

Factores asociados a la determinación de la disipación de residuos de plaguicidas

Claudio Alister, Ing. Agr. MSc. Dr.

Manuel Araya, Ing. E. Industrial, MS(c).

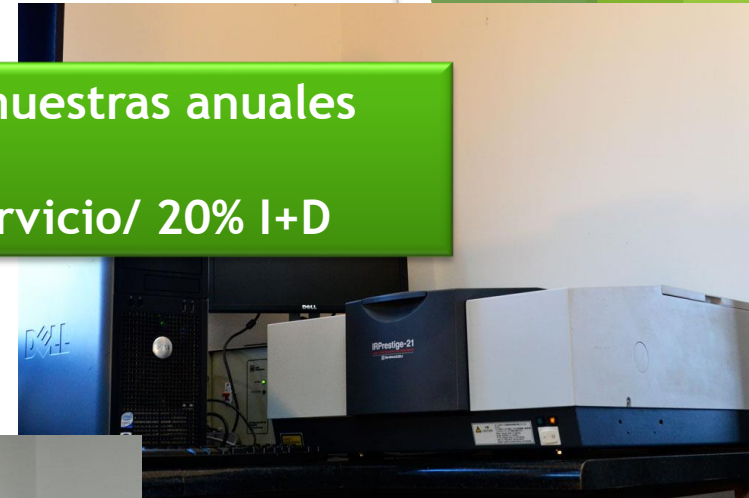
Marbella, Junio 2015





ANALITICA INORGANICA

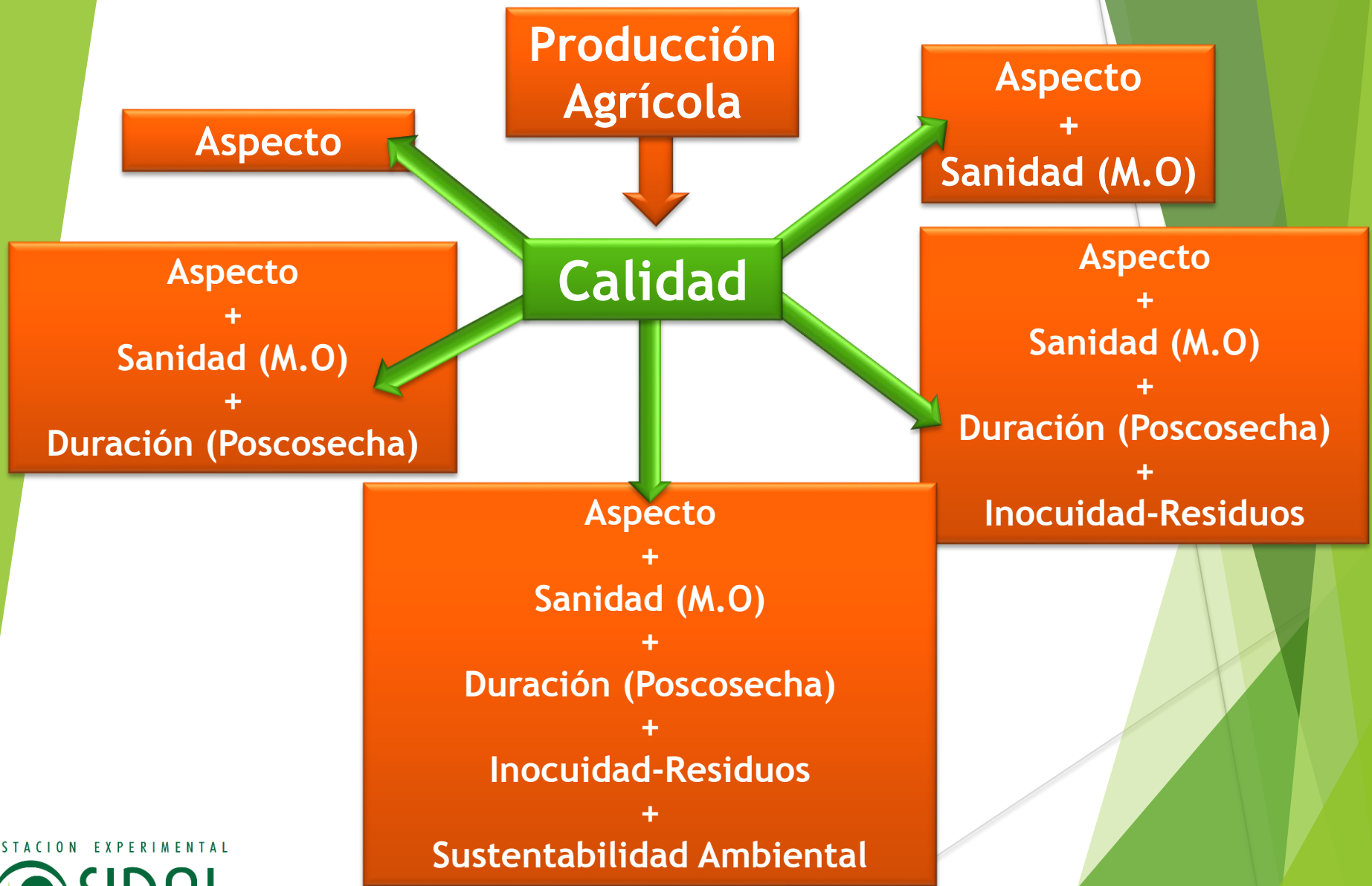
Capacidad analítica	: 3.000 muestras anuales
Capacidad ocupada	: 10 %
Distribución	: 80 % Servicio/ 20% I+D



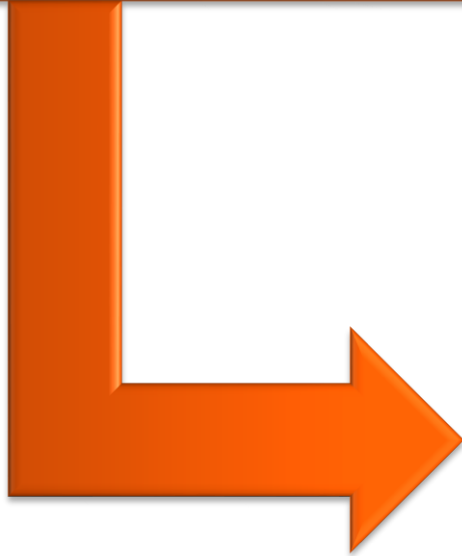
ANALITICA ORGANICA

Capacidad analítica : 300 muestras mensuales
Capacidad ocupada : 70 %
Distribución : 30 % Servicio/ 70% I+D





Inocuidad-Residuos



Periodos de Carencia

Aspecto
+
Sanidad (M.O)
+
(Poscosecha)
+
ad-Residuos

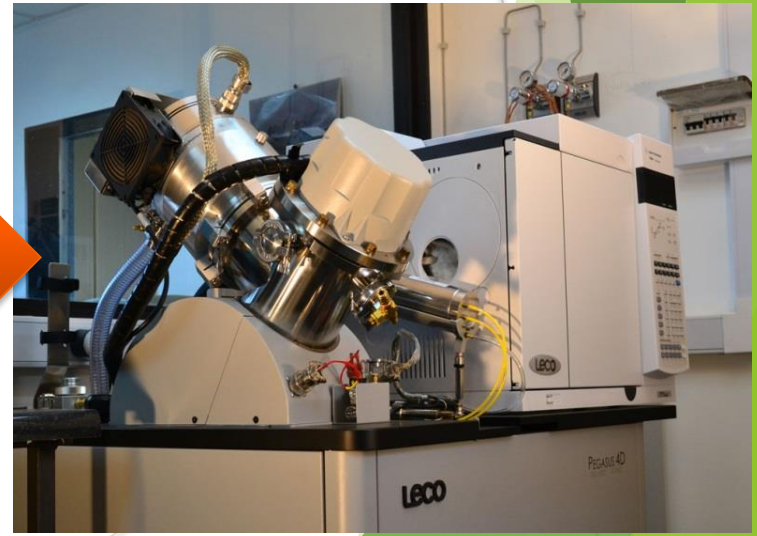
Periodos de Carencia

Limites Máximos de Residuos-Carencias

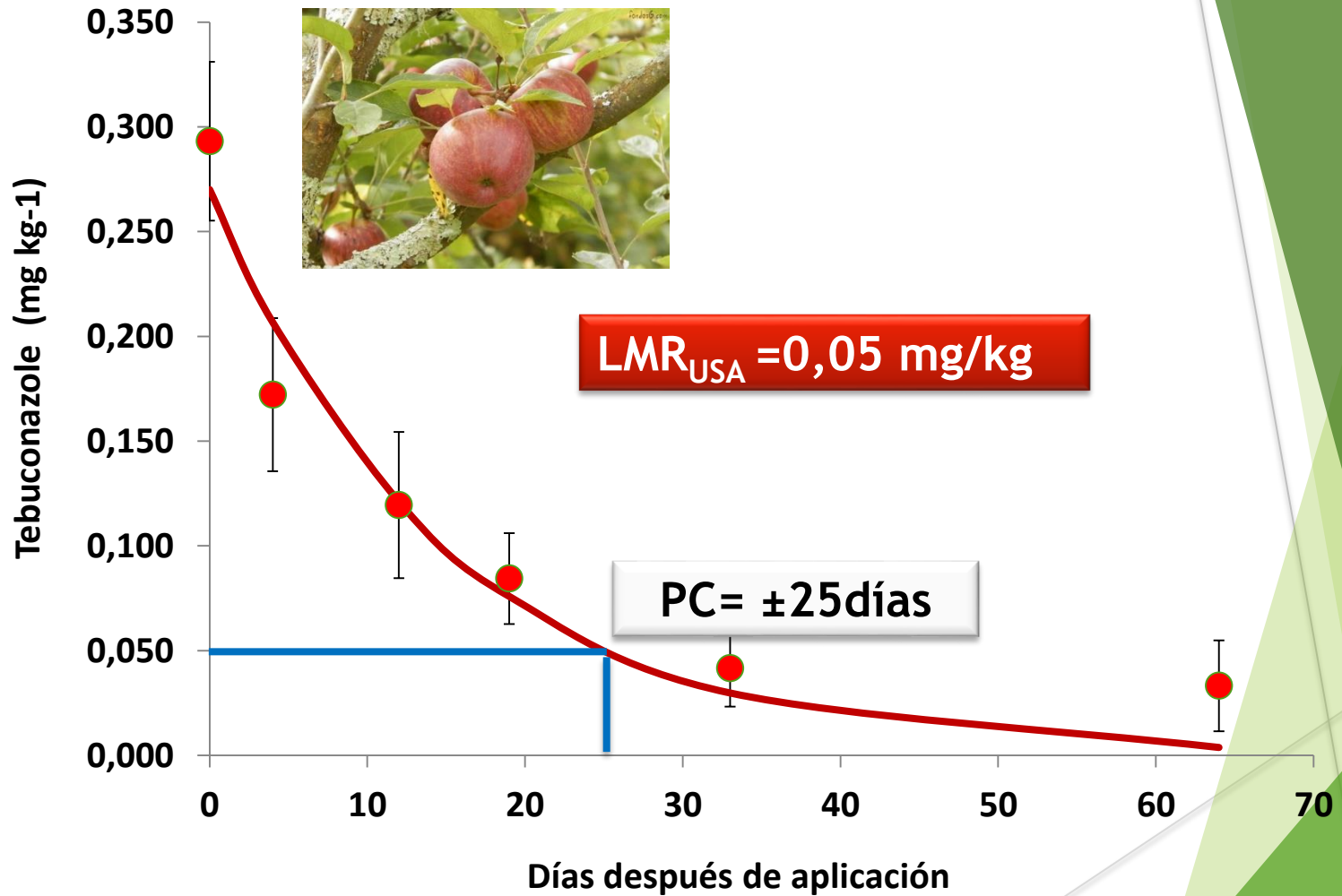
Periodo de Carencia: Tiempo legalmente establecido, expresado en días, que debe transcurrir entra la última aplicación del plaguicida y la cosecha para cumplir con el LMR

¿Cómo se determina?

Curvas de disipación o degradación



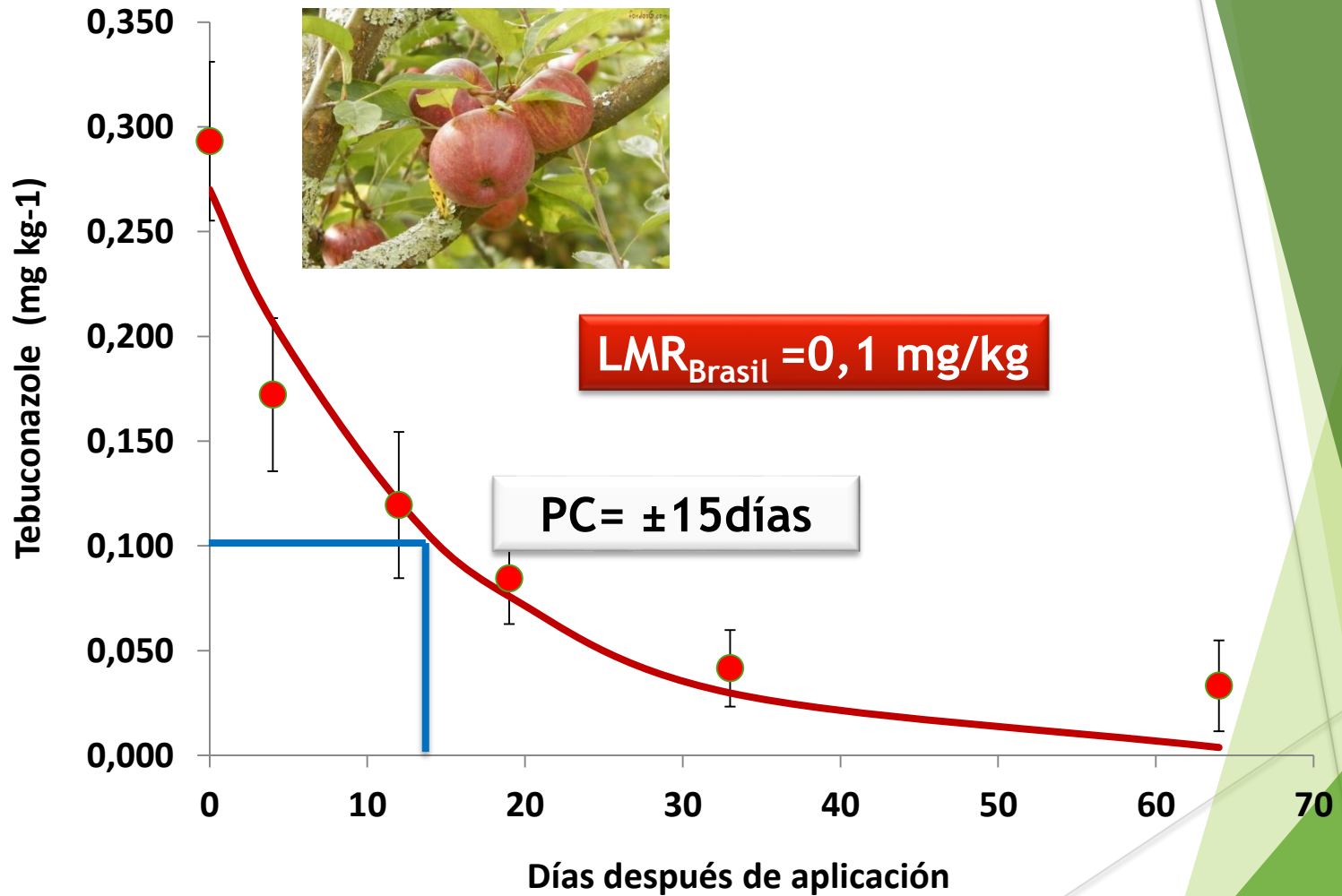
Período de Carencia



LMR_{USA} = 0,05 mg/kg

PC = ±25 días

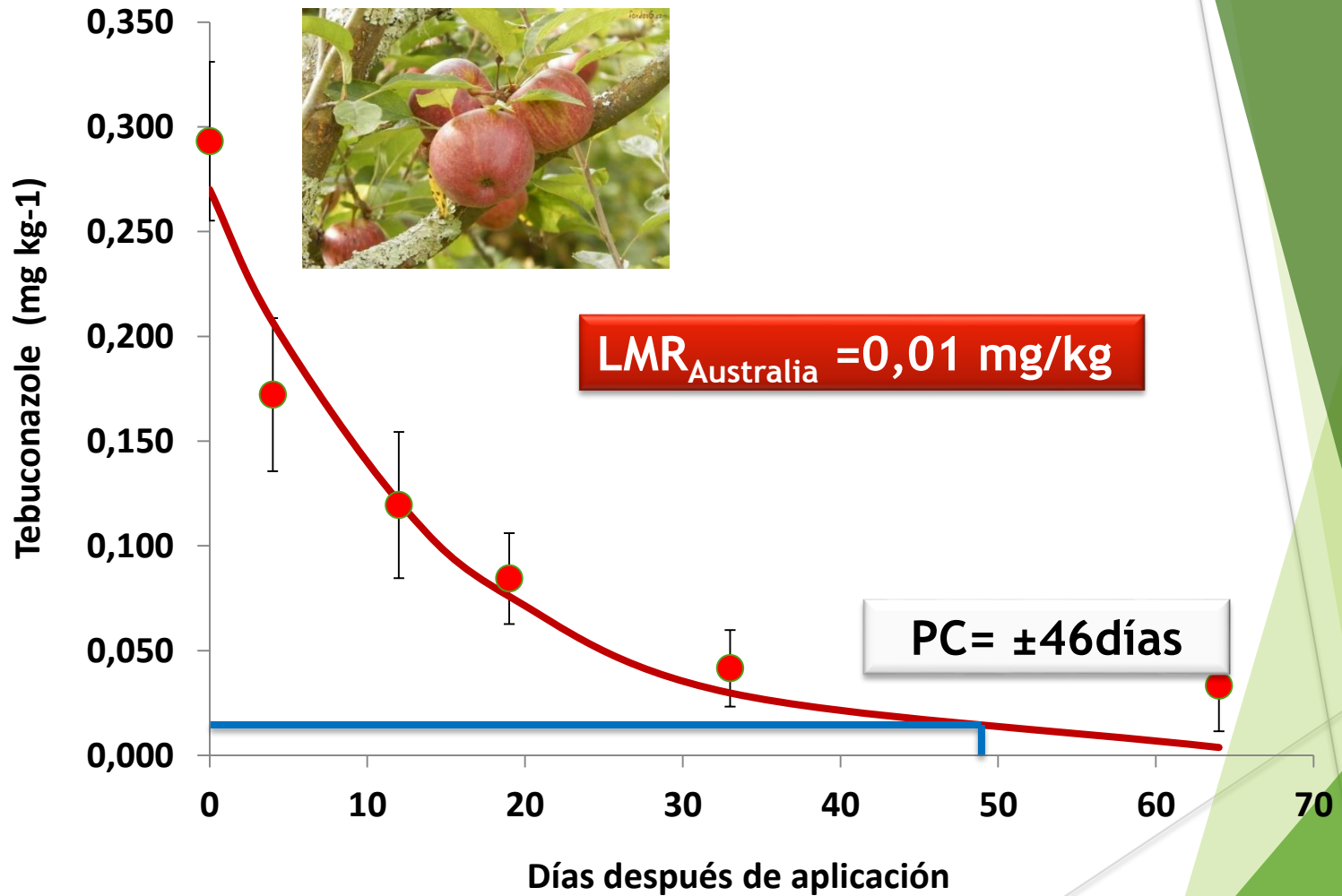
Período de Carencia



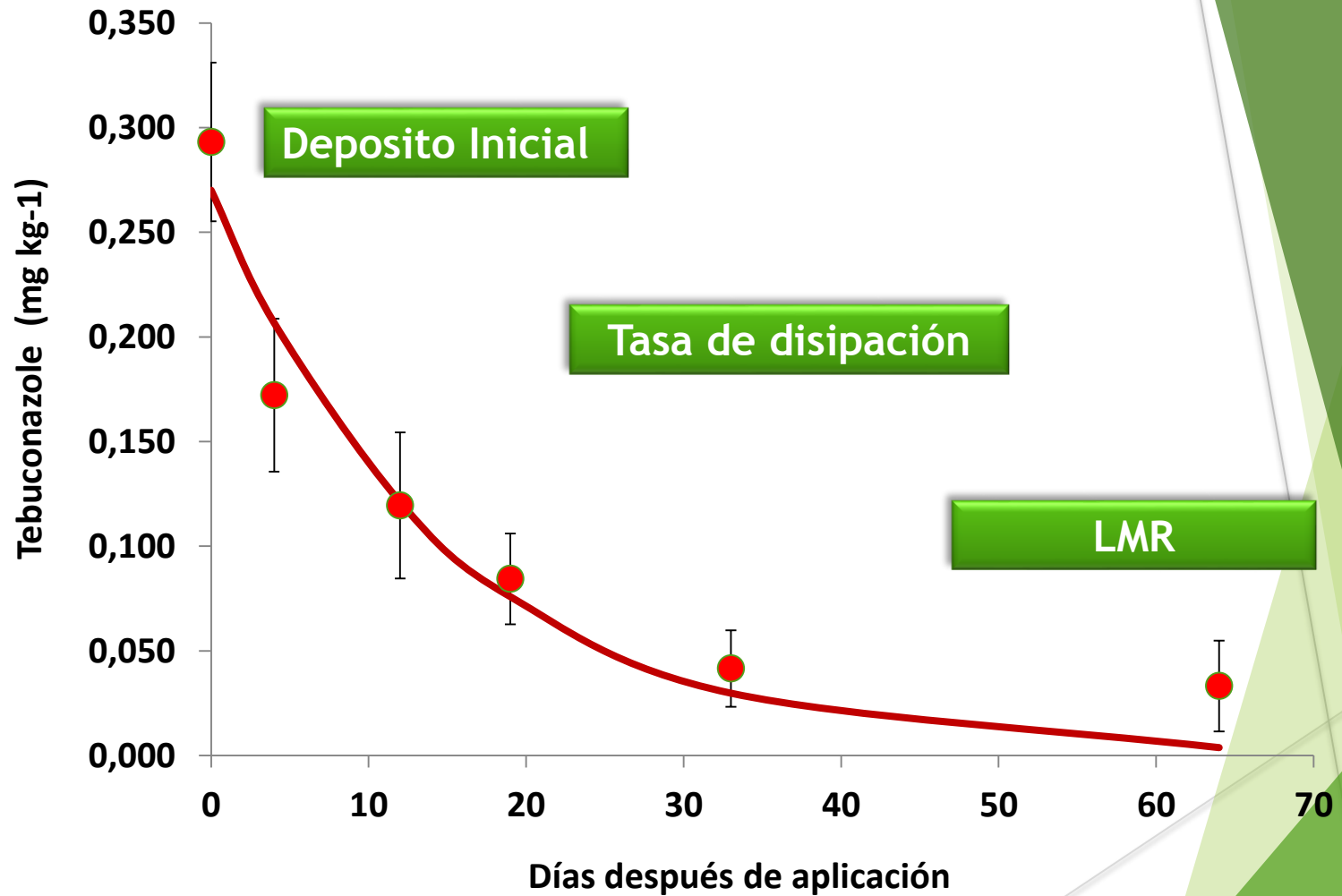
LMR_{Brasil} = 0,1 mg/kg

PC = ±15 días

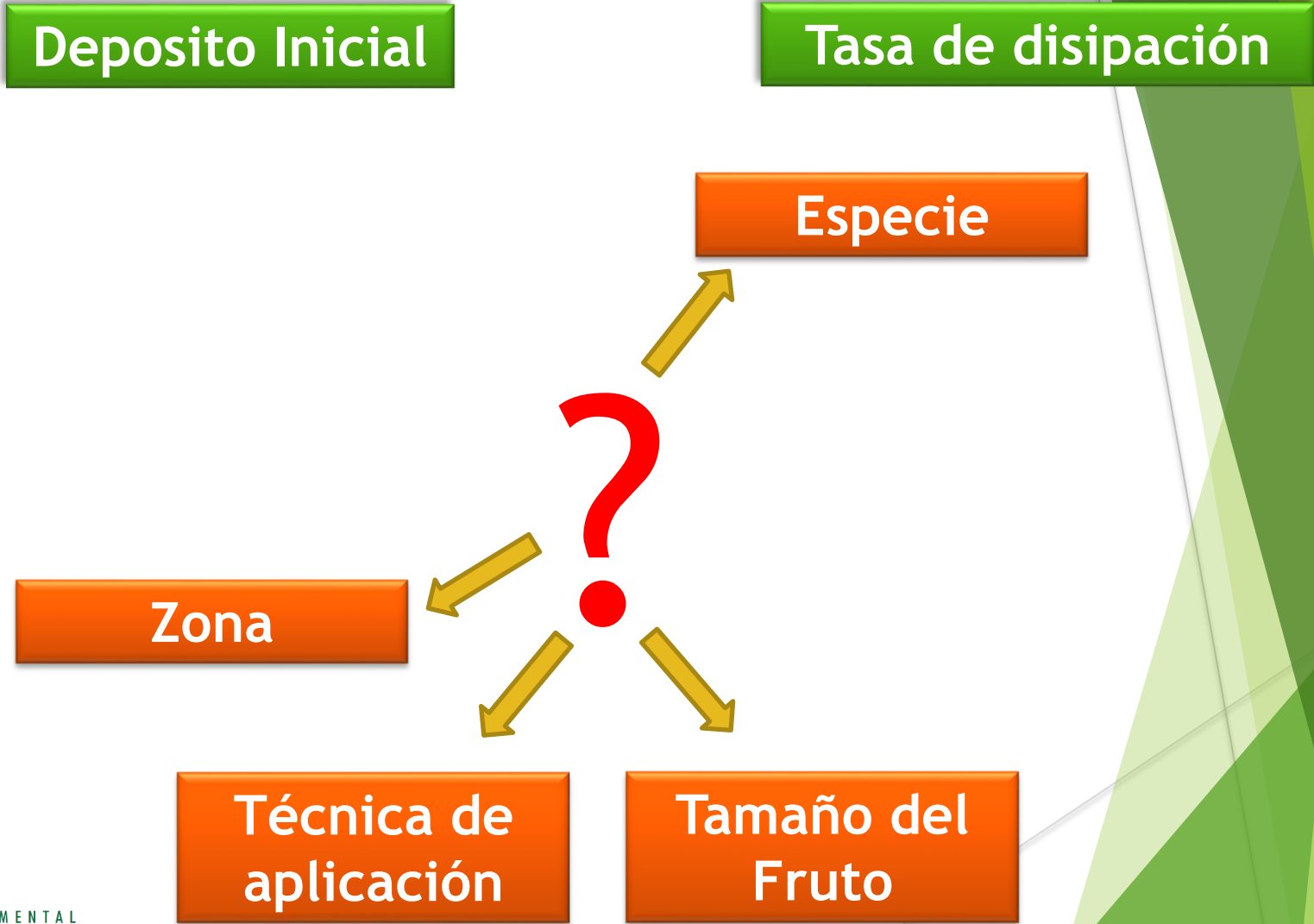
Período de Carencia



Período de Carencia







Especie

L-Cihalotrina

Manzana

Uva

Carencia (0,01 ppm)

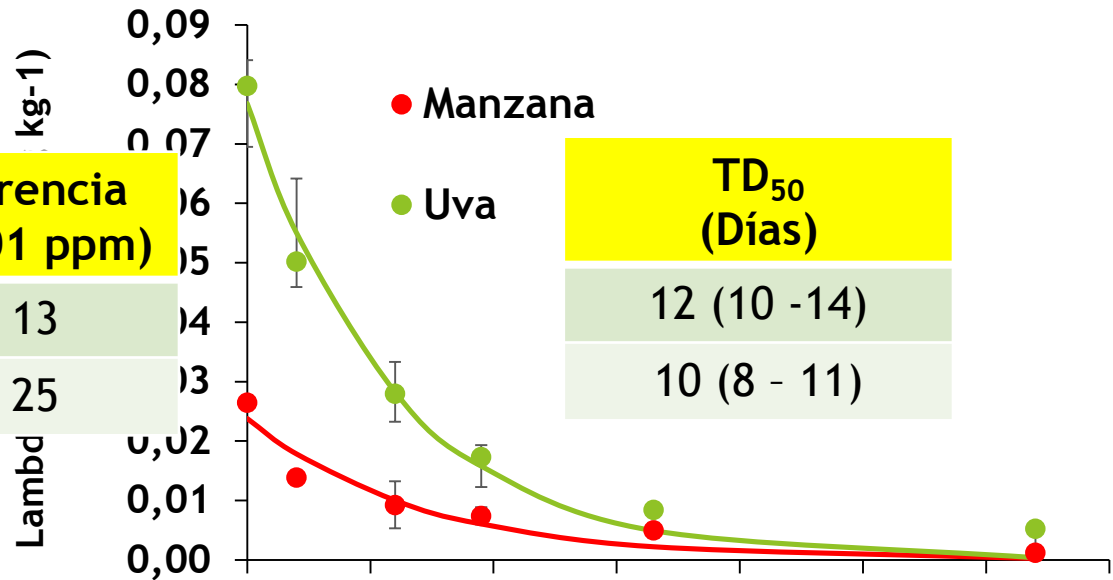
13

25

TD₅₀ (Días)

12 (10 - 14)

10 (8 - 11)



Pirimetanil

Manzana

Uva

Carencia (0,01 ppm)

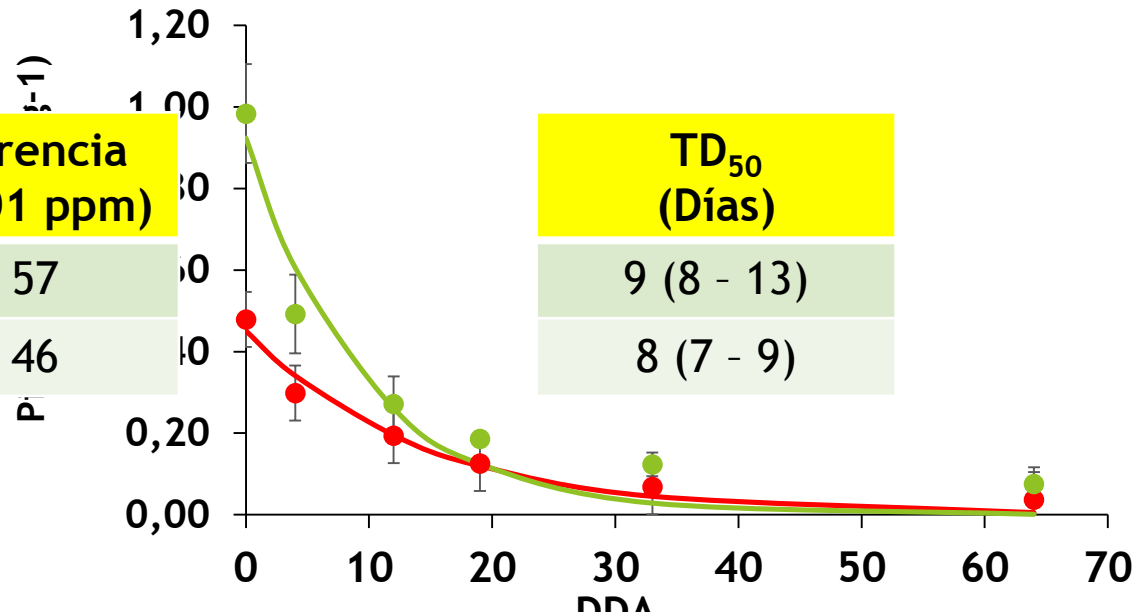
57

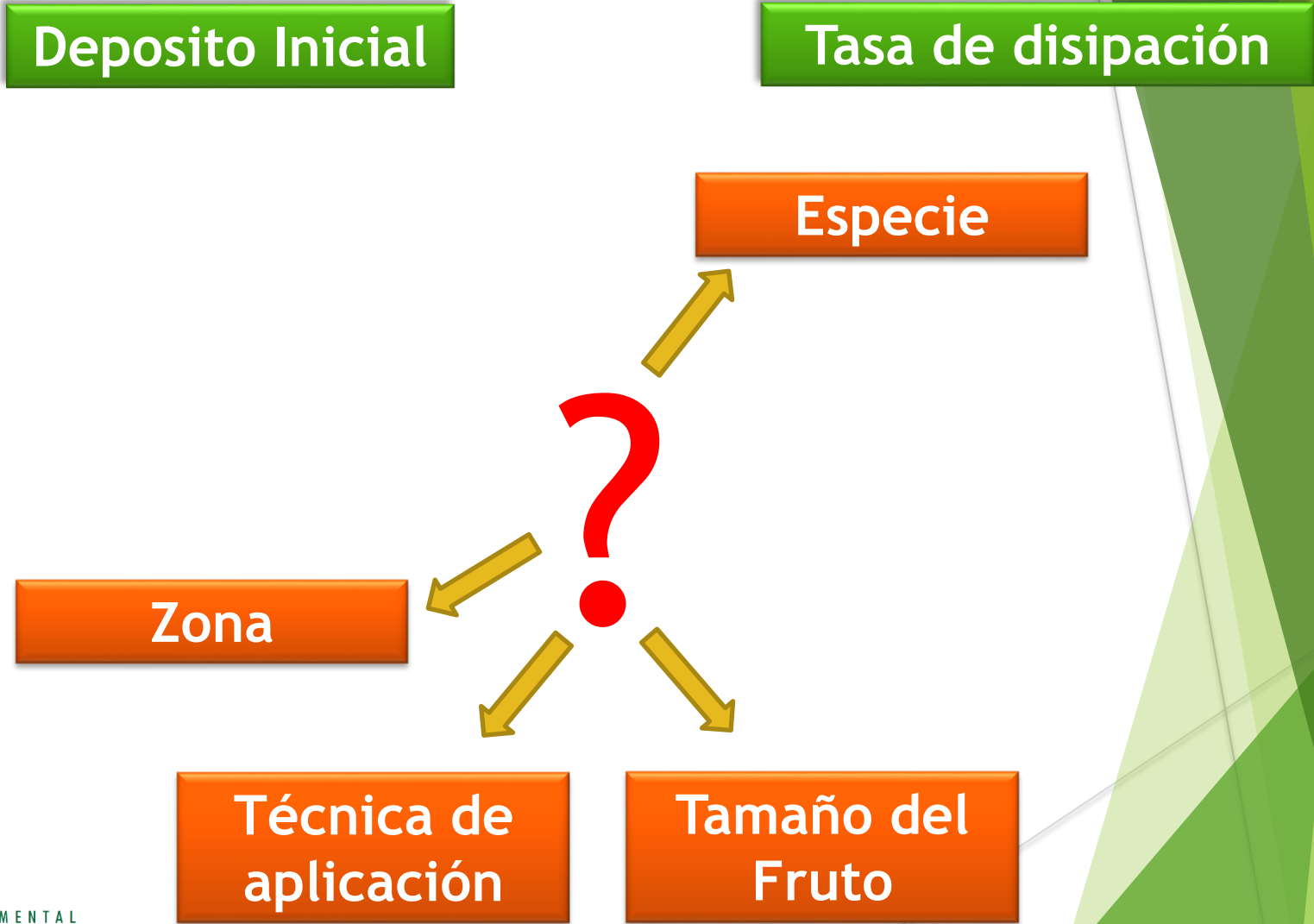
46

TD₅₀ (Días)

9 (8 - 13)

8 (7 - 9)





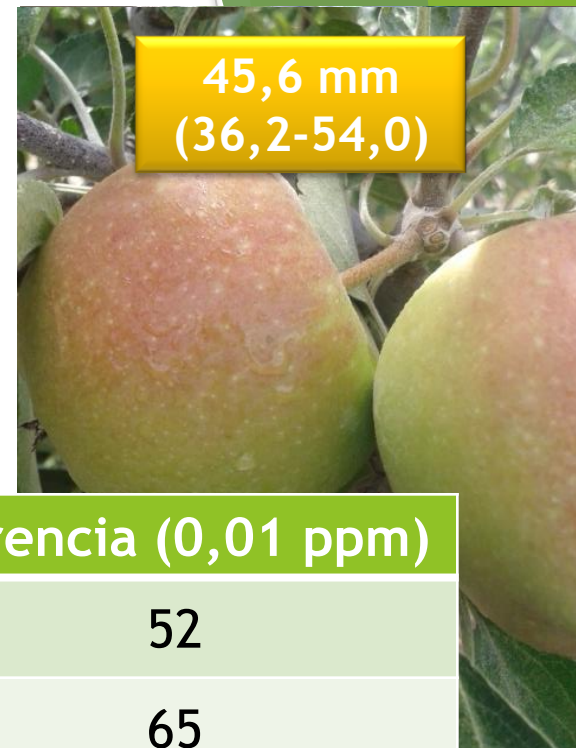
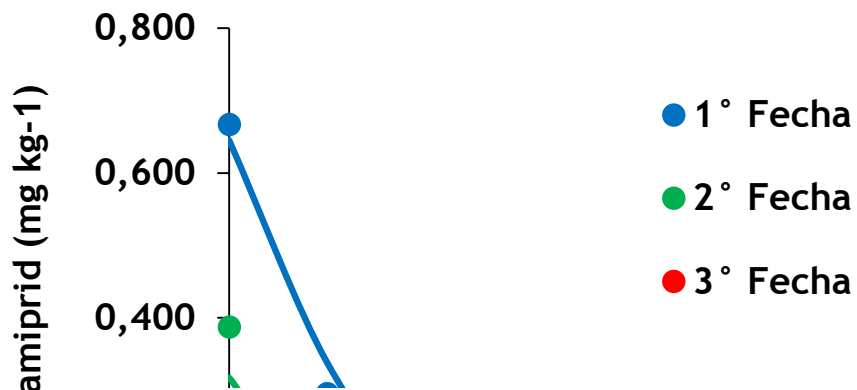
Tamaño del
Fruto

Período de Carencia

19,3 mm
(15,1-28,3)

Tamaño del Fruto

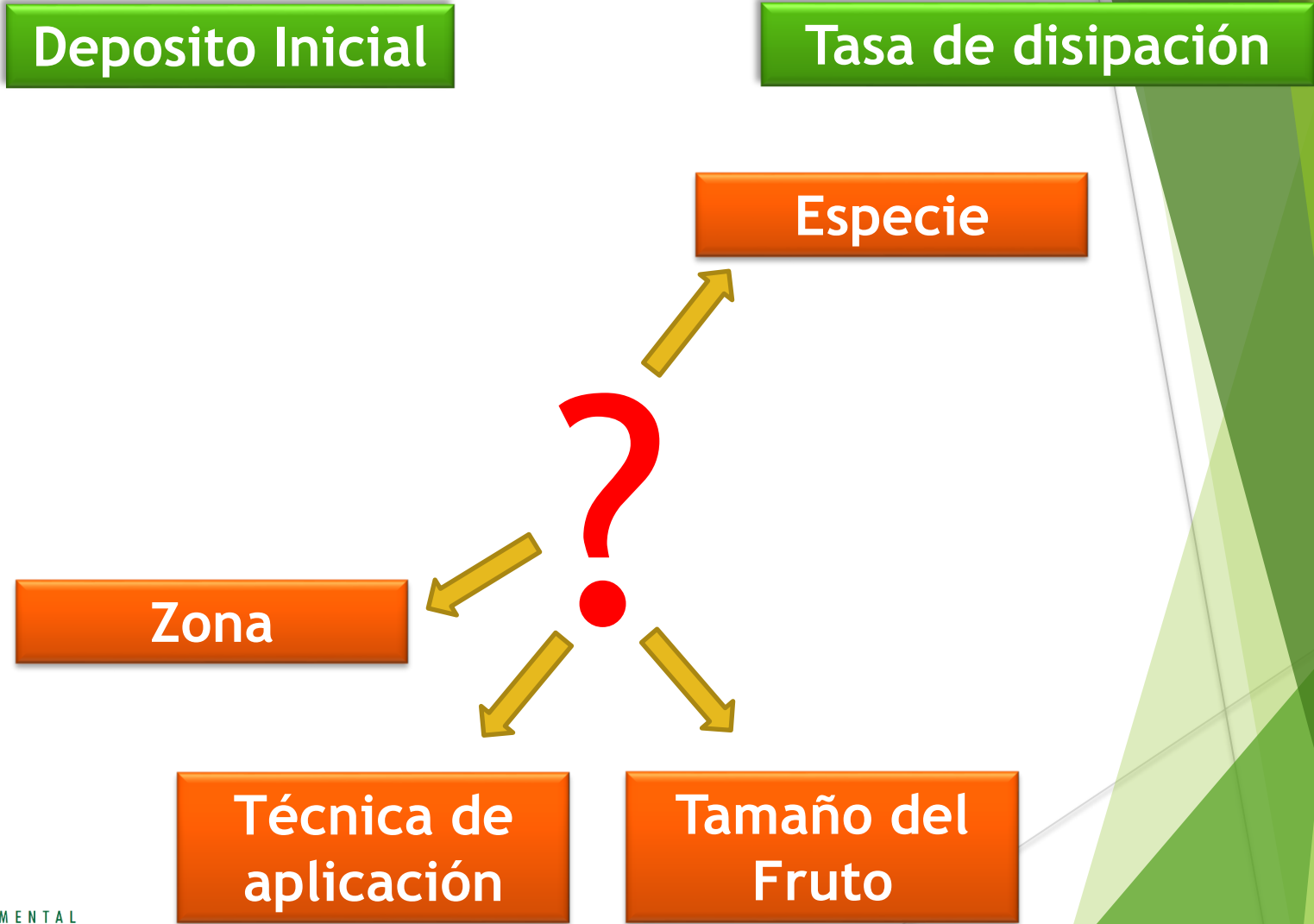
Período de Carencia



Plaguicida
1° Fecha
2° Fecha
3° Fecha

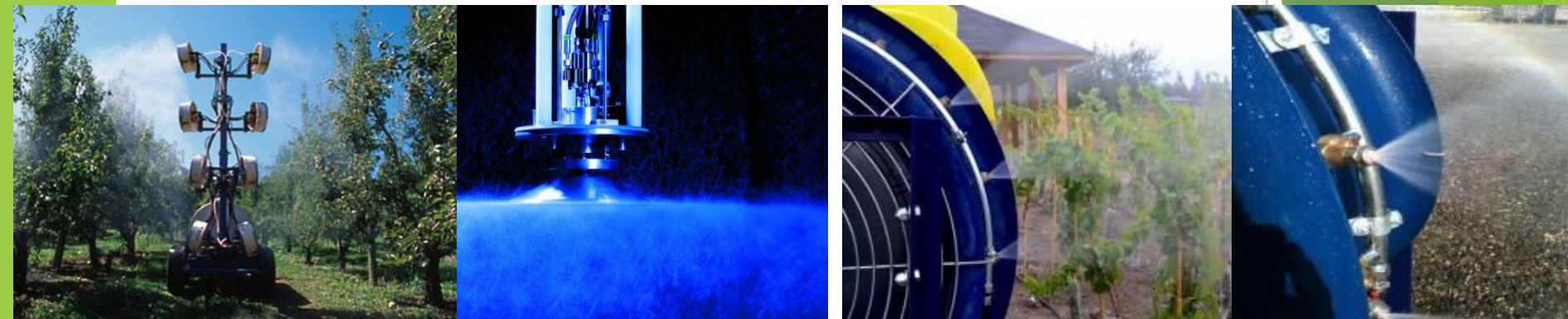
Tasa disipación
0,115
0,041
0,033

Carencia (0,01 ppm)
52
65
85



Técnica de aplicación

Período de Carencia



386 L ha⁻¹

3,829
mg kg⁻¹

3,137
mg kg⁻¹

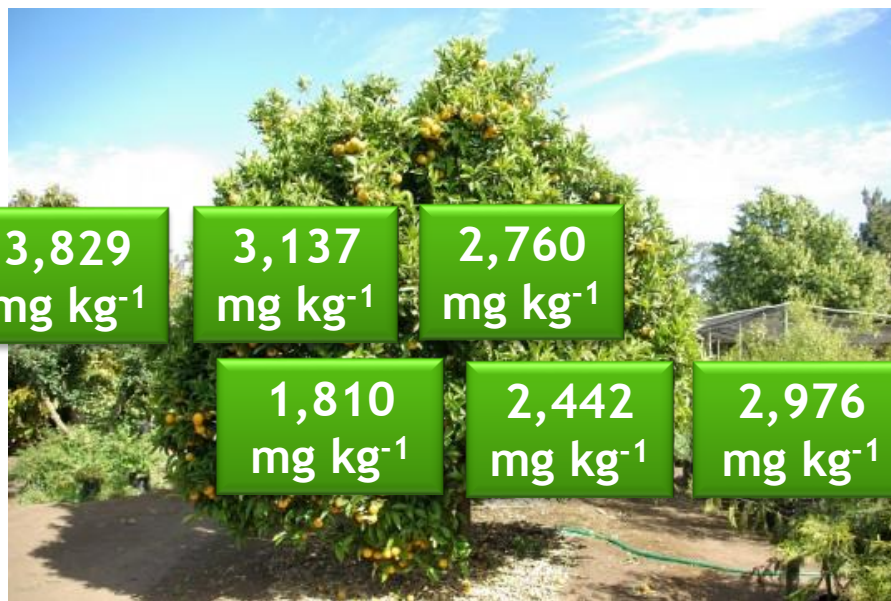
2,760
mg kg⁻¹

1,810
mg kg⁻¹

2,442
mg kg⁻¹

2,976
mg kg⁻¹

1.500 L ha⁻¹



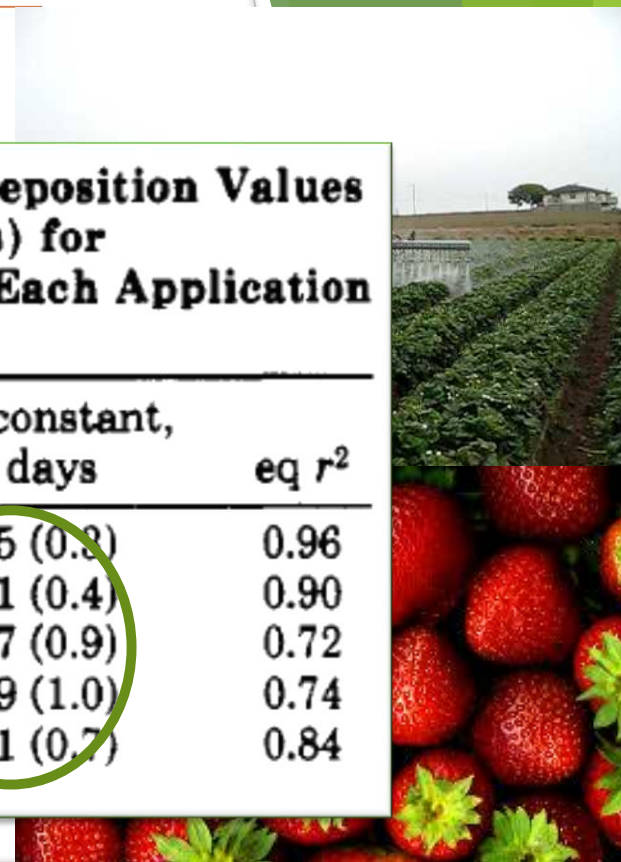
DISLODGEABLE FOLIAR RESIDUE ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

Table II. Statistically Estimated Initial Deposition Values and Time Constants (with Standard Errors) for First-Order Decay of Foliar Residue from Each Application Technique

appl technique	initial deposition, $Q_0, \mu\text{g}/\text{cm}^2$	time constant, τ, days	eq r^2
conv full	5.33 (0.2)	6.65 (0.3)	0.96
charge half	5.28 (0.4)	6.81 (0.4)	0.90
charge full	7.03 (0.6)	9.07 (0.9)	0.72
no charge full	5.92 (0.6)	8.09 (1.0)	0.74
untreated	1.74 (0.2)	7.81 (0.7)	0.84

TIME SINCE APPLICATION (days)



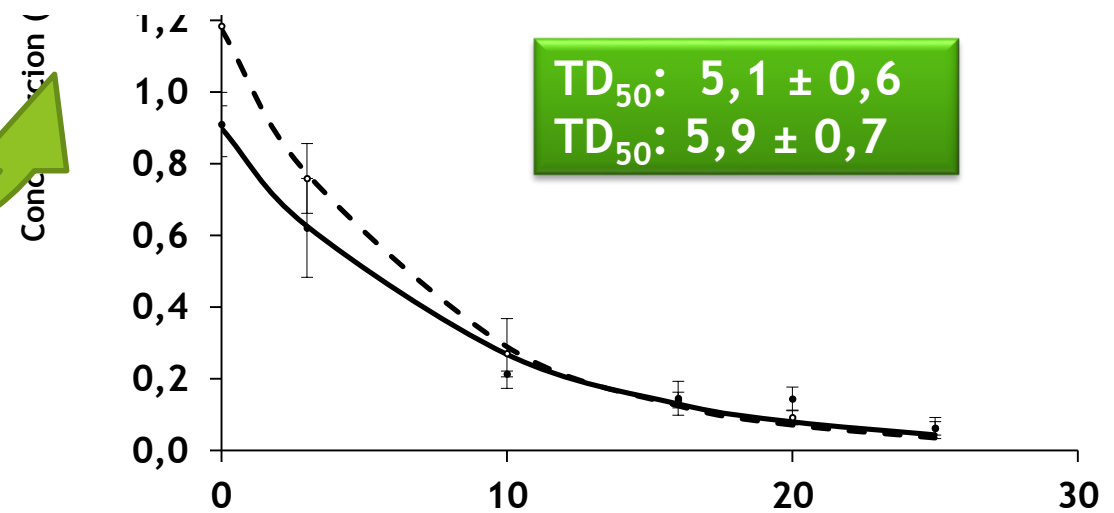
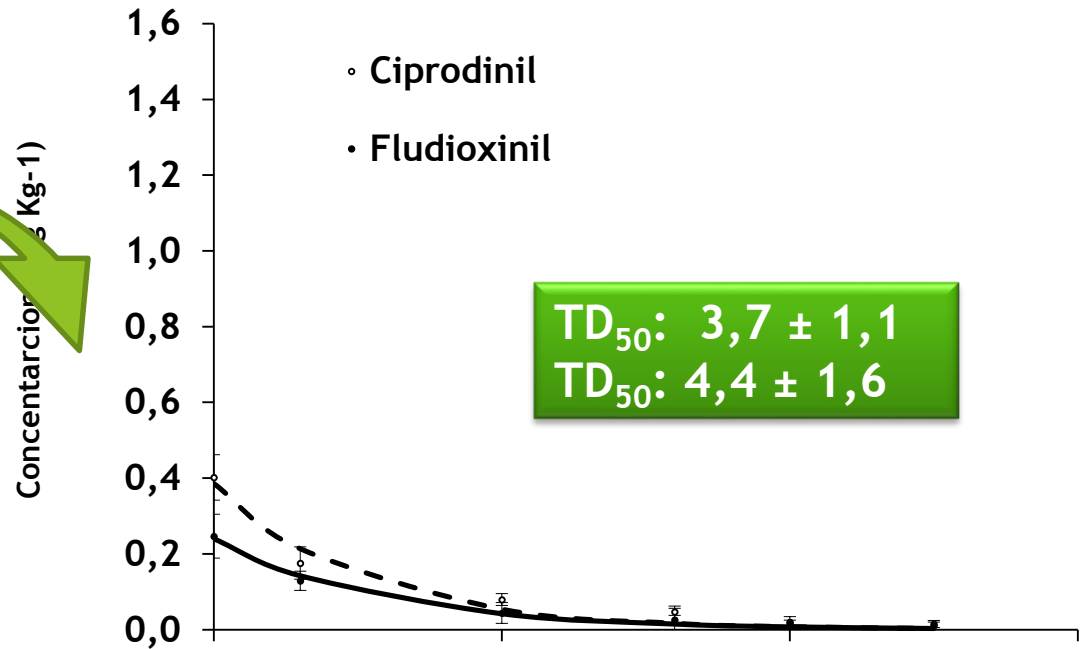
Técnica de aplicación

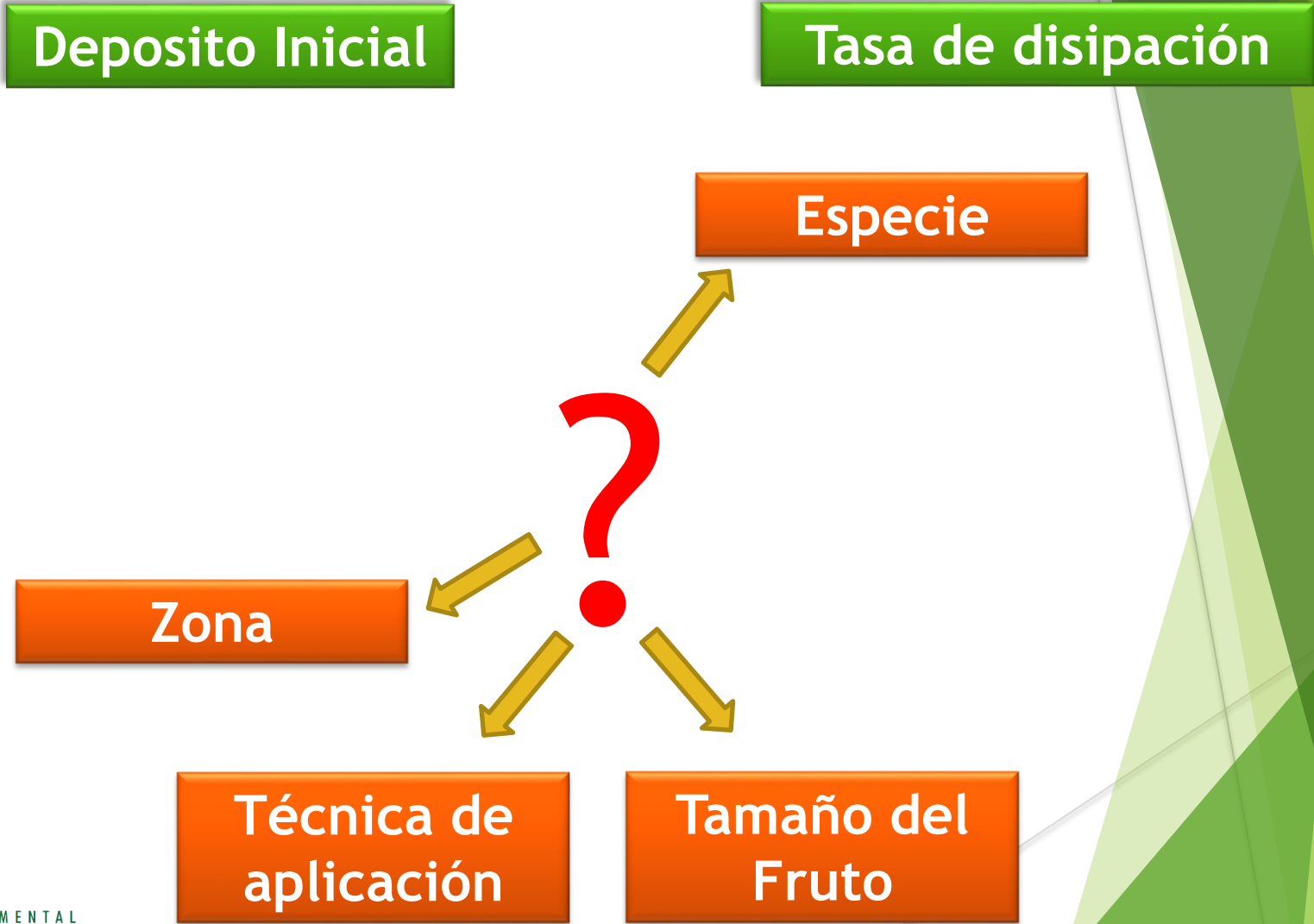
108 L ha⁻¹



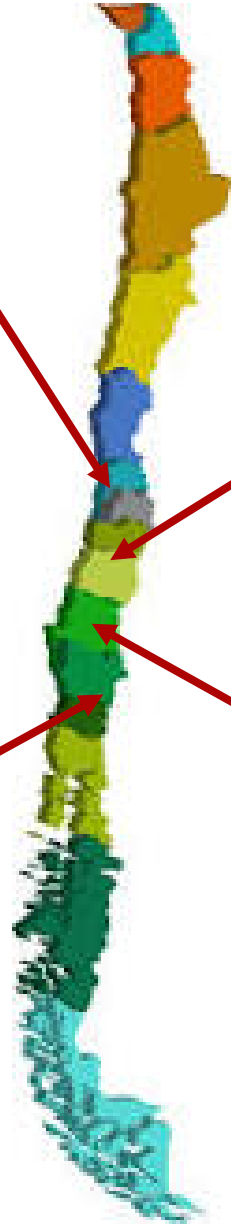
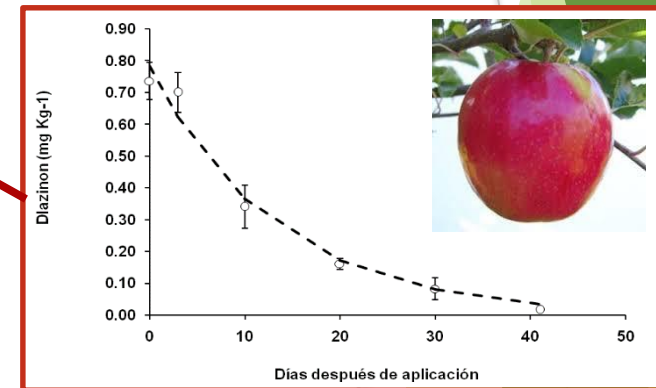
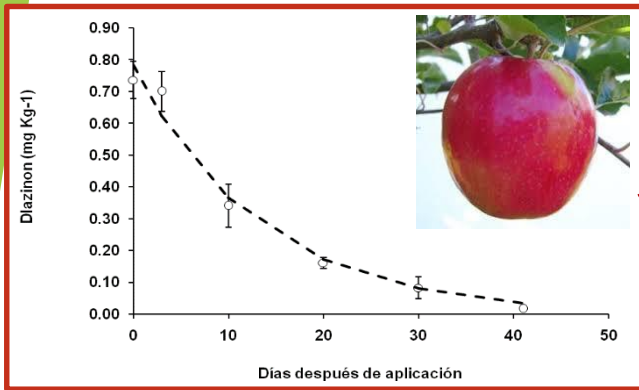
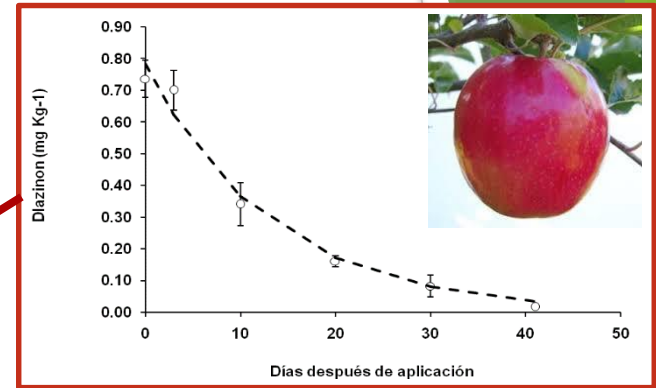
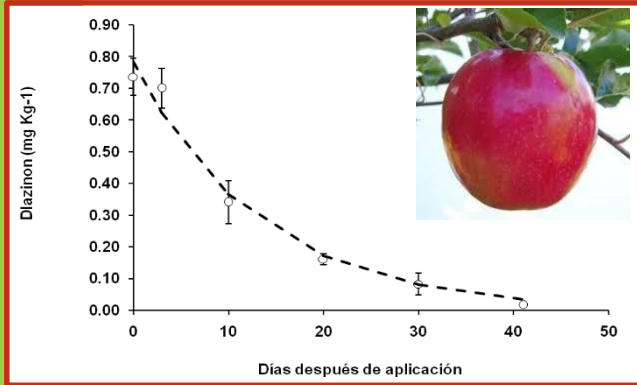
500 L ha⁻¹

Período de Carencia



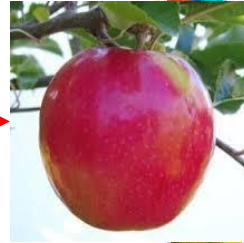


Zona



Período de Carencia

Zona



Parámetro	λ -Cihalotrina	Iprodione
TD ₉₀	32	52
PC (0,01)	13	91



Parámetro	λ -Cihalotrina	Iprodione
TD ₉₀	14	27
PC (0,01)	7	77



Parámetro	λ -Cihalotrina	Iprodione
TD ₉₀	19	18
PC (0,01)	10	51

Zona



Parámetro	λ -Cihalotrina	Iprodione
TD ₉₀	27	22
PC (0,01)	25	51



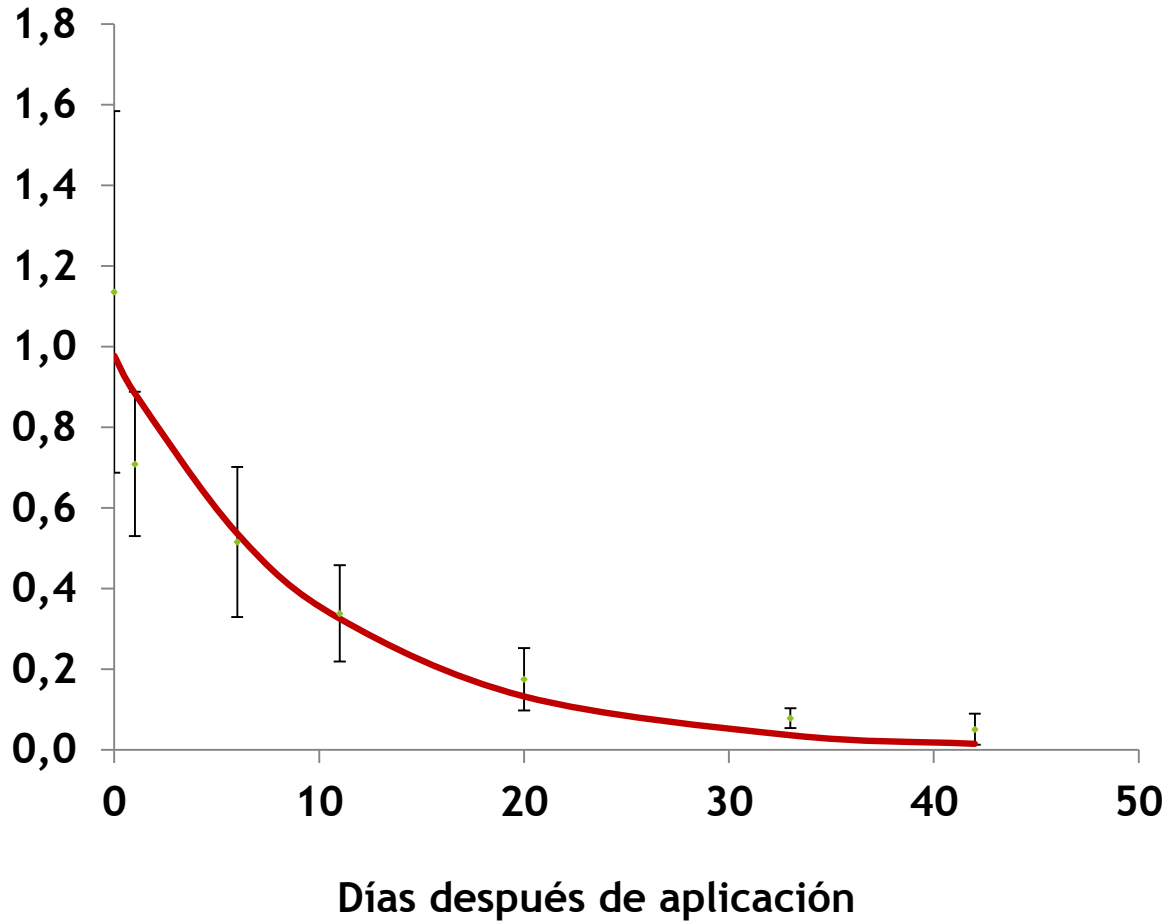
Parámetro	λ -Cihalotrina	Iprodione
TD ₉₀	28	19
PC (0,01)	22	47



Parámetro	λ -Cihalotrina	Iprodione
TD ₉₀	22	21
PC (0,01)	14	48



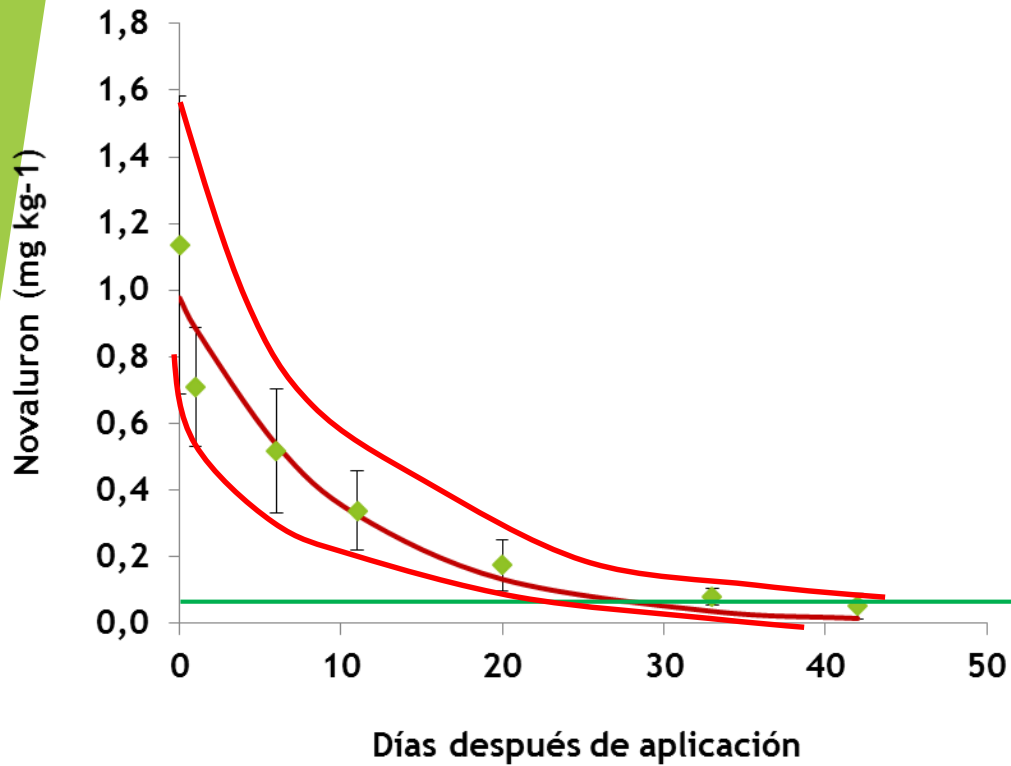
Novaluron (mg kg⁻¹)



Técnica de aplicación

Tamaño del Fruto

Período de Carencia



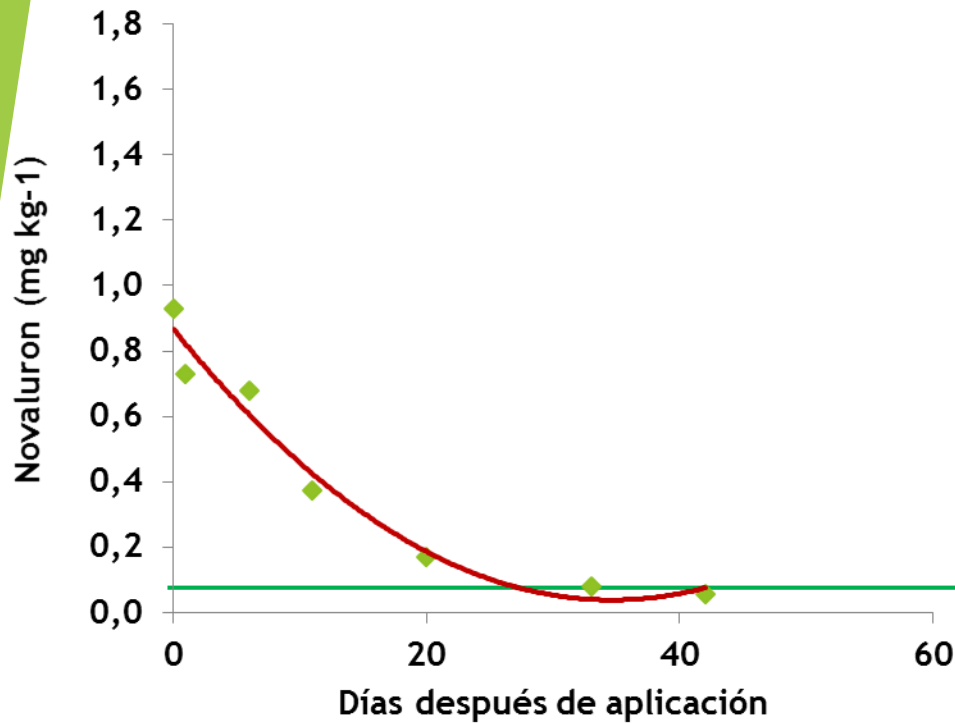
Carencia : 54 días (48 - 80)

LMR: 0,01 mg kg⁻¹

Período de Carencia

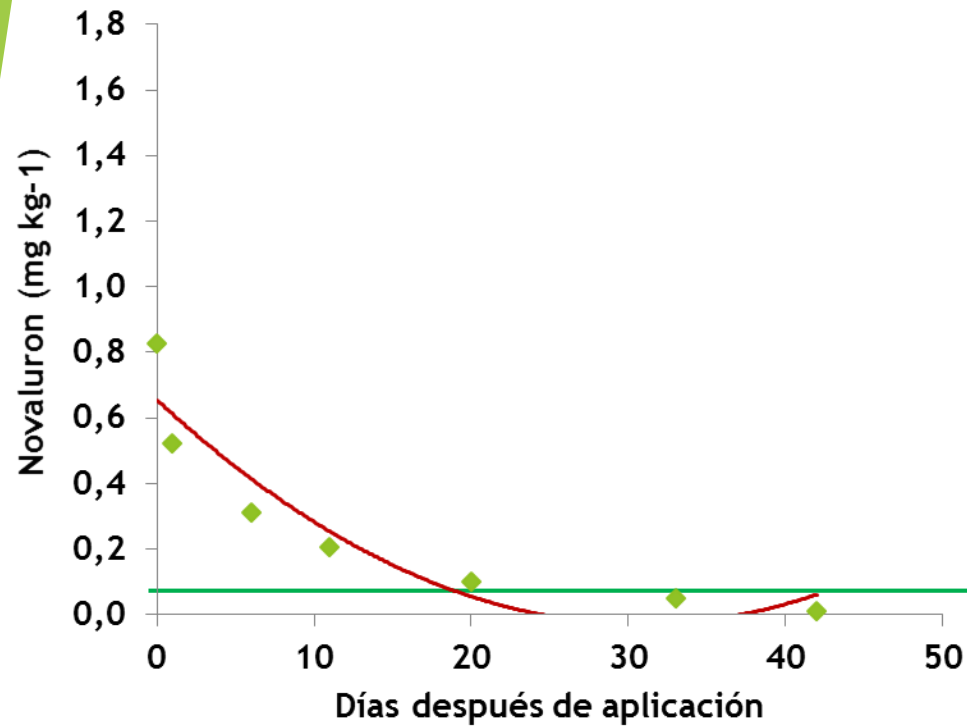
Carencia : 54 días (48 - 80)

Carencia : 68 días



LMR: 0,01 mg kg⁻¹

Período de Carencia



Carencia : 54 días (48 - 80)

Carencia : 68 días

Carencia : 38 días

LMR: 0,01 mg kg⁻¹

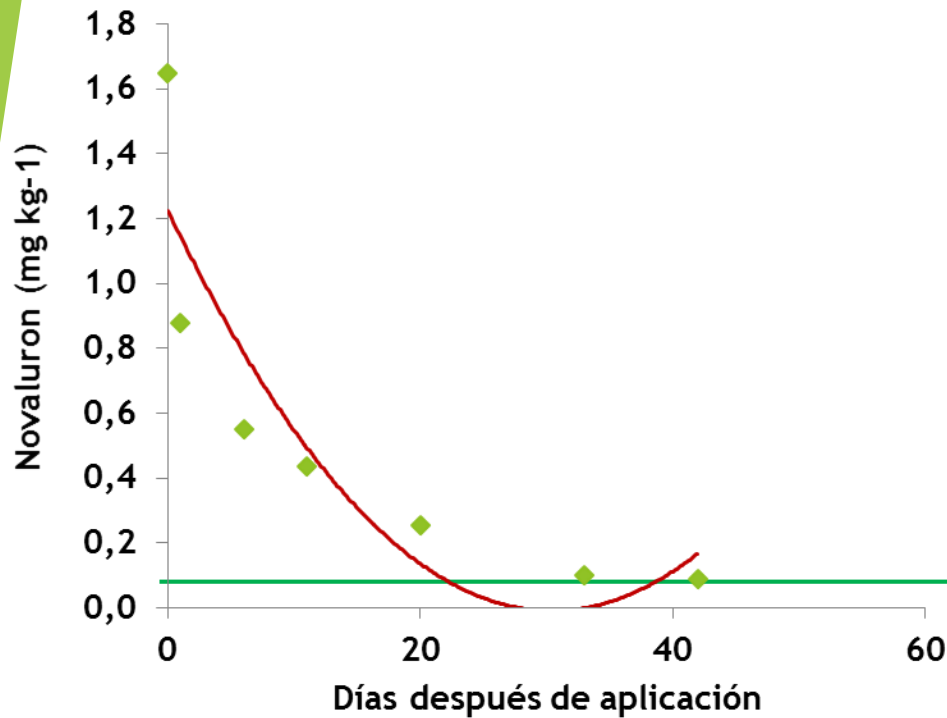
Período de Carencia

Carencia : 54 días (48 - 80)

Carencia : 68 días

Carencia : 38 días

Carencia : 94 días



LMR: 0,01 mg kg⁻¹

Período de Carencia



“Uno, delante de alguien con delantal blanco, se queda desnudo sin problemas, y puede que el perico haya estado vendiendo churros”



Reporte del Laboratorio

Reporte de Análisis N°:

Fecha Reporte 14 de febrero de 2013
Encargado por
Referencia Cliente Productor Código: ; Localidad: ; Predio: -; Cuartel: -; Muestreado Por: -;
 Fecha Muestreo: 28/01/2013;

Dirección

Muestreado Por Cliente
Descripción Muestra - 0,455 kg.
Fecha de Recepción 07/feb/2013
Periodo de Análisis 07/feb/2013 14/feb/2013

AC Referencia

Metodo 1 - Determinación de multiresiduos de pesticidas por LC-MS/MS en frutas, hortalizas, líquidos, suelos, sustratos y alimentos, incluidos los con alto contenido en grasas (basado en QuEChERS) .
Metodo 2 - Determinación de multiresiduos de pesticidas por GC/MS en frutas, hortalizas, líquidos, suelos, sustratos y alimentos, incluidos los con alto contenido en grasas (basado en QuEChERS) .

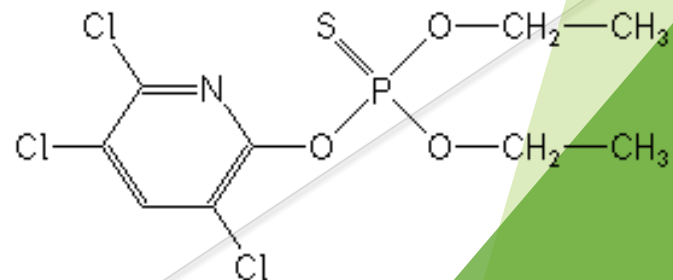
Resultados

	Parámetro	Resultado	Unidad	Límite de Cuantificación
Metodo 1	Acetamiprid	0.03	mg/kg	0.01
	Buprofezin	0.10	mg/kg	0.01
	Imidacloprid	-	mg/kg	0.005
	Tiacloprid	0.06	mg/kg	0.005
Metodo 2	Metidation	-	mg/kg	0.01
	Piriproxfifen	-	mg/kg	0.01

Nota: - = No Detectado.

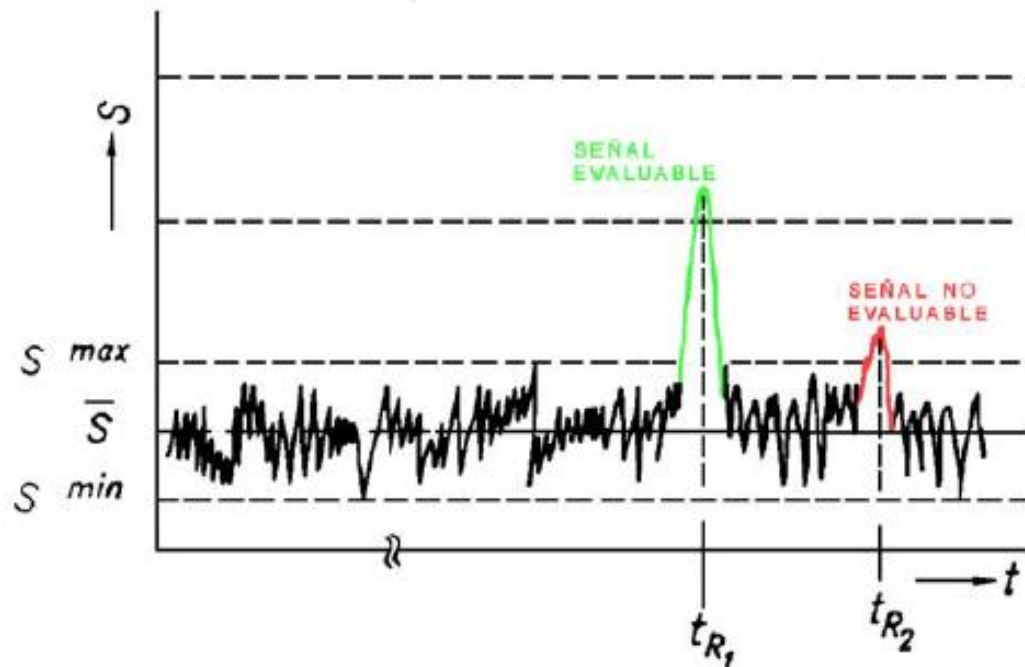
¿Qué es un residuo?

- ▶ **Residuos:** Son todos aquellos niveles de ingrediente activo de plaguicidas y/o metabolitos y sus remanentes, producto de degradación en una muestra vegetal después de una aplicación de plaguicida. Estos niveles son valores detectables sobre el **Límite de Detección** y se expresan en **mg/kg ó ppm** (SAG, 2012)



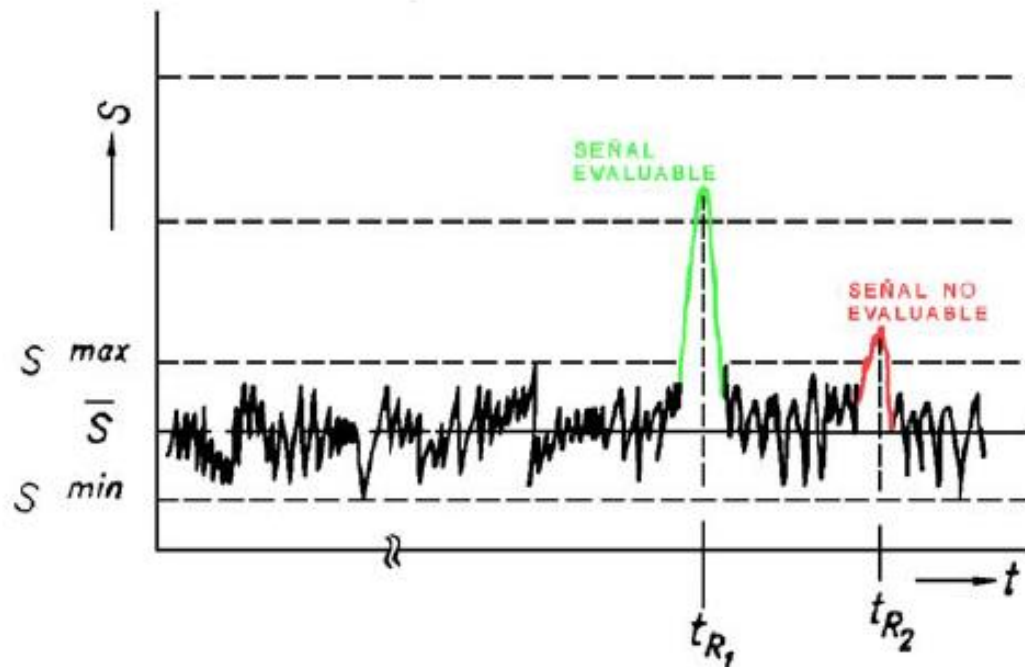
LD

- ▶ **Límite de detección** (LOD, del inglés Limit of detection) es la menor cantidad de un analito cuya señal puede ser distinguida de la del ruido.



LOQ

- ▶ **Límite de cuantificación (LOQ, del inglés Limit of quantification)** es la menor cantidad de un analito cuya señal puede ser cuantificada en forma válida.



Análisis de Residuos

GCMS Postrun Analysis (Admin) - [Data Analysis - 51_CT 1 MIX 230315 I_51.qgd]

File Compound Table View Qualitative Quantitative Layout Tools Window Help

Data Explorer - Data

Project in: ...Procesados 2015\03-04-2015

File Name

- 50_PE 1137_50.qgd
- 51_CT 1 MIX 230315 I_51.qgd
- 52_CT 2 MIX 230315 I_52.qgd
- 53_CT 3 MIX 230315 I_53.qgd
- 54_CT 4 MIX 230315 I_54.qgd
- 55_CT 5 MIX 230315 I_55.qgd
- 56_CT 6 MIX 230315 I_56.qgd
- 57_PE 1129_57.qgd
- 58_PE 1196_58.qgd
- 59_PE 1144_59.qgd
- 5_CL 5 MIX 230315 I_5.qgd
- 60_PE 1234_60.qgd
- 61_PE 1197_61.qgd
- 62_PE 1238_62.qgd
- 63_PE 1236_63.qgd

Quantitative

Top

Load Method

Quantitative Parameters

Peak Integration

Calculation

Report

Guide

TIC & MIC SIM #5

Peak Scan Group

[Method File Name]
Mix 230315 I SIM
29-03-2015.qgm

[Analyzed by]
Admin

There is an error log

[Sample Type]
Standard

[Level#]
1

[Sample Name]
CT 1 MIX 230315 I

Max Intensity: 2,541

Oven Temp: 242.00

Area (x10,000)

Conc.

ID#	Name	Conc	Ret.Time	Type	m/z	Are
1	Thiamethoxa	Ratio of reference ion does not match.				
2	Methidathion	Ratio of reference ion does not match.				
3	\$\$\$ Applaud \$	Ratio of reference ion does not match.				
4	Bifenthrin ; 2-	Ratio of reference ion does not match.				
5	Pyriproxyfen ;	Ratio of reference ion does not match.				
6	lambda-Cyha	Ratio of reference ion does not match.				
7	Acrinathrin ;	Ratio of reference ion does not match.				
8	RT:26.410	Ratio of reference ion does not match.				

Batch Table Calibration ... Data Analysis

Message SubMessage Date Time Code User Name Application Name Instrum

Failed to identify peak 17/06/2015 15:05:29 0x0a06 Admin GCMS Postrun Analysis

Ready

NUM

Inicio GCMS Real Time Anal... TeamViewer GCMS Postrun Analys... Dibujo - Paint E5 15:06

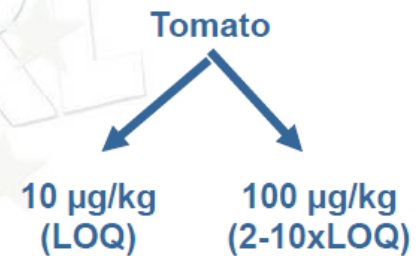
Recuperación



Recoveries

- At least one representative commodity from each commodity group
- Minimum 5 replicates at two concentration levels (one of them LOQ)

Commodity groups	Typical commodity categories	Typical representative commodities
1. High water content	Pome fruit	Apples, pears
	Stone fruit	Apricots, cherries, peaches,
	Other fruit	Bananas
	Alliums	Onions, leeks
	Fruiting vegetables/cucurbits	Tomatoes, peppers, cucumber, melon
	Brassica vegetables	Cauliflower, Brussels-sprouts, cabbage, broccoli
	Leafy vegetables and fresh herbs	Lettuce, spinach, basil
	Stem and stalk vegetables	Celery, asparagus
	Forage/fodder crops	Fresh alfalfa, fodder vetch, fresh sugar beets
	Fresh legume vegetables	Fresh peas with pods, peas, mange tout, broad beans, runner beans, French beans
	Leaves of root and tuber vegetables	Sugar beet and fodder beet tops
	Fresh Fungi	Champignons, canterelles
	Root and tuber vegetables or feed	Sugar beet and fodder beet roots, carrots, potatoes, sweet potatoes



R (%) : 70-120%

Concepto de cromatografía

- ▶ La cromatografía fue inventada por el botánico ruso Mikhail Tswett a principios del siglo XX. Empleo esta técnica para separar pigmentos de las plantas como clorofilas y xantofilas, haciéndolas pasar por columnas de vidrio empacadas con carbonato de calcio (polvo de tiza) en gránulos. Las especies separadas aparecían como bandas coloridas en las columnas (1903).

- ▶ Se le ocurrió introducir la tiza en una columna y luego hizo pasar por ella los extractos vegetales que contenían los pigmentos que deseaba purificar (clorofilas [verdes], carotenoides [naranjas] y xantofilas [amarillos]). Observó que se podían separar muy bien los colores (pigmentos) en forma de anillos a lo largo de la columna.



- ▶ Utilizó por primera vez el término cromatografía, del griego(chroma) - color y (graphia)- escritura, que quiere decir..."escritura en colores".
- ▶ “Pero en términos simples, como funciona la cromatografía..?”

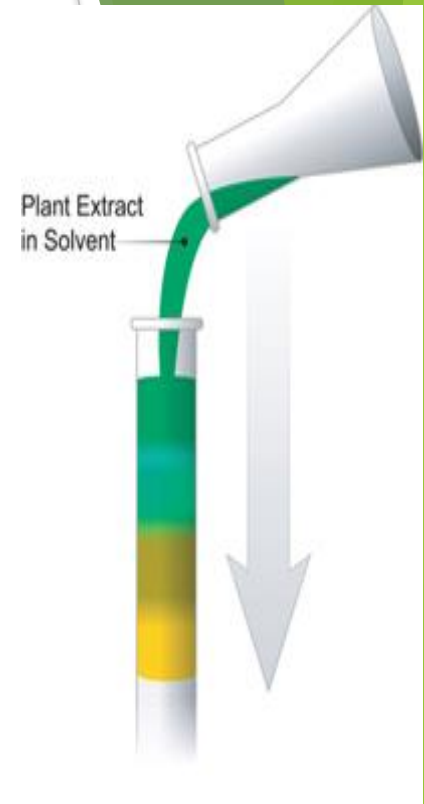


Diagrama de un Cromatógrafo Líquido (LC)

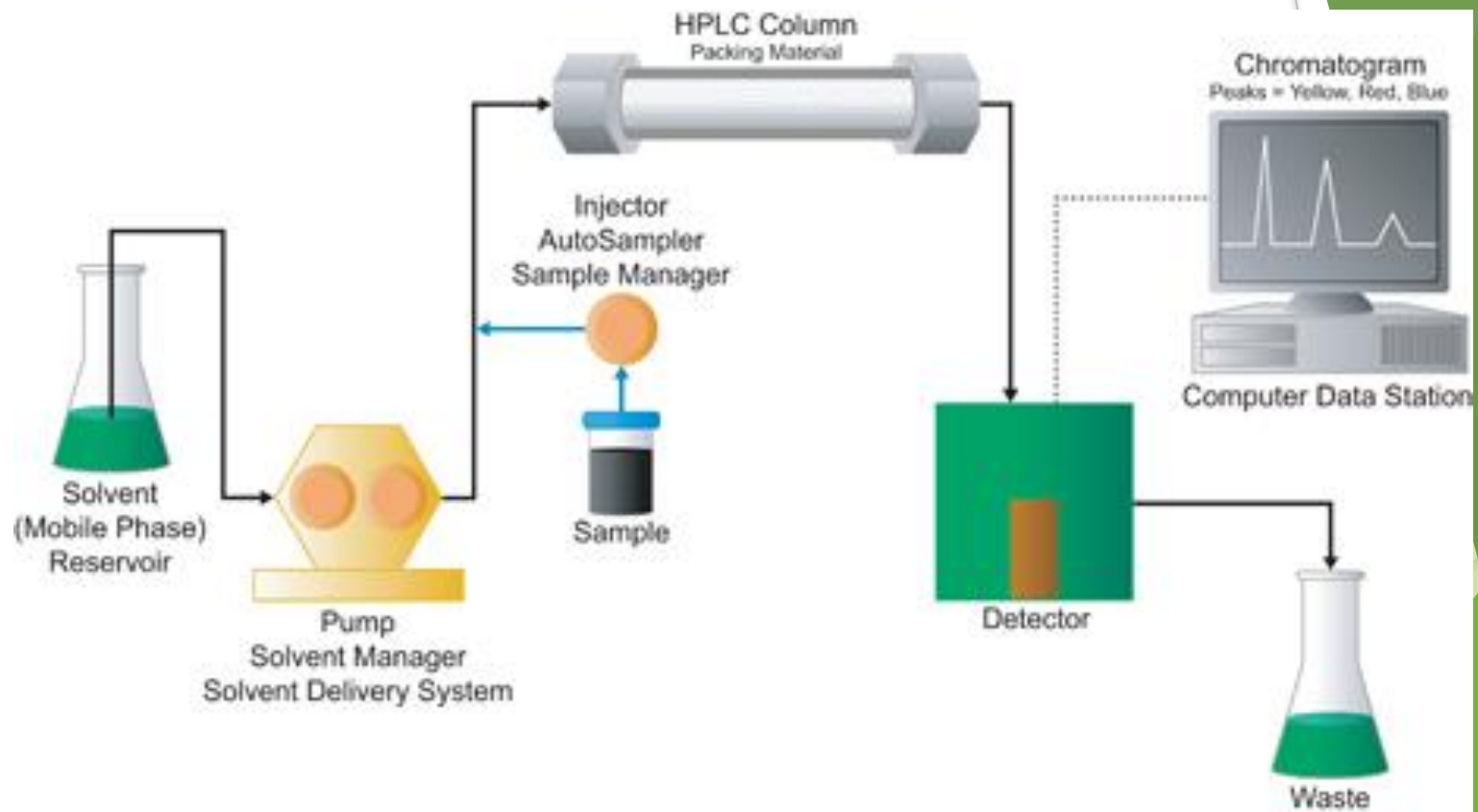
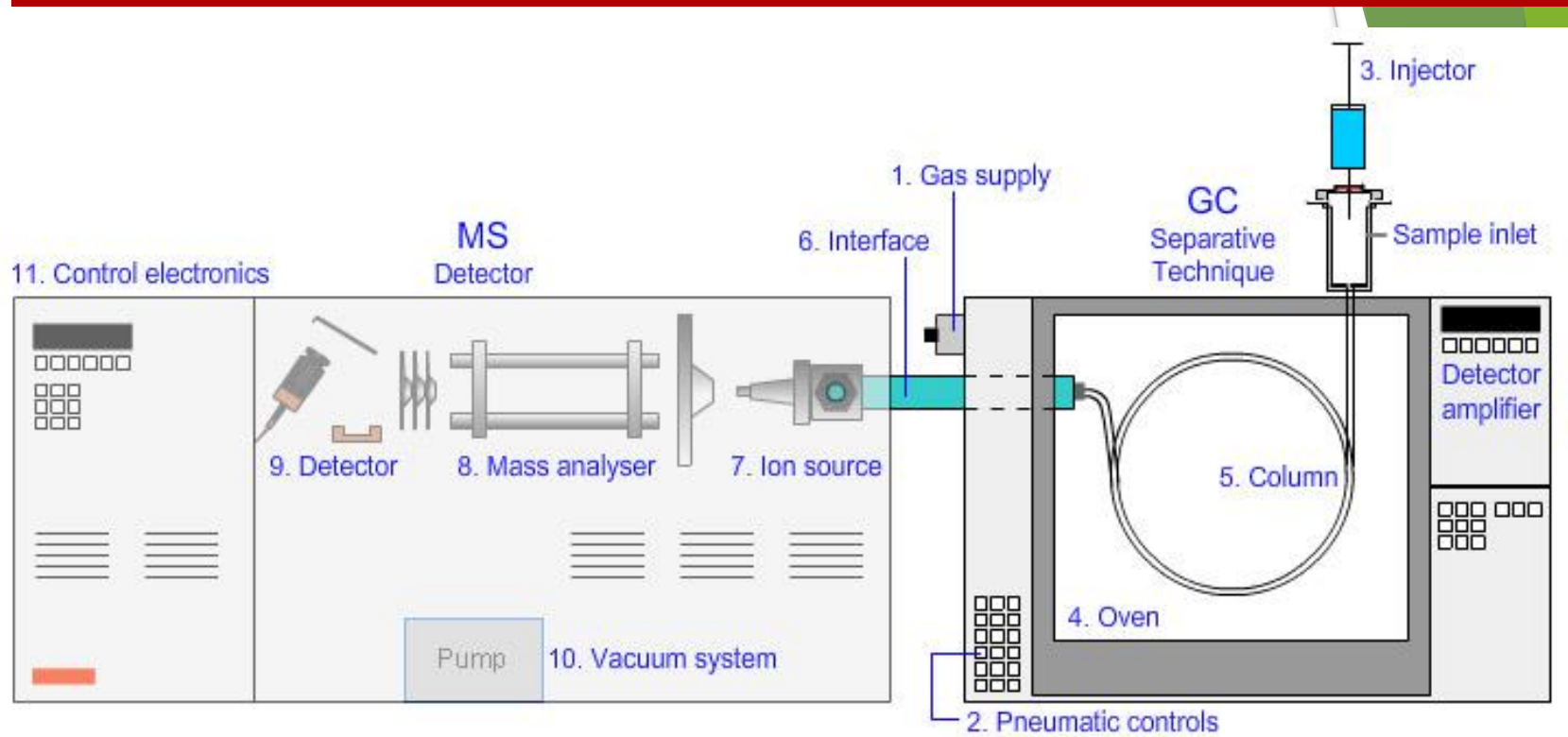


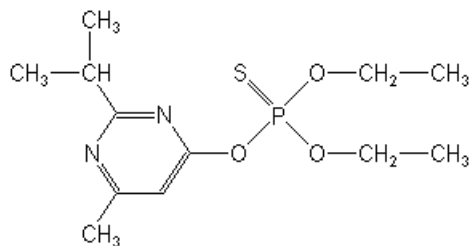
Diagrama de un Cromatógrafo Gases (GC) con detector de masas (MS)



Incertidumbre Analítica

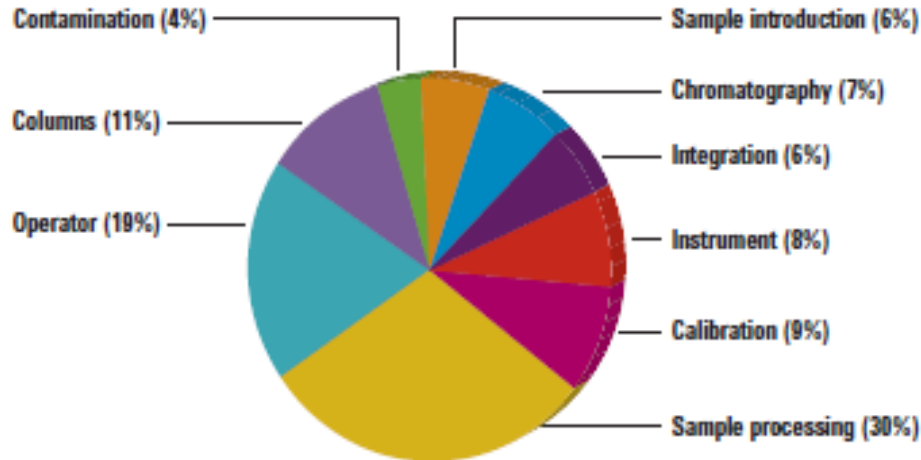
La historia comienza así...

- ▶ Un muestreo
- ▶ Un laboratorio
- ▶ Un informe
- ▶ Una interpretación



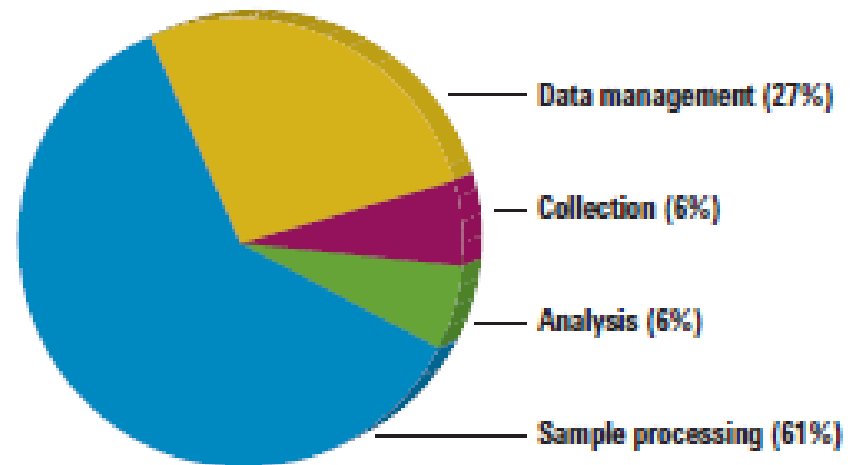
Incertidumbre Analítica

Sources of Error Generated During Chromatographic Analysis



Data taken from Agilent Technologies survey

Time Spent on Typical Chromatographic Analysis



Data taken from Agilent Technologies survey

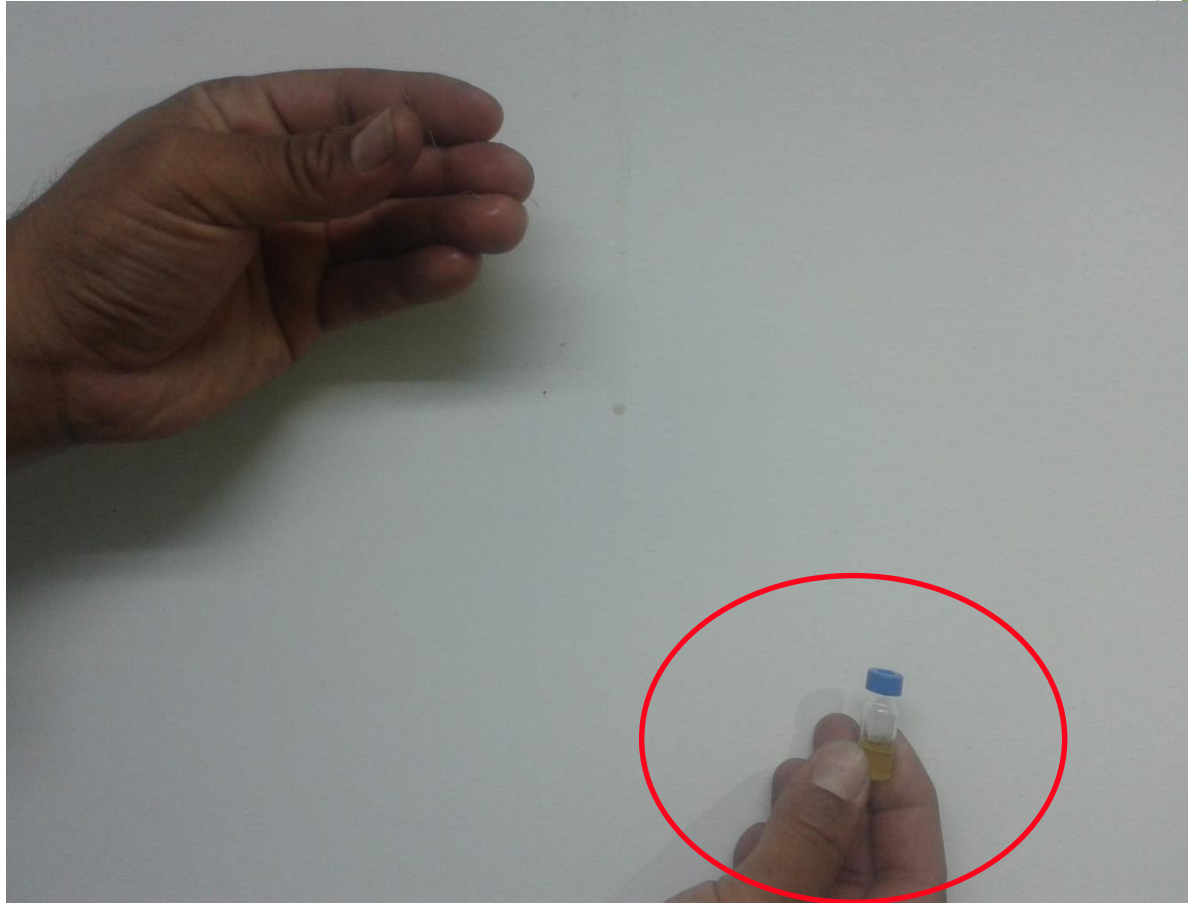
Muestreo y Análisis



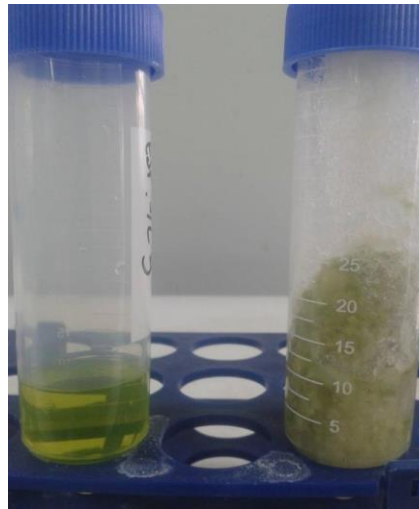
Incertidumbre Analítica



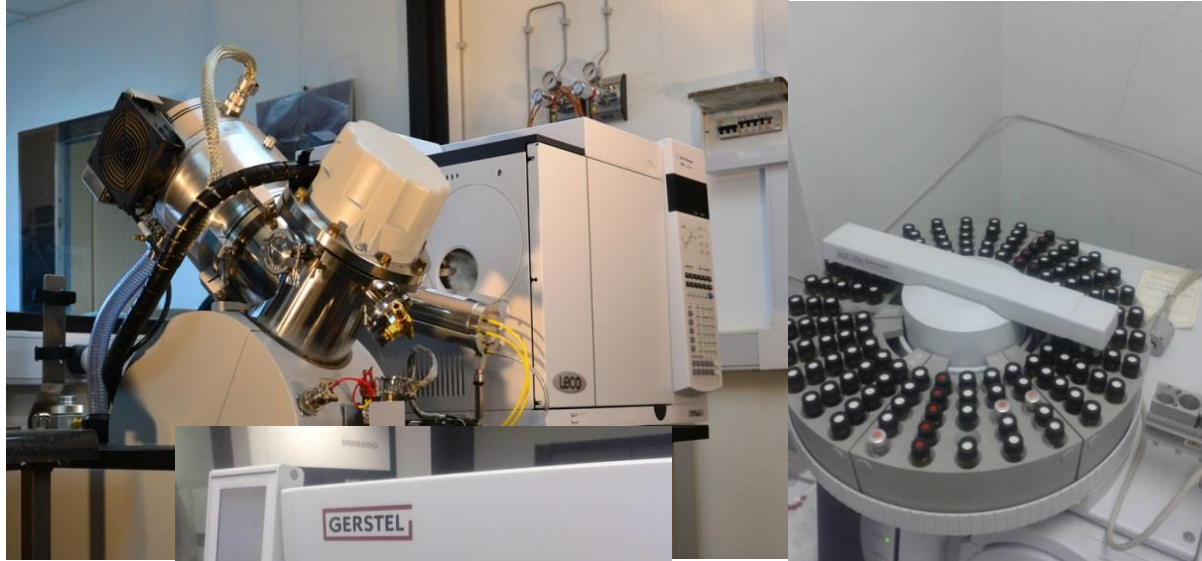
Incertidumbre Analítica



Incertidumbre Analítica



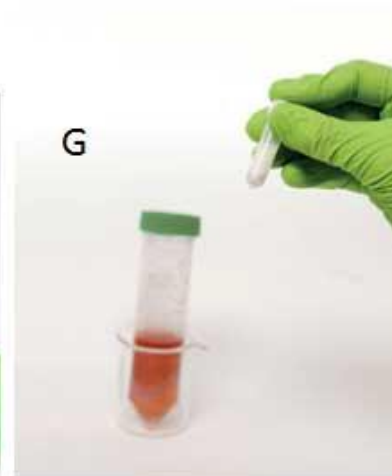
Incertidumbre Analítica



Método Quechers

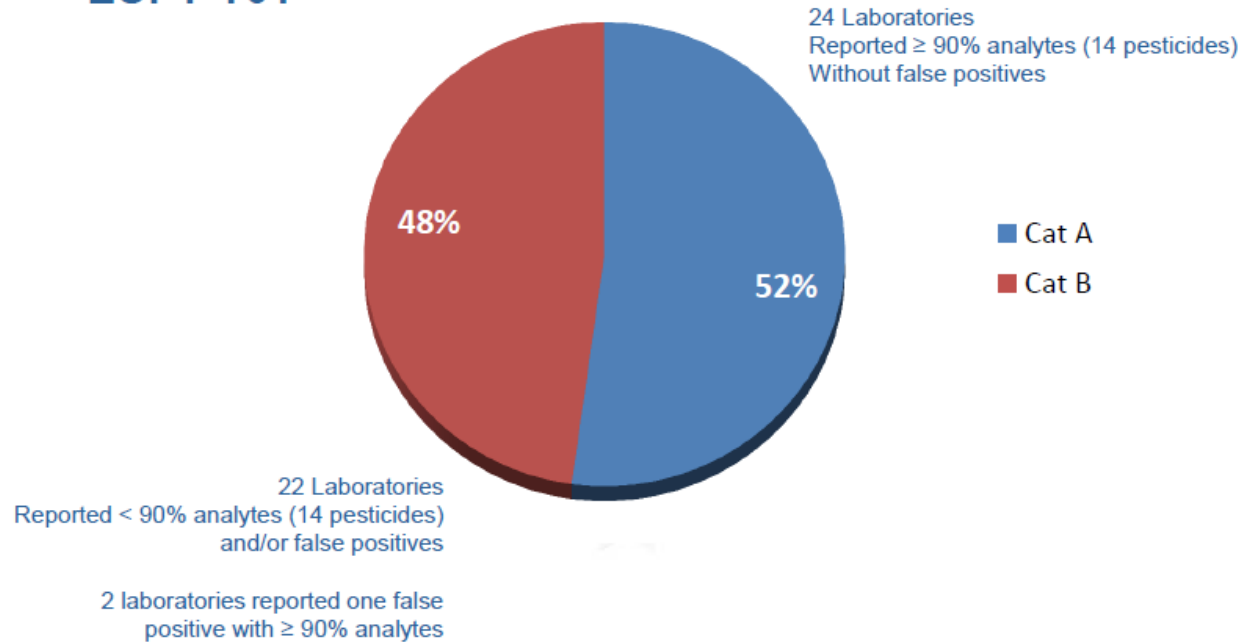
- ▶ Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe
(Rápido Fácil Barato Efectivo Robusto Seguro)
- ▶ Un Método Mini-Multiresiduo para el Análisis de Residuos de Pesticidas en Productos bajos en Grasas

Incertidumbre Analítica



Category A and B

EUPT-T01



Falsos positivos

GCMS Postrun Analysis (Admin) - [Data Analysis - 52_CT 2 MIX 230315 I_52.qgd]

File Compound Table View Qualitative Quantitative Layout Tools Window Help

Data Explorer - Data

Project in: ...\\Procesados 2015\03-04-2015

File Name

- 43_PE 1182_43.qgd
- 44_PE 1141_44.qgd
- 45_PE 1139_45.qgd
- 46_PE 1127_46.qgd
- 47_PE 1126_47.qgd
- 48_PE 1133_48.qgd
- 49_PE 1130_49.qgd
- 4_CL 4 MIX 230315 I_4.qgd
- 50_PE 1137_50.qgd
- 51_CT 1 MIX 230315 I_51.qgd
- 52_CT 2 MIX 230315 I_52.qgd
- 53_CT 3 MIX 230315 I_53.qgd
- 54_CT 4 MIX 230315 I_54.qgd
- 55_CT 5 MIX 230315 I_55.qgd
- 56_CT 6 MIX 230315 I_56.qgd

5,180

Analyzed by Admin
Analyzed: 04/04/201
Acq. Mode SIM
Sample Type Standard
Level #: CT 2 MIX
Sample Name UNK-0046
Sample ID
Descriptor

TIC & MIC SIM #2

Peak Scan Group

[Method File Name] Mix 230315 I SIM
29-03-2015.qgm

[Analyzed by] Admin

There is an error log

[Sample Type] Standard

[Level#] 2

[Sample Name] CT 2 MIX 230315 I

Max Intensity: 5,180

Time 16.131 Scan# 562 Inten. 3,736 Oven Temp 231.96

(x10,000)

145.06 (2.31)
85.00 (1.00)
93.00 (1.00)
58.00 (2.55)

15.33
15.515/10362
15.601/12538
15.672/2505
15.737/10684
15.845/56410
15.990/1263
15.948/197
15.990/422
16.045/2094
16.063/126
16.136/336
16.224/3626
16.296/1536

ethy phosphorodipicaterf 15.845/56410

2

(x1,000) Max Intensity: 4,173

145.00
95.00
93.00
58.00

Area(x100,000)

ID#	Name	Conc	Ret. Time	Type	m/z	Are	
1	Thiamethoxa	33.18	14.747	Target	212.00		
2	Methidathion	19.27	15.845	Target	145.00		
3	\$\$ Applaud \$	2.74	16.872	Target	105.00		
4	Bifenthrin : 2-	2.77	20.131	Target	181.00		
5	Pyriproxyfen :	22.56	21.641	Target	136.00		
6	lambda-Cyha	31.15	22.415	Target	181.00		
7	Acinathrin : [30.45	22.966	Target	93.00		
8	RT:26.410	Ratio of reference ion does not match.					

Batch Table Calibration ... Data Analysis

Message	SubMessage	Date	Time	Code	User Name	Application Name	Instru
Message /LogFile/							

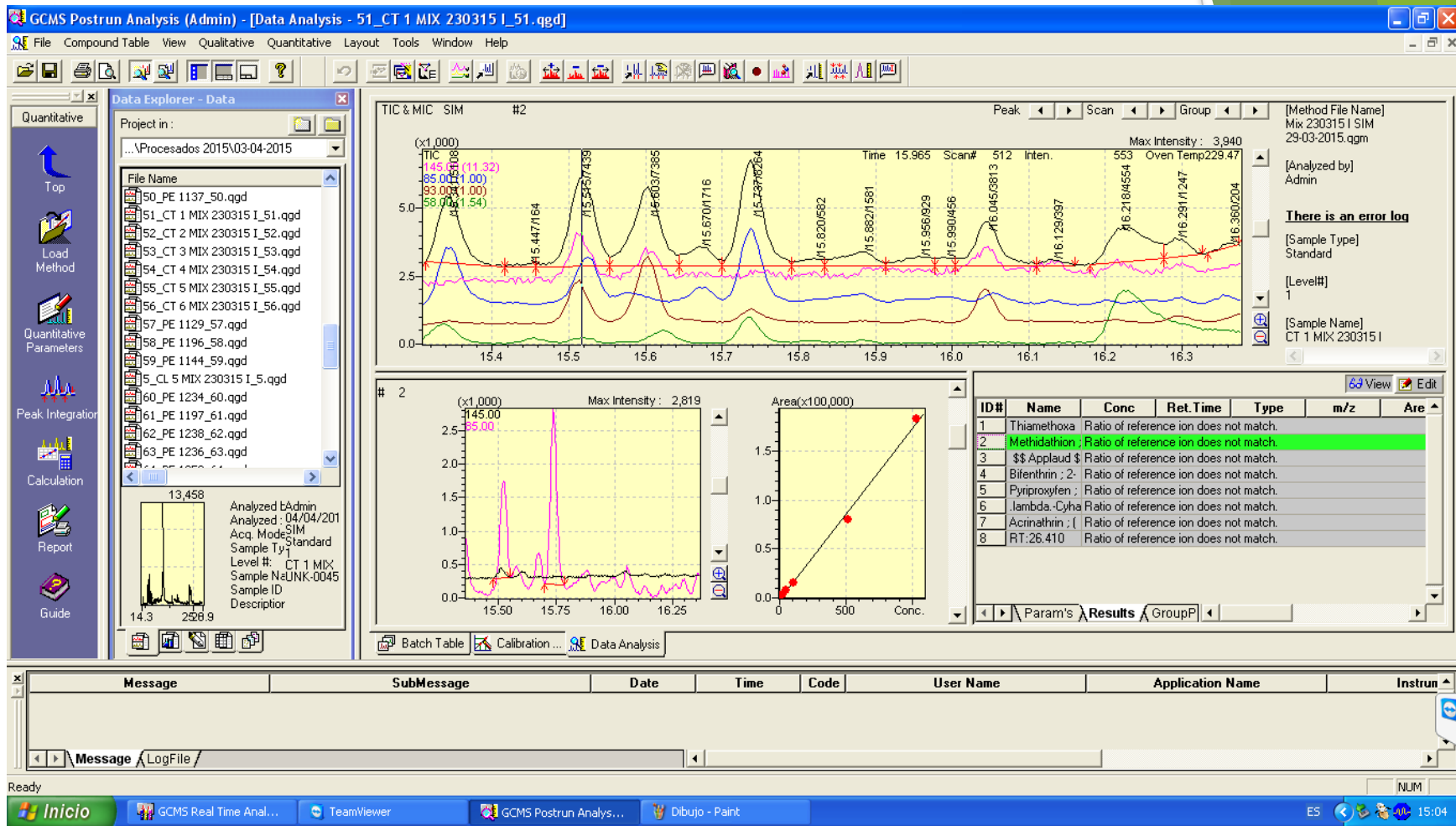
Ready

NUM

Inicio GCMS Real Time Anal... TeamViewer GCMS Postrun Analys... ES 14:54

Falsos positivos

Análisis de Residuos



Falsos positivos

Análisis de Residuos

GCMS Postrun Analysis (Admin) - [Data Analysis - 51_CT 1 MIX 230315 I_51.qgd]

File Compound Table View Qualitative Quantitative Layout Tools Window Help

Data Explorer - Data

Project in: ...Procesados 2015\03-04-2015

File Name

- 50_PE 1137_50.qgd
- 51_CT 1 MIX 230315 I_51.qgd
- 52_CT 2 MIX 230315 I_52.qgd
- 53_CT 3 MIX 230315 I_53.qgd
- 54_CT 4 MIX 230315 I_54.qgd
- 55_CT 5 MIX 230315 I_55.qgd
- 56_CT 6 MIX 230315 I_56.qgd
- 57_PE 1129_57.qgd
- 58_PE 1196_58.qgd
- 59_PE 1144_59.qgd
- 5_CL 5 MIX 230315 I_5.qgd
- 60_PE 1234_60.qgd
- 61_PE 1197_61.qgd
- 62_PE 1238_62.qgd
- 63_PE 1236_63.qgd

13,458

Analyzed by: Admin
Analyzed: 04/04/2015
Acq. Mode: SIM
Sample Type: Standard
Level #: CT 1 MIX
Sample Name: UNK-0045
Sample ID
Descriptor

TIC & MIC SIM #2

Peak Scan Group

[Method File Name] Mix 230315 I SIM
29-03-2015.qgm

[Analyzed by] Admin

There is an error log

[Sample Type] Standard

[Level#] 1

[Sample Name] CT 1 MIX 230315 I

Max Intensity: 3,940

Time 15.769 Scan# 454 Inten. 750 Oven Temp 226.54

(x1,000)

145.006 (11.32)
85.015 (11.00)
93.003 (11.00)
58.003 (11.54)

15.447164
15.5437439
15.6037385
15.6701716
15.7378264
15.820582
15.8821581
15.956929
15.990456
16.0453813
16.2184554
16.2911247
16.360204

2

(x1,000) Max Intensity: 169

Area(x100,000)

ID#	Name	Conc	Ret. Time	Type	m/z	Are
1	Thiamethoxa	Ratio of reference ion does not match.				
2	Methodathion	Ratio of reference ion does not match.				
3	\$\$ Applaud \$	Ratio of reference ion does not match.				
4	Bifenthrin : 2	Ratio of reference ion does not match.				
5	Pyriproxyfen :	Ratio of reference ion does not match.				
6	lambda-Cyha	Ratio of reference ion does not match.				
7	Acinathrin :	Ratio of reference ion does not match.				
8	RT:26.410	Ratio of reference ion does not match.				

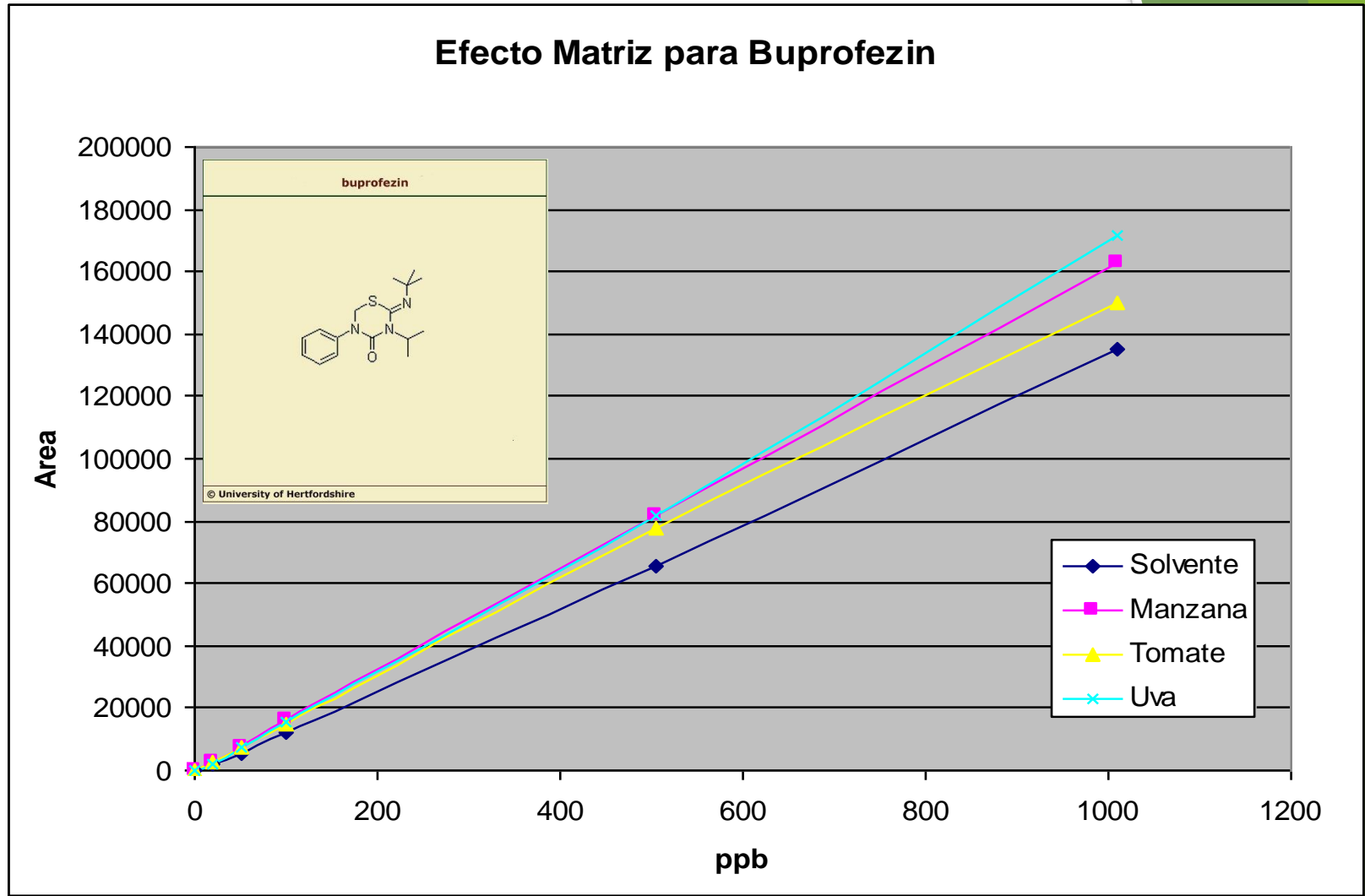
Batch Table Calibration ... Data Analysis

Message	SubMessage	Date	Time	Code	User Name	Application Name	Instru
Failed to identify peak		17/06/2015	15:05:29	0x0a06	Admin	GCMS Postrun Analysis	

Ready

Inicio GCMS Real Time Anal... TeamViewer GCMS Postrun Analys... Dibujo - Paint E5 15:05

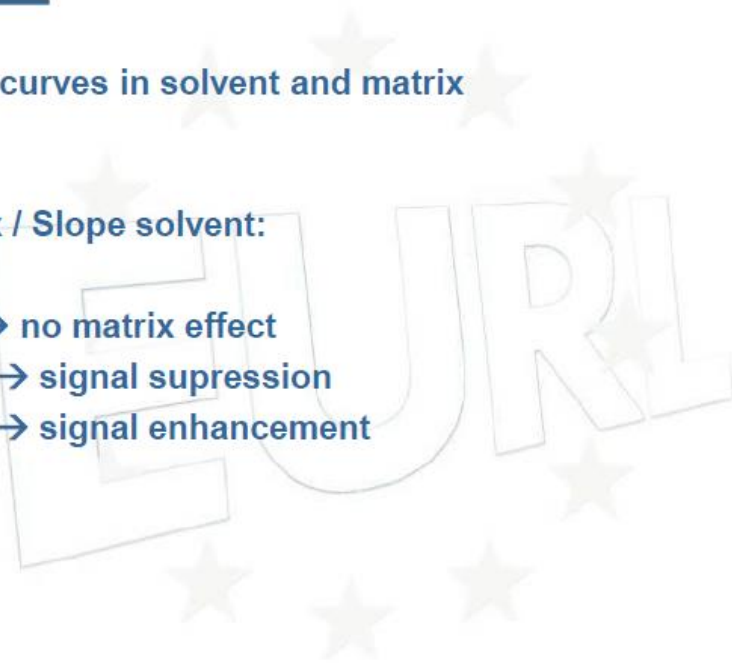
Efecto matriz





Matrix Effect

- Calibration curves in solvent and matrix
- Slope matrix / Slope solvent:
 - Ratio=1 → no matrix effect
 - Ratio < 1 → signal suppression
 - Ratio > 1 → signal enhancement





Matrix Effect

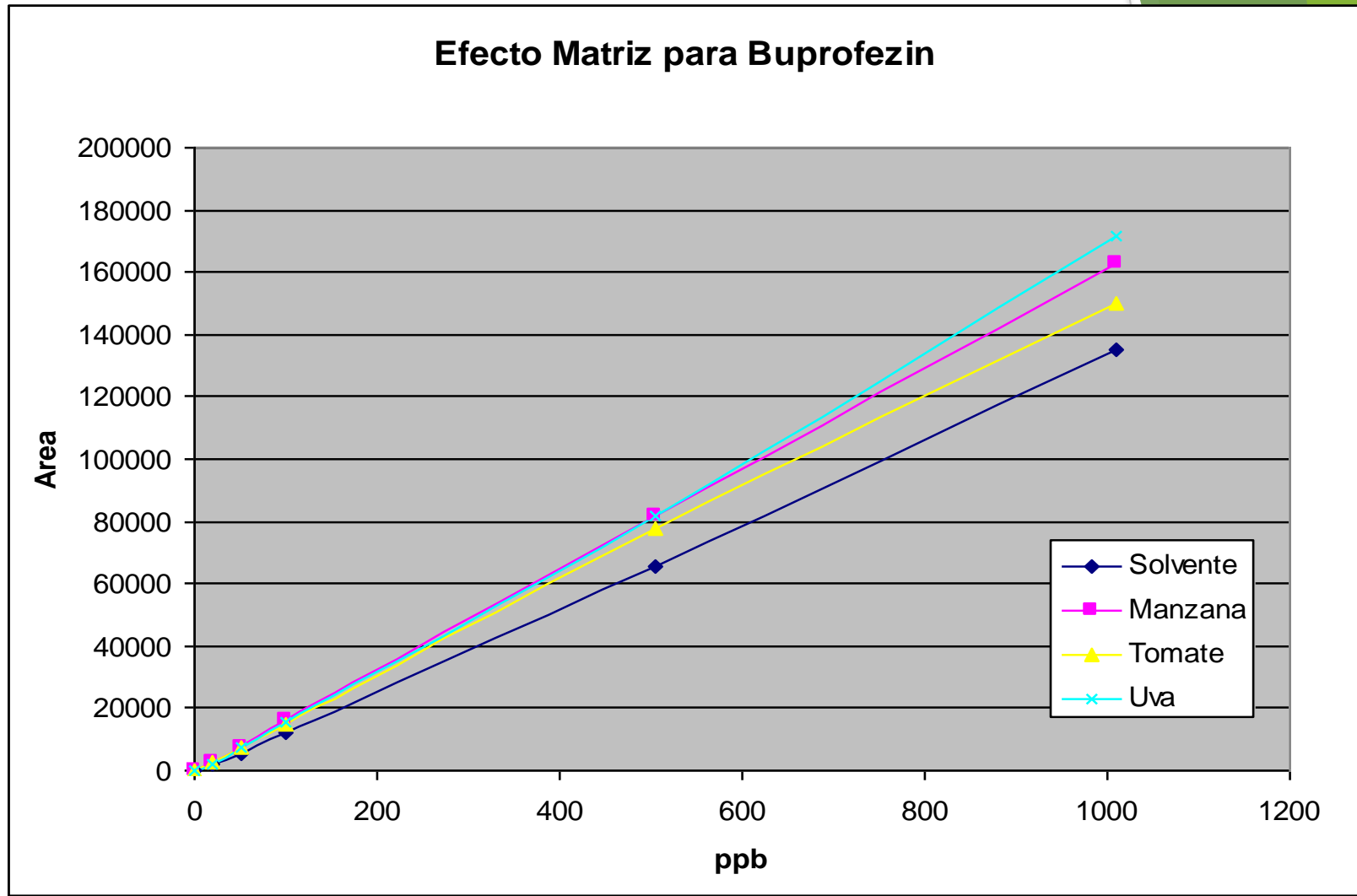
- Calibration curves in solvent and matrix

$$ME (\%) = \left(\frac{\text{Slope matrix}}{\text{Slope solvent}} - 1 \right) \cdot 100$$

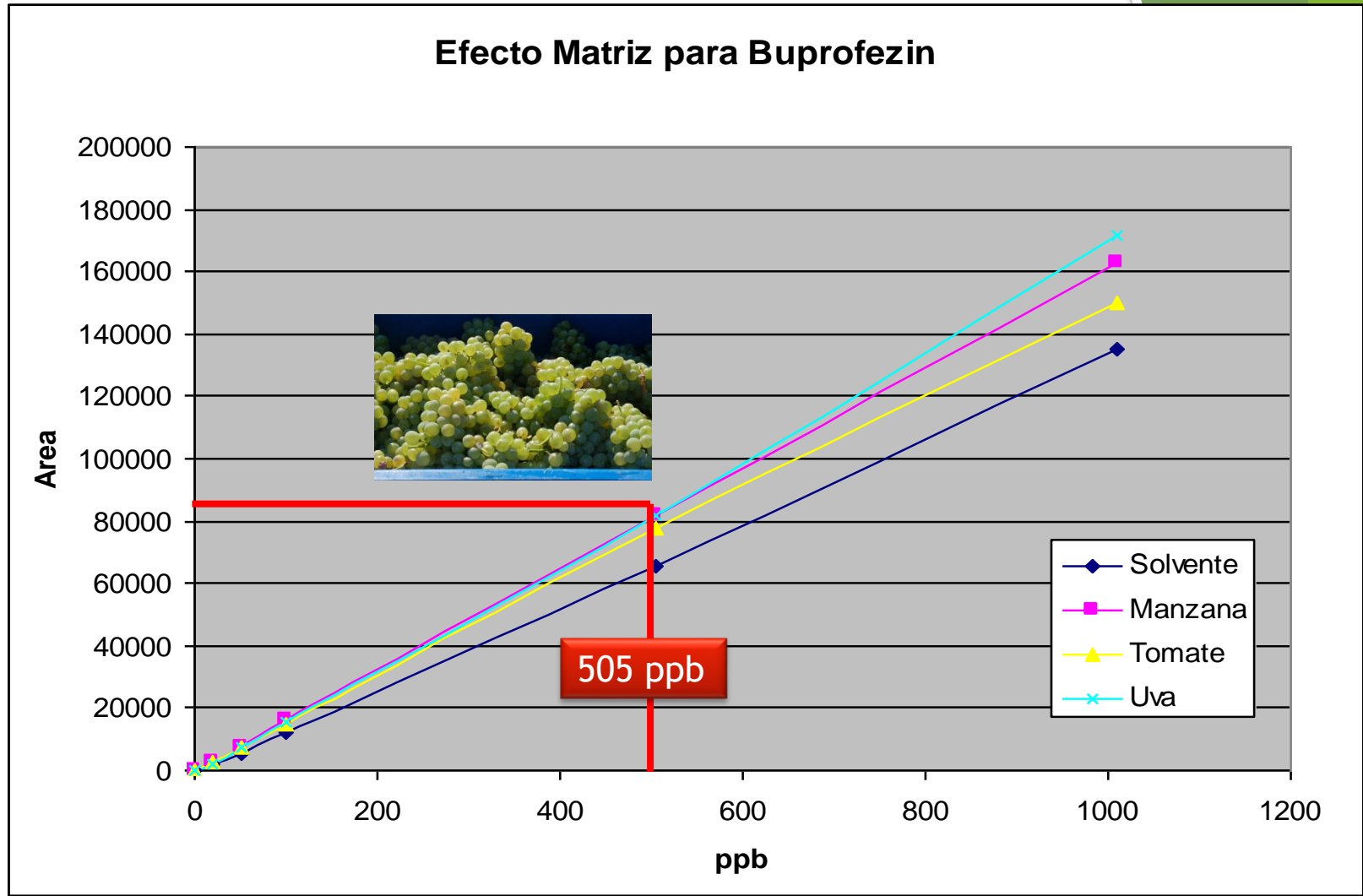
Matrix Effect

- No Matrix Effect 0 - 20 %
- Medium 20 - 50 %
- Strong > 50 %

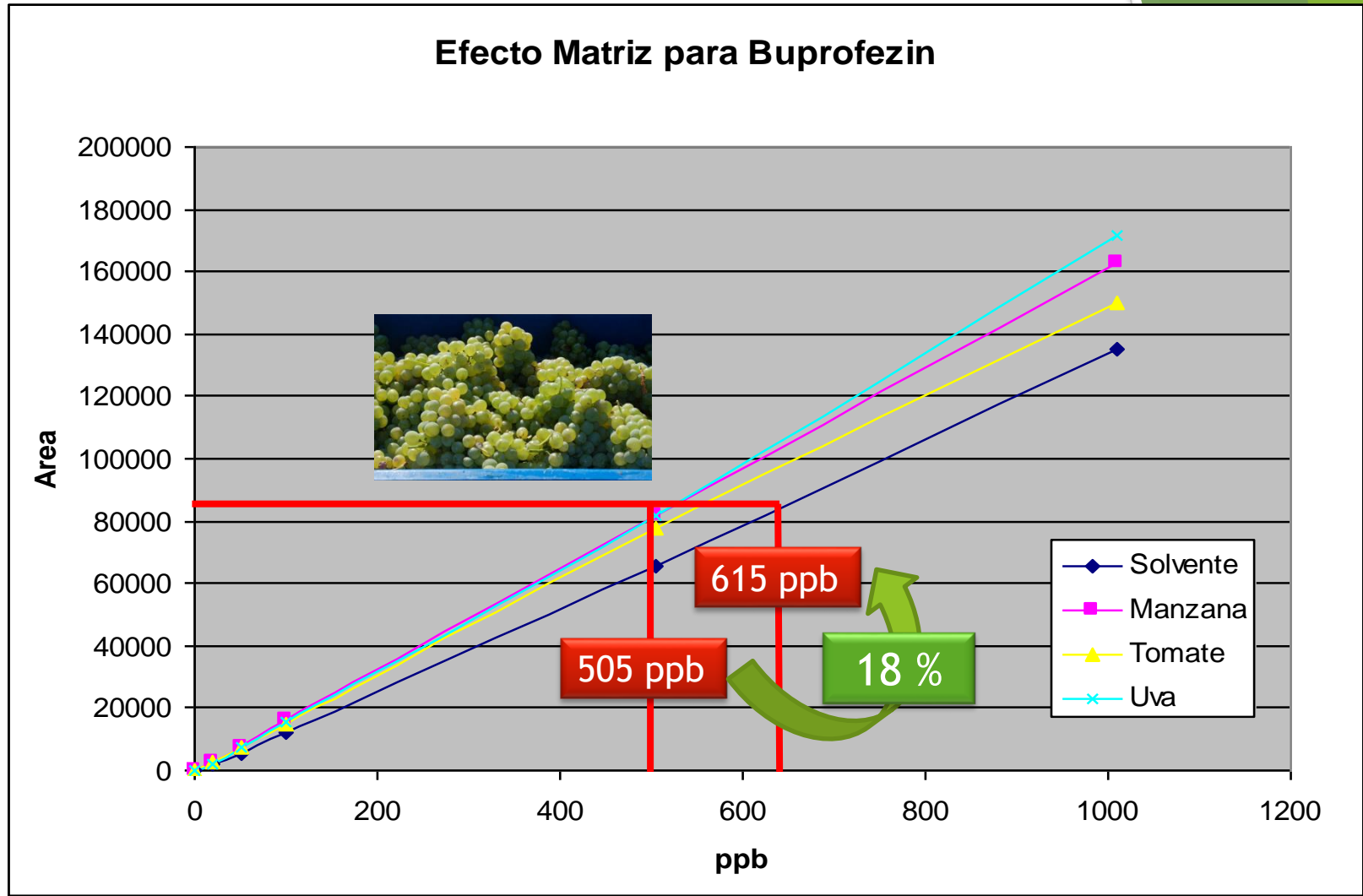
Efecto matriz



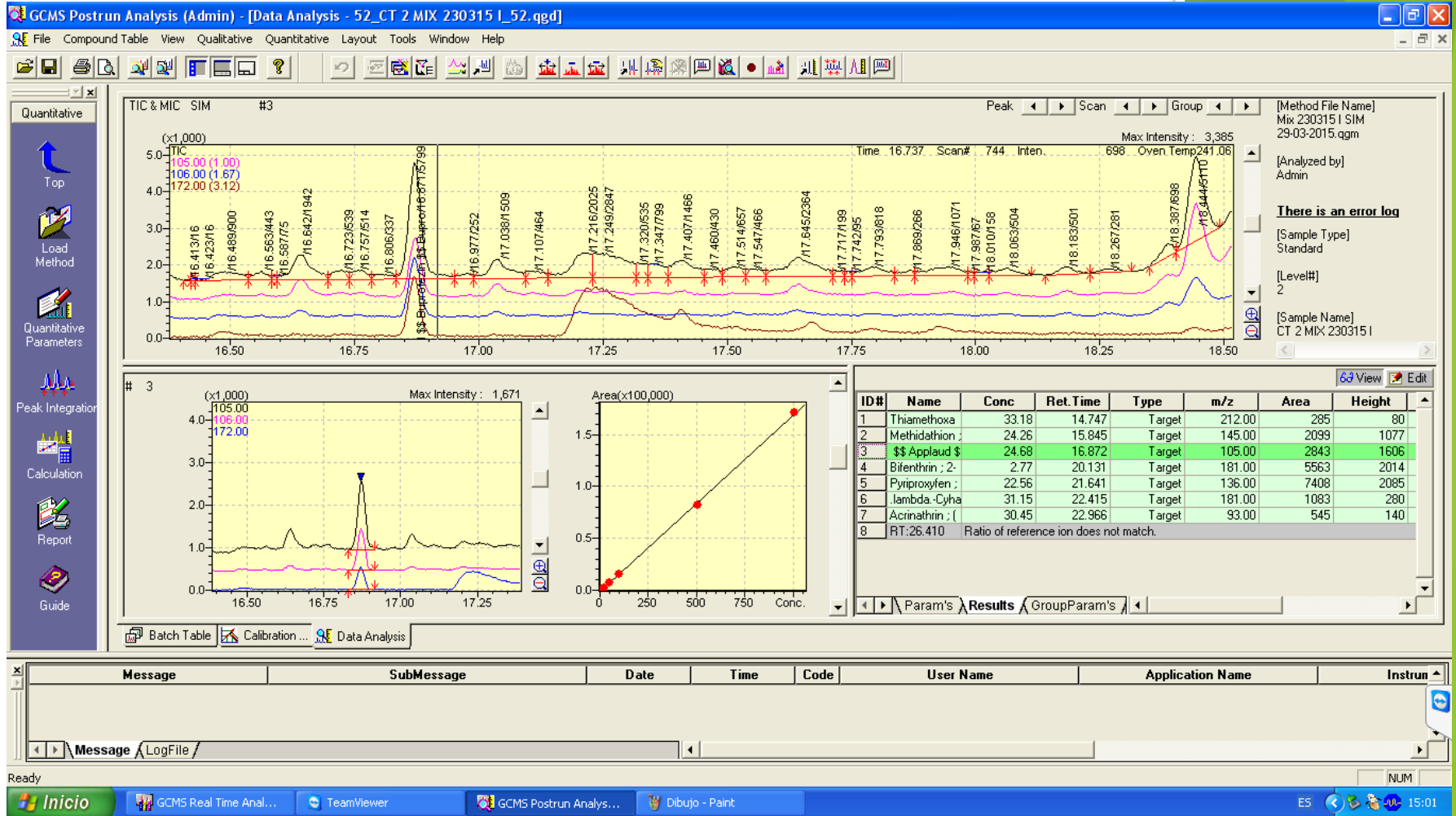
Efecto matriz



Efecto matriz



Efecto matriz



Efecto matriz

Laboratorio	Error			
	Todas las matrices	Naranja	Manzana	Uva
	%*			
Laboratorio 1	57,6	46,3	48,0	78,3
Laboratorio 2	55,7	18,4	33,7	114,9
Laboratorio 3	46,8	49,1	32,5	58,7
Laboratorio 4	96,6	89,9	110,4	89,5
Laboratorio 5	36,2	26,6	36,0	46,0
Error Promedio	58,6	46,1	52,1	77,5

*Error estimado respecto a la concentración estimada a través de los análisis de residuos realizados en el laboratorio de referencia.



Aspecto
+
Sanidad (M.O)
+
Duración
(Poscosecha)
+
**Inocuidad-
Residuos**

**Productos
eficaces**

**Técnicas de
aplicación
eficientes**

**Curvas de
disipación
válidas**