aceptación entre 70 – 120%.

- Similar al hallazgo 2.4.4 en este estudio de estabilidad también se tomará en cuenta el tiempo como una de las variables de afectación en la degradación de la mezcla de plaguicidas que se analizarán en una matriz de fruta o vegetal.
- La referencia del hallazgo 2.4.5 puede resultar de gran utilidad para la realización de los análisis y evaluaciones que se pretenden pues en esta propuesta se realizaron ensayos a diferentes intervalos de temperatura-tiempo variables a determinar en el estudio de estabilidad.

IV. Literatura citada

- Amparán-Salido, R. T., López, J. T., & Rodríguez, M. D. C. N. (2009). *Metodologías para el estudio del impacto de contaminantes plaguicidas*. Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de la Costa, Campus Puerto Vallarta, México. Mayo 23, 2015. http://www.sertox.com.ar/img/item_full/18001.pdf
- Badii, M. H., & Landeros, J. (2007). Plaguicidas que afectan a la salud humana y la sustentabilidad. *Cultura Científica y Tecnológica CULCyT// Toxicología de Plaguicidas*, 19(4), 1-34. Recuperado de <http://openjournal.uacj.mx/ojs/index.php/culcyt/article/view/454/433>
- Bempah, C. K., Buah-Kwofie, A., Enimil, E., Blewu, B., & Agyei-Martey, G. (2012). Residues of organochlorine pesticides in vegetables marketed in Greater Accra Region of Ghana. *Food Control*, 25(2), 537-542.
- Codex Alimentarius.(2015). *Acerca del Codex Alimentarius: Normas Internacionales de los Alimentos*. <http://www.codexalimentarius.org/about-codex/es/>
- Codex Alimentarius (2003). *Normas Internacionales de los Alimentos: Directrices sobre Buenas Prácticas de Laboratorio en el Análisis de Residuos de Plaguicidas* CAC/GL 40-1993. https://www.codexalimentarius.org/input/download/.../378/cxg_040e.pdf
- Costa, F. P., Caldas, S. S., & Primel, E. G. (2014). Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in canned and fresh peach. *Food chemistry*, 165, 587-593.
- García Gómez, J.(2015). *Dinámica de los Plaguicidas en la naranja: Estudio de la Degradación de los Plaguicidas en la cáscara, pulpa y zumo de la naranja* (Tesis doctoral) España: Universidad de Sevilla. Disponible en la base de datos Fundación Dialnet (45263), p. 375.
- Jáquez Matas, S. V. (2013). *Comportamiento de Plaguicidas Persistentes en el Medio Ambiente*. Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango del Instituto Politécnico Nacional, Sigma 119, Fraccionamiento 20 de Noviembre II, Durango, Dgo., 34200. 1-17
- Kulczycki, C., Navarro, R., Turaglio, E., Becerra, V., & Sosa, A. (2012). Cinética de degradación y persistencia de clorpirifós en mandarinas y naranjas del Noreste argentino (NEA). *RIA. Revista de investigaciones agropecuarias*, 38(3), 282-288.
- Lurvey, E.(2014). *Protocolo Nacional para la Autorización de Plaguicidas: Programa IR-4 Piriproxifen/Banano*. PR Núm.11399 (febrero).
- Organización Mundial de la Salud.(OMS, 2010). Código internacional de conducta sobre la distribución y utilización de plaguicidas;

Directrices para el registro de plaguicidas. 44p. Recuperado de http://whqlibdoc.who.int/hq/2010/WHO_HTM_NTD_WHOPEPES_2010.7_spa.pdf

ambiente y su ecotoxicidad: Una revisión de los procesos de degradación natural. *Gestión y Ambiente*, 15(3), 27-38.

Pozo, A.(2013). *Estudio de residuos de carboburán y metamidofos en papa*

(Solanum tuberosum) consumida en la sierra ecuatoriana (Tesis para optar por el Título Profesional de Químico de Alimentos) Quito, Ecuador :Universidad Central del Ecuador, p.89. Recuperado de <http://www.dspace.uce.edu.ec/bitstream/25000/1864/1/T-UCE-0008-08.pdf>

Ravelo, L.(2009). *Metodologías analíticas alternativas para la*

determinación de plaguicidas en aguas y productos agroalimentarios(Tesis doctoral). España: Universidad de La Laguna. Disponible en la base de datos Fundación Dialnet (978-84-7756-979-4), p. 260.

Rodríguez , M; Brenes, E; Aray, E; y Pardo, R. (1998). Decreto N°27683 MAG-MEIC-S. Norma RTCR 357:1997.Laboratorio para el Análisis de Residuos de Sustancias Químicas y Biológicas de Uso en la Agricultura para consumo Humano y Animal(Mayo),Recuperado de www.sfe.go.cr/quienes_somos/normativa/leyes%20y%20decretos/Decreto_27683.pdf

Saldanha, H., Sejerøe-Olsen, B., Ulberth, F., Emons, H., & Zeleny, R. (2012). Feasibility study for producing a carrot/potato matrix reference material for 11 selected pesticides at EU MRL level: Material processing, homogeneity and stability assessment. *Food Chemistry* 132(1):567-573.

Valderrama, J. F. N., Baena, J. A. P., & Pérez, F. J. M. (2012). Persistencia de plaguicidas en el