

RESIDUOS DE PLAGUICIDAS EN TOMATE (*Solanum lycopersicum*) COMERCIALIZADO EN ARMENIA, COLOMBIA

PESTICIDES RESIDUES IN TOMATO (*Solanum lycopersicum*) MARKETED IN ARMENIA, COLOMBIA

Alejandro GARCÍA RÍOS, MSc.^{1,2*}, Cristian Camilo RODRÍGUEZ VIDAL, Químico¹;
Esteban RESTREPO MONTES, Químico¹; Alberto SÁNCHEZ LÓPEZ, MSc.^{1,2}

Recibido: Abril 27 de 2016 Aprobado: Noviembre 02 de 2017

ABSTRACT

Background: Tomato variety “chonto” (*Solanum lycopersicum*) is a common ingredient in Colombian cuisine. This fruit is commonly attacked for pests that generates losses higher than 30 %. The profuse crop dusting produces a risk for the consumers, for that reason The Colombian Agriculture Institute (ICA) limit the use of agrochemicals. However, the marketed tomato contains traces of endosulfán and 4,4'-DDT that are regulated and prohibited in many countries, including Colombia. Tomato quality is established according to the Codex Alimentarius recommendations for pesticides, which studies require sensible, selective and probed methods of analysis. **Objectives:** To report about the estimated average daily intake (EADI) for pesticides residues in the region. In the present work the QuEChERS methodology was modified and validated, based on the EN15662 procedure for the analysis of the organochlorines and organophosphorus pesticides residues in tomato. **Methods:** The procedure EN15662 was implemented and validated by means of analytical figures of merit from the calibration curve, accuracy analysis and the Youden-Steiner robustness test, for the simultaneous analysis of organochlorines and organophosphorus pesticides using gas chromatography with micro electron capture detector (GC- μ ECD) in commercialized tomato samples from an organic store Fruver (marketing of vegetables, fresh fruit and vegetables) and 14 grocery stores, for a total of 16 sample points in Armenia. The EADI was estimated for pesticides residues found. **Results:** A total of 26 residues of pesticides, 20 organochlorines and 6 organophosphorus were analyzed. In mean level of concentration of the calibration curves, recovery was in the range from 82% \pm 5 to 136% \pm 15 to 17 organochlorines, and in the range from 64% \pm 9 to 96% \pm 15 to 5 organophosphorus. Other pesticide residues were outside this range of recovery. Detection limits between 0,5 and 257 μ g/L and quantification limits between 1,4 and 779 μ g/L for aldrin and diazinon, respectively. **Conclusions:** The methodology used in our studies proves its robustness for the analysis of pesticides. 4,4'-DDT, endosulfán y metoxicloro were found in the majority of samples analyzed, although they are prohibited in Colombia.

Keywords: Organochlorine pesticides, organophosphates, EADI, QuEChERS, Tomato.

RESUMEN

Antecedentes: El tomate chonto (*Solanum lycopersicum*) es común en la cocina colombiana. Este fruto es atacado por plagas que generan pérdidas superiores al 30%. La fumigación profusa de los cultivos genera un riesgo para los consumidores, por tal razón el Instituto Colombiano Agropecuario (ICA)

¹ Plaguicidas y Salud. Facultad de Ciencias de la Salud. Universidad del Quindío. Armenia, Colombia.

² Grupo de Investigación en Físicoquímica Ambiental y Computacional. Programa de Química. Universidad del Quindío. Armenia, Colombia.

* Autor de correspondencia: agarciar@uniquindio.edu.co

restringe el uso de agroquímicos; sin embargo, en el tomate comercializado se han encontrado trazas de endosulfán y 4,4'-DDT, regulados y prohibidos en la mayoría de países, incluso en Colombia. La calidad del tomate se establece según las recomendaciones consignadas por el *Codex Alimentarius* referente a plaguicidas, que requieren para su análisis métodos sensibles, selectivos y aprobados. **Objetivos:** Reportar el promedio de ingesta diaria estimada (EADI, *Estimated Average Daily Intake*) para residuos de plaguicidas presentes en tomates comercializados en Armenia (Quindío-Colombia). Modificar y validar la metodología QuEChERS, con base en la norma EN15662, para análisis periódico de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tomate. **Métodos:** Se implementó la Norma EN15662 para el análisis simultáneo por cromatografía de gases con detector de microcaptura de electrones (GC- μ ECD) de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tomate, mediante el cálculo de cifras analíticas de mérito a partir de la recta de calibración, el análisis de exactitud y el test de robustez Youden-Steiner. Se analizaron durante seis meses muestras de tomate comercializado en una tienda orgánica, un *Fruver* (comercializador de verduras, frutas y hortalizas frescas) y catorce supermercados, para un total de 16 puntos de muestreo en el municipio de Armenia. Se estimó el EADI para residuos de plaguicidas encontrados. **Resultados:** Se analizaron un total de 26 residuos de plaguicidas, 20 organoclorados y 6 organofosforados. La recuperación obtenida, a nivel medio de concentración de la curva de calibración, fue en el rango desde $82\% \pm 5$ hasta $136\% \pm 15$ para 17 organoclorados; en el rango desde $64\% \pm 9$ hasta $96\% \pm 15$ para 5 organofosforados. Los otros residuos de plaguicidas estuvieron por fuera de este rango de recuperación. Límites de detección entre 0,5 y $257 \mu\text{g/L}$ y límites de cuantificación entre 1,4 y $779 \mu\text{g/L}$ para aldrín y diazinon, respectivamente. **Conclusiones:** La metodología mostró ser robusta en el análisis de residuos de plaguicidas. 4,4'-DDT, endosulfán y metoxicloro, a pesar de estar restringidos y/o prohibidos en Colombia, fueron encontrados en la mayoría de las muestras analizadas.

Palabras clave: Plaguicidas organoclorados, organofosforados, EADI, QuEChERS, Tomate.

INTRODUCCIÓN

El tomate chonto (*Solanum lycopersicum*) es una de las hortalizas más cultivadas en el mundo (1). Se establece como cultivo transitorio y es el sexto producto alimenticio más consumido a nivel mundial, después de trigo, papa, azúcar, productos lácteos y manzanas (2). Este fruto aparece comúnmente en los listados de vegetales con mayor concentración y variación de residuos de plaguicidas (2 - 4); insumos indispensables del sector agrícola. Los plaguicidas tienen relación directa con problemas de salud pública (trastorno hormonal, cáncer, deficiencias en el desarrollo del sistema nervioso central con prevalencia en neonatos, entre otros) (5). Durante los últimos años se han reportado incautaciones en el departamento del Quindío de plaguicidas prohibidos en el país, que al parecer ingresan al territorio de manera ilegal (6, 7). El número de intoxicaciones por plaguicidas en Colombia, desde 2010 hasta 2015, fue de 45589 y en el Quindío fue de 1323 (8). Se evidencia que los residuos de plaguicidas siguen siendo un problema de Salud Pública, tal y como fue reportado en 2003 (8). En nuestro grupo de investigación se ha realizado la determinación y análisis de residuos de plaguicidas en diferentes matrices (9, 10), usando metodologías tradiciona-

les de preparación de muestra. Se ha reportado la presencia de residuos de plaguicidas, como forato y sulfotep, en altas concentraciones y la presencia de plaguicidas, como aldrín y heptacloro, vetados para ser utilizados en Colombia (11). Colombia adoptó los límites máximos residuales (LMR) de plaguicidas del *Codex Alimentarius*. Varios reportes (9, 12 - 15) han intentado caracterizar la contaminación por residuos de plaguicidas en tomate en Colombia. Sin embargo, hasta ahora el conjunto de los plaguicidas analizados no ha cubierto toda la gama de ingredientes activos disponibles en el mercado y aplicados por los productores. Adicionalmente, se resalta el hecho de que los humanos, consecuente con su alimentación, acumulan, concentran y biomagnifican los residuos de plaguicidas en lípidos tisulares, fluidos corporales (16,17). Ahumada *et. al.* (18) reportaron que en Colombia los residuos de plaguicidas representan un riesgo latente para la salud humana. En trabajos previos en conjunto con otros grupos de investigación (19, 20), se reportó la evaluación del riesgo en la salud humana de algunos residuos de plaguicidas presentes en diferentes matrices, entre ellas tomate. Todos estos reportes refuerzan la tesis de muchos investigadores (18, 21): se debe hacer análisis periódico de residuos de plaguicidas en muestras de alimentos comerciali-

zados. Dicho análisis permitiría a productores de hortalizas fortalecer sus buenas prácticas agrícolas. A la vez que se brinda información acerca de la calidad e inocuidad del producto ofertado y por ende su posible afectación a la salud pública, sin llegar a posturas alarmistas y/o tergiversaciones a la hora de hablar de presencia de residuos de plaguicidas en productos comercializados.

Este trabajo tuvo como principales objetivos: i) analizar periódicamente residuos de plaguicidas en muestras de tomates comercializados y ii) reportar el EADI de residuos de plaguicidas encontrados. Para nuestro conocimiento, en la Región este es el primer intento de combinar estos estudios, análisis periódico de residuos de plaguicidas en muestras de alimentos comercializados con estimación del respectivo EADI.

METODOLOGÍA

La evaluación periódica de residuos de plaguicidas requirió la implementación y verificación de la Norma EN15662, mediante el cálculo de cifras analíticas de mérito a partir de la recta de calibración, análisis de exactitud y el test de robustez, ampliamente documentado de Youden-Steiner (22, 23), para el análisis simultáneo de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados, por GC- μ ECD, en muestras de tomates comercializado en una tienda orgánica, un *Fruver* (comercializador de verduras, frutas y hortalizas frescas) y catorce supermercados, para un total de 16 puntos de muestreo en el municipio de Armenia. El análisis se realizó de forma periódica durante seis meses.

MATERIALES

Los materiales de referencia certificados de plaguicidas organoclorados (OC, *Organochlorine Pesticide mix AB#3*[®] de 2000 μ g/mL), plaguicidas organofosforados (OF, *Canadian Drinking OP Pesticides Mix*[®] de 1000 μ g/mL) y estándar interno (*ISTD, 508.1 Internal Standard Mix*[®] 100 μ g/mL), fueron suministrados por Restek. La mezcla de OC contiene 20 compuestos: α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, heptacloro, heptacloro epóxido, aldrín, dieldrín, endrín, endrín aldehído, endrín cetona, *cis*-clordano, *trans*-clordano, endosulfán I, endosulfán II, endosulfán sulfato, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, metoxicloro. La mezcla de OF contiene nueve compuestos: azinfos metil, clorpirifós, diazinon, dimetoato, malation, paration, forato, temefos y terbufos. El estándar interno fue

pentacloronitrobenzeno. Se almacenaron a 255 K. Se prepararon soluciones *stock* de OC y de OF a 20 mg/L, *ISTD* a 2 mg/L. Los reactivos acetonitrilo, ácido acético, citrato de sodio, heptano, sulfato de sodio, cloruro de sodio, sulfato de magnesio fueron grado analítico. Agua grado HPLC, amina primaria-secundaria (PSA, Supelco[®]) y carbón grafitizado mesoporoso (GCB, Sigma-Aldrich[®]). Se empleó un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N equipado con autoinyector 7693, detector de μ ECD a 573 K, puerto de inyección en modo *splitless* a 523 K, columna capilar de polaridad intermedia de 14% Cianopropilfenil-Metilpolisiloxano, DB-1701P, de 30 m x 250 μ m (D.I.) y 0,25 μ m (df). Se usó un flujo constante de nitrógeno (99,9995%, Praxar, S.A.[®]), a una velocidad lineal de 0,30 m/s y flujo de 1,4 mL/min. La rampa de calentamiento se ajustó para la separación de los mensurandos detectados, de acuerdo con la matriz y trabajos previos del Laboratorio. Otros equipos empleados fueron ultra-Turrax (Ika T18 basic[®]), pH-metro (Hanna Instruments, HI 2221[®]), balanza analítica (Precisa XB220A[®]) y centrífuga (Hettich zentrifugen, EBA20[®]).

Implementación del método

El método analítico se implementó con curvas de calibración de ocho niveles equidistantes, por triplicado, en un rango de 5 hasta 400 μ g/L para OC y hasta 2000 μ g/L para OF. Se evaluaron las cifras analíticas de mérito: linealidad, límite de detección -LOD-, límite de cuantificación -LOQ-, repetitividad, exactitud y estabilidad del residuo de plaguicida en solución por quintuplicado a nivel medio de concentración (24). La metodología QuEChERS se implementó con base en la norma EN 15662, (25) aprobada por el CEN.

Preparación de muestra

En la Figura 1 se resume el método QuEChERS de preparación de muestras vegetales (25-27) validado en el laboratorio para el análisis de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tomate.

EXTRACCIÓN	LIMPIEZA	ANÁLISIS
Muestra (g) Extracción Solventes Adición Sales Irradiar Microondas Agitar Vortex	Alícuota Orgánica Sal y PSA Carbón Grafitado Agitar Vortex Centrifugar	Alícuota Sobrenadante Filtrar en PTFE Concentrar con N2 ISTD Heptano GC- μ ECD

Figura 1. Esquema general de la metodología QuEChERS

Básicamente, la metodología QuEChERS consta de tres partes. La primera es la **extracción**: pesar la muestra de tomate (10,0 g), mezclar con acetonitrilo-ácido acético (9:1, 10 mL), Na₂SO₄ (4 g), NaCl (2 g), citrato de sodio tribásico dihidratado (1 g), irradiar con microondas al 20 % de la potencia nominal del equipo (140 W, 30 s), agitar en vórtex (2500 rpm, 2 min), dejar en reposo (4 min). La segunda es la limpieza o **clean-up**: mezclar una alícuota (3 mL) de la fase orgánica, con Na₂SO₄ (150 mg), PSA (100 mg), GCB (10 mg), agitar en vórtex (2500 rpm, 1 min), centrifugar (3500 rpm, 1 min). Y la última es el proceso de **análisis**: una alícuota (1 mL) del sobrenadante se filtra (PTFE de 13 mm y 0,2 μm), se concentra a sequedad con nitrógeno, se adiciona *ISTD* (50 μL a 2 ppm), se reconstituye con heptano (1 mL) y se lleva al análisis cromatográfico por GC-μECD. Para evaluar el porcentaje de recuperación (%Rec), se utilizaron cinco muestras enriquecidas con soluciones de OC y de OF, de tal manera que la concentración final estuviera en el intermedio de las respectivas curvas de calibración. Se agitaron y se dejaron en reposo durante tres horas antes del análisis. Fue necesario modificar algunos aspectos metodológicos con base en las medidas del porcentaje de recuperación alcanzado. Se empleó el test de Youden y Steiner para determinar la robustez de la metodología implementada, por medio de la evaluación del efecto de hasta siete variables en ocho ensayos. Para cada matriz se establecieron las variables según las condiciones del laboratorio, las características de la mezcla formada y otras observadas durante el estudio.

Muestreo

Las muestras de tomate fueron obtenidas en 16 puntos comerciales del municipio de Armenia, entre ellos una tienda orgánica. En cada caso se siguió las recomendaciones de muestreo del *Codex Alimentarius* (28, 29). El muestreo se realizó cada dos meses durante seis meses. Se seleccionó aleatoriamente un kilogramo de tomates completamente rojos ubicados en diferentes sitios de la despensa. Los tomates fueron transportados en nevera portátil a temperatura controlada de 283 K. En el laboratorio se almacenaron a 255 K hasta su análisis, en tiempo no superior a 24 horas. Todas las muestras se lavaron, secaron (30), homogenizaron (en ultra-Turrax a 800 rpm) y se les midió el pH. Todas las muestras presentaron pH en el rango entre 3,4 y 3,6.

Evaluación de riesgo

Con el fin de valorar la posible exposición humana a los residuos de plaguicidas se determinaron los valores de: Promedio de ingesta diaria estimada, EADI; Ingesta diaria aceptable, IDA; Dosis de referencia, DR_f; y Cocientes de riesgo, HQ_{crónico} y HQ_{agudo}.

EADI

Las concentraciones de residuos de plaguicidas fueron comparadas con su correspondiente LMR según el *Codex Alimentarius* (28, 29). La Ecuación 1 muestra el EADI (μg/(kg día)), que para calcularla se multiplica la concentración de residuo de plaguicida promedio (C, μg/kg de muestra) por la velocidad de consumo diario (V, kg de muestra/día) y se divide en el peso corporal promedio del consumidor (60 kg) (10).

$$EADI = \frac{C * V}{60} \quad \text{Ecuación 1}$$

IDA

Es la cantidad de una sustancia química que puede ser consumida todos los días durante toda la vida con certeza práctica, sobre la base de todos los hechos conocidos, que no ocasionará perjuicio alguno (31).

DR_f

Es la cantidad de una sustancia química que puede ser consumido en una comida o en un día con certeza práctica, sobre la base de todos los hechos conocidos, que no ocasionará perjuicio alguno (31).

HQ_{crónico} y HQ_{agudo}

Es la cantidad que sirve de base para la evaluación de riesgo a largo plazo de la ingesta en comparación con los datos toxicológicos de plaguicidas. El HQ_{crónico} se calcula con la Ecuación 2, dividiendo la EADI en la ADI. El HQ_{agudo} se calcula con la Ecuación 3, dividiendo la EADI en la DR_f (31).

$$HQ_{crónico} = \frac{EADI}{IDA} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$HQ_{agudo} = \frac{EADI}{DR_f} \quad \text{Ecuación 3}$$

El cálculo de EADI para algunos compuestos se realizó con base en los límites máximos de residuos permitidos en Colombia (LMR) y residuos encontrados en las muestras analizadas y se compararon con la ingesta diaria aceptable.

RESULTADOS

Implementación del método

La Figura 2 corresponde al cromatograma obtenido durante del proceso de separación simultánea de residuos de plaguicidas: veinte organoclorados, seis organofosforados y el estándar interno, en un

tiempo aproximado de 40 minutos; similar al usado por Sharif *et al.* (32) para el análisis por GC- μ ECD de nueve plaguicidas. Los números de identificación de cada plaguicida (ID) establecidos por GC-MS bajo las mismas condiciones de separación en el horno del cromatógrafo y las cifras analíticas de mérito calculadas para cada mensurando se presentan en la Tabla 1.

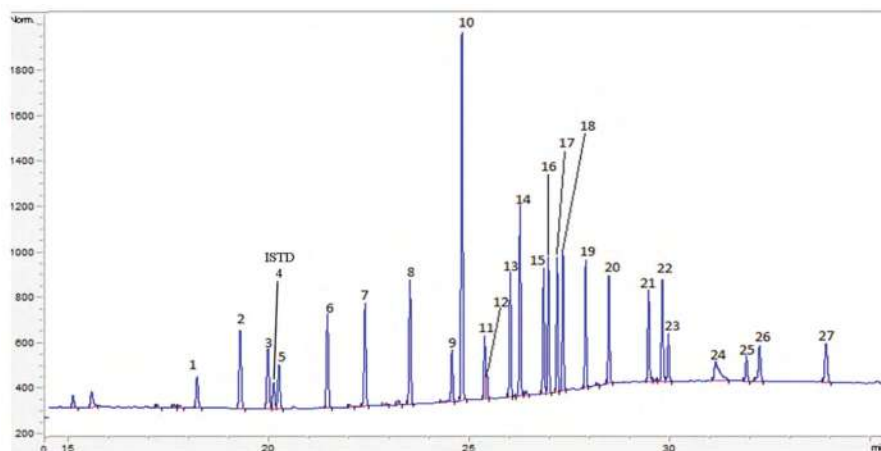


Figura 2. Perfil cromatográfico de los residuos de plaguicidas analizados en muestras de tomate “chonto”.

Tabla 1. Plaguicidas organoclorados, organofosforados y estándar interno analizados por el método implementado.

Nº ID	Plaguicida	T _R	R ²	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	Recuperación (%) ^a	Coefficiente de variación, CV (%)
1	Forato	18,23	0,996	0,52	1,58	64,5 ± 9	8,63
2	α-BHC	19,30	0,999	0,94	2,84	99,1 ± 6	5,69
3	ISTD	20,00	-	-	-	-	-
4	Terbufos	20,14	0,997	0,58	1,74	65,2 ± 0,5	0,36
5	Diazinon	20,27	0,997	257	779	83,9 ± 14	13,9
6	γ-BHC	21,48	0,999	1,51	4,58	105,5 ± 7	7,49
7	Heptacloro	22,39	0,999	147	445	90,9 ± 6	6,44
8	Aldriín	23,51	0,998	0,47	1,41	82,4 ± 5	4,65
9	β-BHC	24,56	0,998	1,51	4,57	125,0 ± 15	14,8
10	Dimetoato	24,80	0,998	0,53	1,61	96,3 ± 15	15,2
11	δ-BHC	25,37	0,998	0,89	2,71	188,3 ± 13	24,0
12	Clorpirifos	25,43	0,992	4,01	12,2	210,6 ± 39	39,4
13	Heptacloro epóxido	26,01	0,998	0,49	1,49	105,3 ± 11	11,3
14	Paration	26,25	0,998	1,93	5,84	93,9 ± 16	15,8
15	Endosulfán I	26,84	0,998	2,00	6,08	106,3 ± 12	12,1
16	cis-Clordano	26,96	0,999	1,05	3,18	104,8 ± 12	11,6
17	trans-Clordano	27,18	0,998	1,89	5,74	105,7 ± 12	11,9
18	4,4'-DDE	27,32	0,998	0,83	2,52	97,5 ± 12	12,1
19	Dieldrín	27,89	0,997	2,39	7,25	109,5 ± 16	16,2
20	Endrín	28,46	0,997	14,5	44,0	110,2 ± 15	14,7
21	4,4'-DDD	29,46	0,999	0,52	1,56	115,9 ± 16	15,8
22	Endosulfán II	29,80	0,999	2,21	6,70	116,2 ± 13	12,6
23	4,4'-DDT	29,95	0,999	0,85	2,59	98,3 ± 15	15,2
24	Endrín aldehído	31,13	0,995	1,70	5,14	44,8 ± 12	11,8
25	Endosulfán sulfato	31,90	0,999	2,17	6,58	112,1 ± 17	17,2
26	Metoxicloro	33,22	0,998	2,24	6,80	164,1 ± 25	25,4
27	Endrín cetona	33,88	0,997	1,08	3,28	135,9 ± 15	15,1

a: por quintuplicado (n=5). **LOD**: límite de detección. **LOQ**: límite de cuantificación. **T_R**: tiempo de retención. **R²**: coeficientes de correlación.

Muestreo

Durante seis meses se recolectaron y analizaron muestras bimestralmente. Todos los puntos de muestreo están distribuidos en la ciudad de Armenia y su posicionamiento fue debidamente registrado (con el fin de reservar las fuentes, no se publican los puntos de muestreo).

El 100% de las muestras de tomates analizadas en este estudio presentan al menos un residuo de plaguicida. La Figura 3 resume la relación entre el porcentaje de muestras con residuos según el tipo de plaguicida. El endosulfán sulfato y el 4,4'-DDT están presentes en el 66,7% y 62,5% de las muestras, respectivamente.

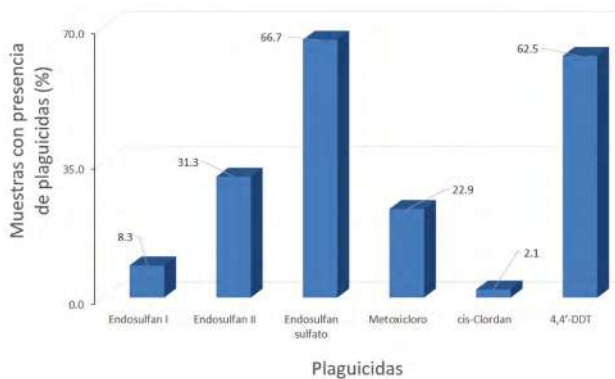


Figura 3. Principales residuos de plaguicidas hallados en tomate comercializado en Armenia (Quindío).

La Figura 4 muestra la relación general entre cinco residuos de plaguicidas, concentración y puntos de muestreo. Se observa que en tres puntos de muestreo el endosulfán sulfato supera la concentración de 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de muestra.

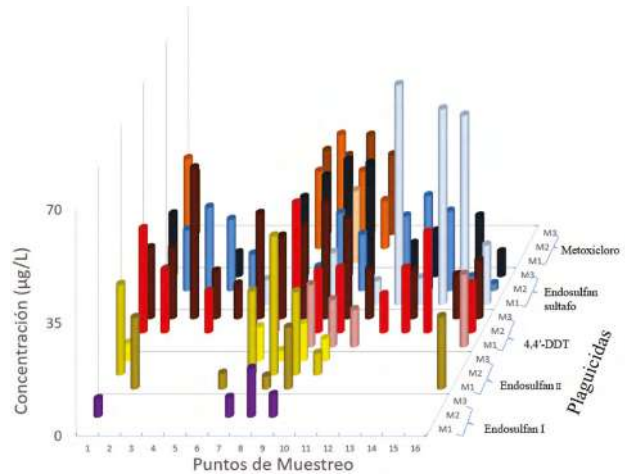


Figura 4. Relación general de algunos residuos de plaguicidas, concentración y puntos de muestreo.

La Tabla 2 resume la estimación del riesgo para la salud que supone los principales residuos de plaguicidas encontrados en los tomates comercializados en el municipio de Armenia, comparados con los límites máximos residuales establecidos por el *Codex Alimentarius* (CA) y la comisión europea (CE).

Tabla 2. Estimación del riesgo para la salud de algunos de los residuos de plaguicidas organoclorados encontrados en el tomate “chonto”.

Parámetro	Residuo de Plaguicida					
	A	B	D	E	F	G
LMR CA ($\mu\text{g}/\text{L}$)	500	500	500	-	200	-
LMR CE ($\mu\text{g}/\text{L}$)	50	50	50	10	10	50
Presencia en las muestras (%)	8,3	31,3	66,7	22,9	2,1	62,5
% muestras con concentraciones menores al LMR CA	100	100	100	-	100	-
% muestras con concentraciones menores al LMR CE	85,3	85,3	85,3	-	100	100
% muestras con concentraciones mayores al LMR CE	14,7	14,7	14,7	100	-	-
IDA ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal)	6	6	6	5	0,5	20
DRf ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal)	20	20	20	50	0,06	0,500
C ($\mu\text{g}/\text{kg}$ de muestra) a	15,1	42,9	68,0	35,3	8,5	46,6
V (kg/día)	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026	0,026
EADI ($\mu\text{g}/\text{día} \cdot \text{kg}$ peso corporal)	0,006	0,018	0,029	0,015	0,004	0,020
HQagudo	3,2E-04	9,2E-04	1,5E-03	3,0E-04	6,1E-02	4,0E-02
HQcrónico	1,1E-03	3,1E-03	4,9E-03	3,0E-03	7,3E-03	1,0E-03

^a Concentración máxima del residuo de plaguicida en los puntos de muestreo. **LMR:** Límite máximo residual. **CE:** Comisión Europea. **CA:** *Codex Alimentarius*. **A.** Endosulfán I. **B.** Endosulfán II. **D.** Endosulfán sulfato. **E.** Metoxicloro. **F.** *cis*-Clordano. **G.** 4,4'-DDT.

DISCUSIÓN

El análisis de residuos de plaguicidas en tomate “chonto” fue un desafío debido a las particularidades inherentes de la muestra que necesitan ser controlados. No obstante, y sin ser alarmistas, los resultados de esta investigación muestran la posible presencia de residuos de plaguicidas prohibidos por la legislación colombiana, por su marcada relación con la afectación a la salud pública.

Implementación del método

La Figura 2 corresponde al cromatograma obtenido durante el proceso de separación simultánea de residuos de plaguicidas. Los resultados muestran picos con simetrías cercanas a uno para la mayoría de plaguicidas. Las resoluciones fueron mayores a 1,2, adecuadas para casi todos los mensurandos. Los compuestos δ -BHC y clorpirifos tuvieron baja resolución. Las características generales del método implementado se resumen en la Tabla 1. La estabilidad de la muestra en solución fue probada por cinco inyecciones idénticas de la solución de ensayo en cinco días consecutivos. El rango dinámico lineal para cada residuo de plaguicida se evaluó utilizando varias diluciones de la solución de ensayo. Con respecto al área de pico, corregida con el estándar interno, en el intervalo lineal para la determinación de los residuos de plaguicidas los coeficientes de correlación (R^2) estuvieron entre 0,992 y 0,999.

Los plaguicidas azinfos, malatión y terbufos no se detectaron en las concentraciones probadas, por tal razón no se incluyeron en los análisis. La ausencia de detección podría ser atribuible a varias causas, entre ellas, la posible degradación térmica en el puerto de inyección (33) y la baja sensibilidad que tiene el detector μ ECD para compuestos cuya estructura carece de halógenos.

La representación esquemática del método QuEChERS se muestra en la figura 1, metodología similar a la reportada en la literatura (13, 30) para el análisis de residuos de plaguicidas en tomate por cromatografía líquida, lo cual da cuenta de la versatilidad de la técnica desarrollada por Anastassiades (26). Los resultados obtenidos corroboraron lo observado por Ramírez *et al.* (33), en lo referente a la considerable mejora de los porcentajes de recuperación de los mensurandos y la disminución del número de coextractos en el proceso cuando se emplea la metodología con

GCB, lo cual se ve reflejado en cromatogramas de mejor calidad, con menor cantidad y número de interferencias de matriz (34).

El proceso desarrollado en este trabajo fue similar en lo referente a las condiciones de preparación de muestras y análisis de datos (linealidad, precisión y exactitud) a lo reportado por Ramírez *et al.* (33), quienes validaron el método QuEChERS para el análisis por GC-MS de 68 residuos en tomate. Como se muestra en la tabla 1, los límites de detección estuvieron entre 0,5 y 257 μ g/L y los límites de cuantificación entre 1,4 y 779 μ g/L para aldrín y diazinón, respectivamente. Estos LOD y LOQ tan altos para el organofosforado puede ser atribuido a la baja sensibilidad del μ ECD respecto a la ausencia de halógenos en la estructura (35, 36). Para los plaguicidas dimetoato, endosulfán I, endosulfán II y 4,4'-DDT las cifras analíticas de mérito fueron muy similares a las reportadas en la literatura (32, 33, 37 - 40).

En cuanto al porcentaje de recuperación se evidencia que 22 de los compuestos tuvieron recuperaciones entre $64\% \pm 9$ y $136\% \pm 15$. Estos resultados fueron similares a los obtenidos por Paz *et al.* (41) y Castro *et al.* (14) en este mismo rango de recuperaciones; y son acordes con la tendencia de porcentajes de recuperación cercanos a 110% mencionada por Ramírez *et al.* (33) cuando se trabaja con tomate. Ellos reportaron recuperaciones entre 80% y 110% de plaguicidas para 48,9% de los compuestos analizados. Otras investigaciones (35, 41, 42) han arrojado recuperaciones en promedio del 90% y estadísticamente diferentes al 100%.

Esta metodología implementada se basó en las normas SANCO (43) y permitió analizar 18 compuestos y detectar 26. Los porcentajes de recuperación superiores al 100 % y las diferencias obtenidas en distintas investigaciones, podrían entre otras cosas ser atribuibles al denominado efecto matriz (35). La mayoría de trabajos en tomate ha considerado que dicho efecto está relacionado con el porcentaje de recuperación de los residuos analizados (33, 44). En este trabajo, δ -BHC y clorpirifos presentaron porcentajes de recuperación y desviación muy elevados, $188\% \pm 13$ y $210\% \pm 39$, respectivamente. Esto claramente afecta la cuantificación. Estos valores son, incluso, superiores a los reportados por Yongtao *et al.* (45). Esta anomalía probablemente este asociada con la resolución, efecto matriz, entre otros (33).

Muestreo

Todas las muestras fueron lavadas con abundante agua tipo A y secadas, según lo recomendado en la literatura (30), y aun así el método implementado detectó residuos de plaguicidas. Yongtao *et al.* (45) evaluaron la disminución de clorpirifos en tomate por lavado o pelado y registraron disminución de 93,4% y 53,3% del contenido inicial, respectivamente. Iisuka & Shimizu (46, 47) removieron completamente los residuos de clorpirifos en coles y tomates por tratamiento con presión hidrostática (HPT) de etanol al 10% a 75 MPa, sin un cambio aparente en las propiedades organolépticas del vegetal.

Los resultados, resumidos en la Figura 3, muestran que la frecuencia de incidencia de los plaguicidas analizados es similar a la reportada por Bojacá *et al.* (13), de 73%. Kofi *et al.* (37) encontraron residuos de plaguicidas organoclorados y/o piretroides en 67% de muestras de tomate analizadas, siendo los más frecuentes lindano, metoxicloro y DDT. Arias *et al.* (12) hallaron al menos un plaguicida tipo organofosforado, carbamato, piretroide o neonicotinoide en el 70% de las muestras colectadas en mercados de Bogotá. Castro *et al.* (14) publicaron una incidencia de 55% de contaminación por dimetoato y Guerrero (35) una incidencia de 50% de clorpirifos, reportado habitualmente junto con diazinón y dimetoato (48, 49).

El uso y comercialización de los plaguicidas organoclorados del grupo endosulfán y DDT están prohibidos en Colombia. Pero, la relación DDE/DDT fue menor a uno, característica de posible aplicación reciente de DDT a los cultivos. Esto podría estar relacionado con el uso de plaguicidas restringidos en el Departamento del Quindío. Resultados con plaguicidas, endosulfán, heptacloro, endrín, DDT, prohibidos en Colombia se han hallado en otras matrices (9, 10, 18, 50).

En la Figura 4 se muestra la relación general entre cinco residuos de plaguicidas, concentración y puntos de muestreo. El endosulfán (I y II) es degradado en el suelo o en los alimentos a un compuesto más persistente y tóxico, endosulfán sulfato. La presencia de los dos isómeros endosulfán (I y II) en relación 3:7, técnicamente, se da cuando la aplicación ha sido reciente. Sin embargo, existen estudios que evidencian presencia de endosulfán sin la aparente aplicación directa, atribuible al efecto de dispersión del viento, percolación o volatilización (50). No obstante, su hallazgo podría ser un indicativo de contaminación por inadecuadas prácticas

agrícolas, que a su vez se podrían convertir en un factor de alarma para la sociedad por su efecto de alteración de neuroproteínas importantes para el desarrollo cerebral a corto y largo plazo (51).

En este estudio se evidenció que los residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados varían respecto al tiempo de muestreo. En diez puntos de muestreo, la concentración de organoclorados fue menor en el muestreo uno que en los muestreos dos y tres. En doce puntos de muestreo, la concentración de organofosforados fue menor en el muestreo tres que en los muestreos uno y dos. Esta situación podría estar relacionada con el hecho de que los productores no siguen un programa estricto de fumigación, sino que están sujetos a la incidencia de plagas o la disponibilidad de productos para su aplicación.

La Tabla 2 resume los principales plaguicidas encontrados en los tomates comercializados en el municipio de Armenia. Aparentemente, todas las muestras poseen concentraciones de residuos de plaguicidas entre los límites permitidos según la CA (14, 44). Pero, según la CE el grupo endosulfán (endosulfán I, endosulfán II, endosulfán sulfato) y el metoxicloro superaron los límites máximos residuales establecidos en el 14,7% y el 100% de las muestras, respectivamente. Estos resultados reflejan las diferencias regulatorias en torno a los LMR de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tomate. Esto debería, en principio, conducir a la generación de elementos de juicio para establecer una modificación o adecuación de la normativa nacional relacionada (52). Por otro lado, para algunos investigadores (37, 50, 53) un porcentaje de muestras inferior al 20% presentaron concentraciones de DDT y HCH cercanas o levemente superiores a los LMR. Según Arias *et al.* (12), en general los tomates cultivados en campo abierto tienden a tener mayores concentraciones de residuos de plaguicidas.

EADI

El consumo *per capita* anual de tomate en Colombia según Bojacá *et al.* (13) es de 9,4 kg/año y según Arias *et al.* (12) es de 11,1 kg/año. En este estudio, el máximo EADI calculado fue de 0.029 y correspondió al residuo del plaguicida endosulfán sulfato, cuya concentración máxima fue 0,068 mg/kg de muestra. El peso corporal promedio de los consumidores y el consumo *per capita* utilizado en este estudio podrían estar sesgados y no reflejar la situación real. Infortunadamente, la falta de cultura

de colaboración por parte de la ciudadanía a este tipo de estudios que permitan hacer estadísticas confiables de peso y consumo local nos obligó a considerar los datos reportados por otros autores para calcular el EADI.

HQ_{crónico} y HQ_{agudo}

Los residuos de plaguicidas son propensos a provocar efectos de alto riesgo si los HQ ≥ 1 , de mediano riesgo si $0,1 \leq \text{HQ} < 1$, y de bajo riesgo si HQ $< 0,1$ (31).

Como el valor EADI fue inferior al valor ADI reportado por la FAO y los cocientes de riesgo de residuos de plaguicidas fueron menores de 0,1, se podría inferir que los contenidos de residuos de plaguicidas encontrados en el tomate comercializado en la capital quindiana no deberían representar riesgo para la salud humana. Sin embargo, esto no es del todo concluyente, pues no se tuvo en cuenta la posible sinergia entre residuos de plaguicidas similares presentes en la sumatoria de frutas y verduras consumidas en promedio por una persona al día, especialmente las sustancias restringidas o prohibidas por su potencial efecto negativo sobre la salud pública.

En Colombia el ICA es la autoridad competente para regular el ciclo de manufactura, uso y disposición de plaguicidas y la DIAN de controlar el contrabando de productos prohibidos; no obstante, se encontraron plaguicidas no registrados en Colombia para tomate o prohibidos por la legislación colombiana con variación durante el tiempo de muestreo. Las irregularidades denotan la falta de educación y control al respecto, además de las dificultades por falta de recursos, personal capacitado, requerimientos de equipos especializados e incumplimiento de una legislación permisiva. En este mismo sentido, pese a que el país adoptó un Plan Nacional para la aplicación del convenio de Estocolmo para su aplicación a partir de 2010 (54) y aunque existen lineamientos consignados en el documento sobre el control y seguimiento a la gestión de sustancias químicas, que debería ser la guía para el Programa de Monitoreo Nacional, se encuentra disperso a nivel institucional, incluye umbrales normativos para algunas sustancias en función a la calidad de los recursos naturales y no existen desarrollos basados en evaluaciones de riesgo.

Es necesario que los laboratorios cuenten con metodologías validadas y acreditadas por la ONAC o quien haga sus veces, para que los resultados que se obtengan en este tipo de investigaciones sean tenidas en cuenta por los entes de control competentes. Pues son ellos quienes finalmente deciden sobre posibles sanciones y sobre recursos económicos para hacer monitoreo constante. Esto, obviamente redundará positivamente en la Salud Pública.

CONCLUSIONES

El método QuEChERS se implementó con éxito, fue repetitivo y rápido para el monitoreo de residuos de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tomate con porcentajes de recuperación y desviaciones estándar relativas acordes con lo establecido por las normas internacionales.

La presencia de residuos de plaguicidas prohibidos o no autorizados para el cultivo, sugiere la existencia de inadecuadas prácticas agrícolas. Se determinó según el valor EADI que los contenidos de residuos de plaguicidas encontrados en las muestras de tomate comercializado, no representan un riesgo aparente para la salud de los habitantes de la capital quindiana. Sin embargo, los resultados reportados en la literatura y la diversidad de principios activos y de formulaciones urgen la necesidad de implementar programas de uso, vigilancia y monitoreo periódico de residuos de plaguicidas en alimentos en el departamento del Quindío, que tengan en cuenta las características propias de la Región y los hábitos de consumo de la población.

Este trabajo fue realizado de manera meticulosa, con los pasos requeridos para validar los métodos analíticos. A pesar de eso, los resultados obtenidos para los residuos de plaguicidas organofosforados no fueron satisfactorios, debido a que el detector de μECD disponible en el laboratorio tiene baja o nula sensibilidad frente a dichos compuestos. Por lo tanto, se sugiere que en futuros estudios que implique análisis de residuos de plaguicidas organofosforados utilicen otro detector, por ejemplo, uno de espectrometría de masas. Además, ha sido reportado que algunos residuos de plaguicidas sufren degradación térmica en el puerto de inyección. Esto sugiere que se debe contar con un sistema de inyección de temperatura programada.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores manifiestan que no tienen ningún tipo de conflicto de intereses con los resultados de esta investigación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias y a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Quindío por el apoyo económico a este proyecto de investigación, Convocatoria 617.

REFERENCIAS

- Engindeniz S. Economic analysis of pesticide use on processing tomato growing: A case study for Turkey. *Crop Protection*. 2006 Jun; 25(6): 534-41. doi: 10.1016/j.cropro.2005.08.009
- European Food Safety Authority. Pesticide Monitoring Program: Design Assessment. *EFSA Journal* [Internet]. 2015 Feb 11 [cited 2015 Oct 8]; 13(2): 4005 [52 p]. Scientific report of EFSA. Available from: http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/4005.pdf doi: 10.2903/j.efsa.2015.4005
- Environmental Working Group [Internet]. All 48 fruits and vegetables with pesticide residue data. c2015 [cited 2015 Oct 8]. [about 3 screens]. Available from: <http://www.ewg.org/foodnews/list.php>.
- Stocka J, Biziuk M, Namieśnik J. Analysis of pesticide residue in fruits and vegetables using analytical protocol based on application of the QuEChERS technique and GC-ECD system. *Int. J. Global Environmental* [Internet]. 2016 [cited 2016 Mar 25]; 15(1/2): 136-50. Available from: <http://www.inderscience.com/info/inarticle.php?artid=74361> Subscription required to view full text. doi:10.1504/IJGENVI.2016.074361.
- Tago D, Andersson H, Treich N. Pesticides and Health: A Review of Evidence on Health Effects, Valuation of Risks, and Benefit-Cost Analysis. *Adv. Health Econ. Health Serv. Res.* 2014 Mar 05 (24): 203-95. doi:10.1108/S0731-219920140000024006. Cited in: PubMed; PMID: 25244910.
- López NA. El 10% de agroquímicos que se consume es de contrabando. [Internet]. Periódico Portafolio. Sección: Economía y Negocios. Creado: Julio 6 de 2014. Citado el 19 de julio de 2017. Disponible en: <http://www.portafolio.co/economia/finanzas/10-agroquimicos-consume-contrabando-63004>
- Redacción la Crónica. Estrategia para combatir contrabando camuflado entre productos agrícolas. [Internet]. Periódico Crónica del Quindío. Sección: La economía. Creado: Noviembre 29 de 2015. Citado el 19 de julio de 2017. Disponible en: http://www.cronicadelquindio.com/noticia-completa-titulo-estrategia_para_combatir_contrabando_camuflado_entre_productos_agricolas-seccion-la-economia-nota-94176.htm
- INS. Sivigila [homepage on the Internet]. Bogotá: Instituto Nacional de Salud. c2005-2016. Vigilancia rutinaria. Estadísticas 2005 – 2016. Sistema Nacional de Vigilancia en Salud Pública, Colombia. Vigilancia Rutinaria por evento Departamental; 2016 Mar 05 [cited 2016 Mar 05]; Available from: <http://www.ins.gov.co/lineas-de-accion/Subdireccion-Vigilancia/sivigila/Paginas/vigilancia-rutinaria.aspx>.
- Gutiérrez J, Londoño A. Determinación de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tomates de cadena en las ciudades de Pereira y Armenia, Colombia. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas* [Internet]. 2009 May [cited 2014 Jun 05]; 8(3): 165-71. Available from: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=85611774005>
- Gutiérrez J, Pinzón M, Londoño A, *et al.* Organochlorine and organophosphorus pesticides residues, and physicochemical analysis in pineapple (*Ananas comosus* L.). *Agro Sur*. 2010 Dic [cited 2014 Jun 05]; 38(3): 199-211. Available from: http://mingaonline.uach.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0304-88022010000300003&lng=es&nrm=iso doi:10.4206/agrosur.2010.v38n3-03
- Instituto Colombiano Agropecuario (ICA). Restricciones, prohibiciones y suspensión de registros de plaguicidas de uso agrícola en Colombia [Internet]. Bogotá: Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Subgerencia protección y regulación agrícola; c2005 [cited 2014 Jun 05]. Available from: <http://www.ica.gov.co/getdoc/b2c5ff99-bd80-45e8-aa7a-c55f0b5b42d/PLAGUICIDAS-PROHIBIDOS.aspx>
- Arias L, Bojacá C, Ahumada D, Schrevens E. Monitoring of pesticide residues in tomato marketed in Bogota. Colombia. *Food Control*. 2014 Jan; 35(1): 213-17. doi: 10.1016/j.foodcont.2013.06.046
- Bojacá C, Arias L, Ahumada D, *et al.* Evaluation of pesticide residues in open field and greenhouse tomatoes from Colombia. *Food Control*. 2013 Apr; 30(2): 400-03. Short comm. doi: 10.1016/j.foodcont.2012.08.015
- Castro P, Ramos J, Estévez S, Rangel A. Residuos de plaguicidas organofosforados en muestras de tomate [Internet]. *Rev. Ing.* 2004 Nov [cited 2014 Jun 05]; 20: 14-22. Available from: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0121-49932004000200002&script=sci_abstract&tlng=pt. ISSN 0121-4993.
- Murcia AM, Stashenko E. Determinación de plaguicidas organofosforados en vegetales producidos en Colombia [Internet]. *Agro Sur*. 2008 Aug [cited 2014 Jun 05]; 36(2): 71-81. Available from: <http://mingaonline.uach.cl/pdf/agrosur/v36n2/art03.pdf>.
- Yu Y, Wang B, Wang X, *et al.* Temporal trends in daily dietary intakes of DDTs and HCHs in urban populations from Beijing and Shenyang. China. *Chemosphere*. 2013 Jun; 91(10): 1395-1400. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.12.073
- Daley JM, Paterson G, Drouillard KG. Bioamplification as a bioaccumulation mechanism for persistent organic pollutants (POPs) in Wildlife. In: Whitacre DM, editor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 22. Zwitserland: Springer International Publishing; c2014. p.107-54. doi:10.1007/978-3-319-01327-5_4
- Rodríguez D, Ahumada D, Díaz A, Guerrero J. Evaluation of pesticide residues in honey from different geographic regions of Colombia. *Food Control*. 2014 Mar; 37: 33-40. doi: 10.1016/j.foodcont.2013.09.011
- Páez MI, Varona Uribe M, Díaz SM, *et al.* Evaluación de riesgo en humanos por plaguicidas en tomate cultivado con sistemas tradicional y BPA (buenas prácticas agrícolas) [Internet]. *Revista de Ciencias*. 2011 Dec [cited 2014 Jun 05]; 15: 153-66. Available from: http://revistaciencias.univalle.edu.co/volumenes/vol_15/MPaез.pdf
- Varona Uribe M, Castro RA, Páez MI, *et al.* Impact on health and environment of exposure to pesticides and implementation of best agricultural practices in tomato production, Colombia, 2011 [Internet]. *Revista Chilena de Salud Pública*. 2012 Jun 28 [cited 2014 Jun 05]; 16(2): 96-106. Available from: <http://www.revistasaludpublica.uchile.cl/index.php/RCSP/article/viewFile/20267/21435>
- Berrada H, Fernández M, Ruiz MJ, *et al.* Surveillance of pesticide residues in fruits from Valencia during twenty months (2004/05). *Food Control*. 2010 Jan; 21(1): 36-44. doi: 10.1016/j.foodcont.2009.03.011.
- Karageorgou E, Samanidou V. Youden test application in robustness assays during method validation. *J. Chromatogr. A*. 2014 Aug 1; 1353: 131-9. Review doi: 10.1016/j.chroma.2014.01.050.
- César IC, Pianetti GA. Robustness evaluation of the chromatographic method for the quantitation of lumefantrine using Youden's test. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* [In-

- ternet]. 2009 Abr-Jun [cited 2014 Jun 5]; 45 (2): 235-40. Available from: <http://www.revistas.usp.br/bjps/article/view/10676> doi: 10.1590/S1984-82502009000200007 ISSN 2175-9790.
24. Reynolds S, Fussell RJ, de Kok A, Anastassiades M, editors. Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed [Internet]. [place unknown]: European commission health & consumer protection directorate-general; 2013 Nov 19 [cited 2014 Jun 5]; 48p. SANCO/12571/2013. Available from: http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2013_12571.pdf
 25. Alimentos de origen vegetal. Determinación de residuos de plaguicidas utilizando GC-MS y/o LC-MS/MS seguido de extracción/división de acetonitrilo y método de purificación dispersiva SPE-QuEChERS [Internet]. Madrid: Asociación española de normalización y certificación; 2009 Jul [cited 2014 Mar 15]; 87 p. UNE-EN 15662. Available from: <http://www.aenor.es/acnor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0043515&PDF=Si#V1rqnP197IU> Subscription required to view full text.
 26. Anastassiades M, Lehotay SJ. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce [Internet]. J AOAC Int. 2003 Mar-Apr [cited 2014 Jun 5]; 86(2): 412-1. Cited in: PubMed; PMID: 12723926
 27. Lehotay SJ. Determination of pesticide residues in foods by acetonitrile extraction and partitioning with magnesium sulfate: collaborative study. J AOAC Int. 2007 Mar-Apr; 90(2): 485-520.
 28. Codex Alimentarius. Norma del Códex para el tomate (CODEX STAN 293-2007) [Internet]. Madrid: Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación. 2008 Jul [cited 2014 Mar 5]; 6 p. Available from: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/list-standards/es/>
 29. Codex Alimentarius. Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efectos del cumplimiento de los LMR CAC/GL 33-1999. Madrid: Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación. 2008 Jul [Revised 2010; cited 2014 Mar 5]; 20p. Available from: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/standards/list-standards/es/>
 30. Ahumada D, Zamudio A. Análisis de residuos de plaguicidas en tomate mediante el uso de QuEChERS y cromatografía líquida ultrarrápida acoplada a espectrometría de masas [Internet]. Rev. Colomb. Quím. 2011 May-Aug [cited 2014 Jun 5]; 40(2): 227-246. doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v43n3.53613. Available from: <http://www.scielo.org.co/pdf/rcqv/v40n2/v40n2a7.pdf>
 31. Reiler E, Jors E, Baclum J, et al. The influence of tomato processing on residues of organochlorine and organophosphate insecticides and their associated dietary risk. Sci. Total Environ. 2015 Sep 15; 527-8: 262-9. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.081
 32. Sharif Z, Bin Y, Abdul N, Cheow C. Determination of organochlorine and pyrethroid pesticides in fruit and vegetables using solid phase extraction clean-up cartridges. J. Chromatogr. A. 2006 Sep 15; 1127(1-2): 254-61. doi:10.1016/j.chroma.2006.06.007
 33. Ramirez A, Gallo A, Hoyos D, Peñuela G. QuEChERS GC-MS validation and monitoring of pesticide residues in different foods in the tomato classification group. Food Chem. 2014. 2014 Sep 1; 158: 153-61. doi:10.1016/j.foodchem.2014.02.121.
 34. Yan-Bo L, Xue L, Xing-Yi J, et al. Magnetic graphene as modified quick, easy, cheap, effective, rugged and safe adsorbent for the determination of organochlorine pesticide residues in tobacco. J. Chromatogr. A. 2015 Aug 7; 1406: 1-9. doi: 10.1016/j.chroma.2015.05.066
 35. Guerrero JA. Estudio de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia. [Pesticide residue studies in fruits and vegetables from specific areas of Colombia] [Internet]. Agronomía Colombiana. 2003 Dec [cited 2014 Jun 5]; 21(3): 198-209. Available from: <http://www.redalyc.org/pdf/1803/180317974009.pdf> Spanish
 36. Klee, SW. Detectors. In: Poole, C., editor. Gas Chromatography. Amsterdam: Elsevier; c2012. p. 320-322.
 37. Kofi C, Buah-Kwofie A, Denutsui D, et al. Monitoring of pesticide residues in fruits and vegetables and related health risk assessment in Kumasi metropolis, Ghana [Internet]. Res. J. Environ. Earth Sci. 2011 Nov 10 [cited 2014 Jun 5]; 3(6): 761-71. Available from: <http://maxwellsci.com/print/rjecs/v3-761-771.pdf>
 38. Bedendo G, Carasek E. Simultaneous liquid-liquid microextraction and polypropylene microporous membrane solid-phase extraction of organochlorine pesticides in water, tomato and strawberry samples. J. Chromatogr. A. 2010 Jan 1; 1217(1): 7-13. doi:10.1016/j.chroma.2009.11.017
 39. Lesueur C, Knittel P, Gartner M, et al. Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method. Food Control. 2008 Sep; 19(9): 906-14. doi:10.1016/j.foodcont.2007.09.002
 40. Moreno M, Guerrero JA. Validación de una metodología multiresiduo para la determinación de residuos de plaguicidas en repollo (*Brassica oleracea* var: *Capitata*) por cromatografía de gases [Internet]. Rev. Colomb. Quím. 2002 Nov [cited 2014 Jun 6]; 31(1): 19-32. doi: 10.15446/rev.colomb.quim. Available from: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/17152>
 41. Paz M, Correia-Sá L, Becker H, et al. Validation of QuEChERS method for organochlorine pesticides analysis in tamarind (*Tamarindus indica*) products: Peel, fruit and commercial pulp. Food Control. 2015 Aug; 54: 374-82. doi: 10.1016/j.foodcont.2015.02.005
 42. Columé A, Cárdenas S, Gallego M, Valcárcel M. Semiautomatic method for the screening and determination of 23 organochlorine pesticides in horticultural samples by gas chromatography with electron-capture detection. J. Chromatogr. A. 1999 Jul 16; 849(1): 235-43. doi:10.1016/S0021-9673(99)00542-7
 43. Pihlstrom T, coordinator. Method Validation and Quality Control Procedure for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed [Internet]. [place unknown]: European commission health & consumer protection directorate-general; 2012 Jan 1 [cited 2014 Jun 5]; 41p. SANCO/12495/2011. Available from: http://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2011_12495.pdf
 44. Melo A, Cunha C, Mansilha C, et al. Monitoring pesticide residues in greenhouse tomato by combining acetonitrile-based extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas-chromatography-mass spectrometry. Food Chem. 2012 Dec 1; 135(3): 1071-7. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.05.112
 45. Yongtao H, Wenming L, Fengshou D, et al. The behavior of chlorpyrifos and its metabolite 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in tomatoes during home canning. Food Control. 2013 Jun; 31(2): 560-5. doi: 10.1016/j.foodcont.2012.11.050
 46. Lizuka T, Shimizu A. Removal of pesticide residue from Brussels sprouts by hydrostatic pressure. Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2014 Apr; 22: 70-5. doi:10.1016/j.ifset.2014.01.009
 47. Lizuka T, Shimizu A. Removal of pesticide residue from cherry tomatoes by hydrostatic pressure (Part 2). Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 2014 Dec; 26: 34-9. doi:10.1016/j.ifset.2013.04.011
 48. Solano Divas EE. Monitoreo de plaguicidas en tomate para consumo en fresco comercializado en la ciudad de Guatemala. [Internet]. 2008 Sep-Nov [cited 2014 Oct 8]; 78 p. Scientific report of Universidad de San Carlos: 2008. 78p. Available from: <http://digi.usac.edu.gt/bvirtual/informes/rapidos2008/INF-2008-010.pdf>
 49. Chen C, Yongzhong Q, Qiong C, et al. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China. Food Control. 2011 Jul; 22(7): 1114-20. doi:10.1016/j.foodcont.2011.01.007
 50. Gonzalez M, Miglioranza K, Aizpuñ J, Moreno V. Occurrence and Distribution of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Tomato

- (*Lycopersicon esculentum*) Crops from Organic Production. J. Agric. Food Chem. 2003 Jan 22; 51(5): 1353-9. doi: 10.1021/jf025892w
51. Lee I, Eriksson P, Fredriksson A, *et al.* Developmental neurotoxic effects of two pesticides: Behavior and neuroprotein studies on Endosulfán and cypermethrin. Toxicology. 2015 Sep 1; 335: 1-10. doi: 10.1016/j.tox.2015.06.010
 52. Resolución 2906 de 2007. Por la cual se establecen los Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas – LMR en alimentos para consumo humano y en piensos o forrajes [Internet]. Bogotá: Ministerio de la Protección Social; 2007 Aug 22 [cited 2014 Oct 10]; 50p. Available from: <https://www.invima.gov.co/images/stories/resoluciones/resolucion2906de2007plaguicidasalimentos.pdf>
 53. Ali U, Hussain J, Naseem R, *et al.* Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: A review. Sci. Total Environ. 2014 Apr 1; 476-7: 705-17. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.107.
 54. Plan nacional de aplicación del convenio de Estocolmo PNA [Internet]. Bogotá: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (CO). [2010] [updated 2014; cited 2014 Oct 10]. [about 3 screens]. Available from: <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article?id=252:plantilla-asuntos-ambientales-y-sectorial-y-urbana-sin-galeria-18>