



Disipación de Pirimifós-metil y Diclorvós aplicados durante el almacenamiento de granos de maíz (*Zea mais* L.)

Strada Julieta¹, Ricca Alejandra², Rojas Dante², Nassetta Mirtha³, Bruno Cecilia⁴, Balzarini Mónica⁴, Conles Martha⁵, Cristos Diego² y Martinez María José⁶

¹ CONICET-INTA Manfredi- Ruta Nacional N° 9 Km 636- Cp 5988. Manfredi, Córdoba. Arg.

² Laboratorio de Contaminantes Químicos ITA-CNIA. Castelar, Buenos Aires. ³ ISEA-UNC. ⁴ CONICET- Estadística y Biometría- FCA-UNC. ⁵ Terapéutica Vegetal- FCA-UNC. ⁶ Laboratorio de Calidad de Granos- INTA Manfredi.

e-mail: strada.julieta@inta.gob.ar

RESUMEN

El control de los insectos plaga que atacan a los granos almacenados es imprescindible por los daños directos que causan a los productos de consumo y porque los estándares de comercialización argentinos prohíben la venta de mercaderías con insectos vivos. Sin embargo las aplicaciones de plaguicidas deben realizarse de manera que no se generen residuos en los granos por encima de los límites permitidos. El Límite Máximo de Residuos (LMR) es la máxima concentración de residuos de un plaguicida, permitida legalmente en productos destinados a la alimentación y tiene por finalidad lograr que los alimentos sean toxicológicamente aceptables. Los objetivos del presente trabajo fueron analizar la dinámica de disipación de los insecticidas pirimifós-metil y diclorvós aplicados durante el almacenamiento de granos de maíz considerando las recomendaciones de uso para la República Argentina y comparar los niveles finales de residuos obtenidos con los LMR establecidos por las legislaciones nacionales e internacionales. Los ensayos experimentales fueron realizados en la EEA INTA Manfredi, provincia de Córdoba en el 2010 por un período de 120 días. Se colocaron 13 kg de granos de maíz en tarros plásticos y se les aplicó una dosis de 10 cm³/t de pirimifós-metil y de 20 cm³/t de diclorvós. Se realizaron tres repeticiones por tratamiento y testigos sin la aplicación de plaguicidas. Las muestras se tomaron a los 2, 30, 60, 90 y 120 días después de la aplicación. Para la extracción de los plaguicidas del tejido vegetal se utilizó la técnica de QuEChERS y la determinación de residuos se realizó mediante cromatografía gaseosa de alta resolución con detector de masa. Los residuos de los plaguicidas se expresan en microgramos de plaguicida por gramo de granos (µg/g). Los porcentajes de desaparición de residuos y las tasas de disipación diarias fueron diferentes en los dos principios activos. Los residuos de pirimifós-metil a las 48 horas de la aplicación, período de carencia recomendado, fueron de 5,1±0,42 µg/g, encontrándose por debajo de los LMR establecidos por SENASA (10 µg/g), los EUA (8 µg/g) y *Codex Alimentarius* (7 µg/g) y superando el LMR de la UE (5 µg/g). Para diclorvós los residuos a los 30 días, que es el período de carencia, alcanzaron valores de 2,97±0,27 µg/g, los cuáles se encontraron por debajo de los LMR de SENASA y *Codex Alimentarius* (5 µg/g) pero superaron el LMR para la UE (0,01 µg/g), requiriendo una espera de 90 días para alcanzar valores adecuados.

Insecticidas, granos, curvas de disipación, Límite Máximo de Residuos, Argentina

1. INTRODUCCIÓN

Los granos de cultivos extensivos luego de la cosecha son en general almacenados hasta el momento de su comercialización. La calidad y el rendimiento de los granos durante el almacenamiento puede verse afectado por el ataque de insectos, ácaros y roedores. Los insectos y ácaros utilizan a los granos y harinas como alimento y los ensucian con sus excrementos, huevos, despojos larvales, capullos vacíos e hilos de seda (FAO, 2013). Controlar estas plagas es imprescindible no sólo por los daños directos que causan en los granos, sino también porque los estándares de comercialización argentinos prohíben la venta de mercaderías con insectos vivos (Carpaneto *et al.*, 2013). Los insecticidas utilizados en pulverizaciones para el control de estas plagas son principios activos pertenecientes a los grupos químicos de los organofosforados como mercaptotión, diclorvós, clorpirifós-metil y pirimifós-metil y piretroides como la permetrina, deltametrina y lambacialotrina (Aldana Madrid *et al.*, 2008; Casini y Santajuliana, 2008; Novo *et al.*, 2014).

Estos tratamientos con insecticidas sobre los granos pueden generar residuos que conducen a diversos problemas con la salud y la comercialización si no son correctamente realizados. En la Argentina, el organismo que regula la utilización de plaguicidas y la cantidad de residuos permitidos, es el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA), dependiente del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación. Sin embargo, la investigación sobre medidas orientadas a prevenir cantidades inadecuadas de residuos de plaguicidas aplicados en los granos almacenados es aún insuficiente en nuestro país.

Existen en la bibliografía numerosos estudios sobre la dinámica de disipación de plaguicidas en productos almacenados, ya que se considera que la problemática de los residuos se agrava, tanto por el momento de su aplicación que en general es más cercano a su consumo, como porque en su disipación intervienen en menor medida los agentes meteorológicos tales como humedad relativa y temperatura. En este caso los factores que afectan la cantidad de los residuos son principalmente el tipo de plaguicida y su grupo químico, la dosis de aplicación y las características de la aplicación y del sustrato vegetal, como así también las características del almacenamiento y el tiempo transcurrido (Coscollá, 1993).

Por residuo de plaguicida se entiende cualquier sustancia especificada presente en alimentos, productos agrícolas o alimentos para animales como consecuencia del uso de un plaguicida (*Codex alimentarius*, 2013). El Límite Máximo de Residuos (LMR) es la concentración máxima de residuos de un plaguicida (expresada en $\mu\text{g/g}$, mg/kg o ppm), permitida legalmente en la superficie o la parte interna de productos de alimentación para consumo humano y de piensos. Los LMR tienen por objetivo lograr que los alimentos sean toxicológicamente aceptables (*Codex alimentarius*, 2013). El tiempo de carencia de un determinado plaguicida es el tiempo que debe transcurrir entre la última aplicación y el consumo a fin de asegurar que los niveles de residuos se encuentren por debajo de los LMR establecidos (CASAFE, 2013). Los LMR varían entre las legislaciones por lo tanto se debe ser cuidadosos al momento de la elección de principios activos considerando no solo los estándares de calidad propios sino de los países a los cuáles se destinan los alimentos producidos. Existen trabajos que aseguran que luego de largos períodos de almacenamiento los niveles de residuos de plaguicidas en los granos disminuyen notoriamente encontrándose reducciones de hasta el 85% de los niveles iniciales (Holland *et al.*, 1994; Kaushik *et al.*, 2009) en función de las condiciones de almacenamiento, en especial la temperatura y humedad relativa, el principio activo, la presencia de luz y el tipo de granos almacenados (El-Behissy *et al.*, 2001; Morton *et al.*, 2001).

Por estos motivos, los objetivos del presente estudio fueron analizar la dinámica de disipación de insecticidas aplicados durante el almacenamiento de granos de maíz, considerando las “Buenas Prácticas Agrícolas” en la aplicación de plaguicidas para la región central de Argentina y comparar los niveles finales de residuos obtenidos con los LMR establecidos por las legislaciones nacionales e internacionales a fin de asegurar la inocuidad de los alimentos producidos desde el punto de vista de la contaminación por plaguicidas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos experimentales fueron realizados en la Estación Experimental Agropecuaria (EEA) del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) ubicado en la localidad de Manfredi (Latitud 31° 49' y Longitud 63° 46'), Provincia de Córdoba, República Argentina. Para los ensayos se dispuso de un galpón con techo y paredes de chapa de zinc debidamente acondicionado con estanterías de aluminio. Para simular las condiciones de almacenamiento, volúmenes de 13 Kg de granos de maíz se colocaron en baldes plásticos negros de 20 litros de capacidad con sus respectivas tapas perforadas para permitir el intercambio gaseoso. El porcentaje de humedad de los granos fue del 14%. Las condiciones de almacenamiento de los granos se mantuvieron estables en un rango de temperaturas entre 20-25 °C y humedad relativa entre el 40% y 60%, tales registros se controlaron semanalmente con un termohigrómetro.

Para realizar la aplicación se colocaron los granos sobre una placa de polietileno de 100 micrones, obteniendo una profundidad de capa de grano de 1 cm para lograr homogeneidad en la distribución del producto insecticida. Las aplicaciones fueron realizadas con pulverizador manual tipo Gerber de 1,5 litros de capacidad.

El armado de los ensayos se realizó el día 1° de septiembre de 2010 (día 0) y ese mismo día se aplicaron los principios activos. Los insecticidas utilizados fueron pirimifós-metil (Actellic® 50 CE) (EC, 50%) y diclorvós (DDVP) (BAFOX®) (EC, 100%). Las dosis elegidas fueron las máximas recomendadas en la etiqueta de cada producto siendo para pirimifós-metil de 10 cm³/t de granos en 500 cm³ de agua y para diclorvós de 20 cm³/t granos en 1000 cm³ de agua (CASAFE, 2013). Se calculó el depósito teórico del principio activo (g/t) que se supone quedó en los granos inmediatamente tras la aplicación, en base a la concentración de ingrediente activo que tiene cada formulación comercial de los insecticidas ensayados (Tabla 1). Se aplicó un diseño experimental en bloques completamente aleatorizados con estructura factorial de los tratamientos con tres repeticiones. Todos los ensayos contaron con un tratamiento testigo por triplicado sin aplicación de plaguicidas.

Los granos tratados se almacenaron por un período de 120 días durante los cuáles se fueron tomando muestras con calador apropiado siguiendo las directivas establecidas por las Normas IRAM (IRAM 23003-5, 1992) para muestreo de residuos de plaguicidas en cereales, semillas oleaginosas y sus subproductos; tomando muestras a los 2, 30, 60, 90 y 120 días desde la aplicación a fin de poder cuantificar los residuos presentes y caracterizar las curvas de disipación para cada uno de los principios activos (Tabla 1). Las muestras fueron conservadas en freezer a -30°C para su posterior análisis.

Tabla 1. Principios activos aplicados, dosis, depósitos teóricos, fecha de aplicación y tiempo entre aplicación y muestreo, en los ensayos experimentales de aplicación de insecticidas en almacenamiento de granos de maíz.

Principios activos	Dosis teórica (cm ³ /t)	Depósito teórico del principio activo (g/t)	Fecha de aplicación (día cero)	Tiempo desde la aplicación (días)	Fecha de muestreo
Pirimifós-metil (50%)	10	5	01/09/2010	2	03/09/2010
				30	01/10/2010
				60	01/11/2010
				90	01/12/2010
				120	05/01/2011
Diclorvós (100%)	20	20	01/09/2010	2	03/09/2010
				30	01/10/2010
				60	01/11/2010
				90	01/12/2010
				120	05/01/2011

Para la extracción de los plaguicidas del tejido vegetal se utilizó la técnica de QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged & Safe) (Anastassiades and Lehotay, 2003). La técnica ha sido desarrollada para matrices con contenidos de humedad superiores al 75% por lo cual en la bibliografía se recomienda la adición de agua hasta alcanzar un contenido de humedad del homogeneizado de al menos el 80% (Lehotay, 2006; Mastovska *et al.*, 2010). Una vez hidratada la muestra se realizó la “fase de extracción” mediante la adición de acetoneitrilo seguido por el agregado de MgSO₄ y NaCl (“tubo de extracción”). Se realizó un centrifugado y luego una “fase de limpieza” o *clean up* de la muestra mediante la incorporación de MgSO₄, PSA y C18 (“tubo de limpieza”), seguido por una etapa de centrifugado y extracción del sobrenadante. El proceso de concentración de las muestras se realizó en baño maría bajo corriente de nitrógeno para evitar la oxidación y la introducción de agua u otros contaminantes. Luego se reconstituyó la muestra con tolueno debido a su mayor estabilidad en el almacenamiento.

El ajuste y puesta a punto de la metodología fue realizada por el equipo de trabajo del Laboratorio de Contaminantes Químicos del Instituto de Tecnología de Alimentos del Centro de Investigaciones Agropecuarias (CNIA) de INTA en la Localidad de Castelar, Provincia de Buenos Aires a cargo de la Dra. Alejandra Ricca (Ricca *et al.*, 2009; Ricca *et al.*, 2011). El procesamiento de las muestras se realizó en el Laboratorio de Calidad de Granos de INTA Manfredi a cargo de la Dra. María José Martínez. A su vez se realizaron las pruebas de validación para la técnica analítica y se determinaron los Límites de Detección y Límites de Cuantificación verificando su utilidad para el fin propuesto.

La determinación de residuos de plaguicidas se realizó mediante cromatografía gaseosa de alta resolución con detector de masa en el Laboratorio de Contaminantes Químicos de ITA-INTA Castelar mediante un cromatógrafo gaseoso Perkin Elmer, modelo Clarus 600 con puerto de inyección con vaporizador de temperatura programable y control programable del sistema neumático con inyección de grandes volúmenes y muestreador automático. Columna capilar marca Varian, modelo Factor Four VF-5ms de 30 m x 0,25 mm (id, 0.25 µm) de fase estacionaria (95%) dimetil-(5%) difenil polisiloxano de bajo sangrado. Helio 5.0 de pureza. El cromatógrafo se encuentra acoplado a un espectrómetro de masas con fuente de ionización por impacto electrónico, analizador cuadrupolar, con prefiltro cuadrupolar y un

detector. Los resultados de los análisis se expresan en microgramo de plaguicidas por gramo de material vegetal ($\mu\text{g/g}$) equivalente a miligramos de plaguicida por kilogramo de material vegetal (mg/kg) o partes por millón (ppm).

En los dos tratamientos realizados se analizaron la media y desvío estándar de los niveles de residuos a los 2, 30, 60, 90 y 120 días desde la aplicación, el porcentaje de desaparición de los residuos, tomando como 100% de los residuos el valor a los dos días desde la aplicación (0% de desaparición de los residuos) y la tasa de disipación diaria (TDD), calculada como la diferencia de los residuos obtenidos entre las mediciones sucesivas dividido el total de días transcurridos entre éstas, este parámetro se mide en microgramos de plaguicida por gramo de material vegetal por día ($\mu\text{g.g}^{-1}/\text{día}$).

El análisis estadístico de los datos obtenidos se realizó a través de un análisis de la varianza teniendo en cuenta que las mediciones estaban correlacionadas por lo que se ajustó un modelo lineal mixto sujeto específico con comparaciones múltiples de LSD Fisher con un nivel de significancia del 5% (Infostat, 2013). Se analizó la influencia de los días desde la aplicación sobre el nivel de residuos de cada principio activo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Residuos de pirimifós-metil

El principio activo pirimifós-metil pertenece al grupo químico de los organofosforados. Según las recomendaciones para su uso, no se establecen períodos de carencia para dicho principio activo pero se recomienda dejar transcurrir de 20 a 30 horas entre la aplicación y el consumo (Novo *et al.*, 2014). No obstante, hay trabajos que señalan que el amplio período de protección de este producto guarda relación con la persistencia de sus residuos (Lucini and Molinari, 2011).

Los niveles de residuos de pirimifós-metil en las muestras de granos de maíz presentaron una dinámica de disipación en la cual a medida que transcurrieron los días desde la aplicación los niveles de residuos disminuyeron. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla 2 y Figuras 1, 2 y 3.

Tabla 2. Dinámica de disipación de residuos de pirimifós-metil aplicado durante el almacenamiento de granos de maíz durante un período de 120 días desde la aplicación (LMR SENASA= 10 $\mu\text{g/g}$)

Tiempo desde la aplicación (días)	Residuos ($\mu\text{g/g}$) Media \pm D.E.*	Desaparición de los Residuos (%)**	Tasa de disipación diaria ($\mu\text{g.g}^{-1}/\text{día}$)***
2	5,10 \pm 0,42 a ¹	0	0,056
30	3,54 \pm 0,43 b	30,6	0,067
60	1,52 \pm 0,31 c	70,2	0,0027
90	0,72 \pm 0,23 d	85,9	0,0024
120	<LC	100	

*Valores de media \pm desvío estándar de tres repeticiones por tratamiento ($\mu\text{g/g}$). **Porcentaje de desaparición de residuos respecto a los residuos iniciales a los 2 días (100% de los residuos). ***Corresponde a la diferencia en los niveles de residuos entre mediciones consecutivas dividido el total de días transcurridos ($\mu\text{g.g}^{-1}/\text{día}$). ¹Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$) entre tiempos desde la aplicación.

Ref: ND= no detectado ($LD = 0,006 \mu\text{g/g}$), <LC menor al Límite de Cuantificación ($LC = 0,012 \mu\text{g/g}$).

Los residuos de pirimifós-metil en granos de maíz encontrados a los dos días de la aplicación superan levemente al depósito teórico inicial esperado (5 $\mu\text{g/g}$) de acuerdo al porcentaje de principio activo aplicado en la dosis. Sin embargo, se encontraron por debajo

del LMR aceptado por SENASA (10 µg/g), los EUA (8 µg/g) y *Codex alimentarius* (7 µg/g) a partir de 2 días desde la aplicación, mientras que superarían levemente a los establecidos para la UE (5 µg/g). Se encontró influencia estadísticamente significativa ($p < 0.05$) de los días desde la aplicación sobre el nivel de residuos a los 2, 30, 60 y 90 días y los residuos se encontraron por debajo del Límite de Cuantificación (LC=0,012 µg/g) a los 120 días (Tabla 2 y Figura 1).

Otros autores han encontrado menores tasas de disipación de pirimifós-metil aplicado en almacenamiento (Holland *et al.*, 1994; Kaushik *et al.*, 2009). Singh y Chawla (1980) encontraron un 50% del contenido inicial de residuos tras 6 meses de almacenamiento en cereales como trigo, maíz y arroz. Al respecto, Yeboah *et al.* (1992), detectaron valores del 87% de disminución después de 8 meses en granos de maíz. En estudios similares se han detectado residuos entre un 35% y 54% de la concentración inicial después de 127 a 270 días de almacenamiento en trigo (White *et al.*, 1997; Balinova *et al.*, 2006; Fleurat-Lessard *et al.*, 2007; Lucini and Molinari, 2011). Uygun *et al.* (2008) llegaron a la conclusión de que el almacenamiento no fue suficientemente eficaz para reducir los residuos por debajo de los LMR establecidos.

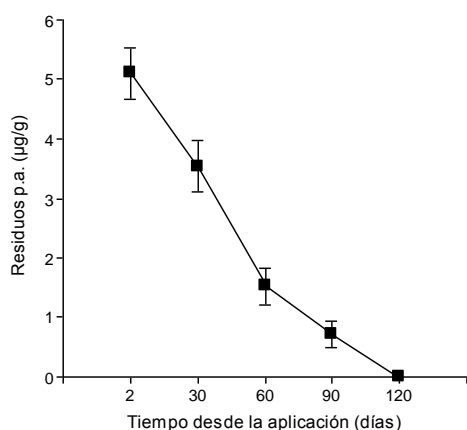


Fig. 1. Curva de disipación (medias y DE) de residuos de pirimifós-metil en granos de maíz almacenados a los 2, 30, 60, 90 y 120 días desde la aplicación. LMR SENASA= 10 µg/g.

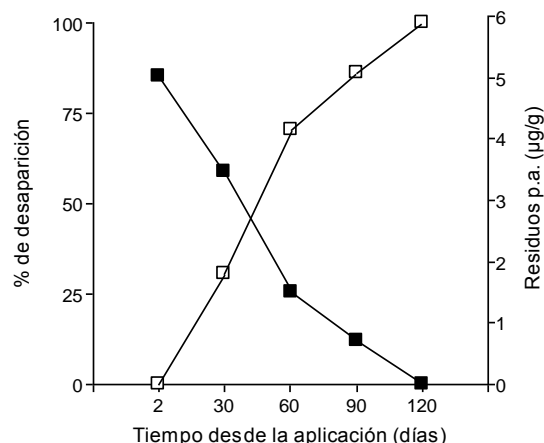


Fig. 2. Porcentaje de desaparición de residuos (cuadrados blancos) y nivel de residuos (cuadrados negros) de pirimifós-metil en granos de maíz almacenados a los 2, 30, 60, 90 y 120 días tras la aplicación

En estudios de disipación de pirimifós-metil en granos de maíz, Sgarbiero *et al.* (2003), reportaron la persistencia del insecticida en los primeros 30 días después de la aplicación, con aproximadamente un 17% de reducción y degradación se acentuada entre los 30 y 60 días, presentando una reducción de alrededor del 56% de los residuos iniciales, es decir valores menores a los encontrados en el presente estudio (70% de reducción a los 60 días) (Figura 2).

Considerando que la cinética de disipación consta de tres fases, la “fase de desprendimiento” debida a causas mecánicas; la “fase de degradación” por causas físicas y químicas; y por último la “fase de persistencia” determinada por el bloqueo del plaguicida en el vegetal (Coscollá, 1993), es posible establecer a partir de la TDD calculada para pirimifós-metil en granos de maíz (Figura 3) las fases anteriormente descritas.

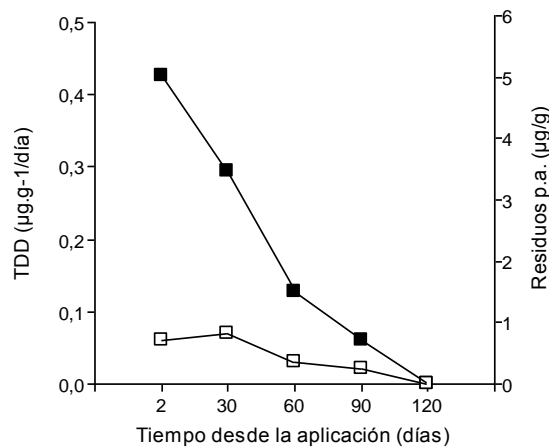


Fig. 3. Tasa de disipación diaria (cuadrados blancos) y nivel de residuos (cuadrados negros) de pirimifós-metil en granos de maíz almacenados a los 2, 30, 60, 90 y 120 días tras la aplicación

Durante el período de 2 a 30 días y de 30 a 60 días se encontraron valores de TDD más altos, coincidiendo con la “fase de degradación”, siendo de $0,056 \mu\text{g.g}^{-1}/\text{día}$ y $0,067 \mu\text{g.g}^{-1}/\text{día}$ respectivamente. Los valores disminuyeron a medida que transcurrió el tiempo desde la aplicación, siendo de $0,027 \mu\text{g.g}^{-1}/\text{día}$ entre los 60 y 90 días y de $0,024 \mu\text{g.g}^{-1}/\text{día}$ entre los 90 y 120 días, considerando estos como la “fase de persistencia”.

En otros estudios en muestras de granos de maíz y alimentos obtenidas en mercado los residuos de pirimifós-metil fueron los más frecuentes, lo que puede deberse a la gran cantidad de aplicaciones en poscosecha, y si bien, los niveles encontrados no excedían los LMR, es importante considerar que pueden ser dañinos por el “efecto cóctel” de varios plaguicidas en el cuerpo, en el cuál pequeñas cantidades acumuladas de estos contaminantes pueden potenciar sus efectos adversos sobre la salud debido a fenómenos combinados de adición o sinergismo (González Curbelo *et al.*, 2012; Ogah and Coker, 2012).

3.2. Residuos de diclorvós

El insecticida diclorvós también pertenece al grupo químico de los organofosforados, posee una alta tensión de vapor lo que le otorga la capacidad de eliminar rápidamente a los insectos por acción inhalatoria, haciéndolo apropiado para su uso en lugares cerrados, sin embargo, debido a esta propiedad tiene poca persistencia, concediendo a los granos almacenados un período de protección de 15 días. Según las recomendaciones para su uso, el período de carencia se establece entre 20 y 30 días desde la aplicación siendo de 20 días para la dosis menor de $10 \text{ cm}^3/\text{t}$ y 30 días para $20 \text{ cm}^3/\text{t}$, dosis utilizada en el presente estudio (Novo *et al.*, 2014).

Tabla 3. Dinámica de disipación de residuos de diclorvós aplicado durante el almacenamiento de granos de maíz durante un período de 120 días desde la aplicación (LMR SENASA= 5 µg/g)

Tiempo desde la aplicación (días)	Residuos (µg/g) Media±D.E.*	Desaparición de los Residuos (%) **	Tasa de disipación diaria (µg.g ⁻¹ /día)***
2	9,27±1,78 a ¹	0	0,225
30	2,97±0,27 b	68	0,086
60	0,38±0,15 c	95,9	0,012
90	0,02±0,02 c	99,8	0,001
120	<LC	100	

*Valores de media ± desvío estándar de tres repeticiones por tratamiento (µg/g). **Porcentaje de desaparición de residuos respecto a los residuos iniciales a los 2 días (100% de los residuos). ***Corresponde a la diferencia en los niveles de residuos entre mediciones consecutivas dividido el total de días transcurridos (µg.g⁻¹/día). ¹Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$) entre tiempos desde la aplicación.

Ref: ND= no detectado (LD = 0,003 µg/g), <LC menor al Límite de Cuantificación (LC = 0,006 µg/g).

Los niveles iniciales de residuos encontrados a los dos días de la aplicación son menores al depósito teórico esperado de 20 g/t, lo cuál podría relacionarse a la alta volatilidad de este principio activo (Tabla 3 y Figuras 4, 5 y 6).

Los residuos de diclorvós en granos de maíz superaron el LMR establecido por SENASA y *Codex alimentarius* (5 µg/g) a los 2 días desde la aplicación, encontrándose diferencias significativas ($p < 0,05$) en los niveles de residuos a los 2, 30, 60 y 90 días. Los valores disminuyeron por debajo de este LMR a los 30 días desde la aplicación con lo cuál estos granos cumplirían con la reglamentación de SENASA una vez transcurrido el período de carencia de 30 días (Fig. 4). Sin embargo si comparamos estos valores con el LMR establecido para la UE en 0,01 µg/g, considerando la TDD, deberían transcurrir más de 90 días para alcanzar un valor adecuado de residuos, lo cuál es importante cuando los granos se destinan a la exportación a dicho mercado. Los valores de residuos encontrados a los 120 días se encontraron por debajo del Límite de Cuantificación del método (0,006 µg/g) (Figura 4).

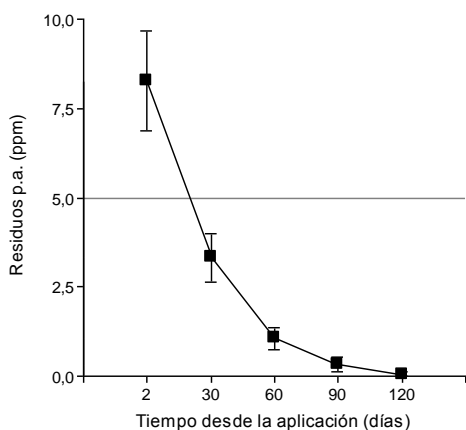


Fig. 4. Curva de disipación (medias y DE) de residuos de diclorvós en granos de maíz almacenados a los 2, 30, 60, 90 y 120 días desde la aplicación. LMR SENASA= 10 µg/g.

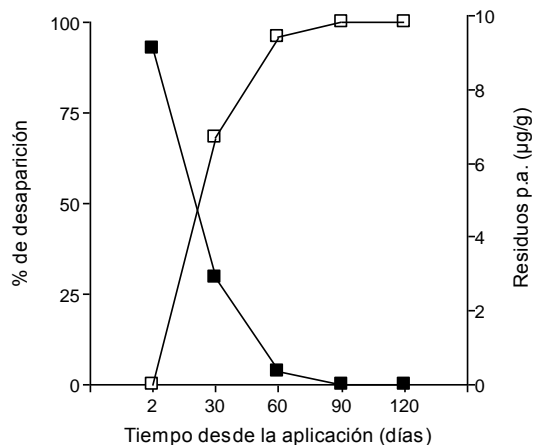


Fig. 5. Porcentaje de desaparición de residuos (cuadrados blancos) y nivel de residuos (cuadrados negros) de diclorvós en granos de maíz almacenados a los 2, 30, 60, 90 y 120 días tras la aplicación

En estudios anteriores, realizados por los autores, se han reportado niveles de residuos de diclorvós en muestras de ensayos experimentales en maíz, por debajo del LMR a los 60 y 90 días desde la aplicación, confirmándose la influencia de los días de almacenamiento sobre el nivel de residuos (Strada *et al.*, 2012). En estudios realizados en trigo se han obtenido resultados similares con niveles de residuos aceptables en condiciones de almacenamiento a 25°C y 12% de humedad de los granos (Elms *et al.*, 1972) y residuos menores a 5 ppm a los 7 días y niveles no detectables tras 30 días de almacenamiento (Cogburn and Simonaitis, 1975;). Sin embargo estos estudios son antiguos y no deberían utilizarse como una referencia actual debido al gran avance en materia analítica en la determinación de residuos de plaguicidas y la mayor exigencia en los estándares de inocuidad alrededor del mundo.

Los porcentajes de desaparición de residuos fueron del 68% a los 30 días, 95,9% a los 60 días, 99,8% a los 90 días y 100% a los 120 días desde la aplicación (Figura 5), lo cual concuerda con estudios previos que revelan una disminución de los residuos de diclorvós del 96% entre los 60 días y 90 días (Strada *et al.*, 2012).

La TDD de los residuos fue mayor entre los 2 y 30 días siendo de 0,225 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}/\text{día}$ considerada la “fase de degradación” y disminuyó a medida que transcurrió el tiempo desde la aplicación, siendo de 0,086 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}/\text{día}$ entre los 30 y 60 días, de 0,012 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}/\text{día}$ entre los 60 y 90 días y de 0,01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}/\text{día}$ entre los 90 y 120 días siendo la “fase de persistencia” (Figura 6). La vida media reportada para diclorvós en trigo es de 2 semanas en condiciones de almacenamiento con una temperatura de 30°C y 50% de humedad relativa (Desmarchelier citado por Holland, 1994). En este estudio, utilizando la TDD máxima la vida media calculada fue de 20 días (Figura 6).

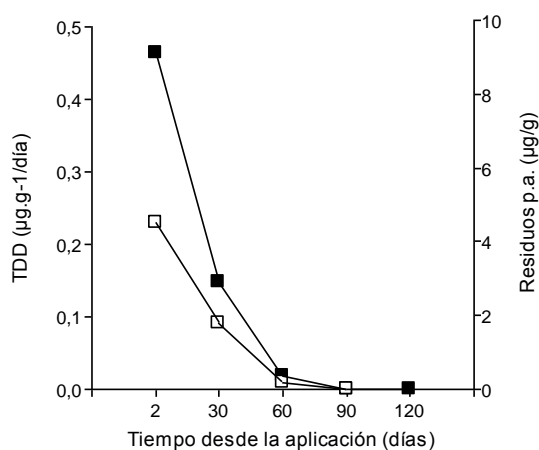


Fig. 6. Tasa de disipación diaria (cuadrados blancos) y nivel de residuos (cuadrados negros) de diclorvós en granos de maíz almacenados a los 2, 30, 60, 90 y 120 días tras la aplicación.

Si bien en el presente estudio los niveles de residuos fueron aceptables una vez transcurrido el período de carencia, en estudios de monitoreo en otros países realizados por Ogah y Coker (2012), se han detectado residuos de diclorvós en un 37 % de las muestras de

maíz comercial y el 4% de estas excedían el LMR establecido (de 2 mg/kg para el estudio en cuestión), por lo cual estos alimentos estarían adulterados ya que contenían cantidades ilegales de residuos, lo cual puede ser debido a un abuso en la aplicación de estos insecticidas y producir problemas de comercio internacional considerando el estándar de cada país.

El “período de carencia teórico o intervalo de seguridad” en este estudio experimental para granos de maíz, considerando la TDD calculada entre los 2 y 30 días ($0,225 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}/\text{día}$), sería de 19 días desde la aplicación para llegar al LMR de $5 \mu\text{g}/\text{g}$ coincidiendo con lo establecido como período de carencia (20 a 30 días) de acuerdo a lo establecido en las “Buenas Prácticas agrícolas de aplicación” y los LMR para Argentina, sin embargo según lo anteriormente discutido es necesario considerar los estándares de inocuidad requeridos por otros países si las partidas de granos se destinaran a la exportación.

4. CONCLUSIONES

-Para mantenerse dentro de los LMR exigidos por la legislación Argentina, las aplicaciones de insecticidas en granos almacenados deben realizarse siempre considerando las recomendaciones para su uso. Los niveles de residuos de los principios activos estudiados siguen una dinámica de disipación en la cuál a medida que transcurre el tiempo desde la aplicación los niveles de residuos disminuyen. Los porcentajes de desaparición de residuos y las TDD fueron variables entre los principios activos en estudio.

-Las aplicaciones de pirimifós-metil en granos de maíz para el control de plagas en granos almacenados, en la dosis recomendada para el máximo período de protección, no generan en los granos residuos por encima del LMR establecido por SENASA a las 48 horas desde la aplicación tras lo cual se considera cumplido el período de espera mínimo para el consumo. También cumplirían con los límites establecidos para los EUA y *Codex alimentarius*, superando el valor reglamentario para la UE en el cuál el período de carencia teórico sería de 4 días.

-Las aplicaciones de diclorvós en granos de maíz para el control de plagas en granos almacenados, respetando las dosis indicadas, disipan en forma adecuada alcanzando valores menores al LMR establecido por SENASA una vez transcurrido el período de carencia recomendado de 30 días. Sin embargo si se consideran los LMR establecidos para la UE en $0,01 \mu\text{g}/\text{g}$ los residuos se encontrarían sobre este nivel máximo permitido hasta 90 días en los granos de maíz para la dosis máxima recomendada en nuestro país de $20 \text{ cm}^3/\text{t}$ de granos.

AGRADECIMIENTOS

Estos estudios fueron realizados gracias al aporte del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria a través de sus proyectos PNCER 023531 y PNCyO 1127022.

REFERENCIAS

Aldana Madrid, M.L., S. Valdez Hurtado, N.D. Vargas Valdez, N.J. Salazar Lopez, M.I. Silveira Gramont, F.G. Loarca Piña, G. Rodriguez Olibarria, F.J. Wong Corral, J. Borboa Flores and A. Burgos Hernandez. 2008. Insecticide residues in stored grains in Sonora, Mexico: quantification and toxicity testing. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80: 93-96.

- Anastassiades, M., S.J. Lehotay, D. Stajnbaher and F.J. Schenck. 2003. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. *JAOAC*, 86 (2): 412-431.
- Balinova, A., R. Mladenova and D. Obretenchev. 2005. Study on the effect of grain storage and processing on chlorpyrifos-methyl and pirimiphos-methyl residues in post-harvest treated wheat with regard to baby food safety requirements. *Food Additives and Contaminants*, 23: 391-397.
- Carpaneto, B., B. Abadía y R. Bartosik. 2013. Control integrado de plagas en granos almacenados y subproductos. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA) Estación Experimental Agropecuaria Balcarce, Provincia de Buenos Aires, República Argentina. Publicado en Internet, disponible en <http://inta.gob.ar/documentos/control-integrado-de-plagas-en-granos-almacenados-y-subproductos/> Activo Marzo de 2014.
- CASAFE (Cámara de Sanidad Agropecuaria y Fertilizantes). 2013. Guía de Productos Fitosanitarios para la República Argentina. 2013/2015. 16° edición. Ed. CASAFE. Bs.As. 1185 pág.
- Casini, C. y M. Santajuliana. 2008. Control de plagas en granos almacenados. INTA EEA Manfredi. Publicado en Internet, disponible en <http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/postcosecha/ControlPlagasGranosAlmacenados.asp> Activo Noviembre de 2013.
- Codex Alimentarius*. 2013. Normas alimentarias FAO/OMS. Publicado en Internet, disponible en www.codexalimentarius.net. Activo Noviembre de 2013.
- Cogburn, R.R. and R.A. Simonaitis. 1975. Dichlorvos for control of stored-product insects in port warehouses: Low-volume aerosols and commodity residues. *Journal of Economic Entomology*, 68 (3): 361-365.
- Coscollá R. 1993. Residuos de plaguicidas en alimentos vegetales. Ed. Mundi-Prensa. Madrid. España. 205 pp.
- El-Behissy, E.Y., R.D. King, M.M. Ahmed and A.M. Youssef. 2001. fate of postharvest-applied dichlorvos in stores and processed dates. *J. Agric. Food Chem.*, 49: 1239-1245.
- Elms, K.D., Kerr J.D. and Champ B.R. 1972. Breakdown of malathion and dichlorvos mixtures applied to wheat. *Journal of Stored Products Research*, 8 (1): 55-63.
- FAO. 2013. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Manual de manejo poscosecha de granos a nivel rural. Ciro Arias (Ed.). Publicado en Internet, disponible en <http://www.fao.org/docrep/x5027s/x5027S00.htm#Contents>. Activo Marzo de 2014.
- Fleurat-Lessard, F., M. Chaurand, G. Marchegay and J. Abecassis. 2007. Effects of processing on the distribution of pirimiphos-methyl residues in milling fractions of durum wheat. *Journal of Stored Products Research*, 43 (4): 384-395.
- Holland, P., D. Hamilton, B. Ohlim and M. Skidmore. 1994. Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. *Pure and Appl. Chem* 66 (2): 335-356.
- González Curbelo, M.Á., J. Hernández Borges, T.M. Borges Miquel and M.A. Rodríguez Delgado. 2012. Determination of pesticides and their metabolites in processed cereal samples. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 29 (1):104-116.
- INFOSTAT. 2013. Software estadístico. Disponible en <http://www.infostat.com.ar/>.
- IRAM 23003-5. 1992. Residuos de plaguicidas: muestreo de cereales, oleaginosas y sus subproductos. Instituto Argentino de Normalización.
- Kaushik, G., S. Satya and S.N. Naik. 2009. Food processing a tool to pesticide residue dissipation-A review. *Food research international*, 42: 26-40.

Lehotay, S.J. 2006. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe approach for determining pesticide residues. En: *Methods in Biotechnology*, Vol. 19: Pesticide Protocols. Martinez Vidal J.L. and Garrido Frenich A. (Ed). New Jersey, USA, 239-262 pp.

Lucini, L. and G.P. Molinari. 2011. Residues of pirimiphos-methyl in cereals and processed fractions following post harvest spray application. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 46: 1-7.

Mastovska, K., K.J. Dorweiler, S.J. Lehotay, J.S. Wegscheid and K.A. Szpylka 2010. Pesticides multiresidue analysis in cereal grains using modified QuEChERS method combined with automated direct sample introduction GC-TOFMS and UPLC-MS/MS techniques. *J. Agric. Food Chem.*, 58: 5959-5972.

Morton, R., J.G. Brayan, J.M. Desmarchelier, S. Dilli, P.R. Haddad and G.J. Sharp. 2001. Stastical analysis of decay of organophosphorus and pyrethroid insecticides and carbaryl on paddy rice, maize, sunflowers and field peas. *Journal of Stored Products Research*, 37: 277-285.

Novo, R., A. Cavallo, C. Cragolini, R. Nóbile, E. Bracamonte, M. Conles, G. Ruosi y A. Viglianco. 2014. *Protección Vegetal*. 5º edición. Ed. SIMA. Córdoba. Argentina. 508 pp.

Ogah, C.O. and H.B. Coker 2012. Quantification of organophosphate and carbamate pesticide residues in Maize. *J App Pharm Sci.*, 2 (9): 093-097.

Ricca, A., M.J. Martinez, M. Silva, M. Tomasoni, J. Strada, J. Imwinkelried, F.D. Fava and A. Ivancovich. 2009. Evaluation of pesticide residues in soybean [*Glycine max* (L.) Merr.] and its relationship with the Maximum Residues Limits (MRL's). 2nd Latin American Pesticide Residue Workshop. Food and environment. Santa Fé, Argentina. 160 pp.

Ricca, A., D.Rojas, A. Sancho, M.J. Martinez, M. Santajuliana, C. Casini, J. Strada, F. Piatti F. and M. Silva. 2011. QuEChERS methodology for analyzing pesticide residues in Wheat. 3rd Latin American Pesticide Residue Workshop. Food and environment. Montevideo, Uruguay. En Actas PA49.

Ricca, A.P., D.E. Rojas, A.M. Sancho, M.J. Martinez, M. Santajuliana, C. Casini, F. Piatti, J. Strada y M.P. Silva. 2011. Metodología QuEChERS para el análisis de residuos de pesticidas en Maíz. XIII CONGRESO CYTAL® - AATA Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Buenos Aires, Argentina

SENASA 2013. Secretaría Nacional de Sanidad Agropecuaria. Protección Vegetal, Agroquímicos. Publicado en Internet, disponible en <http://www.senasa.gov.ar>. Activo Septiembre 2013

Sgarbiero, E., L.R.P. Trevizan and G.C. de Baptista. 2003. Pirimiphos-methyl residues in corn and popcorn grains and some of their processed products and the insecticide action on the control of *Sitophilus zeamais* Mots. (Coleoptera: Curculionidae). *Neotropical Entomology*, 32 (4):707-711.

Singh, S. and R.P. Chawla. 1980. Comparative persistence of residues of pirimiphos-methyl on stored wheat, maize and paddy. *Bulletin of Grain Technology*, 18 (3): 181-187.

Strada, J., A. Ricca, M. Conles, M. Silva, D. Rojas, C. Casini, F. Piatti y M.J. Martínez. 2012. Evaluación de residuos de plaguicidas en granos de maíz (*Zea mays* L.) y trigo (*Triticum aestivum* L.) posterior a la aplicación en el almacenamiento y en el campo. *Interciencia*, 37 (6): 412-417.

Uygun, U., B. Senoz and H. Koksél. 2008. Dissipation of organophosphorus pesticides in wheat during pasta processing. *Food Chemistry*, 109 (2): 355-360.

White, N.D.G., D.S. Jayas and C.J. Demiank. 1997. Degradation and biological impact of Chlorpyrifos-methyl on stored wheat and Pirimiphos-methyl on stored maize in western Canada. *Journal of Stored Products Research*, 33 (2): 125-135.

Yeboah, P.O., C.B. Semanhyia and P.T. Melfah. 1992. Bioavailability and biological activity of bound residues of radiolabelled pirimiphos-methyl in maize grains. *J Environ Sci Health B.*, 27 (4): 377-386.