

Degradación de fungicidas utilizados en cultivos de banano mediante procesos fotoquímicos

Fungicide degradation used in banana crops by photochemical processes

*Olga González¹; Javier Araña³; Oscar González³; Tatiana Zamora²; Michael Rendón^{1,2}; Laila Santana¹; Inés Aguirre¹

¹Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador

²Universidad de Guayaquil, Ecuador

³Universidad De Las Palmas De Gran Canaria, España

*omgonzal@espol.edu.ec

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo implicó el estudio de la degradación de dos fungicidas de amplio uso en el cultivo de banano (propiconazol y difenoconazol) mediante la aplicación de técnicas avanzadas de oxidación, y demostrar el comportamiento y eficacia en la eliminación de estos contaminantes contenidos en las aguas de desecho, como producto del lavado del banano. Es evidente que desde la siembra hasta la comercialización de productos agrícolas como el banano es imperativa la aplicación de pesticidas para mantener la integridad del producto y que este cumpla con las normas vigentes nacionales e internacionales de seguridad alimentaria. Considerando la problemática e impacto generados por la contaminación del agua utilizada para el lavado del banano es necesario el desarrollo de alternativas de tratamiento o purificación para remover este tipo de contaminantes. La aplicación de la fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) y el proceso Fenton y foto-Fenton (con luz UV) sobre los fungicidas fueron ensayados en diferentes condiciones y la degradación seguida por cromatografía líquida. Las reacciones de degradación fotocatalíticas con el catalizador Evonik P25 demuestran ser satisfactorias para los dos compuestos. También, se comprobó específicamente que la fotocatalisis heterogénea es efectiva para ambos fungicidas, obteniéndose una degradación superior al 98% para los dos contaminantes. Las reacciones foto Fenton pudieron alcanzar porcentajes de 99% de degradación, y 70% de mineralización para propiconazol y 63 % para difenoconazol; concluyendo que la técnica de mayor eficacia y eficiencia en la degradación y mineralización de los pesticidas es el proceso foto-Fenton.

Palabras clave: Difenoconazol, Propiconazol, Banano, Degradación Fotoquímica, Proceso Fotofenton.

ABSTRACT

The objective of the present work is to study the degradation of two fungicides widely used in banana cropping (propiconazole and difenoconazole) by applying advanced oxidation techniques to demonstrate their behavior and efficacy in removing contaminants contained in wastewater because of banana washing. In the whole process, from the planting of agricultural products such as banana to their commercialization, it is imperative to apply pesticides to maintain the integrity of the product so that it complies with current national and international standards of food safety. Considering the problem and impact that is generated by the contamination of the water used for washing bananas, it is necessary to develop treatment or purification alternatives to remove this type of contaminants. The application of heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide (TiO_2) and the Fenton and photo-Fenton processes (UV light) was the object of the study. Such processes were followed by the subsequent analysis of the samples, using the liquid chromatography technique. Photocatalytic reactions with the catalyst degradation Evonik P25 proved to be satisfactory for the two compounds. It was also found that TiO_2 heterogeneous photocatalysis is effective for the degradation of propiconazole and difenoconazole fungicides, resulting in a degradation higher than 98% for both pollutants. The photo-Fenton reactions could reach percentages of degradation of 99%, and propiconazole mineralization reached values of 70%. Difenoconazole mineralization values reached a percentage of 63%. The results showed that the most effective and productive technique in the degradation and mineralization of pesticides is the photo-Fenton process.

Keywords: Difenoconazole, Propiconazole, Banana, Photochemical Degradation, Photofenton Process.

INTRODUCCIÓN

Las aspersiones aéreas de pesticidas utilizados para evitar el desarrollo de enfermedades en el cultivo de banano dependen del modo de aplicación y de las condiciones meteorológicas, por lo que generalmente éstas no se aprovechan, dejando sin cubrir hasta el 90 % de la superficie afectada por los patógenos (Gil, Y; Sinfort, C, 2005). Gran parte de los pesticidas aplicados se pierden en la atmósfera (Van Den Berg et al., 1999) por volatilización, por deriva e influencia del viento, dependiendo de sus propiedades físicas como presión de vapor, temperatura y humedad (Sauret, Wortham, Putaud, & Mirabel, 2008); con lo cual puede esperarse que los sistemas acuáticos y terrestres cercanos, así como los alimentos presenten algún grado de contaminación (Henriques, Jeffers, Leacher, & Kendall, 1997), lo que ha despertado el interés en estudios sobre la detección de fungicidas, métodos de análisis, degradación

y el grado de afectación a la salud (Martínez-Bolaños et al., 2012), fundamentalmente de aquellos que habitan cerca de las plantaciones.

Difenoconazol (DFCNZ) y propiconazol (PCNZ) son fungicidas de amplio espectro de la familia de los triazoles (Wang, Z; Yang, T; Qin, D; Gong, Y; Ji, Y, 2008), que actúan como inhibidores de la biosíntesis del ergosterol de las membranas celulares, deteniendo el desarrollo de los patógenos.

Existe numerosa bibliografía que hace referencia a las aplicaciones de propiconazol y difenoconazol en una amplia gama de cultivos debido a su capacidad para controlar diversas enfermedades de hongos (Obanor, F; Jaspers, M; Eirian, E; Walter, M, 2008); (Gachango, E; KirK, W; Schaffer, R, 2012). Sin embargo, también presentan una eficacia variable que depende de los diferentes géneros de hongos. La literatura científica también presenta algunos estudios de disipación de ambos fungicidas; entre ellos, los de DFCNZ

en arroz (Wang, Wu, & Zhang, 2012) manzanas, uvas (Banerjee, K., Oulkar, D., Patil, S., Dasgupta, S., & Adsule, P., 2008) y suelos (Thom, E; Ottow, C; Benckiser, G, 1997) siguiendo una cinética de primer orden. Estudios experimentales realizados por Bing et al. (2009) sobre la degradación de PCNZ y DFCNZ en suelos tropicales dieron como resultados que el tiempo de vida media es de 15,8 y 13,8 días respectivamente, y que los residuos de los fungicidas eran inferiores a 1 mg.kg^{-1} en un tercer muestreo. (Han, B; Chen, L; Peng, L, 2009).

Aparte de la degradación natural en suelos de tipo arcilloso, se ha podido degradar el DFCNZ depositado sobre una superficie de cuarzo en presencia de oxidantes atmosféricos con una constante de degradación de $7,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (radicales $\text{HO}\cdot$) y por ozonólisis siguiendo modelos Langmuir Rideal (LR) y Langmuir-Hinschelwood (LH) en los procesos de reacción. Los resultados obtenidos en ambas experiencias muestran que el tiempo de vida atmosférica del DFCNZ es del orden de varios meses, lo que significa que este plaguicida es relativamente persistente, y puede ser transportado a largas distancias (Al Rashidi, M; El Mouden, O; Chakir, A, 2011). Sin embargo, en la literatura disponible no han sido encontrados estudios realizados de degradación por fotocátalisis heterogénea y homogénea o por medio de reacciones Fenton en ausencia de irradiación UV.

Por otra parte, varias técnicas analíticas han sido validadas y empleadas para determinar las concentraciones de los PCNZ y DFCNZ en aguas superficiales y subterráneas, entre ellas GC-MS basadas en el método DI-SPME (Menezes, A; Neves dos Santos, F; de P. Pereira, P.A., 2010), LC-MS/MS (Zamora, T; Pozo, O; López, F; Hernández, F, 2004), de fundamental importancia para el seguimiento del proceso de degradación de los compuestos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Propiconazol y Difenocozazol (Sigma Aldrich) de 99,5 % de pureza en ambos casos, Acetonitrilo

(Panreac) grado HPLC, Sulfato de sodio heptahidratado $\text{NaSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 99% de pureza (Sigma Aldrich), Peróxido de hidrógeno H_2O_2 al 30% w/w (Sigma Aldrich), Ácido Sulfúrico H_2SO_4 grado 96% (Panreac), Hidróxido de sodio NaOH de 98% (Panreac). Dióxido de Titanio: 80% Anatasa - 20% rutilo, área superficial de $52 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ancho de banda: 3,18 eV, tamaño promedio de partícula: 27nm (Evonik-P25).

Equipos y materiales

REACCIONES DE DEGRADACIÓN: Para los ensayos de degradación se empleó un sistema acoplado de reactores batch de vidrio de 250 ml de capacidad, equipo de aireación con motor Tetrattec APS50, agitador magnético modelo IKAMAG3671000. Un medidor de pH (Crison modelo Basic 20) fue utilizado para ajustar el pH de las soluciones antes de ejecutar las reacciones de degradación. Lámpara UV (modelo HB 175 - Philips) de 75 W, equipada con cuatro tubos con espectro emisión de 300 a 400 nm fue empleada como fuente de radiación UV.

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO Y CARBONO ORGÁNICO TOTAL: El análisis de los productos de las reacciones se realizó en un sistema de Cromatografía líquida de Alta Eficiencia marca Varian con detector de arreglo de diodos (248 nm), y un detector UV-Visible (210 nm). La separación cromatográfica de los compuestos se realizó en una columna de fase reversa Discovery C18 de 250 mm x 4.6 mm DI., tamaño de partícula de 5 μm . La fase móvil fue en modo isocrático de 60:40 (V/V) de Acetonitrilo - Agua, con un flujo constante de 1 y 1,2 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Adicionalmente, la determinación de carbono orgánico total se llevó a cabo en un analizador de Carbono Orgánico Total (COT) VCSH (Shimadzu).

Procedimiento

REACCIONES DE DEGRADACIÓN: Las reacciones de degradación se realizaron a 25°C con una concentración de 100 ppm de propiconazol y, difenocozazol de 12 ppm (Figura 1), mezclando 200 mL de la solución de fungicida y 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de catalizador de TiO_2 Evonik-P25, bajo aireación continua durante toda la reacción y agitación de 700 rpm. Se efectuaron las reacciones a valores de pH de

3, 5 y 7 para determinar la mayor degradación y mineralización. Para ajustar el pH a 3, 5 y 7 se agregaron unas gotas de una solución de ácido sulfúrico 0,1N, o de hidróxido de sodio 0,1N. El reactor fue colocado dentro de una cámara revestida con papel aluminio frente a la lámpara UV y se recogieron 15 mL de alícuota de la muestra, sucesivamente, para los ensayos a diferentes tiempos (0, 10, 30, 60, 90 y 120 min).

Por otra parte, las reacciones Fenton y Fotofenton se realizaron adicionando 25, 30 y 40 mg. L⁻¹ de sulfato de hierro (II) y 250, 500 y 1000 µL de peróxido de hidrógeno a un pH de 3, y se tomaron alícuotas desde 15 minutos hasta 24 horas.

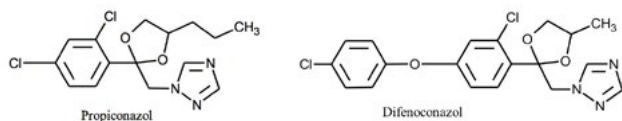


Figura 1. Estructura química de fungicidas en estudio

Todas las porciones recogidas fueron llevadas al analizador de carbono orgánico total.

Análisis cromatográfico: El seguimiento de la degradación del propiconazol y difenoconazol se realizó por HPLC, de acuerdo a las condiciones analíticas descritas. Para el efecto se comprobó la linealidad del método analítico para PCNZ y DFCNZ, de acuerdo a la inyección por triplicado de soluciones de ambos compuestos a diferentes niveles de concentración.

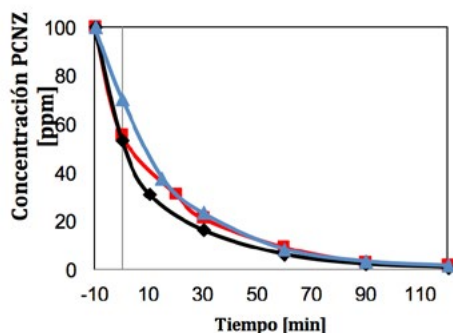


Figura 2. Cinética de foto degradación de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

El análisis de carbono orgánico total también se realizó por triplicado para cada muestra recogida en los tiempos de reacción. El analizador mostró la linealidad de los resultados y la desviación estándar de cada análisis mediante la curva de calibración preparada, cuyos datos se ajustaron a un modelo de mínimos cuadrados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Degradación de Propiconazol con fotocatalisis con TiO₂

EFFECTO DEL pH

La degradación fotocatalítica del propiconazol con P25 fue estudiada a pH 3, 5 y 7. Los resultados se muestran en las Figuras 2 y 3. Con la adición de P25 la concentración inicial de propiconazol fue decreciendo de 100 a 53 ppm a pH 3 y 5, mientras que a pH 7, la concentración adsorbida fue de 30 ppm. Pese a la diferencia de adsorción, las velocidades de degradación a los diferentes valores de pH son muy similares, por lo que, se puede afirmar que la degradación es independiente del pH. Según los resultados del COT, la carga orgánica se mantiene sobre los 50 ppm a los 120 min en el ensayo a pH 7, siendo mayor en este caso, y sin diferencias sustanciales a los demás valores de pH.

EFFECTO DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

De acuerdo a la Figura 4 no se producen cambios

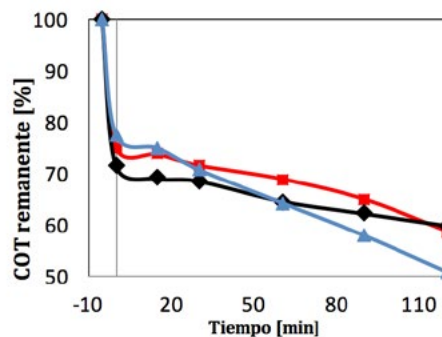


Figura 3. Mineralización de 0.292 mM de PCNZ (100 ppm) con 1 g·L⁻¹ de P25 a diferentes valores de pH: (■) pH_i 3, (◆) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

en la velocidad de degradación del PCNZ a pH 5 con respecto a las cantidades agregadas de H_2O_2 ; sin embargo, se observa un incremento de la velocidad de mineralización del pesticida (Figura 5), debido al aporte del peróxido como una fuente adicional de radical hidroxilo en la oxidación de los productos intermedios de la degradación.

DEGRADACIÓN POR EL PROCESO FENTON Y FOTO-FENTON

En la Tabla 1 se puede apreciar que las reacciones del PCNZ en ausencia de luz, con 25 ppm y 30 ppm de Fe^{2+} sólo llegan a mineralizar el 2% del contaminante, mientras que la cantidad adicional

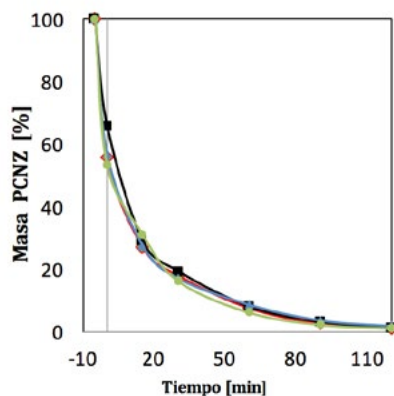


Figura 4. Efecto de la adición de H_2O_2 en la reacción de PCNZ- $C_i = 0.292$ mM, 1 g·L⁻¹ de P25 y (♦) 50, (■) 100 y (▲) 200 μ L H_2O_2 , (●) sin

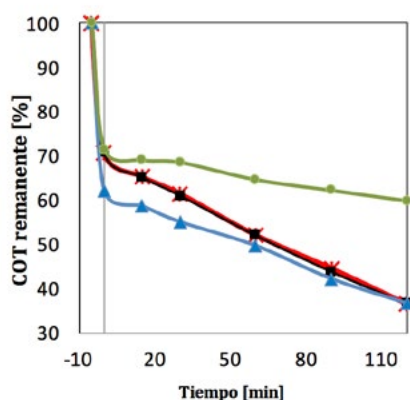


Figura 5. Efecto del H_2O_2 en la mineralización de PCNZ- $C_i = 0.292$ mM-100 ppm, 1 g·L⁻¹ de P25 y (♦) 50, (■) 100 y (▲) 200 μ L H_2O_2 , (●) sin

de Fe^{2+} (40 ppm) reacciona con el peróxido que genera los radicales hidroxilos necesarios para oxidar la molécula y promover su mineralización.

La misma tabla muestra el incremento rápido de la mineralización de propiconazol con diferentes cantidades de H_2O_2 , logrando mineralizar el 26,08% con 1000 μ L de $H_2O_2 \cdot L^{-1}$. No se evidenció un detrimento de la mineralización al experimentar con concentraciones de hasta 1000 μ L·L⁻¹ de

Tabla 1: Comparación de los resultados de las reacciones del PCNZ mediante el proceso Fenton y foto-Fenton

Concentración PCNZ [ppm]	Concentración Fe^{2+} [ppm]	Concentración H_2O_2 [μ L·L ⁻¹]	Mineralización [%]
100	25	250	2
	30	250	2
	40	250	20,58
	40	250	15,6
	40	500	23,35
	40	1000	26,08
100 + UV	40	1000	75,26

H_2O_2 , esto indica que la proporción entre las concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 es adecuada para generar la suficiente cantidad de radical hidroxilo que inducen la mayor mineralización. La reacción por Fotofenton demuestra que la acción de la luz en los procesos de degradación de los fungicidas es efectiva, pues logró la mineralización del 75.26%.

Degradación de Difenoconazol con fotocatalisis con TiO_2

EFFECTO DEL PH

En la Figura 6, se observa al inicio de la reacción, la degradación del contaminante a todos los valores de pH, llegando a los 15 minutos a: 0,41 ppm a pH 7; 0,08 ppm a pH 5 y 0,07 ppm a pH 3. Sin embargo la dependencia de la mineralización de DFCNZ con respecto al pH inicial no sigue la misma tendencia como lo muestra la Figura 7, esto se explica por el comportamiento de la reacción frente al pH. El DFCNZ posee un $pK_a = 1.07$, lo que le confiere características ácidas; el punto cero de carga del fotocatalizador P25 es pH 6,25

y un pH menor a este valor provoca que la superficie del fotocatalizador quede cargada positivamente y favorezca la adsorción de la molécula de DFCNZ y su posterior oxidación. La adsorción del DFCNZ sobre el P 25 es importante, cuyo valor máximo de 85% fue a pH 5 y la degradación del DFCNZ a todos los valores de pH es casi completa lo que demuestra que es independiente de la adsorción.

Por ser un compuesto no polar, el mecanismo de degradación parece probable por la ruptura del anillo de oxalano favoreciendo la formación de radicales e intermedios catiónicos, como paso previo para la hidroxilación de la fracción alquílica proveniente del oxalano. La adsorción del

trar que la concentración óptima de sulfato de hierro heptahidratado y peróxido de hidrógeno es $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} (0.45 mM) y $250 \mu\text{L}$ de H_2O_2 por litro de disolución de DFCNZ, ya que se logra mineralizar hasta el 54,65 % de DFCNZ.

La misma reacción efectuada con $500 \mu\text{L}$ de H_2O_2 por litro de disolución de DFCNZ no logra una mejor mineralización, lo que hace suponer que existe un exceso de H_2O_2 que torna la reacción improductiva por la formación de complejos de Fe^{3+} con las especies oxidadas, limitando la degradación de los intermedios.

DEGRADACIÓN POR EL PROCESO FOTOFENTON

El propósito de la luz ultravioleta es favorecer la descomposición de los hidroxo-complejos de

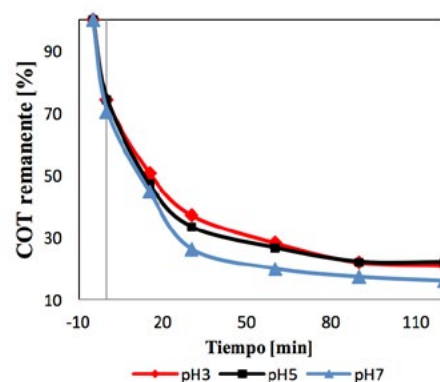
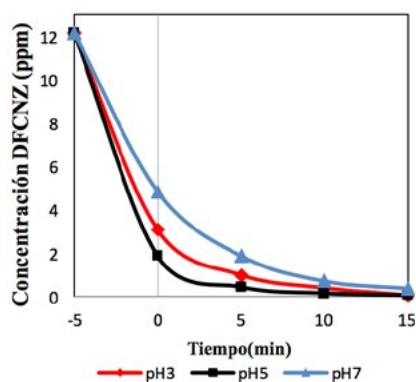


Figura 6 y 7: Cinética de foto degradación (ppm) y mineralización (COT %) de Difenconazol con $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de P25 a diferentes valores de pH: (♦) pH_i 3, (■) pH_i 5, (▲) pH_i 7.

fungicida sobre el catalizador ocurriría a través de los electrones no enlazantes de los átomos de oxígeno del oxalano, para formar compuestos de cadenas abiertas y aromáticos hidroxilados, lo que se ve reflejado en un aumento de la mineralización del DFCNZ.

DEGRADACIÓN POR EL PROCESO FENTON

En la Tabla 2 se muestra que la mineralización del DFCNZ a las 24 horas obtiene mejores resultados con la menor cantidad de Fe^{2+} , lo que indica que el exceso de los iones de Fe^{2+} puede combinarse con los radicales formados dando lugar a la inhibición de la reacción.

Con el análisis de carbono orgánico total para las reacciones Fenton de DFCNZ se pudo encon-

Fe^{3+} en Fe^{2+} . Las mejores condiciones de degradación con radiación UV fueron obtenidas a $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+} y $250 \mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ disolución DFCNZ con un incremento de la mineralización que alcanza el 63,22%.

El estudio permite demostrar el comportamiento de los compuestos bajo las condiciones de degradación ensayadas. Las reacciones de degradación fotocatalíticas con adición del catalizador Evonik P25 demostraron ser eficientes para degradar al propiconazol, obteniéndose mayor efectividad a pH 5 y optimizando la cantidad de peróxido de hidrógeno a $50 \mu\text{L}$. La mineralización generada por fotocatalisis es más lenta que la degradación catalítica encontrándose que el

Tabla 2: Comparación de los resultados de las reacciones del DFCNZ mediante el proceso Fenton y foto-Fenton

CONCENTRACION DFCNZ [PPM]	CONCENTRACION FE ²⁺ [PPM]	CONCENTRACION H ₂ O ₂ [μL.L ⁻¹]	MINERALIZACION [%]
12	25	250	54,65
	25	500	53,62
	30	250	44,02
	30	500	41,96
12 + UV	25	250	63,22

porcentaje de mineralización de propiconazol a pH 5 es del 63%.

Las reacciones Fotofenton pueden alcanzar porcentajes de 99% de degradación y hasta 75% de mineralización para propiconazol. Esto implica la utilización de una mayor cantidad de reactivos o aumentar el tiempo de reacción, ya que estos porcentajes sólo se logran con 40 mg de sulfato de hierro heptahidratado y 1000 μL•L⁻¹ de peróxido de hidrógeno y exposición de luz ultravioleta.

La degradación fotocatalítica del difenoconazol es casi completa sin necesidad de agregar peróxido de hidrógeno y la mineralización en 2 horas fue del 85%. La mayor efectividad de la mineralización del difenoconazol se presenta mediante el proceso foto Fenton con 25 mg de FeSO₄•7H₂O, 250 μL•L⁻¹ de H₂O₂.

Con los resultados obtenidos se puede establecer una comparación entre los procesos de fotocatálisis con el catalizador TiO₂ Evonik P25, el proceso Fenton y Fotofenton y se concluye que la técnica con la cual se obtiene mayor eficacia y eficiencia en la degradación y mineralización de los pesticidas es el proceso Fotofenton

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Al Rashidi, M; El Mouden, O; Chakir, A. (2011). The heterogeneous photo-oxidation of difenoconazole in the atmosphere. *Atmospheric Environ. Atmospheric Environ*, 45, 5997-6003.

Banerjee, K., Oulkar, D., Patil, S., Dasgupta, S., & Adsule, P. (2008). Degradation kinetics and safety evaluation of tetraconazole and difenoconazole residues in grape. *Pest Manag. Sci.*

64(3), 283-289.

- Gachango, E; KirK, W; Schafer, R. (2012). Effects of in-season crop-protection combined with postharvest applied fungicide on suppression of potato storage diseases caused by oomycete pathogens. *Crop Protection*, 41, 42-48.
- Gil, Y; Sinfort, C. (2005). Emission of pesticides to the air during sprayer application: A bibliographic review. *Atmospheric Environment*, 39, 5183-5193.
- Han, B; Chen, L; Peng, L. (2009). Degradation of four fungicides in tropical soils from Hainan, China. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7(1), 197-200.
- Henriques, W., Jeffers, R., Leacher, T., & Kendall, R. (1997). Agrochemical use on banana plantations in Latin America: perspectives on ecological risk. *Toxicology and Chemistry*, 16, 91-99.
- Martínez-Bolaños, L; Téliz-Ortiz, D; Rodríguez-Maciél, J.C.; Mora-Aguilera, J; Nieto-Ángel, D; Cortés-Flores, J; Mejía-Sánchez, D; Nava-Díaz, C; Silva-Aguayo, G. (2012). Fungicides resistance on mycosphaerella fijiensis populations of southeastern México. *Agrociencia*, 46 (7), 707-717.
- Menezes, A; Neves dos Santos, F; de P. Pereira, P.A. (2010). A. Menezes, F. NeDevelopment, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples. *Microchemical Journal*, 96, 139-145.
- Obanor, F; Jaspers, M; Eirian, E; Walter, M. (2008). Greenhouse and field evaluation of fungicides for control of olive leaf spot in New Zealand. *Crop Protection*, 27, 1335-1342.
- Sauret, N., Wortham, H., Putaud, J., & Mirabel, P. (2008). Study of the effects of environmental parameters on the gas/particle partitioning of current-use pesticides in urban air. *Atmospheric Environment*, 42, 544-553.
- Thom, E; Ottow, C; Benckiser, G. (1997). Degradation of the fungicide difenoconazole in a silt loam soil as affected by pretreatment and organic amendment. *Environ.Pollut.*, 96(3), 409-414.
- Van Den Berg, F; Kubiak, R; Benjey, W.G.; Ma-

- jewski, M.S.; Yates, S.R.; Reeves, G.L.; Smelt, H; Van Der Linden, A.M.A. (1999). Emission of Pesticides into the Air. *Water, Air, and Soil Pollution*, 115, 195-218.
- Wang, K., Wu, J., & Zhang, H. (2012). Dissipation of difenoconazole in rice, paddy soil, and paddy water under field conditions. *Ecotoxicology and Environ Safety*, 86, 111-115.
- Wang, Z; Yang , T; Qin, D; Gong , Y; Ji, Y. (2008). Determination and dynamics of difenoconazole residues in Chinese cabbage and soil. *Chinese Chemical Letters*, 19, 969-972.
- Zamora, T; Pozo, O; López, F; Hernández, F. (2004). Residue determination of tridemorph and other fungicides in fruit samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1045, 137-143.