

**“CURVA DE DEGRADACIÓN A CAMPO DE CLORPIRIFOS EN  
CULTIVO DE TOMATE Y SU PERSISTENCIA LUEGO DEL  
LAVADO Y PELADO DOMESTICO”**

Brom. María Paula Fradusco

TESIS DE GRADO PARA LA OBTENCION DEL TITULO DE LICENCIADO EN  
BROMATOLOGIA

Facultad de Ciencias Agrarias  
Universidad Nacional de Cuyo

2015

Tesis de grado para la obtención del título de Licenciado en Bromatología.

**Título:** “Curva de degradación a campo de clorpirifos en cultivo de tomate y su persistencia luego del lavado y pelado doméstico”

**Autor:** Brom. María Paula Fradusco

pfradusco@hotmail.com

**Director:** MSc. Ing. Agr. Violeta Becerra

**Tribunal Evaluador:**

**Presidente:** Dra. Alejandra Camargo.

**Vocales:** Marcelo Martinotti

Ing. Agr. Miriam Holgado

**Suplente:** Dra. Roxana Gonzalez

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a mi Directora de tesis Violeta Becerra, porque con dedicación, sabiduría y paciencia me guío en este proyecto.

Al Director de la EEA INTA Mendoza, Ing. José Gudiño, quien me permitió llevar a cabo esta investigación en dicha Institución.

A mis compañeras María Eugenia Turaglio, Rosanna Navarro y Jesica Sepúlveda quienes me acompañaron en el desarrollo de la investigación.

A los chicos de campo del INTA Mendoza con quienes realicé mis ensayos en la finca, entre ellos Valeria Portillo, Damián Porreta, Javier Torres y Regina Aguilera.

A mi familia por confiar en mí y alentarme en todo momento.

## INDICE GENERAL

## CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Importancia del cultivo en estudio	2
1.1.1 Situación a nivel provincial	2
1.1.2 Situación a nivel nacional	2
1.1.3 Situación a nivel mundial	2
1.1.4 Consumo anual per-cápita	2
1.2 Uso desmedido de plaguicidas	2
1.3 Plaguicidas	3
1.3.1 Concepto	3
1.3.2 Clases tóxicas	3
1.3.3 Clasificación de los plaguicidas	4
1.3.4 Organofosforados	4
1.3.5 Clorpirifos	5
1.4 Plagas de interés	6
1.4.1 <i>Tuta absoluta</i> “polilla del tomate”	6
1.4.2 <i>Bemisia tabaci</i> “mosca blanca”	6
1.4.3 Manejo Integrado de Plagas	7
1.5 Definiciones de interés	7
1.5.1 Depósito Inicial	7
1.5.2 Curva de disipación	8
1.5.3 Tiempo de Carencia	9
1.5.4 Residuos de plaguicidas	9
1.5.5 Límites Máximos de Residuos	9
1.5.5.1 Criterio Toxicológico	10

1.5.5.2 Criterio Agronómico	10
1.6 Disminución de residuos por tratamientos domésticos	11
1.6.1 Lavado	11
1.6.2 Pelado	11
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>13</b>
<b>HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b>	<b>13</b>
2.1 Hipótesis	13
2.2 Objetivos	13
<b>CAPÍTULO III</b>	<b>14</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>14</b>
3.1 Ensayo de aplicación a campo	14
3.1.1 Aplicación del insecticida	14
3.1.2 Muestreo	14
3.1.3 Toma de muestras	15
3.2 Ensayo de lavado	15
3.3 Ensayo de pelado	16
3.4 Determinación de residuos de plaguicidas	16
3.4.1 Método analítico para la valoración de residuos de plaguicidas	16
3.4.1.1 Método de Luke	17
3.4.1.2 Análisis cromatográfico	17
3.4.1.3 Cálculos	18
3.4.1.4 Análisis de datos	18
<b>CAPÍTULO IV</b>	<b>19</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>19</b>
4.1 Ensayo a campo	19
4.2 Ensayos: Lavado y pelado domésticos	21

CAPÍTULO V	
5. CONCLUSIONES	23
5.1 Primera parte: Curva de degradación de clorpirifos	23
5.2 Segunda parte: ensayos de lavado y pelado	23
BIBLIGRAFÍA	24
ANEXOS	27

# “Curva de degradación a campo de clorpirifos en cultivo de tomate y su persistencia luego del lavado y pelado doméstico”

## CAPITULO I

### MARCO TEÓRICO

#### 1. INTRODUCCIÓN

Las normativas legales sobre residuos de plaguicidas son cada vez más exigentes a nivel mundial. Con frecuencia hay una reducción significativa en el Límite Máximo de Residuos (LMR) y en casos severos la prohibición de su uso.

La estrategia de control fitosanitario debe tener en cuenta los niveles de residuos que quedan en la fruta que llega al consumidor y la cinética de disipación que disminuye los riesgos toxicológicos y comerciales.

El clorpirifos es un insecticida organofosforado, liposoluble, cuyo modo de acción es por contacto, ingestión o inhalación. Es utilizado por la mayoría de los productores, para el control de diversas plagas debido a que es económico y efectivo.

En cultivos de tomate es utilizado para controlar a *Tuta absoluta* la “polilla del tomate”, debido a su importancia en relación a los daños ocasionados en el cultivo (CITEF, 1977) y a *Bemisia tabaci* la “mosca blanca”, por su incidencia durante todo el año y su agresividad como plaga de los cultivos hortícolas especialmente solanáceas, obliga a realizar una gran cantidad de pulverizaciones para mantenerla por debajo de los umbrales de daño económico. Tiene una amplia distribución y un gran impacto en los cinturones hortícolas de casi todo el país (SYNGENTA, 2011).

Dicho plaguicida es muy tóxico o moderadamente tóxico para aves y humanos, según las formulaciones disponibles en el mercado, muy tóxico para abejas y extremadamente tóxico para peces (CASAFE, 2011).

La legislación argentina establece un LMR de 0.5 mg/Kg. para fruto de tomate entero y un periodo de carencia (plazo de seguridad entre última aplicación y cosecha del producto) de 21 días (SENASA, 2010).

La finalidad del trabajo es ofrecer al sector agrícola información sólida que le permita predecir la concentración de clorpirifos desde el momento de la aplicación y así evitar excesos de residuos en los frutos para consumo o comercialización.

Al no encontrarse suficiente información en la provincia de Mendoza sobre residuos y degradación a campo de clorpirifos en tomate y debido a su creciente uso por parte de productores, es que se toma en consideración su estudio en presente trabajo.

## 1.1 IMPORTANCIA DEL CULTIVO EN ESTUDIO

### 1.1.1 SITUACIÓN A NIVEL PROVINCIAL

Estudios realizados en Mendoza reflejan que la provincia cuenta normalmente con una superficie implantada de 3000 a 3500 ha de tomate, mientras que San Juan estaría aportando entre 1000 y 1300 ha.

La producción nacional de 2013 alcanzó 420 millones de kilos, de los que más del 50 por ciento corresponde a Mendoza, cercana a 320 millones de kilo (IDR 2014).

### 1.1.2 SITUACION A NIVEL NACIONAL

Cabe destacar que la principal provincia productora de tomate industrial es Mendoza, sigue en importancia San Juan (20 %) y Río Negro (19 %) mientras que el 10 % restante provienen de las provincias del noroeste argentino: Santiago del Estero, La Rioja, Catamarca, Salta y Jujuy (IDR 2014).

### 1.1.3 SITUACION A NIVEL MUNDIAL

A nivel mundial 10 países concentran el 90 % de la producción; la posición líder la ocupa Estados Unidos (sobre todo en California), seguido por China, Italia; y Turquía. El resto se cosecha en el hemisferio sur (Chile, Brasil, Argentina, Australia). Argentina ocupa el puesto 13 del ranking y participa en promedio con el 1 % del total mundial (IDR 2014).

### 1.1.4 CONSUMO ANUAL PER CAPITA

Un estudio comparativo de consumo anual per cápita de tomate por países, determina para los EEUU 45 kilos/persona/año; Chile, 31,7 kilos/persona/año; Europa 27,4 kilos/persona/año; *Argentina* 16,9 kilos/persona/año; Brasil 16,2 kilos/persona/año; Bolivia 10 kilos/persona/año y Perú 5 kilos/persona/año (Telam SE, 2013).

## 1.2 USO DESMEDIDO DE PLAGUICIDAS

En los países en desarrollo, los productores hortícolas utilizan los plaguicidas de manera irracional, generalmente sin ninguna capacitación para aplicarlo o para identificar la necesidad de su uso. Siendo los clasificados como extremadamente peligrosos por la Organización Mundial de la Salud (OMS) los más utilizados (Pesticide Action Network UK, 2002).

La combinación de la importancia de los tomates en dietas y los altos niveles de agroquímicos aplicados, particularmente en los países en desarrollo, determina la necesidad de la reducción en el uso de dichas sustancias, tanto para la salud y seguridad ocupacional como para la seguridad del consumidor. En una serie de estudios realizados se encontró que era muy común la práctica de pulverizar los tomates en la tarde y cosecharlos a la mañana siguiente (Pesticide Action Network UK, 2002).

La importancia del tomate en muchas de las dietas nacionales y los altos niveles de uso de plaguicidas, crean preocupaciones acerca de la salud y la seguridad de los trabajadores, los horticultores de menor escala; y de los consumidores. Es por ello, que en la provincia de Mendoza el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria INTA creó un programa conocido como “Asociación Tomate 2000” que brinda asesoramiento a productores de tomate para industria en cuanto al

manejo responsable de los agroquímicos. Para ello se dictó un ciclo de capacitaciones teórico prácticas, sobre las pautas claves en el uso y aplicación de pesticidas y calibración de máquinas pulverizadoras (Asociación tomate 2000, INTA 2012). En la actualidad INTA Mendoza se encuentra trabajando en un proyecto para capacitar a productores de tomate para consumo en fresco.

## 1.3 PLAGUICIDA

### 1.3.1 CONCEPTO

Se define como plaguicida a cualquier sustancia o mezcla de sustancias, que se utilice para prevenir, controlar o destruir una plaga, incluyendo los vectores de agentes causales de enfermedades humanas o de animales y las especies no deseadas de plantas o animales que producen perjuicio o interfieren con la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y sus productos o alimentos para animales. El término también incluye a las sustancias que se utilicen como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de frutas o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha que tienen como objeto proteger el producto contra el deterioro durante el almacenamiento o transporte (FAO, 2002).

### 1.3.2 CLASES TÓXICOLÓGICAS

La toxicidad es la capacidad de una sustancia o sus productos metabólicos de causar, por acción física o físico-química, en determinadas dosis, un daño a la salud.

La Dosis Letal Media (DL50), es la cantidad de plaguicida capaz de matar al 50% de animales en estudio en laboratorio. Se expresa en miligramos por kilogramo de peso vivo (mg/kg. p.v.) debiendo constar la especie, el sexo y la vía de absorción.

Las clases toxicológicas se definen en base a la DL50 de cada sustancia y su formulación.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha recomendado, sujeta a actualizaciones periódicas, una clasificación según su peligrosidad, entendiéndola como su capacidad de producir daño agudo a la salud cuando se da una o múltiples exposiciones en un tiempo relativamente corto. Esta clasificación se basa en la dosis letal media (DL50) aguda, por vía oral o dérmica de las ratas. Sin embargo; un producto con una baja dosis letal media (DL50) puede causar efectos crónicos por exposición prolongada.

Tabla n° 1: Clasificación toxicológica de los productos fitosanitarios según riesgos y formulación en base a la DL50 (mg/kg p.v.) (CASAFE,2011).

Clasificación de la OMS según los riesgos	Formulación Líquida DL 50 AGUDA		Formulación Sólida DL 50 AGUDA	
	Oral	Dermal	Oral	Dermal
Clase I a Producto Sumamente Peligroso	20 o menos	40 o menos	5 o menos	10 o menos
Clase I b Producto Muy Peligroso	21 a 200	41 a 400	6 a 5	11 a 100
Clase II Producto Moderadamente Peligroso	201 a 2000	401 a 4000	51 a 500	101 a 1000
Clase III Producto Poco Peligroso	2001 a 3000	mayor a 4001	501 a 2000	mayor a 1001
Clase IV Productos que Normalmente no ofrecen Peligro	mayor a 3001		mayor a 2001	

Cuando se habla de una formulación, la toxicidad no es la misma que la del principio activo. Se debe tener en cuenta si el producto comercial es una mezcla de principios activos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) aconseja requerir al formulador la DL50 real, oral y dermal, obtenida por experimentación con ese producto comercial; ó clasificarlo de acuerdo al constituyente más riesgoso de la mezcla como si éste constituyera el total de la concentración. Aunque se debe tener en cuenta que la toxicidad puede verse incrementada por los fenómenos de sinergismo o potenciación. Los coadyuvantes, sobre todo los solventes, aumentan la toxicidad de una manera difícil de cuantificar (Cavallo, 2006).

### 1.3.3 CLASIFICACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS

Existen diferentes tipos de clasificaciones según:

- a) el tipo de organismo que controlan: **insecticidas**, acaricidas, fungicidas, herbicidas, nematocidas, roenticidas.
- b) su grupo químico: **organofosforados**, organoclorados, piretroides, carbamatos.
- c) su efecto obtenido: **amplio espectro**, selectivos, específicos.
- d) su origen: naturales o **sintéticos**.
- e) su forma de actuar: **ingestión, inhalación, contacto**.

En el presente trabajo se utilizó la clasificación por su grupo químico.

### 1.3.4 ORGANOFOSFORADOS

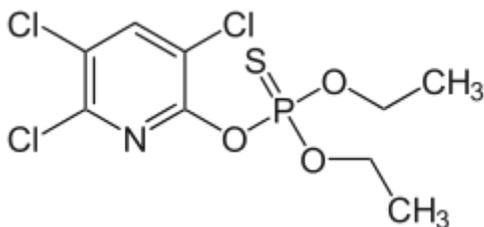
Los insecticidas organofosforados, denominados también fosforados orgánicos o ésteres del ácido fosfórico, entraron al mercado en reemplazo de los organoclorados por su relativa baja estabilidad química, sin embargo son altamente tóxicos para los animales superiores y el hombre. Los

organofosforados son derivados del ácido fosfórico, el cual sufre diferentes sustituciones de los grupo OH<sup>-</sup> por grupos RO<sup>-</sup> (radical orgánico). Su modo de acción se basa en la capacidad para inhibir varias enzimas pero su efecto más importante es la inhibición de la enzima acetil colinesterasa a nivel sináptico, desequilibrando el mecanismo normal de la transmisión nerviosa y provocando la muerte.

Dentro del grupo de insecticidas organofosforados se encuentra una gran variedad de principios activos como clorpirifos-etil, clorpirifos-metil, pirimifos-metil y diclorvos, ampliamente distribuidos para el control de plagas en la producción agropecuaria.

### 1.3.5 CLORPIRIFOS

El clorpirifos (0,0- dietilfosforotioato de 0-3,5,6- tricloro-2-piridilo) es uno de los insecticidas organofosforados más empleado en las actividades agrícolas de la Argentina. El sitio de acción primaria de este insecticida en los animales, al igual que de otros insecticidas organofosforados, es la enzima acetilcolinesterasa, a la cual inactivan por fosforilación (CASAFE, 2011).



Registrado y autorizado para utilizar en cultivo de tomate según resolución SENASA 934/2010 con un LMR de 0,5 mg/kg y un tiempo de carencia de 21 días.

Mecanismo de acción: Inhibidor de la enzima acetilcolinesterasa. La misma se encarga de degradar la acetilcolina (ACh). Durante la sinapsis el impulso nervioso es transmitido por la acetilcolina, la cual es destruida por la acetilcolinesterasa, de esta manera la sinapsis puede ser anulada para otra transmisión. Al no destruirse la ACh, ya que la enzima se inactiva por la unión con el organofosforado, se produce una hiperactividad nerviosa que finaliza con la muerte del individuo.

Información general: Insecticida recomendado para el control de insectos susco-picadores y masticadores. No es fitotóxico para los cultivos a las dosis recomendadas. Es compatible en aplicaciones foliares con otros productos con excepción de los que tienen reacción alcalina tal como el polisulfuro de calcio.

Clasificación toxicológica para la OMS: Clase II- Banda Amarilla-moderadamente peligroso.

Información toxicológica: para producto formulado al 75% utilizado en el presente trabajo.

DL50 oral aguda en rata 519 mg/kg.

DL50 dermal aguda en rata > 5000 mg/kg.

Farmacodinámica en el cultivo: es un fitosanitario únicamente de cobertura, no es sistémico, por lo tanto en la planta no se absorbe por los tejidos aéreos ni por la raíz. En agua tiene una vida media

(DT50) a pH 8 y 25°C de 1,5 días. Si está en solución buffer fosfato pH 7 y 15°C puede llegar a 100 días. En los suelos y en condiciones de campo cuando el producto es incorporado, es de 33 a 56 días y si se realizan aplicaciones superficiales es de 7 a 15 días.

En animales y plantas han sido detectados residuos del fármaco del tipo 3,5,6-tricloropiridin-2ol. En suelo y condiciones de campo, la ruta de degradación de la molécula indica que se transforma en varios metabolitos, cuyos compuestos finales son: organoclorados y anhídrido carbónico (Cucchi y Becerra, 2009).

Antídoto: atropina inyectable.

Marcas más comunes: se lo puede encontrar en el mercado bajo el nombre de BORAZ 48, CLORPI, CLORPIRIFOS 48 NUFARM, CLORPIRIFOS AGAR CROSS, CLORPIRIFOS ZAMBA, DOSER, DURSBAN, ISHICLORFOS, LORSBAN, PIRINEX, SHOOTER, TERFOS (CASAFE, 2011).

## 1.4 PLAGAS DE INTERÉS

### 1.4.1 *Tuta absoluta* (Lepidoptera: Gelechiidae) “polilla del tomate”

Microlepidóptero cuyas larvas producen galerías internas en hojas, aunque el daño más grave lo causa en frutos al alimentarse de su interior y depreciarlos comercialmente, llegando a ocasionar pérdidas de cosecha que pueden alcanzar entre el 60-90%. Su principal hospedero es el tomate (*Solanum lycopersicum L.*). Es una de las plagas de mayor incidencia económica, razón por la cual se aplican diferentes plaguicidas para combatirla. Uno de los más elegidos por los productores es el clorpirifos, por su bajo costo y efectividad (CITEF, 1977).

### 1.4.2 *Bemisia tabaci* (Hemiptera: Aleyrodidae) “mosca blanca”

Por su incidencia durante todo el año y su agresividad poblacional la “mosca blanca” es la plaga de los cultivos hortícolas, especialmente solanáceas.

Durante su ciclo de vida la hembra es capaz de poner entre 100 y 160 huevos, agrupados o dispersos, en el envés de la hoja, y nacen entre los 5 y los 8 días. Tiene 4 estadíos ninfales, que los cumplen entre los 12 y los 20 días. Los adultos emergen inmediatamente y comienzan a alimentarse y aparearse, viviendo entre 8 y 40 días (Mitidieri, A; Orihuela, A, 2009).

Una vez posada sobre la planta que ha de albergarla, inicia en el envés de la hoja su actividad de succión, produciendo 3 tipos de daños:

-Físicos: succión de la savia de la planta e inyección, a través de la saliva, de toxinas que ocasionan el debilitamiento de la planta y en ocasiones la aparición de manchas cloróticas. Esto genera síntomas de deshidratación, disminución y detección del crecimiento.

-Segregación: excretan sustancias ricas en hidratos de carbono color transparente formando una capa pegajosa, sobre la cual se pueden desarrollar hongos (fumaginas), lo cual produce una disminución de la tasa fotosintética, dificulta la evotranspiración y puede manchar fibras, hojas y frutos, disminuyendo su calidad comercial y aumentando los costos postcosecha.

-Transmisión de virus: al desplazarse de una planta a otra y volviendo a clavar su aparato bucal, transmite virus. Uno de los ejemplos más famosos es el virus del mosaico amarillo del tomate (Sanchez Gutierrez, 1994).

Los controles de esta plaga se realizan con frecuentes aplicaciones de insecticidas, sin tener en cuenta los riesgos de residuos en los frutos, la aparición de resistencia o la contaminación ambiental (Ortega Arenas, 1998).

#### 1.4.3 MANEJO INTEGRADO DE PLAGAS (MIP)

El MIP depende de un paquete de conocimientos acerca de cómo el ecosistema y el agroecosistema influyen en las plagas y sus agentes naturales de control, de tal forma que se puedan abatir las plagas mediante alguna táctica de control antes de tener que llegar al combate químico (a menos que no quede otra alternativa). La utilización de plaguicidas debería ser el último recurso de combate después de agotar las demás tácticas económicamente aplicables; es decir que los plaguicidas deberían ser *“acomodados”* en los ecosistemas y no ser *“impuestos a ellos”*.

El cultivo de tomate es atacado por numerosas plagas y enfermedades disminuyendo su valor comercial, calidad y rendimiento. Es por ello que los productores se ven obligados a aplicar pesticidas, en algunos casos, con fechas cercanas a la época de cosecha, sin respetar los tiempos de carencia. Los residuos resultantes de aplicaciones tardías, superarían los Límites Máximos impuestos por entes reguladores.

El MIP permite a los agricultores vigilar y controlar las plagas en sus campos, reduciendo al mínimo la utilización de plaguicidas químicos costosos y potencialmente dañinos y peligrosos.

Ciertas investigaciones demuestran que al llevar a cabo regularmente una capacitación en Manejo Integrado de Plagas (MIP) entre los horticultores, se reduce la aplicación de químicos y aumenta el nivel de ingresos de los productores (Pesticide Action Network UK, 2002). El control de plagas contribuye a aumentar rendimientos tanto en calidad como en cantidad, ya que realizado en forma racional disminuye los perjuicios provocados por agentes dañinos.

### 1.5 DEFINICIONES DE INTERÉS.

#### 1.5.1 DEPOSITO INICIAL

Una vez realizada la aplicación, se debe considerar el concepto de *“depósito inicial del plaguicida”*, que es la cantidad del plaguicida que queda sobre el vegetal inmediatamente después de un tratamiento y se expresa en miligramos de plaguicida por kilogramo de producto (mg/kg o ppm). El depósito depende de la naturaleza de la molécula, la dosis, la formulación (debido a que los adherentes u otros coadyuvantes que suelen llevar los productos pueden aumentar su retención por la planta), el tipo y condiciones de la maquinaria de aplicación y la morfología y naturaleza de la superficie vegetal (Coscollá, 1993). El depósito de un plaguicida en la planta es eliminado en forma progresiva, con mayor o menor rapidez, según la acción de diversos factores:

**Crecimiento del vegetal:** cuando se produce el crecimiento del vegetal, el aumento de peso hace que disminuya proporcionalmente la cantidad del plaguicida en el mismo, ya que los residuos se expresan como una relación de pesos, es decir, miligramos de plaguicida por kilogramo de producto

vegetal (partes por millón o ppm). Este fenómeno se denomina “eliminación aparente” de los residuos.

**Causas mecánicas y físicas:** como causas mecánicas cabe citar la acción del viento y la lluvia, especialmente si ocurren poco después de la aplicación, cuando el depósito no está aún seco o bien adherido al vegetal. La acción de la lluvia depende de la intensidad de la precipitación, del tipo y formulación del plaguicida, de la naturaleza del sustrato vegetal y del momento en que ocurren las precipitaciones. La importancia de la acción del viento es función de la velocidad y su duración. La eficacia de esta eliminación mecánica es dependiente de las características de la superficie vegetal y de las cualidades conferidas a la formulación por sus coadyuvantes. Como causas físicas consideramos la volatilización y la solubilización. La volatilización es diferente para cada materia activa y depende de condiciones tales como la temperatura, el viento, humedad relativa, etc. La solubilización del plaguicida en agua de lluvia puede ser importante considerando que muchas veces se producen precipitaciones intensas y que los volúmenes aplicados son bajos.

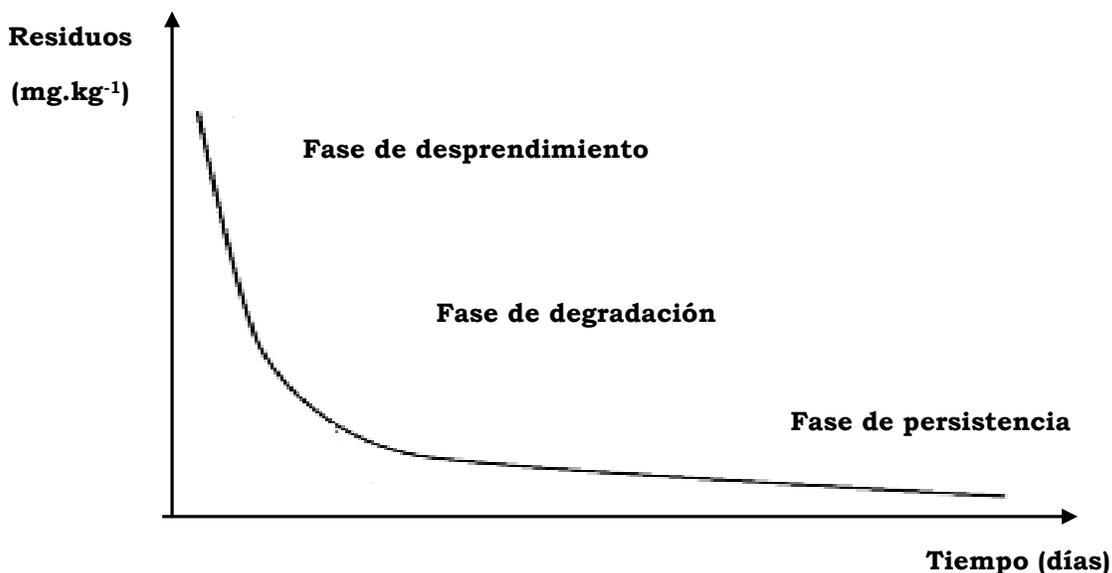
**Degradación química:** supone la transformación de una sustancia en otra y su importancia está en la rapidez con que se produce. Depende fundamentalmente de la estructura química del producto, que determina su estabilidad o sus posibilidades de ruptura o de modificación. Puede consistir en reacciones simples o complejas y éstas pueden tener lugar en la superficie del vegetal o en el interior de sus tejidos aunque normalmente se mide la degradación global, cualquiera que sea el lugar o el proceso. Respecto a la degradación externa, es importante el efecto de la radiación solar, debido a los fenómenos de fotodescomposición que se aceleran en presencia de agua.

Dentro de la planta los fenómenos son complejos y puede originar en algunos casos metabolitos más tóxicos que el producto inicial. Aunque la velocidad de transformación es muy variable entre productos, en general la remanencia de los plaguicidas penetrantes suele ser mayor que la de los no penetrantes (Coscollá, 1993).

#### 1.5.2 CURVA DE DISIPACIÓN DE PLAGUICIDAS

La utilización y adecuación de curvas de eliminación, disipación o degradación de residuos de plaguicidas permite efectuar predicciones sobre el contenido de residuos como consecuencia de un tratamiento dado, conocer la importancia de las distintas variables en el proceso y la posibilidad de modificarlas para influir sobre el mismo. La disipación sigue, en general, una cinética de primer orden. En la primera fase, llamada “**fase de desprendimiento**”, la eliminación es muy rápida y se debe a las acciones mecánicas del viento y la lluvia; esta etapa es seguida de una más lenta en la cual los fenómenos físicos y/o químicos están involucrados y se la llama “**fase de degradación**”. La tercera y última etapa, la “**fase de persistencia**”, es sumamente lenta y es determinada por el bloqueo del plaguicida en el vegetal.

Debido a que la “fase de desprendimiento” es muy dependiente de la acción climática, puede ser muy variable en diferentes épocas y lugares, mientras que la última fase depende especialmente de la molécula del producto y del tejido vegetal (Coscollá, 1993; Frehse, 1994).



**Figura 1: Curva teórica de disipación de residuos de plaguicida en tejidos vegetales.**

### 1.5.3 TIEMPO DE CARENANCIA

Cantidad de días que deben transcurrir entre la última aplicación de un producto fitosanitario y la cosecha o pastoreo de animales. En el caso de aplicaciones postcosecha se refiere al intervalo entre la última aplicación y el consumo del producto vegetal (CASAFE, 2011).

Es fundamental que estos tiempos se respeten, de manera de obtener vegetales que a cosecha cumplan con los requisitos de inocuidad establecidos para su consumo y evitar rechazos de exportaciones por incumplimiento de Límites Máximos de Residuos (CASAFE, 2011).

### 1.5.4 RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

Según el Codex Alimentarius (FAO/OMS), se entiende por residuo a toda sustancia presente en un producto alimenticio destinado al hombre o animales como consecuencia de la utilización de plaguicidas.

El término incluye metabolitos con significación tóxica, obtenidos como producto de reacción y de conversión del plaguicida original (Coscollá, 1993).

### 1.5.5 LÍMITE MÁXIMO DE RESIDUOS

Se entiende por "Límite máximo de residuos" (LMRs) a la cantidad máxima de residuos de determinado plaguicida sobre determinado producto agrícola permitida por la Ley. Es decir, la cantidad que no puede ser sobrepasada para que el producto pueda ser puesto en circulación o comercializado. La primera idea que debe quedar clara respecto a los "límites máximos de residuos", es que se trata de un concepto legal más que toxicológico.

Para fijar los LMRs se consideran dos criterios, uno toxicológico y otro agronómico.

Desde el punto de vista toxicológico se asegura que la ingestión diaria de los residuos presentes en los vegetales no genere efectos nocivos sobre el individuo, mientras que desde el agronómico se busca lograr un efecto sobre la plaga a combatir con el menor uso de plaguicida posible (Cucchi y Becerra, 2009).

#### 1.5.5.1 CRITERIO TOXICOLÓGICO

Para su aplicación se siguen una serie de determinaciones, la primera es establecer “el nivel sin efecto” también conocido como NEL (non effect level) ó NOEL (non observed level effect) sobre una población conocida de animales. Este parámetro hace referencia a la cantidad de plaguicida que ingerido diariamente durante toda la vida de los animales en estudio, no les provocará efectos nocivos sobre su salud. Se expresa en miligramos del plaguicida por kilogramos de peso del animal por día (mg.kg-1animal.día) (Coscollá, 1993).

La segunda determinación es extrapolar el NOEL obtenido de animales al ser humano. Para ello, es afectado por coeficientes de seguridad con el objetivo de obtener la “ingesta diaria admisible” (IDA). Normalmente el factor de seguridad utilizado es 100, ya que se asume que el ser humano es más sensible que los animales en condiciones experimentales.

En estos ensayos se utilizan lotes homogéneos de animales mientras que la población humana es heterogénea y puede haber más sensibilidad en niños, ancianos o enfermos.

La IDA se expresa en miligramos de plaguicida por kilogramo de persona por día (mg/kg hombre.día) y es la cantidad de sustancia que puede ingerir un individuo durante toda la vida sin sufrir un riesgo apreciable según hechos conocidos y estudios actuales (Coscolla, 1993).

Posteriormente se calcula el “nivel permisible” del residuo para el hombre en alimentos. El mismo se obtiene multiplicando la IDA por el peso promedio del hombre, que se estima en 60 kg. Por último se divide por el “factor o coeficiente alimentario”, que representa la fracción promedio de la dieta total constituida por el alimento en consideración, teniendo en cuenta las costumbres alimentarias de cada pueblo. Se expresa en miligramos del plaguicida por kilogramo de alimento (mg.kg-1).

**Nivel permisible** = NOEL. Peso cuerpo humano (60) / factor de seguridad (100).factor alimentario

#### 1.5.5.2 CRITERIO AGRONÓMICO

Consiste en observar a campo cual es el comportamiento real de los residuos del plaguicida en estudio, cuando los cultivos son tratados utilizando la Buenas Prácticas Agrícolas (BPA), tratando de controlar eficazmente la plaga o enfermedad con la menor utilización del fitofármaco.

El nivel de residuos del plaguicida en alimentos utilizando estas prácticas debe ser inferior al nivel permisible, de lo contrario no podría autorizarse su uso.

En caso de ser mayor, se deben realizar los ensayos agronómicos nuevamente cambiando las dosis o el tiempo de cosecha (Coscolla, 1993).

Una vez obtenidos los estudios toxicológicos y agronómicos del plaguicida, los mismos son presentados a SENASA, organismo autorizado para fijar los LMR y el periodo o tiempo de carencia para los consumidores en Argentina.

## 1.6 DISMINUCIÓN DE RESIDUOS POR TRATAMIENTOS DOMÉSTICOS

Los productos vegetales, aunque en ocasiones se consumen tal como vienen del mercado, especialmente en el caso de frutas y hortalizas de consumo en fresco, es normal que se sometan a algún tratamiento doméstico (lavado, pelado, cocción, etc) (Cesari *et al.* 1969; Coscollá, 1993).

La mayor o menor disminución del contenido de residuos de plaguicida, depende del tipo de plaguicida, de su localización en el alimento, del tipo de alimento del que se trate y de la naturaleza e intensidad del tratamiento doméstico aplicado (Cesari, *et al.* 1969; Coscollá, 1993).

En el presente trabajo se toman en consideración dos tipos de tratamiento domésticos, lavado y pelado.

### 1.6.1 LAVADO

Puede ser eficaz en la eliminación de residuos que están en la superficie del producto. Esta eficacia es función de:

- El tipo de plaguicida, ya que mientras más hidrosolubles más fácil serán eliminados. Dependiendo no solo de la solubilidad en agua del plaguicida, sino también de la intensidad del lavado y el efecto mecánico del mismo.

- El tipo de formulación utilizada, puede contener coadyuvantes o adherentes que aumente la persistencia, disminuyendo el grado de eliminación.

- Tipo de producto vegetal, pueden influir su forma física (rugosidades en lechuga o alcachofas) como la composición química de su superficie (ceras, etc).

- Tipo e intensidad de lavado, grado de agitación mecánica, presencia o no de detergentes, pH del agua, temperatura, duración del lavado, etc.

Un eficaz lavado puede suponer una eliminación del 30 al 70% de sus residuos. Así por ejemplo, según trabajos de la National Food Processor de USA (Elkins, 1989) en el lavado industrial de tomates para conserva, se eliminaron el 95 % de los residuos de malatión, el 97 % de los de carbaril y el 85 % de los de diazinón.

### 1.6.2 PELADO

Es muy eficaz para eliminar los residuos que quedan en la superficie del producto vegetal, en estos casos la eliminación es casi total. Sin embargo es poco eficaz para los plaguicidas penetrantes o sistémicos.

En el caso de los plaguicidas liposolubles la mayor parte queda atrapada en las ceras que recubren la cáscara de los frutos. En estos casos el pelado supone una eliminación casi total del residuo.

En general los residuos de plaguicidas se localizan en las superficies de los frutos o en las primeras capas del tejido vegetal, lo cual supone que con un descascarado se podría eliminar entre un 70 a 90 % de estos residuos (Cesari *et al.* 1969; Coscollá, 1993).

Así por ejemplo, el pelado de manzanas ha supuesto una eliminación de un 95 % de los residuos de malatión (Casanova *et al.* 1983) y un 95 % de los de paratión, plaguicidas organofosforados retenidos en la periferia de la fruta.

### HIPOTESIS Y OBJETIVOS

#### 2.1. Hipótesis

##### Hipótesis 1

El insecticida clorpirifos aplicado sobre cultivo de tomate se degrada en los frutos con el transcurso del tiempo, alcanzando niveles inferiores a los LMR establecidos por SENASA Res. 934/2010, para un periodo de carencia de 21 días.

##### Hipótesis 2

Los residuos de clorpirifos disminuyen mediante tratamientos domésticos, siendo mayor esta disminución en el caso del pelado que del lavado.

#### 2.2 Objetivos

##### Objetivo general

Estudiar la degradación de clorpirifos a campo en cultivo de tomates y su persistencia luego del lavado y pelado doméstico.

##### Objetivos específicos

- 1- Evaluar el nivel de residuos de clorpirifos luego de 0-7-14-21-28 días posteriores a su aplicación en *Lycopersicum esculentum* en Coquimbito, Maipú, Mendoza.
- 2- Determinar el porcentaje de reducción de clorpirifos mediante lavado común con agua corriente y frotación manual de los frutos.
- 3- Determinar el porcentaje de eliminación de clorpirifos luego del lavado común y posterior pelado con agua caliente.
- 4- Determinar el porcentaje de clorpirifos retenido en la cáscara del tomate.

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Ensayo de aplicación a campo

El ensayo de aplicación de insecticida en el cultivo a campo se llevó a cabo durante la temporada agrícola 2013/2014, en la finca perteneciente al Sr. Roberto Scaiola, ubicada en Coquimbito, departamento de Maipú, Mendoza.

Se seleccionó una parcela de 12,6 metros de ancho por 58,5 metros de largo, es decir, una superficie total de 737,1 m<sup>2</sup>, donde se cultivaba tomate de la variedad Chalchalero de crecimiento indeterminado. El área seleccionada contaba con 4 hileras, de las que se eligieron las dos centrales. Estas hileras posteriormente se dividieron en tres segmentos de igual magnitud, que se correspondían con las 3 repeticiones, cada una compuestas por 26 plantas.

NOTA: ver fotos en anexo 1

##### 3.1.1 APLICACIÓN DEL INSECTICIDA

Para el estudio de la degradación a campo, la primera aplicación de clorpirifos 75 % WG en dosis de 102,4cm<sup>3</sup>/hl (calculada a partir de dosis recomendada por CASAFE para clorpirifos 48% EC: 160 cm<sup>3</sup>/hl) de acuerdo a Buenas Prácticas Agrícolas, se realizó el día 17 de enero de 2014 con un gasto de 800 litros por hectárea.

Se utilizó una mochila Stihl calibrada con un gasto calculado de 1,5 litros por minuto.

Las condiciones climáticas ese día fueron: temperatura máxima 32°C y una mínima de 29°C, temperatura del suelo a 5 cm y 10 cm de profundidad 26,8°C, humedad relativa 33%, sensación térmica 41°C, velocidad del viento menor a 10 Km/h.

La segunda aplicación planteada se realizó el día 3 de abril de 2014, fecha cercana a la cosecha, con el objetivo de contar con residuos suficientes para evaluar los dos métodos: lavado y pelado.

Se registró una tormenta la madrugada del 4 de abril de 2014, día en el que se realizó la toma de muestra.

##### 3.1.2 MUESTREO

El paso previo a dicha aplicación fue marcar con una cinta de color amarillo, sobre las hileras seleccionadas para el ensayo, 10 tomates de un tamaño definido (6 a 7 cm de largo por 3 a 3,5 cm de ancho), los cuales se medían con un calibre cada vez que se sacaban muestras y se indicaba el tamaño de fruto a seleccionar en cada muestreo. Este paso se realizó debido a que el crecimiento del vegetal produce una eliminación “aparente del residuo”, ya que no es una “eliminación real” sino una *dilución*, pero en definitiva es una disminución del residuo tal como se expresa (mg.kg<sup>-1</sup>) (Coscolla, 1993). Se eligió ese tamaño de fruto ya que se conoce por experiencia que a partir del mismo, el fruto tarda aproximadamente 28 días en llegar al tamaño de cosecha, lo cual es importante para evaluar la degradación progresiva y ver si cumple con los tiempos de carencia establecidos para clorpirifos (tiempo de carencia: 21 días).

Antes de la pulverización se sacaron muestras testigos.

Todos los muestreos se realizaron considerando las normas de la FAO/OMS (1990) citadas por Coscolla, 1993. Se aplicó un muestreo sistemático con arranque aleatorio, tomando un fruto por planta de manera manual y en zigzag hasta completar el kilogramo de muestra para cada repetición.

NOTA: ver fotos en anexo 2

### 3.1.3 TOMA DE MUESTRAS

Una vez realizada la primera pulverización planteada, se procedió a la toma de muestras que se realizó a los 0-7-14-21-28 días después de su aplicación.

Las muestras se tomaron por triplicado, se colocaron en bolsas de polietileno, destacando en las mismas: variedad de tomate, dosis de clorpirifos aplicada, día de aplicación, fecha de muestreo, número de repetición, lugar del ensayo. Luego fueron trasladadas al laboratorio de Fitofarmacia del INTA Mendoza, donde cada muestra fue molida en una procesadora eléctrica. Posteriormente se tomaron submuestras homogenizadas de 200 gr de la pasta obtenida y se las colocó en vasos de polietileno con su correspondiente identificación. Todos los vasos se guardaron en freezer a una temperatura de -20°C hasta el momento de ser analizados.

La toma de muestras para la segunda aplicación propuesta en el presente trabajo, se realizó teniendo en cuenta la misma técnica de muestreo explicada. La aplicación del insecticida fue el día 3 de abril de 2014 y la toma de muestra el día 4 de abril, pasadas 24 horas desde su aplicación (día en el que se registraron lloviznas por la mañana).

Se tomaron unidades de tomate "pintón" por triplicado antes de la pulverización y 24 horas posteriores a la misma, las cuales también fueron trasladadas al laboratorio de Fitofarmacia de la Estación Experimental Mendoza del INTA (EEA Mendoza) para su posterior análisis. Estas muestras fueron tratadas de diferentes maneras en base a los objetivos propuestos para cada ensayo.

Nota: ver fotos en anexo 3

### 3.2 ENSAYO DE LAVADO

En la actualidad las frutas y hortalizas de consumo en fresco se someten a un lavado antes de su utilización. Por lo general este lavado se realiza con agua corriente y en forma manual para eliminar la suciedad que pudiera permanecer en la superficie.

Este ensayo consistió en imitar este procedimiento y poder evaluar el porcentaje de reducción de clorpirifos después del lavado de los tomates.

Los frutos fueron tomados uno por uno y se sometieron a un lavado bajo agua corriente durante cinco segundos con frotación de los mismos en forma manual con los dedos de la mano.

Una vez lavados se cortaron en mitades y se molieron en una procesadora eléctrica, se tomó una submuestra de 200 gr de pasta homogénea y se la colocó en vasos de polietileno con su correspondiente identificación.

También fueron molidas e identificadas las muestras testigo a las cuales no se les realizó ni lavado ni pelado doméstico.

NOTA: ver fotos en anexo 4.

### 3.3 ENSAYO DE PELADO

El pelado doméstico puede realizarse de dos formas, la más habitual es pelar los tomates con un cuchillo bien afilado, tarea efectiva cuando los tomates están tersos. La otra manera no tan habitual pero muy rápida y fácil es someter los tomates a un escaldado, lo cual permite que la piel se desprenda de manera natural sin eliminar la pulpa de los mismos.

En esta investigación se trabajó con la técnica de escaldado de los tomates, los cuales se lavaron como se indicó en el punto 3.2 del capítulo III y posteriormente se les realizó un pequeño corte en forma de cruz, lo más superficial posible del lado opuesto al pedúnculo del fruto; para facilitar la extracción de la cáscara con los dedos de la mano.

A medida que los tomates se lavaron y marcaron en uno de sus extremos, se los sumergió en agua hirviendo durante un minuto. Posteriormente se los retiró con una espumadera y se los colocó en un recipiente con agua fría y hielo durante 2 minutos hasta que perdieron calor. Al sacarlos del agua fría se observó como la piel se había separado por sí sola del tomate y con solo jalar un poco de ella con los dedos de la mano se logró desprenderla fácilmente y separarla para su posterior análisis.

Una vez realizado este paso los tomates pelados fueron molidos en una procesadora eléctrica, se tomó una submuestra de 200 gr y se la colocó en vasos de polietileno con su correspondiente identificación. La misma estrategia se realizó con las cáscaras del tomate.

NOTA: ver fotos en anexo 5.

### 3.4 DETERMINACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

La determinación de los niveles de residuos de plaguicidas en alimentos primarios o elaborados permite comparar dichos valores con los LMR establecidos y asegurar la inocuidad de los mismos desde el punto de vista de la contaminación con plaguicidas.

#### 3.4.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA LA VALORACIÓN DE RESIDUOS DE PLAGUICIDAS

Por método se entiende a una serie de procedimientos aplicados desde la recepción de una muestra para su análisis hasta la producción del resultado final (Codex Alimentarius, 1993 CAC/GL 40-1993). En el presente estudio se propone como técnica de extracción de plaguicidas de los tejidos vegetales el Método de Luke (Luke, 1975), validado por el Laboratorio de Fitofarmacia de la estación experimental de INTA Mendoza ante el Organismo Argentino de Acreditación (OAA), bajo la Norma 17025 (CEF, 2005).

El método consistió en la extracción del plaguicida con los solventes (grado plaguicida: acetona, diclorometano y éter de petróleo) y posterior cromatografía gaseosa según Procedimiento Operativo del Laboratorio de Pesticidas: CEF-PO-LP-05. 2005.

#### 3.4.1.1 MÉTODO DE LUKE

- a- Pesar 30 gr de muestra en un tarro mixer previamente tarado e indentificado con el número de muestra, adicionar bajo campana 40 ml de acetona medidos con probeta de 100 ml, mezclar en el mixer por 1,5 minutos.
- b- Agregar bajo campana 20 ml de diclorometano y 20 ml de éter de petróleo medidos con probeta de 100 ml, agitar por dos minutos.
- c- Pasar a ampolla de decantación, filtrando en un embudo con lana de vidrio previamente enjuagada con acetona.
- d- Dejar separar en fases. La fase orgánica permanece en la parte superior mientras que la fase acuosa queda retenida en la parte inferior de la ampolla. El residuo sólido con lana de vidrio y la fase acuosa son volcados nuevamente al tarro mixer. La fase orgánica retenida en la ampolla es trasvasada al matraz de evaporación pasando previamente por un embudo con lana de vidrio y 5 gr de sulfato de sodio anhidro encargado de retener agua si quedara.
- e- Agregar 10 ml de diclorometano a la ampolla de decantación para enjuagar las paredes y volcar al matraz de evaporación. Los residuos sólidos generados son eliminados.
- f- Evaporar en rotavapor con vacío entre una presión de -10 y -20 mm Hg a 45°C +/- 2°C, asegurando que no llegue a sequedad.
- g- Recuperar en un matraz de 5 ml, enjuagando las paredes del matraz de evaporación con acetona.
- h- Inyectar una alícuota de 1 µL del extracto contenido en el matraz en el inyector del cromatógrafo gaseoso Hewlett Packard 5890 Serie II.

#### 3.4.1.2 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Los residuos de clorpirifos se analizaron en un cromatógrafo de fase gaseosa Hewlett Packard 5890 Serie II con detector fotométrico de llama equipado con una columna capilar de sílice fundida DB 608 de 30 m de largo con un diámetro interno de 0,53 mm y la película de la fase estacionaria de 0,50 micrones. Se utilizó Nitrógeno como fase móvil con un flujo de 40 ml por minuto. Se inyectó 1 µL del extracto de acetona en un inyector para columna empaquetada.

La temperatura del inyector fue de 200°C y la del detector 240°C, mientras que la temperatura del horno fue programada de la siguiente forma: 80°C (1 min); 30°C por minuto hasta 180°C (0 min); 10°C por minuto hasta 240°C (0 min); 28°C por minuto hasta 280°C (5 min).

Para el análisis cromatográfico se utilizó un estándar de clorpirifos etil marca Sigma Aldrich de 99,9 % de pureza.

Para la identificación y cuantificación del insecticida en las muestras se compararon las áreas de los picos de las soluciones estándares del plaguicida de 0,07 y 1,78  $\mu\text{L}\cdot\text{ml}^{-1}$ , preparadas con acetona grado plaguicida, con las áreas de los picos de las muestras.

La recuperación del método se obtuvo fortificando con clorpirifos muestras blanco, en cuatro niveles de concentración y 5 repeticiones en cada nivel. El porcentaje de recuperación del método validado por el laboratorio y utilizado para el análisis de clorpirifos en tomate es de 90 %. (CEF, 2010).

La sensibilidad del método se estableció según: el límite de detección (LD) para la determinación del agroquímico ( $0,01 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) y el límite de cuantificación (LC) ( $0,03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Siendo el LD la mínima cantidad de una sustancia que corresponde a una respuesta y es igual a tres veces la magnitud de la señal del ruido del equipo, mientras que el LC es 3 veces el LD.

### 3.4.1.3 CÁLCULOS

Para el cálculo de la concentración de los residuos de clorpirifos se utilizó la siguiente ecuación:

$$\text{Conc plaguicida} = \frac{\text{AM}}{\text{AP}} \cdot \text{CP} \cdot \frac{\text{VRF}}{\text{GM}}$$

Donde: - Concentración del plaguicida se expresa como ( $\mu\text{g}\cdot\text{gr}^{-1} = \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

- AM área del pico de la muestra
- AP área del pico del estándar
- CP concentración de la solución estándar ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )
- GM peso de la muestra en gramos
- VRF volumen recuperación final (ml)

### 3.4.1.4 ANÁLISIS DE LOS DATOS

En el caso de curvas de degradación a campo de clorpirifos en cultivo de tomate, para determinar el mejor ajuste de los datos se probaron diferentes modelos (Regresión Lineal, exponencial y potencial), con Excel 2010. Los datos obtenidos se ajustaron a un modelo exponencial negativo.

En el caso del lavado y pelado domésticos los datos se sometieron a un análisis estadístico de comparación de medias.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 ENSAYO A CAMPO

Los resultados obtenidos a partir de la determinación de residuos de clorpirifos etil, días después de la aplicación (DDA), se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla n° 2:** Resultados de residuos de clorpirifos en fruto de tomate días después de la aplicación.

Fecha	Repetición	Concentración ( mg kg <sup>-1</sup> )	Media	Desviación estándar	CV %
0 DDA	1	0,33	0,434	0,103	23,83
	2	0,45			
	3	0,54			
7 DDA	1	0,09	0,081	0,008	9,97
	2	0,07			
	3	0,08			
14 DDA	1	0,03	0,027	0,003	9,38
	2	0,02			
	3	0,03			
21 DDA	1	<0,01	-	-	-
	2	0,02			
	3	<0,01			
28 DDA	1	<0,01	-	-	-
	2	<0,01			
	3	<0,01			

Las muestras testigo tomadas antes de la aplicación del plaguicida arrojaron niveles no detectables de clorpirifos.

A los 21 días después de la aplicación las repeticiones número 1 y 3, arrojaron resultados por debajo del límite de detección del equipo. Al no poder cuantificar los valores no se pueden promediar.

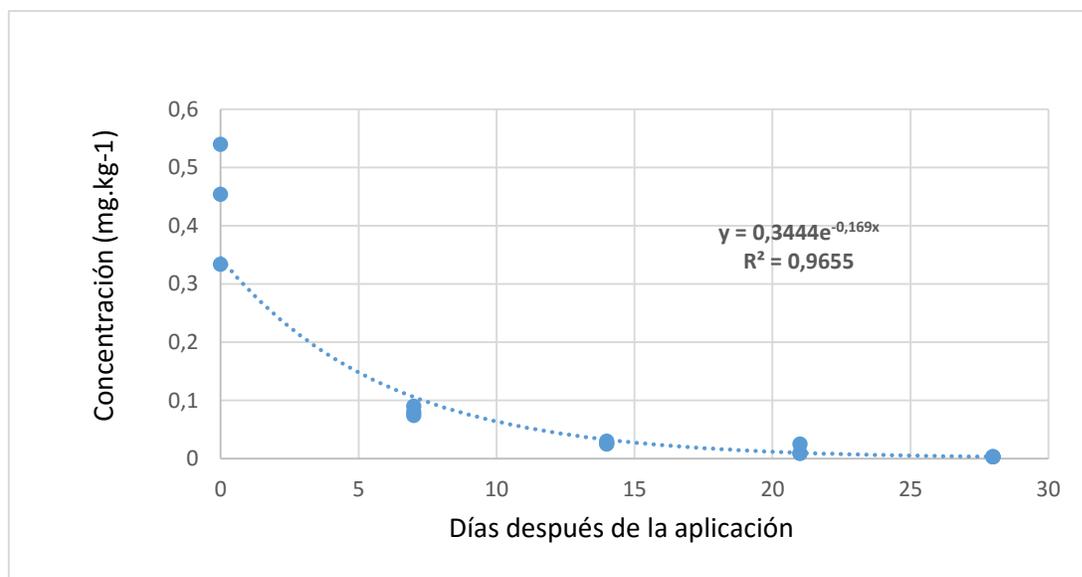
Posterior a los 28 días después de la aplicación, todos los valores estuvieron por debajo del límite de detección del equipo.

Los coeficientes de variación porcentual CV % obtenidos en los ensayos, se encuentran dentro de los parámetros de reproducibilidad de la Guidelines on Good Laboratory Practice in Pesticide Residue Analysis (CAC/GL 40-1993, Rev. 1-2003) del Codex Alimentarius que se muestran en la tabla n°3:

**Tabla n°3:** Valores de Reproducibilidad, según concentración del plaguicida en la muestra.

Concentración	Reproducibilidad (CV%)
1 µg/kg ≤ 0.01 mg/kg	45
> 0.01 mg/kg ≤ 0.1 mg/kg	32
> 0.1 mg/kg ≤ 1 mg/kg	23
> 1 mg/kg	16

### CURVA DE DEGRADACIÓN



**Gráfico n°2:** Curva de degradación de clorpirifos en cultivo de tomate variedad Chalchalero.

Al observar la curva de degradación y en base a los resultados obtenidos, se aprecia una disminución importante de los residuos del plaguicida en los primeros 7 días luego de su aplicación, lo cual puede atribuirse a la acción mecánica del viento, crecimiento del vegetal, volatilización del plaguicida. Posteriormente su ritmo de degradación es más lento debido a causas físico-químicas. Este comportamiento fue bien explicado por Coscolla, 1993; el cual comenta como los residuos van disminuyendo progresivamente por la acción de diversas causas (crecimiento vegetal, agentes mecánicos como lluvia o viento, causas físicas como volatilización y solubilización, degradación química, entre otros).

Esta cinética de degradación coincide con los resultados obtenidos por Kulczycki, Navarro, Turaglio, Becerra y Sosa en el 2012 quienes realizaron un estudio similar en naranjas y mandarinas del noroeste argentino.

Las concentraciones finales de residuos (<0,01 mg kg<sup>-1</sup>) obtenidos a 28 días después de su aplicación, estuvieron muy por debajo de los LMR impuestos por SENASA (0,5 mg kg<sup>-1</sup>). Siendo éstas concentraciones finales, inferiores al límite de detección del equipo para clorpirifos etil.

La degradación del insecticida responde a un Modelo Exponencial negativo, obteniendo un depósito inicial promedio 0,43 mg kg<sup>-1</sup>. Este valor promedio es inferior al LMRs para clorpirifos en fruto de tomate.

Lo cual no se considera irracional, debido en primer lugar a que los LMRs son resultados que provienen de un solo trabajo de investigación realizado entre SENASA y la empresa vendedora de agroquímicos; y en segundo lugar a que el depósito inicial de plaguicidas es muy variable según las condiciones de aplicación.

Los resultados muestran una reducción del plaguicida a lo largo del tiempo, de aproximadamente el 100 %.

Con lo demostrado hasta el momento confirmaría la primera hipótesis planteada en el ensayo.

## 4.2 ENSAYO DE LAVADO Y PELADO

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla, en la cual ND corresponde a no detectado. Las muestras testigos tomadas antes de la aplicación del insecticida arrojaron resultados negativos para clorpirifos.

**Tabla n°4:** Concentraciones de residuos en (mg kg<sup>-1</sup>) encontrados antes y después de someterse a los diferentes tratamientos.

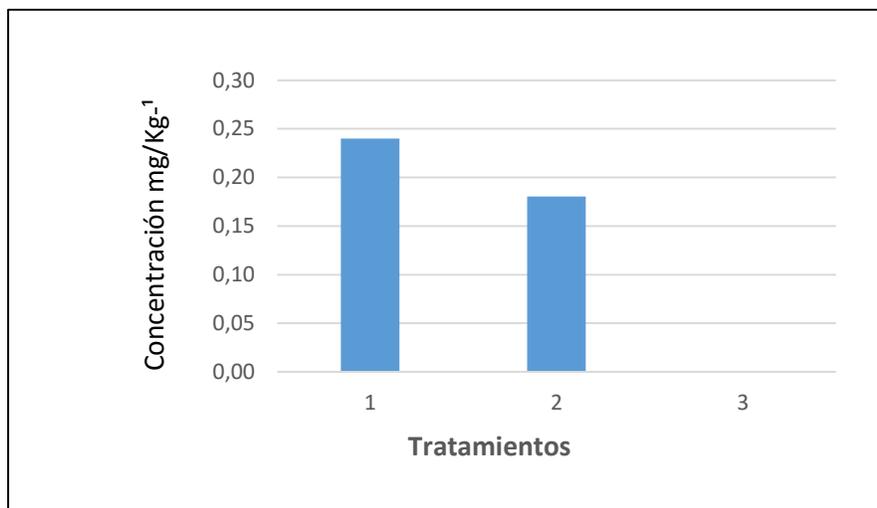
Repeticiones	Tratamientos		
	Testigo	Lavado	Pelado
R1	0,23	0,2	ND
R2	0,25	0,14	ND
R3	0,23	0,21	ND
Media	±0,24 A	±0,18 A	----

\*Medias con una letra común (A) no son significativamente diferentes (p >0.05).

Prueba de Tuckey (Infostat Versión Estudiantil)

**Tabla n°5:** Concentraciones de residuos en (mg kg<sup>-1</sup>) encontrados en las cáscaras de los tomates.

Repeticiones	mg/kg <sup>-1</sup>
1	1,21
2	2,42
3	0,86
Media	±1,36



**Gráfico n°3:** Comparación de medias expresadas en ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de los diferentes tratamientos. Dónde: **1** Testigo, **2** Lavado, **3** Pelado.

En el gráfico n°3 se observa una disminución de los residuos de clorpirifos etil después de realizar un lavado doméstico del 20.84 %. Se debe considerar que un lavado exitoso supone una eliminación del 30 al 70 % de los residuos del plaguicida, en función de todos los factores interviniente (Coscolla, 1993). La eliminación de los residuos de clorpirifos etil por medio de esta técnica de lavado no es significativamente diferente al testigo sin tratamientos, esto puede visualizarse en la Tabla n°4 y fue comprobado con una prueba de Tukey (comparación de medias), en el programa Infostat Versión Estudiantil, para un nivel de significancia de 0.05.

Los valores obtenidos de residuos después de realizadas ambas técnicas, lavado y pelado, están por debajo de los LMRs impuestos por SENASA para clorpirifos en tomate ( $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), si se respetan los tiempos de carencia.

Las muestras testigo tomadas 24 horas después de la aplicación, muestran un depósito inicial promedio de  $\pm 0,24 \text{ mg kg}^{-1}$ , resultado relativamente bajo que puede deberse, entre otras cosas, a la llovizna registrada la mañana del 4 de abril.

El gráfico indica una eliminación del 100% de los residuos para el caso del pelado doméstico.

Esto es similar a una serie de estudios realizados en manzana por Casanova et al en 1983 que demostró una disminución de organofosforados por pelado doméstico del 95 % para malatión y 95 % para paratión. Si bien en este estudio no se utilizaron tomates, la hipótesis de eliminación del fármaco mediante un pelado doméstico sería la misma en ambos casos.

Es probable que este insecticida al ser liposoluble y de contacto quede atrapado en la cera de la cáscara del tomate, con lo cual al eliminar ésta cubierta del fruto, se eliminarían los restos de plaguicida.

Al evaluar los residuos del agroquímico en la cáscara del tomate se encontraron resultados elevados. Lo cual demuestra la persistencia de clorpirifos en la cera de la cáscara de los tomates. Esto coincide con la idea de Coscollá, 1993, al señalar que: *“los plaguicidas lipofílicos penetran en la cutícula cerosa y quedan retenidos provocando una mayor persistencia”*.

Al analizar los datos obtenidos se acepta la segunda hipótesis planteada en esta tesis que habla de una mayor disminución de los residuos de clorpirifos en el caso de un pelado doméstico comparado con un lavado manual.

## 5. CONCLUSIONES

### 5.1 Primera parte: CURVA DE DEGRADACIÓN DE CLORPIRIFOS EN CULTIVO DE TOMATE.

La degradación de este agroquímico en el tiempo se corresponde con un Modelo Exponencial Negativo, cumpliendo con la primera hipótesis planteada ya que los residuos encontrados se degradaron en el tiempo y están por debajo de las tolerancias establecidas en Argentina por SENASA Res. 934/2010, para un periodo de carencia de 21 días en fruto de tomate entero.

### 5.2 Segunda parte: ENSAYOS DE LAVADO Y PELADO DOMÉSTICOS.

La concentración de residuos luego de un lavado doméstico con agua corriente y frotación manual de los frutos de tomates, disminuyó respecto de la concentración del depósito inicial de clorpirifos etil, pero esta disminución no es significativa comparada con el testigo, lo cual queda demostrado con los resultados obtenidos en la prueba de Tukey de comparación de medias, que estableció que no existen diferencias significativas entre testigo y lavado doméstico. Esta disminución no es considerada exitosa para el caso de este plaguicida en tomate, debido a la alta persistencia de los residuos en la cáscara de los mismos. Una eliminación eficaz supone una reducción por lavado del 30 al 70 %. Por lo tanto, este procedimiento disminuye, pero no elimina eficazmente o por completo, los restos de este residuo en el fruto estudiado.

Sin embargo, la técnica de pelado, desalojó por completo los restos de clorpirifos etil en la pulpa de los tomates, quedando el plaguicida retenido en la cáscara de los frutos. Esto se atribuye a las características del plaguicida (liposoluble, de contacto).

Se cumple la segunda hipótesis planteada, logrando una mayor disminución de los residuos del plaguicida con técnicas de pelado de tomates que con técnicas de lavado manual y frotación de los frutos de tomate.

## BIBLIOGRAFIA CITADA

- INTA. 2012. Asociación Tomate 2000. Informe progreso 2011-2012. [www.wptc.to/pdf/researchs/2012 INTA research report.pdf ] Mendoza, Argentina, 2012. [activo noviembre, 2015].
- CASAFE. 2011. Guía de Productos Fitosanitarios 2011. 15ª Edición Abril 2011, Argentina. Tomo I. 72,607-616 p.
- Cavallo, A. 2006. Plaguicidas: qué son y cómo usarlos. SIMA Ed. Córdoba. Argentina. 189 p.
- Cesari, A *et al.* 1969. Influencia del lavaggio, della cottura e della sterilizzazione su residui de fitofarmaci diversi. Atti Giorn. Fitopa. 83-85 p.
- CITEF. 1977. Argentina productora y exportadora de derivados del tomate envasado. Simposio Mendoza, Argentina. 75-77 p.
- Codex Alimentarius. 1993. CAC/GL 40-1993. Guía de Buenas Prácticas de laboratorio en análisis de residuos de pesticidas. (www.codexalimentarius.net/input/.../cxg\_040e.pdf) [activo junio, 2015]
- Coscolla, R. 1993. Residuos de Plaguicidas en Alimentos Vegetales. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. España. 205 p.
- Cucchi, N; Becerra, V. 2009. Manual de tratamientos Fitosanitarios para cultivos de clima templado bajo riego. Sección III: Vid. Edición INTA. Centro Regional Mendoza-San Juan. Mendoza. Argentina. 871 p.
- Elkins, E. R. 1989. Effect of comercial processing on pesticide residues in selected fruits and vegetables. J.assoc.Off.Anal Chem, vol 72,3, 533-535 p.
- FAO. 1990. Food and Agriculture organization of the United Nations. Guidelines on Producing Pesticide Residues Data from Supervised Trials. Roma. 27 p.
- FAO. 2002. Código Internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas. 5 p. (http://www.fao.org/3/a-a0220s.pdf) [activo junio, 2015].
- Frehser, H; Hans-Friedich, W. 1994. The behaviour of pesticides residues in fruits and vegetables. Evaluation by decline curves. III Seminario Internacional sobre residuos de plaguicidas. Ed. Almería. España. 186 p.
- Instituto de Desarrollo Rural. 2014. Tomate para Industria y consumo en fresco. Periodo 1998-1999 a 2012-201.Mendoza. Argentina. [www.idr.org.ar/wp-content/informetomate][activo enero 2014].
- Kulczycki, M; Navarro, R; Turaglio, E; Becerra, V; Sosa, A. 2012. Cinética de degradación y persistencia de clorpirifos en mandarinas y naranjas del Noroeste argentino (NEA). RIA Vol 38 (3): 282-288 p.

Laboratorio de Fitofarmacia EEA Mendoza. 2005. Sistema de Gestión de Calidad, Procedimiento Operativo del Laboratorio de Pesticidas- Determinación de residuos de pesticidas clorados, fosforados, piretroides y nitrogenados: CEF-PO-LP-05.2005.

Laboratorio de Fitofarmacia EEA Mendoza. 2010. Sistema de Gestión de la Calidad, Procedimiento Operativo de Laboratorio, Validación: CEF-PO-LP-15.2010.

Luke, M A; Froberg, J E; Masumoto, H T. 1975. Extraction and clean up of organochlorine, organophosphate and hidrocarbon pesticides in produce for determination by gas/liquid chromatography. Journal of AOAC. 58, (5): 1020-1026.

SYNGENTA. 2011. Manejo de Mosca Blanca en tomate y pimiento. [syngenta.com.ar/(S(nmh2tyrnmvbdodomkoy21555))/all/viewimage] [activo enero, 2014]

Ortega Arenas, L D. 1998. Resistencia de *Bemisia argentifolii* a insecticidas: implicancia y estrategia de manejo en México. Manejo Integrado de Plagas. Ed. Costa Rica. 49:10-25 p.

Pesticide Action Network UK. 2002. [en línea] Producción sostenible del tomate. Reseña nº13.2002. [www.pan-uk.org/archive/Internat/IPMinDC/Spanish13.pdf] [Activo enero 2014].

Mitidieri, A; Orihuela, A. 2009. Riegos y drenajes. Manejo de mosca blanca en tomates y pimientos. Argentina. 5(35):40-41p.

Sanchez Gutierrez. 1994. Control biológico de plagas en invernadero. Ed Mundi Prensa. 33-38 p.

SENASA .2010. Resolución 934/2010. Se establecen los requisitos que deben cumplir los productos y subproductos agropecuarios para consumo interno. Anexo 1 listado. [http://www.senasa.gov.ar] [Activo noviembre, 2013].

Telam SE. 2013. Bs As. Argentina. [www.telam.com.ar/.../25585-atribuyen-el-alto-precio-del-tomate-a-probl] [activo enero, 2014].

## **BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA**

Codex Alimentarius. 1999. CAC/GL 33-1999. Métodos de muestreo recomendados para la determinación de residuos de plaguicidas a efectos del cumplimiento de los LMR. (www.codexalimentarius.org/input/download/standards/.../C G 033s.pdf) [Activo junio, 2015]

Granero, O. 2002. Comparación del control de la Polilla del tomate *Tuta absoluta* Meyrick con productos orgánicos y químicos tradicionales en tomate (*Lycopersicum esculentum*) bajo invernadero. Ed. Universidad Santo Tomas, Escuela de Agronomía. Santiago de Chile. 57 p. [www.sidalc.net/cgi-bin/wxis.exe/?IsisScript=BIBACL.xis...] [orton.catie.ac.cr] [Activo septiembre 2013].

Revista de Ingeniería nº20. 2004. [en línea]. Colombia, Bogotá. Residuos de plaguicidas organofosforados en muestras de tomate. 14-22 p. [http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=121014220002] [Activo septiembre, 2013].

Revista de Ingeniería vol 21 nº3 .2003. [en línea]. Colombia, Bogotá. Estudios de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas en áreas específicas de Colombia.[[www.revista.unal.edu.co](http://www.revista.unal.edu.co)]. [Activo septiembre, 2013]