



Ministerio de Agricultura,
Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación

“2020 – AÑO DEL GENERAL MANUEL BELGRANO”

DEGRADACIÓN DE CARBENDAZIM APLICADO EN NARANJA VALENCIA LATE DE CONCORDIA, ENTRE RÍOS

Cecilia Kulczycki y Noelia Silva

kulczycki.cecilia@inta.gob.ar

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria-INTA. Concordia

RESUMEN

El fungicida carbendazim es ampliamente utilizado en Argentina en diversos cultivos entre ellos el de cítricos. El SENASA aprueba su uso tanto en campo como en post cosecha y estipula el Límite Máximo de Residuos (LMR) diferente para fruta con cáscara y sin ella. En los diferentes destinos de exportación (Fed. De Rusia, Canadá, Brasil, etc.) se encuentra registrado en cítricos con diferentes tolerancias (LMR).

El objetivo de este estudio es generar información sobre la cinética de degradación de carbendazim durante 4 meses, cuando es aplicado en naranja de la zona y así conocer el momento óptimo de cosecha, minimizando los riesgos de excesos a diferentes exigencias de los mercados internacionales. Para ello se seleccionó un lote de naranja Valencia Late perteneciente a la EEA Concordia del INTA. La aplicación se realizó bajo Buenas Prácticas Agrícolas (BPA) con motomochila calculando el volumen de caldo a través de la metodología TRV (Tree Row Volume). Se registraron las condiciones meteorológicas de lluvia, velocidad de viento y temperatura. Las muestras de frutas se recolectaron por triplicado a los 7, 14, 21, 28, 42, 56, 89, 124 días posteriores a la aplicación y se transportaron inmediatamente al “Laboratorio de Pesticidas” para su procesamiento y extracción por el método europeo QuEChERS citrato. Los análisis de residuos se realizaron mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas UPLC-QqQ-MS/MS. En las muestras de fruta sin cáscara analizadas, durante toda la curva, los residuos de carbendazim oscilan entre “no detectado” (ND) (Límite de detección - LD = 0.005 mg/kg) y “detectado” (D) (Límite de cuantificación - LC = 0.010 mg/kg) hasta un valor máximo de 0,021mg/kg, muy lejos del LMR de 1 mg/kg. En los frutos analizados con cáscara se detecta un valor inicial que no supera los 1,050 mg/kg, muy lejos del LMR de 5 mg/kg. A partir de allí, los residuos disminuyen paulatinamente hasta el final del ensayo de 124 días, aunque siguen detectándose el 10% de los valores iniciales, siendo el máximo de 0,129 mg/kg.



Ministerio de Agricultura,
Ganadería y Pesca
Presidencia de la Nación

“2020 – AÑO DEL GENERAL MANUEL BELGRANO”

INTRODUCCIÓN

La región del Noreste argentino (NEA) se caracteriza por la producción de cítricos dulces, naranjas y mandarinas. La presencia de plagas y enfermedades, principalmente cuarentenarias (sarna, mancha negra, mosca de los frutos, etc.) determinan el uso indefectible de plaguicidas y con ello la continua evaluación de riesgos en el uso de los mismos, ya sea por el impacto ambiental, el respeto por el trabajador rural y por la presencia de residuos en la fruta a ser consumida.

Según estimaciones de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) alrededor de 80% de las naranjas producidas en el mundo se usan para la elaboración de jugos y extractos (2020, Freshplaza). Así, es necesario conocer en qué concentración se encuentran los residuos presentes en el jugo y otros sub-productos industriales.

Carbendazim es un fungicida del grupo de los bencimidazoles de acción sistémica, preventiva y curativa. Las formulaciones comerciales son diversas ya sea solo o junto a otros fungicidas. Tiene un potente efecto residual, por ello es utilizado para el control durante el almacenamiento. Es muy utilizado en Argentina y en diversos países en diferentes cultivos.

El Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA) estipula los límites máximos de residuos (LMR) que, en este caso, son iguales para todas las especies (cítricos en gral.) y permite su uso tanto en campo como en post-cosecha con valores diferenciales para fruta entera (cc) o jugo y pulpa (sc) (Ver Cuadro 1). También estipula que el periodo de carencia (PC) es de 7 días; es decir que debe transcurrir este tiempo desde la aplicación hasta la cosecha.

Desde hace varios años, en la EEA Concordia se vienen estudiando los residuos presentes en fruta de diferentes orígenes y su traspaso al jugo y pulpa, encontrándose presencia de carbendazim con mayor frecuencia que otros fungicidas, pero, lo más importante es que en ningún caso se han encontrado excesos a los LMR estipulados por SENASA. La situación cambia cuando el destino es la Unión Europea (UE) ya que a partir de septiembre de este año dejó de estar incluido en el Reg. UE 1107/2009 y en el Reg. UE 540/2011; por lo tanto, no puede usarse ni estar presente los residuos en la fruta. Por otro lado, cuando se quiere exportar jugos concentrados y otros derivados de la industria a países como Canadá y otros destinos, está prohibido la presencia de carbendazim. Debido a ello, es necesario prestar especial cuidado en el trato previo de la fruta cuando se quiere enviar a estos destinos y así evitar rechazos posteriores, con las graves consecuencias comerciales.

El objetivo del presente trabajo fue determinar la degradación de carbendazim cuando es aplicado a un cultivo de naranja Valencia Late y su persistencia durante 4 meses; determinando el momento óptimo de cosecha de acuerdo a las exigencias de los diferentes mercados, tanto de fruta fresca como de la industria de los jugos.

Cuadro 1: Límites máximos de residuos de Carbendazim para diferentes destinos actualizado a octubre de 2020, en mg/kg.

LMR mg/kg	ARGENTINA	Brasil	Unión Europea	Fed. de Rusia	Codex Alim.
CARBENDAZIM	5 cc.	5	NI	1	1
	1 sc.				
	5 cc. Po				

cc: Con cáscara

sc: sin cáscara

Po: post cosecha

NI: No incluido en el Reglamento UE 11207/2009 a partir de septiembre 2020.

MATERIALES Y METODOS

Características del cultivo

Se seleccionaron 30 plantas de un lote de naranja Valencia Late sobre pie trifolio de la Estación Experimental INTA Concordia, con una altura de 2 m y una distancia de plantación de 5 x 3 m. rodeado por cortinas de pino y casuarinas. (Ver Fig. 1 y 2)

Fig. 1 y 2 - Vista del lote de naranja Valencia Late, en la EEA Concordia



Aplicación de carbendazim

El inicio del ensayo fue el 2/08/2019 considerándose las condiciones óptimas de clima, estado gral. del equipo pulverizador y los elementos de seguridad del operario (BPA). La aplicación se realizó con motomochila calculando el volumen de caldo a través de la metodología TRV (Tree Row Volume). El caldo se preparó adicionando 100 cm³ de formulado comercial al 50% de carbendazim cada 100 l de agua y el volumen de caldo utilizado fue de 2 l/planta. Se realizaron 3 repeticiones (Rep.) de 10 plantas por fila cada una (Ver Fig. 3, 4 y 5). Se registraron las condiciones meteorológicas de lluvia, velocidad y dirección de viento y temperatura desde el inicio hasta el fin del ensayo (4/12/2019).

Las muestras de cada repetición se recolectaron (1 muestra/fila considerando todas las plantas) luego de 2 ½ hs. de la aplicación (Inicial) y luego a los 7, 14, 21, 28, 42, 56, 89, 124 días posteriores de la aplicación según el Codex Alimentarius (1999). Se transportaron inmediatamente al “Laboratorio de Pesticidas” de la EEA Concordia, donde se realizaron las mediciones de calidad y diámetro de la fruta, previo a su procesamiento y conservación en freezer a -18 °C hasta su análisis.

Fig. 3, 4 y 5- Identificación y pulverización de carbendazim en naranja Valencia Late de la EEA Concordia del INTA



Análisis de residuos de pesticidas

Se procedió a la validación del método siendo el límite de detección (LD) de 0.005 mg/kg y el límite de cuantificación (LC) de 0.01 mg/kg (3). A continuación, las determinaciones de residuos de carbendazim se realizaron con la metodología de extracción multiresiduos QuEChERS 15662



CEN (2) seguido por el análisis mediante un sistema de cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas triplecuadrupolo en tándem (UPLC QqQ-MS/MS).

Registros meteorológicos

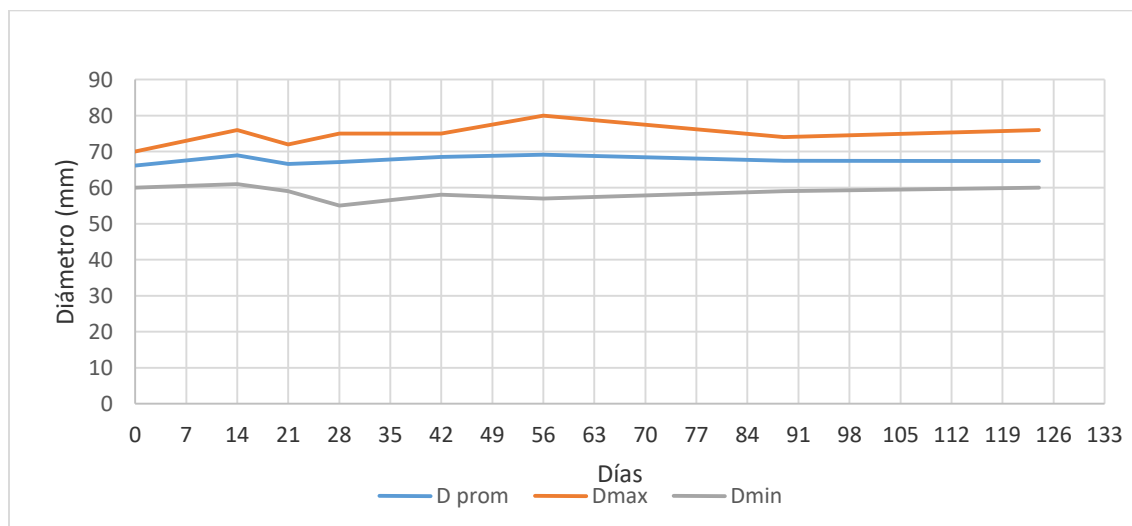
Las condiciones climáticas afectan los niveles de concentración de residuos y la cinética de degradación, especialmente durante los primeros días. En cada ensayo se registró la temperatura media diaria (°C) y las precipitaciones (mm) a través de la Estación Agrometeorológica automática “Adcon Telemetry”, ubicada en la EEA Concordia.

RESULTADOS

Es importante la decisión de cuando comenzar el ensayo ya que el diámetro de la fruta tiene que permanecer constante durante todo el periodo del mismo. Así el proceso de disminución de los residuos no está influenciado al crecimiento del fruto. En Cuadro 2 se muestran los valores correspondientes al diámetro de la fruta y este se mantiene constante con valores promedio de casi 70 mm a lo largo de los 124 días de ensayo.

A su vez, se consideró la calidad interna de la fruta cuando llegó al momento de cosecha de acuerdo a normativa SENASA. Los datos de calidad de la fruta iniciales y finales se pueden observar en el Cuadro 3. En este se indica el mantenimiento del peso y un leve aumento en el rendimiento del jugo y ratio, esto debido básicamente a disminución de la acidez.

Cuadro 2. Diámetro de Naranja Valencia Late durante los 124 días del ensayo





Cuadro 3 - Calidad interna de Naranja Valencia al inicio y finalización del ensayo de 124 días

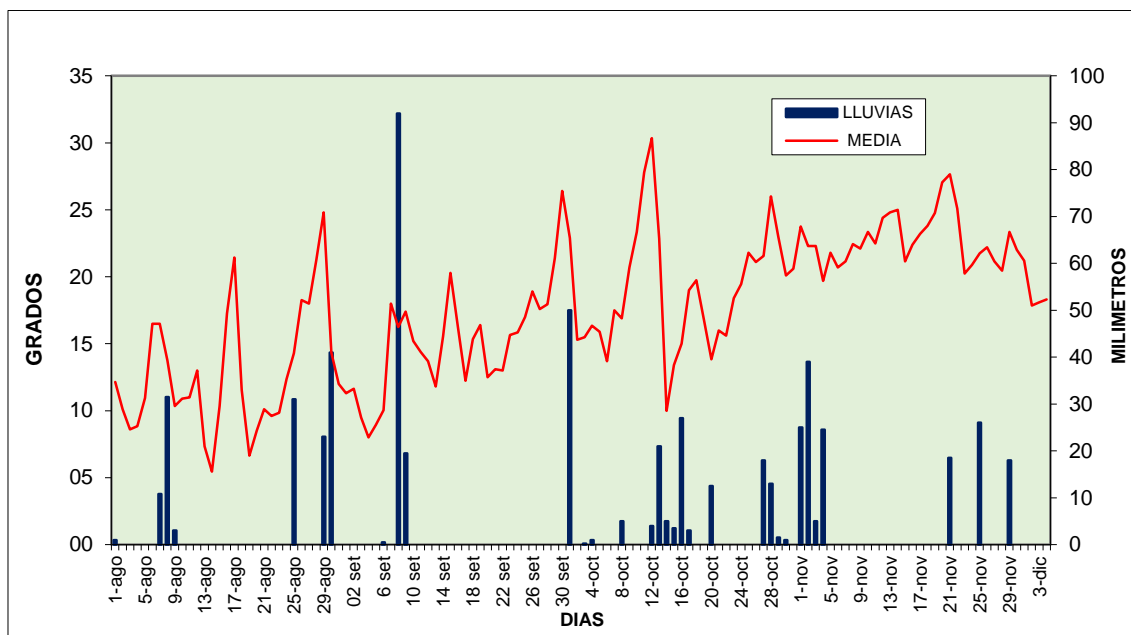
Calidad	Peso frutas (g)	Peso jugo (g)	Rendim (%)	°Bx (corregido)	Acidez (%p/v)	Ratio
INICIAL - DIA 0	1117,27	508,74	45,53	10,04	1,2	8,4
FINAL - DIA 124	1102,34	592,39	53,74	9,92	1,08	9,14

Es indispensable, cuando trabajamos bajo el concepto de BPA, respetar las condiciones ambientales al momento de la aplicación. En el Cuadro 4 se puede observar que las temperaturas están por debajo de 25°C, velocidad del viento no mayor a 7 km/h y sin lluvia. También se puede observar que durante la 1° semana de aplicado el fungicida se acumularon 45,3 mm de lluvia comenzando a partir del día 4. Luego no se presentan lluvias durante las 3 semanas sig., excepto el día 23 con 31 mm. Durante los 124 días existen largos períodos sin precipitaciones y es el mes de octubre el que concentra la mayor cantidad de mm, siendo el total acumulado es de 574 mm (Ver Cuadro 5)

Cuadro 4 - Condiciones ambientales al momento de la aplicación de carbendazim en Naranja Valencia Late

DIAS	Hora	Temp. Media (°C)	Precipitación (mm)	Velocidad Viento (km/h)
2/8/2019	9	7,4	0,0	0,2
2/8/2019	10	10,5	0,0	0,2

Cuadro 5 - Condiciones ambientales durante 124 días del ensayo de carbendazim en Naranja Valencia Late



Los análisis de residuos de carbendazim se realizaron en paralelo, en muestras de fruta entera y fruta sin cáscara, como exige la metodología del Codex (5), UE y el resto de los destinos; y la Fed. de Rusia, respectivamente.

En las muestras de fruta sin cáscara analizadas, desde el inicio y durante toda la curva, los residuos de carbendazim oscilan entre “no detectado” (ND) para un LD = 0.005 mg/kg) y “detectado” (D) para un LC = 0.010 mg/kg. Esta variación se repite en todas las cosechas realizadas. Los valores máximos cuantificables recién se encuentran hacia el final de la curva siendo 0,021 mg/kg a los 124 días. Esto significa que son valores muy lejos del LMR 1 mg/kg (SENASA).

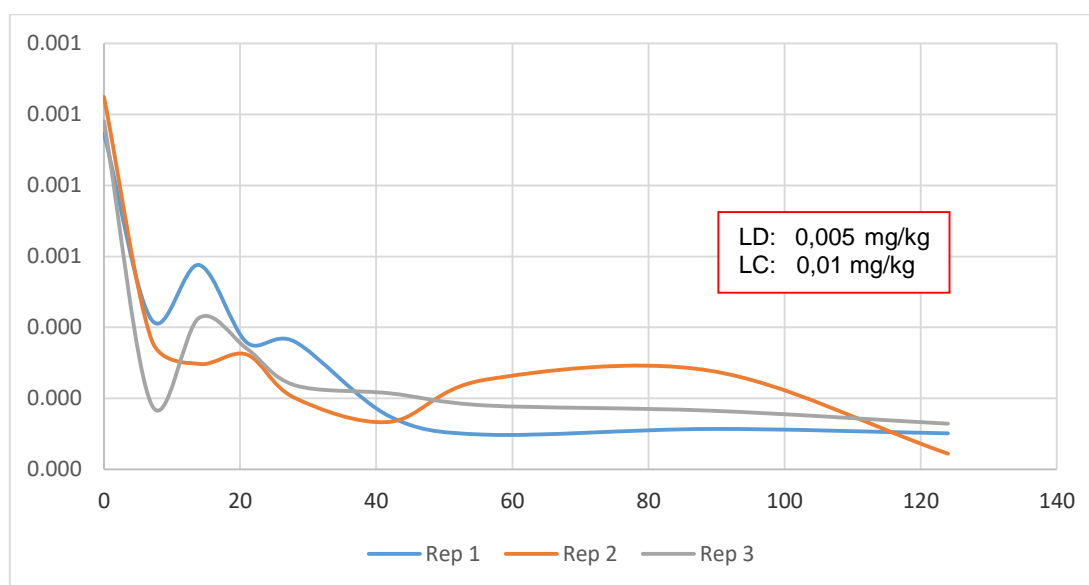
Cuando se analizan los residuos de carbendazim en fruta entera se detectan niveles iniciales que no superan los 1,050 mg/kg, esto es, la concentración del depósito inicial sobre la superficie de la fruta no sobrepasa los LMR estipulados por los diferentes destinos de exportación (Ver Cuadro 1)

La buena práctica nos indica que hay que cumplir con el periodo de carencia (PC) = 7 días para cosechar la fruta. Así, se observa una caída de la concentración inicial entre 60 - 80 % y esto se debe, en parte, al efecto de erosión de la lluvia acaecida a partir del 4° día. Así, los niveles de residuos se reducen gradualmente hasta los 21 días y luego continúan más lentamente hasta final del ensayo, de 124 días, donde aún siguen detectándose. Esto indica que, si bien los



residuos disminuyeron con respecto al valor inicial, persisten, aunque hayan transcurrido 4 meses desde su aplicación. Es importante considerar este resultado ya que el riesgo puede aumentar en caso de utilizar dosis más elevadas o realizar varias aplicaciones. En el Cuadro 6 se muestran cada una de las curvas correspondientes a las filas (Rep.) pulverizadas con carbendazim:

Cuadro 6- Curvas de residuos de carbendazim, durante 124 días en naranja Valencia Late, correspondientes a las 3 filas, expresado en mg/kg



En el Cuadro 7 se muestran las concentraciones máximas y mínimas de los residuos hallados en la fruta entera en cada momento de cosecha, hasta final del ensayo.

<u>Día</u>	<u>Máx</u>	<u>Mín</u>
0	1,050	0,947
7	0,421	0,182
14	0,576	0,297
21	0,357	0,323
28	0,360	0,201
42	0,214	0,134
56	0,252	0,098
89	0,278	0,114
124	0,129	0,044



CONCLUSIONES

A las dosis utilizadas, se observa que existe la degradación de residuos iniciales de carbendazim y que cumplen con las exigencias estipuladas por SENASA.

Igualmente, se observa una gran persistencia de residuos, tanto en fruta entera como en fruta sin cáscara. Debido a ello se hace necesario extremar los conocimientos de las demandas de los diferentes mercados, ya sea de fruta en fresco o de destino a industria.

Bibliografía:

- (1) Servicio Nacional Sanidad y Calidad Agroalimentaria. 2010. Res 934/2010. Boletín Oficial de República Argentina, Nº 32064. <http://www.senasa.gob.ar/normativas/resolucion-934-2010-senasa-servicio-nacional-de-sanidad-y-calidad-agroalimentaria>
- (2) Standard Method EN 15662. Evaluation of interferences between matrix-analyte for the correct identification of the pesticides by GC-QqQ-MS/MS and LC-QqQ-MS/MS. http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file//Report_Interferences.pdf
- (3) Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11813/2017. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf
- (4) 2020. Diario Of. de la UE. “European Commission. Food Safety. Plants. Pesticides Database. <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=ES>
- (5) Codex Alimentarius. 1993. “Métodos recomendados de muestreo para la determinación de residuos de plaguicidas”. Vol. 2- Sección 3. 387-391.
- (6) 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 Nº 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.
- (7) 2020. Freshplaza. <https://www.freshplaza.es/article/9256622/el-80-de-las-naranjas-producidas-en-el-mundo-se-usan-para-elaborar-jugos-y-extractos/>

Agradecimientos: Ariel Bertran y Rubén Garín de la EEA Concordia y a la Lic. María Michela Ciucio por su participación en todo el ensayo.

Fuente de financiamiento: Proy. I147 “Inocuidad de los alimentos para consumo humano y animal” y Convenio AT INTA-Coca Cola.