

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**

**ESCUELA DE POSGRADO**

**UNIDAD DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“MEJORAMIENTO DE EXTRACCIÓN DE PLAGUICIDAS EN  
FRUTOS CÍTRICOS MEDIANTE EL MÉTODO DE *QuEChERS*  
POR SUSTITUCIÓN DE AGENTES QUÍMICOS”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

**AUTORES: JORGE ANTONIO LOAYZA RODRÍGUEZ  
RAUL EBER PIZARRO HUERTAS**

**Callao, 2021**

**PERÚ**



## **HOJA DE REFERENCIA DEL JURADO Y APROBACION**

### **MIEMBROS DEL JURADO DE SUSTENTACIÓN:**

Dr. Carrasco Venegas Luis Américo	Presidente
Dr. Rodríguez Taranco Oscar Juan	Secretario
Mg. Díaz Bravo Pablo Bellzario	Vocal
Mg. Angeles Queirolo Carlos Ernesto	Vocal

### **ASESOR(A): Dra. Avelino Carhuaricra Carmen Gilda**

Nº de Libro : 01

Nº de Acta : 23-2021

Fecha de aprobación de tesis:

19 de noviembre del 2021

Resolución del Comité Directivo de la Unidad de Posgrado:

106-2021-CD-UPG-FIQ.

## **DEDICATORIA**

El presente trabajo de investigación está dedicado a todas las personas que dedican su vida al crecimiento del conocimiento científico y tecnológico y que gracias a ello mejoran la calidad de vida de la población.

## **AGRADECIMIENTO**

A mis estimados docentes, por las enseñanzas impartidas en el aula.

A la Dra. Carmen AVELINO CARHUARICRA por su apoyo constante durante la elaboración de la presente tesis.

A nuestra alma mater la prestigiosa Universidad Nacional del Callao

# ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>TABLAS DE CONTENIDO</b>	<b>04</b>
<b>TABLA DE FIGURAS</b>	<b>05</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>06</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>07</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>08</b>
<b>I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>09</b>
1.1. Descripción de la realidad problemática	09
1.2. Formulación del problema	10
1.2.1. Problema General	10
1.2.2. Problemas Específicos	10
1.3. Objetivos	10
1.3.1. Objetivo General	10
1.3.2. Objetivos Específicos	10
1.4. Limitantes de la investigación	11
1.4.1. Limitante Teórica	11
1.4.2. Limitante Temporal	11
1.4.3. Limitante Espacial	11
<b>II. MARCO TEÓRICO</b>	<b>12</b>
2.1. Antecedentes	12
2.1.1 Antecedentes Internacionales	12
2.1.2 Antecedentes Nacionales	14
2.2. Bases teóricas	15
2.2.1. Plaguicidas	15
2.2.2. Clasificación de plaguicidas	15
2.2.3. Tipos de plaguicidas	17
2.2.4. Propiedades fisicoquímicas de plaguicidas	23

2.2.5. Normas técnicas de plaguicidas	23
2.2.6. Método de QuEChERS	24
2.2.7. Frutos cítricos	27
2.3. Conceptual	29
2.3.1. Métodos para la extracción de plaguicidas	29
2.3.2. Análisis por cromatografía de gases	32
2.3.3. Residuo de plaguicidas	35
2.4. Definición de términos básicos	35
<b>III. HIPÓTESIS Y VARIABLES</b>	<b>37</b>
3.1 Hipótesis	37
3.1.1. Hipótesis General	37
3.1.2. Hipótesis Específicas	37
3.2. Definición conceptual de variables	37
3.2.1. Operacionalización de variables	38
<b>IV. DISEÑO METODOLÓGICO</b>	<b>40</b>
4.1. Tipo y diseño de investigación	40
4.2. Método de investigación	42
4.3. Población y Muestra	42
4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado	43
4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información	43
4.5.1. Técnicas para la recolección de información	43
4.5.2. Instrumentos para la recolección de información	46
4.6. Análisis y procesamiento de datos	47
<b>V. RESULTADOS</b>	<b>48</b>
5.1. Resultados descriptivos	48
5.2. Resultados inferenciales	49
5.3. Resultados estadísticos	51
<b>VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>53</b>

6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados	53
6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares	54
6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes	55
<b>CONCLUSIONES</b>	56
<b>RECOMENDACIONES</b>	57
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	58
<b>ANEXOS</b>	63
Anexo 1: Matriz de consistencia	64
Anexo 2: Fotos de extracción de plaguicidas en la empresa SGS	65



## TABLAS DE CONTENIDO

Tabla 1	Clasificación de plaguicidas	16
Tabla 2	Estructura de algunos plaguicidas organofosforados	18
Tabla 3	Características fisicoquímicas del clorpirifos	19
Tabla 4	Características fisicoquímicas del pyriproxifen	22
Tabla 5	Método de QuEChERS	24
Tabla 6	Composición química de la naranja en 100 g de parte comestible	28
Tabla 7	Composición química de la mandarina en 100 g de parte comestible	29
Tabla 8	Operacionalización de las variables independientes y dependiente	39
Tabla 9	Diseño experimental del método modificado	40
Tabla 10	Formulaciones de agentes químicos de extracción	41
Tabla 11	Formulaciones de agentes químicos de limpieza	41
Tabla 12	Porcentaje de recuperación de plaguicidas organofosforados y piretroides con modificaciones en mezclas de extracción y limpieza del método de QuEChERS	48
Tabla 13	Porcentaje de recuperación de clorpirifos y pyriproxifen con el método tradicional y el método modificado de QuEChERS	50
Tabla 14	Medidas de tendencia central y de dispersión del método tradicional y modificado para los plaguicidas clorpirifos y piretroides	52
Tabla 15	Prueba de normalidad del método tradicional y modificado para los plaguicidas clorpirifos y piretroides	52

## TABLA DE FIGURAS

Figura 1	Estructura química del clorpirifos	19
Figura 2	Estructura química de las piretrinas	20
Figura 3	Estructura de algunos compuestos piretroides	21
Figura 4	Estructura química del pyriproxifen	22
Figura 5	Diagrama de flujo método de QuEChERS primitivo	25
Figura 6	Diagrama de flujo del método de Luke	30
Figura 7	Diagrama de flujo del método de Mills	31
Figura 8	Diagrama de flujo del método de acetato de etilo	32
Figura 9	Representación esquemática de un cromatógrafo de gases	33
Figura 10	Esquema de funcionamiento de un cuadrupolo	34
Figura 11	Diagrama de flujo del método de extracción QuEChERS modificado	45
Figura 12	Cromatógrafo de gases acoplado a masa	46
Figura 13	Balanza de Precisión	47
Figura 14	Comparación de los porcentajes de recuperación de clorpirifos según método de QuEChERS tradicional y modificado	49
Figura 15	Comparación de los porcentajes de recuperación de pyriproxifen según método de QuEChERS tradicional y modificado	51

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo el mejoramiento de extracción de plaguicidas en frutos cítricos mediante el método de QuEChERS por sustitución de agentes químicos.

La metodología utilizada en el presente proyecto de investigación consistió en modificar las mezclas de agentes químicos en las etapas de extracción y limpieza del método de QuEChERS tradicional, evaluar el método modificado aplicando el diseño experimental en naranjas provenientes del distrito de Huaral y posteriormente se determinó los plaguicidas clorpirifos y pyriproxifen haciendo uso de la cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas.

La investigación realizada con el método modificado de QuEChERS mejoró la extracción de plaguicidas como el clorpirifos y pyriproxifen en naranja mediante la sustitución de algunos agentes químicos tales como el acetato de sodio 3 g; con 1.75 g cloruro de sodio, 2.5 g de citrato de sodio tribásico dihidratado y 2.0 g de citrato de sodio dibásico sesquihidratado en la etapa de extracción; y en la etapa de limpieza del extracto orgánico se sustituyó el sulfato sódico anhidro 100 mg con 80 mg de sulfato de magnesio, obteniéndose recuperaciones en un rango de 96 - 97% de plaguicidas.

Concluyendo que el método modificado de QuEChERS por sustitución de agentes químicos es mejor que el método tradicional para la extracción de plaguicidas como clorpirifos y pyriproxifen en muestras de naranja.

**Palabras claves:** QuEChERS, plaguicidas, cromatografía de gases

## RESUMO

O objetivo deste trabalho de pesquisa foi melhorar a extração de agrotóxicos em frutas cítricas através do método QuEChERS por substituição de agentes químicos.

A metodologia utilizada neste projeto de pesquisa consistiu em modificar as misturas de agentes químicos nas etapas de extração e limpeza do método tradicional QuEChERS, avaliando o método modificado aplicando o delineamento experimental em laranjas do distrito de Huaral e posteriormente determinando os pesticidas clorpirifós e piriproxifeno usando cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa.

A pesquisa realizada com o método QuEChERS modificado melhorou a extração de agrotóxicos como clorpirifós e piriproxifeno em laranja, substituindo alguns agentes químicos como acetato de sódio 3 g; com 1,75 g de cloreto de sódio, 2,5 g de citrato de sódio tribásico dihidratado e 2,0 g de citrato de sódio dibásico sesquihidratado na etapa de extração; e na etapa de limpeza do extrato orgânico, 100 mg de sulfato de sódio anidro foram substituídos por 80 mg de sulfato de magnésio, obtendo-se recuperações na faixa de 96-97% de pesticidas.

Concluindo que o método QuEChERS modificado por substituição de agentes químicos é melhor que o método tradicional para extração de agrotóxicos como clorpirifós e piriproxifeno em amostras de laranja.

Palavras-chave: QuEChERS, agrotóxicos, cromatografia gasosa

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos se realiza por el Método de QuEChERS (“Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe”), el cual destaca por su dinamismo, versatilidad y utilizar una muestra pequeña, pero este método tradicional no extrae en su totalidad las plaguicidas existente en las muestras, por ello el presente trabajo de investigación titulado “Mejoramiento de extracción de plaguicidas en frutos cítricos mediante el método de QuEChERS por sustitución de agentes químicos”, tiene por finalidad mejorar el porcentaje de recuperación de plaguicidas organofosforados y piretroides que actualmente se obtiene por el método tradicional según la norma UNE 15622 en muestras cítricas, a fin de contribuir y garantizar con la inocuidad de los alimentos debido a que estas sustancias orgánicas persistentes pueden generar efectos en la salud , muy serios como el cáncer, ya que las frutas cítricas que se comercializan en los mercados internos y también para su exportación deben contener valores inferiores a los límites máximos permitidos.

La cuantificación de los plaguicidas se realiza mediante el uso de un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (FID), detector de espectrometría de masas (GC-MS) y también con el uso de un cromatógrafo líquido con detector de fluorescencia (HPLC-UV), para nuestro estudio se utilizó cromatografía de gases acoplado a masa.

Los agentes químicos que se ha utilizado en el presente estudio en el método QuEChERS han sido para mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos y para la limpieza del extracto.

## I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.1. Descripción de la realidad problemática

Lehotay et al (1995) señala que para determinar la cantidad de plaguicidas en los frutos cítricos existen actualmente varios métodos de extracción, siendo el Método de QuEChERS uno de ellos, los resultados que se obtiene no son confiables dando valores inciertos que muchas veces se piensa que las concentraciones de las plaguicidas son mínimos o no existen. Es así que en la mayoría de los casos existen residuos de estos plaguicidas en las frutas y en consecuencia constituyen un riesgo para la salud humana.

Según Atuncar (2017) menciona no haber encontrado restos de pesticidas en su matriz de investigación utilizando el método de QuEChERS para la determinación, siendo ellos portadores de trazas. La no determinación de los plaguicidas en las matrices de investigación se debe que los agentes químicos que se utilizan no son adecuados para la extracción de los plaguicidas por el método señalado.

Por lo expuesto, surge la necesidad de sustituir los agentes químicos para mejorar el método de extracción de plaguicidas organofosforado y piretroides en frutos cítricos para su cuantificación por cromatografía de gases acoplado a masas (GC-MS), para así obtener valores reales. Al realizar esta sustitución de reactivos químicos obtendremos una recuperación de 90-98% de plaguicidas organofosforados y piretroides a diferencia del método tradicional que presenta recuperaciones de 70-75% de plaguicidas.

## **1.2. Formulación del problema**

### **1.2.1. Problema General**

- ¿Cómo mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides del método de QuEChERS para frutos cítricos por sustitución de agentes químicos?

### **1.2.2. Problemas Específicos**

- ¿Cuáles son los agentes químicos que van a sustituirse en el método QuEChERS para mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos?
- ¿Cuáles son los agentes químicos que se utilizará para la limpieza del extracto con plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos mediante el método QuEChERS?

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. Objetivo General**

- Mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides del método de QuEChERS para frutos cítricos por sustitución de agentes químicos.

### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Determinar los agentes químicos que van a sustituirse en el método QuEChERS para mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.
- Determinar los agentes químicos que van a sustituirse en el método QuEChERS para la limpieza del extracto con plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.

## **1.4. Limitantes de la investigación**

### **1.4.1. Limitante Teórica:**

Durante el desarrollo de la investigación se utilizarán los conceptos de extracción de plaguicidas en frutos cítricos, centrándonos específicamente en los organofosforados y piretroides mediante el método QuEChERS que se encuentran publicadas en revistas indizadas, textos y trabajos de investigación desarrollados por autores nacionales e internacionales.

### **1.4.2. Limitante Temporal:**

El presente trabajo de investigación es de tipo transversal el cual se desarrolló en un periodo de 7 meses, desde abril a octubre.

### **1.4.3. Limitante Espacial:**

La unidad de análisis corresponde a los frutos cítricos como naranjas provenientes del distrito de Huaral con presencia de plaguicidas organofosforados y piretroides, el análisis se realizó en la empresa Societé Générale de Surveillance (SGS).



## II. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Antecedentes

#### 2.1.1. Antecedentes Internacionales

- Jaramillo et al (2016) realizaron un estudio titulado “Residuos de pesticidas organofosforados en frutas obtenidas de plazas de mercado y supermercados en Cartagena(Colombia)” de residuos de pesticidas organofosforados en frutas tropicales comercializadas en la ciudad de Colombia, las frutas analizadas fueron el mango, guayaba y papaya, la determinación se realizó utilizando el método de QuEChERS tradicional y por cromatografía de gases acoplada a masas donde se confirmó la presencia de siete plaguicidas organofosforados como Clorpirifos, Disulfoton, Forato, Azinfosmetil, Malatión, Fenclorfos y Demeton-s-metilsulfon; El Disulfoton se encontró en muestras de centros comerciales en un intervalo de concentración de 0.19 – 5.19 ppm y en mercados 0.35 - 6.27ppm; El Clorpirifos se detectó solo en mango con 10.35 ppm y el Azinfosmetil se encontró de 0.5 -16.4 ppm en muestras de centros comerciales y para mercados 1.26 –18.8 ppm.
- Páez y Martinez (2015) realizaron un estudio en Colombia titulado “Implementación de la metodología QuEChERS en el análisis de residuos de plaguicidas en maíz blanco” para la determinación de 10 plaguicidas como el diclorvos, a-BHC, diazinón, disulfotón, dimetoato, clorpirifos, endosulfan I, dieldrin, endrin y endosulfan II; presentes en el maíz blanco, para el cual aplicaron dos variantes en el método original no bufferado y la versión oficial de AOAC con buffer acetato, a detección de estos plaguicidas se realizó por cromatografía de gases con detector de captura electrónica (uECD) y se realizó las pruebas de precisión, linealidad, exactitud, efecto matriz y sensibilidad. La implementación del método original permitió obtener extractos más limpios y porcentajes de

recuperación entre 71,4-100% lo que nos permite que este método es una buena opción para cuantificar rutinariamente la residualidad de los plaguicidas evaluados en la matriz de trabajo.

- Ahumada et al (2014) realizaron un comparativo entre el método de QuEChERS convencional para la determinación de residuos de plaguicidas y el método modificado con la finalidad de seleccionar el método adecuado para analizar 58 plaguicidas en polen por cromatografía líquida acoplada a un espectrómetro de masas, donde se realizaron diferentes pruebas de validación como: recuperación, precisión, repetibilidad y límites de detección, finalmente se encontró que el método modificado es apto solamente para 55 moléculas de los 58 plaguicidas estudiados; asimismo se encontró que el porcentaje de recuperación de dichos plaguicidas se encuentran entre 70-100%.
- Guerrero (2003) en su trabajo de investigación titulado “Estudio de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia” tuvo como objetivo evaluar la presencia de residuos de plaguicidas de alto riesgo para el consumo humano en cultivos de fresa, repollo, uchuva y tomate; en el 95.4% de muestras analizadas no se encontraron residuos de plaguicidas que sobrepasan los límites máximos de residuos (LMR), solo dos muestras de tomate dieron positivo con residuos de clorpirifos con valores entre 0.095 - 2.66 ppm; la metodología utilizada para extracción y limpieza de los analitos fue la técnica sólido-líquida y para cuantificar las muestras diseñaron y validaron metodologías multiresiduos por cromatografía de gases con detectores de  $\mu$ -ECD y NPD para compuestos organoclorados, organofosforados y piretroides, permitiendo determinar concentraciones de estos compuestos cercanas a los límites máximos de residuos permisibles para cada una de las matrices.

### 2.1.2. Antecedentes Nacionales

- Campos y Palacios (2010), en su investigación, cuantificaron residuos de insecticidas organofosforados como el Methamidophos en 25 muestras de tomate, recolectadas en tres mercados mayoristas y dos mercados minoristas; la extracción se realizó mediante la técnica de extracción sólido-líquido y la identificación cualitativa se realizó por Cromatografía en Capa Fina utilizando los  $R_f$ , y la determinación cuantitativa se realizó por cromatografía líquida acoplado a masa utilizando los tiempos de retención y las áreas integradas de los cromatogramas obtenidos, de las muestras analizadas el 4% perteneciente al mercado mayorista 3 de febrero presentó una concentración de 1.0369 ppm de Methamidophos excediendo el Límite Máximo Residual (LMR) según Codex Alimentarius igual a 1.0 ppm.
- Lizano (2016) en su investigación evaluó la presencia de plaguicidas organofosforados en manzanas y uvas por el método de la AOAC Official Method 2007.01 "Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate", la extracción se hizo con acetonitrilo en medio tamponado con ácido acético-acetato de sodio seguido de un clean-up combinada con amina primaria secundaria y sulfato de magnesio, luego analizó por LC/MS-MS (cromatógrafo líquido acoplada con espectrofotómetro de masas en tándem y GC-MS (cromatógrafo de gases acoplada a espectrofotómetro de masas); encontrando concentraciones de 0.21-0.50 ppm de Ciprodinil 0.094-0.255ppm de Piraclastrobin en uvas y 0.010-0.020ppm de Tebuconazole con 0.010-0.02 Cipermetrina en manzanas.
- Atuncar (2017) en su investigación tuvo como objetivo determinar la concentración de residuos de plaguicidas en leche proveniente de la provincia de Huaral, para ello utilizó el método de extracción líquido-líquido y para la determinación un cromatógrafo de gases con detector

de ionización de flama (FID), detector de espectrometría de masas(GC-MS) y un cromatógrafo líquido con detector de fluorescencia(HPLC-UV) evidenciando resultados no detectables de plaguicidas en las muestras recolectadas de diferentes productores; para contrastar su evidencia envió muestras a la empresa SGS del Perú donde los resultados fueron no detectables y/o no cuantificables para plaguicidas como: clorpirifos, atrazina, glifosato, cipermetrina, paraquat y pendimetalina.

## **2.2. Bases teóricas**

### **2.2.1. Plaguicidas**

Los plaguicidas son toda sustancia herbicida, fungicidas, rodenticidas, reguladores del crecimiento vegetal que se emplean durante la producción agrícola para combatir las plagas que la atacan, los plaguicidas pueden comportarse como tóxicos y no son necesariamente venenos (Codex Alimentarius, 2019)

### **2.2.2. Clasificación de plaguicidas**

Según Fernández (2009); los plaguicidas pueden clasificarse aplicando diferentes criterios como:

- Organismo objetivo:  
Insectos, arácnidos, ácaros, nematodos, roedores, hongos, artrópodos.
- Constitución química  
Organoclorados, organofosforados, piretroides, triazinas, carbamatos.
- Toxicidad  
Moderadamente peligroso, altamente peligroso, extremadamente peligroso.
- Modo de acción  
Sistema nervioso, regulación del crecimiento, sistema muscular.

En función del tipo de organismo que se quiere controlar los plaguicidas, el autor lo clasifica con una breve descripción que a continuación se muestra en la tabla 1.

Tabla 1  
*Clasificación de plaguicidas*

<b>Clasificación</b>	<b>Descripción</b>
Fungicidas	Matan hongos
Herbicidas	Matan malas hierbas y otras plantas no deseadas
Insecticidas	Matan insectos y otros artrópodos
Acaricidas	Matan ácaros que se alimentan en plantas y animales
Moluscicidas	Matan caracoles y babosas
Nematicidas	Matan nematodos
Ovicidas	Matan huevos de insectos y ácaros
Feromonas	Compuestos bioquímicos que interrumpen el apareamiento de los insectos
Rodenticidas	Controlan a los ratones y a otros roedores

---

Fernández (2009)

### **2.2.3 Tipos de plaguicidas**

#### **Plaguicidas organofosforados**

Son compuestos orgánicos de síntesis, que fueron desarrollados especialmente a partir de la Segunda Guerra Mundial (Roldán y Sánchez, 2004) y derivan de los ácidos ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ) y tiofosfórico ( $H_3PO_3S$ ), conteniendo en sus estructuras moleculares enlaces fósforo-carbono.

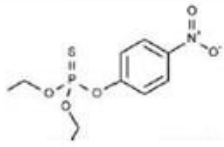
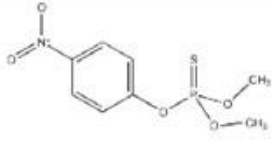
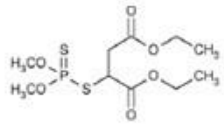
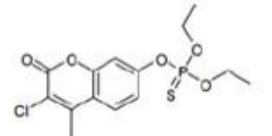
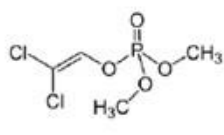
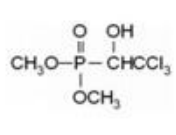
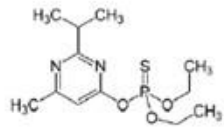
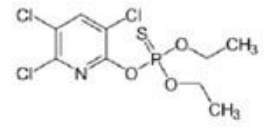
Los plaguicidas organofosforados no son estables a pH básico y se biodegradan, por lo que no tienden a acumularse, asimismo son poco solubles en agua por lo que tienen un marcado carácter apolar, aunque con variadas diferencias entre compuestos (Espinosa, 2018).

Por el uso constante los organofosforados que destacan son el paratión, metilparatión, malatión, cumafós, diclorvós, triclorfón, diazinón, y el clorpirifos.

Los plaguicidas organofosforados inhiben la actividad de la acetilcolinesterasa y paralizan el cerebro del insecto por lo que son utilizados como una alternativa a los hidrocarburos clorados en el control de las plagas; poseen una menor persistencia en el medio ambiente y son más selectivos que los organoclorados, muchos de ellos necesitan una especial manipulación porque son altamente tóxicos para los vertebrados, prohibiéndose su uso a nivel mundial, según señala (Espinosa, 2018), que describe la estructura de algunos plaguicidas organofosforados como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2

*Estructura de algunos plaguicidas organofosforados*

Estructura química	Nombre	Estructura química	Nombre
	paratión		metil-paratión
	malatión		cumafós
	diclorvós		triclorfón
	diazinón		clorfifós

Espinosa (2018)

### Clorpirifos

El clorpirifos o Dursban 23, presenta en su estructura molecular el núcleo piradita (figura 1) y fue sintetizado por la Dow Chemical Company en 1965, plaguicida organofosforado con principio activo muy fuerte contra larvas de mosquitos, mosca común, mosca de la raíz de la col, utilizado en frutas y vegetales (Watts, 2012)

El clorpirifos se presenta en estado sólido, es insoluble en agua y presenta apariencia cristalina con potente aroma, es estable en medios ácidos pero dicha estabilidad se va reduciendo a medida que el pH aumenta (Watts, 2012).

Las características fisicoquímicas del clorpirifos se presenta en la tabla 3.

Tabla 3

*Características fisicoquímicas del Clorpirifos*

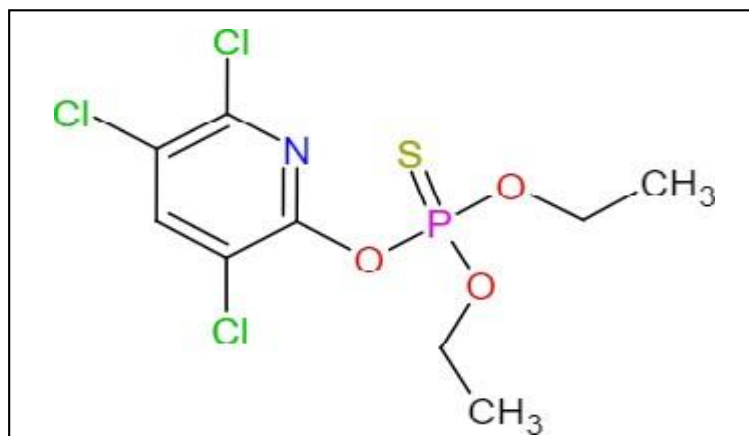
Nombre Común	Clorpirifos
Nombre IUPAC	Tiofosfato de o, o-dietilo y de o-3,5,6-tricloro-2-piridilo
Fórmula Empírica	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS
Masa Molecular	350.6
Punto de fusión	41-43.5°C
Densidad Relativa	1.398 a 43.5°C
Solubilidad en agua	Ninguna
Presión de vapor	P.a. a 25°C: 0.0025
Estado físico	Cristales Incoloros

EURL V1.9.1.0 (3/26/2021)

A continuación, se presenta la figura 1, que muestra la estructura química del clorpirifos.

Figura 1

*Estructura química del Clorpirifos*



EURL V1.9.1.0 (3/26/2021)



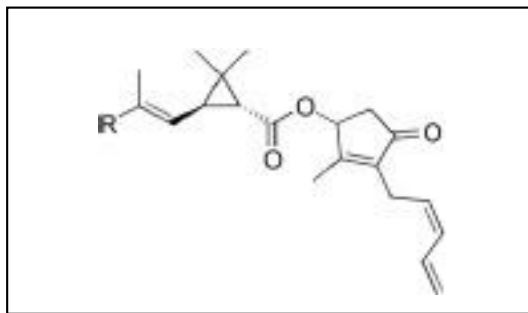
## Plaguicidas piretroides

Las piretrinas son insecticidas naturales extraídos de las plantas del género *Chrysanthemum* y conocidas desde mediados del siglo XIX. (Espinosa, 2018).

En la figura 2 se observa la estructura química general de las piretrinas.

Figura 2

*Estructura química de las piretrinas*



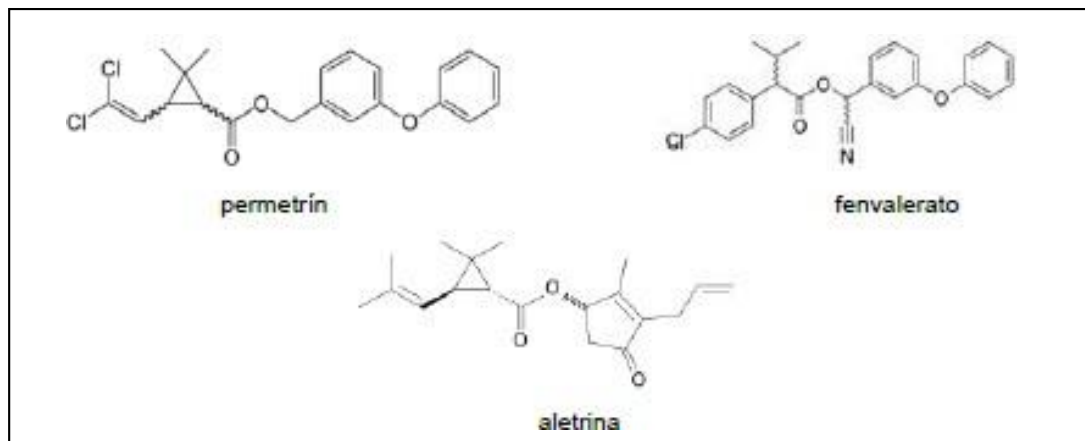
Espinosa (2018)

Las piretrinas actúan sobre el sistema nervioso de los insectos, pero en el ser humano no tienen efectos tóxicos importantes conocidos, debido a que estas sustancias se degradan de manera rápida por acción de la luz y el aire, por lo que actualmente se han sustituido por piretroides sintéticos como el permetrín, el fenvalerato y la aletrina los cuales son más estables, solubles, persistentes en el medio ambiente y tóxicos para insectos y peces. (Espinosa, 2018).

Las sustancias más estables y usadas como insecticidas por su fácil degradación son las piretrinas y los piretroides, estos insecticidas son eficaces contra insectos que causan grandes pérdidas económicas en la producción agrícola (Espinosa, 2018), tal como se muestra en la figura 3, la estructura de algunos compuestos piretroides.

Figura 3

*Estructura de algunos compuestos piretroides*



Espinosa (2018)

### **Pyriproxifen**

Es un regulador de amplio espectro del factor crecimiento que afecta la morfología, reproducción y embriogénesis de los insectos. (Villarreal, 2012).

Las características fisicoquímicas del pyriproxifen como masa molecular, punto de fusión y otros son detallados en la tabla 4.

Tabla 4

*Características fisicoquímicas del Pyriproxifen*

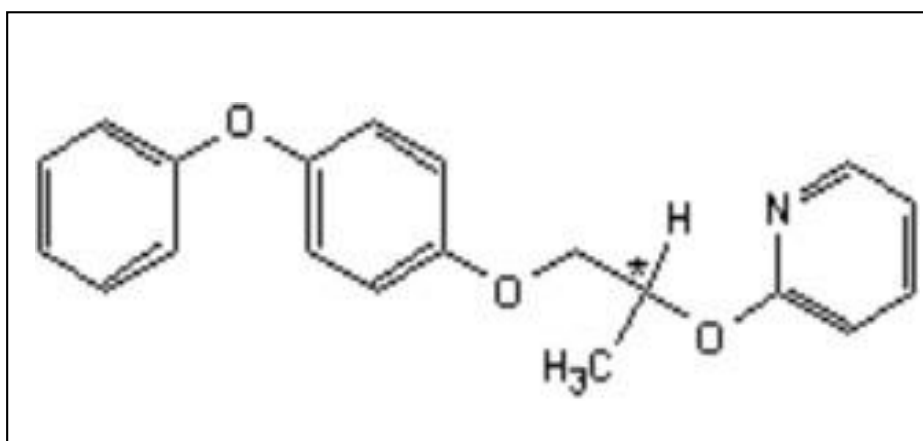
Nombre Común	Pyriproxifen
Nombre IUPAC	2-[1-(4phenoxyphenoxy)propan-2-yloxy] pyridine
Fórmula Empírica	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>
Masa Molecular	321.4
Punto de fusión	46.0°C
Densidad Relativa	1.24 at 25 °C
Solubilidad en agua	0.681 mg/L
Presión de vapor	Pa a 25°C: 0.0025
Estado físico	Cristales Incoloros

EURL V1.9.1.0 (3/26/2021)

A continuación, se presenta la figura 4, donde se señala la estructura química del pyriproxifen.

Figura 4

*Estructura química del Pyriproxifen*



EURL V1.9.1.0 (3/26/2021)

#### **2.2.4. Propiedades fisicoquímicas de plaguicidas**

Las propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas son:

##### **Volatilidad**

La volatilización de los plaguicidas de la superficie de las plantas está influenciada por factores medioambientales como radiación solar, temperatura y presión de vapor (Montañez, 2019)

##### **Persistencia**

Según Burgos (2015) la degradación natural de los plaguicidas se realiza por biodegradación, foto degradación e hidrólisis química, los cuales se realizan por reacciones de oxidación, reducción, hidrólisis, ruptura y reorganización de enlaces moleculares.

#### **2.2.5. Normas técnicas de plaguicidas**

a) Legislación comunitaria 1991(Directiva 91/414/CEE)

Establece los límites máximos de residuos para los plaguicidas en la comunidad europea por cada matriz de alimentos vegetales tales como cítricos y animales que son importados. También indica el procedimiento del proceso de la molienda por cada tipo de matriz.

b) Norma Técnica Sanitaria 128-2016- Ministerio de Salud

Establece los límites máximos de residuo (LMR) de plaguicidas de uso agrícola que deben contener los alimentos de consumo humano que se comercializan en el Perú.

c) Norma UNE-EN-15662:2019

Método múltiple para la determinación de residuos de plaguicidas mediante análisis basados en GC y LC tras extracción con acetonitrilo y limpieza mediante SPE por dispersión. Método QuEChERS.

d) NTP 319.356:2020

Esta Norma Técnica Peruana establece un método para el análisis de los residuos de plaguicidas en alimentos de origen vegetal, mediante el uso de GC, GC-MS(/MS) y/o LC-MS(/MS).

### **2.2.6. Método de QuEChERS**

Según, Simó (2018) el método QuEChERS fue desarrollado por Anastassiades y sus colaboradores en el año 2003, integra las siglas de las palabras en inglés quick, easy, cheap, effective, rugged and safe que significan "rápido, fácil, barato, efectivo, robusto y seguro", y que se puede utilizar para determinar plaguicidas en muestras de frutas y hortalizas.

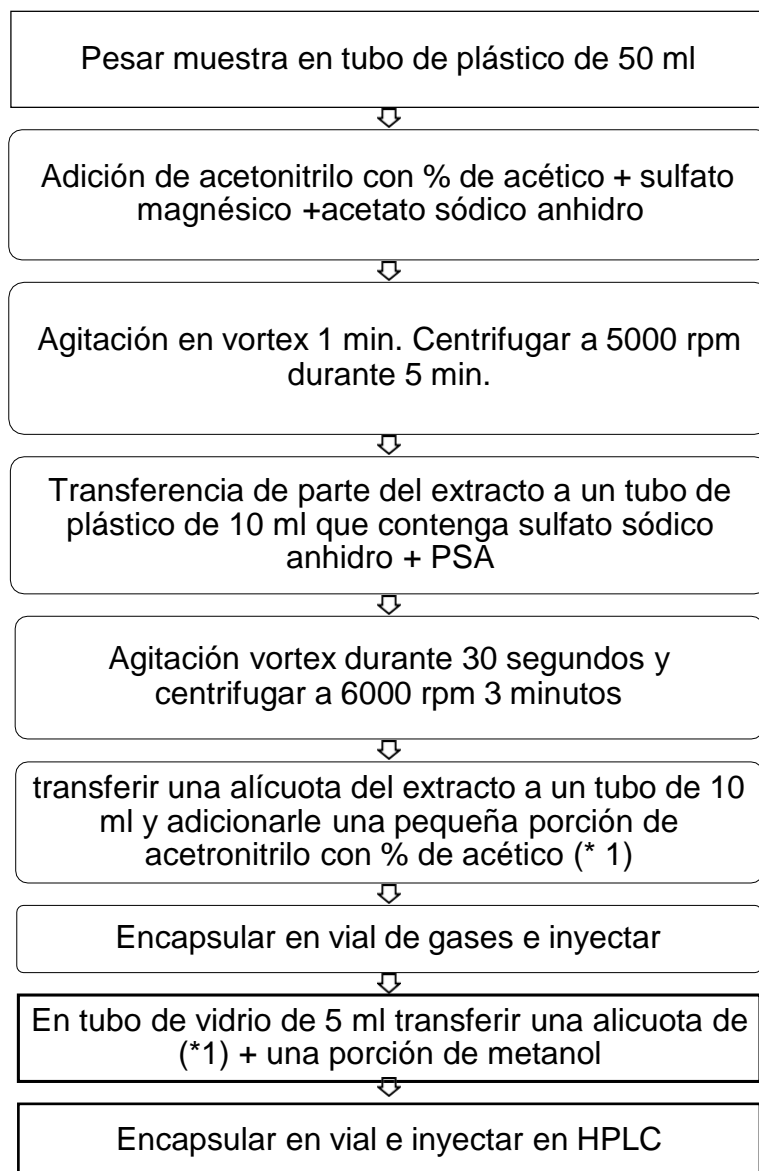
Según Espinosa (2018), el método QuEChERS es un procedimiento que utiliza matriz, solventes y reactivos en pequeñas cantidades, asimismo es rápido y económico además de ser seguro en las etapas del proceso, obteniendo altas recuperaciones en pesticidas polares y no polares.

Este método introduce el uso novedoso de sales como el  $MgSO_4$  en la etapa de extracción y limpieza (clean-up) con una extracción dispersiva en fase sólida, en el análisis de multiresiduos de plaguicidas en alimentos de origen vegetal de distinta naturaleza, metodología que se integra a las técnicas de cromatografía de gases y líquidos (GC y LC) acopladas a la espectrometría de masas (MS/MS), convirtiéndose en las herramientas analíticas principales en la mayoría de los laboratorios de control de plaguicidas (Simó, 2018)

A continuación, se muestra en la figura 5, el diagrama de flujo del método QuEChERS primitivo.

Figura 5

*Diagrama de flujo del método QuEChERS primitivo*



Simó (2018)

### **Fase extractiva**

Este módulo de extracción se utiliza para alimentos y materiales vegetales que contienen el 80% de agua, como las frutas y verduras y los zumos.

La extracción de plaguicidas se realiza con el solvente orgánico acetonitrilo. Tras la adición de sulfato de magnesio, cloruro sódico y sales de citrato tampón (pH 5 a 5,5), la mezcla se agita intensamente y se centrifuga para que las fases se separen. Se recoge una alícuota de la fase orgánica y en caso necesario se realiza su limpieza siguiendo los módulos de limpieza.

### **Fase Dispersiva**

Este método es para reducir la cantidad de materia grasa en los extractos con un alto contenido de materia grasa. Se puede utilizar en combinación con otros modos de limpieza para los tipos de muestras.

Se retira la materia grasa del extracto crudo obtenido en los módulos mediante exclusión por congelación. El extracto resultante se puede seguir lavando mediante otros módulos de limpieza o bien se utiliza para la estabilización del extracto. Para reducir la cantidad de materia grasa en los extractos con un alto contenido de materia.

Este módulo de limpieza se utiliza con los extractos obtenidos en los módulos para la determinación de plaguicidas neutros y alcalinos en todos los productos que no se mencionan expresamente más adelante. También se utiliza para extractos de cítricos después de la limpieza.

El extracto crudo obtenido se somete a limpieza por extracción en fase sólida de dispersión (SPE; solid phase extraction) utilizando un sorbente tipo amina primaria/secundaria (PSA). El extracto resultante de la limpieza se utiliza para la estabilización del extracto.

En la tabla 5 se muestra los tipos de solventes que se utilizan para la extracción, así como la fase de limpieza para la determinación de ciertos plaguicidas.

Tabla 5

*Método de QuEChERS*

<b>Métodos de extracción</b>	<b>Disolventes</b>	<b>Pasos de limpieza</b>	<b>Pesticidas identificados</b>
	Acetonitrilo	Dispersiva fase sólida	Isocarbofos, metil isofenfos
QuEChERS	Acetato de etilo	Dispersiva fase sólida	78 pesticidas multiclase
Sólido líquido	Acetonitrilo	Dispersiva fase sólida	151 pesticidas multiclase

Ramírez (2009)

### **2.2.7. Frutos Cítricos**

Los frutos cítricos son una de las especies más cultivadas en todo el mundo. Su éxito es causa de sus deliciosos frutos y, por ello, se cultivan desde hace 4000 años.

Los frutos cítricos pertenecen al género Citrus de la familia Rutácea, y provienen de las zonas tropicales y subtropicales de Asia y del archipiélago malayo. Las especies del género Citrus se han extendido desde su lugar de origen a todas las regiones del mundo donde se cultivan en la actualidad. (MINAGRI, 2014)

Según la Norma Técnica Peruana 011.023 (2014) los cítricos están constituidos por: mandarinas, tangelos, naranjas y toronjas.



## Naranja

Fruta cítrica comestible que se obtiene de la especie *Citrus sinensis osbeck*, es más pequeña y dulce que la toronja y más grande que la mandarina, aunque menos perfumada. Es un hesperidio carnosos de cáscara gruesa, el cual contiene mucha vitamina C, flavonoides y aceites esenciales. (Norma Técnica Peruana 011.023, 2014)

Según la Norma Técnica Peruana 011.023 (2014) las naranjas se pueden clasificar en:

- Navels
- Blancas
- Sanguinas

La naranja es un fruto cítrico con alto contenido de agua, cuya composición química proximal es detallado en la tabla 6.

Tabla 6

*Composición química de la naranja en 100 g de parte comestible*

<b>Nutriente</b>	<b>Contenido</b>
Agua	88.5 g
Proteínas	0.6 g
Grasa	0.2 g
Carbohidratos	10.1 g

CENAN, 2017

## **Mandarina**

La mandarina es el fruto del árbol mandarino, planta perenne, perteneciente a la familia de las rutáceas, originario del Asia Oriental (MINAGRI, 2014).

Según la Norma Técnica Peruana 011.023 (2014) las mandarinas se clasifican en:

- a) Satsumas: grupo de familias que no contienen semillas.
- b) Clementinas: grupo de familias que contienen semillas.
- c) Híbridos

La mandarina es un fruto cítrico con alto contenido de agua cuya composición química proximal es detallado en la tabla 7.

Tabla 7

*Composición química de la mandarina en 100 g de parte comestible*

<b>Nutriente</b>	<b>Contenido</b>
Agua	90.1 g
Proteínas	0.6 g
Grasa	0.3 g
Carbohidratos	8.6 g

CENAN, 2017

## **2.3. Conceptual**

### **2.3.1 Métodos para la extracción de plaguicidas**

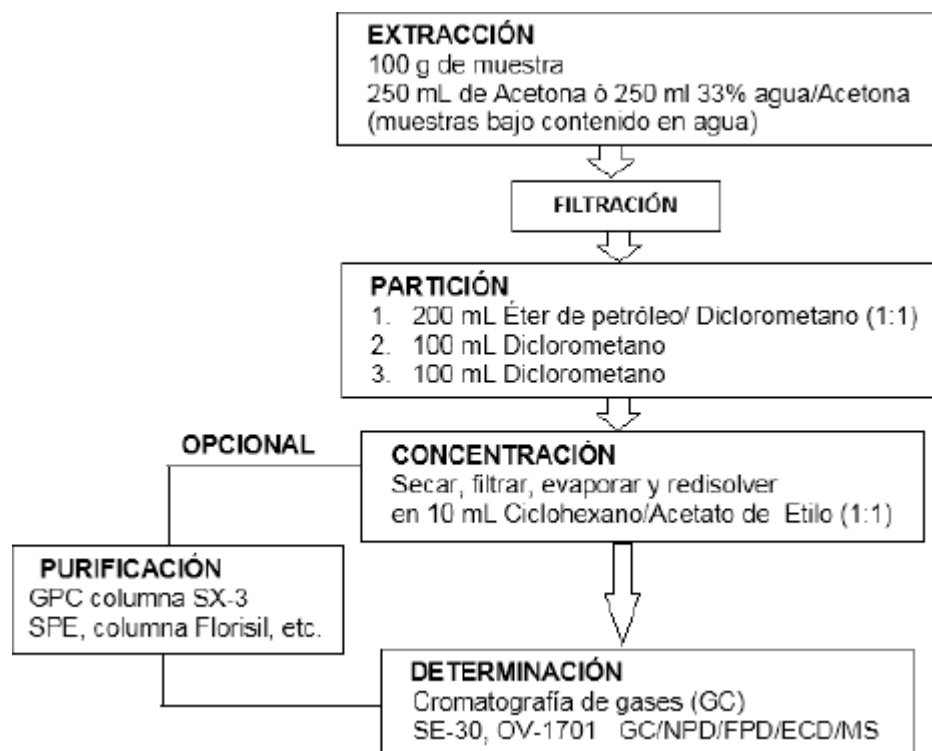
Los métodos tradicionales para la extracción de plaguicidas que se aplican para matrices vegetales con bajo y alto contenido de agua, y animales, son las siguientes:

### a) Método de LUKE

El método de Luke es aplicable para la determinación de residuos de plaguicidas en matrices no grasos como frutas, hortalizas y otros materiales vegetales mediante la técnica de cromatografía de gases (GC), acoplada a un detector NPD/ECD/FPD/MS. (Simó, 2018). El diagrama de flujo del método de Luke se describe en la figura 6.

Figura 6

*Diagrama de flujo del método de LUKE*



Simó (2018)

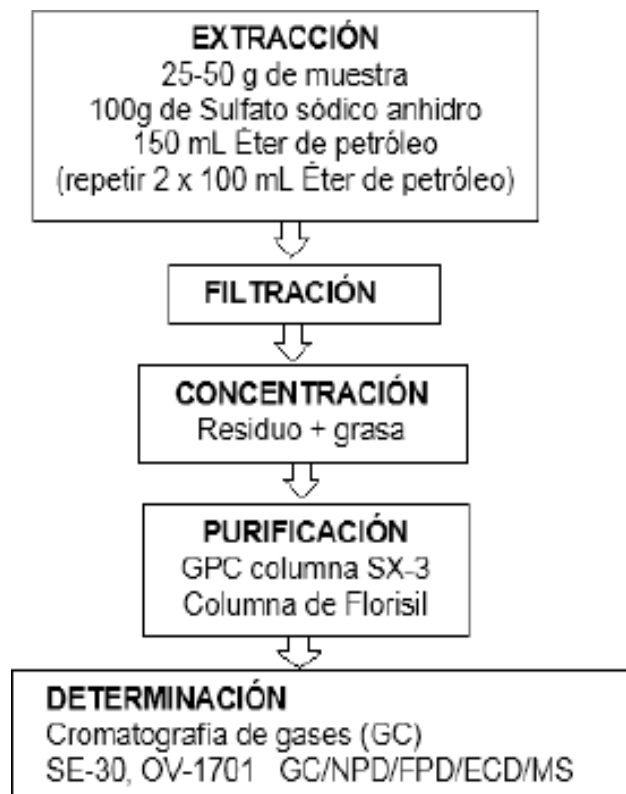
### b) Método de Mills

Es el método empleado para la determinación de residuos de plaguicidas en matrices grasos como tejidos animales, grasa de pescado, pero también se puede aplicar en matrices no grasos como granos y cereales realizando la extracción con éter de petróleo, Éter etílico y Alcohol

Etílico, e identificando mediante la técnica de cromatografía de gases (GC), acoplada a un detector NPD/ECD/FPD/MS (Simó, 2018). El diagrama de flujo del método de Mills se describe en la figura 7.

Figura 7

Diagrama de Flujo del método de Mills

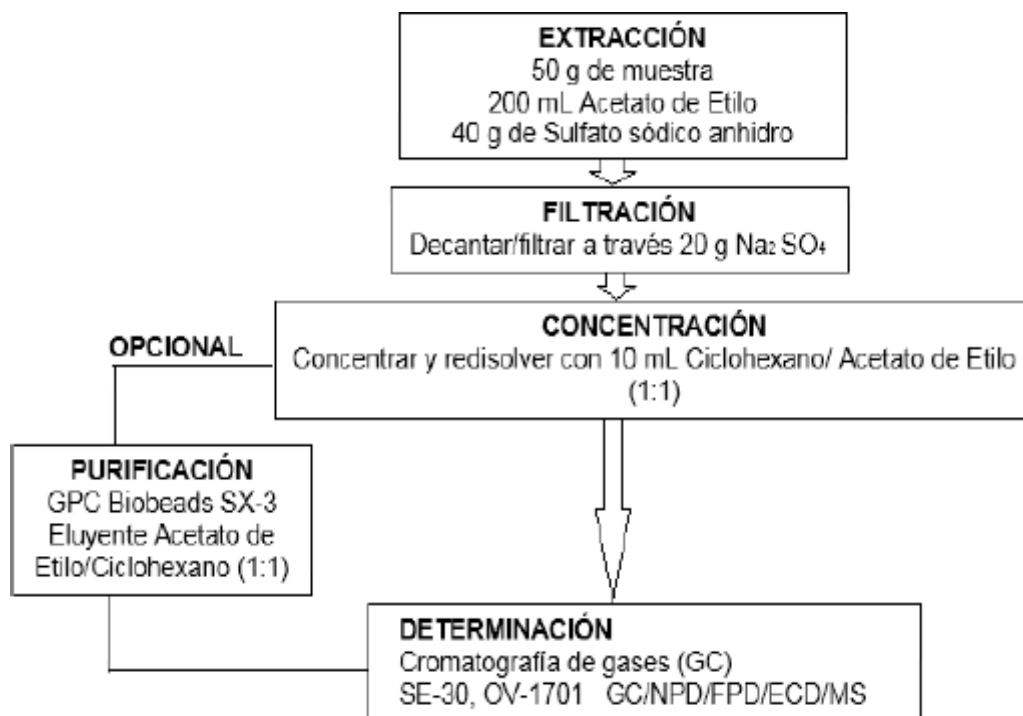


Simó (2018)

### c) Método de acetato de etilo

Este método se basa en el uso del acetato de etilo por su baja contaminación en comparación con los disolventes organoclorados, para la recuperación de un amplio grupo de plaguicidas con propiedades diferentes en frutas y vegetales, Simó (2018). El diagrama de flujo del método de acetato de etilo se describe en la figura 8.

Figura 8 Diagrama de flujo del método de acetato de etilo



Simó (2018)

### 2.3.2. Análisis por cromatografía de gases

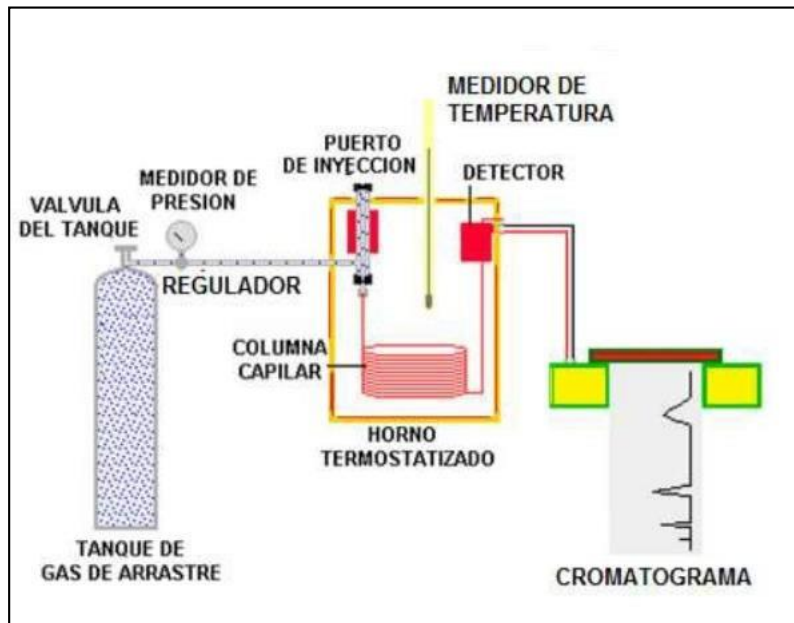
La cromatografía es una técnica analítica de separación y con la cual, se puede cualificar y cuantificar los componentes de una mezcla así mismo nos ayuda a la separación de compuestos orgánicos e inorgánicos térmicamente estables y volátiles (Castro, 2009).

La separación de los componentes de una mezcla ocurre en la columna del cromatógrafo de gases por medio de reparto entre una fase móvil y una fase estacionaria sujeta a un soporte sólido. (Castro, 2009).

A continuación, se muestra la figura 9 que señala la representación esquemática de un cromatógrafo de gases.

Figura 9

Representación esquemática de un cromatógrafo de gases



Atuncar (2017)

Los principales componentes del cromatógrafo de gases son:

**a) Gas portador**

El helio, nitrógeno e hidrógeno son gases inertes portadores, los cuales evitan alguna alteración en el análisis, la elección del gas está relacionada con el tipo de detector que se utilizará dependiendo del tipo de análisis, en la mayoría de los casos estos sistemas contienen un tamiz molecular para eliminar el agua u otras impurezas (Atuncar 2017).

**b) Sistema de Inyección**

El modo de inyección más frecuente para introducir las muestras líquidas es a través del septum hacia la cámara de vaporización instantánea situada normalmente en la cabeza de la columna a una temperatura de 50 °C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra (Atuncar 2017).

### c) Columna

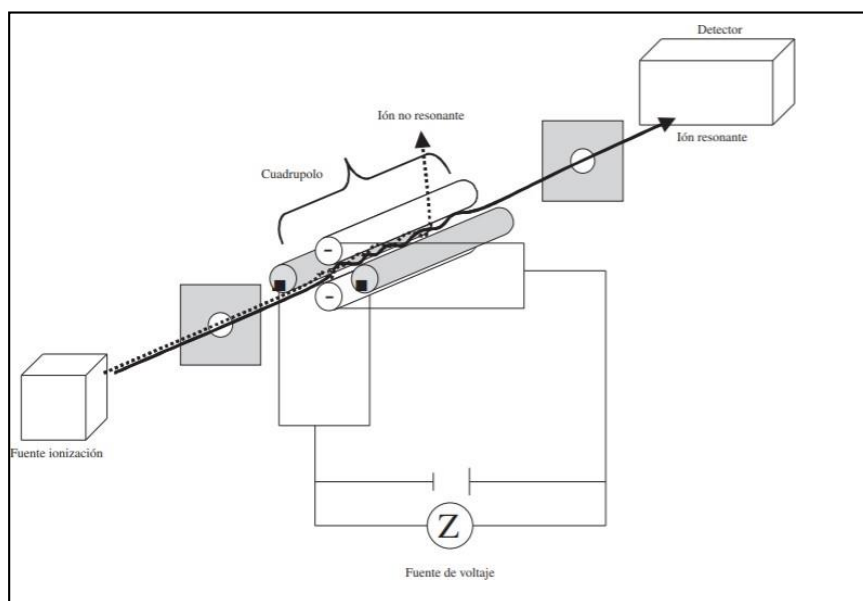
El objetivo de la columna es la separación de mezclas complejas a elementos primarios, la elección es una decisión importante y difícil para el método de análisis dentro de la cromatografía de gases donde la composición está definida por una fase estacionaria dispuesta bien sea sobre un relleno sólido denominado soporte; en la mayoría de los casos la columna puede ser de cobre, acero inoxidable, aluminio y vidrio tanto de forma recta como doblada o helicoidal (Atuncar 2017).

### d) Analizador Cuadrupolar

El analizador cuadrupolar está formado por cuatro barras metálicas de sección circular o hiperbólica, exactamente rectas y paralelas y dispuestas con gran precisión sobre una circunferencia, de tal forma que el haz de iones procedentes de la fuente incide sobre el centro del dispositivo (Romero et al. 2007), tal como se muestra en la figura 10.

Figura 10

*Esquema de funcionamiento de un cuadrupolo*



Romero et al. (2007)

### 2.3.3. Residuo de plaguicidas

Según la norma técnica sanitaria 128 del Ministerio de Salud (2016) los residuos de plaguicidas son sustancias químicas orgánicas resistentes y específicas que están presentes en los alimentos de origen vegetal y animal por la aplicación del compuesto para el manejo y control integral de plagas presentes en la producción agrícola y pecuaria. Este término incluye a sus metabolitos y productos derivados de la conversión y reacción de esta con el medio ambiente.

El uso de plaguicidas en productos agrícolas genera sustancias presentes en los alimentos de origen vegetal, dicho término incluye sus metabolitos y productos de conversión los cuales tienen importancia toxicológica. (Codex Alimentarius, 2019)

### 2.4. Definición de términos básicos

- **Amina:** Son reactivos químicos que se utilizan por lo general para realizar un clean up y/o limpieza para muestra de procedencia de alimentos en el método de lo QuEChERS.
- **Clorpirifos:** Es un insecticida sólido blanco de apariencia cristalina y de aroma fuerte. No es muy soluble en agua, de manera que generalmente se mezcla con líquidos aceitosos antes de aplicarse a cosechas o a animales.
- **Codex alimentarius:** Son normas alimentarias conformadas por códigos de buenas prácticas de producción, directrices y otras recomendaciones aceptados internacionalmente y presentados de modo uniforme. El objetivo de estas normas internacionales es colaborar en la producción de alimentos inocuos y proteger la salud del consumidor.



- **Límite máximo de residuos de plaguicidas:** Es la concentración máxima de residuos de plaguicidas expresados en mg/kg o partes por millón que deben contener los alimentos para su consumo y están regulados por el Ministerio de Salud.
- **Organofosforados:** Grupo de compuestos orgánicos que contienen fósforo y se utilizan como insecticidas.
- **Partes por millón (ppm):** Es la unidad de medida equivalente a 1 mg/kg y que es utilizada por el Codex Alimentarius para la medición de los Límites máximos de residuos de plaguicidas.
- **Piretroides:** Son un grupo de pesticidas artificiales desarrollados para controlar preponderantemente las poblaciones de insectos plaga.
- **Plaguicidas:** No solo sirven para matar insectos, también incluyen sustancias químicas para el control de hierbas, roedores, moho, gérmenes y otros.
- **Pyriproxyfen:** Es un regulador de crecimiento de insectos de amplio espectro afectando la morfología, reproducción y embriogénesis de los insectos.

## III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

### 3.1 Hipótesis

#### 3.1.1. Hipótesis General

- La sustitución de algunos reactivos utilizados en el método de QuEChERS por otros agentes químicos en la etapa de extracción y limpieza del extracto orgánico mejoran la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.

#### 3.1.2. Hipótesis Específicas

- En la etapa de extracción la sustitución de los reactivos del método de QuEChERS por sulfato de sulfato de magnesio, cloruro de sodio, citrato de sodio tribásico dihidratado y citrato de sodio dibásico sesquihidratado mejoran la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.
- En la etapa de limpieza la sustitución de los reactivos del método de QuEChERS por sulfato de sulfato de magnesio y aminopropil mejoran la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.

### 3.2. Definición conceptual de variables

#### Variable independiente

**X1:** Sustitución de agentes químicos del método QuEChERS en la extracción de plaguicidas

La sustitución de algunos agentes químicos del método QuEChERS en la etapa de extracción es para lograr mejores recuperaciones de

plaguicidas en frutos críticos ya que el método convencional de QuEChERS, así como se está aplicando no extrae más del 90 % de plaguicidas. (Anastassiades y Lehotay, 2003)

**X2:** Sustitución de agentes químicos del método QuEChERS en la limpieza del extracto orgánico

La sustitución de algunos agentes químicos del método QuEChERS en la etapa de limpieza del extracto orgánico es para lograr mejores recuperaciones de plaguicidas en frutos críticos ya que el método convencional de QuEChERS, así como se está aplicando no extrae más del 90 % de plaguicidas. (Anastassiades y Lehotay, 2003)

### **Variable dependiente**

**Y:** Porcentaje de extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides

La extracción de plaguicidas por el método QuEChERS, es un método sencillo, rápido, bajo costo, que se utiliza para todo tipo de plaguicidas como organofosforado y piretroides contenidos en muchas frutas, verduras y en otros alimentos. (Anastassiades y Lehotay, 2003)

### **3.2.1. Operacionalización de variables**

La operacionalización de las variables independientes con la variable dependientes se describe en la tabla 8.

Tabla 8

*Operacionalización de las variables independientes y dependiente*

Variables	Dimensiones	Indicador	Método
<b>Independiente</b>			
<b>F(X1)</b> = Sustitución de agentes químicos del método QuEChERS en la extracción de plaguicidas	<b>X1.</b> Agentes químicos de extracción	<b>X1.1.</b> Cantidad de sulfato de magnesio (g) <b>X1.2.</b> Cantidad de cloruro de sodio (g) <b>X1.3.</b> Cantidad de citrato de sodio tribásico dihidratado (g) <b>X1.4.</b> Cantidad de citrato de sodio dibásico sesquihidratado (g)	Extracción con solvente (acetónitrilo)
<b>F(X2)</b> = Sustitución de agentes químicos del método QuEChERS en la limpieza del extracto orgánico	<b>X2.</b> Agentes químicos de limpieza del extracto	<b>X2.1.</b> Cantidad de sulfato de magnesio (g) <b>X2.2.</b> Cantidad de aminopropil (g)	Extracción dispersiva en fase sólida
<b>Dependiente</b>			
<b>Y</b> =Porcentaje de extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides	<b>Y1.</b> Porcentaje de extracción de plaguicidas	<b>Y1.1.</b> % de plaguicidas organofosforados en frutos cítricos <b>Y1.2.</b> % de plaguicidas piretroides en frutos cítricos	Análisis Instrumental por cromatografía de gases acoplada a masa masa

## IV. DISEÑO METODOLÓGICO

### 4.1. Tipo y diseño de investigación

El Tipo de Investigación es aplicado y el diseño es experimental.



El diseño experimental del método de QuEChERS modificado se basó en la sustitución de agentes químicos en las etapas de extracción y limpieza del extracto orgánico considerando tres niveles, como se describe en la tabla 9.

Tabla 9

*Diseño experimental del método de QuEChERS modificado*

F(X1) =Mezcla de extracción	F(X2) =Mezcla de limpieza	Y
Primer nivel X1.1	X2.1	Y1
	X2.2	Y2
	X2.3	Y3
Segundo nivel X1.2	X2.1	Y4
	X2.2	Y5
	X2.3	Y6
Tercer nivel X1.3	X2.1	Y7
	X2.2	Y8
	X2.3	Y9

Para la sustitución de los agentes químicos del método de QuEChERS en la etapa de extracción se realizaron tres formulaciones para los tres niveles, como se describe en la tabla 10.

Tabla 10

*Formulaciones de agentes químicos de extracción*

Mezcla de extracción	Sulfato de magnesio (g)	Cloruro de sodio (g)	Citrato de sodio tribásico dihidratado (g)	Citrato de sodio dibásico sesqui hidratado (g)
X1.1	4	1.25	1.5	1
X1.2	3.5	1.5	2.0	1.5
X1.3	3	1.75	2.5	2.0

Asimismo, para la sustitución de los agentes químicos del método de QuEChERS en la etapa de limpieza del extracto orgánico se realizaron 3 formulaciones, tal como se describe en la tabla 11.

Tabla 11

*Formulaciones de agentes químicos de limpieza*

Mezcla de limpieza	Sulfato de magnesio(g)	Aminopropil(g)
X2.1	0.13	0.060
X2.2	0.10	0.065
X2.3	0.08	0.070

## **4.2. Método de investigación**

En base al diseño de investigación planteada se propuso un método mejorado donde se realizaron las siguientes modificaciones tanto en la etapa de extracción como en la de limpieza del extracto orgánico.

Se realizaron los ensayos de los plaguicidas organofosforados y piretroides utilizando el método de QuEChERS tradicional y modificado para realizar una comparación del porcentaje de recuperación.

En la etapa de extracción se utilizaron 3 formulaciones donde se reemplazó el acetato sódico anhidro con los siguientes agentes químicos: citrato de sodio dibásico sesquihidratado ( $\text{Na}_2\text{H}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO}))_3$ ), cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) y citrato de sodio tribásico dihidratado ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); con él fin de obtener mejores recuperaciones de plaguicidas fosforados y piretroides debido a que en su composición química necesitan tener cierto tipo de pH por la estabilidad de su estructura química.

En la etapa de limpieza se utilizaron 3 formulaciones donde se reemplazó el sulfato sódico anhidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) con el agente químico sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ), con el fin de obtener mejores recuperaciones en el proceso de análisis de plaguicidas organofosforados y piretroides, mediante el cromatógrafo de gases.

## **4.3. Población y Muestra**

### **Población**

Constituido por naranjas provenientes de una pequeña parcela ubicado en el distrito de Huaral.

## **Muestra**

La muestra está conformada por 50 kilos (equivalente a 200 unidades) de naranja variedad navels.

Aplicando la técnica del cuarteo, para el análisis se tomó 50 unidades de naranja en forma aleatoria, además se consideró la capacidad de los equipos de laboratorio.

### **4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado**

El lugar donde se llevó a cabo la parte experimental ha sido en los ambientes de la empresa Société Générale de Surveillance (SGS) en los meses de abril a septiembre.

### **4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información**

#### **4.5.1. Técnicas para la recolección de información**

##### **Preparación de la muestra homogenizada**

1. Las naranjas (50 unidades) fueron adquiridas en el distrito de Huaral.
2. De las 50 unidades de naranjas se realizó una selección e ingreso al laboratorio 5 unidades (1 kilo).
3. La muestra de naranja se procedió a moler en el procesador de frutas SKYMSEN LAR-02.
4. La muestra homogenizada se separ  en frascos de 125g.
5. La muestra homogenizada se almaceno en una congeladora a temperatura de -18 C



### **Extracción de plaguicidas método de *QuEChERS* modificado**

1. Se descongelo la muestra homogenizada, y luego se pesó 10g en un tubo falcón de 50 ml, en una balanza analítica.
2. A la muestra pesada se agregó 10 ml de acetonitrilo y 100 µl de estándar interno (trifenilfosfato), luego se agito por un minuto.
3. Luego se agregó las sales de *QuEChERS* de extracción modificadas utilizando cada una de las formulaciones de mezclas propuestas para la etapa de extracción.
4. Se agito por 2 minutos en un vortex.
5. Luego se procedió a centrifugar a una velocidad de 4500 rpm durante 5 minutos a 0°C, para obtener el extracto orgánico

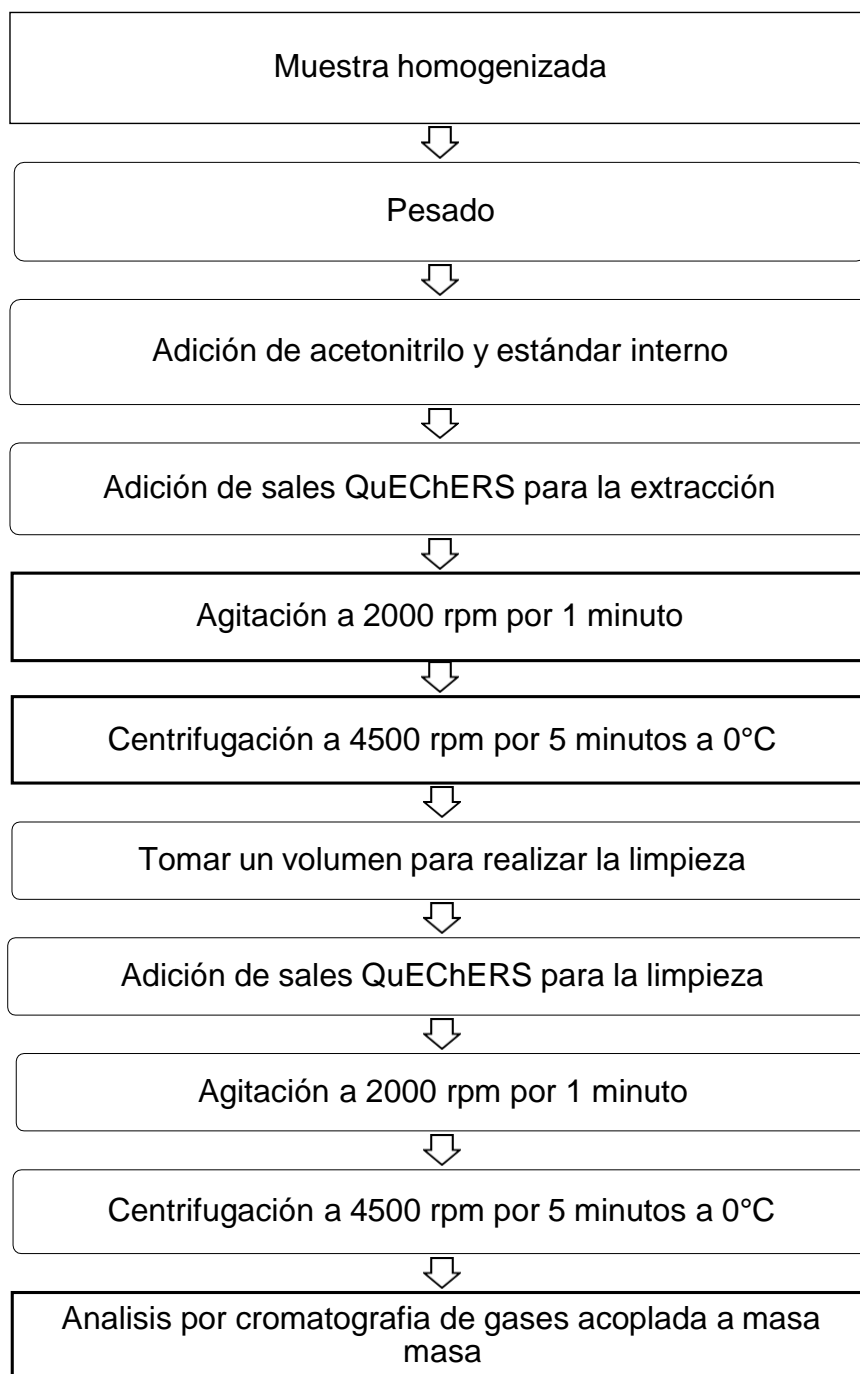
### **Limpieza del extracto método de *QuEChERS* modificado**

1. Del extracto orgánico se tomó 6ml con una micropipeta y vació en un tubo falcón de 15ml.
2. Luego se agregó las sales de *QuEChERS* de limpieza modificadas utilizando cada una de las formulaciones de mezclas propuestas para la etapa de limpieza.
3. Se agito por 2 minutos en un vortex
4. Luego se procedió a centrifugar a una velocidad de 4500 rpm durante 5 minutos a 0°C, para obtener el extracto orgánico libre de interferencia
5. Tomamos 1ml del extracto orgánico libre de interferencia, y lo pasamos por un filtro acrodisco de 0.2µm de politetrafluoroetileno (PTFE) y recolectamos en un vial ámbar de 1.5ml
6. Finalmente se colocó el vial en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas para determinar los plaguicidas organofosforados y piretroides respectivamente.

En la figura 11 se describe el diagrama de flujo del proceso de extracción de plaguicidas aplicando el método de *QuEChERS* modificado con la sustitución de agentes químicos.

Figura 11

Diagrama de flujo del método de extracción QuEChERS modificado



#### **4.5.2. Instrumentos para la recolección de información**

##### **Cromatógrafo de gases AGILENT 8890 GC-SYSTEM acoplado a espectrómetro de masas AGILENT 7010B GC/TQ**

El cromatógrafo de gases que se utilizó para la determinación de los plaguicidas organofosforados y piretroides de la muestra de naranja se presenta en la figura 12.

Figura 12

*Cromatógrafo de gases acoplado a masa*

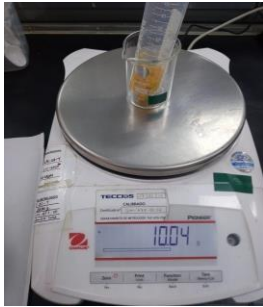


##### **Balanza de Precisión PIONNER OHAUS**

La balanza que se utilizó para el pesado de muestras de naranja se presenta en la figura 13

Figura 13

*Balanza de Precisión*



Asimismo, se utilizaron materiales de vidrio, micro pipetas de 10 ul y 100 ul, tubo falcón de 50 ml y 15 ml.

#### **4.6. Análisis y procesamiento de datos**

El análisis y procesamiento de datos se realizó con el software SPSS versión 25, de la cual se obtuvieron los siguientes estadísticos: media, mediana, varianza, desviación estándar y prueba de normalidad.

## V. RESULTADOS

### 5.1 Resultados descriptivos

El mejor porcentaje de recuperación de plaguicidas organofosforados y piretroides se logró con la mezcla de extracción X1.3 que esta constituida por los siguientes agentes químicos: 3 g de sulfato de magnesio, 1.75 g cloruro de sodio, 2.5 g de citrato de sodio tribásico dihidratado y 2.0 g de citrato de sodio dibásico sesquihidratado; y la mezcla de limpieza X2.3 que está constituida por los siguientes agentes químicos: 0.80 mg de sulfato de magnesio y 0.70 mg de aminopropil. tal como se puede evidenciar en la tabla 12.

Tabla 12

*Porcentaje de recuperación de plaguicidas organofosforados y piretroides con modificaciones en mezclas de extracción y limpieza del método de QuEChERS*

F(X1) = Mezcla de extracción	F(X2)= Mezcla de limpieza	Y	Porcentaje de recuperación
	X2.1	Y1	85
X1.1	X2.2	Y2	84
	X2.3	Y3	80
	X2.1	Y4	87
X1.2	X2.2	Y5	88
	X2.3	Y6	90
	X2.1	Y7	89
X1.3	X2.2	Y8	90
	X2.3	Y9	96

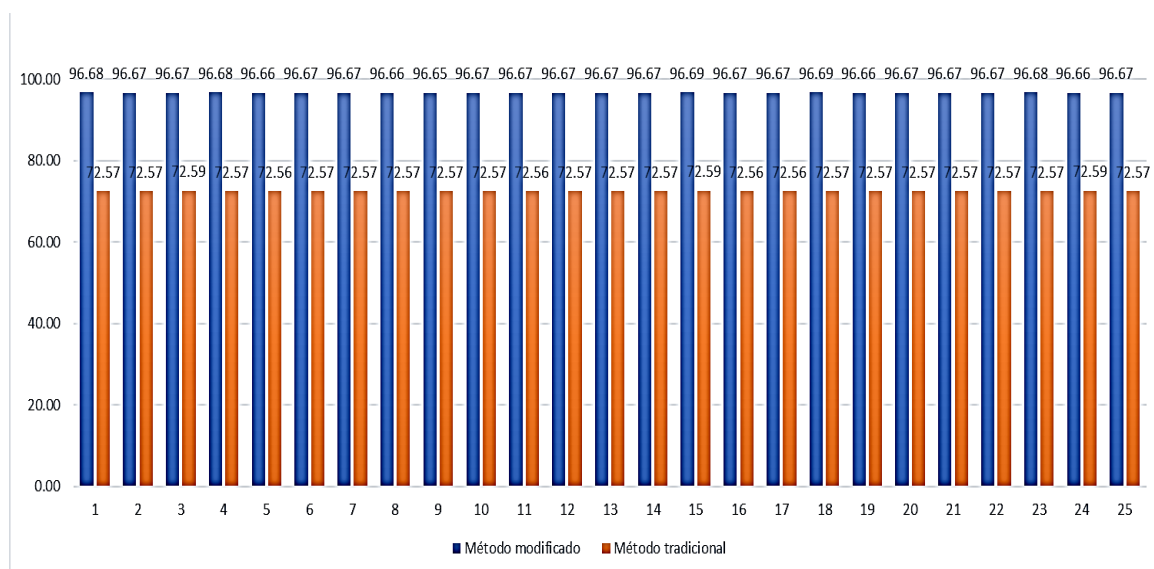
Luego de encontrar los agentes químicos de sustitución de las mezclas de extracción y limpieza para el método de QuEChERS modificado que recuperó el mayor porcentaje de plaguicidas organofosforados y piretroides se procedió a compararlo con el método tradicional encontrándose que tiene mejores recuperaciones para el clorpirifos y pyriproxifen, tal como se aprecia en la tabla 13.(Página 50)

## 5.2. Resultados inferenciales

En la figura 14 se puede evidenciar que el porcentaje de recuperación de clorpirifos en la naranja con el método de QuEChERS modificado está en un rango de 96-97% mientras que para el método tradicional el rango es de 72-73%, evidenciando que el método modificado es mejor.

Figura 14

*Comparación de los porcentajes de recuperación de clorpirifos según método de QuEChERS tradicional y modificado*



En la figura 15 (página 51) se puede observar que el porcentaje de recuperación de pyriproxifen en la naranja para el método de QuEChERS modificado está en un rango de 96-97% mientras que para el método tradicional el rango es de 72-73%, evidenciando que el método modificado es mejor.

Tabla 13

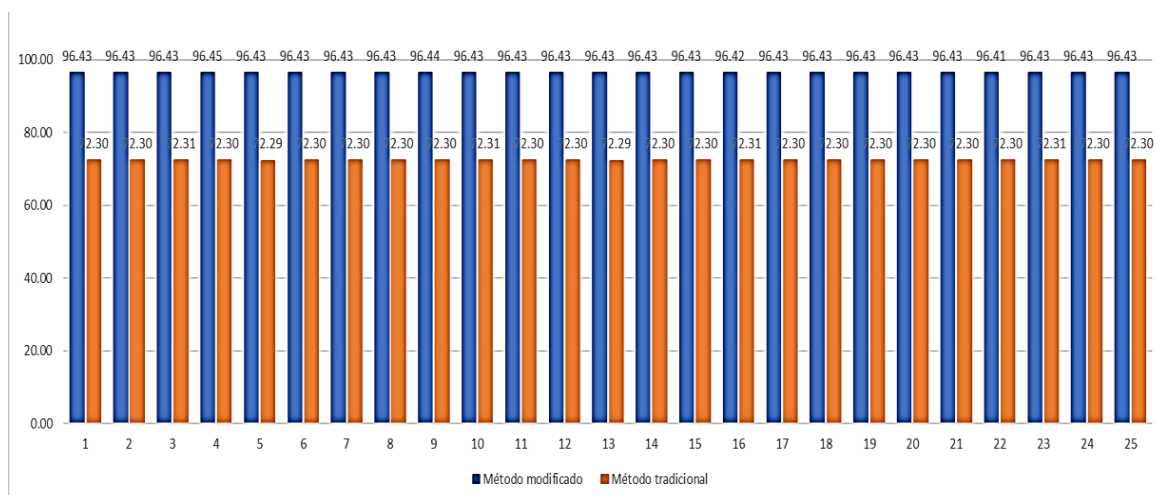
*Porcentaje de recuperación de clorpirifos y pyriproxifen con el método tradicional y el método modificado de QuEChERS*

Plaguicidas	CLORPIRIFOS		PYRIPROXIFEN	
	Método modificado (%)	Método tradicional (%)	Método modificado (%)	Método tradicional (%)
1	96.68	72.57	96.43	72.30
2	96.67	72.57	96.43	72.30
3	96.67	72.59	96.43	72.31
4	96.68	72.57	96.45	72.30
5	96.66	72.56	96.43	72.29
6	96.67	72.57	96.43	72.30
7	96.67	72.57	96.43	72.30
8	96.66	72.57	96.43	72.30
9	96.65	72.57	96.44	72.30
10	96.67	72.57	96.43	72.31
11	96.67	72.56	96.43	72.30
12	96.67	72.57	96.43	72.30
13	96.67	72.57	96.43	72.29
14	96.67	72.57	96.43	72.30
15	96.69	72.59	96.43	72.30
16	96.67	72.56	96.42	72.31
17	96.67	72.56	96.43	72.30
18	96.69	72.57	96.43	72.30

19	96.66	72.57	96.43	72.30
20	96.67	72.57	96.43	72.30
21	96.67	72.57	96.43	72.30
22	96.67	72.57	96.41	72.30
23	96.68	72.57	96.43	72.31
24	96.66	72.59	96.43	72.30
25	96.67	72.57	96.43	72.30

Figura 15

*Comparación de los porcentajes de recuperación de pyriproxifen según método de QuEChERS tradicional y modificado.*



### 5.3. Resultados estadísticos

En la tabla 14 podemos evidenciar que las medidas de tendencia central como la media y la mediana nos indica que la recuperación de clorpirifos y pyriproxifen con el método modificado de QuEChERS está en un rango de 96-97% y para el método tradicional el rango es de 72-73%, asimismo también se observa que la dispersión de los datos es mínima.



Tabla 14

*Medidas de tendencia central y de dispersión del método tradicional y modificado para los plaguicidas clorpirifos y piretroides*

		Clorpirifos Método Modificado	Clorpirifos Método Tradicional	Pyriproxifen Método Modificado	Pyriproxifen Método Tradicional
N	Válido	25	25	25	25
	Perdidos	0	0	0	0
Media		96,6704	72,5708	96,4300	72,3008
Mediana		96,6700	72,5700	96,4300	72,3000
Desv. Desviación		,00889	,00812	,00645	,00493
Varianza		,000	,000	,000	,000
Mínimo		96,65	72,56	96,41	72,29
Máximo		96,69	72,59	96,45	72,31

La prueba de normalidad del método de QuEChERS modificado y tradicional para los plaguicidas clorpirifos y pyriproxifen en muestra de naranja nos indica que los datos tienen una distribución no normal, tal como se evidencia en la tabla 15.

Tabla 15

*Prueba de normalidad del método tradicional y modificado para los plaguicidas clorpirifos y piretroides*

	Pruebas de normalidad					
	Kolmogorov-Smirnov <sup>a</sup>			Shapiro-Wilk		
	Estadístico	gl	Sig.	Estadístico	gl	Sig.
Clorpirifos Método Modificado	,318	25	,000	,846	25	,001
Clorpirifos Método Tradicional	,419	25	,000	,661	25	,000
Pyriproxifen Método Modificado	,420	25	,000	,571	25	,000
Pyriproxifen Método Tradicional	,404	25	,000	,668	25	,000

a. Corrección de significación de Lilliefors

## VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados

De acuerdo a los resultados obtenidos con la sustitución de agentes químicos en la etapa de extracción y limpieza del método de QuEChERS se logró mejorar la extracción del plaguicida organofosforado, específicamente para clorpirifos, donde se obtuvo una recuperación promedio de 96.67%; utilizando 3 g de sulfato de magnesio, 1.75 g de cloruro de sodio, 2.5 g de citrato de sodio tribásico dihidratado y 2.0 g citrato de sodio dibásico sesquihidratado para la fase de extracción; mientras que, para la fase de limpieza se utilizó 0.08 g de sulfato de magnesio y 0.07 g de aminopropil.

Con el método de QuEChERS tradicional se obtuvo una recuperación de clorpirifos en un promedio de 72.57%.

Para el plaguicida piretroide específicamente pyriproxifen con la sustitución de agentes químicos para la fase de extracción se utilizó 3 g de sulfato de magnesio, 1.75 g de cloruro de sodio, 2.5 g de citrato de sodio tribásico dihidratado y 2.0 g citrato de sodio dibásico sesquihidratado y para la fase de limpieza se utilizó 0.08 g de sulfato de magnesio y 0.07 g de aminopropil obteniéndose como resultado una recuperación promedio de 96.43%.

Con el método tradicional se obtuvo una recuperación del pyriproxifen en un promedio de 72.30%.

Contrastando la hipótesis planteada con los resultados obtenidos se logró mejorar la recuperación de los plaguicidas organofosforados (clorpirifos) y piretroides (pyriproxifen) en frutos cítricos mediante la sustitución de agentes químicos en las etapas de extracción y limpieza del método de QuEChERS, donde se obtuvieron recuperaciones en un rango

de 96-97% mientras que con el método tradicional se obtuvieron recuperaciones de 72-73% para clorpirifos y pyriproxifen.

## **6.2. Contratación de los resultados con otros estudios similares**

La tesis de los autores Paéz y Martínez (2015), evaluaron el análisis del plaguicida organofosforado clorpirifos en una matriz de maíz blanco con el método de QuEChERS original obteniendo recuperaciones 91.5% y con el método de QuEChERS AOAC 2007.01 obtuvieron recuperaciones de 95.2%, coincidiendo con la presente tesis en el análisis del clorpirifos, pero evaluada en una matriz de naranja obteniéndose recuperaciones con el método de QuEChERS tradicional en un rango de 72-73% y con el método modificado 96-97%.

La tesis de Ahumada et al (2014), evaluó el análisis de plaguicidas organofosforados(distintos al clorpirifos) en una matriz de polen con el método de QuEChERS tradicional obteniendo recuperaciones en promedio de 80% y con el método modificado obtuvieron recuperaciones en promedio de 90.75%, coincidiendo con la presente tesis en el análisis de organofosforados(clorpirifos), pero evaluada en una matriz de naranja obteniéndose recuperaciones con el método de QuEChERS tradicional en un rango de 72-73% y con el método modificado 96-97% demostrando que la modificación del método mejora el porcentaje de recuperación.

Las tesis de Ahumada et al (2014) y Paéz y Martínez (2015), difieren con la presente tesis en el uso de las matrices vegetales de análisis y los plaguicidas evaluado, debido que no determinaron las recuperaciones de piretroides lo que si fue evaluado en la matriz de naranja obteniéndose recuperaciones con el método tradicional valores en un rango de 72-73% y con el método modificado 96-97%.

**6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes (el autor de la investigación se responsabiliza por la información emitida en el informe)**

Los autores de la investigación se responsabilizan por la información emitida en la presente tesis, de acuerdo al Reglamento del Código de Ética de la Investigación de la Universidad Nacional del Callao, con Resolución de Consejo Universitario 260-2019-CU; donde se señala los principios éticos como norma de comportamiento conductual, así como también los autores conocen los contenidos del reglamento.

## CONCLUSIONES

- Se mejoró la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides del método de QuEChERS para frutos cítricos por sustitución de agentes químicos en las etapas de extracción y limpieza, obteniéndose recuperaciones en un rango de 96-97%.
- Se determinó los agentes químicos que van a sustituirse en el método QuEChERS para mejorar la etapa de extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos, siendo los agentes químicos: 3 g sulfato de magnesio, 1.75 g de cloruro de sodio, 2.5 g de citrato de sodio tribásico dihidratado y 2.0 Citrato de sodio dibásico sesquihidratado
- Se determinó los agentes químicos que se utilizará para la limpieza del extracto con plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos mediante el método QuEChERS en la etapa de limpieza, siendo los agentes químicos: 0.80 g de sulfato de magnesio, 0.70 g de aminopropil.
- Con la sustitución de agentes químicos en la etapa de extracción y limpieza del método de QuEChERS tradicional se obtuvo un método modificado que mejoró la recuperación de clorpirifos y pyriproxifen en frutos cítricos como la naranja, incrementándolo de un rango de 72-73% a un rango de 96-97%.

## RECOMENDACIONES

- La mejora encontrada en el método de QuEChERS tradicional por medio de la modificación de las mezclas de extracción y limpieza puede aplicarse en otros frutos cítricos para obtener mejores recuperaciones de plaguicidas organofosforados y piretroides.
- Se recomienda utilizar para la detección y cuantificación de plaguicidas organofosforado y piretroides un cromatógrafo líquido acoplado a un espectrómetro de masas (HPLC-MS MS).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahumada, D., Mojica, A., Vanoy, N., y Zamudio, A. (2014). Comparación de dos métodos para el análisis multi residuo de plaguicidas en polen. *Rev. Colomb. Quim.* vol.43 no.3 Bogotá Sept./Dec.
- Anastassiades, M., Lehotay, S., Stajnbaher, D., y Schenck, F. J. (2003). Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *Journal of AOAC International*, 86(2), 412–431.
- Atuncar, J. (2017). Determinación de residuos de plaguicidas en la leche de ganado vacuno mediante cromatografía de gases (tesis de maestría). Recuperada de:  
[http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/cybertesis/6319/Atuncar\\_yj.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/cybertesis/6319/Atuncar_yj.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Burgos, P. (2015). Estudio de estabilidad de plaguicidas en vegetales y frutas Laboratorio de Residuos de Agroquímicos Costa Rica. Universidad de Costa Rica - Sede de Occidente Revista Pensamiento Actual - Vol. 15 - No. 25.
- Campos, C. y Palacios, A. (2010). Determinación por HPLC de residuos de insecticida organofosforado (Methamidophos) en tomates comercializados en Lima-Perú. Disponible en:  
[https://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12672/1611/Campos\\_cc.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12672/1611/Campos_cc.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Castro, F. (2009). Técnicas cromatográficas. Análisis instrumental. Universidad Tecnológica de Pereira.

Centro Nacional de Alimentación. (2017). Tablas peruanas de composición de alimentos. Segear

Codex Alimentarias. (2019). Glosario de términos. Recuperado de <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/glossary/es/>

Espinosa, J. (2018). Análisis de pesticidas en muestras de alimentos: tratamiento de la muestra por LC y GC acoplada a MS (tesis de maestría). Recuperada de: [http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Jlespinosa/Espinosa\\_Ruiz\\_Jose\\_Luis\\_TFM.pdf](http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Jlespinosa/Espinosa_Ruiz_Jose_Luis_TFM.pdf)

EURL- DataPool. (2021). EU Reference Laboratories for Residues of Pesticides. <https://www.eurl-pesticides-datapool.eu/>

Fernández, M. (2009). Estudio del comportamiento fotoquímico y determinación de compuestos fitosanitarios en matrices medioambientales y agroalimentarias mediante técnicas avanzadas de extracción y micro extracción (Tesis Doctoral). Recuperado de <https://books.google.com.pe/books?id=o6xX6NDu3i8C&pg=PA8&dq=clasificacion+de+plaguicidas&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiH7air-bPjAhVUa80KHbVfDPMQ6AEIKDAA#v=onepage&q=clasificacion%20de%20plaguicidas&f=false>

Guerrero, J. (2003). Estudio de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia. *Agronomía Colombiana*, 21(3), undefined-undefined. [Fecha de Consulta 18 de septiembre de 2019]. ISSN: 0120-9965. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=1803/180317974009>



Jaramillo, B., Palacio, F., y Pérez, I. (2016). Residuos de pesticidas organofosforados en frutas obtenidas de plazas de mercado y supermercados en Cartagena, Colombia. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 25(4), 39-46. <https://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.14440.47363>

Legislación comunitaria (1991). Directiva 91/414/CEE. Diario Oficial N° L 230 de 19/08/1991 p. 0001 – 0032

Lehotay, S. (1995). Development of a method of analysis for 46 pesticides in fruits and vegetables by supercritical fluid extraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *J. AOAC Int.* 1995, 78(3), 821-30.

Lizano, J. (2016). Evaluación química toxicológica de los plaguicidas organofosforados en agricultores, y en uvas y manzanas (tesis de maestría). Recuperado de [http://200.62.146.130/bitstream/handle/cybertesis/4651/Lizano\\_gj.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://200.62.146.130/bitstream/handle/cybertesis/4651/Lizano_gj.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

Ministerio de Agricultura y Riego (2014). La mandarina peruana. “Un producto de enorme potencial”.

Ministerio de salud (2016). Normas Técnica Sanitaria. NTS-128.

Montañez, L. (2019). Disipación de cinco plaguicidas químicos en frutos de mandarina y variedad satsuma owari (tesis de maestría). Recuperado de: <http://repositorio.lamolina.edu.pe/bitstream/handle/UNALM/3848/montanez-montanez-liz-rosa.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Norma Española (2019). UNE-EN 15662. Alimentos de origen vegetal métodos múltiples para la determinación de residuos de plaguicidas mediante análisis basados en GC y LC tras extracción con acetonitrilo y limpieza mediante SPE por dispersión

Norma Técnica Peruana. (2014). NTP 011.023.2014. cítricos. Mandarinas, tangelos, naranjas y toronjas

Norma Técnica Peruana. (2020). NTP 319.356:2020. Normas Técnicas Peruanas establece un método para el análisis métodos múltiples para la determinación de residuos de plaguicidas mediante análisis basados en GC y LC tras extracción con acetonitrilo y limpieza mediante SPE por dispersión

Paéz M., y Martínez, J. (2015). Implementación de la metodología QuEChERS en el análisis de residuos de plaguicidas en maíz blanco (*Zea mays*). TEMAS AGRARIOS - Vol. 20:(2) Julio - Diciembre 2015 (30 - 42)

Ramírez, L. (2009). Determinación de pesticidas en vegetales mediante cromatografía de gases-espectrometría de masa/masa (GC-MS/MS). Tesis, Universidad Tecnológica de la Mixteca, México. Noviembre.

Roldán, L. y Sánchez, F. (2004). Secuelas neuropsicológicas de las Rev. Neurol.38 (6):591-597.

Romero, R., Fernández, Plaza, P., Garrido, A., y Martínez, J. (2007). Empleo de la espectrometría de masas como herramienta para la determinación de tóxicos en alimentos: hacia la seguridad alimentaria. Rev Esp Salud Pública, 81: 461-474.

Simó, J. (2018). Métodos de extracción y determinación de plaguicidas por cromatografía de gases masas (gc-ms/ms) en muestras de origen vegetal. Disponible en:  
[http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Jsimo/Simo\\_Peiro\\_Jorge\\_TFM.pdf](http://e-spacio.uned.es/fez/eserv/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Jsimo/Simo_Peiro_Jorge_TFM.pdf)

Villareal, S. (2012). Determinación de las concentraciones diagnósticas de los reguladores de crecimiento de insectos pyriproxifen y diflubenzurón para *Aedes aegypti* (Díptera: Culicidae) cepa Rockefeller y el estado de la resistencia de seis poblaciones de campo en Colombia. Bogotá D.C - Colombia: Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Medicina

Watts, M. (2012). Clorpirifos: un posible COP a nivel global. Pesticide Action Network Norteamérica (PANNA).

# **ANEXOS**

## Anexo 1: MATRIZ DE CONSISTENCIA

### “MEJORAMIENTO DE EXTRACCIÓN DE PLAGUICIDAS EN FRUTOS CÍTRICOS MEDIANTE EL MÉTODO DE QuEChERS POR SUSTITUCIÓN DE AGENTES QUÍMICOS”

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	DIMENSIÓN	INDICADORES	MÉTODO
<p><b>GENERAL</b> ¿Cómo mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides del método de QuEChERS para frutos cítricos por sustitución de agentes químicos?</p>	<p><b>GENERAL</b> Mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides del método de QuEChERS para frutos cítricos por sustitución de agentes químicos</p>	<p><b>GENERAL</b> La sustitución de algunos reactivos utilizados en el método de QuEChERS por otros agentes químicos en la etapa de extracción y limpieza del extracto orgánico mejoran la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.</p>	<p><b>DEPENDIENTE</b>  Y: Porcentaje de extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides</p>	<p>Y1. Porcentaje de extracción de plaguicidas</p>	<p>Y1.1.% de plaguicidas organofosforados en frutos cítricos  Y1.2. % de plaguicidas piretroides en frutos cítricos</p>	<p>Análisis Instrumental por cromatografía de gases acoplada a masa masa</p>
<p><b>ESPECÍFICOS</b> ¿Cuáles son los agentes químicos que van a sustituirse en el método de QuEChERS para mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos?</p>	<p><b>ESPECÍFICOS</b> Determinar los agentes químicos que van a sustituirse en el método QuEChERS para mejorar la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.</p>	<p><b>ESPECÍFICOS</b> En la etapa de extracción la sustitución de los reactivos del método de QuEChERS por sulfato de magnesio, cloruro de sodio, citrato de sodio tribásico dihidratado y citrato de sodio dibásico sesquihidratado mejoran la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.</p>	<p><b>INDEPENDIENTE</b>  X1: Sustitución de agentes químicos del método de QuEChERS en la extracción de plaguicidas</p>	<p>X1. Agentes químicos de extracción</p>	<p>X1.1. Cantidad de sulfato de magnesio (g) X1.2. Cantidad de cloruro de sodio (g) X1.3. Cantidad de citrato de sodio tribásico dihidratado (g) X1.4. Cantidad de citrato de sodio dibásico sesquihidratado (g)</p>	<p>Extracción con solvente</p>
<p>¿Cuáles son los agentes químicos que se utilizará para la limpieza del extracto con plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos mediante el método QuEChERS?</p>	<p>Determinar los agentes químicos que van a sustituirse en el método QuEChERS para la limpieza del extracto con plaguicidas organofosforado y piretroide en frutos cítricos.</p>	<p>En la etapa de limpieza la sustitución de los reactivos del método de QuEChERS por sulfato de magnesio y aminopropil mejoran la extracción de plaguicidas organofosforados y piretroides en frutos cítricos.</p>	<p>X2: Sustitución de agentes químicos del método QuEChERS en la limpieza del extracto orgánico</p>	<p>X2. Agentes químicos de limpieza del extracto</p>	<p>X2.1. Cantidad de sulfato de magnesio (g)  X2.2. Cantidad de aminopropil (mg)</p>	<p>Extracción dispersiva en fase sólida</p>

## Anexo 2: Fotos de extracción de plaguicidas en la empresa SGS

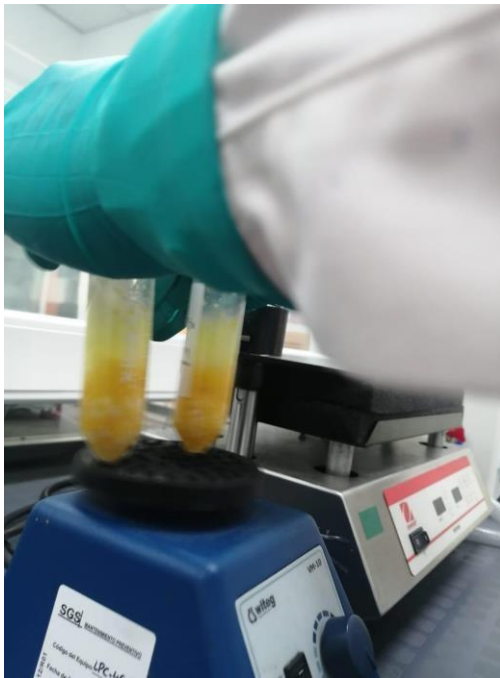
Adición del estándar interno trifenílfosfato (TPP)



Extracción del extracto orgánico



Colocación de muestras en el vortéx



Limpieza del extracto orgánico

