

# Cinética de degradación y persistencia de clorpirifós en mandarinas y naranjas del Noreste argentino (NEA)

KULCZYCKI, C.<sup>1</sup>; NAVARRO, R.<sup>2</sup>; TURAGLIO E.<sup>2</sup>; BECERRA, V.<sup>2</sup>; SOSA, A.<sup>1</sup>

## RESUMEN

Las normativas legales sobre residuos de plaguicidas son cada vez más exigentes. Con frecuencia, hay una reducción significativa en el Límite Máximo de Residuos (LMR) y en casos severos una prohibición de su uso. La estrategia de control fitosanitario debe tener en cuenta los niveles de residuos que quedan en la fruta y la cinética de disipación que disminuye los riesgos toxicológicos y comerciales. El clorpirifós es un insecticida utilizado en cítricos para el control de diversas plagas. La legislación argentina establece un LMR de 0,3 mg/kg para fruta entera y un Período de Carencia (PC) de 21 días. Este valor coincide con el exigido por la Unión Europea (UE), excepto en mandarinas, y por la Federación de Rusia. En el presente trabajo se estudió la cinética de degradación y persistencia del clorpirifós en dos variedades de naranjas y tres de mandarinas. Los ensayos se realizaron con clorpirifós 48% (concentrado emulsionable) en la preparación de un caldo con 120 cm<sup>3</sup> cada 100 L de agua. Se utilizó una pulverizadora de turbina y un volumen de 2000-2500 l/ha. La degradación de residuos en frutas se estudió durante 120 días con toma de muestras periódicas. Los datos experimentales se utilizaron para establecer un modelo matemático de degradación en función del tiempo. En todos los casos, los residuos iniciales superaron el LMR y la disipación siguió un modelo logarítmico. Hasta el PC la eliminación fue rápida, con una reducción del 69 al 82% de los residuos. Luego continuó una fase de eliminación más lenta con niveles al final del ensayo entre 0,03 mg/kg y 0,01 mg/kg. En el PC se cumple con el LMR fijado por la legislación nacional y de los países compradores. La aparición de residuos en el final del ensayo indica una gran persistencia del clorpirifós.

**Palabras clave:** residuos de plaguicidas, curva de degradación, legislación.

## ABSTRACT

*Legal normative for pesticides residues are becoming more restrictive. Frequently, significant reductions are applied to the Maximum Residue Levels (MRL), including in some cases, prohibition of their use. Modern phytosanitary strategies must consider insecticide residue levels as well as dissipation rates in fruits in order to overcome increasing pesticide restrictions and reducing both toxicological and commercial risks. Argentine legislation for chlorpyrifos, a widely used insecticide for controlling different citrus pests, establishes MRL of 0.3 mg/kg for whole fruits including a Pre-Harvest Interval (PHI) of 21 days. These values coincide with those established by the European Union (EU), except for mandarins, and also with those of the Russian Federation. In this paper, degradation rates and persistence of chlorpyrifos were studied on two orange and three mandarin varieties. Assays were performed using chlorpyrifos 48 (emulsifiable concentrate), suspending 120 cm<sup>3</sup> in 100 L of water using an air blast sprayer and volumes of 2000 to 2500 l/ha. Pesticide degradation in fruit*

<sup>1</sup>Estación Experimental Agropecuaria Concordia INTA - Estación Yuquerí s/n. C.C. 34. E3200AQK. Concordia, Entre Ríos.  
Correo electrónico: ckulczycki@correo.inta.gov.ar

<sup>2</sup>Estación Experimental Agropecuaria Mendoza INTA. -Mendoza. San Martín 3853 (5507), Luján de Cuyo, Mendoza.

was studied for a 120-day period since insecticide application and fruit samples were taken a different time intervals. Experimental data were used to perform a mathematical model where degradation was considered as a function of time. In all cases, initial residue levels were found above MRL established for the national legislation, while dissipation followed a logarithmic model. Dissipation of chlorpyrifos followed a fast rate till PHI was reached, with 69 to 82% of insecticide residues being eliminated. Since then, dissipation rates were slower than initially, reaching at the end of the experiment levels of 0.03-0.01 mg/kg. Residue levels of chlorpyrifos were below the MRL of Argentina's and export countries legislation at the moment PHI was reached. However, presence of residues at the end of the assay showed great persistence of chlorpyrifos in citrus fruit.

**Keywords:** pesticide residues, dissipation curve, legislation.

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de alimentos inocuos ha generado, desde hace más de una década, una situación compleja y problemática en lo que respecta a la producción de agroalimentos "libres de residuos".

Las normativas legales internacionales son cada vez más exigentes. En muchos casos han provocado una reducción sustancial de los LMR a valores de "límites de detección" y, en casos extremos, una prohibición de su uso. La UE, principal mercado de exportación de cítricos argentinos, reconsideró todos los principios activos registrados en la directiva 91/414/CEE (Legislación comunitaria, 1991). Desde el año 2005 fueron expuestos a una dinámica revisión que provocó el retiro de la lista positiva de más de 500 plaguicidas (Legislación comunitaria, 2008). Además, quedaron 167 con tolerancia "transitoria" hasta su disposición final (Legislación comunitaria, 2005). El segundo mercado en importancia es la Federación de Rusia que tiene su propia legislación de residuos de plaguicidas (Servicio Federal de Control Veterinario y Fitosanitario, 1978). A veces, los valores de LMR adoptados presentan grandes divergencias con lo estipulado por el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA). En este contexto de complejidad hay que mencionar los requisitos extra-regulatorios para la comercialización de frutas y hortalizas frescas. Por ejemplo, algunos supermercados no aceptan que los productos tengan más de 3 a 5 residuos de plaguicidas o que los niveles de residuos superen el 50% del LMR fijado por la autoridad sanitaria. La presencia de residuos de plaguicidas en cítricos junto a las plagas cuarentenarias constituye la principal restricción de ingreso a los diferentes mercados. Los permanentes cambios deben ser analizados por todos los actores vinculados al sector cítrico para conocer el impacto de las reformas y establecer las estrategias de control fitosanitario más adecuadas (Coscollá, 1998). A pesar de esto, es escasa la información sobre los niveles de residuos de plaguicidas. El clorpirifós es un insecticida organofosforado que se utiliza en la citricultura para el control de diversas plagas. La legislación argentina (SENASA, 2010) establece un LMR de 0,3 mg/kg para fruta entera y un PC de 21 días. El valor coincide con lo establecido por la Federación de Rusia (Servicio Federal para el control en el ámbito de la protección de los derechos de los consumidores y el bienestar de la persona, 2010) para

naranjas y mandarinas. Mientras que la UE (Legislación comunitaria, 2005) estipula un LMR para mandarina de 2 mg/kg y de 0,3 mg/kg para naranja. La finalidad del trabajo es ofrecer al sector cítrico nacional información sólida que les permita predecir niveles de residuos desde el momento de aplicación de clorpirifós y prevenir excesos de residuos (INTA, 2009). El objetivo fue estudiar la cinética de degradación y persistencia del clorpirifós en mandarinas y naranjas de la región del NEA.

## MATERIALES Y METODOS

### Características de las plantaciones

Los experimentos se realizaron en lotes ubicados en la Estación Experimental Agropecuaria (EEA) Concordia del INTA, en tres variedades de mandarinas: Satsuma Owari (MOW), Nova (MNO) y Ortanique (MOR) y dos variedades de naranjas: Valencia Midnight (NVA) y Salustiana (NSA).

Variedad	Edad	Distancia de plantación	N° de plantas	Diámetro de copa	Altura
MOW	40	7x7	84	4,0	4,1
MNO	17	4x6	19	2,1	2,3
MOR	21	4x6	19	3,3	2,6
NVA	17	4x6	20	3,3	3,3
NSA	21	4x6	18	3,2	2,8

**Tabla 1.** Características generales de lotes experimentales en Satsuma Owari (MOW), Nova (MNO), Ortanique (MOR), Valencia Midnight (NVA) y Salustiana (NSA).

### Tecnología de pulverización y condiciones climáticas

Las aplicaciones se realizaron bajo buenas prácticas agrícolas con pulverizadora de turbina "Jacto Arbus 2000". El caldo se preparó con clorpirifós 48% concentrado emulsionable adicionando 120 cm<sup>3</sup> de producto por cada 100 L de agua. El volumen aplicado se reguló con la velocidad de avance constante y el caudal por pico.

Las condiciones climáticas afectan los niveles de residuos y la cinética de degradación, especialmente durante los primeros días. En cada ensayo se midió la temperatura

Variedad	Fecha de inicio	Vol. de caldo (l/ha)	T. inicial (°C)	Vel. Viento (km/h)	Hum. r.
MOW	08-03-10	2000	24,7	5,2	71
MNO	31-05-10	2560	12,9	5,3	63
MOR	13-07-10	2560	8,6	5,6	51
NVA	13-07-10	2560	8,6	5,6	51
NSA	31-05-10	2560	12,9	5,3	63

**Tabla 2.** Condiciones de la pulverización en Satsuma Owari (MOW), Nova (MNO), Ortanique (MOR), Valencia Midknight (NVA) y Salustiana (NSA).

(°C), radiación solar ( $W/m^2$ ) y precipitaciones (mm) a través de una estación meteorológica automática "Adcon Telemetry" ubicada en la EEA Concordia.

### Toma de muestras

La misma se realizó al inicio del experimento, a los 21, 28, 35, 42, 49, 65, 80, 100 y 120 días, (123 para MNO y NSA). De cada lote se seleccionaron ocho plantas centrales y se cosecharon, aproximadamente, 5 kg de fruta. La recolección se hizo a una altura de  $1.5 \pm 0,50$  m seleccionando frutas sanas y de tamaño uniforme.

### Índice de madurez, porcentaje de jugo y diámetro ecuatorial de fruta

Durante el desarrollo de los frutos se produce la dilución de los residuos que da lugar a una "eliminación aparente" (Coscollá, 1993). Para evaluar esta situación en cada toma de muestra se midió el diámetro ecuatorial de 15 frutas. Los resultados fueron analizados estadísticamente por comparación de medias utilizando el software Statgraphics Plus 5.1. Además se midieron los parámetros de calidad interna para conocer el Índice de Madurez (IM) de la fruta definido como la relación sólidos solubles/acidez y también el porcentaje de jugo. Los sólidos solubles se determinaron con refractómetro digital Reichert  $r^2$  mini, los resultados se expresaron en °Brix corregido. La acidez titulable se determinó por potenciometría usando NaOH 0,1 N. Los resultados se expresaron en gramos de ácido cítrico anhidro por 100 ml de jugo. Para la determinación del porcentaje de jugo se siguió la metodología oficial argentina (SENASA, 2001).

### Análisis de residuos

En base a las recomendaciones del Códex Alimentarius (1999) de cada muestra se eligieron al azar 10 frutas que fueron trituradas con una picadora "Moulinex AD 56" hasta alcanzar una pasta homogénea. Se tomó una muestra de 500 g y se almacenó en freezer a  $-18$  °C hasta el análisis cromatográfico. Los análisis se realizaron en el laboratorio de pesticidas del Centro de Estudios de Fitofarmacia de la EEA Mendoza del INTA. La extracción del plaguicida se realizó con el método de extracción para organofosforados

(AOAC 985.22, 1995) modificado y validado por el laboratorio. La determinación analítica se hizo con un cromatógrafo "Agilent Technologies 6890 N" con inyector automático Agilent Technologies 7683 B" y detector NPD. El límite de cuantificación fue de 0,03 mg/kg y el límite de detección fue de 0,01 mg/kg. Para determinar el mejor ajuste de los datos se probaron diferentes modelos tales como exponencial, potencial y logarítmico con el programa Microsoft Office Excel 2007 para una probabilidad  $p=0.05$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La recuperación del método de análisis presentó valores entre 85-90%.

En las figuras 1 y 2, se presentan las curvas de degradación de clorpirifós en mandarinas, como naranjas durante 120/123 días, excepto para mandarina Satsuma Owari, de 65 días (la fruta madura no resistió mucho tiempo en el árbol).

El nivel de residuos inicial fue más alto para MNO, de 0,81 mg/kg y para NSA, con 0,76 mg/kg. Le siguieron, MOR con 0,65 mg/kg, NVA con 0,51 mg/kg y MOW que presentó el nivel de residuos más bajo, con 0,39 mg/kg.

La degradación de los residuos presentó características similares tanto en mandarinas como en naranjas. En todos los casos el modelo de disipación logarítmico fue el más adecuado, con altos valores de correlación ( $R^2 > 0,98$ ) (tabla 3). Esto significa que hay dos fases de disipación, la primera de eliminación fue rápida con una reducción de los residuos del 69-82% al cumplirse el PC. Luego, una fase de eliminación más lenta con valores que tendieron a una asíntota. La cinética de degradación confirma los resultados encontrados en naranja Valencia (González, 2002; Iwata *et al.*, 1982), en naranja Navelina (Montemurro *et al.*, 2002) y en limones (Lacina *et al.*, 2010).

	Diámetro (mm)*				
	MOW	MNO	MOR	NVA	NSA
inicial	67 <sup>a</sup>	67 <sup>bc</sup>	73 <sup>a</sup>	77 <sup>c</sup>	75 <sup>bc</sup>
21	64 <sup>a</sup>	73 <sup>c</sup>	73 <sup>a</sup>	76 <sup>bc</sup>	81 <sup>c</sup>
28	68 <sup>a</sup>	67 <sup>b</sup>	71 <sup>a</sup>	73 <sup>bc</sup>	74 <sup>a</sup>
35	64 <sup>a</sup>	70 <sup>bc</sup>	71 <sup>a</sup>	73 <sup>bc</sup>	73 <sup>a</sup>
42	64 <sup>a</sup>	71 <sup>bc</sup>	70 <sup>a</sup>	72 <sup>a</sup>	76 <sup>bc</sup>
49	67 <sup>a</sup>	69 <sup>bc</sup>	73 <sup>a</sup>	74 <sup>bc</sup>	74 <sup>a</sup>
65	67 <sup>a</sup>	70 <sup>bc</sup>	72 <sup>a</sup>	76 <sup>c</sup>	75 <sup>a</sup>
80	---	67 <sup>b</sup>	73 <sup>a</sup>	74 <sup>bc</sup>	73 <sup>a</sup>
100	---	61 <sup>a</sup>	72 <sup>a</sup>	77 <sup>c</sup>	72 <sup>a</sup>
120	---	---	73 <sup>a</sup>	73 <sup>bc</sup>	---
123	---	67 <sup>b</sup>	---	---	76 <sup>bc</sup>

**Tabla 3.** Modelo matemático de disipación de plaguicida y coeficiente de correlación ( $R^2$ ) en Satsuma Owari (MOW), Nova (MNO), Ortanique (MOR), Valencia Midknight (NVA) y Salustiana (NSA). \* Letras distintas en una misma columna indican diferencias significativas

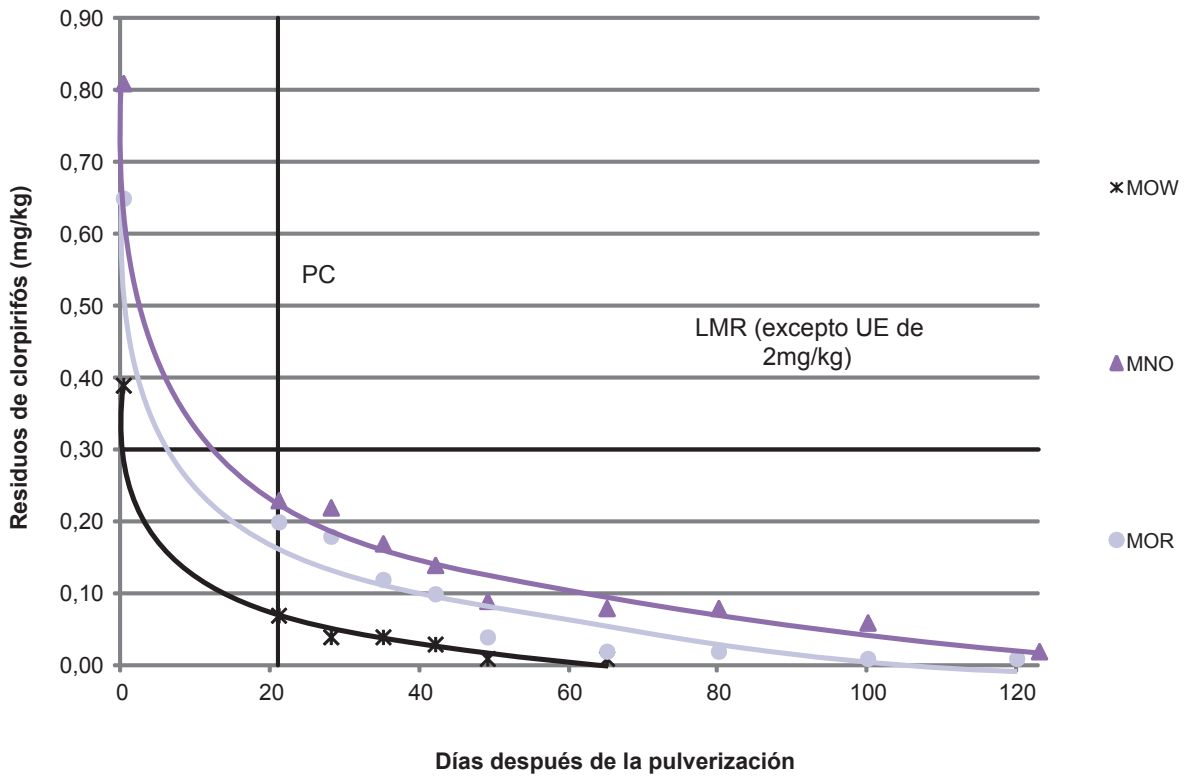


Figura 1. Curvas de degradación de clorpirifós en mandarina Satsuma Owari (MOW), Nova (MNO) y Ortanique (MOR).

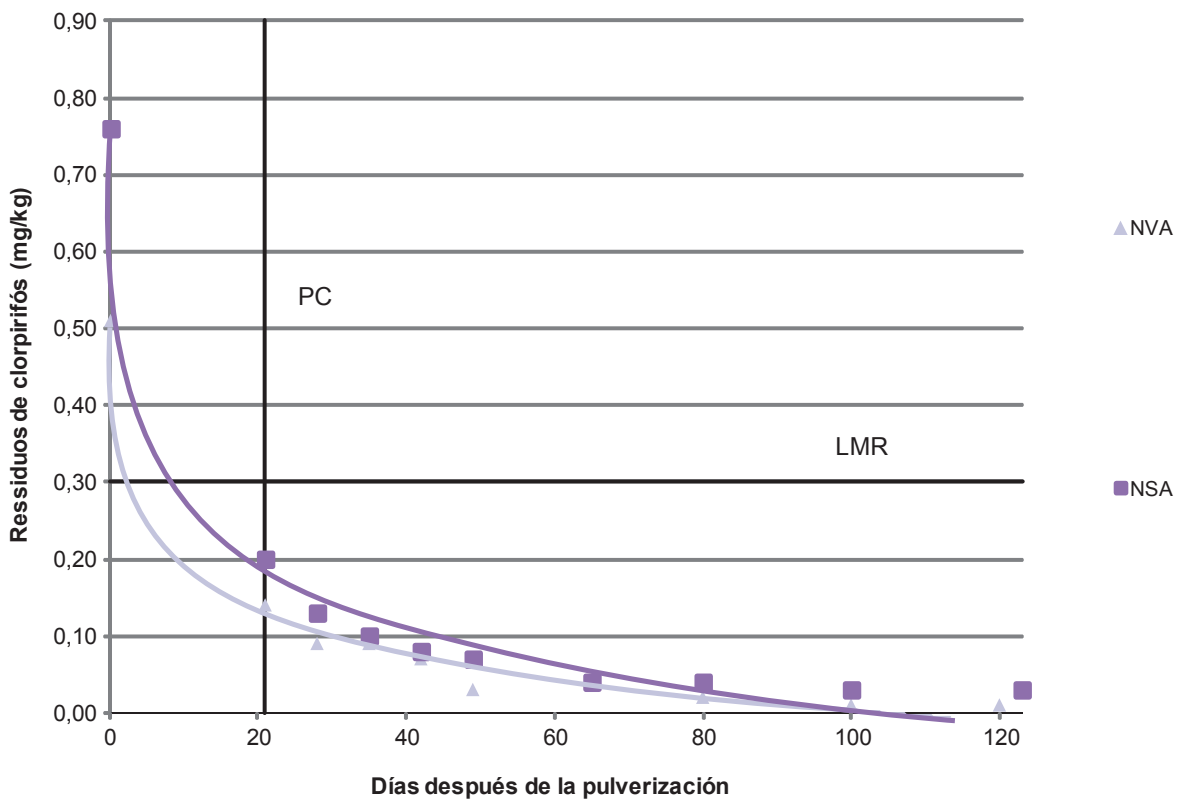
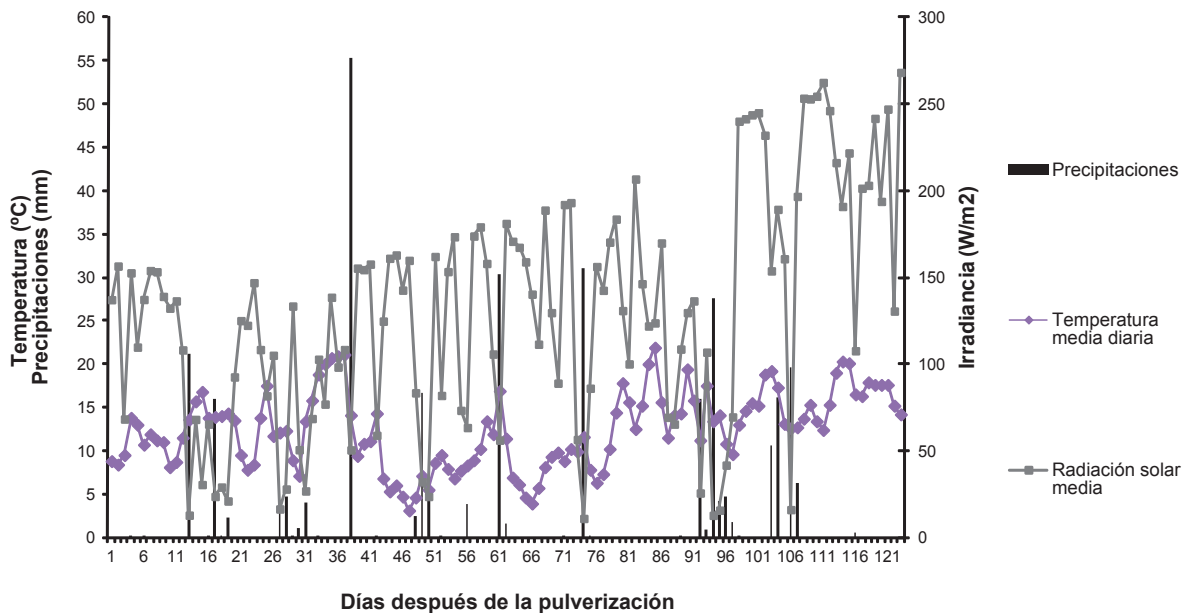


Figura 2. Curvas de degradación de clorpirifós en naranja Valencia Midnight (NVA) y Salustiana (NSA).

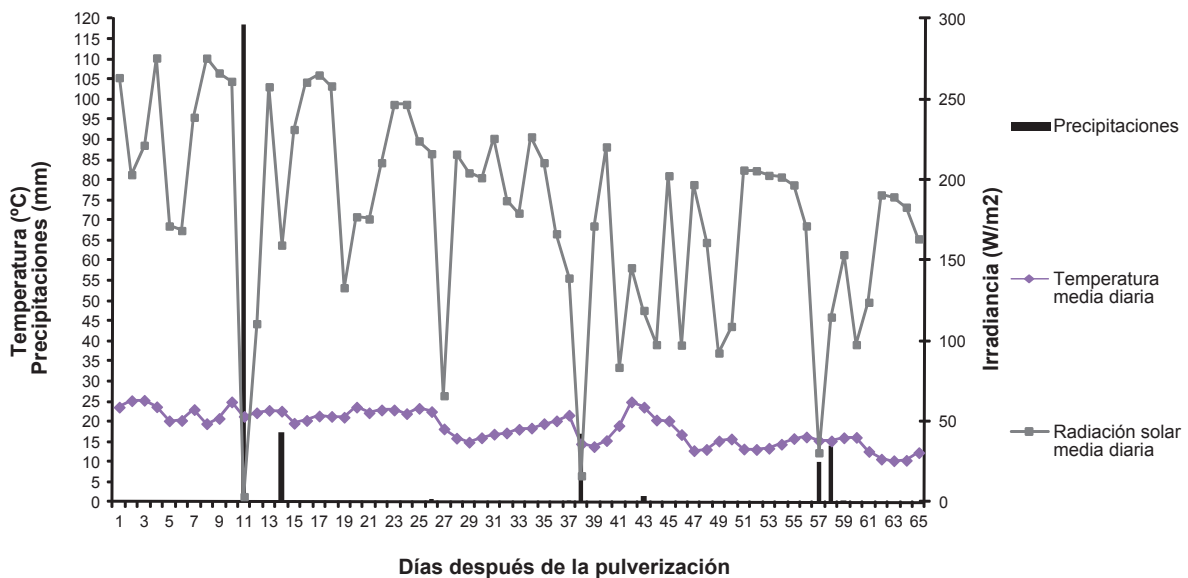
Variedad	Ecuación	R <sup>2</sup>
MOW	$y = -0,0657\ln(x) + 0,2717$	0,9966
MNO	$y = -0,1203\ln(x) + 0,5962$	0,9942
MOR	$y = -0,1016\ln(x) + 0,4782$	0,9818
NVA	$y = -0,0788\ln(x) + 0,367$	0,9912
NSA	$y = -0,1162\ln(x) + 0,5404$	0,9865

**Tabla 4.** Resultados del diámetro ecuatorial en Satsuma Owari (MOW), Nova (MNO), Oranique (MOR), Valencia Midnight (NVA) y Salustiana (NSA).

Los valores de residuos en el PC estuvieron por debajo del LMR establecido por la normativa nacional, UE y Federación de Rusia. En MNO 0,23 mg/kg, NSA y MOR 0,20 mg/kg, NVA 0,14 mg/kg y MOW 0,07 mg/kg. Sin embargo, esta información debe tenerse en cuenta cuando los clientes exigen niveles de residuos no superiores al 50% del LMR fijado por la autoridad sanitaria. Hacia el final del ensayo, los residuos de clorpirifós continuaron presentes, si bien con niveles muy bajos entre 0,01-0,03 mg/kg, indicaron una gran persistencia en la fruta en las cinco variedades. Este comportamiento fue bien explicado por Coscollá

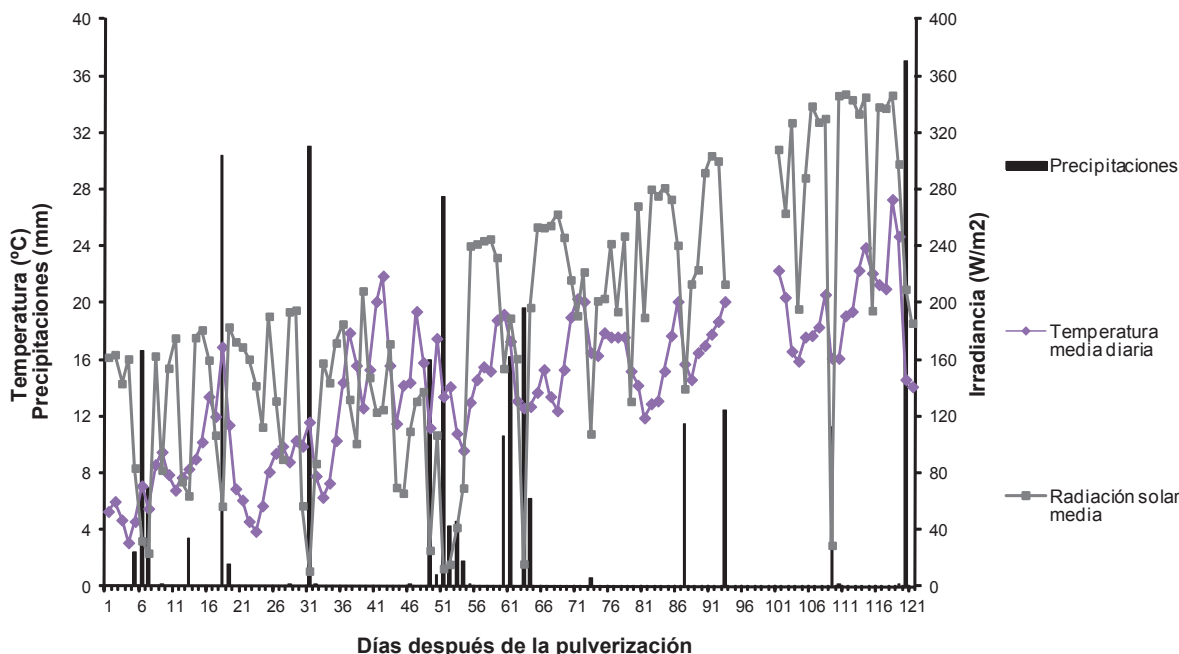


**Figura 3.** Datos climatológicos del ensayo en naranja Salustiana (NSA) y mandarina Nova (MNO). Precipitaciones (mm), temperatura (°C) y radiación solar media (W/m<sup>2</sup>).



**Figura 4.** Datos climatológicos del ensayo en mandarina Satsuma Owari (MOW). Precipitaciones (mm), temperatura (°C) y radiación solar media (W/m<sup>2</sup>).





**Figura 5.** Datos climatológicos del ensayo en naranja Valencia Midnight (NVA) y mandarina Ortanique (MOR). Precipitaciones (mm), temperatura (°C) y radiación solar media (W/m<sup>2</sup>).

(1993), al señalar que “los plaguicidas lipofílicos penetran en la corteza de las frutas cítricas y quedan retenidos provocando una mayor persistencia”.

En cuanto a los datos climáticos (figuras 3, 4 y 5), la lluvia fue escasa en los primeros días y se presentó entre los 4-12 días de iniciados los ensayos. La comparación estadística del diámetro ecuatorial indicó que no hubo crecimiento a través del tiempo (tabla 4). Por lo tanto, se descarta la disipación por crecimiento de la fruta. El ratio varió en el tiempo con valores crecientes. Las frutas reúnen las exigencias de calidad exigidas legalmente para su comercialización (SENASA, 2001).

**CONCLUSIONES**

Al cumplirse el PC estipulado por SENASA, los niveles de residuos de clorpirifós en naranjas y mandarinas, cumplieron con las legislaciones de la Argentina, UE y Federación de Rusia. Al finalizar los ensayos, se detectaron residuos de clorpirifós que indicaron una gran persistencia, aunque con valores ínfimos.

**BIBLIOGRAFÍA**

AOAC, 1995. Official Methods of Analysis, 16th edition 985.22.  
 CÓDEX ALIMENTARIUS, 1999. Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efectos del cumplimiento de los LMR CAC/GL 33-1999. Pág.22  
 COSCOLLÁ, R. 1993. Residuos de plaguicidas en alimentos vegetales. Edic. Mundiprensa, Madrid. pp 205.

COSCOLLÁ, R. 1998. Control de residuos de productos fitosanitarios en los alimentos. En: Los productos fitosanitarios en el marco del registro único europeo. Ed. JM García-Baudín. Min. Agric., Pesca y Alim. Madrid. Pp 33-44.

GONZÁLEZ, R. H. 2002. Degradación de residuos de plaguicidas en huertos frutales en Chile. Ed. Ograma Santiago, Chile. Serie Ciencias Agronómicas N.º 4. Cap. IV. Pág. 67, 149-150. pp 71-103.

INTA. 2009. Proyecto Nacional PNFRU 52 052841 “Estrategias de manejo integrado de plagas, organismos vectores y enfermedades” en (<http://www.inta.gov.ar/invest/pronac.htm>).

IWATA, Y.; O’NEAL, J. R.; BARKLEY, J. H.; DINOFF, T. M.; DÜSH, M. E. 1982. Chlorpyrifos applied to California citrus: Residue levels on foliage and on and in fruit. J. Agric. Food Chem. 31, 603-610.

LACINA M.; KAMIYA N., SALAS H.; CONTRERAS C.; GUANCO R.; ZAMPELLA A.; RUIZ M.; FIGUEROA D. 2010. Curvas de degradación de clorpirifós en fruta fresca y su determinación en aceite esencial de limón. VI Congreso Argentino de Citricultura. Tucumán, Argentina. Pág. 121.

LEGISLACIÓN COMUNITARIA. 1991. Directiva 91/414/CEE del Consejo, de 15 de julio de 1991, relativa a la comercialización de productos fitosanitarios. DO L 230 de 19.8.1991.

LEGISLACIÓN COMUNITARIA. 2005. Anexo III: LMR temporarios. Reg CE N.º 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo a los LMR de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal.

LEGISLACIÓN COMUNITARIA. 2008. Reg. (CE) N.º 839/2008. DO L 234. Referente a los anexos II, III y IV relativos a LMR residuos de plaguicidas en el interior o en la superficie de determinados productos.

MONTEMURRO, N.; GRIECO, F.; LACERTOSA, G.; VISCONTI, A. 2002. Chlorpyrifos decline curves and residue levels from

different commercial formulations applied to orange. J. Agric. Food Chem. 50, 5975-5980.

SENASA. 2010. Res 934/2010 Se establecen los requisitos que deben cumplir los productos y subproductos agropecuarios para consumo interno. Boletín Oficial de la República Argentina, N.º 32064.

SENASA. Servicio Nac. de Sanidad y Calidad Agroalimentaria. 2001. Resolución RX 145/83. Reglamentaciones de frutas frescas cítricas para el mercado interno y la exportación.

SERVICIO FEDERAL PARA EL CONTROL EN EL ÁMBITO DE LA PROTECCIÓN DE LOS DERECHOS DE LOS CONSUMIDORES Y EL BIENESTAR DE LA PERSONA. 2010. Suplemento N.º 14 Normas Higiénicas GN 1.2.1323-03. Contenido de Pesticidas en objetos del Medio Ambiente. Listado Normas Higiénicas 1.2.2617-10. Federación de Rusia.

SERVICIO FEDERAL DE CONTROL VETERINARIO Y FITOSANITARIO. 1978. RF regulation MT. 1.2.1223-03-Hygiene Regulation GN 1.2.2617-10. Federación de Rusia.