



DESARROLLO DE UN MÉTODO MULTIRESIDUOS PARA ANALIZAR 27 PESTICIDAS EN CÍTRICOS

Alexis Lionel Sosa

Cecilia Kulczycki Waskowicz

El laboratorio de pesticidas de la EEA Concordia del INTA ha desarrollado una metodología analítica capaz de determinar la presencia de 27 pesticidas en frutas cítricas. En un solo análisis se puede conocer con elevada especificidad que pesticidas están presentes y en qué cantidades. Asimismo, la tecnología disponible en el laboratorio tiene capacidad de ampliar el total de pesticidas cubriendo un amplio espectro de posibilidades.

El trabajo desarrollado utilizó la metodología de extracción multiresiduos QuEChERS (15662 CEN) seguido por el análisis mediante un sistema de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas triplecuadrupolo en tándem (UPLC-QqQ-MS/MS).

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. Entre los pesticidas estudiados se incluyen la azoxystrobin, pyraclostrobin, prochloraz, imazalil, pyrimetamil, imidacloprid, ametryn, boscalid, acetamiprid, entre otros.

Estudio de azoxystrobin aplicado en drencher y línea de empaque en mandarinas y naranjas

El método validado se utilizó en un estudio poscosecha de azoxystrobin en cítricos. El objetivo del trabajo fue determinar el impacto del drencher y línea de empaque sobre los niveles de residuos en mandarinas y naranjas frescas. Los resultados indican una gran disminución en los niveles de residuos en la etapa de lavado y cepillado en la línea de empaque.



Desarrollo de la validación en el laboratorio

Cuando se utilizan metodologías de análisis de residuos de pesticidas es indispensable realizar una serie de pruebas para verificar que el método es apto y que ofrece resultados confiables. Es cuando se dice que los laboratorios deben validar el método. A nivel mundial existen guías que pueden usarse y están disponibles en internet. La guía europea Sante 1945/2015 **(1)** es muy conocida y utilizada por los laboratorios. En ella se establece una serie de requisitos. Por ejemplo, la *exactitud* (%Rec.) que es definida como la diferencia entre el valor medido y el valor verdadero, acepta valores comprendidos entre 70-120% del valor verdadero. La *precisión* (RSDr) mide la dispersión de los resultados, cuanto menor es su valor mejor es el método, la misma debe ser inferior o igual al 20%. Además hay que establecer el *límite de cuantificación* (LC), *rango lineal* con un coeficiente de determinación mayor a 0.99 y los *residuales* menor al 20%. Por último si los análisis se realizan mediante espectrometría de masas debe estudiarse el *efecto matriz* y los valores deben ser lo más bajo posible.

Para la extracción y cleanup se utilizó el método europeo QuEChERS con buffer citrato **(2)**. Los análisis por cromatografía se realizaron usando un sistema de cromatografía UPLC Acquity I Class y un sistema de espectrometría de masas Xevo TQD triple cuadrupolo en tándem (Waters Milford, MA, USA).

En la tabla 1 y 2 se presentan los pesticidas analizados y los parámetros de la validación obtenidos. En todos los casos la residualidad fue inferior al 20%.

Tabla 1. Exactitud (% Rec.) y precisión (%RSDr) medidos en el límite de cuantificación de 10 mg/kg y 100 mg/kg

	Pesticida	10 ppb		100 ppb	
		% Rec.	% RSDr	% Rec.	% RSDr
1	Acetamiprid	104,3	4,6	95,0	3,6
2	Ametryn	94,7	5,5	97,0	4,3
3	Azoxystrobin	95,4	5,3	92,9	2,9
4	Benalaxyl	87,9	6,5	90,6	4,6
5	Boscalid	77,3	10,1	85,1	4,7
6	Benzoximate	91,4	5,0	88,9	4,5
7	Carbetamide	98,4	6,0	102,7	3,9
8	Cymoxanil	97,6	7,2	97,8	4,9
9	Cyprodinil	87,6	10,8	97,9	4,9
10	Dimoxystrobin	89,2	6,6	87,0	2,2
11	Fenhamid	96,0	12,9	74,5	7,4
12	Fluoxastrobin	102,1	11,9	87,5	3,9
13	Flutolanil	93,8	8,1	85,0	4,2
14	Imazalil	87,5	4,1	112,4	2,6
15	Imidacloprid	86,0	15,0	103,0	2,0
16	Mepanipyrim	95,6	4,1	89,2	4,7
17	Mepronil	93,9	7,6	87,9	5,0
18	Metalaxyl	104,9	4,9	96,1	4,8
19	Myclobutanil	79,2	8,5	90,1	5,0
20	Picoxystrobin	92,3	6,1	93	5,0
21	Prochloraz	91,2	6,7	100,1	3,9
22	Pyrimethanil	98,1	5,1	100,5	4,3
23	Pyracarbolid	91,6	1,9	92,5	3,4
24	Tebufenozide	94,1	6,7	86,6	3,0
25	Triadimefon	102,9	10,6	87,3	4,4
26	Tebufenpyrad	77,4	8,1	82,6	5,1
27	Zoxamide	81,8	4,3	86,3	3,7

Tabla 2. Límite de cuantificación (LC), rango lineal (mg/kg), coeficiente de determinación (r^2) y efecto matriz

Pesticida	LC (mg/kg)	Rango lineal (mg/kg)	r^2 matriz	Efecto matriz (%)
1 Acetamiprid	0,01	0,005-0,5	0,9991	-11,7
2 Ametryn	0,01	0,005-0,5	0,9999	-9,2
3 Azoxystrobin	0,01	0,005-0,5	0,9985	-14,2
4 Benalaxyl	0,01	0,005-0,5	0,9998	-8,0
5 Boscalid	0,01	0,005-0,5	0,9969	-15,0
6 Benzoximate	0,01	0,005-0,5	0,9997	176,6
7 Carbetamide	0,01	0,005-0,5	0,9978	-12,6
8 Cymoxanil	0,01	0,005-0,5	0,9988	11,8
9 Cyprodinil	0,01	0,005-0,5	0,9997	234,9
10 Dimoxystrobin	0,01	0,005-0,5	0,9990	-10,8
11 Fenehamid	0,01	0,005-0,5	0,9965	-17,7
12 Fluoxastrobin	0,01	0,005-0,5	0,9981	-14,6
13 Flutolanil	0,01	0,005-0,5	0,9994	-46,2
14 Imazalil	0,01	0,005-0,5	0,9985	-19,7
15 Imidacloprid	0,01	0,005-0,5	0,9998	-12,4
16 Mepanipyrim	0,01	0,005-0,5	0,9992	22,2
17 Mepronil	0,01	0,005-0,5	0,9989	-23,1
18 Metalaxyl	0,01	0,005-0,5	0,9998	-11,6
19 Myclobutanil	0,01	0,005-0,5	0,9997	-21,1
20 Picoxystrobin	0,01	0,005-0,5	0,9995	12,1
21 Prochloraz	0,01	0,005-0,5	0,9980	-6,6
22 Pyrimethanil	0,01	0,005-0,5	0,9999	18,4
23 Pyracarbolid	0,01	0,005-0,5	0,9993	-11,9
24 Tebufenozide	0,01	0,005-0,5	0,9992	-13,3
25 Triadimefon	0,01	0,005-0,5	0,9995	-6,0
26 Tebufenpyrad	0,01	0,005-0,5	0,9997	-26,0
27 Zoxamide	0,01	0,005-0,5	0,9995	31,4

Los resultados obtenidos cumplen con las exigencias establecidas por las guías europeas. El método se está utilizando para realizar investigaciones de pesticidas aplicados a campo y poscosecha de mandarinas y naranjas. Se espera extender la validación del método a otros cultivos de importancia para nuestra región, así como ampliar el total de pesticidas analizados cubriendo aquellos fungicidas, herbicidas e insecticidas de importancia.

Estudio de azoxystrobin aplicado en drencher y línea de empaque en mandarinas y naranjas

El método validado se utilizó en un estudio poscosecha de azoxystrobin en cítricos. El objetivo del trabajo fue determinar el impacto del drencher y línea de empaque sobre los niveles de



residuos en mandarinas y naranjas frescas. Los resultados indican una gran disminución en los niveles de residuos en la etapa de lavado y cepillado en la línea de empaque.

Referencias:

1. - Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11945/2015. Web. http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf
- 2.- 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.eurl-pesticides.eu/userfiles/file//Report_Interferences.pdf