

ESTUDIO ANALÍTICO DE LA HUELLA QUÍMICA DE LA VITICULTURA

Victoria Fernández-Fernández, Miguel Cobo-Golpe, Gabriela Gastro, María Ramil,
Isaac Rodríguez

Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología. Facultad de Química. Instituto de Investigación del Medio Acuático para una Salud Global (iARCUS). Universidade de Santiago de Compostela. Constantino Candeira s.n. Campus Sur, 15782. Santiago de Compostela, España
e-mail: isaac.rodriguez@usc.es

Abstract

La viticultura emplea un volumen elevado de compuestos fitosanitarios para combatir las plagas que afectan a la vid e incrementar la productividad y la rentabilidad de las explotaciones. En este artículo se presentan los posibles medios a los que pueden migrar estos compuestos, así como las herramientas analíticas que permiten seguir su distribución en los mismos, enfatizando sus posibilidades y limitaciones. Además, se discuten nuevas necesidades y retos, entre los que se encuentran la resolución enantiomérica de pesticidas quirales, la determinación de especies aniónicas y el estudio de la interacción entre pesticidas y los residuos de plásticos empleados en viticultura.

1. Introducción

La viticultura juega un papel fundamental dentro del sector primario en España. A una superficie de cultivo próxima a un millón de hectáreas (Estadística de Usos de Suelo Agrícolas. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2020), hay que sumar el valor añadido que supone la elaboración de vino y el hecho de que, un porcentaje importante de superficie dedicada al viñedo no puede ser aprovechada para otros fines agrícolas. Actualmente, la producción de uva para vinificación se centra en el uso de *Vitis vinifera*, variedad altamente susceptible a diferentes enfermedades, entre las que destacan las producidas por hongos. Aunque el sector empieza a centrar su atención en los nuevos híbridos (conocidos como variedades PIWI), que conservan genes de resistencia de las vides americanas a la vez que retienen las características organolépticas de las variedades de *Vitis v.*, actualmente su implantación en España es testimonial, limitándose a centros de investigación [2]. De igual forma, la producción de vinos ecológicos es todavía minoritaria, o inviable, dependiendo de las condiciones ambientales de cada denominación de origen (DO).

Para hacer frente a estos problemas, la viticultura hace un uso extensivo de fungicidas [3], pertenecientes a diferentes familias químicas, con una clara tendencia a incrementar la utilización de principios activos sistémicos, es decir especies cuya acción protectora no sea anulada por episodios de precipitaciones. Al uso de fungicidas hay que sumar la aplicación de insecticidas y herbicidas. En ciertas DO, o subzonas, la aplicación de insecticidas no resulta una opción, sino una obligación para frenar el

avance de especies que actúan como vectores de enfermedades que devastan el viñedo, tal y como ocurre con la flavescencia dorada (Resolución de 20 de enero de 2023. Dirección General de Ganadería, Agricultura e Industrias Agroalimentarias. Declaración de Plaga de Flavescencia Dorada de La Vid. Adopción de Medidas Urgentes de Erradicación, 2023).

2. Distribución de los fitosanitarios empleados en viticultura

La Figura 1 esquematiza una posible distribución de los fitosanitarios empleados en viticultura. En el caso de fungicidas e insecticidas, las aplicaciones se realizan directamente sobre los brotes de la vid, fundamentalmente en primavera y verano, mientras que el uso de herbicidas se concentra a finales de invierno. En ambos casos, uno de los compartimentos que se ve afectado directamente por estos fitosanitarios es el suelo [5]. La erosión asociada a eventos de fuertes precipitaciones, y la penetración de los fitosanitarios en el terreno pueden provocar la contaminación de aguas superficiales y subterráneas, respectivamente [6]. A estos procesos hay que sumar potenciales negligencias, derivadas de la introducción de mangueras de succión en pozos, gestión no adecuada de aguas de lavado de sistemas de pulverización, o de los envases de fitosanitarios, que pueden provocar la contaminación del medio acuático. Adicionalmente, la existencia de derivas durante aplicación de fitosanitarios podría afectar a poblaciones contiguas[7].

Otra línea de transmisión de los fitosanitarios empleados en viticultura es su transferencia directa desde la uva al vino, en el proceso de vinificación. Al igual que cualquier otro alimento vegetal, la uva de vinificación está sometida a los MRLs establecidos por la UE relativa a residuos de pesticidas [8]. Los controles de la administración sobre agricultores, y de las bodegas, o cooperativas, sobre sus proveedores son una realidad. No obstante, estos controles chocan con una serie de limitaciones. Entre ellas, destacan la propia heterogeneidad de la materia prima y la imposibilidad de obtener información en tiempo real. Actualmente, los estudios sistemáticos de residuos de fitosanitarios en vinos, disponibles en la literatura científica [9], son escasos, probablemente debido a la falta de normativa específica para productos elaborados. Sin embargo, desde el punto de vista analítico, el control de fitosanitarios en vino, previamente a su envasado, resulta más asequible y representativo que el control de la uva de

vinificación, sobre todo en zonas con producciones de pequeño volumen. A pesar de ciertas limitaciones, los factores de procesado (PF), recopilados en la base de datos de la EFSA [10], son una herramienta de gran utilidad para intentar correlacionar los MRLs establecidos en uva de vinificación con los niveles máximos aceptables en vino.

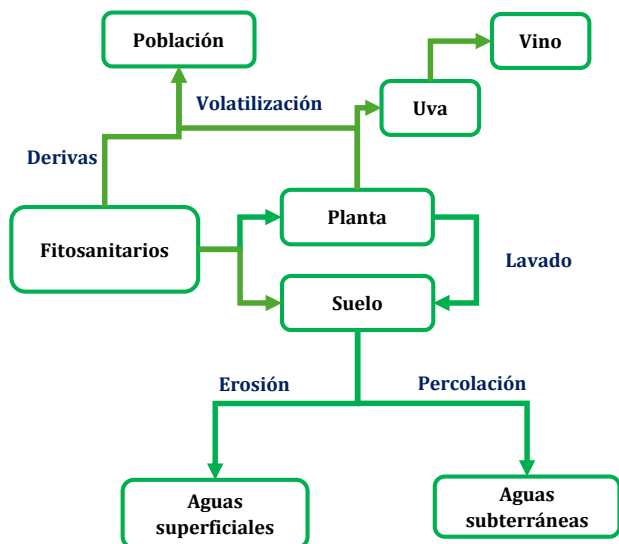


Fig. 1. Rutas de distribución de los fitosanitarios aplicados en viticultura.

3. Control analítico de fitosanitarios

El control de los residuos de fitosanitarios empleados en viticultura es una tarea abordable, aunque no exenta de complejidad debido a las diferentes matrices implicadas en el proceso y a la variabilidad en las características químicas de los distintos tipos de fitosanitarios empleados en viticultura. Dejando a un lado las formulaciones basadas exclusivamente en sales inorgánicas, es preciso discriminar entre compuestos determinables directamente, o usando un derivado específico, de aquellos que se determinan de forma indirecta, tal y como ocurre en el caso de los ditiocarbamatos. Estas sustancias se descomponen rápidamente en compuestos altamente polares, inestables y/o volátiles, entre los que se encuentran la etilentiourea, etilenurea y el disulfuro de carbono [11].

Centrándose en el primer grupo de compuestos, los métodos multiresiduo, basados en la combinación de técnicas cromatográficas (GC y LC) con espectrometría de masas en tándem (empleando analizadores de masas de tipo triple cuadrupolo, QqQ), representan las herramientas básicas para el control de residuos de fitosanitarios en las diferentes matrices descritas en la sección 2. Aunque efectivos, estos métodos (dirigidos o *target*) presentan dos limitaciones básicas. Una de ellas está relacionada con el ritmo al que se aprueban y se retiran del mercado los fitosanitarios agrícolas. A modo de ejemplo, en los últimos años, algunos fungicidas muy empleados en viticultura han

perdido su autorización de uso (ej. *Myclobutanil*, *methyl thiophanate*), o son candidatos a sustitución (ej. *Dimethomorph*) [12], a la vez que se autorizan nuevas moléculas. Este hecho obliga a los laboratorios de control a actualizar continuamente sus protocolos de análisis, incluyendo en los mismos las nuevas sustancias. La segunda limitación de los métodos *target*, es que son ciegos a cualquier compuesto no predefinido y, por tanto, no permiten un análisis retrospectivo de datos para su cribado (*screening*).

3.1. Procedimientos dirigidos frente a métodos de *screening*

Los protocolos de *screening*, centrados en el uso de espectrometría de masas exacta, solventan la anterior limitación de los procedimientos *target*. Actualmente, los protocolos de adquisición de datos y las estrategias de minado posterior de los mismos en LC-MS(MS) y GC-EI-MS, empleando analizadores de tipo tiempo de vuelo (TOF) u Orbitrap, se encuentran perfectamente definidas. En combinación con bases de datos espectrales de barrido de iones producto, caso de ionización por Electrospray (ESI); y de ionización electrónica (EI-MS), los analizadores de masas exacta ofrecen un rango muy interesante de posibilidades para los estudios de *screening*. No obstante, actualmente, se consideran como herramienta de apoyo a los métodos de tipo *target*. En general, los límites de detección (LODs) alcanzados por los analizadores de masas exacta son mayores que los que ofrecen los equipos tipo QqQ. Además, en el caso de analizadores tipo QTOF, los LODs están afectados por el registro simultáneo de datos de MS y MS/MS, o pseudo MS/MS tal y como ocurre en el denominado modo MS^E o *All-ions*. A modo de ejemplo, la Figura 2 muestra las respuestas relativas para una selección de fungicidas dependiendo del número de canales de adquisición de datos, empleando un sistema LC-QTOF-MS en modo *All-ions*.

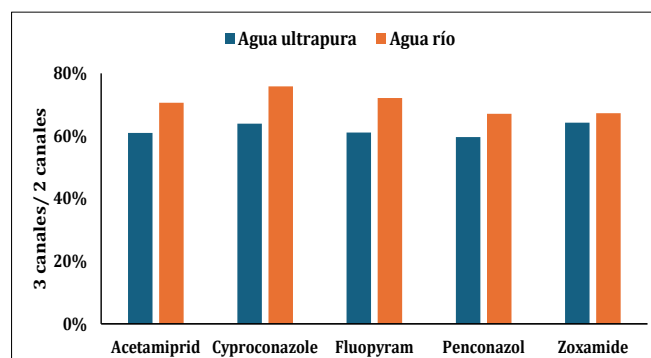


Fig. 2. Cociente de respuestas obtenidas para el ion *pseudomolecular* ([M+H]⁺) de una selección de pesticidas usando un sistema LC-QTOF-MS, operado en modo *All-ions*, en función del número de canales de adquisición de señal, en dos matrices acuosas. Ciclo total de medida 1 s.

En LC-MS, la posibilidad de usar el modo *All-ions* para la cuantificación de una preselección de *targets*, para los que se dispone de patrones; y para el *screening* de desconocidos, permite maximizar la cantidad de información generada en cada inyección, empleando una sola plataforma de LC-MS. De forma resumida, se usan un mínimo de dos iones para confirmar la identificación de aquellos compuestos para los que no se dispone de patrones, y por tanto de datos de tiempo de retención. Uno de ellos es normalmente el ion pseudo molecular, registrado en el canal de baja energía de colisión (habitualmente el canal de masas). El segundo, registrado en el canal de alta energía, corresponde con un ion producto. Además de la exactitud de masas de ambos iones (idealmente los errores deben ser inferiores a 10 ppm), el porcentaje de coelución entre ambos debería de mantenerse lo más próximo posible al 100%, para confirmar la identidad de los compuestos.

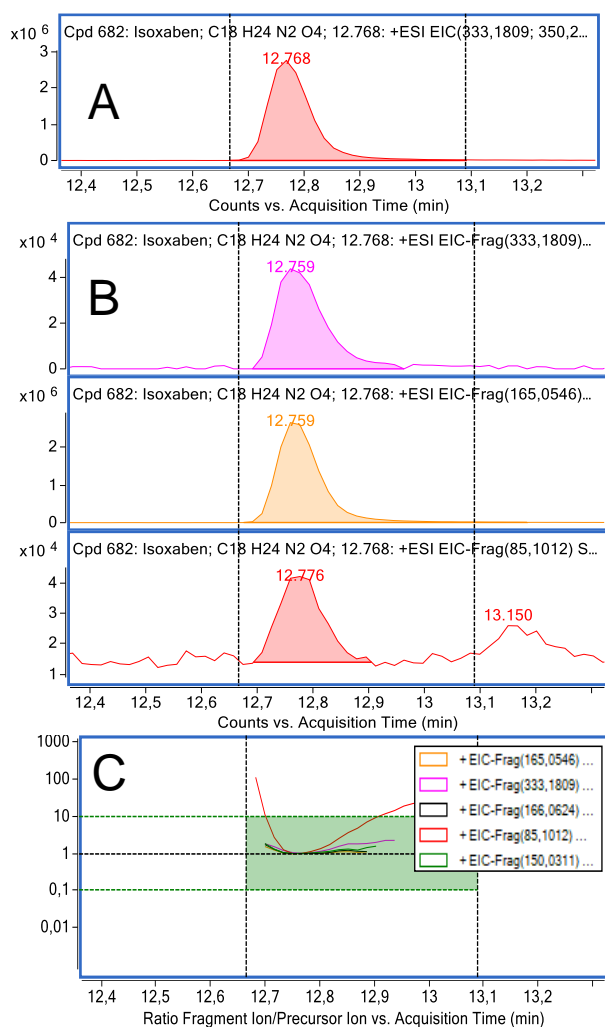


Fig. 3. Identificación del herbicida *Isoxaben* en un extracto de agua subterránea mediante LC-QTOF-MS operado en el modo *All-ions*. A, cromatograma extraído para los iones pseudomoleculares $[[M+H]^+$ y $[M+NH_4]^+$] en el canal de baja energía. B, cromatogramas para iones producto (fragmentos de confirmación) registrados en el canal de alta energía. C, Coelución de iones registrados en diferentes canales.

La Figura 3 ilustra la identificación del herbicida *Isoxaben* en una muestra de agua subterránea, previamente concentrada mediante SPE, sin información de su tiempo de retención, en el modo *All-ions*, usando una base de datos espectral de aproximadamente 1400 pesticidas.

Con todo, es evidente que el modo *All-ions* también presenta limitaciones frente a los métodos MRM. Un ejemplo típico corresponde a una mala coelución entre los iones precursores y los iones fragmento, cuando estos últimos corresponden a varios compuestos no resueltos cromatográficamente. Esta situación es habitual en el caso de los fungicidas azólicos. Los espectros de MS/MS de estos compuestos presentan un número muy pequeño de iones producto, con el anillo triazólico siendo común a todos ellos $[[C_2H_2N_3]^+$. Además, usando columnas tipo C18, la coelución de compuestos de esta familia es habitual. En esta situación el perfil cromatográfico para los iones pseudomoleculares en el canal de baja energía y para el anillo triazólico, en el canal de baja energía, son diferentes. Este hecho puede conducir a un falso negativo.

3.2. Automatización

Evaluar el impacto de los fitosanitarios empleados en viticultura no sólo requiere disponer de las capacidades técnicas para abordar el problema. Además, es preciso generar la mayor cantidad de información en el menor tiempo posible, con unos costes asumibles. La automatización de los protocolos de análisis redundará en la obtención de ambos objetivos. A la hora de abordar el posible impacto de estos compuestos en el medio acuático y sus residuos en vinos, la combinación *on-line* entre extracción en fase sólida y LC-MS elimina la participación del operador en el proceso analítico, a excepción de la etapa previa de filtración. Los trabajos publicados en esta línea demuestran una excelente compatibilidad entre los adsorbentes de SPE y las columnas de LC que operan en condiciones de fase inversa [13,14]. Las modificaciones instrumentales en un sistema de LC-MS para automatizar el análisis de matrices líquidas son limitadas, en relación con la inyección directa de muestras, o extractos. Básicamente, se requiere una bomba auxiliar para la carga de las muestras en el adsorbente de SPE, y una válvula que permita pasar el flujo de fase móvil procedente de la bomba analítica bien directamente a la columna, bien a través del cartucho de SPE durante la etapa de desorción de la muestra (Figura 4). En comparación con la inyección directa de grandes volúmenes de muestras acuosas en LC-MS/MS, la combinación *on-line* con SPE, retiene la selectividad intrínseca de la técnica de preparación de muestra, lo que redundará en una reducción en los efectos de matriz durante la ionización de los compuestos en la fuente de Electro spray (ESI).

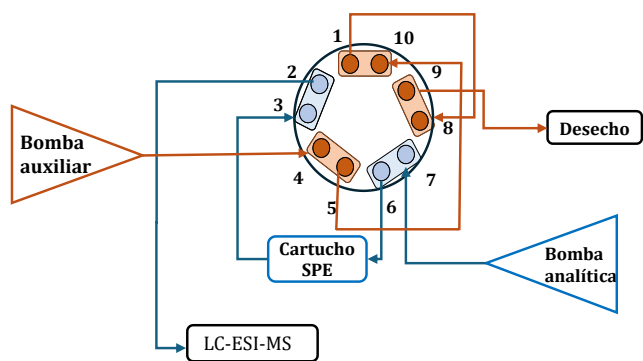


Fig. 4. Conexión *on-line* entre SPE y LC-MS mediante una válvula de 10 puertos y 2 posiciones. Válvula en posición desorción.

3.3. Fitosanitarios aniónicos

Un número limitado de fitosanitarios empleados en viticultura, pero relevante por volumen de uso, escapa a los procedimientos convencionales de determinación mediante GC y LC en fase inversa. Los representantes más típicos son el *Fosetyl*-Aluminio y el glifosato (GLY). El primero es un fungicida que se descompone en ácido etil fosfónico (*Fosetyl*), y el segundo es el herbicida más empleado en viticultura (según las últimas estadísticas disponibles del ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación representa el 89% de la cantidad total de herbicidas empleados en viticultura [15]).

La aproximación clásica a la determinación de GLY y su producto de degradación ambiental, el ácido aminometil fosfónico (AMPA) hace uso de protocolos de derivatización. El más común de estos protocolos emplea (9-fluorenilmetil)cloroformiato para la derivatización de ambos compuestos en medio acuoso [16]. De esta forma, es posible llevar a cabo la concentración y posterior separación de GLY y AMPA empleando adsorbentes y columnas cromatográficas de fase inversa. Sin embargo, este protocolo de derivatización es un proceso multietapa, tedioso, y no aplicable a otros compuestos aniónicos empleados en viticultura, como es el caso del *Fosetyl* y el ácido 2-cloroetil fosfónico (*Ethephon*). La tendencia actual se centra en el uso de nuevas fases estacionarias que permitan la determinación directa de GLY, AMPA y otras especies aniónicas, en la misma inyección, sin necesidad de una etapa previa de derivatización. La Figura 5 ilustra una separación de GLY, AMPA y *Fosetyl* empleando una columna de cambio aniónico, sobre partículas de polivinil alcohol, empaquetada en un tubo de PEEK.

La fuerza iónica de las fases móviles empleadas en estas aplicaciones es superior a las correspondientes a columnas tipo C₁₈. A pesar de esta limitación, se han desarrollado protocolos analíticos compatibles con el uso de fuentes de ionización mediante ESI y aplicaciones a muestras de agua, y otras matrices relacionadas con la viticultura, con límites de detección en el rango de los bajos ng/L y ng/g, respectivamente. Recientemente, nuestro grupo de

investigación ha propuesto un método automatizado para la determinación directa de GLY, AMPA y *Fosetyl* en muestras de agua basado en el uso de SPE-LC-QqQ-MS [17].

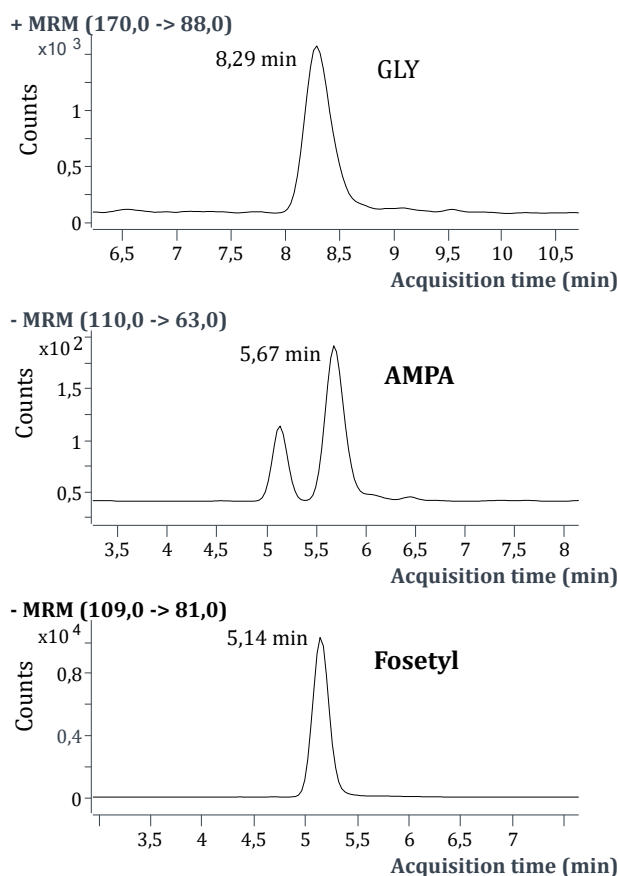


Fig. 5. Cromatogramas de GLY, AMPA y *Fosetyl* en disolución acuosa (100 ng/L) usando una columna de cambio aniónico en combinación con LC-QqQ-MS precedida de una etapa de SPE *on-line*.

3.4. Separaciones quirales

El control de fitosanitarios en muestras alimentarias y ambientales suele limitarse a la determinación de sus concentraciones totales. Un porcentaje relevante de estos principios activos son compuestos quirales, cuya efectividad contra plagas, disipación ambiental, y potencial transferencia en el sistema uva-vino puede diferir entre enantiómeros. Hasta el momento, la mayoría de estos compuestos se comercializan como racémicos; sin embargo, a corto y medio plazo cabe esperar cambios en la normativa aplicable a especies cuya efectividad difiere de forma drástica entre enantiómeros. El ejemplo más representativo es el del *metalaxyl*, ampliamente empleado como fungicida en viticultura y comercializado tanto como racémico, como en forma del enantiómero que presenta actividad frente a mildium (*Metalaxyl-M*, correspondiente a la forma R). Mientras el racémico es candidato a sustitución a finales de 2026, el enantiómero activo tiene autorización de uso hasta el año 2035 [12].

En el contexto anterior, resulta evidente que el análisis enantiomérico de compuestos quirales, a niveles esperables en matrices ambientales (suelo de viñedo, aguas superficiales y subterráneas) y alimentarias (uva, vino), es un reto no solo en los laboratorios de investigación, sino también de control y seguridad alimentaria. Actualmente, las columnas de polisacáridos (celulosa y amilosa), con diferentes selectores quirales, constituyen la opción más robusta para la separación de pesticidas quirales. Desde un punto de vista de sostenibilidad y compatibilidad con el uso de ESI-MS, las condiciones de trabajo más favorables son las correspondientes a LC, operando en condiciones de fase inversa; y a cromatografía de fluidos supercríticos (SFC), frente a las separaciones quirales desarrolladas en condiciones de fase normal. La Figura 6 muestra la separación de los enantiómeros de *metalaxyl* en una columna quiral tipo Amilosa-1, operada en condiciones de LC en fase inversa y SFC. La segunda técnica proporciona un ancho de pico inferior, y por tanto una mayor eficacia desde el punto de vista cromatográfico; sin embargo, la resolución entre enantiómeros es similar con ambas técnicas.

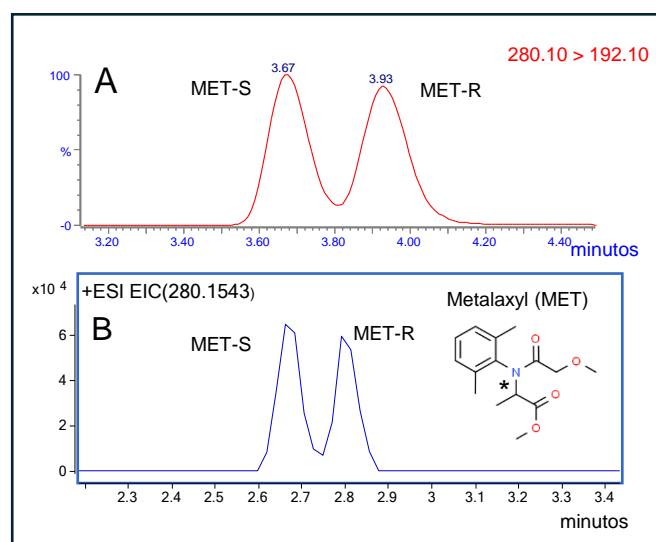


Fig. 6. Separación de los enantiómeros de *metalaxyl* usando una columna quiral tipo Amilosa-1. A, LC-QqQ-MS. B, SFC-TOF-MS.

SFC ha ganado popularidad en aplicaciones ambientales y de análisis alimentario después de la comercialización de interfases con fuentes de ionización tipo ESI. Su ventaja fundamental sobre LC en análisis de compuestos quirales es la rapidez de las separaciones, derivada del uso de flujos de fases móviles superiores a los empleados en LC. Como contrapartida, la instrumentación cromatográfica, y la optimización de métodos, resulta ligeramente más compleja. Independientemente de la técnica de separación empleada, una de las necesidades de laboratorios de control es la disponibilidad de métodos quirales de tipo multiresiduo [18], capaces de resolver los enantiómeros de compuestos fitosanitarios de diferentes familias en la

misma inyección, reduciendo costes e incrementando la productividad de los procedimientos analíticos.

3.5. Residuos plásticos en viñedos

Recientemente, la organización para la alimentación y la agricultura (FAO) ha alertado sobre el riesgo ambiental que supone el uso de plásticos en agricultura. Su aplicación en viticultura es relativamente baja; sin embargo, en muchos casos se trata materiales de reducidas dimensiones, difíciles de recuperar, y fácilmente observables en los suelos de algunos viñedos. La Figura 7A muestra los restos de material plástico usado para sujetar los sarmientos en los suelos de un viñedo. Los datos de los que dispone nuestro grupo de investigación indican que los residuos plásticos más frecuentes en viñedo se corresponden con fragmentos de polipropileno, cintas y cuerda de polietileno y cloruro de polivinilo (PVC), Figura 7B.

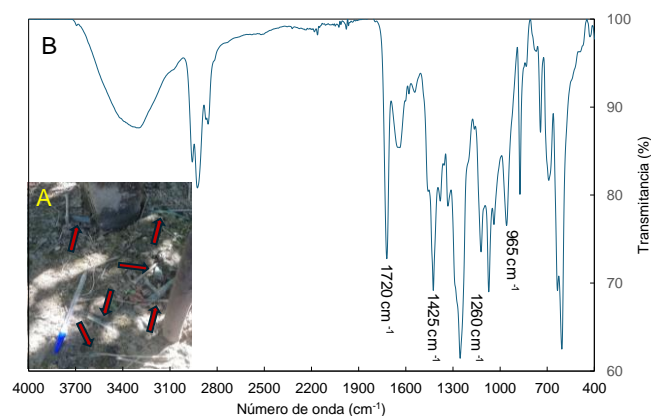


Fig. 7. A, fotografía de restos de material plástico en suelo de viñedo. B, espectro IR de material plástico, cuerda de atado, identificado como cloruro de polivinilo.

El pequeño tamaño de estos materiales incrementa su movilidad debido a arrastre por erosión, o ingestión inadvertida por la fauna o animales domésticos [19]. Adicionalmente al riesgo que presentan estos materiales, se ha demostrado la presencia de concentraciones muy elevadas de fitosanitarios en restos de polietileno recogidos de viñedos [20]. Dependiendo de la fortaleza de la interacción entre estos pesticidas y los fragmentos de plásticos envejecidos, éstos podrían servir como vectores de pesticidas, facilitando su transporte a otros compartimentos, incluyendo su entrada indirecta en las cadenas tróficas, debido a la ingestión de estos plásticos envejecidos por la fauna.

La Química Analítica juega un papel fundamental a la hora de evaluar el riesgo asociado a estos residuos plásticos y al estudio de las interacciones pesticida-polímero, dependiendo la estructura y características propias de cada uno de ellos, y del grado de envejecimiento (oxidación) del polímero. El problema requiere un enfoque multidisciplinar, combinando estrategias de muestreo y pretratamiento de los residuos plásticos, caracterización

en base a técnicas espectroscópicas y de imagen, *screening* y cuantificación de aditivos empleados en la formulación de los polímeros y fitosanitarios aplicados en el viñedo, que pueden acumularse en estos materiales durante años.

4. Conclusiones

La utilización de fitosanitarios en zonas de viticultura intensiva provoca una transferencia y distribución desigual de los mismos en diferentes matrices y compartimentos ambientales. Evaluar la presencia, persistencia o la generación de productos de transformación; así como, comprender el riesgo ambiental y toxicológico asociado a estos compuestos requiere la combinación de estrategias y herramientas analíticas con carácter complementario, efectivas en términos de relación información/coste que puedan extrapolarse desde centros de investigación a laboratorios de control del sector privado o de las administraciones públicas. Únicamente generando un volumen considerable de datos, en zonas y denominaciones de origen con diferentes características ambientales, pedológicas y prácticas agronómicas, será factible obtener una visión global del impacto y los efectos de los fitosanitarios empleados en viticultura.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación, a través de la convocatoria de transición ecológica y digital (Proyecto TED2021-129962B-C42); y de la Xunta de Galicia (convocatoria de grupos de excelencia, Proyecto ED431C2021/06).

Referencias

- [1] Estadística de usos de suelo agrícolas. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, (2020). <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/encuestas-de-vinedo/> (accessed July 30, 2024).
- [2] J. Casanova-Gascón, C. Ferrer-Martín, A. Bernad-Eustaquio, A. Elbaile-Mur, J.M. Ayuso-Rodríguez, S. Torres-Sánchez, A. Jarne-Casasús, P. Martín-Ramos, Behavior of vine varieties resistant to fungal diseases in the Somontano region, *Agronomy* 9 (2019) 738. <https://doi.org/10.3390/agronomy9110738>
- [3] E. Fouillet, L. Deliere, N. Chartier, N. Munier-Jolain, S. Cortel, B. Rapidel, A. Merot, Reducing pesticide use in vineyards. Evidence from the analysis of the French DEPHY network, *European J Agron* 136 (2022) 126503. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2022.126503>
- [4] Resolución de 20 de enero de 2023. Dirección General de Ganadería, Agricultura e Industrias Agroalimentarias. Declaración de plaga de Flavescencia dorada de la vid. Adopción de medidas urgentes de erradicación, *Diario Oficial de Galicia* 23 (2023) 10902. https://www.xunta.gal/dog/Publicados/2023/20230202/AnuncioG0426-240123-0005_es.html (accessed July 30, 2024).
- [5] L. Pérez-Mayán, M. Ramil, R. Cela, I. Rodríguez, Multiresidue procedure to assess the occurrence and dissipation of fungicides and insecticides in vineyard soils from Northwest Spain, *Chemosphere* 261 (2020) 127696. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127696>
- [6] E. Herrero-Hernández, M.S. Rodríguez-Cruz, E. Pose-Juan, S. Sánchez-González, M.S. Andrades, M.J. Sánchez-Martín, Seasonal distribution of herbicide and insecticide residues in the water resources of the vineyard region of La Rioja (Spain), *Science of the Total Environment* 609 (2017) 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.113>
- [7] R. Teyssere, E. Barron, I. Baldi, C. Bedos, A. Chazeaubeny, K. Le Menach, A. Roudil, H. Budzinski, F. Delva, Pesticide Exposure of Residents Living in Wine Regions: Protocol and First Results of the Pestiprev Study, *Int J Environ Res Public Health* 20 (2023) 3882. <https://doi.org/10.3390/ijerph20053882>
- [8] European pesticide database of MRLs in food commodities, (n.d.). <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/products/details/38> (accessed June 3, 2024).
- [9] Á. Santana-Mayor, R. Rodríguez-Ramos, A. V. Herrera-Herrera, J.E. Conde-González, B. Socas-Rodríguez, Food safety assessment of wines commercialised in the Canary Islands by monitoring of pesticide residues from 2017 to 2019, *Food Control* 153 (2023) 109957. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2023.109957>
- [10] F. Zincke, K. Arno, R. Scholz, B. Michalski, E. Tietz, European database of processing factors for pesticides residues in food. Version v3, Zenodo Database (2024). <https://zenodo.org/records/10984823> (accessed May 31, 2024).
- [11] J.M. Veiga-del-Baño, S. Martínez-López, G. Pérez-Lucas, J.J. Cuenca-Martínez, P. Andreo-Martínez, Trends in dithiocarbamates food research: A bibliometric vision, *Chemosphere* 313 (2023) 137342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137342>
- [12] University of Hertfordshire, PPDB: Pesticide Properties Database, (n.d.). <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/> (accessed July 30, 2024).
- [13] L. Pérez-Mayán, M. Ramil, R. Cela, I. Rodríguez, Determination of pesticide residues in wine by solid-phase extraction on-line combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Journal of Food Composition and Analysis* 104 (2021) 104184. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104184>
- [14] V. Fernández-Fernández, M. Ramil, R. Cela, I. Rodríguez, Occurrence and risk assessment of pesticides and pharmaceuticals in viticulture impacted watersheds from Northwest Spain, *Chemosphere* 341 (2023) 140098. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140098>
- [15] Estadística de uso de fitosanitarios en viñedo. Año 2019. Ministerio de agricultura, Pesca y Alimentación, (n.d.). <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadist>

- icas-agrarias/agricultura/estadisticas-medios-produccion/fitosanitarios.aspx (accessed July 30, 2024).
- [16] L. Pérez-Mayán, G. Castro, M. Ramil, R. Cela, I. Rodríguez, Approaches to liquid chromatography tandem mass spectrometry assessment of glyphosate residues in wine, *Anal Bioanal Chem* 414 (2021) 1445–1455. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03775-w>
- [17] J. López-Vázquez, L. Pérez-Mayán, V. Fernández-Fernández, R. Cela, I. Rodríguez, Direct, automated and sensitive determination of glyphosate and related anionic pesticides in environmental water samples using solid-phase extraction on-line combined with liquid chromatography tandem mass spectrometry, *J Chromatogr A* 1687 (2023) 463697. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463697>
- [18] V. Cutillas, M. García-Valverde, M. del M. Gómez-Ramos, F.J. Díaz-Galiano, C. Ferrer, A.R. Fernández-Alba, Supercritical fluid chromatography separation of chiral pesticides: Unique capabilities to study cyhalothrin and metalaxyl as examples, *J Chromatogr A* 1620 (2020) 461007. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461007>
- [19] E. Thrift, A. Porter, T.S. Galloway, F.G. Coomber, F. Mathews, Ingestion of plastics by terrestrial small mammals, *Science of the Total Environment* 842 (2022) 156679. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156679>
- [20] M. Cobo-Golpe, P. Blanco, V. Fernández-Fernández, M. Ramil, I. Rodríguez, Assessment of the occurrence and interaction between pesticides and plastic litter from vineyard plots, *Science of the Total Environment* 912 (2024) 169273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169273>