II SIMPÓSIO SUL-AMERICANO DA NOZ-PECÃ

Base de datos de residuos de pesticidas detectados en nuez pecán luego de aplicar diferentes estrategias de control químico en la provincia de Entre Ríos y Delta argentino

Cecilia Kulczycki[(1)]; Marina Panozzo[(1)] y Alexis Sosa[(1)]

[(1)] Investigador. Laboratorio Residuos de Pesticidas, Área Frutales; Estación Experimental Agropecuaria Concordia del INTA. Concordia. Entre Ríos. CP 3200, Argentina. E-mail: kulczycki.cecilia@inta.gob.ar

INTRODUCCIÓN

En Argentina el pecán, (*Carya illinoinensis (Wangenh.) K. Koch* fue introducido por inmigrantes. Actualmente la superficie implantada es de 6000 hectáreas encontrándose su cultivo en expansión (INTA, 2018). La provincia de Entre Ríos es la principal productora de pecán.

En el art. 3 del "Reglamento técnico sobre identidad y calidad de la nuez de pecán con cáscara" (Res. 446, SENASA) se define a los "contaminantes" como sustancias, productos o materiales que afectan la inocuidad de la nuez de pecán; e incluye a los contaminantes químicos indicando que "las nueces no deben contener residuos de productos fitosanitarios utilizados durante la producción, cosecha, poscosecha y almacenamiento por encima de los valores aceptados en la legislación vigente". Estudiar los residuos de pesticidas agregados en diferentes momentos, dosis y cantidad de aplicaciones (Fig. 1, 2, 3) permitirá el análisis de riesgo en el consumo y facilitará la toma de decisiones en cuanto al momento óptimo de cosecha para asegurar la inocuidad de la nuez pecán.

El objetivo de este trabajo es suministrar información sólida y ordenada en una base de datos, a todo el sector productivo, sobre los residuos de pesticidas presentes luego de ser utilizados en el campo bajo diferentes estrategias de control.

Fig. 1, 2 y 3. Aplicaciones de plaguicidas en el cultivo

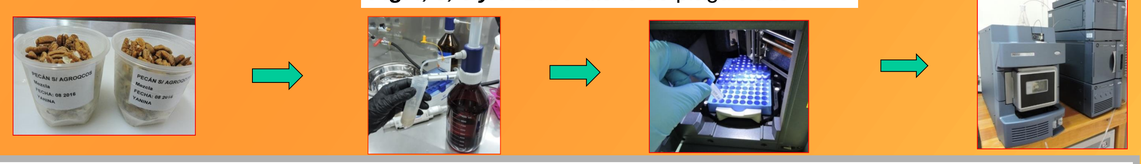
MATERIALES Y MÉTODOS

Fase de campo: Se procedió al diseño de la planilla recolectora de datos (Cuadro 1) con respecto a la aplicación de plaguicidas que fue entregada a los productores de pecán de la zona de Concordia, Colón y Delta entrerriano. La información consta de razón social, variedad, formulado comercial del pesticida y/o principio activo (p.a.) utilizado, dosis y frecuencia de las aplicaciones, momento de aplicación en el cultivo y fecha de cosecha. Se considera el momento de cosecha cuando los frutos llegan a la madurez comercial y así evaluar riesgos de presencia de residuos de pesticidas indeseables en el contenido comestible de la nuez (pepita): dentro de la cáscara indehiscente. Los estudios de residuos de pesticidas se realizaron en muestras provenientes de 3 campañas 2015/2016 - 2016/2017 – 2017/2018, tanto de productores de la zona como de ensayos de investigación realizados en el "Campo El Alambrado" perteneciente al Instituto de Tecnología Agropecuaria (INTA) en la zona de Salto Grande. Se recolectaron aprox. 2 kg de fruta por cada planta y se trasladaron al Laboratorio de análisis de residuos de la EEA Concordia, para ser procesadas.

Cuadro 1. Planilla de registro de aplicaciones de plaguicidas y residuos

Trazabilidad de residuos de pesticidas en pecán						
Fecha de aplicación	Nombre comercial	Dosis	Modo de aplicación	Información adicional	Fecha de cosecha	Residuos mg/kg

Fig.4, 5, 6 y 7. Laboratorio de plaguicidas



Fase de Laboratorio: Se procesaron las nueces, conservando solo las mitades enteras y sanas. Se guardaron en potes de medio kg. según Codex Alimentarius. La metodología seleccionada es la recomendada por el "Grupo de Investigación en Residuos Pesticidas", Laboratorio de Referencia de la Unión Europea (EURL), Almería, España para matrices grasas (Lozano et al, 2014). La metodología se validó y los resultados obtenidos cumplen con todos los estándares de calidad establecidos por las guías europeas SANTE 1945/2015. En este sentido se controlaron los parámetros de linealidad, residualidad, precisión, exactitud, límite de cuantificación y efecto matriz. Luego del proceso de extracción y limpieza (clean-up) de la muestra, el análisis se realizó mediante un sistema de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas triplecuadrupolo en tándem (UPLC-QqQ-MS/MS). Los resultados se expresan en mg/kg, siendo **ND:** No detectable - para un Límite de detección (LD) de 0,005 mg/kg y **D:** Detectable – pero no cuantificable. El límite de cuantificación (LC) es 0.01mg/kg. Se exceptúa el principio activo (p.a.) Lambda cyhalotrin cuyo análisis se realizó por cromatografía gaseosa y detector de captura de electrones (GC-ECD). El límite de cuantificación (LC) es 0.05mg/kg y el límite de detección (LD) 0.01 mg/kg. Durante el monitoreo, además de los pesticidas declarados, se estudiaron otros posibles de encontrar; un total de 27 p.a.: Azoxystrobin, Chlorpyrifos, Tebuconazole, Cypermethrin, Difenoconazole, Fluxapyroxad, Trifloxystrobin, Thiabendazole, Thiophanate-methyl, Imidacloprid, Benzoximate, Dimoxystrobin, Ametryn, Acetamiprid, Benalaxyl, Boscalid, Dimethoate, Fluoxastrobin, Imazalil, Malathion, Metalaxyl, Picoxystrobin, Prochloraz, Pyracarbolid, Pyrimethanil y Spirodiclofen.

RESULTADOS

Los pesticidas declarados por los productores en las planillas fueron 9: Azoxystrobin, Chlorpyrifos, Tebuconazole, Cypermethrin, Trifloxystrobin, Imidacloprid, Lambda-cyhalotrin, Thiophanate-methyl y Thiabendazole. En los Cuadros 1 y 2, se observan los cronogramas de aplicaciones de los diferentes formulados comerciales en diferentes años, cantidad de repeticiones, fecha de cosecha y días transcurridos a la cosecha. Esto último con el fin de observar el período de carencia (PC), la fecha de mayor riesgo para el consumidor.

En el Cuadro 1 se observan los *r*egistros de aplicaciones de Tebuconazole, Azoxystrobin e Imidacloprid y en el Cuadro 2 de Chlorpyrifos, Cypermethrin, Thiabendazole, Trifloxystrobin, Thiophanate-methyl y Lambda-cyhalotrin.

Cuadro 1

Tebuconazole

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
100	2015-2016	1°	23/11/2015	Tebuconazole al 43 g/100 cc (suspención concentrada)	20 cc/100 L	27/4/2016	1	100
							2	
		2°	21/12/2015				3	
						3/5/2016	4	106
		3°	18/1/2016				5	
							6	
	2016-2017	1°	16/11/2016	Tebuconazole al 43 g/100 cc (suspención concentrada)	20 cc/100 L	27/4/2017	7	104
							8	
		2°	21/12/2016				9	
						3/5/2017	10	110
		3°	13/1/2017				11	
							12	
101	2016-2017	1°	29/9/2016	Nativo- Tebuconazole al 20 g/ 100 cc (suspención concentrada)	80 cc/100 L	28/4/2017	13	93
		2°	25/1/2017					
		1°	11/10/2016				14	93
		2°	25/1/2017					
103	2016-2017	1°	11-23/10/16	TRIGAL 43- Tebuconazole 43 g/100 cc (suspención	20 cc/ 100 L	10/5/2017	15	211-199
							16	
							17	

Azoxystrobin

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
100	2015-2016	1°	23/11/2015	SOXIS- Azoxystrobin al 25 g/100 cc (suspensión concentrada)	80 cc/100 L	27/4/2016	1	100
							2	
		2°	21/12/2015				3	
						3/5/2016	4	106
		3°	18/1/2016				5	
							6	
	2016-2017	1°	16/11/2016	SOXIS- Azoxystrobin al 25 g/100 cc (suspensión concentrada)	80 cc/100 L	27/4/2017	7	104
							8	
		2°	21/12/2016				9	
						3/5/2017	10	110
		3°	13/1/2017				11	
							12	
103	2016-2017	1°	5-23/12/16	AMISTAR- Azoxystrobin al 25g/ 100 cc (suspensión	150 cc/100 L	10/5/2017	13	156-149
							14	
							15	

Imidacloprid

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
100	2015-2016	1°	24/2/2016	IMIDA 35 DBA- Imidacloprid al 35% (suspención concentrada)	50 cc/100 L	27/4/2016	1	63
							2	
							3	
						3/5/2016	4	69
							5	
							6	
	2016-2017	1°	24/2/2017	IMIDA 35 DBA- Imidacloprid al 35% (suspención concentrada)	50 cc/100 L	27/4/2017	7	63
							8	
							9	
						3/5/2017	10	69
							11	
							12	
102	2016-2017	1°	3/10/2016	FOZIL 35- Imidacloprid al 35%	50 cc/100 L	17-25/4/2017	13	28-36
		2°	16/1/2017					
		3°	6/2/2017			20-24/5/2017	14	31-35
		4°	20/3/2017					

Cuadro 2

De los análisis realizados en las muestras se observa que no se detectan residuos (ND menor a 0,005 mg/kg) de:

Chlorpyrifos (1-4 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha)

Cypermethrin (1-3 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha)

Thiabendazole (2 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha)

Trifloxystrobin (2 aplicaciones, hasta 93 días antes de la cosecha)

Thiophanathe methyl (1-3 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha)

Tebuconazole (1-3 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha)

Azoxystrobin(1-3 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha)

Lambda cyhalothrin (1 aplicación, hasta 63 días antes de la cosecha)

Se detectaron residuos de Imidacloprid solo en 3 de las 14 muestras, aunque con valores tan bajos que no se pueden cuantificar, con excepción de una sola muestra. Esto cuando se realiza 1 aplicación, hasta 63 días antes de la cosecha.

No se detectaron residuos de lambda-cyhalotrin (están por debajo del LD=0.01 mg/kg) en todos los casos. El resto de los residuos monitoreados (18 p.a.) no fueron detectados(ND) en ninguna muestra.

Por lo tanto, el resultado es muy promisorio con respecto a la obtención de nuez pecán que pudiera generar riesgos al ser consumida.

Chlorpyrifos

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
101	2016-2017	1°	1/3/2017	TERFOS- Chlorpyrifos 48 g/ 100 cc	50 cc/100 L	28/4/2017	1	58
102	2016-2017	1°	24/10/2016	CLORPIRIFOS SUMAGRO EC- Chlorpyrifos al 48%	50 cc/100 L	17-25/4/2017	2	70-78
		2°	14/10/2016					
		3°	12/12/2016			20-24/5/2017	3 y 4	103-107
		4°	6/2/2017					

Cypermethrin

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
101	2016-2017	1°	31/10/2016	GALGOTRIN PLUS- cypermethrin 50 g/ 100 cc	50 cc/100 L	28/4/2017	1	179
		1°	11/11/2016	GALGOTRIN PLUS- cypermethrin 50 g/	50 cc/ 100 L		2	58
		2°	14/12/2016					
		3°	1/3/2017	GALGOTRIN PLUS- cypermethrin 50 g/ 100 cc	50 cc/ 100 L			
102	2016-2017	1°	12/9/2016	XIPER 25- Cypermethrin 25 g	50 cc/ 100 L	17-25/4/2017	3	91-99
		2°	16/1/2017			20-24/5/2017	4	124-128

Thiabendazole

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
101	2016-2017	1°	31/10/2016	TECTO- Thiabendazole 50 g/ 100 cc	100 cc/100 L	28/4/2017	1	58
		2°	1/3/2017					
		1°	11/11/2016				2	58
		2°	1/3/2017					

Trifloxystrobin

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
101	2016-2017	1°	29/9/2016	Nativo- Trifloxystrobin 10 g/100 cc	80 cc/100 L	28/4/2017	1	93
		2°	25/1/2017					
		1°	11/10/2016				2	93
		2°	25/1/2017					

Thiophanathe methyl

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
100	2015-2016	1°	23/11/2015	CERCOBIN ULV- Thiophanathe methyl al 50 g/100 cc (suspensión concentrada)	100 cc/100 L	27/4/2016	1	100
							2	
		2°	21/12/2015				3	
						3/5/2016	4	106
		3°	18/1/2016				5	
							6	
	2016-2017	1°	16/11/2016	CERCOBIN ULV- Thiophanathe methyl al 50 g/100 cc (suspensión concentrada)	100 cc/100 L	27/4/2017	7	104
							8	
		2°	21/12/2016				9	
						3/5/2017	10	110
		3°	13/1/2017				11	
							12	
101	2016-2017	1°	1/3/2017	Cercobin	100 cc/100 L	28/4/2017	13	58
							14	

Lambda cyhalotrin

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de apliación	Formulado comercial	Dosis	Fecha de cosecha	Muestra	Días a la cosecha
100	2015-2016	1°	24/2/2016	TOQUE ACA- Lambda cyhalothrin al 5% (concent. emulsionable)	20 cc/100 L	27/4/2016	1	63
							2	
							3	
						3/5/2016	4	69
							5	
							6	
	2016-2017	1°	24/2/2017	TOQUE ACA- Lambda cyhalothrin al 5% (concent. emulsionable)	20 cc/100 L	27/4/2017	7	63
							8	
							9	
						3/5/2017	10	69
							11	
							12	

De estos estudios se puede concluir que la gran variedad de estrategias de control químico que es utilizado en campo en el cultivo no generan residuos de plaguicidas que ocasionen riesgos para el consumidor garantizando así la inocuidad de la nuez pecán.

Referencias

SERVICIO NACIONAL DE SANIDAD Y CALIDAD AGROALIMENTARIA. 2014. Resolución 446/2014. "Reglamento técnico sobre identidad y calidad de la nuez de pecán (*Carya illinoinensis* Wangenh K. Koch) "con cáscara". http://www.senasa.gob.ar/normativas/resolucion-4462014 **Ana Lozano, Łukasz Rajski, Samanta Uclés, Noelia Belmonte-Valles, Milagros Mezcua, Amadeo R. Fernández-Alba**. 2014. "Evaluation of zirconium dioxide-based sorbents to decrease the matrix effect in avocado and almond multiresidue pesticide analysis followed by gas chromatography tandem mass spectrometry". TALANTA 118. Pág. 68-83. ELSEVIER. **SANTE/11945/2015**. "Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed." Web. http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eurl/guidance_wrkdoc_11945_en.pdf