DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE PESTICIDAS EN LA PRODUCCIÓN DE CAFÉ EN COLOMBIA

Aníbal Arcila Moreno*, Pablo Benavides Machado*

ARCILA M., A.; BENAVIDES M., P. Determinación de trazas de pesticidas recomendados en la producción de café en Colombia. Revista Cenicafé 70(2):7-18. 2019

Esta investigación tuvo como fin determinar si las aplicaciones de pesticidas recomendadas por Cenicafé dejan trazas en el café verde que supere los Límites Máximos de Residuos de Pesticidas (LMR), permitidos por Estados Unidos, Europa y Japón. Se seleccionaron parcelas con similar número de árboles en tres estaciones experimentales y dos fincas en la zona cafetera central. Se evaluaron los productos: clorpirifos, tiametoxam, clorantraniliprole, cyantraniliprole, spiromesifen, cyproconazol, pyraclostrobin, flutriafol, carbendazim, oxyfluorfen, glifosato, glufosinato de amonio, 2,4-D amina y diuron, y se evaluaron en un diseño de bloques al azar con cuatro repeticiones, más un testigo sin aplicación. Cada pesticida se evaluó en tres localidades para un total de 12 repeticiones. Los productos se aplicaron en la forma y concentración o dosis recomendada por Cenicafé. Se evaluaron dos momentos de manejo: aplicando los pesticidas el día del período de carencia y a la mitad del mismo. En cada lugar la cosecha se realizó el mismo día y se envió a la Estación Experimental Naranjal para su beneficio vía húmeda con agua de acueducto y secado en marquesinas. Las muestras de café verde fueron conservadas a -20°C hasta el envío para el análisis. Los resultados mostraron que los pesticidas evaluados cuando son manejados según indicaciones de Cenicafé no superaron los LMR establecidos en café verde; sin embargo, existen riesgos que puedan superarse los niveles de residuos si los pesticidas se manejan con tiempos menores al período de carencia.

Palabras clave: Café verde, período de carencia, residuos, inocuidad del café.

DETERMINATION OF PESTICIDE RESIDUES DURING COLOMBIAN COFFEE PRODUCTION

This research was carried out in order to determine if the pesticide applications recommended by Cenicafé leave residues in green coffee that surpass the Maximum Residue Limits (MRL) allowed by the United States, Europe and Japan. Coffee crops with similar numbers of coffee trees were selected in three Experimental Stations and two coffee farms in the Colombian central coffee region. Chlorpyrifos, thiamethoxam, chlorantraniliprole, cyantraniliprole, spiromesifen, cyproconazole, pyraclostrobin, flutriafol, carbendazim, oxyfluorfen, glyphosate, glufosinate-ammonium, 2,4-D amine and diuron were evaluated in a randomized complete block design with four replications and one control without pesticide. Each pesticide was evaluated in three locations for a total of 12 replications. The pesticides were used in the form and concentration or doses recommended by Cenicafé. Two moments were evaluated: the pesticides application the day before the preharvest interval (PHI) and half the way through the process. In each place the coffee harvesting was gathered the same day and the coffee berries were immediately sent to be wet processed with pipe water and dried in marquees at the Naranjal Experimental Station. The green coffee samples were stored at -20 °C up to the moment in which they were sent for analysis. The results showed that if the evaluated pesticides are used as recommended by Cenicafé, they do not surpass the MRL in green coffee. However, there is a risk of surpassing MRL if pesticides are used after the preharvest interval.

Keywords: Green coffee, preharvest interval, residues, coffee innocuity.

*Asistente de Investigación e Investigador Científico III, respectivamente. Disciplina de Entomología, Centro Nacional de Investigaciones de Café, Cenicafé. Manizales, Caldas, Colombia.

La Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO por sus siglas en inglés) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) establecieron, a partir de 1963, los estatutos del Codex Alimentarius que fijan el Límite Máximo de Residuos de pesticidas (LMR) que es el nivel más alto de un residuo de pesticida que se tolera legalmente en o sobre un alimento humano, o cuando los pesticidas se aplican correctamente de acuerdo con las Buenas Prácticas Agrícolas (European Commission, 2008b; FAO/OMS, 2019a). En la actualidad existen 189 miembros del Codex, constituido por 188 países y una Organización (la Unión Europea) (FAO/OMS, 2019b). No obstante, los países son soberanos para modificar dichos valores para cada alimento a estándares nacionales, adoptar valores más estrictos que el Codex debido a hábitos de consumo o no tolerar sustancias prohibidas cuando la información toxicológica no ha sido establecida. Ciertos países limitan a tres el número de ingredientes activos presentes, sin importar los valores de LMR (Redagráfica, 2017). Cabe anotar que, para la Unión Europea y Japón cuando un pesticida no tiene estudios y por lo tanto no es mencionado específicamente, tiene un LMR por defecto de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ (European Commission, 2008b; The Japan Food Chemical Research Foundation JFCRF, 2019b). El café siendo un alimento, no puede contener residuos de pesticidas que pongan en riesgo la salud humana; por tal motivo, los principales países compradores de café verde como Estados Unidos, Unión Europea y Japón han fijado los LMR para una cantidad importante de pesticidas.

Los niveles de residuos en los alimentos dependen directamente del uso de los plaguicidas y de su degradación, por lo tanto, son factores importantes la naturaleza química de los compuestos y de las formulaciones, dosis, frecuencias y modo de aplicación, intervalo

entre la última aplicación y la cosecha (período de carencia) y de igual modo, las características del cultivo, la degradación química dentro y fuera de la planta, el metabolismo en los tejidos de la planta y las condiciones climáticas (Romero R. & González M., 2012; Torrado Pacheco, s.f.). Según Hernández *et al.* (2003) al establecer el período de carencia se logra que los residuos en los alimentos no sobrepasen los LMR.

De acuerdo a Rivers (2013), desde el año 2002, el 22% de los alimentos rechazados a América Latina y el Caribe se debió a la presencia de residuos de plaguicidas; entre 2009 y 2012, Japón rechazó el 5% de los alimentos por contaminación por plaguicidas, siendo el 44% en café y cacao. Un informe de la Unión Europea (European Commission, 2008a) indica que en el año 2006 el 42% de las muestras vegetales analizadas presentaban residuos de pesticidas y el 4,4% excedían los LMR. Según la Comisión Europea en el año 2018 hubo 3.699 notificaciones por problemas de inocuidad en alimentos importados, de los cuales 276 fueron por residuos de pesticidas con 154 rechazos en la frontera (European Commission, 2019).

La presencia de residuos en granos de café por efecto de las aplicaciones de pesticidas no ha sido evaluada, especialmente con las moléculas desarrolladas en los últimos años. La mayoría de las investigaciones corresponden a estudios sobre organoclorados, carbamatos y organofosforados. Ribas, Pigati y Almeida (1974) no encontraron residuos con aplicaciones de dieldrin y endosulfan. En Centro América, Urbina y Javed (1988) al evaluar muestras de café cereza, uno, siete y 21 días después de la última aplicación de tiadimefón, propiconazol y endosulfan, dimetoato y malathion, encontraron residuos por debajo de los niveles máximos permitidos. Rigitano, Souza y Moraes (1989) al estudiar el contenido de residuos de aldicarb

en granos de frutos cosechados entre 15 y 90 días después de la aplicación, encontraron que los residuos fueron inferiores a los valores de detección utilizados en el ensayo (0,02 mg kg⁻¹). Resultados similares fueron obtenidos por Cetinkaya, Silwar y Thieman (1985) quienes señalan que muestras de café verde de 11 países contenían residuos de pesticidas organoclorados y organofosforados por debajo de los niveles de detección. La Administración de Alimentos y Drogas de los Estados Unidos (FDA) hizo un monitoreo a 21 países exportadores de café, entre ellos Colombia; al evaluar 60 muestras de café verde encontró que cuatro muestras tenían residuos entre 0,01 y 0,04 mg kg⁻¹ de clorpirifos y 0,01 mg kg⁻¹ de pirimifos metil (Jacobs & Yess, 1993).

En Colombia, en un estudio de Cenicafé con los insecticidas endosulfan, clorpirifos, pirimifos metil y fenitrotión en dosis comerciales y doble dosis, aplicados a cerezas maduras minutos antes del beneficio, se registraron cinco muestras con residuos de los dos primeros insecticidas por encima de los LMR establecidos por la EPA de Estados Unidos; cuatro de ellas correspondientes a dosis dobles y una (clorpirifos) para la dosis comercial (Puerta, 1998).

El café es uno de los productos primarios de mayor valor en la economía mundial; por muchos años el segundo en valor, solo superado por el petróleo como fuente de divisas para los países en desarrollo; por lo tanto, vital en sus economías (International Coffee Organization, 2015). Colombia (cifras no oficiales), en la actualidad tiene un área sembrada en café de 877.000 ha, en el año 2018 exportó alrededor de 12,7 millones de sacos, que correspondieron a unos US\$ 2.600.000.000, de este volumen el 44,9% se destinó a Estados Unidos, el 26,5% a Europa y el 8,4% al Japón (Federación Nacional de Cafeteros de Colombia FNC, 2019).

Para el manejo de problemas fitosanitarios en el cultivo del café en Colombia, basado en estudios experimentales, Cenicafé recomienda el uso de agroquímicos específicos (en su mayoría de nueva generación), equipos y métodos de aplicación, dosis o concentraciones a aplicar y momentos de aplicación (respetando el periodo de carencia), enmarcados en un manejo integrado de plagas, enfermedades y arvenses de interferencia. A la fecha, no hay investigaciones que hayan evaluado si los plaguicidas manejados en la producción de café, según dichas recomendaciones, sobrepasan los LMR establecidos por los principales países compradores de café verde. El objetivo de este estudio fue determinar si bajo las recomendaciones de manejo químico definidas por Cenicafé para problemas fitosanitarios, se encuentran trazas de pesticidas en la producción de café en Colombia y si superan los LMR permitidos por el Codex Alimentarius, Estados Unidos, Unión Europea y Japón.

MATERIALES Y MÉTODOS

Localización. En la Tabla 1 se presentan las localidades y características de las parcelas en donde se realizó el proyecto de investigación. En cada sitio se seleccionó un lote en producción en donde no se había realizado manejo fitosanitario, por lo menos, dos meses antes de la aplicación de los pesticidas a evaluar en esta investigación.

Tratamientos. Correspondieron a diferentes manejos fitosanitarios (MF) con dos momentos de aplicación. Se aplicaron de dos o tres pesticidas por parcela (un fungicida, un insecticida o un herbicida). Cada lote se dividió en cuatro bloques, a su vez, cada bloque se subdividió en parcelas según el número de MF por año (Tabla 2). Los MF fueron asignados de manera aleatoria en las diferentes parcelas de cada bloque, el factor de bloqueo fue la pendiente del terreno. Este diseño se replicó

en tres localidades diferentes (Tabla 1), de tal modo, que se tuvieron cuatro repeticiones por localidad, pesticida y momento de aplicación, es decir, cada pesticida, por momento de aplicación, se evaluó en 12 parcelas.

Momento de aplicación. Se definieron de acuerdo al período de carencia (PC) dos momentos: el indicado en la ficha técnica de cada producto para el cultivo del café (en los que no tenía esta información para café, se asumió el indicado para otro cultivo perenne)

y la mitad del período de carencia (Tabla 3). Con el fin de tener una completa remoción del pericarpio durante el despulpado de los frutos, la cosecha y beneficio se realizó entre las semanas 30 y 32 después de la floración principal; para ello, en cada sitio se tuvieron en cuenta los registros con las fechas de floración y así se programó el día de la cosecha. Este momento se consideró como el día cero a partir del cual se definieron las fechas de aplicación de cada producto para coincidir con el PC definido.

Tabla 1. Características de los lotes y parcelas usados en la investigación.

Año montaje	Estación/ finca	Lote	Variedad	Prom. árboles/ parcela	Sitios/ha	Tipo de renovación
2015	Naranjal	Rosario 2	Castillo	212	4.444*	Zoca
	Maracay	Lote 1	Castillo	204	10.000	Zoca
	La Catalina	Caseta–Costeño	Castillo	214	5.000*	Siembra
2016	Paraguacito	Pilar	Castillo	160	7.142	Siembra
	El Agrado	Lote 14**	Castillo	123	6.667	Zoca
	La Catalina	Roberto	Castillo	141	5.000	Siembra

*Dos ejes por sitio; **Siembra en doble surco de 1x1X2.

Tabla 2. Manejos fitosanitarios (MF) en los que se agruparon los diferentes pesticidas por ingrediente activo, tipo y concentración de formulación.

Año	Momento de aplicación*	Manejo fitosanitario (MF)
2015	1	tiametoxam+cyproconazol WG (300+300 g kg ⁻¹)–clorpirifos EC (480 g kg ⁻¹)–oxyfluorfen EC (240 g L ⁻¹)
	2	
	1	cyantraniliprole OD (100 g L ⁻¹)–glifosato SL (480 g L ⁻¹)
	2	
2016	1	pyraclostrobin EC (250 g L ⁻¹)–tiametoxam+clorraniliprole SC (200+100 g L ⁻¹)–glufosinato de amonio SL (150 g L ⁻¹)
	2	
	Sin aplicación de pesticidas (testigo absoluto)	
	1	flutriafol SC (125 g L ⁻¹)–2,4-D SP (800 g kg ⁻¹)
2		
2016	1	spiromesifen SC (240g L ⁻¹)–diuron WG (800 g L ⁻¹)–carbendazim SC (500 g L ⁻¹)
	2	
	Sin aplicación de pesticidas (Testigo absoluto)	

*1: Período de carencia para cada producto; 2: Mitad del período de carencia.

Tabla 3. Momento (número de días) de aplicación antes de la cosecha (día cero) para cada pesticida según el período de carencia (PC).

Año montaje	Pesticida	P.C. en la etiqueta comercial (días)	
		PC	Mitad PC
2015	clorpirifos ¹	21	11
	cyantraniliprole	7	4
	tiametoxam	14	7
	clorantraniliprole	14	7
	cyproconazol ²	56	28
	pyraclostrobin	7	4
	glufosinato de amonio ³	16	8
	oxyfluorfen ³	16	8
2016	glifosato ³	16	8
	spiromesifen	35	17
	flutriafol	30	15
	carbendazim	8	4
	2,4-d	15	7
	diuron	30	15

¹ El P.C. difiere según la casa comercial, se toma como referencia el más común.

² Al momento de realizar el experimento el producto comercial tenía un PC de 56 días, actualmente tiene 14 días.

³ En Colombia no tiene P.C., se toma el indicado en Centroamérica y el Caribe para el glufosinato de amonio.

Aplicación de los pesticidas. Para la aplicación se tomaron las recomendaciones de Cenicafé en cuanto a concentración o dosis del pesticida y el método de aplicación para cada uno de ellos (Tabla 4) (Benavides Machado, Gil Palacio, Constantino Chuaire, Villegas García, & Giraldo Jaramillo, 2013; Rivillas O., Serna Giraldo, Cristancho Ardila & Gaitán Bustamante, 2011; Salazar Gutiérrez & Hincapié Gómez, 2013). Previamente, se realizó la capacitación a los operarios y calibración de los equipos con el fin de asegurar que la cantidad de producto y cubrimiento fuera el correcto en el blanco a aplicar (frutos, hojas o suelo). Los pesticidas se aplicaron con equipos hidráulicos de espalda y palanca. Para los insecticidas y fungicidas fueron usadas boquillas de cono hueco TX-3 (190-200

cc min⁻¹) a una presión mínima de 33 psi (se usó válvula reguladora). Los herbicidas fueron asperjados con boquillas de cortina TeeJet 800050 (150 cc min⁻¹) a una presión mínima de 21 psi (se usó válvula reguladora). Con el producto tiametoxam + cyproconazol 600 WG, se utilizó un equipo adaptado para aplicaciones al suelo en forma de drench, con una descarga exacta de 50 cc, la aplicación se dirigió a la base del árbol de café. Cada tipo de pesticida se aplicó con un equipo diferente. Con el fin de evitar contaminación por deriva entre parcelas con tratamientos diferentes, se dejó un surco de por medio como borde. Para evitar el efecto de aguas contaminadas con pesticidas, estas se tomaron de los acueductos de los respectivos municipios en donde estaban ubicados los predios.

Tabla 4. Características de los pesticidas evaluados.

Año del montaje	Tipo de pesticida	Ingrediente activo	Concentración de aplicación
2015	Insecticida	clorpirifos	6,0 cc L ⁻¹
		cyantraniliprole	6,0 cc L ⁻¹
		tiametoxam + clorantraniliprole	1,4 cc L ⁻¹
	Fungicida	tiametoxam + cyproconazol	2,0 g L ⁻¹
		pyraclostrobin	0,6 cc L ⁻¹
		glufosinato de amonio	6,0 cc L ⁻¹
	Herbicida	oxyfluorfen	16,0 cc L ⁻¹
glifosato		12,0 cc L ⁻¹	
2016	Insecticida	spiromesifen	2,5 cc L ⁻¹
		flutriafol	5,0 cc L ⁻¹
	Fungicida	carbendazim	1,6 cc L ⁻¹
		2,4-d	4,0 g L ⁻¹
	Herbicida	diuron	10,0 g L ⁻¹

Cosecha y beneficio del café. La cosecha se realizó en los árboles efectivos, es decir, todos los de la parcela menos los surcos que separaban las parcelas. De la masa cosechada se llevaron a la Estación Experimental Naranjal entre 15 y 25 kg de café cereza para beneficio el mismo día de la cosecha, allí se despulpó en seco con equipos previamente lavados (para evitar contaminaciones cruzadas) y se dejó fermentar hasta el día siguiente, para el lavado se utilizó agua del acueducto municipal; el café se secó al sol en marquesina.

Manejo de las muestras. Una vez seco el café pergamino (10% a 12% de humedad), se tomó por cada MF, repetición y localidad, un volumen de café excelso (libre de pasillas) suficiente como para obtener una muestra de 2,5 kg de café verde. Estas muestras se empacaron en bolsas plásticas debidamente identificadas con localidad, MF y bloque, luego se transportaron hasta Cenicafé y allí se conservaron a -20°C

hasta el momento del envío para determinar la cantidad de residuos de pesticidas.

Análisis de residuos de pesticidas. La detección y cuantificación de los 14 ingredientes activos fue realizada en dos laboratorios: CROM-MASS (Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de Masas de la Universidad Industrial de Santander–Colombia) y AGQ Labs.

En el laboratorio CROM-MASS la preparación y el análisis de las muestras del grano verde de café se llevó a cabo según protocolo del Ministerio de Sanidad, Trabajo y Bienestar del Japón, Notificación No 499 (29/Nov/2005). Se utilizó un análisis multiresidual para pesticidas, los cuales se extrajeron, de acuerdo a sus propiedades químicas, por una de las siguientes dos técnicas analíticas: (a) cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas de alta resolución con monitoreo selectivo de iones o GC-MS/

SIM (*Gas Chromatography–Mass Spectrometry in Selective Ion Monitoring*). Por esta técnica se determinaron: clorpirifos, cyproconazol y oxyfluorfen; (b) cromatografía líquida de ultra alto rendimiento acoplada a espectrometría de masas de alta resolución Orbitrap con ionización por electropulverización o UHPLC-ESI-Orbitrap-MS (*Ultra High Performance Liquid Chromatography–ElectroSpray Ionization–Orbitrap high-resolution Mass Spectrometry*). Con esta técnica se determinaron: clorantraniliprole, tiametoxam, spiromesifen, flutriafol, carbendazim, 2,4-D y diuron.

Con AGQ Labs, los pesticidas cyantraniliprole, pyraclostrobin, glufosinato de amonio y glifosato, se extrajeron de las muestras usando la técnica analítica de cromatografía líquida de alto rendimiento acoplada a espectrometría de masas de alta resolución o HPLC-MS-MS (*High Pressure Liquid Chromatography–Mass Spectrometry*). Los residuos de cada compuesto se determinaron de acuerdo a metodología interna de extracción en fase sólida utilizando el procedimiento QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged & Safe*).

La detección y cuantificación de los plaguicidas encontrados por todas las técnicas (GC-MS/SIM, UHPLC-Orbitrap-MS o HPLC-MS-MS) se logró, en el primer caso, utilizando los iones específicos de cada uno de los analitos estudiados, y en el segundo caso, por el método de estándar externo para lograr la precisión óptima del método. Para glifosato y glufosinato se utilizaron protocolos específicos de extracción para cada molécula (métodos estandarizados internos del laboratorio).

Las muestras que registraron presencia de residuos con valores cuantificables (expresados en mg kg⁻¹ de café verde) se compararon con los LMR establecidos para café verde por el Codex Alimentarius de la FAO/OMS (2019c), la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos (GPO U.S. Government Publishing Office, 2018), el Reglamento CE 396/2005 de la Comunidad Económica Europea (European Commission, 2016) y el Ministerio de Sanidad, Trabajo y Bienestar del Japón (JFCRF, 2019a) (Tabla 5). Para el presente estudio estos LMR se tomaron como los de referencia. El valor del residuo se consideró como la variable de respuesta.

Tabla 5. Nivel Máximo de Residuos de Pesticidas (LMR) en mg kg⁻¹ (ppm) para café verde establecido por los principales compradores de café colombiano. Información actualizada a 2019.

Pesticida	Codex Alimentarius	Estados Unidos	Comunidad Económica	
			Europea	Japón
clorpirifos	0,05	N.D.*	0,05	0,05
cyantraniliprole	0,05	0,05	0,05	0,01***
tiametoxam	0,20	0,20	0,20	0,20
clorantraniliprole	0,05	0,40	0,02	0,40
spiromesifen	0,20	0,20	0,05	0,01**
cyproconazol	0,07	0,10	0,10	0,10
pyraclostrobin	0,30	0,30	0,30	0,30
flutriafol	0,15	0,15	0,15	0,20

Continúa...

...continuación.

Pesticida	Codex Alimentarius	Estados Unidos	Comunidad Económica	
			Europea	Japón
carbendazim	0,10	N.D.	0,10	0,10
glufosinato de amonio	0,10	N.D.	0,10	0,10
glifosato	N.D.	1,00	0,10	1,00
oxyfluorfen	N.D.	0,05	0,05	0,05
2,4-d	N.D.	N.D.	0,10	0,01**
diuron	N.D.	N.D.	0,05	0,02

*No definido para café verde.

**Para Japón, los LMR en pesticidas no estudiados tienen por defecto un valor de 0,01.

***Actualmente este valor se encuentra en 0,05. Se mantiene en este estudio el valor inicial establecido de 0,01.

Fuentes: FAO/OMS (2019c); GPO U.S. (2018); European Commission (2016); JFCRF (2019a).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos por los dos laboratorios, los valores registrados de los residuos permiten formar dos grupos de pesticidas: (1) concentración menor al nivel mínimo cuantificable (NMC) de cada uno de los analitos. No hubo detección o la cantidad fue tan pequeña que la técnica analítica utilizada no permitió cuantificar con certeza el resultado; (2) los restantes pesticidas tuvieron presencia de residuos igual o superior al NMC, pero por debajo de los LMR de referencia. La técnica analítica permitió confirmar el resultado con un 95% de confiabilidad. En adelante se consideran como muestras positivas.

La Tabla 6 muestra los resultados del análisis de trazas en el café verde proveniente de los lotes en donde se aplicaron los pesticidas, respetando el PC, y la Tabla 7 muestra los resultados cuando se trató el café con la mitad del PC. En ambas Tablas la segunda columna presenta el NMC que puede determinar la técnica analítica utilizada en la extracción y valoración de cada uno los residuos.

Ninguno de los pesticidas estudiados presentó un nivel de residuos igual o

superior a los LMR de referencia (Codex Alimentarius, Estados Unidos, Unión Europea y Japón). Los pesticidas clorpirifos, clorantraniliprole, tiametoxam, spiromesifen, cyproconazol, pyraclostrobin, glufosinato de amonio, oxyfluorfen y 2,4-D estuvieron en el primer grupo. En ninguna de las muestras analizadas se detectaron trazas de pesticidas cuando se aplicaron en cualquiera de los dos momentos: respetando el PC o a la mitad del mismo. Estos pesticidas pueden considerarse de bajo riesgo para afectar la calidad del café cuando se utilizan según las recomendaciones de Cenicafé.

Los restantes cinco pesticidas quedaron en el segundo grupo. El glifosato tuvo una muestra positiva (Tabla 6) y correspondió al momento cuando se aplicó respetando el PC; sin embargo, no hubo resultados positivos cuando se aplicó a la mitad del PC. Esto indicaría que, a pesar de haberse encontrado, es baja la probabilidad que este herbicida deje residuos. Tres pesticidas, flutriafol, carbendazim y diuron dieron muestras positivas en ambos momentos de aplicación (Tablas 6 y 7). En el caso de flutriafol, el 58% de las muestras fueron positivas cuando se respetó el PC y 66% cuando se aplicó a la mitad

del PC; adicionalmente, una muestra arrojó trazas (por debajo del NMC) cuando se aplicó respetando el PC. Para carbendazim fueron positivas el 92% y 100% de las muestras en cada momento de aplicación. El diuron mostró residuos cuantificables en cuatro muestras (10%); sin embargo, tuvo otras dos muestras con trazas de 0,0006 mg kg⁻¹, valores cercanos, pero por debajo del NMC (0,0007 mg kg⁻¹). Lo anterior indicaría que los resultados son consistentes y que los tres pesticidas pueden dejar residuos en el café verde, siendo flutriafol y carbendazim los de mayor probabilidad. Para el insecticida cyantraniliprole, tres de las doce muestras fueron positivas cuando se aplicó a la mitad del PC; no hubo registros cuando se aplicó respetando el PC.

Tomando los valores de referencia de la Tabla 5 y los valores mínimos y máximos cuantificados de los residuos en las muestras positivas cuando se aplicó respetando el PC (Tabla 6, columna 5), se puede analizar que en el caso del flutriafol, carbendazim, diuron y glifosato, los valores estuvieron, respectivamente, entre 10 y 33, 35 y 142, 16 y 41, 5 y 50 veces menos que los LMR de los países compradores de referencia en este estudio. Lo anterior muestra que, si bien estos cuatro pesticidas dejan residuos en el café verde, usándolos de manera correcta, respetando el PC, se necesitaría una cantidad importante adicional de cada uno de ellos para alcanzar o sobrepasar los LMR establecidos por el Codex Alimentarius, Estados Unidos, Unión Europea o Japón.

Tabla 6. Número de muestras de café verde con residuos cuantificables de pesticidas al aplicar respetando el PC. N=12

Pesticida	NMC (mg kg ⁻¹)	Número de muestras			Residuos cuantificados (mg kg ⁻¹)
		< NMC	≥ NMC < LMR	≥ LMR	
clorpirifos	0,0100	12	0	0	
cyantraniliprole	0,0100	12	0	0	
clorantraniliprole	0,0100	12	0	0	
tiametoxam	0,0020	12	0	0	
spiromesifen	0,0050	12	0	0	
cyproconazol	0,0100	12	0	0	
pyraclostrobin	0,0100	12	0	0	
flutriafol	0,0010	4	8	0	Entre 0,0060 y 0,0150
carbendazim	0,0001	1	11	0	Entre 0,0007 y 0,0028
glufosinato de amonio	0,0500	12	0	0	
glifosato	0,0100	11	1	0	0,0200
oxyfluorfen	0,0100	12	0	0	
2,4-d	0,0040	12	0	0	
diuron	0,0007	10	2	0	0,0012

Tabla 7. Número de muestras de café verde con residuos cuantificables de pesticidas al aplicar a la mitad del PC. N=12

Pesticida	NMC (mg kg ⁻¹)	Número de muestras			Residuos cuantificados (mg kg ⁻¹)
		< NMC	≥ NMC < LMR	≥ LMR	
clorpirifos	0,0100	12	0	0	
cyantraniliprole	0,0100	9	0	3*	0,010–0,020–0,025
clorantraniliprole	0,0100	12	0	0	
tiametoxam	0,0020	12	0	0	
spiromesifen	0,0050	12	0	0	
cyproconazol	0,0100	12	0	0	
pyraclostrobin	0,0100	12	0	0	
flutriafol	0,0010	5	7	0	Entre 0,004 y 0,015
carbendazim	0,0001	0	12	0	Entre 0,0002 y 0,0019
glufosinato de amonio	0,0500	12	0	0	
glifosato	0,0100	12	0	0	
oxyfluorfen	0,0100	12	0	0	
2,4-d	0,0040	12	0	0	
diuron	0,0007	10	2	0	Entre 0,0009 y 0,0016

* Al momento del recibo de los resultados (agosto de 2018), el LMR para cyantraniliprole en Japón estaba fijado en 0,01 mg kg⁻¹. Por tal razón, los residuos cuantificados superaban el LMR de dicho país. Este valor fue revisado y actualmente se estableció el LMR en 0,05 mg kg⁻¹

La ausencia de estudios similares, especialmente en cuanto a ingredientes activos de nueva generación, así como la referencia del período de carencia, no permiten comparar estos resultados y, de este modo, establecer si estos valores detectados son significativos o no. En todo caso, confirma los resultados de Cetinkaya *et al.* (1985) y Jacobs y Yess (1993) que no tuvieron muestras que superaran los NMC y los LMR. Sin embargo, el hecho que se detecten trazas de pesticidas exige recomendar el uso de los pesticidas de manera racional. Este trabajo evaluó una aplicación en los últimos 60 días antes de la cosecha, en ciertos momentos, bajo condiciones especiales, es posible que se deba realizar más de una aplicación, en este caso, se deberán tener mayores precauciones.

Esta investigación se realizó en localidades de tres departamentos representativos de la zona cafetera colombiana, buscando evaluar el efecto de las aplicaciones de los pesticidas en condiciones climatológicas y edáficas distintas y así poder entender lo que podría pasar en otras regiones cafeteras con condiciones similares. De igual modo, el estudio abarcó una cantidad importante de pesticidas utilizados en la producción de café, involucrando a los ingredientes de mayor uso en los tres principales tipos de agroquímicos (insecticidas, fungicidas y herbicidas). Fueron evaluadas 14 moléculas, nueve de ellas consideradas de nueva generación y de más reciente recomendación, y solo cinco pesticidas considerados tradicionales, como clorpirifos, diuron, carbendazim, glifosato y 2,4-D.

Este trabajo aporta evidencias, por primera vez, que un manejo racional de pesticidas, atendiendo para ello las recomendaciones técnicas de Cenicafé, permiten producir un café que no afecta la inocuidad por efecto de residuos de pesticidas, por lo tanto, es una herramienta para los caficultores, el Servicio de Extensión de la FNC, organizaciones gubernamentales y no gubernamentales interesadas en la calidad del café colombiano, así como compradores. Sin embargo, dado que la calidad puede afectarse en otras etapas del proceso productivo o de poscosecha, conviene adelantar estudios que permitan evaluar el efecto de aplicaciones adicionales en las últimas semanas antes de la cosecha, la incidencia de aguas contaminadas, el manejo inadecuado de pesticidas y la contaminación cruzada proveniente del beneficio y almacenamiento.

Este estudio permite concluir que cuando pesticidas como los del presente estudio son manejados de acuerdo a las indicaciones de Cenicafé, en cuanto a cantidad de producto comercial por aplicación, métodos, equipos y momentos de aplicación (incluido el respeto del período de carencia), no superan los niveles máximos de residuos establecidos en café verde por países compradores como Estados Unidos, Unión Europea, Japón u otros países en donde apliquen los LMR del Codex Alimentarius; sin embargo, existen riesgos de detectar trazas de pesticidas si estos se usan en tiempos menores al período de carencia.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Gerencia Técnica y Gerencia Comercial de la Federación Nacional de Cafeteros por la financiación de esta investigación; al Comité de Cafeteros del Quindío, a los Coordinadores de las Estaciones Experimentales y a las personas que participaron en las labores de

aplicación, beneficio y procesamiento de las muestras; a los auxiliares de la disciplina de Entomología: Faber de los Ríos, Diana Soraya Rodríguez, Juan Pablo Pimentel y Mauricio Jiménez. Esta investigación se realizó bajo el código de Cenicafé ENT105001.

LITERATURA CITADA

- Benavides, P., Gil, Z. N., Constantino, L. M., Villegas, C., & Giraldo, M. (2013). Plagas del café. Broca, minador, cochinillas harinosas y monalonia. En FNC-Cenicafé (Ed.), *Manual del cafetero colombiano: investigación y tecnología para la sostenibilidad de la caficultura* (Vol. 2, pp. 215-260). Manizales: Cenicafé.
- Cetinkaya, M., Silwar, R., & Thieman, W. M. (1985). Organochlor-Pestizidruueckstaende in Kafeekirschen. *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm*, 9, 33-36.
- European Commission. (2008a). *Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein, 2006*. Recuperado de http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticide_residues/report_2006_en.pdf
- European Commission. (2008b). New rules on pesticide residues in food. Directorate-General for Health and Consumers. European Commission – B-1049 Brussels. Recuperado de https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_legis_factsheet_en.pdf
- European Commission. (2016). Pesticides database, 0620000: Coffee beans. Recuperado de <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=product.resultat&language=EN&selectedID=244>
- European Commission. (2019). RASFF. The Rapid Alert System for Food and Feed 2018 Annual Report. Recuperado de https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/rasff_annual_report_2018.pdf
- FAO/OMS. (2019a). Codex Alimentarius. International Food Standards: Maximum Residue Limits (MRLs). Recuperado de <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/maximum-residue-limits/en/>
- FAO/OMS. (2019b). Codex Alimentarius. International Food Standards: Miembros. Recuperado de <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/about-codex/members/jp/>

- FAO/OMS. (2019c). Codex Alimentarius. International Food Standards: SB 0716–Coffee beans. Recuperado de http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/commodities-detail/en/?c_id=240
- Federación Nacional de Cafeteros de Colombia–FNC. (2019). Estadísticas históricas, 2019. Cultivos de café en Colombia. Área cultivada–anual desde 2002 / Exportaciones colombianas de café. Volumen según destino–anual desde 2000–Valor de las exportaciones a todo destino–Total mensual. Recuperado de https://www.federaciondecafeteros.org/particulares/es/quienes_somos/119_estadisticas_historicas/
- GPO U.S. Government Publishing Office. (2018). Part 180 – Tolerances and exemptions for pesticide chemical residues in food. Recuperado de https://www.ecfr.gov/cgi-bin/retrieveECFR?gp=&SID=d8e3d38568d9d77f6068f4e1fbcd797&n=pt40.24.180&r=PART&ty=HTML.#se40.26.180_140
- Hernández, R., Sisino, A., Ricardo, C., Llanes, M. N., Linares, C., & Lazo, A. (2003). Establecimiento de términos de carencia de plaguicidas en diferentes cultivos. *Fitosanidad (Cuba)*, 7(4), 27-37.
- International Coffee Organization. (2015). Historia del café. Recuperado de http://www.ico.org/ES/coffee_storyc.asp
- Jacobs, R. M., & Yess, N. J. (1993). Survey of imported green coffee beans for pesticide residues. *Food Additives & Contaminants*, 10(5), 575-577. <https://doi.org/10.1080/02652039309374180>
- Puerta, G. I. (1998). *Estudio del sabor fenólico en el café colombiano. Efecto de insecticidas, hongos, amontonamiento de café y broca en la calidad del café. Informe Anual de actividades Cenicafe 1997-1998*, QIN504, 42-77
- Redagícola. (2017). Misión difícil pero posible: Gestión de residuos en fruta de exportación–Redagícola. Recuperado de <http://www.redagricola.com/cl/mision-dificil-posible-gestion-residuos-fruta-exportacion/>
- Ribas, C., Pigati, P., & Almeida, P. R. D. (1974). Residuos de dieldrin o endosulfán en graos de café. *O Biológico (Brasil)*, 40(4), 120-122.
- Rigitano, R. L. O., Souza, J. C. D., & Moraes, M. L. (1989). Resíduos de aldicarbe e seus metabólitos tóxicos em café após a aplicação de aldicarbe 1 5G no solo em diferentes intervalos antes da colhe. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 24(8), 955-959.
- Rivers, R. (2013). *Relevancia de la Inocuidad en el Comercio Agroalimentario de ALC: Cas...Oficina Regional de la FAO para América Latina y el Caribe*. Recuperado de <https://es.slideshare.net/FAONoticias/4-rodolfo-rivers>
- Rivillas, C. A., Serna, C. A., Cristancho, M. A., & Gaitán, A. L. (2011). *La roya del cafeto en Colombia. Impacto, manejo y costos de control, resultados de investigación. Boletín técnico Cenicafe*, 36, 1-51. Recuperado de <http://biblioteca.cenicafe.org/handle/10778/594>
- Romero, A. C., & González, A. (2012). Ensayo Piloto de Investigación Relacionado con la Determinación de Periodos de Carencia de Residuos de Plaguicidas en el Cultivo de Maracuyá (*Passiflora edulis f. flavicarpa*). Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural; Centro Internacional de Agricultura Tropical (CIAT). *Documento de trabajo CIAT*, (218), 102.
- Salazar, L. F., & Hincapié, É. (2013). Manejo integrado de arvenses. En FNC-Cenicafe (Ed.), *Manual del cafetero colombiano: investigación y tecnología para la sostenibilidad de la caficultura* (Vol. 2, pp. 117-142). Manizales: Cenicafe
- The Japan Food Chemical Research Foundation JFCRF. (2019a). Search engine for MRLs. Table of MRLs for Food Types: Coffee beans. Recuperado de https://db.ffcr.or.jp/front/food_gr_oup_detail?id=13300
- The Japan Food Chemical Research Foundation JFCRF. (2019b). The Japanese Positive List System for Agricultural Chemical Residues in Foods (Enforcement on May 29, 2006). Maximum Residue Limits (MRLs) of Agricultural Chemicals in Foods: Uniform Limit: 0.01 ppm. Recuperado de <https://www.ffcr.or.jp/en/zanryu/the-japanese-positive/the-japanese-positive-list-system-for-agricultural-chemical-residues-in-foods-enforcement-on-may-29-.html>
- Torrado-Pacheco, A. (s.f.). Uso de plaguicidas y exigencias del mercado agroalimentario. Recuperado de http://www.ica.gov.co/getdoc/d3eef95-6146-412b-be83-e1e507db9cd6/Articulo_UsoDePlaguicidas.aspx
- Urbina, N. E., & Javed, Z. U. (1988). *Control de residuos de plaguicidas usados en café. Diez años de labores 1978-1988*. San José, Costa Rica: IICA-PROMECAFE.