

Recibido: 22 de septiembre de 2014. Aceptado: 19 de octubre de 2014

Determinación de residuos de plaguicidas organoclorados en suero sanguíneo de trabajadores de cultivo de café y plátano en el departamento del Quindío por GC- μ ECD

Resumen

La falta de conocimiento del potencial nocivo de los plaguicidas por parte de los trabajadores agrícolas puede ocasionar graves problemas en su salud y en la de los consumidores. Se determinó la residualidad de plaguicidas organoclorados (OCP, por sus siglas en inglés) en muestras de suero sanguíneo de trabajadores agrícolas de cultivos de café y plátano en el departamento del Quindío. Para la extracción de los analitos se implementó un método rápido, seguro, económico y eficiente de microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME, dispersive liquid-liquid microextraction, por sus siglas en inglés) asistida por sonicación, logrando la extracción de 20 OCP de 200 μ L de suero sanguíneo en un tiempo de 35 min con porcentajes de recuperación mayores al 87%. Se empleó cromatografía de gases con detector de micro captura de electrones (GC- μ ECD) para el análisis de los OCP. Para cada analito, los coeficientes de correlación obtenidos a partir de las curvas de calibración interna fueron superiores a 0,9996, los límites de detección (LOD) se establecieron entre 0,02 a 0,04 ng/mL y los límites de cuantificación (LOQ) por debajo de 0,14 ng/mL. En el 55% de las muestras analizadas (166) se evidenció la presencia de: 4,4-DDE, alfa y gamma BHC, endrin aldehído, endosulfan II, endosulfan sulfato, heptacloro y metoxicloro, compuestos que están prohibidos por la regulación nacional e internacional.

Palabras Clave: plaguicidas, organoclorados, liposolubilidad, suero sanguíneo, residuos, cromatografía de gases.

Determination of organochlorine pesticide residues in serum of coffee and banana growers in the department of Quindío by GC- μ ECD

Abstract

Lack of knowledge of the harmful potential of pesticides by agricultural workers can cause serious health problems for them and the consumer. The residual organochlorine pesticides (OCP) was determined in serum samples of coffee and banana crops farmworkers in the department of Quindío, Colombia. To extract analytes a fast, efficient, safe, and economic assisted dispersive liquid liquid microextraction (DLLME) method was implemented by sonication, achieving extraction of 20 OCP in 200 μ L of blood serum in a time of 35 min with percentage recoveries higher than 87%. OCP were analysed by gas chromatography with electron capture detector (GC- μ ECD). For each analyte, the correlation coefficients obtained from internal calibration curves were higher than 0.9996, the limits of detection (LOD) were established between 0.02 to 0.04 ng/mL and the limits of quantification (LOQ) below 0.14 ng/mL. A total of 55% of the samples analyzed (166) showed the presence of 4,4-DDE, alpha and gamma BHC, endrin aldehyde, endosulfan II, endosulfan sulfate, heptachlor, and methoxychlor, compounds that are prohibited by both national and international regulation.

Keywords: pesticides, organochlorines, lipid-solubility, serum, residues, gas chromatography.

Determinação de resíduos de pesticidas organoclorados em soro de trabalhadores de cultivo de café e banana no departamento de Quindío por GC- μ ECD

Resumo

A falta de conhecimento do potencial nocivo dos pesticidas por trabalhadores agrícolas, pode causar sérios problemas de saúdes e do consumidor. Os pesticidas organoclorados residuais (OCP) foram determinados em amostras de soro de trabalhadores rurais de café e plantações de banana, no departamento de Quindío. Para a extração dos analitos implementou-se um método rápido, seguro, econômico e eficiente demicroextração líquido-líquido dispersiva (DLLME, dispersive liquid-liquid microextraction, por sua sigla em inglês), conseguiu-se a realização de extração de OCP 20 200 uL de soro sanguíneo em um tempo de 35 min com porcentagens recuperação > 87%. Foi realizada cromatografia gasosa com microcaptura de elétrons micro (GC- μ ECD) para a análise da OCP. Para cada analito, os coeficientes de correlação obtidos a partir de curvas de calibração interna foram maiores do que 0,9996, foram estabelecidos os limites de detecção (LOD) entre 0,02-0,04 ng / mL e os limites de quantificação (LOQ) abaixo de 0,14 ng / mL. 55% das amostras analisadas (166) mostrou a presença de 4, 4-DDE, alfa e gama-BHC, aldeído endrina, endossulfão II, sulfato de endosulfan, heptacloro e metoxicloro, compostos que são proibidos pelo regulamento nacional e internacional.

Palavras-chave: pesticidas, organoclorada, lipossolubilidade, soro sanguíneo, resíduos, cromatografia de gás.

Introducción

El departamento del Quindío cuenta con 555.836 personas, de las cuales el 13% vive en zonas rurales (1). Los cultivos de café y plátano son la principal actividad económica y productiva de este departamento. Estos bienes agrícolas fueron fundamentales a la hora de alcanzar el nivel medio alto de competitividad departamental (59,8%) hace dos años y para sobresalir como líder en requerimientos básicos. Actualmente, el café persiste como el principal producto de exportación y el plátano lidera la producción agrícola por encima del 93 % (2).

Uno de los factores de riesgo en este departamento de profunda raíz agrícola es la exposición a diversos plaguicidas durante el proceso de manipulación, aplicación y gestión de los insumos y equipos empleados para el control de las plagas propias de los cultivos de café y plátano, riesgos generados por factores tales como la falta de conocimiento del potencial nocivo de los productos químicos empleados, uso inapropiado o inexistente de equipos de protección personal, falta de capacitación de los trabajadores encargados de la labor de fumigación, uso de tecnologías inadecuadas, procedimientos inseguros, etc.; estas situaciones devienen en ambientes laborales que hacen posible la exposición de los trabajadores a plaguicidas y los hace más propensos a desarrollar graves enfermedades (3, 4). Los plaguicidas entran al cuerpo humano por vía dérmica, oral o respiratoria y durante su aplicación algunos fenómenos meteorológicos y/o condiciones ambientales transportan estos compuestos de forma difusa a objetos, lugares o sitios de distinta procedencia al de su aplicación inicial, razón por la cual aumenta el riesgo de exposición tanto en los trabajadores agrícolas como en las personas ajenas a la producción agroindustrial y, de igual manera a los ecosistemas de la biosfera (6-8). El Instituto Colombiano Agropecuario (ICA) tiene registradas 44 empresas productoras de plaguicidas químicos comerciales formulados con base en más de 200 ingredientes activos en Colombia (9). Dado que la exposición directa o indirecta a los plaguicidas puede perjudicar gravemente la salud humana, desde el 2006 Colombia cuenta con un sistema de vigilancia epidemiológica para las intoxicaciones por sustancias químicas; en el 2013 las intoxicaciones por plaguicidas obtuvieron el segundo lugar con un porcentaje de 29,17% (10). En el 2012 el número de intoxicaciones por plaguicidas reportadas al sistema de vigilancia en salud pública (SIVIGILA) en el departamento del Quindío fue de 255 casos y los municipios con el mayor número de reportes fueron Armenia y Montenegro, la mayoría por exposición agrícola de tipo ocupacional (1).

Los plaguicidas organoclorados (OCP) se caracterizan por ser altamente liposolubles y tóxicos. Su gran estabilidad fisicoquímica los hace muy persistentes y bioacumulables, son altamente efectivos contra las plagas, por lo que aumentan la producción y el rendimiento agrícola, pero su elevada toxicidad y uso desmesurado afecta tanto a los ecosistemas como a los agricultores, por lo que han sido regulados y ampliamente estudiados (11-21).

La microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME, dispersive liquid-liquid microextraction, por sus siglas en inglés) es una técnica muy útil, económica, rápida, segura y eficiente que permite la limpieza y preconcentración de microcontaminantes orgánicos a microescala (22-26). Consiste en separar los interferentes presentes en un pequeño volumen de una matriz líquida empleando un agente dispersante y, en retirar los analitos usando pequeños volúmenes de un agente extractante (disolvente). En este sentido, para determinar la posible residualidad de OCP en el suero sanguíneo de trabajadores agrícolas, se utilizó la DLLME asistida con sonicación, en conjunto con cromatografía de gases y un detector de microcaptura de electrones (GC- μ ECD).

Materiales y métodos

Se realizó un estudio descriptivo en trabajadores del sector agrícola (TSA) y sus compañeros permanentes del Departamento del Quindío entre los meses de marzo y octubre de 2014; se seleccionaron aleatoriamente el 50% de los municipios productores de plátano y café; las fincas se seleccionaron de bases de datos de las asociaciones de plataneros, Umatas y Secretaría de Agricultura. Se incluyeron TSA que hubieran desempeñado su actividad por más de 4 meses en las fincas seleccionadas, que tuvieran mínimo 18 años y que firmaran el consentimiento informado.

Equipos

Durante el proceso de preparación y extracción se empleó un ultrasonido BRANSON 3510, un vortex SCIOLOGEX MX-S, una centrifuga HETTICH EBA 20 y una balanza PRECISA XB 220^a. Para la determinación de los residuos de plaguicidas se utilizó un cromatógrafo de gases 6890N Agilent Technologies dotado con automuestreador, inyector split-splitless, detector de μ ECD y una unidad electrónica con el software controlador Chemstation. La columna cromatográfica empleada fue una Agilent J&W HP-5 (30 m x 0,320 mm x 0,25 μ m) 95% methylpolysiloxane, 5% phenyl.

Toma de muestras

Los trabajadores se escogieron al azar dentro de los principales municipios productores. Se tomó una muestra a cada participante; las muestras sanguíneas se tomaron después de 12 h de ayuno por punción venosa en tubo seco, el suero se obtuvo por centrifugación a 2500 rpm durante 15 min, a 4 °C, luego fue separado en microtubos y almacenado a -20 °C hasta su extracción y análisis cromatográfico.

Microextracción Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME)

Las muestras de suero sanguíneo se descongelaron a temperatura ambiente y se manipularon el menor tiempo posible en un tubo vacutainer de vidrio de 7 mL. Al ser una matriz lipídica con gran contenido de proteínas, se empleó metanol grado HPLC como agente dispersante a igual volumen de la muestra de suero (200 μ L) y luego se adicionaron 3 mL del agente extractante, n-hexano grado cromatográfico. Luego de un vórtex de 2 min, el extracto se dejó en sonicación durante 10 min con el

Tabla 1. Datos cuantitativos al evaluar la recuperación de la técnica de DLLME. Concentración teórica [TEO], concentración experimental [EXP], porcentaje de recuperación (%REC).

Extracción	[TEO] ng/mL	[EXP] ng/mL	%REC
1	641	593,90	92,65
2	641	604,33	94,27
3	641	558,06	87,17
4	641	581,01	90,64
5	641	563,43	87,89

fin de asistir la disolución de los plaguicidas, luego se centrifugó a 3500 rpm durante 3 min para romper las emulsiones, favorecer la extracción y evitar interferencias en el extracto, después se decantó para separar la fase líquida de la fase sólida y a ésta última se le adicionaron de nuevo 3 mL del agente extractante y se repitió el proceso hasta unir las dos fases líquidas finales y obtener un extracto limpio. Por último, se tomó 1 mL del extracto y se le adicionaron 0,2 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) para eliminar la fase acuosa y posibles interferentes. Al final se obtuvo un extracto idóneo para la inyección en el cromatógrafo de gases.

Curvas de calibración

A partir de una mezcla de 20 OCP a 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, Mix AB#1 RESTEK en hexano:tolueno (1:1, v/v) con pureza entre 96,9 a 99,9% se preparó una solución madre de 250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ y partiendo de la solución madre se prepararon soluciones patrón de 3, 5, 10, 25, 50 y 250 ng/mL para los niveles de concentración de la curva. Se empleó 4,4-dibromobifenilo como estándar interno (ISTD). Las soluciones se prepararon utilizando n-hexano MERCK grado cromatográfico. Se empleó suero sanguíneo libre de plaguicidas como blanco matriz que fue dopado con las soluciones patrón y con 70 μL del ISTD a 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Análisis cromatográfico

El automuestreador se configuró para inyectar 2,5 μL de muestra. Las temperaturas del inyector y del detector permanecieron a 250 y 300 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente. La temperatura del horno se programó de 140 $^{\circ}\text{C}$ hasta 180 $^{\circ}\text{C}$ (durante 5 min) a razón de 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, de 180 $^{\circ}\text{C}$ hasta 200 $^{\circ}\text{C}$ (durante 3 min) a razón de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ y de 200 $^{\circ}\text{C}$ hasta 260 $^{\circ}\text{C}$ (durante 2 min) a razón de 12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$. El tiempo de la corrida cromatográfica para la resolución total de los analitos fue de 29,6 min.

Resultados y discusión

La técnica de extracción de los analitos resultó ser satisfactoria, pues tal y como se muestra en la Tabla 1, los porcentajes de recuperación fueron mayores al 87%. Además, se obtuvieron perfiles cromatográficos con picos bien definidos y líneas base poco fluctuantes (Figura 1) que confirman la reducción del efecto matriz durante el proceso de extracción, a pesar de la complejidad de la muestra. El método de análisis desarrollado fue validado determinando la linealidad del sistema (27), la sensibilidad, el límite de detección y el límite de cuantificación.

Tabla 2. Datos analíticos obtenidos a partir de las curvas de calibración de los 20 OCP. Tiempo de retención (t_r), coeficiente de determinación (r^2), límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ) y Linealidad.

OCP	t_r (min)	r^2	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	Linealidad (%)
Alfa-BHC	9,09	0,9997	0,0260	0,0789	99,21
Beta-BHC	10,17	0,9996	0,0453	0,1374	98,62
Gamma-BHC	10,45	0,9998	0,0204	0,0619	99,38
Delta-BHC	11,60	0,9998	0,0205	0,0624	99,37
Heptacloro	14,18	0,9997	0,0276	0,0839	99,16
Aldrin	16,24	0,9997	0,0301	0,0912	99,08
Heptacloro Epóxido	18,91	0,9996	0,0318	0,0964	99,03
Gamma Clordano	20,56	0,9997	0,0291	0,0884	99,11
Endosulfan I	21,39	0,9996	0,0368	0,1118	98,88
Alfa Clordano	21,69	0,9996	0,0326	0,0988	99,01
Dieldrin	23,39	0,9997	0,0283	0,0859	99,14
4,4-DDE	23,61	0,9997	0,0255	0,0773	99,22
Endrin	24,58	0,9997	0,0282	0,0855	99,14
Endosulfan II	25,06	0,9996	0,0423	0,1281	98,72
4,4-DDD	25,64	0,9997	0,0374	0,1135	98,86
Endrin Aldehído	25,87	0,9996	0,0433	0,1312	98,69
Endrin Cetona	26,72	0,9998	0,0269	0,0818	99,18
4,4-DDT	26,94	0,9997	0,0276	0,0839	99,16
Endosulfan Sulfato	28,08	0,9996	0,0351	0,1066	98,93
Metoxicloro	28,69	0,9997	0,3392	0,1188	98,81

Se calcularon números analíticos de mérito a partir de los resultados de las curvas de calibración interna de cada analito, reportando una alta linealidad y sensibilidad con coeficientes de correlación mayores que 0,9996 para todos los plaguicidas. En la Tabla 2 se muestran los datos obtenidos. Los límites de detección y de cuantificación fueron calculados según Miller y Miller (28), y el porcentaje de linealidad se calculó por medio de la ecuación [1].

$$\%Lin = 100 \left(1 - \frac{Sb}{b}\right) \quad [1]$$

Dónde: Sb= desviación estándar de la pendiente. b= pendiente.

Se analizaron 166 muestras, encontrándose niveles elevados de OCP en el 55% de las personas implicadas en este estudio. La Tabla 3 muestra

la residualidad de los plaguicidas encontrados, ordenados según municipio, número de muestras en que se detectó cada OCP y la concentración promedio del total de muestras.

En los municipios de Buenavista, Génova y Quimbaya predominó la presencia de gamma-BHC (más conocido como lindano) y de heptacloro, plaguicidas prohibidos en todas sus presentaciones por su elevada toxicidad al medio ambiente y a los seres humanos; estos pueden generar daño hepático y renal, hemorragias, náuseas, convulsiones, hiperexcitación del sistema nervioso central y/o hasta la muerte (20, 21, 25, 30). En el municipio de Córdoba 12 personas dieron resultados positivos de la concentración de endosulfan sulfato, uno de los plaguicidas más peligrosos y restringidos en el mundo por su elevadísima toxicidad en todo tipo de organismos (20, 21, 25, 31), su uso está prohibido en la Unión Europea y hasta el momento en 60 países (20, 21, 25, 32).

Tabla 3. Clasificación de los resultados obtenidos en muestras reales según municipio. Concentración promedio [prom].

Municipio	OCP	Muestras	[prom] (ng/mL)
Córdoba	4,4-DDE	2	96,28
	Endosulfan Sulfato	12	11,43
Génova	Gamma-BHC	21	126,15
	Heptacloro	21	129,38
	Metoxicloro	1	7,46
Buenavista	Alfa-BHC	10	103,06
	Gamma-BHC	31	125,19
	Heptacloro	31	125,54
	4,4-DDE	2	77,23
Quimbaya	Alfa-BHC	3	91,49
	Gamma-BHC	21	76,19
	Heptacloro	7	126,83
	Endrin Aldehído	3	122,89
	Endosulfan II	2	80,53
	4,4-DDE	8	70,91

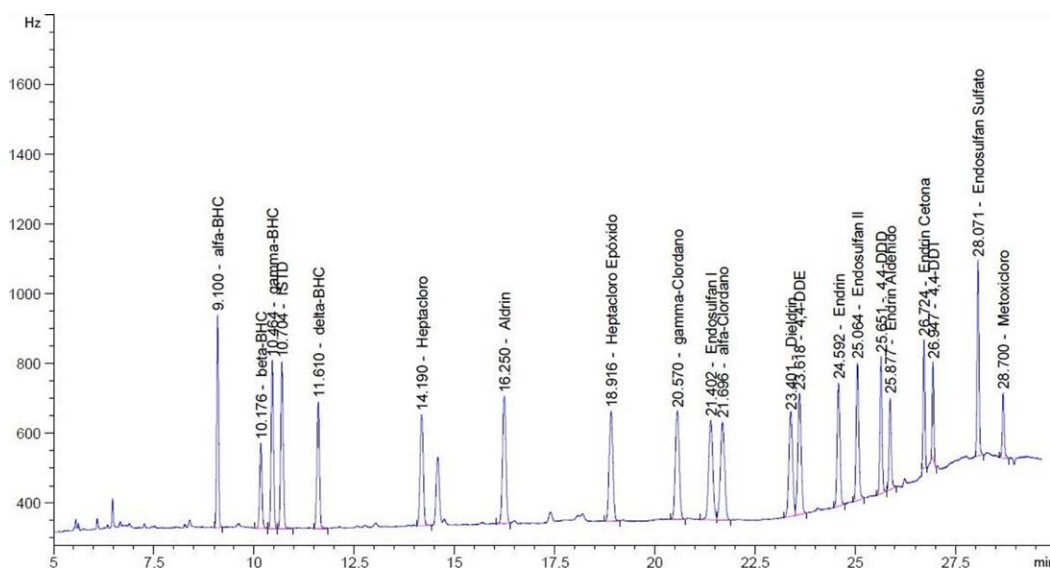


Figura 1. Perfil cromatográfico de OCP en suero sanguíneo. Barrido completo. 50 ng/mL.

En general las cifras que presenta la Tabla 3 son críticas, dado que todos los OCP encontrados en las muestras reales están prohibidos por la legislación nacional debido a su alta toxicidad. Sin embargo, los resultados encontrados muestran que aún se siguen utilizando en el contexto agrícola y que su persistencia en el organismo es elevada. Esta situación es producto del poco control que ejerce el estado en la entrada y venta ilegal de plaguicidas en el país.

Conclusiones

Las metodologías de extracción y análisis de OCP en pequeños volúmenes de suero sanguíneo demostraron ser idóneas para la determinación fehaciente de la residualidad de estos contaminantes químicos, pues no se tuvieron problemas con el efecto matriz y las señales cromatográficas no mostraron fluctuaciones significativas. Estas estrategias de análisis pueden ser utilizadas de manera rutinaria para análisis toxicológicos internos y/o externos a la Universidad.

Este estudio determinó que se continúan empleando de manera indiscriminada, plaguicidas restringidos por su elevada toxicidad para el medio ambiente y los seres humanos. Estos plaguicidas representan un riesgo en la medida en que pueda llegar a personas dentro y fuera del departamento a través de los alimentos y las fuentes de agua. Con base en los resultados se evidencia la constante exposición y persistencia de los OCP en los trabajadores agrícolas y, se hace hincapié en la falta de concienciación, normatividad, vigilancia, control, monitoreo y uso de los elementos de protección personal para evitar el aumento de enfermedades en el departamento que puedan verse influenciadas por la presencia de residuos de plaguicidas.

Agradecimientos

Proyecto financiado por Colciencias 1113-569-33303- contrato 401-2013, y la Universidad del Quindío.

Referencias

- Gobernación del Quindío Secretaria de Salud Departamental. Colombia. 2012. Disponible en: <http://www.minsalud.gov.co/plandecenal/mapa/Analisis-de-situacion-de-salud-del-departamento-del-Quindio.pdf>. [Consultado el 10 de enero de 2014].
- Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). Colombia. 2013. Disponible en: <http://www.cepal.org/colombia/noticias/documentosdetrabajo/6/51446/EscalafonColombia.pdf>. [Consultado el 10 de enero de 2014].
- Cejudo, E.; Meza, M.; Balderas, J. Exposición a plaguicidas organoclorados en niños indígenas de Potam, Sonora, México. *Revista Ra Ximhai*. 2012. **8**: 121-127.
- Delisle, H.; Azandjeme, C. High serum organochlorine pesticide concentrations in diabetics of a cotton producing area of the Benin Republic (West Africa). *J. Environment International*. 2014. **69**: 1-8.
- Gutierrez, J. Determinación de plaguicidas organoclorados y organofosforados en tomates de mercados de cadena en las ciudades de Pereira y Armenia, Colombia. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*. 2009. **8**: 165-171.
- Cortés, C. Alternativas de tratamiento de aguas residuales con plaguicidas provenientes de actividades agrícolas. Tesis de grado, 2012, p. 30-35.
- Navas, S. Nivel de colinesterasa plasmática en una población con exposición directa a plaguicidas en el área rural del municipio de ocaña, norte de Santander. Tesis de grado, 2010, p. 19-24.
- Mosquera, D. Estandarización de un método para la cuantificación de pesticidas organoclorados y organofosforados en suelos por cromatografía de gases con detector FID y ECD. Tesis de grado, 2012, p. 23-30.
- Instituto Colombiano Agropecuario ICA. Estadísticas de comercialización de plaguicidas químicos de uso agrícola. Colombia. 2011. Disponible en: [http://www.ica.gov.co/Areas/Agricola/Servicios/Regulacion-y-Control-de-Plaguicidas-Quimicos/Estadisticas-\(1\)/2010/Comercializacion-plaguicidas-2010\(int\)-\(4\).aspx](http://www.ica.gov.co/Areas/Agricola/Servicios/Regulacion-y-Control-de-Plaguicidas-Quimicos/Estadisticas-(1)/2010/Comercializacion-plaguicidas-2010(int)-(4).aspx). [Consultado el 10 de enero de 2014].
- Instituto Nacional de Salud. Protocolo de Vigilancia en Salud Pública. Intoxicaciones por Sustancias Químicas. Colombia. 2014. Disponible en: <http://www.ins.gov.co/lineas-de-accion/Subdireccion-Vigilancia/sivigila/Protocolos%20SIVIGILA/PRO%20Intoxicaciones.pdf>. [Consultado el 16 de enero de 2014].
- Calva, L.; Torres M. Plaguicidas Organoclorados. *Revista Contactos*. 1998. **30**: 35-46.
- Villadiego, A. Validación de un método para el análisis de plaguicidas organoclorados en tejido adiposo. *Rev. Invest. Univ. Quindío. (Col.)*. 2013. **24(1)**: 146-152.
- Romedi, A. Validación de metodología para el análisis de residuos de plaguicidas en agua para consumo humano. *Revista de Salud Pública (XV)*. 2011. **2**: 27-35.
- Beceiro, E. Optimisation and validation of a solid-phase microextraction method for simultaneous determination of different types of pesticides in water by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatography A*. 2007. **1141**: 165-173.
- Yenisoy, S. Validation and uncertainty assessment of rapid extraction and clean-up methods for the determination of 16 organochlorine pesticide residues in vegetables. *J. Analytica Chimica Acta*. 2006. **571**: 298-307.
- Cooney, M. Organochlorine pesticides and endometriosis. *J. Reproductive Toxicology*. 2010. **30**: 365-369.
- Agudo, A. Serum levels of organochlorine pesticides in healthy adults from five regions of Spain. *J. Chemosphere*. 2009. **76**: 1518-1524.
- Chang, Y. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human serum from urban areas in Korea. *J. Chemosphere*. 2008. **73**: 1625-1631.
- Rivera, L. Quantification of low levels of organochlorine pesticides using small volumes ($\leq 100 \mu\text{L}$) plasma of wild birds through gas chromatography negative chemical ionization mass spectrometry. *J. Environmental Pollution*. 2006. **148**: 654-662.
- Goñi, F. High throughput method for the determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in human serum. *J. Chromatography B*. 2007. **852**: 15-21.
- Gutiérrez J.; Parra, C.; Blanch, D.; Zuluaga D.; Zárate M.; Rojas A.; Nieto M.; Londoño A. Determinación de residuos de plaguicidas en trabajadores agrícolas del municipio de Barcelona, Quindío-Colombia. *Revista Chilena de salud pública*. 2014. **18 (3)**: 263-273.
- Fernandez, J. A novel dispersive liquid-liquid micro extraction (DLLME) gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) method for the determination of eighteen biogenic amines in beer. *J. Food Control*. 2012. **25**: 380-388.
- Bernardo, M. Determination of aromatic compounds in eluates of pyrolysis solid residues using HS-GC-MS and DLLME-GC-MS. *Talanta*. 2009. **80**: 104-108.
- Jovanov, P.; Guzsány V. Development of multiresidue DLLME and QuEChERS based LC-MS/MS method for determination of selected neonicotinoid insecticides in honey liqueur. *J. Food Research International*. 2014. **55**: 11-19.

25. Köck, M. A. Plaguicidas polares en el medio ambiente: Análisis, presencia y evaluación de riesgo. Tesis doctoral, 2014, p. 44-52.
26. Cortada, C. Nuevas metodologías y aplicaciones de las técnicas de microextracción líquido-líquido para la determinación de contaminantes orgánicos. Tesis doctoral, 2012, p. 17-22.
27. Jurado, J. Aplicación de Microsoft Excel a la química analítica: validación de métodos analíticos. 2008. Disponible en: <http://personal.us.es/jmjurado/docs/AQAEXCEL.pdf>. [Consultado el 13 de mayo de 2014].
28. Miller, J.; Miller, J. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Madrid, Pearson-Prentice Hall, pp: 125-127. 2002.
29. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Estados Unidos. 2013. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts90.pdf. [Consultado el 19 de septiembre de 2014].
30. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Estados Unidos. 2013. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts12.pdf. [Consultado el 19 de septiembre de 2014].
31. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Estados Unidos. 2013. Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts41.pdf. [Consultado el 19 de septiembre de 2014].
32. El Endosulfán y sus Alternativas en América Latina-Resumen. México. 2009. Disponible en: http://ipen.org/sites/default/files/documents/ipen_alt_endosulfan_latam_summary-es.pdf. [Consultado el 27 de octubre de 2014].

Article citation:

Bedoya, S.; García R., A.; Londoño F., A. L.; Restrepo C., B. Determinación de residuos de plaguicidas en suero sanguíneo de trabajadores de cultivo de café y plátano. *Rev Colomb Quim.* 2014. 43(3): 11-16. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v43n3.53588>