

[PID 8065](#)

## **Evolución y cinética de disipación de residuos de pirimetanil en frutas cítricas. Metodologías alternativas de aplicación**

*Montti, María I. Tatiana; Visciglio, Silvia B.; Raviol, Fabricio H.; Subovich, Gladys E.; Munitz, Martín S.; Williman, Celia; Alberini, Ivana C.*

AUTORES: Facultad de Ciencias de la Alimentación, Universidad Nacional de Entre Ríos. Concordia (Entre Ríos, Argentina).

CONTACTO: [monttim@fcal.uner.edu.ar](mailto:monttim@fcal.uner.edu.ar) , [visciglios@fcal.uner.edu.ar](mailto:visciglios@fcal.uner.edu.ar)

### **Resumen**

Los tratamientos poscosecha tradicionales han generado biotipos resistentes que hacen necesaria la búsqueda de alternativas de otros fungicidas en cítricos. Con este fin se plantean evaluar los niveles residuales y determinar curvas y cinética de disipación de pirimetanil en naranja Valencia, mandarina Clementina y Satsuma, utilizando QuEChERS, GC/NPD/MS. Se aplicaron concentraciones de pirimetanil de 300 y 1000mg/l, cera al agua al 18 % y quitosano. La simulación de transporte se realizó en cámara a 5°C y humedad relativa de 95 %. Los valores medios de pirimetanil depositados en la superficie de los frutos fueron de 500 a 700 y de 1000 a 1600µg/kg, para 300 y 1000mg/l aplicados respectivamente. Se observaron diferencias significativas entre las diferentes variedades, incluso a igual dosis de fungicida y recubrimiento. Las curvas de disipación en fruta responden a una cinética de primer orden, observándose mayor velocidad de disipación con quitosano. La mandarina Satsuma presentó los menores porcentajes de persistencia, entre 20-28 %, en tanto los frutos recubiertos con ceras entre 40-45 %. La pérdida de peso fue menor para frutas recubiertas con cera. Los resultados demostraron que es factible mantener el control fúngico utilizando menores dosis de pirimetanil y quitosano como recubrimiento, minimizando la contaminación ambiental.

**Palabras claves:** frutas cítricas, disipación, pirimetanil

### **Pyrimethanil residue's evolution and degradation kinetics in citric fruits**

#### **Abstract**

Traditional post-harvest treatments have generated resistant fungal biotypes that make necessary to search other fungicides as alternatives in citrus. For this reason, the evaluation of pyrimethanil residual levels and their degradation curve and kinetics, in orange cv. Valencia and mandarin cvs. Clementina and Satsuma, using QuEChERS, GC / NPD / MS, is proposed. Concentrations of pyrimethanil of 300 and 1000 mg / l, 18% water wax, and chitosan were applied. The transport simulation was performed in a chamber at 5 °C and 95% relative humidity. The mean concentration values of pyrimethanil deposited on the surface of the fruits were 500 to 700 and 1000 to 1600 µg / kg, for applications of 300 and 1000 mg / l, respectively. Significant differences were observed between the different varieties, even at the same dose of fungicide and coating. The dissipation curves follow a first order rate kinetics, observing a higher dissipation rate with chitosan. Mandarin cv. Satsuma presented the lowest percentages of per-

sistence, between 20-28%; while fruits coated with waxes presented persistence between 40-45%. The weight loss was lower in wax-coated fruits than the others. The results demonstrated that it is feasible to maintain fungal control using lower doses of pyrimethanil and chitosan as a coating, minimizing environmental contamination.

**Key words:** citric fruits, dissipation, pyrimethanil

## Marco Teórico

Las demandas de los mercados respecto de la calidad e inocuidad de frutos cítricos frescos han impactado en el desarrollo productivo del sector, expandiendo el área de innovación tecnológica, a fin de mejorar los procesos de aplicaciones de pre y poscosecha. Sin embargo, las prácticas agrícolas de pre y poscosecha siguen siendo las tradicionales y el uso de fungicidas poscosecha es casi inevitable para lograr preservar los frutos cítricos hasta el momento de su comercialización y/o consumo, fundamentalmente en los países importadores. Pero, en forma creciente se ha observado que el uso continuo de los fungicidas tradicionales ha contribuido a la generación de biotipos resistentes, fundamentalmente de cepas de *Penicillium digitatum*, entre otros; por lo que se hace necesaria la búsqueda de tratamientos alternativos para lograr el efectivo control de la podredumbre de los frutos (Lado *et al.* 2011).

El quitosano es un polisacárido que presenta propiedades atractivas, puesto que es un biopolímero con actividad antibacteriana, antifúngica, biocompatible, biodegradable y no tóxico. Los recubrimientos de quitosano tienen capacidad de modificar la atmósfera interna y por sus propiedades pueden prolongar la vida de almacenamiento y el control de la senescencia de los frutos (Devlieghere *et al.*, 2004; Fornes *et al.*, 2005).

Es de destacar el importante desarrollo de nuevos recubrimientos comestibles y biodegradables con propiedades antifúngicas, tales como el quitosano, que representan una alternativa sin costos ambientales y sin efectos adversos sobre la salud. Los mismos pueden ser utilizados como una alternativa para reducir los índices de respiración y transpiración a través de la superficie de las frutas, retardando el crecimiento microbiológico y los cambios de color, y mejorando la textura y calidad de la fruta (Devlieghere *et al.*, 2004; Chien *et al.*, 2007; No *et al.*, 2007; Valencia-Chamorro *et al.*, 2008).

Existe experiencia previa sobre la eficacia del pirimetanil para el control de mohos de la región del noreste argentino (NEA). Su aplicación en los empaques no está muy difundida y se dispone de escasa información sobre su persistencia y cinética de disipación en los frutos (Smilanick *et al.*, 2005; Kanetis *et al.*, 2007(a); Kanetis *et al.*, 2007(b)). En cultivos como vides y frutillas es utilizado para el control eficiente de diversas cepas de mohos, tales como las de *Botrytis cinerea*, casos en los que se ha evaluado su persistencia en dicho cultivos.

El pirimetanil es un fungicida que pertenece al grupo de las anilino pirimidina, N-(4,6-dimetilpirimidin-2-il) anilina, de carácter sistémico y efecto translaminar, preventivo y de acción curativa temprana; evita la germinación de esporas y previene el desarrollo inicial del micelio; es inhibidor de la síntesis de la metionina y secreción de enzimas hidrolíticas que degradan la pared celular. Su utilización en las aplicaciones de poscosecha es reciente, sin embargo se dispone de información en el laboratorio respecto a la evolución de los residuos (curvas de disipación) y se ha determinado la cinética de degradación de pirimetanil en naranja Valencia.

Las dosis y concentraciones del principio activo son las variables que mayor influencia tienen en el depósito del fungicida sobre el fruto, sin embargo los procesos de aplicación en los empaques también pueden incidir, no en la carga inicial o depósito del plaguicida, sino fundamentalmente en la posibilidad de bloqueo por liposolubilidad en las ceras de recubrimiento, lo que genera una disminución de la velocidad

de degradación y/o penetración del fungicida en los frutos. Así mismo, hay variaciones cuando las ceras son aplicadas juntamente con el fungicida o cuando el encerado se efectúa a posteriori (Montti *et al.*, 1998).

Otro de los factores incidente sobre el depósito del plaguicida en la superficie del fruto es la naturaleza del sustrato vegetal, en este caso de los cítricos, cuya corteza es rica en vesículas oleosas y de alto contenido en aceites esenciales, las diferentes variedades presentan por lo tanto una variabilidad importante en la composición de la corteza, rugosidad y texturas. Esto motiva consecuentemente que para las mismas condiciones de aplicación se observen diferencias en los niveles de plaguicidas depositados en el proceso (Montti *et al.*, 1998).

Los residuos presentes en el momento de la recolección, comercialización o consumo, son el resultado de las aplicaciones efectuadas. Las mismas no deberían sobrepasar la dosis mínima eficaz y efectuarse de la manera más regular y uniforme posible.

El depósito del plaguicida sobre el vegetal, a partir del momento de la aplicación va disminuyendo progresivamente por la acción de varias causas y éstas a su vez están influenciadas por distintos factores, el conjunto de unos y otros determinan el modelo y velocidad de disipación del plaguicida y la cantidad de residuos en un momento dado (Thom *et al.*, 1997; Da Silva *et al.*, 2003; Pei *et al.*, 2004; Walter *et al.*, 2005).

En general las reacciones de disipación son de primer orden (Athanasopolous *et al.*, 2005; Pose-Juan *et al.*, 2006), lo cual debe verificarse experimentalmente y determinar la constante (k) específica de la velocidad de reacción, es decir que conociendo k podemos predecir el contenido de los Residuos a un tiempo de retención determinado ( $R_t$ ) dentro del período considerado, partiendo de un nivel residual a tiempo cero igual a  $R_0$  según las ecuaciones:

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{-d[R]}{dt} = k[R] \quad (1)$$

$$\int_{R_0}^{R_t} -d[R] [R] = \int_0^t k dt$$

$$\ln \frac{[R_0]}{[R_t]} = -k.t \quad R_t = R_0 \cdot e^{-k.t} \quad (2)$$

La evolución de los residuos, en este caso los residuos del principio activo de los plaguicidas expresados en mg/ kg de frutos frescos, puede ser determinada en la práctica a partir de los datos obtenidos de las muestras de vegetal recolectadas, según plan de muestreo, desde el momento de la aplicación y a intervalos regulares de tiempo (Garland *et al.*, 1999; Salvestrini *et al.*, 2002; Pose-Juan *et al.*, 2006; Yi y Lu, 2006; Wei Li *et al.*, 2008).

En general, si graficamos la cantidad de residuos (mg/kg) en el vegetal en función del tiempo se observa la evolución de los mismos en una curva de tipo aproximadamente exponencial. La expresión analítica de estas curvas corresponde a la ecuación (2).

A fin de no utilizar ecuaciones exponenciales se suele efectuar una transformación a través de una regresión lineal semilogarítmica y así la curva se transforma en una recta del tipo:

$$\ln R_t = \ln R_0 - k.t \quad (3) \quad \text{es decir:} \quad \ln R_t = A - k.t \quad (4)$$

donde  $A = \ln R_0$  y  $k$  representa la pendiente de la recta afectada de signo negativo, pues es decreciente. De esta forma  $A$  y  $k$  son las constantes, mientras que  $t$  (tiempo) y  $R_t$  son las variables, la segunda dependiente de la primera.

En función de las curvas de disipación se han podido predecir los niveles residuales a un tiempo determinado de aplicación, verificándose además la concordancia con los obtenidos experimentalmente (Athanasopoulos *et al.*, 2003; Fenoll *et al.*, 2008; Osman Khaled *et al.*, 2008).

El concepto de vida residual media se la define como el tiempo, normalmente en días (sólo en casos especiales en horas), que tarda la cantidad de residuos en llegar a un valor correspondiente a la mitad de la cantidad inicial o depósito. Es una medida cuantitativa de la persistencia de los residuos y se la representa por las siglas  $VR_{50}$  o más comúnmente por  $RL_{50}$ , correspondiente a su denominación inglesa «Residual Life» 50 % (Juraske *et al.*, 2008). Es calculada a partir de la curva de disipación, ya que basta tomar en ordenadas el valor de residuo correspondiente al 50 % del depósito inicial y determinar en el eje de abscisas cuantos días han transcurrido desde la aplicación.

De las ecuaciones puede deducirse y ser expresada como el valor de vida residual media:

$$T = \frac{\ln 0.5}{-k} = \frac{0.693}{k} \quad (5)$$

De dicha ecuación, podemos observar que es independiente de la cantidad inicial de residuo (Tariq *et al.*, 2006; Bavcon Kralj *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008; Matthies *et al.*, 2008).

La vida media residual tiene valores relativamente constantes en cada plaguicida, para cada especie o variedad, especialmente en cítricos conservados en condiciones controladas de temperatura, humedad y circulación de aire (Montti *et al.*, 1998; Gerard *et al.*, 2000). Sin embargo, debe ser considerado como valor práctico y orientativo, útil para comparaciones relativas, especialmente cuando los factores que influyen en la disipación del plaguicida son relativamente constantes.

Se han planteado como objetivos en el siguiente trabajo: determinar las curvas y cinética de disipación de pirimetanil en frutos cítricos, aplicando como recubrimientos ceras al agua al 18 % y quitosano, conservando los frutos en cámara de simulación de transporte (5°C, 95 % de humedad relativa y con circulación de aire). Además, establecer si existen diferencias significativas entre las frutas cítricas: Naranja Valencia, Mandarina Clementina y Mandarina Satsuma.

## Objetivo

Se ha planteado como objetivo del trabajo evaluar los niveles residuales y determinar las curvas y cinética de disipación de pirimetanil en los frutos y establecer si existen diferencias significativas entre las variedades cítricas.

## Metodología

Se seleccionaron lotes de naranjas provenientes de la Estación Experimental Concordia (INTA-Concordia), de la variedad Valencia Delta, mandarinas de la variedad Clementina y Satsuma.

Los frutos fueron lavados y posteriormente se separaron lotes de 210 unidades por cada tratamiento sobre los que posteriormente se procedió a evaluar los residuos, alteraciones fisiológicas, mermas y control de podredumbre.

En la línea de empaque de la Estación Experimental INTA-Concordia se efectuaron las diferentes aplicaciones por aspersión, utilizando pirimetanil a concentraciones de 300 y 1000 mg/l en soluciones acuosas, estos mismos lotes posteriormente fueron recubiertos mediante aspersión con quitosano y ceras al agua al 18 %.

Las muestras se conservaron en cámara en simulación de transporte a 5°C y 95 % de humedad relativa. Se efectuaron muestreos al ingreso a cámara y cada 7 días hasta el día 31. Se tomaron triplicados de 10 unidades por muestreo para cada uno de los tratamientos efectuados.

La preparación previa de las muestras involucró la homogenización total de las unidades y las correspondientes alícuotas fueron conservadas a  $-18^{\circ}\text{C}$  hasta su posterior análisis.

Las muestras se identificaron como blancos, muestras fortificadas e incógnitas. Se aplicó el método QuEChERS modificado para la extracción del analito en muestras y muestras adicionadas (Wilkowska *et al.*, 2011).

### **Metodología extractiva**

Se tomaron 10 g de muestra y se adicionaron 0,6 ml de hidróxido de sodio 5N y agitar en vortex 1 minuto. Se adicionaron 1 g de NaCl, 10 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro y 10 mililitros de acetonitrilo, agitándose la mezcla en vórtex y ultrasonido durante 5 y 10 minutos respectivamente. Luego se procedió a centrifugar la muestra extrayendo la fase orgánica. El proceso de adición y extracción con acetonitrilo se efectuó hasta un volumen final de 25 mililitros. Los extractos fueron filtrados a través de membranas de  $0,45\mu\text{m}$  (Basa *et al.*, 2003; Albero *et al.*, 2005; Blasco *et al.*, 2006; Walorczyk *et al.*, 2009; Wilkowska *et al.*, 2011; Kwon *et al.*, 2012), según consta en la técnica optimizada en el Laboratorio para frutas cítricas: LIRA-ME-5.04.70: Determinación de plaguicidas organofosforados en frutas cítricas por Cromatografía gaseosa con detector de NDP y espectrometría de masa. En virtud de lo cual se prepararon los triplicados de blancos de reactivo y blancos de muestras y a partir de las diferentes blancos de muestra, los triplicados de muestras fortificadas a tres niveles de concentración de pirimetanil (alto, medio y bajo) dentro del rango lineal del método, a fin de evaluar si se cumplen los criterios de aceptabilidad establecidos en el plan de validación de la metodología adoptada.

El tratamiento estadístico de los resultados indicó que no se observan diferencias significativas. Se destaca que las recuperaciones oscilaron entre 90 y 98 %, siendo además similares a los observados en la bibliografía (Basa *et al.*, 2003; Blasco *et al.*, 2006; Lesueur *et al.*, 2008; Nguyen *et al.*, 2008).

Se verificaron los tiempos de retención y las diferentes condiciones cromatográficas óptimas a partir de muestras fortificadas a distintas concentraciones.

Se utilizó un cromatógrafo gaseoso HP 6890 con detector de nitrógeno-fósforo a  $290^{\circ}\text{C}$ , inyector a  $250^{\circ}\text{C}$  y rampa del horno de  $80^{\circ}\text{C}$  durante 0,2 minutos y  $42^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$  y  $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  hasta  $280^{\circ}\text{C}$  durante 9 minutos.

Los analitos en las muestras fueron identificados por espectrometría de masa, utilizando un Cromatógrafo Gaseoso HP 6890N. Detector selectivo de masa HP5973N. Temperatura de interfase  $280^{\circ}\text{C}$ . Temperatura de cuadrupolo  $150^{\circ}\text{C}$ . Fuente de iones  $230^{\circ}\text{C}$ . Energía de ionización 70 e.V. Modo SCAN entre 40 a 550 m/z con 0,2 s de escaneo. Modo SIM. Columna Agilent HP – 5MS  $0,25\text{ mm} \times 30\text{ m} \times 0,25\mu\text{m}$ . Modo: flujo constante. Velocidad de flujo: 1 ml/min. Presión 7,64 psi. “Solvent delay” (retardo del solvente): 9,8 minutos. Gas portador: Helio 99.9995 % y trampa de humedad e hidrocarburos.

Las condiciones del horno: Temperatura inicial:  $80^{\circ}\text{C}$  durante 0,2 min. Rampa:  $42^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 200 y de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $280^{\circ}\text{C}$  durante 9 min. Volumen de inyección 2  $\mu\text{l}$ .

La secuencia de inyección se efectuó iniciando las mismas con un blanco de reactivo y blanco de muestra, posteriormente muestras fortificadas, muestras incógnitas e intercalando en la secuencia muestras fortificadas a diferentes niveles de concentración hasta completar con los triplicados de todas las muestras respectivas.

Se verificaron los  $R_t$  y en el modo de monitoreo selectivo de iones (SIM) se verificaron: el ión principal de 198 m/z y los iones cualificadores de 118 y 184 m/z.

### **Análisis de los resultados**

Se procedió a analizar los resultados utilizando el software Statgraphics Centurión XV, versión 15.2.06 R, versión 3.1.3, GraphPad Prism 5 versión 5.00 y OriginPro versión 90E y se efectuó el análisis unidimensional de los datos, valores medios, intervalos de confianza, coeficientes de variación, normalidad

de los datos, independencia de los residuos y homogeneidad de las varianzas. Se determinaron las curvas de regresión lineal y los parámetros estadísticos correspondientes. A partir de la curva de calibración con muestras fortificadas se determinaron los niveles residuales de pirimetanil, expresados en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de fruta.

## Resultados y Discusión

El tratamiento estadístico de los resultados de los triplicados de muestras fortificadas a tres niveles de concentración de pirimetanil (alto, medio y bajo) dentro del rango lineal del método, indicaron que se cumplen los criterios de aceptabilidad establecidos en el plan de validación de la metodología adoptada, ya que no se observaron diferencias significativas en las pendientes de las rectas de linealidad para las tres matrices

Se destaca que las recuperaciones oscilaron entre 90 y 98 %, siendo además similares a los observados en la bibliografía (Basa *et al.*, 2003; Blasco *et al.*, 2006; Lesueur *et al.*, 2008; Nguyen *et al.*, 2008).

Posteriormente a las aplicaciones efectuadas, las muestras fueron procesadas y se determinaron los niveles medios de pirimetanil en los frutos a fin de establecer la cantidad de pirimetanil depositados en los frutos. En las tablas 1, 2 y 3 se presentan los datos estadísticos correspondientes.

**TABLA 1.** Valores medios de pirimetanil expresados en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de fruta correspondientes a muestras de Mandarina Satsuma ( $n=5$ ,  $\alpha=0,05$ )

( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	MS <sup>a</sup> 300 <sup>b</sup> C <sup>c</sup>	MS 300 Q	MS 1000 C	MS 1000 Q
Promedio	685	654	1147	1073
Desv.std.	22	28	35	53
RSD	3,58	4,33	3,10	4,97
Intervalo	30	35	44	66

<sup>a</sup> Se refiere a Mandarina Satsuma. <sup>b</sup> Se refiere a la concentración de fungicida utilizada, 300 y 1000 mg/l. <sup>c</sup> Se refiere al tipo de recubrimiento utilizado, C: cera y Q: Quitosano

**TABLA 2.** Valores medios de pirimetanil expresados en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de fruta correspondientes a muestras de Naranja Valencia ( $n=5$ ,  $\alpha=0,05$ )

Concentración ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	N <sup>a</sup> 300 <sup>b</sup> C <sup>c</sup>	N 300 Q	N 1000 C	N 1000 Q
Promedio	654	594	1582	1387
Desv.std.	43	42	32	51
RSD	6,6	7,06	2,04	3,71
Intervalo	53	52	40	63

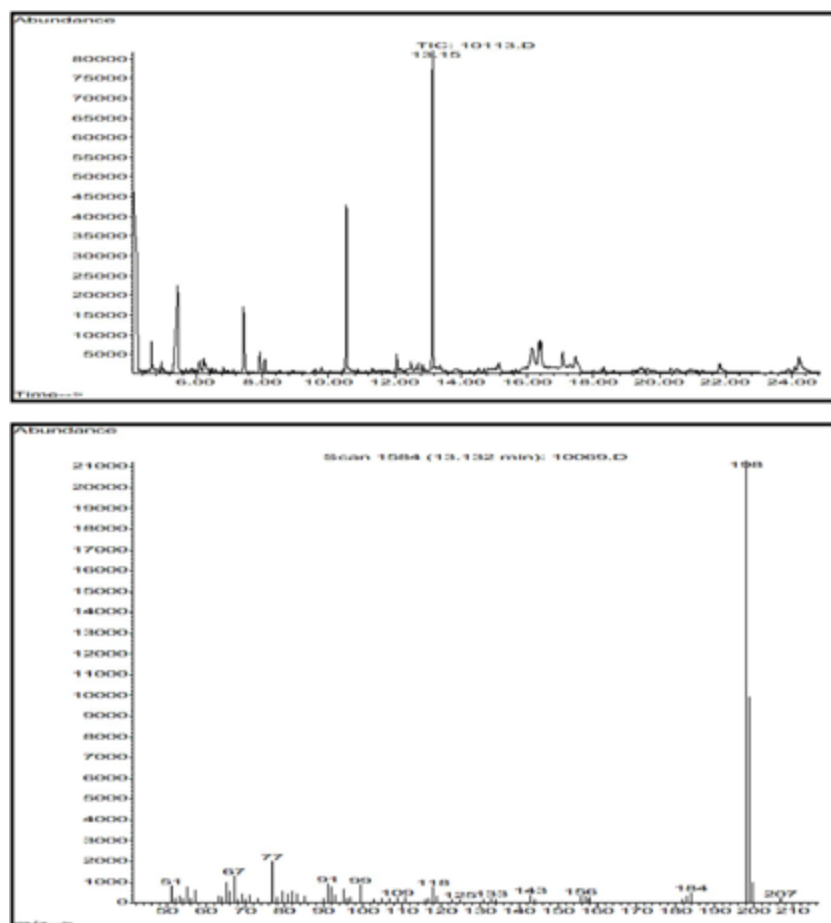
<sup>a</sup> Se refiere a Naranja Valencia. <sup>b</sup> Se refiere a la concentración de fungicida utilizada, 300 y 1000 mg/l. <sup>c</sup> Se refiere al tipo de recubrimiento utilizado, C: cera y Q: Quitosano

**TABLA 3.** Valores medios de pirimetanil expresados en µg/kg de fruta correspondientes a muestras de Mandarina Clementina (n=5, α=0,05)

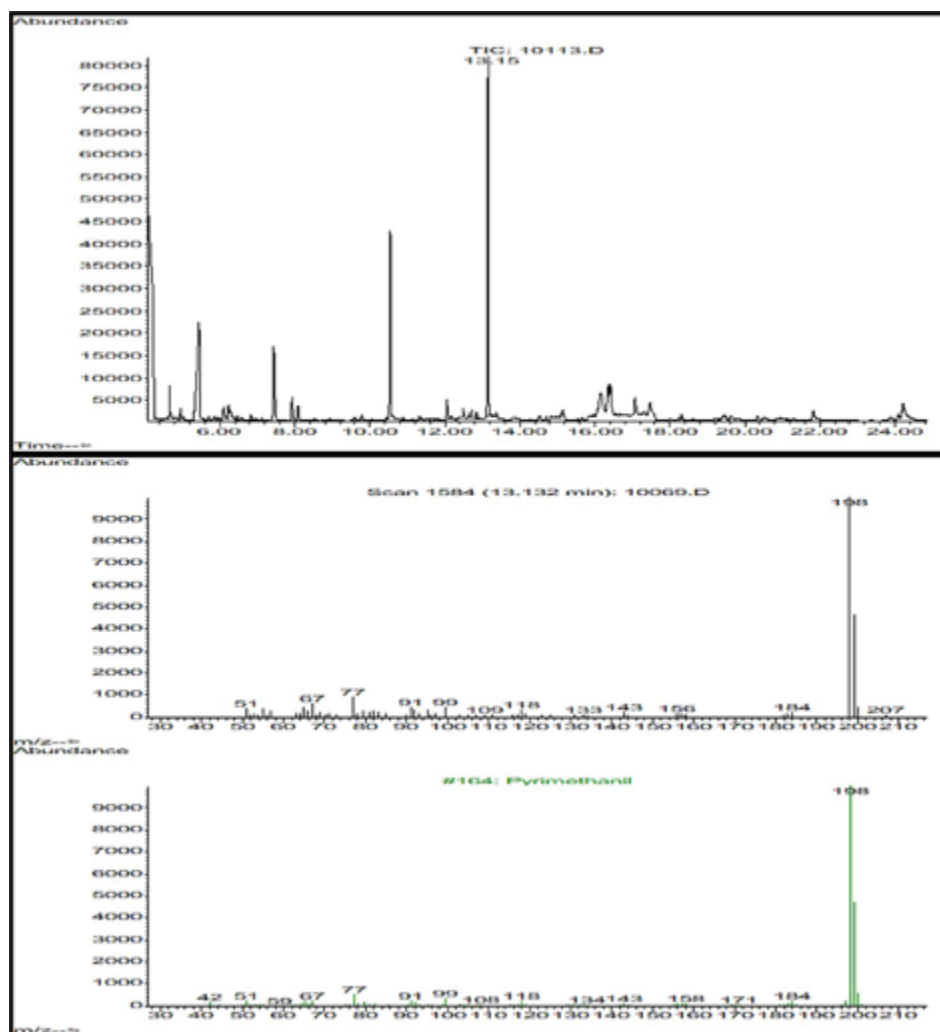
(µg/kg)	MC <sup>a</sup> 300 <sup>b</sup> C <sup>c</sup>	MC 300 Q	MC 1000 C	MC 1000 Q
Promedio	<b>563</b>	<b>493</b>	<b>1340</b>	<b>1180</b>
Desv.std.	<b>33</b>	<b>25</b>	<b>42</b>	<b>66</b>
RSD	<b>5,87</b>	<b>5,07</b>	<b>3,13</b>	<b>5,63</b>
Intervalo	<b>41</b>	<b>31</b>	<b>52</b>	<b>82</b>

<sup>a</sup> Se refiere a Mandarina Clementina. <sup>b</sup> Se refiere a la concentración de fungicida utilizada, 300 y 1000 mg/l. <sup>c</sup> Se refiere al tipo de recubrimiento utilizado, C: cera y Q: Quitosano

En todos los ensayos de las diferentes matrices se identificó el analito presente en las muestras por cromatografía gaseosa y espectrometría de masa. Se presentan en la figura 1 y 2 los cromatogramas y espectros correspondientes a soluciones de estándares y muestras de frutas fortificadas con pirimetanil; siendo el ión principal (target ion) y los iones cualificadores: 198, 184 y 118 m/z respectivamente.



**FIGURA 1.** Cromatograma y Espectro de masa de pirimetanil en soluciones de estándares



**FIGURA 2.** Cromatograma y espectro de masa de pirimetanil en muestras de fruta fortificadas. Espectro comparativo con datos de biblioteca (Probability Based Matching).

A partir de estos resultados se efectuaron los análisis estadísticos correspondientes a fin de establecer si existen diferencias significativas en los niveles medios (Día 0 del muestreo o depósito) determinados en los frutos de las diferentes variedades, para un mismo tipo de aplicación y concentración de fungicida.



**Resumen Estadístico**

**A- Para el tratamiento con 300 mg/l de pirimetanil y recubrimiento con cera (300 C)**

**TABLA 4.** Análisis ANOVA

	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
<b>MS 300 C</b>	5	685	24	3,58%	650	715	65
<b>N 300 C</b>	5	654	43	6,61%	605	705	100
<b>MC 300 C</b>	5	563	33	5,87%	522	605	83

**TABLA 4.** Análisis ANOVA (continuación)

	Sesgo Estandarizado	Curtosis Estandarizada
<b>MS 300C</b>	-0,408336	0,0925932
<b>N 300 C</b>	0,105055	-1,10821
<b>MC 300 C</b>	0,0138092	-0,610207

**TABLA 5.** Valores Medios a intervalos de confianza del 95,0% para las tres variedades cítricas

Error Estadístico					
	Casos	Media	(s agrupada)	Límite Inferior	Límite Superior
<b>MS 300C</b>	5	685	15,41	662	709
<b>N 300 C</b>	5	654	15,41	630	678
<b>MC 300 C</b>	5	563	15,41	540	587

**Pruebas de Múltiple Rangos**

**TABLA 6.** Método: 95,0 porcentaje LSD de Fischer

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
<b>MC 300 C</b>	5	563	X
<b>N 300 C</b>	5	654	X
<b>MS 300C</b>	5	685	X

**Verificación de Varianza**

Los estadísticos mostrados en la tabla 7 evalúan la hipótesis nula de que las desviaciones estándar dentro de cada una de las 3 columnas de datos son iguales. Puesto que el valor-P es mayor o igual que 0,05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones estándar, con un nivel del 95,0 % de confianza.

**TABLA 7.** Test de Levene's

	Prueba	Valor-P
Levene's	1,05525	0,378298

**Prueba de Kruskal-Wallis**

La prueba de Kruskal-Wallis evalúa la hipótesis nula de que las medianas dentro de cada una de las 3 columnas de datos es la misma. Puesto que el valor-P es menor que 0,05 existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas con un nivel del 95,0 % de confianza.

**TABLA 8.** Prueba Kruskal-Wallis

	Tamaño de Muestra	Rango Promedio
MS 300 C	5	11,5
N 300 C	5	9,4
MC 300 C	5	3,1

Estadístico = 9,58925 Valor-P = 0,00827411

**B- Para el tratamiento con 300 mg/l de pirimetanil y recubrimiento con quitosano (300 Q)****TABLA 9.** Análisis ANOVA

	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
MS 300 Q	5	654	29	4,33%	620	690	70
N 300 Q	5	594	42	7,06%	547	654	107
MC 300 Q	5	493	25	5,07%	460	524	64

**Pruebas de Múltiple Rangos****TABLA 10.** Método: 95,0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
MC 300 Q	5	493	X
N 300 Q	5	594	X
MS 300 Q	5	654	X

### Verificación de Varianza

**TABLA 11.** Test de Levene's

	Prueba	Valor-P
Levene's	0,594452	0,567329

### Prueba de Kruskal-Wallis

**TABLA 12.** Prueba Kruskal-Wallis

	Tamaño de Muestra	Rango Promedio
MS 300 Q	5	12,4
N 300 Q	5	8,6
MC 300 Q	5	3,0

Estadístico = 11,18 Valor-P = 0,00373503

### C- Para el tratamiento con 1000 mg/l de pirimetanil y recubrimiento con cera (1000 C)

**TABLA 13.** Análisis ANOVA

	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
MS 1000 C	5	1147	36	3,09%	1099	1190	91
N 1000 C	5	1582	32	2,04%	1540	1624	84
MC 1000 C	5	1340	42	3,13%	1287	1395	108

### Pruebas de Múltiple Rangos

**TABLA 14.** Método: 95,0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
MS 1000 C	5	1147	X
MC 1000 C	5	1340	X
N 1000 C	5	1582	X

### Verificación de Varianza

**TABLA 15.** Test de Levene's

	Prueba	Valor-P
Levene's	0,163444	0,851073

**Prueba de Kruskal-Wallis**

**TABLA 16.** Prueba Kruskal-Wallis

	Tamaño de Muestra	Rango Promedio
<b>MS 1000 C</b>	5	3,0
<b>N 1000 C</b>	5	13,0
<b>MC 1000 C</b>	5	8,0

Estadístico = 12,5 Valor-P = 0,00193045

**D- Para el tratamiento con 1000 mg/l de pirimetanil y recubrimiento con quitosano (1000 Q)**

**TABLA 17.** Análisis ANOVA

	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación	Mínimo	Máximo	Rango
<b>MS 1000 Q</b>	5	1073	53	4,97%	990	1120	130
<b>MC 1000 Q</b>	5	1180	66	5,62%	1085	1245	160
<b>N 1000 Q</b>	5	1387	51	3,71%	1320	1460	140

**Pruebas de Múltiple Rangos**

**TABLA 18.** Método: 95,0 porcentaje LSD

	Casos	Media	Grupos Homogéneos
<b>MS 1000 Q</b>	5	1073	X
<b>MC 1000 Q</b>	5	1180	X
<b>N 1000 Q</b>	5	1387	X

**Verificación de Varianza**

**TABLA 19.** Test de Levene's

	Prueba	Valor-P
<b>Levene's</b>	0,210657	0,812984

**Prueba de Kruskal-Wallis**

**TABLA 20.** Prueba Kruskal-Wallis

	Tamaño de Muestra	Rango Promedio
<b>MS 1000 Q</b>	5	3,6
<b>MC 1000 Q</b>	5	7,4
<b>N 1000 Q</b>	5	13,0

De dicho análisis podemos concluir que sólo se observan dos grupos homogéneos, los cuales corresponden a Naranja Valencia y Mandarina Satsuma tratadas a 300 mg/l de pirimetanil y utilizando como recubrimiento ceras. Sin embargo, las demás aplicaciones indican que el sustrato vegetal incide en los niveles de fungicida depositados en los frutos, factiblemente debido a las diferencias en la superficie o corteza de los frutos.

En la siguiente tabla (21) se presentan los valores medios de los depósitos o carga inicial de pirimetanil en las diferentes matrices:

**TABLA 21.** Depósito o carga inicial de los residuos de pirimetanil en frutas cítricas. Valores medios expresados en µg/kg de fruta entera.

Tratamientos	Naranja Valencia	Mandarina Satsuma	Mandarina Clementina
300 mg/l + cera	654	685	563
300 mg/l + quitosano	594	654	493
1000 mg/l + cera	1582	1147	1340
1000 mg/l + quitosano	1387	1073	1180

Se determinaron los niveles residuales en los diferentes días de muestreo, los cuales se efectuaron para todas las variedades al ingreso a cámara y hasta el día 31 de almacenamiento. Los resultados fueron analizados estadísticamente y los mismos se presentan en las siguientes tablas, para las diferentes variedades y aplicaciones.

**TABLA 22.** Evolución de los residuos de pirimetanil en naranja Valencia. Valores medios expresados en µg/kg de fruta entera.

Tratamientos sobre Naranja Valencia	Día 0	Día 7	Día 17	Día 24	Día 31
300 mg/l + cera	654	576	488	398	245
300 mg/l + quitosano	594	485	309	214	140
1000 mg/l + cera	1582	1225	920	780	692
1000 mg/l + quitosano	1387	987	688	487	420

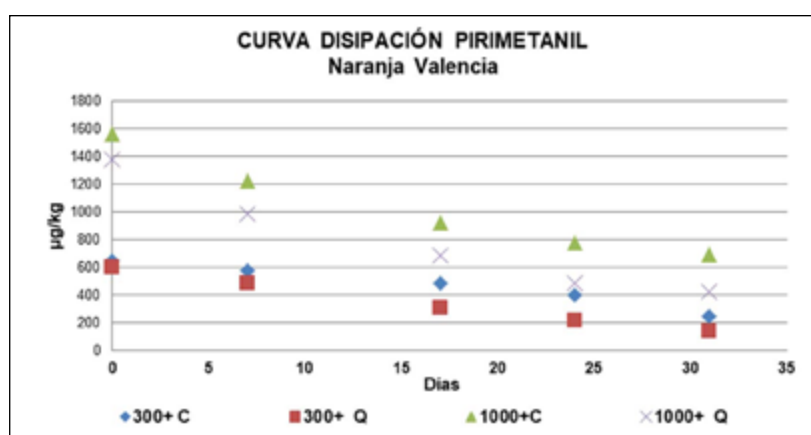
Tal como era de prever, la concentración de fungicida en las aplicaciones incide en los niveles de pirimetanil depositados en la superficie de los frutos. Además, podemos observar que para una misma variedad e igual dosis de fungicida, los niveles residuales varían factiblemente debido al tipo de recubrimiento aplicado.

Se determinaron los niveles medios de pirimetanil en naranja Valencia en los diferentes tiempos de muestreo efectuado, a fin de evaluar la evolución de los mismos en los frutos, los cuales se expresan como porcentaje de persistencia, según tabla 23.

**TABLA 23.** Persistencia de los residuos de pirimetanil en naranja Valencia expresados en porcentajes.

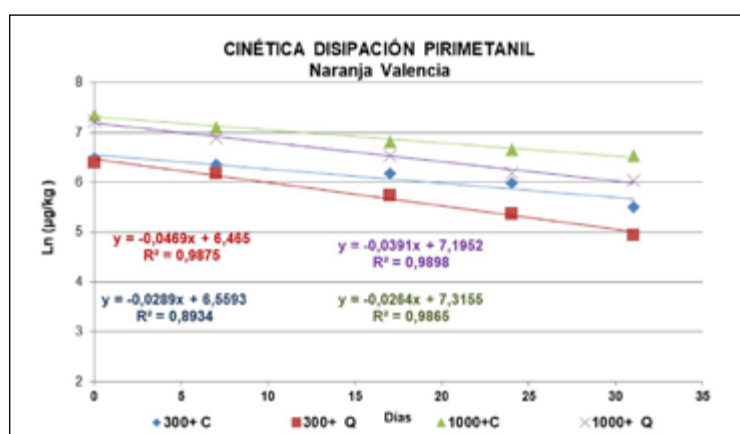
Tratamientos sobre Naranja Valencia	Persistencia de pirimetanil (%)			
	Día 7	Día 17	Día 24	Día 31
N 300 mg/l + cera	88,6	75,1	61,2	37,7
N 300 mg/l + quitosano	81,2	51,8	35,8	23,5
N 1000 mg/l + cera	78,4	58,9	49,9	44,3
N 1000 mg/l + quitosano	71,5	49,9	35,3	30,4

En la figura 3 se ha graficado la evolución de los residuos de pirimetanil en naranja según los diferentes tratamientos, es decir la variación de los valores medios de pirimetanil ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) en función del tiempo.



**FIGURA 3.** Curva de disipación de pirimetanil en naranja Valencia.

A fin de determinar la cinética de degradación de este fungicida se han graficado los  $\text{Ln}(\mu\text{g}/\text{kg})$  vs. días de muestreo y las rectas de regresión lineal indican que dicha cinética de disipación es de primer orden.



**FIGURA 4.** Cinética de disipación de pirimetanil en naranja Valencia.

Los valores de las pendientes de estas rectas nos indican la velocidad con la que se produce la disminución de los residuos en el tiempo.

**Tabla 24.** Velocidad de disipación de los residuos de pirimetanil en naranja Valencia.

Tratamientos Naranja Valencia	Pendientes	Vida Media (VR <sub>50</sub> )
N 300 C	0,0289	24
N 300 Q	0,0469	15
N 1000 C	0,0264	26
N 1000 Q	0,0391	18

Tal como puede observarse en la tabla 24, la mayor velocidad de disipación corresponde al tratamiento con una concentración de 300 mg/l de pirimetanil y utilizando quitosano como recubrimiento y la más lenta ocurre para los frutos tratados con 1000 mg/l y ceras al agua.

Se determinaron los valores correspondientes a la V50 o vida media a partir de las curvas de disipación, ya que basta tomar en ordenadas el valor de residuo correspondiente al 50 % del depósito inicial y determinar en el eje de abscisas cuantos días han transcurrido desde la aplicación. Es una medida cuantitativa de la persistencia de los residuos y se la representa por las siglas VR50 o más comúnmente por RL50,

De las ecuaciones puede deducirse y ser expresada como el valor de vida residual media:

$$T = \frac{\ln 0.5}{-k} = \frac{0.693}{k} \tag{6}$$

De dicha ecuación, podemos observar que es independiente de la cantidad inicial de residuo. La vida media residual tiene valores relativamente constantes en cada plaguicida, para cada especie o variedad, especialmente en cítricos conservados en condiciones controladas de temperatura, humedad y circulación de aire (Montti *et al.*, 1998; Gerard *et al.*, 2000). Sin embargo, debe ser considerado como valor práctico y orientativo, útil para comparaciones relativas, especialmente cuando los factores que influyen en la disipación del plaguicida son relativamente constantes.

Los resultados correspondientes a la evolución de los residuos de pirimetanil en Mandarina Clementina se presentan en la tabla 25 y figura 5.

**TABLA 25.** Evolución de los residuos de pirimetanil en Mandarina Clementina. Valores medios expresados en µg/kg de fruta entera.

Tratamientos sobre Mandarina Clementina	Día 0	Día 10	Día 17	Día 24	Día 31
MC 300 mg/l + cera	563	415	320	264	189
MC 300 mg/l + quitosano	493	300	219	134	98
MC 1000 mg/l + cera	1340	890	720	605	483
MC 1000 mg/l + quitosano	1180	780	604	475	328

**TABLA 26.** Persistencia de los residuos de pirimetanil en Mandarina Clementina expresados en porcentajes.

Tratamientos sobre Mandarina Clementina	Persistencia de pirimetanil (%)			
	Día 10	Día 17	Día 24	Día 31
MC 300 mg/l + cera	76,6	59,0	48,7	34,9
MC 300 mg/l + quitosano	60,9	44,4	27,2	19,9
MC 1000 mg/l + cera	67,8	54,9	46,1	36,8
MC 1000 mg/l + quitosano	65,4	50,7	39,8	27,5

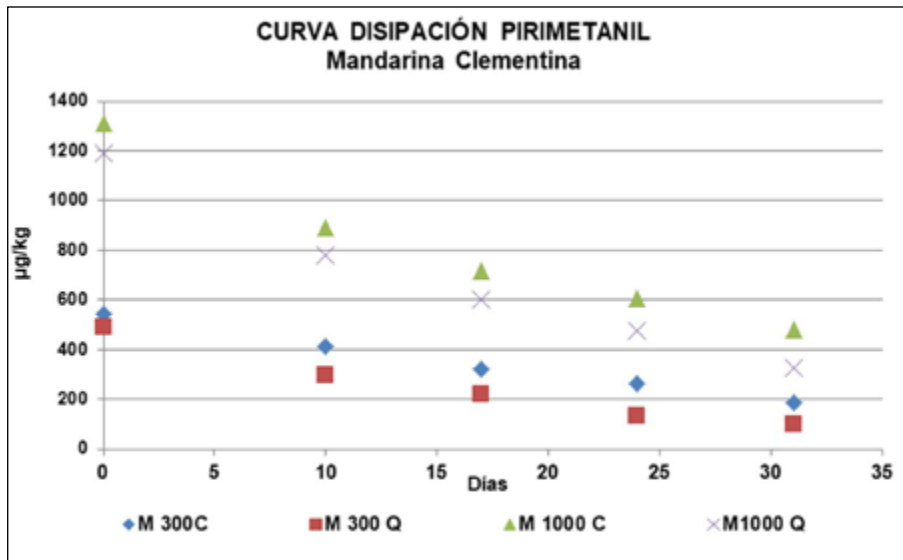


FIGURA 5. Curva de disipación de pirimetanil en Mandarina Clementina.

Las rectas de regresión lineal que indican la cinética y velocidad de disipación de los residuos se han graficado en la figura 6, en la que podemos observar que las máximas velocidades corresponden a los tratamientos con 300 y 1000 mg/l de pirimetanil y quitosano como recubrimiento. Los valores de VR50 obviamente son los menores observados para dichos tratamientos.

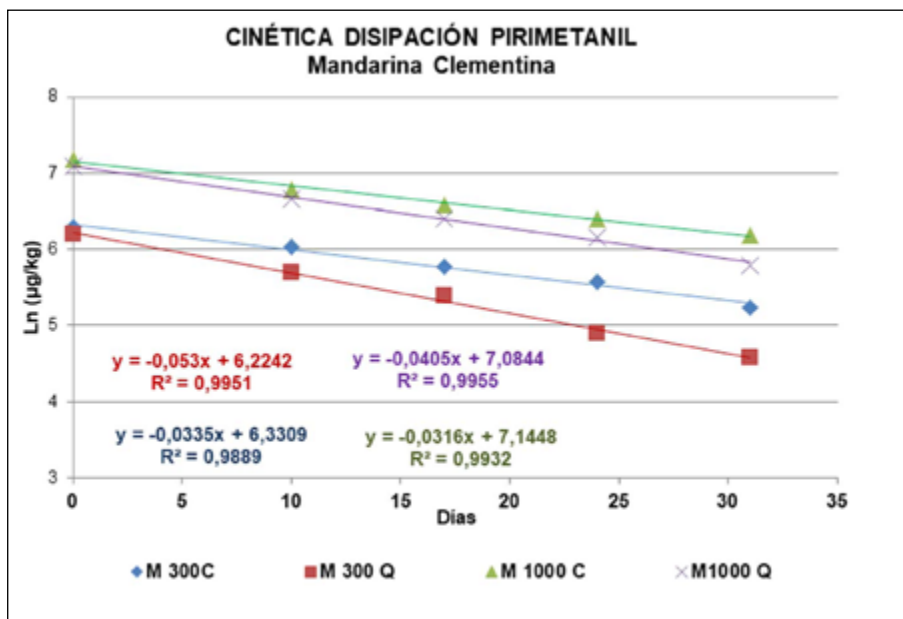


FIGURA 6. Cinética de disipación de pirimetanil en Mandarina Clementina



**TABLA 27.** Velocidad de disipación de los residuos de pirimetanil en Mandarina Clementina.

Tratamientos Mandarina Clementina.	Pendientes	Vida Media ( $VR_{50}$ )
MC 300 mg/l + cera	0,0335	21
MC 300 mg/l + quitosano	0,0530	13
MC 1000 mg/l + cera	0,0316	22
MC 1000 mg/l + quitosano	0,0405	17

**TABLA 28.** Evolución de los residuos de pirimetanil en Mandarina Satsuma. Valores medios expresados en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de fruta entera.

Tratamientos sobre Mandarina Satsuma	Día 0	Día 10	Día 17	Día 24	Día 31
MS 300 mg/l + cera	685	535	430	355	275
MS 300 mg/l + quitosano	654	480	339	258	180
MS 1000 mg/l + cera	1147	880	720	600	453
MS 1000 mg/l + quitosano	1073	750	604	488	345

**TABLA 29.** Persistencia de los residuos de pirimetanil en Mandarina Satsuma expresados en porcentajes.

Tratamientos sobre Mandarina Satsuma	Persistencia de pirimetanil (%)			
	Día 10	Día 17	Día 24	Día 31
MS 300 mg/l + cera	78,1	62,8	51,8	40,1
MS 300 mg/l + quitosano	73,6	52,0	39,6	27,6
MS 1000 mg/l + cera	76,5	62,6	52,2	39,4
MS 1000 mg/l + quitosano	71,4	57,5	46,5	32,9

Los resultados correspondientes a los porcentajes de persistencia al día 31 de almacenamiento, para esta otra variedad de mandarina son mayores a los anteriores y la velocidad de disipación es más lenta en todos los tratamientos, tal como puede observarse en las figuras 7 y 8, y en la tabla 30.

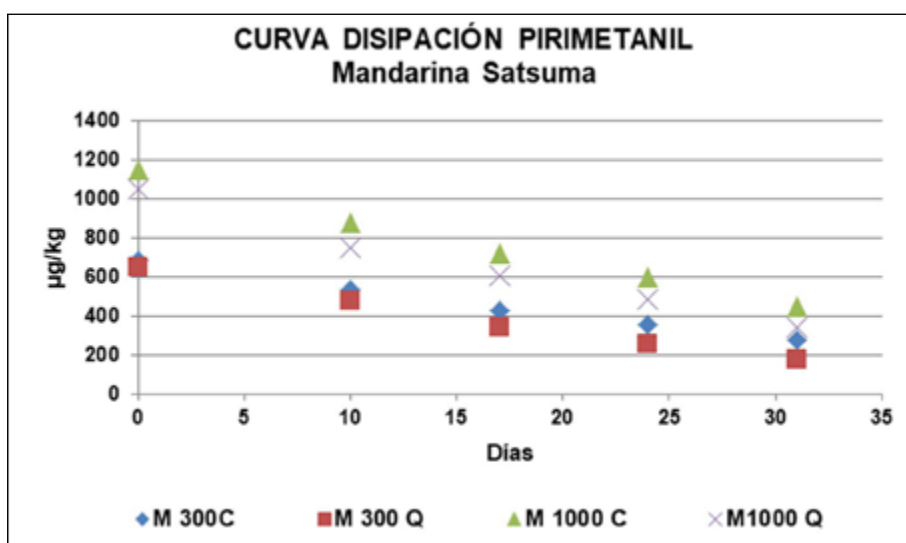


FIGURA 7. Curva de disipación de pirimetanil en Mandarina Satsuma.

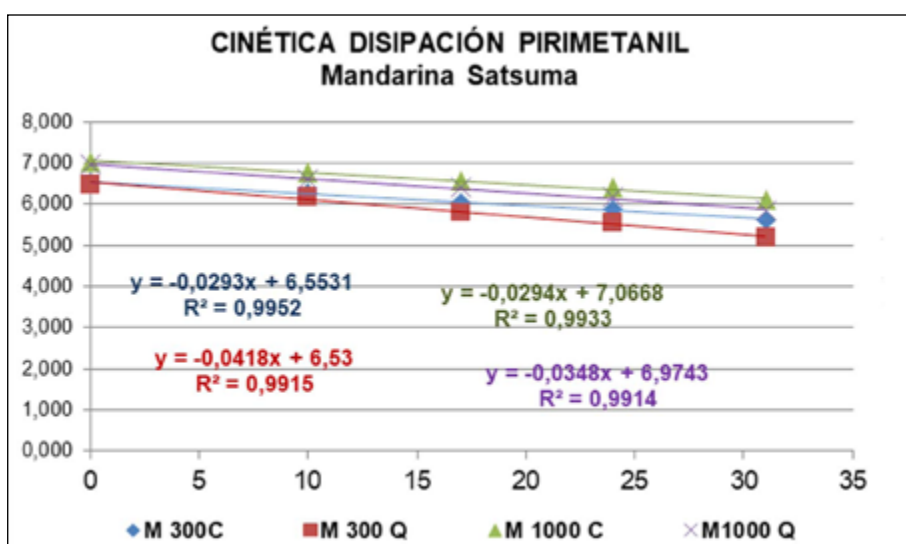


FIGURA 8. Cinética de disipación de pirimetanil en Mandarina Satsuma

TABLA 30. Velocidad de disipación de los residuos de pirimetanil en Mandarina Satsuma.

Tratamientos Mandarina Satsuma	Pendientes	Vida Media (VR <sub>50</sub> )
MS 300 mg/l + cera	0,0293	24
MS 300 mg/l + quitosano	0,0418	17
MS 1000 mg/l + cera	0,0294	24
MS 1000 mg/l + quitosano	0,0348	20

En las siguientes tablas se presenta un resumen de los valores medios obtenidos para las tres variedades cítricas respecto a los porcentajes de persistencia al día 31 (D31) y los correspondientes valores de VR50 para los diferentes tratamientos de poscosecha efectuados.

**TABLA 31.**  $V_{50}$  de los residuos de pirimetanil en las frutas cítricas según los diferentes tratamientos efectuados.

Frutas Cítricas	Tratamientos			
	300 C	300 Q	1000 C	1000 Q
	VR <sub>50</sub>			
Naranja Valencia	24	15	26	18
Mandarina Clementina	<b>21</b>	<b>13</b>	<b>22</b>	<b>17</b>
Mandarina Satsuma	24	17	24	20

**TABLA 32.** Persistencia de los residuos de pirimetanil en las frutas cítricas al día 31 según los diferentes tratamientos efectuados.

Frutas Cítricas	Tratamientos			
	300 C	300 Q	1000 C	1000 Q
	Día 31 de almacenamiento Persistencia de Pirimetanil (%)			
Naranja Valencia	37,7	23,5	44,3	30,4
Mandarina Clementina	<b>34,9</b>	<b>19,9</b>	<b>36,8</b>	<b>27,5</b>
Mandarina Satsuma	40,1	27,6	39,4	32,9

En dichas tablas podemos observar que los valores de persistencia y VR 50 mínimos corresponden a la variedad de mandarina Clementina.

Esta degradación y/o disipación de los residuos en esta variedad puede ser debida factiblemente a la naturaleza del tejido vegetal, fundamentalmente a las características de la corteza, la cual es más delgada y por lo tanto con menor contenido de vesículas oleosas. Otra causa posible son los procesos enzimáticos que ocurren en el interior del fruto, ya que este fungicida tiene la propiedad de ser sistémico y, por lo tanto, al penetrar en el sustrato vegetal se degrada químicamente por el metabolismo propio del fruto.

Se efectuaron los controles de pérdida de peso de las frutas y se observó el número de frutas con podredumbre durante los días de almacenamiento en condiciones controladas. El porcentaje de pérdida de peso fue de aproximadamente un 11 y 13 % para las frutas con recubrimiento de cera y quitosano respectivamente.

Respecto a la incidencia de podredumbre verde se observó que, en general, las frutas a mayor concentración de pirimetanil y recubiertas con quitosano presentaron los menores porcentajes de podredumbre. En particular, el promedio fue de 4 a 0 % para las aplicaciones de 300 y 1000 mg/l de pirimetanil y quitosano respectivamente, y de 13,3 y 11 % para 300 y 1000 mg/l de pirimetanil y con ceras como recubrimiento.

## Conclusiones

Podemos concluir que la persistencia de los residuos de pirimetanil en fruta, expresada en porcentajes medios, presenta diferencias significativas para los diferentes tratamientos. Asimismo, existen diferencias significativas entre las diferentes variedades, aún para una misma dosis del fungicida y el mismo recubrimiento.

Los mayores porcentajes se observan en los que se utiliza como recubrimiento ceras hidrosolubles, esto es factiblemente debido a un mayor bloqueo del fungicida por liposolubilidad en la superficie del fruto. En cambio, los frutos con recubrimiento de quitosano presentan una notable disminución de los porcentajes de persistencia en todo momento del muestreo

Las curvas de disipación en todos los frutos responden a una cinética de primer orden, observándose que la velocidad de disipación es mayor cuando el recubrimiento aplicado es quitosano y respecto a las variedades es la mandarina Satsuma la que presenta menores porcentajes de persistencia, entre 20 y 28 %, factiblemente debido a una mayor actividad enzimática del sustrato vegetal. En los frutos recubiertos con ceras la persistencia fue de 40 a 45 %.

Teniendo en cuenta la reglamentación vigente para los niveles de pirimetanil admitidos en frutas cítricas, de 10 mg/kg respectivamente, los valores observados en el presente trabajo estarían dentro del rango de los valores permitidos. Por otro lado, se destaca que se han utilizado muy bajas concentraciones de fungicida, lográndose el control adecuado de podredumbre y no existiendo daños en la fisiología de los frutos; logrando además una importante minimización de la contaminación.

## Bibliografía

- Albero, B.; Sánchez-Brunete, C. & Tadeo, J.L. (2005). Multiresidue determination of pesticides in juice by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 66, 917-924.
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., Schenck, F., J. (2003). Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce, *J. AOAC Int.* 86(2): 412-431.
- Athanasopolous, P. E., Pappas, C., Kyriakidis, N. V., Thanos, A. (2005). Degradation of methamidophos on sultantina grapes on the vines and during refrigerated storage. *Food Chemistry*, 91:235-240.
- Basa Česnik, H., Gregorcik, A. (2003). Multiresidual analytical method for the determination of pesticide residues in fruit and vegetables.
- Bavcon Kralj, M., Franko, M., Trebse, P. (2007). Photodegradation of organophosphorus insecticides – Investigations of products and their toxicity using gas chromatography–mass spectrometry and AChE-thermal lens spectrometric bioassay. *Chemosphere*, 67(1): 99-107.
- Blasco, C.; Font, G.; Pico, Y. (2006). Evaluation of 10 pesticide residues in oranges and tangerines from Valencia (Spain). *Laboratori de Bromatologia i Toxicologia, Facultat de Farmàcia, Universitat de València, Av. Vicent Andrés Estellés s/n, 46100 Burjassot, Valencia, Spain. Food Control*, 17(11), 841-846.
- Chien, P. J., Sheu, F., Lin, H.R. (2007). Coating citrus (Murcott tangor) fruit with low molecular weight chitosan increases postharvest quality and shelf life. *Food Chem*, 100(3), 1160-1164.
- Da Silva, J. P., Vieira Ferreira, L. F., Da Silva, A. M. (2003). Aqueous photochemistry of pesticides triadimefon and triadimenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154: 293-298.
- Devlieghere, F.; Vermeulen, A. and J. Debevere. (2004). Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables. *Food Microbiology*, 21: 703-714.
- Fenoll, J., Ruiz, E., Hellín, P., Lacasa, A., Flores, P. (2009). Dissipation rates of insecticides and fungicides in peppers grown in greenhouse and under cold storage conditions. *Food Chemistry*, 113(2):727-732.

- Fornes, F., Almela, V.; Abad, M.; Agustí, M. (2005). Low concentrations of chitosan coating reduce water spot incidence and delay peel pigmentation of Clementine mandarin fruit. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(7): 1105-1112.
- Garland, S. M., Menary, R. C., Davies, N. W. (1999). Dissipation of propiconazole and tebuconazole in peppermint crops (*Mentha piperita* (Labiatae)) and their residues in distilled oils. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 47: 294-298.
- Gerard, J.A.; Montti, M.I.T.; Chaulet, M.R.; Raviol, F.H.; Garavello, F.; Subovich, G.E.; Fito, P. (2000). Penetración y Persistencia del Thiabendazole en Naranja Valencia. Series de Ciencia e Ingeniería de Alimentos. Investigación El Postgrado del IAD-DTA. Valencia: Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, p. 241-252. ISBN 84-9705-013-4.
- Guan, H., Brewer, W. E., Morgan, S. L., Stuff, J. R., Whitecavage, J. A., Foster, F. D. (2009). Automated Multi-Residue Pesticide Analysis in Fruits and Vegetables by Disposable Pipette Extraction (DPX) and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Global Analytical Solutions, App Note 1/2009*.
- Juraske R.; Antón A.; Castells F. (2008). Estimating half-lives of pesticides in/on vegetation for use in multimedia fate and exposure models. Department of Chemical Engineering. ETSEQ, Universitat Rovira i Virgili. Av. Països Catalans 26, 43007. Tarragona. Spain.
- Kanetis, L. (2007)(a). Comparative efficacy of the new postharvest fungicides azoxystrobin, fludioxonil, and pyrimethanil for managing citrus green mold. *Plant disease*, 91: 1502-1511.
- \_\_\_\_\_ (b). Optimizing efficacy of new postharvest fungicides and evaluation of sanitizing agents for managing citrus green mold. *Plant disease*, 92: 261-269.
- Kwon, H., Letohay, S.J., Geis-Asteggiante, L. (2012). Variability of matrix effects in liquid and gas chromatography-mass spectrometry analysis of pesticide residues after QuEChERS simple preparation of different food crops. *Journal of Chromatography A*, 1270:235-245.
- Lado, J., Luque, E., Blanco, O., Pérez Faggiani, E. (2011). Evaluación de alternativas para el control poscosecha de aislamientos de *Penicillium digitatum* resistentes a imazalil. *Agrociencia Uruguay*, Vol. 15(1): 55-63.
- Lesueur, C., Knittl, P., Gartner, M., Mentler, A. & Fuerhacker, M. (2008). Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method. *Food Control*, 19, 906-914.
- Li, W., Qiu, S. P., Wu, Y. J. (2008). Triazophos residues and dissipation rates in wheat crops and soil. *Ecotoxicology and environmental safety*, 69: 312-316.
- Matthies, M., Witt, J., Klasmeier, J. (2008). Determination of soil biodegradation half-lives from simulation testing under aerobic laboratory conditions: A kinetic model approach. *Environmental Pollution*, 156: 99-105.
- Montti, M.T.; Gerard, J.; Chaulet, M. (1998). "Penetración y Persistencia del Thiabendazole en Naranja Valencia y Jugos Concentrados". *Estratto da Essenze - Derivati Agrumari - Anno LXVIII n.2*, 124-139.
- Nguyen, T. D., Yu, J. E., Lee, D. M. & Lee, G.H. (2008). A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry. *Food Chemistry*, 110, 207-213.
- No, H.K., Meyers, S.P., Prinyawiwatkul, W. and Z. Xu. (2007). Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: A Review. *Journal Food Science*, 27: 87-100.
- Osman Khaled, A., Ibrahim Gamal, H., Askar Anmad, I., Abdul Rahman, A., Alkhail Aba. (2008). Biodegradation kinetics of dicofol by selected microorganisms. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 91: 180-185.
- Pei, J., Han, J., Mortazavi-Asl, B., Wang, J., Pinto, H., Chen, Q., Dayal, U., Hsu, M. (2004). Mining sequential patterns by pattern-growth: the PrefixSpan approach. *IEEE Transactions on Knowledge and data engineering*, 16(11): 1424-1440.

- Pose-Juan, E, Cancho-Grande, B., Rial-Otero, R., Simal-Gándara, J. (2006). The dissipation rates of cyprodinil, fludioxonil, procymidone and vinclozoline during storage of grape juice. *Food Control*, 17(12): 112-1017.
- QuEChERS Methodology: AOAC Method. Q-sep™ Packets-cat.# 26237 and 26238.
- Salvestrini, S., Di Cerbo, P., Capasso, S. (2002). Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere*, 48: 69-73.
- Smilanick, J. L., Mansour, M. F., Mlikota-Gabler, F. (2005). Influence of pH and NaHCO<sub>3</sub> on effectiveness of imazalil to inhibit germination of *Penicillium digitatum* and to control postharvest green mold on citrus fruit. *Plant Disease*, 89(6): 640-648.
- Tariq, M. I., Afzal, S., Hussain, I. (2006). Degradation and persistence of cotton pesticides in Sandy loam soils from Punjab, Pakistan. *Environmental Research*, 100: 184-196.
- Thom, E., Ottow, J. C. G., Benckiser, G. (1997). Degradation of the fungicide difenoconazole in a silt loam soil as affected by pretreatment and organic amendment. *Environmental Pollution*, 96(3): 409-414.
- Valencia-Chamorro, Rojas Argudo C.; Pérez Gago M.B. y L. Palou (2008). Efecto del recubrimiento con quitosano en el control de las podredumbres verdes y azul de los cítricos. Oria R. Val J. y A Ferrer (Eds.) En: Avances en maduración y postrecolección de frutas y hortalizas. Editorial Acribia, Zaragoza, p. 488-495.
- Walter, M., Harris-Virgin, P., Morgan, C. Stanley, J., Boyd-Wilson, K. S. H., Langford, G. I., Moore, M. S. (2005). Fungicides for control of flower and berry infections of *Botrytis cinerea* in boysenberry. *Crop Protection*, 24: 625-631.
- Wei Li, Shao-Ping Qiu, Yi-Jun Wu. (2008). Triazophos residues and dissipation rates in wheat crops and soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69: 312-316.
- Walorczyk, S. & Gnusowski, B. (2009) Development and validation of a multi-residue method for the determination of pesticides in honeybees using acetonitrile-based extraction and gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216, 6522-6531.
- Wilkowska, A.; Biziuk, M. (2011). Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology. Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, G. Narutowicza Street 11/12, 80-233 Gdansk, Poland. *Food Chemistry* 125, 803-812.
- Yi, X., Lu, Y. (2006). Residues and dynamics of probenazole in rice field ecosystem. *Chemosphere*, 65: 639-643.

**PID 8065 Denominación del Proyecto**

Fortalecimiento de un laboratorio de investigación y desarrollo e innovación de residuos de plaguicidas en cítricos y arándanos de la región

**Directora del proyecto**

MONTTI, María Isabel Tatiana

**Unidad Ejecutora**

Facultad de Ciencias de la Alimentación (UNER)

**Dependencia**

Universidad Nacional de Entre Ríos

**Integrantes del Proyecto**

RAVIOL, Fabricio H.; SUBOVICH, Gladys E.; MUNITZ, Martín S.; WILLIMAN, Celia; ROSALES, Ricardo J.; BORDET, Facundo H.; ALBERINI, Ivana C.; MARTINEZ, Horacio J.; ROUSSERIE, Hilda F.; SUAREZ, Gustavo D. LOCASO, Delia E.; MALLERET, Antonio D. QUINTEROS, Carlos F.; VISIGLIO, Silvia B., ZAPATA, Luz M.

**Fechas de iniciación y de finalización efectivas**

12/12/2012 y 11/06/2017

Aprobación del Informe Final por Resolución C.S. N° 315/17  
(03/10/2017)

[«« VOLVER AL INICIO](#)