



Secretaría
de Agroindustria



Ministerio de Producción y Trabajo
Presidencia de la Nación

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria
Centro Regional Entre Ríos
Estación Experimental Agropecuaria Concordia

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

El pecán, *Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch es originaria de la región Centro Sur, Sur Este de los Estados Unidos y los valles de los principales ríos del Norte y Centro de México. Fueron inmigrantes quienes introdujeron las primeras semillas en la Argentina. Actualmente la superficie implantada es de 6000 hectáreas aproximadamente, encontrándose su cultivo en expansión (INTA, 2018). Entre Ríos es la principal productora de nuez pecán y en 2011 se conformó el “Clúster de la nuez pecán” con el objetivo de establecer estrategias participativas para mejorar la competitividad del sector (Min. de Producción y Trabajo, 2019).

El trabajo mancomunado del Clúster, el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA), la Secretaría de Agroindustria de la Nación, el Consulado Argentino y la empresa exportadora Delta Comex SA se vió reflejado en el progreso de la comercialización, que pasó de abastecer el mercado interno a expandir las exportaciones a Argelia y China: en 2016 se exportaron 120 t y en 2017 alcanzaron las 270 t (UNO, 2018). Luego de tres años de gestiones se abrieron las exportaciones a Brasil, en 2018, donde Concordia exportó a San Pablo 32 t (Clúster de la nuez pecán, 2018)

En el año 2014 se publica el primer documento legal para este cultivo (Res. 446 SENASA), “Reglamento técnico sobre identidad y calidad de la nuez de pecán con cáscara”; que tiene por finalidad definir las características de identidad, calidad, acondicionamiento, envasado, almacenamiento y transporte de la nuez para el mercado interno, la exportación y la importación, con destino al consumo humano. En el Art. 3 de dicho reglamento se define a los Contaminantes (inc. e) como sustancias, productos o materiales que afectan la inocuidad de la nuez de pecán; e incluye a los contaminantes químicos (inc. g) como aquellos “productos extraños a la composición química de la nuez de pecán, que puede incluir residuos de productos fitosanitarios, toxinas, fertilizantes u otros”. Como Requisitos se estipula 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” (Art. 4°)

Estudiar los residuos de pesticidas agregados en diferentes momentos, dosis y cantidad de aplicaciones 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.



MATERIALES Y MÉTODOS

FASE DE CAMPO

Se procedió al diseño de una planilla recolectora de datos 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 contiene: 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, días que transcurren a la cosecha 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 indeseables en el “contenido comestible de la nuez (pepita): se refiere a la semilla del fruto del pecán que se encuentra dentro de la cáscara indehisciente o endocarpio leñoso, formada generalmente por dos lóbulos carnosos comestibles” (Res 446, inc. h).

Los estudios de residuos de pesticidas se realizaron en diferentes 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. Para ello se recolectaron apte. 2 kg de fruta por cada planta, en bolsas identificadas y se trasladaron al Laboratorio de análisis de residuos de la EEA Concordia, para ser procesadas inmediatamente.

FASE DE LABORATORIO

Se procesaron las nueces, conservando solo las mitades enteras y sanas. Se guardaron en potes de medio kg. para su conservación en freezer a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta su análisis (Codex Alimentarius, 1999).

La metodología seleccionada es la recomendada por el “Grupo de Investigación en Residuos Pesticidas”, Laboratorio de Referencia de la Unión Europea (EURL), Universidad de Almería, España para matrices grasas (Lozano et al, 2014).

La metodología se validó para demostrar el alcance del mismo. Los resultados obtenidos cumplen con todos los estándares de calidad establecidos por las guías europeas SANTE 1945/2015 que son exigidos para sus laboratorios de referencia. 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

D: Detectable – pero no cuantificable. El límite de cuantificación (LC) es 0.01mg/kg. Se exceptúa el principio activo (p.a.) Lambda cyhalothrin 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, Chlorpirifos, Tebuconazole, Cypermethrin, Difenoconazole, Fluxapyroxad, Trifloxystrobin, Thiabendazole, Thiophanate-methyl, Imidacloprid, Benzoximate, Dimoxystrobin, Ametryn, Acetamiprid, Benalaxyl, Boscalid,



Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria
Centro Regional Entre Ríos
Estación Experimental Agropecuaria Concordia

Dimethoate, Fluoxastrobin, Imazalil, Malathion, Metalaxyl, Picoxystrobin, Prochloraz, Pyracarbolid, Pyrimethanil y Spirodiclofen.

RESULTADOS E DISCUSIÓN

Los pesticidas declarados por los productores en las planillas fueron 9: Azoxystrobin, Chlorpirifos, Tebuconazole, Cypermethrin, Trifloxystrobin, Imidacloprid, Lambda-cyhalothrin, Thiophanate-methyl y Thiabendazole. En los cuadros 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 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), considerar la fecha de mayor riesgo para el consumidor.

Cuadro 1- Residuos de Chlorpyrifos aplicado a campo en nuez pecán

Chlorpyrifos								
Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de aplicación	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					

De los análisis realizados en las 4 muestras se observa que no se detectan (ND) residuos de Chlorpyrifos (menor a 0,005 mg/kg) cuando se realizan entre 1- 4 aplicaciones, hasta 58 - 103 días antes de la cosecha, respectivamente a una dosis de 50 cc/100 L.

Cuadro 2- Residuos de Cypermethrin aplicado en campo en nuez pecán

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de aplicación	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/ 100 cc	50 cc/ 100 L			
		2°	14/12/2016				GALGOTRIN PLUS- cypermethrin 50 g/ 100 cc	50 cc/ 100 L
		3°	1/3/2017					
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

De los análisis realizados en las 4 muestras se observa que no se detectan (ND) residuos de Cypermethrin (menor a 0,005 mg/kg) cuando se realizan entre 1-3 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha, respectivamente a una dosis de 50 cc/100 L.

Cuadro 3- Residuos de Thiabendazole aplicado en campo en nuez pecán

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de aplicación	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					



Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria
Centro Regional Entre Ríos
Estación Experimental Agropecuaria Concordia

De los análisis realizados en las 2 muestras se observa que no se detectan (ND) residuos de Thiabendazole (menor a 0,005 mg/kg) cuando se realizan 2 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha, a una dosis de 100 cc/100 L.

Cuadro 4- Residuos de Trifloxystrobin aplicado en campo en nuez pecán

Producto r	Temporada	N° de aplicación	Fecha de aplicación	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					

De los análisis realizados en las 2 muestras se observa que no se detectan (ND) residuos de Trifloxystrobin (menor a 0,005 mg/kg) cuando se realizan 2 aplicaciones, hasta 93 días antes de la cosecha, a una dosis de 80 cc/100 L.

Cuadro 5- Residuos de Thiophanathe metyl aplicado en campo en nuez pecán

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de aplicación	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
			21/12/2015				2	
			18/1/2016				3	
		3°	3/5/2016			4	106	
						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
			21/12/2016				8	
			13/1/2017				9	
2016-2017	2°	3/5/2017	10	110				
					11			
					12			
101	2016-2017	1°	1/3/2017	Cercobin	100 cc/100 L	28/4/2017	13	58
							14	

Sobre un total de 14 muestras, no se detectan (ND) residuos de Thiophanathe methyl cuando se realizan 1-3 aplicaciones, hasta 58 días antes de la cosecha, a una dosis de 100 cc/100 L.

Cuadro 6- Residuos de Lambda cyhalothrin aplicado en campo en nuez pecán

Productor	Temporada	N° de aplicación	Fecha de aplicación	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	20 cc/100 L	27/4/2017	7	63
							8	



Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria
Centro Regional Entre Ríos
Estación Experimental Agropecuaria Concordia

		3°	13/1/2017			3/5/2017	10 11 12	110
103	2016-2017	1°	5-23/12/16	AMISTAR-Azoxystrobin al 25g/ 100 cc (suspensión concentrada)	150 cc/100 L	10/5/2017	13 14 15	156-149

En un total de 15 muestras no se detectan (ND) residuos de Azoxystrobin cuando se realiza 1-3 aplicaciones (80 cc/100 L), hasta 100 días antes de la cosecha o más. Nota: el productor 103 aplicó casi el doble de la dosis (150 cc/100 L) que el 100 pero cosechó 50 días después, no generando detecciones de residuos indeseables.

Cuadro 9- Residuos de Imidacloprid aplicado en campo en nuez pecán

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

En el caso de las 12 primeras muestras no se detectan (ND) residuos de imidacloprid cuando se realiza 1 aplicación, hasta 63 días antes de la cosecha, en el 50% de las muestras analizadas. En la otra mitad se detectan al valor límite de 0.01 mg/kg (D). Esto corresponde a una dosis de 50 cc/100 L. En el caso de la muestra 13 y 14, a igual dosis del formulado comercial, no se detectan (ND) residuos de imidacloprid cuando se realiza 1 aplicación, hasta 28 días antes de la cosecha.

Como se puede observar, en estos resultados de las campañas 2015-2016-2017 de los pesticidas declarados en planilla:

No se detectaron residuos de azoxystrobin, tebuconazole, thiophanate-methyl, trifloxystrobin, chlorpyrifos, Thiabendazole, cypermethrin (todo por debajo del LD=0.005 mg/kg) en todos los casos. 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. No se detectaron residuos de lambda- cyhalothrin (están por debajo del



Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria
Centro Regional Entre Ríos
Estación Experimental Agropecuaria Concordia

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.

CONCLUSIONES

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.

AGRADECIMENTOS

Se agradece la financiación de estos trabajos al Cluster de la Nuez Pecán de Entre Ríos y al Programa de Servicios Agrícolas Provinciales (PROSAP) a través del proy. "PLAN DE MEJORA DE LA COMPETITIVIDAD" - PMC 01072013. (Min. de Producción y Trabajo, 2019)

Referencias

Instituto Nacional Tecnología Agropecuaria. 2018. "Ficha técnica del pecán". ISSN en trámite. Instituto de Recursos Biológicos. CIRN https://inta.gob.ar/sites/default/files/ficha_de_pecan_may_21_mayo_2018.pdf

Cluster de la nuez pecán, 2018. Noticias: "Primera exportación de pecán con cáscara a Brasil". <http://clusterdelanuezpecan.net/?p=3145>. 30 noviembre, 2018.

(UNO, 2018). "Crece el mercado para la nuez pecán, un cultivo consolidado en Entre Ríos". 4/08/2018. <file:///C:/Users/kulczycki.cecilia/Desktop/Diario%20Junio%20mercado%20nuez%20pec%C3%A1n,%20un%20cultivo%20consolidado%20en%20Entre%20R%C3%ADos%204%2008%202018.html>

SERVICIO NACIONAL DE SANIDAD Y CALIDAD AGROALIMENTARIA. 2014. Resolución 446/2014. "Reglamento técnico sobre identidad y calidad de la nuez de pecán (*Carya illinoensis* Wangenh K. Koch) "con cáscara". <http://www.senasa.gob.ar/normativas/resolucion-4462014>

Codex Alimentarius. 1999. "Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efectos del cumplimiento de los LMR". CAC/GL 33-1999. Enmienda 2010.

Ana Lozano, Łukasz Rajska, 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/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf

"Evaluation of interferences between matrix-analyte for the correct identification of the pesticides by GC-QqQ-MS/MS and LC-QqQ-MS/MS". Web. http://www.eurlpesticides.eu/userfiles/file//Report_Interferences.pdf

Ministerio de Producción y Trabajo. 2019. "Plan de Mejora Competitiva. Cluster de la Nuez Pecán". <http://www.ucar.gob.ar/index.php/biblioteca-multimedia/buscar-publicaciones/24-documentos/404-plan-de-mejora-competitiva-cluster-de-la-nuez-pecan>