



Residuos de pesticidas presentes en naranjas y subproductos industriales

Por: Cecilia Kulczycki - Alexis Sosa

La región del Río Uruguay se caracteriza por la producción de cítricos “dulces” (naranjas y mandarinas). Si bien el objeto de la producción de cítricos es la fruta en fresco, teniendo cada vez mayor incidencia la orientación hacia mercados internacionales, favorecidos por la contraestación, un importante volumen es destinado al mercado interno y a industria (esencialmente, por el descarte de la selección de los empaques) (Min. de Hacienda, 2016).

En el año 2016 se produjeron un total de 1.032.446 Tn. de naranjas, siendo destinadas a industrialización unas 315.462 Tn. Esto abarca diferentes subproductos donde se destaca la producción de jugos concentrados que ha ido en paulatino aumento desde el 2013, con 7.242 Tn, hasta el año 2016, con 21.010 Tn.; aunque el año pasado bajó a 15.985 Tn. (FEDERCITRUS, 2018)

Por otro lado, hay que considerar que la legislación de Argentina, cuya autoridad máxima es SENASA, a través de la Coordinación de Agroquímicos y Biológicos (Res.934/10), no estipula valores de límites máximos de residuos (LMR's) en jugos y aceites, para todos los pesticidas aprobados en cítricos. Se exceptúan solo 11 de los 85 principios activos (p.a.) existentes, entre ellos el ácido arsenílico, bromopropilato, carbendazim, clorpirifós, etión, formetanato, guazatine, imazalil, metidatió, metil tiofanato, todos con valores para jugo y pulpa, y solo trifloxistrobin en aceite de pomelo.

Debido a esta situación desde la EEA Concordia se propusieron actividades para acompañar al sector industrial con el fin de promover la calidad e inocuidad de jugos concentrados y aceites esenciales de naranjas de la zona.

Este trabajo tiene el objetivo de obtener el diagnóstico de los residuos de plaguicidas provenientes del control químico en campo y post cosecha y la detección en jugo y pulpa y jugo concentrado provenientes de diferentes fábricas. Estas actividades se realizan en el marco del convenio de asistencia técnica INTA – Coca Cola.

Diseño experimental y análisis de residuos de plaguicidas

Durante el año 2017 se iniciaron las actividades en fábricas y se realizó el diseño experimental adecuado en base al procesamiento de la fruta (naranja) con el fin de realizar un monitoreo y diagnóstico de los residuos presentes en naranjas y su traspaso a cada subproducto industrial.

En el diseño se consideró la toma de muestras en las distintas etapas del proceso y análisis de 38 p.a. de pesticidas en naranjas al ingreso a fábrica en diferentes momentos de la jornada laboral.

Se iniciaron actividades con la:

- Identificación del origen de la fruta que ingresa a planta (campo o poscosecha)
- Seguimiento del proceso con toma de muestras según Codex Alimentarius (1999) de:
 - fruta al momento del volcado,
 - jugo y pulpa a la salida del extractor,
 - jugo concentrado luego de haber sido filtrado y centrifugado, a la salida del evaporador-concentrador

Este procedimiento se realizó en fechas diferentes procesando naranja Valencia, una de las variedades más industrializadas en la zona.

Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Pesticidas de la EEA Concordia del INTA (ver Fig. 1). Los residuos se extrajeron bajo el procedimiento (CEN) Standard Method EN 15662 y se analizaron por cromatografía líquida acoplado a espectrometría de masas de triple cuadrupolo en tándem (LC-QqQ-MS/MS).

Se seleccionaron 38 p.a. utilizados en la zona más otros con posibilidad de encontrarse y así poder descartarlos en caso de ausencia; entre ellos:

Acetamiprid – Ametryn - Azoxystrobin
Benalaxyl – Benzoximate - Boscalid
Carbaryl – Carbendazim – Carbofuran – Chlorpyrifos - Cyprodinil
Difenoconazole – Dimethoate - Dimoxystrobin
Fludioxonil – Flufenoxuron – Fluoxastrobin - Fluxapyroxad
Imazalil - Imidacloprid
Malathion – Metalaxyl - Methiocarb
Picoxystrobin – Prochloraz – Propiconazole – Propoxur
Pyracarbolid – Pyraclostrobin - Pyrimethanil
Quinalphos - Quinoxifen
Spirodiclofen - 3H Carbofuran
Tebuconazole – Thiabendazole - Thiophanathe-methyl - Trifloxystrobin

La metodología se validó para cítricos siguiendo el procedimiento europeo SANTE/11813/2017. Se determinó la exactitud (recuperación) y precisión (RSDr) a 2 niveles, en el límite de cuantificación a 0.01 mg/kg y a 0.1 mg/kg. Asimismo, se evaluó la linealidad en el rango de 0,005/0,5 mg/kg midiendo el coeficiente de determinación y residualidad. Por último, se determinó el efecto matriz por comparación de pendientes.

Fig. 1 Imágenes del Laboratorio de Pesticidas de la EEA Concordia – Extracción y medición



SALA de EXTRACCIÓN - CLEAN UP





SALA de MEDICIÓN – LC-QqQ-MS/MS



Resultados

La recuperación media (Rec.), medida por quintuplicado, a los niveles de 0.100 mg/kg y 0.01 mg/kg estuvieron en el rango de 70-120% y la precisión (RSDr) fue menor al 20%. (Fig. 2). El límite de cuantificación (LC) se estableció a 0.01 mg/kg. El rango lineal estuvo entre 0.005-0.5 mg/kg, $R^2 > 0.99$ con residuales $< 20\%$. Los valores de efecto matriz estuvieron, en la mayoría de los casos, entre despreciable (inferior al 20%) y moderado (entre 20-50%).

De los 38 residuos estudiados se detectaron un total 12 p.a. que se utilizan comúnmente en campo y post cosecha. Ver Fig.2. También se observó la co-existencia entre 2-7 p.a. por muestra.

Fig. 2 Diferentes pesticidas encontrados en naranja Valencia en industria

CAMPO	POST COSECHA
Azoxystrobin	Thiabendazole
Pyraclostrobin	Prochloraz
Imidacloprid	Imazalil
Carbendazim	Propiconazole
Difenoconazole	Pyrimethanil
Tebuconazole	
Dimethoate	

Además, la concentración de los mismos fue variable como así su presencia en las diferentes matrices: fruta al ingreso de la fábrica, jugo y pulpa al momento de la extracción y jugo concentrado.

Estrobilurinas como azoxystrobin, se detectaron con valores entre 0,01 – 0,1 mg/kg y pyraclostrobin a un valor de 0,01 mg/kg tanto en fruta como jugo concentrado.

Insecticidas como imidacloprid y dimethoate a un valor de 0,01 mg/kg en jugo concentrado.

Triazoles como difenoconazole se detectaron con valores hasta 0,02 mg/kg en fruta y tebuconazole a un valor de 0,01 mg/kg en fruta y 0,005 mg/kg (D=detectado)

Se destaca la presencia en jugo concentrado de fungicidas de post cosecha como propiconazole y pyrimethanil, ambos con valores hasta 0,04 mg/kg y prochloraz de 0,12 mg/kg.

Es importante considerar la presencia sistemática de carbendazim en frutas y su transferencia a jugo y pulpa y jugo concentrado. Similar comportamiento sucede con los residuos de imazalil. Ver Fig. 3.

Fig. 3. Residuos presentes en naranjas y su traslado a jugo y pulpa y jugo concentrado, en mg/kg.

Pesticida	Trazabilidad de Residuos (mg/Kg)		
	Fruta	Jugo y pulpa	Jugo concentrado
Carbendazim	0,16	0,06	0,13
Imazalil	2,54	0,05	0,15

Así, se aprecia que valores iniciales de residuos en fruta disminuyen al medirse solo en jugo y pulpa de naranja pero vuelven a aumentar al concentrarse el jugo en el evaporador-concentrador.

Conclusiones

Se presentan los primeros resultados en cuanto a la detección de residuos en fruta que llega a la industria para ser procesada y la transferencia a los subproductos obtenidos de la misma.

Estos resultados indican que es necesario la continuidad de los estudios de trazabilidad de residuos para así poder determinar fehacientemente la persistencia de cada plaguicida según sus características y modo de uso previo a la llegada a fábrica. De esta manera evaluar los factores de riesgo que puedan garantizar la obtención de subproductos industriales con calidad e inocuidad adecuada a las exigencias de los diferentes mercados.

Referencias:

Federcitrus. 2018. La actividad citrícola argentina. <https://www.federcitrus.org/estadisticas/>

Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11813/2017. Web. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf

Min. de Hacienda y Finanzas públicas. 2016. Informes de cadenas de valor. Frutícola-Cítricos dulces. Año 1. N° 19. ISSN 25250221.

https://www.economia.gob.ar/peconomica/docs/2017/SSPE_Cadena_de_Valor_Citricos_Dulces.pdf



Secretaría
de Agroindustria



Ministerio de Producción y Trabajo
Presidencia de la Nación

"2018 - Año del Centenario de la Reforma Universitaria"

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. Web. http://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file//Report_Interferences.pdf

Servicio Nacional Sanidad y Calidad Agroalimentaria. 2010. "Se establecen los requisitos que deben cumplir los productos y subproductos agropecuarios para consumo interno". 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>