

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN MANEJO INTEGRADO DE PLAGAS**



**“DISIPACIÓN DE CINCO PLAGUICIDAS QUÍMICOS EN FRUTOS
DE MANDARINA VARIEDAD SATSUMA OWARI”**

Presentada por:

LIZ ROSA MONTAÑEZ MONTAÑEZ

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGISTER SCIENTIAE EN
MANEJO INTEGRADO DE PLAGAS**

Lima - Perú

2019

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN MANEJO INTEGRADO DE PLAGAS**

**“DISIPACIÓN DE CINCO PLAGUICIDAS QUÍMICOS EN FRUTOS
DE MANDARINA VARIEDAD SATSUMA OWARI”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGISTER SCIENTIAE EN
MANEJO INTEGRADO DE PLAGAS**

Presentada por:

LIZ ROSA MONTAÑEZ MONTAÑEZ

Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:

**Dr. Jorge Escobedo Álvarez
PRESIDENTE**

**Dr. Javier Vásquez Castro
PATROCINADOR**

**Mg.Sc. Guillermo Sánchez Velásquez
MIEMBRO**

**Dr. Alexander Rodríguez Berrio
MIEMBRO**

DEDICATORIA

A mi esposo, padres y tías por
el amor y apoyo que siempre me han
brindado

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional Agraria La Molina y la Asociación de Productores de Cítricos del Perú, ProCitrus, por la oportunidad brindada, apoyo y confianza para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Javier Vásquez Castro por la orientación, paciencia y comprensión para la realización y culminación de este trabajo.

Al Ing. Juan José Rosales Pacheco por su apoyo y conocimientos brindados en la fase experimental y redacción de la investigación.

A mi esposo Félix Arias por su amor, comprensión y apoyo incondicional.

A mis mamás y mi papá, por el gran esfuerzo que han realizado para poder educarme.

A mis tías y tíos por su infinito apoyo y valiosos consejos.

A mis amigos Efraín Pelayo, Melisa Vargas y Leonardo Solís por su amistad y apoyo.

A Nataly Vilchez Ojeda, por apoyarme en los trámites académicos.

A todas las personas que directa o indirectamente contribuyeron para la realización de este trabajo.

ÍNDICE GENERAL

I.	INTRODUCCIÓN	1
II.	REVISIÓN DE LITERATURA	3
	2.1 El cultivo de mandarina	3
	2.2 Conceptos generales sobre residuos	4
	a. Límite máximo de residuos (LMR)	4
	b. Residuo de plaguicida	4
	c. Legislaciones internacionales y nacionales	5
	2.3 Curvas de disipación o degradación	6
	a. Depósito de plaguicida	6
	b. Degradación o disipación del plaguicida	7
	c. Factores que afectan las curvas de degradación	9
	c.1 Factores que afectan el depósito inicial	9
	c.2 Factores que afectan la velocidad de degradación	10
	i. Tipo de aplicación y formulación del plaguicida	10
	ii. Propiedades fisicoquímicos del plaguicida	11
	iii. Factores mecánicos	12
	iv. Naturaleza del órgano vegetal	13
	v. Degradación química	14
	d. Estudios sobre disipación de plaguicidas	16
	2.4 Periodo de Carencia	17
	2.5 Vida media de los plaguicidas	17
	2.6 Métodos analíticos	17
	a. Límite de determinación	18
III.	MATERIALES Y MÉTODOS	20
	3.1 Condiciones de campo	20
	3.1.1 Ubicación	20
	3.1.2 Parcela experimental	21

3.1.3	Plaguicidas	21
3.1.4	Calibración y Aplicación	22
3.1.5	Colección de muestra	23
3.1.6	Frecuencia de evaluación de los muestreos	24
3.2	Procedimiento analítico de los residuos de plaguicidas	24
3.2.1	Recepción de la muestra, preparación y extracción	24
3.2.2	Análisis cromatográfico	25
3.2.3	Fortificación	25
3.2.4	Instrumentos analíticos	25
3.2.5	Validación del método analítico	26
3.3	Procedimiento de análisis de datos	26
VI.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
4.1	Validación del método y porcentajes de recuperación	28
4.2	Disipación de los residuos y periodos de carencia	29
4.2.1	Fenprothrin	29
4.2.2	Iprodione	32
4.2.3	Pyrimethanil	36
4.2.4	Spirodiclofen	39
4.2.5	Tebufoxyproprate	42
4.3	Cinética de disipación y vida media de los plaguicidas	45
4.3.1	Fenprothrin	45
4.3.2	Iprodione	46
4.3.3	Pyrimethanil	46
4.3.4	Spirodiclofen	47
4.3.5	Tebufoxyproprate	48
V.	CONCLUSIONES	49
VI.	RECOMENDACIONES	50
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
VIII.	ANEXOS	59

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Pág.
N°		
1	Límites máximos de residuos (mg/kg) del Fenpropathrin, Iprodione, Pyrimethanil, Tebufenpyrad y Spirodiclofen, para el cultivo de mandarina.	5
2	Información y dosis de los plaguicidas empleados	22
3	Periodo de carencia y frecuencia de muestreo	24
4	Porcentajes de recuperación promedio de los cinco plaguicidas estudiados en frutos de mandarina, bajo dos niveles de fortificación en Cañete y Santa Rosa – Huaura (2013).	28
5	Resultados de las pruebas de Normalidad con Shapiro Wilk y pruebas de comparación de medias entre el testigo y los tratamientos aplicados para los plaguicidas Tebufenpyrad y Fenpropathrin.	29
6	Residuos (mg/kg) de Fenpropathrin en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa – Huaura.	30
7	Residuos (mg/kg) de Iprodione en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa – Huaura.	33
8	Residuos (mg/kg) de Pyrimethanil en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa – Huaura.	37
9	Residuos (mg/kg) de Spirodiclofen en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa – Huaura.	40
10	Residuos (mg/kg) de Tebufenpyrad en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa – Huaura.	43
11	Ecuación de la concentración residual, coeficiente de correlación, y vida media del Fenpropathrin, Iprodione, Pyrimethanil, Spirodiclofen y Tebufenpyrad en Cañete y Santa Rosa – Huaura.	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág.
N°		
1	Representación de las etapas de curva de disipación	8
2	Estudios de disipación realizados en diferentes partes de las plantas	16
3	Curvas de disipación del Fenpropathrin en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2013)	31
4	Curvas de disipación del Fenpropathrin en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa – Huaura (2013)	31
5	Curva de disipación del Iprodione en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2014)	35
6	Curva de disipación del Iprodione en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa – Huaura (2013)	35
7	Curva de disipación del Pyrimethanil en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2013)	38
8	Curva de disipación del Pyrimethanil en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa – Huaura (2013)	38
9	Curva de disipación del Spirodiclofen en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2014)	41
10	Curva de disipación del Spirodiclofen en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa – Huaura (2013)	41
11	Curva de disipación del Tebufenpyrad en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2013)	44
12	Curva de disipación del Tebufenpyrad en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2013)	44

RESUMEN

La disipación de cinco plaguicidas (Fenpropathrin, Iprodione, Pyrimethanil, Spirodiclofen y Tebufenpyrad) en frutos de mandarina variedad Satsuma Owari fue estudiada en dos zonas agroclimáticas de Perú (Cañete y Sta. Rosa-Huaura). Se realizó una sola aplicación, de acuerdo a las instrucciones de la etiqueta de cada producto formulado, empleando pulverizadores tractorizados previamente calibrados. Con los datos experimentales se estableció un modelo matemático de degradación en función del tiempo. Los resultados muestran una cinética de disipación de primer orden en los cinco plaguicidas. Bajo las condiciones agroclimáticas, técnicas de aplicación empleadas y los menores valores de Límite Máximo de Residuos (LMR) reportados por entidades internacionales, los periodos de carencia (PC) propuestos para los plaguicidas Fenpropathrin, Pyrimethanil, Spirodiclofen y Tebufenpyrad fueron: 5, 1, 5, y 10 días, respectivamente; en el caso del Iprodione, el periodo de carencia fue calculado ($PC > 108$ días) debido a que los residuos encontrados fueron mayores al LMR reportado para este plaguicida. Las vidas medias de los plaguicidas estimadas para las dos zonas estudiadas fueron: Fenpropathrin: 23.1 y 14.7 días, Iprodione: 7.7 y 21.7 días, Pyrimethanil: 48.8 y 23.7 días, Spirodiclofen: 14.5 y 15.3 días y Tebufenpyrad: 24.5 y 17.7 días, respectivamente.

Palabras claves: *disipación, plaguicidas, vida media, residuos, mandarina, cítricos.*

ABSTRACT

The dissipation of five pesticides (Fenprothrin, Iprodione, Pyrimethanil, Spirodiclofen and Tebufenpyrad) in Satsuma Owari mandarin fruits was studied in two agroclimatic zones of Peru (Cañete and Sta. Rosa-Huaura). A single application was carried out, according to the instructions on the label of each formulated product, using tractor pulverizers previously calibrated. The experimental data were used to establish a mathematical model of degradation as a function of time. The results show a first-order dissipation kinetics in the five pesticides. Under the agroclimatic conditions, application techniques used and the lowest values of Maximum Residue Limit (MRL) reported by international entities, the proposed pre-harvest interval (PHI) for the pesticides Fenprothrin, Pyrimethanil, Spirodiclofen and Tebufenpyrad were: 5, 1, 5, and 10 days, respectively; in case of Iprodione, the pre-harvest interval was calculated (PHI > 108 days) because the residues were greater than the MRL reported for this pesticide. The half-lives of the pesticides estimated for two zones studied were Fenprothrin: 23.1 and 14.7 days, Iprodione: 7.7 and 21.7 days, Pyrimethanil: 48.8 and 23.7 days, Spirodiclofen: 14.5 and 15.3 days and Tebufenpyrad: 24.5 and 17.7 days, respectively.

Keywords: *dissipation, pesticides, half-life, residues, mandarin, citrus*

I. INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos más importantes a considerar en el uso de un plaguicida sobre un determinado cultivo es el conocimiento de los residuos que quedan en los productos cosechados. La regulación de ciertos residuos mediante el establecimiento de tolerancias adecuadas y el control posterior de los mismos constituye hoy en día una importante preocupación mundial que es objeto de estudio por diversas organizaciones nacionales e internacionales (Yagüe, 1990).

En muchos países, uno de los mayores inconvenientes en la exportación de productos agrícolas frescos al momento de aplicar plaguicidas está relacionado con el Período de Carencia, término referido al período que transcurre desde la última aplicación de un plaguicida hasta el momento de la cosecha (González, 2012).

El contenido de residuos en los frutos cítricos es uno de los factores importantes a tener en cuenta en su comercialización para evitar problemas y rechazos de mercancías (Boletín de Avisos, 2017). Según Coscollá (2003), el tema de los residuos de plaguicidas en estos frutos es particularmente insidioso debido al carácter lipófilo de la mayoría de las moléculas que se utilizan como plaguicidas, estas sustancias penetran con facilidad en las celdillas de aceites esenciales que tapizan la cáscara de los frutos y quedan allí bloqueadas y retenidas, con lo que su persistencia es mayor de lo que serían en otro tipo de productos vegetales. Desde el punto de vista de control de plagas es una ventaja (excepto en productos de carácter sistémico o hidrosoluble) puesto que lo que normalmente se consume es la pulpa y no la cáscara, sin embargo desde el punto de vista del productor es un inconveniente, pues el contenido en residuos se determina sobre el fruto total, y allí, evidentemente la persistencia es mayor.

Los estudios sobre degradación de residuos y fijación de períodos de carencia, es el pilar básico para dictar normas sobre un adecuado uso de plaguicidas en productos de exportación (Gonzales, 2009), además de ser necesarios para calcular el riesgo ambiental de éstos (Juraske et al, 2008).

A nivel mundial se reporta que la cantidad de información sobre disipación de plaguicidas en las plantas es reducida, y no está disponible para la mayoría de ingredientes activos usados en cultivos alimenticios y cultivos forrajeros. Además, los factores que influyen en la cinética de disipación de un plaguicida todavía no son bien entendidos en su totalidad (Fantke & Juraske, 2013). En Perú, hasta la fecha no se han citado investigaciones científicas sobre disipación de plaguicidas en los cultivos. Se desarrollan algunos ensayos de disipación, solicitados por las empresas agroexportadoras a las compañías de plaguicidas. Sin embargo, esos ensayos son de utilidad limitada para las empresas agroexportadoras que lo solicitan. Por otro lado, la legislación peruana sobre plaguicidas no exige este tipo de estudios para fines de registro de Plaguicidas bajo nuestras condiciones, de allí que, actualmente ninguna compañía de plaguicidas está obligada a realizar este tipo de investigación (Decreto Supremo N° 001-2015) (Ministerio de Agricultura, 2015a).

Por lo expuesto, es de vital importancia el desarrollo de esta investigación pues permitirá conocer la disipación de cinco plaguicidas empleados en el cultivo de mandarina bajo nuestras condiciones, estimar los periodos de carencia y la persistencia de cada uno de ellos, la cual servirá como estudio de referencia para futuras investigaciones a nivel nacional o mundial, además de brindar información sobre curvas de disipación a los productores de cítricos en Perú.

Objetivo general:

- Estudiar la disipación de cinco plaguicidas químicos (Pyrimethanil, Tebufenpyrad, Fenpropathrin, Iprodione y Spirodiclofen en frutos mandarina variedad Satsuma Owari, bajo condiciones de campo.

Objetivos específicos:

- Determinar las curvas de disipación de los plaguicidas químicos Pyrimethanil, Tebufenpyrad, Fenpropathrin, Iprodione y Spirodiclofen, en frutos mandarina variedad Satsuma Owari en dos zonas agroclimáticas.
- Proponer periodos de carencia de los plaguicidas químicos Pyrimethanil, Tebufenpyrad, Fenpropathrin, Iprodione y Spirodiclofen, considerando los resultados obtenidos en las dos zonas estudiadas y los límites máximos de residuos (LMR) de los principales destinos de exportación.
- Estimar la vida media de los plaguicidas químicos Pyrimethanil, Tebufenpyrad, Fenpropathrin, Iprodione y Spirodiclofen, en dos zonas agroclimáticas.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 El cultivo de mandarina

En los últimos cinco años, la mandarina se ha convertido en uno de los cultivos de exportación con gran crecimiento y demanda, siendo destacada su participación en el 2017 por ubicarse en séptimo lugar a nivel mundial. Entre el 2013 y 2017, las exportaciones del cultivo de mandarina se duplicaron de 53 a 118 mil de toneladas, elevando el valor de exportación de US\$ 67 a 157 millones, en nuestro país (Ministerio de Comercio Exterior y Turismo- MINCETUR, 2018).

El Centro de Comercio Exterior (CCEX) de la Cámara de Comercio de Lima-Perú (2017) señala que el principal mercado destino de la mandarina es Estados Unidos, ya que este país concentra el 40% del total exportado en valor (US\$ 54 millones); en segundo lugar se encuentra el Reino Unido con una participación del 25% (US\$ 34 millones) y una tasa de crecimiento positiva del 18%. En la tercera posición se ubica Holanda con el 12% (US\$ 16.5 millones) y un leve crecimiento del 1%.

Actualmente, las principales regiones productoras son Lima (56%), Ica (25%) y Junín (13%). En cuanto al tiempo de cosecha de las mandarinas, si bien ésta se realiza durante diversas épocas del año debido a la diversidad de microclimas del Perú, la mayor cantidad se concentra entre los meses de abril y agosto, y suman alrededor del 85% de total cosechado en el año. Las principales variedades de cultivo son: Satsumas, Clementinas, Híbridos, entre otras (Centro de Comercio Exterior – CCEX, 2017).

Según el Ministerio de Agricultura y Riego (2016), el rendimiento promedio nacional de mandarina del año 2016 fue 27.5 t/ha. Respecto a la superficie cosechada, el área total fue de 14 666 ha en 2016, incrementándose ligeramente con respecto al año anterior (14 206 ha).

2.2 Conceptos generales sobre residuos

a. Límite máximo de residuos (LMR)

El LMR es la concentración máxima de residuos de un plaguicida (expresada en mg/kg), cuyo uso la Comisión del Codex Alimentarius recomienda se permita legalmente en la superficie o la parte interna de productos de alimentación para consumo humano y de piensos. Los LMR se basan en datos de las buenas prácticas agrícolas y tienen por objeto lograr que los alimentos derivados de productos básicos que se ajustan a los respectivos LMR sean toxicológicamente aceptables (Codex Alimentarius, 2018).

Los LMR del Codex Alimentarius, que se destinan principalmente para ser aplicados a productos comercializados a otros países, se obtienen basándose en estimaciones hechas por la JMPR (siglas en inglés de las Reuniones conjuntas entre FAO-Organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la OMS-Organización Mundial de la Salud, sobre residuos de plaguicidas) después de una evaluación toxicológica del plaguicida y su residuo, y el análisis datos de residuos obtenidos en ensayos y usos supervisados, particularmente en aquellos que se ajustan a las prácticas agrícolas nacionales.

b. Residuo de plaguicida

Codex Alimentarius (2018) define "residuo de plaguicida" como cualquier sustancia especificada presente en alimentos, productos agrícolas o piensos como consecuencia del uso de un plaguicida. El término incluye cualquier derivado de un plaguicida, tales como productos de degradación, metabolitos o impurezas de importancia toxicológica.

Los LMR de los distintos países utilizan diferentes criterios para su determinación. Unos países se basan muy particularmente en las buenas prácticas agrícolas (que tienen en cuenta las curvas de disipación del plaguicida). Otros se rigen por criterios exclusivamente toxicológicos (en base a no exceder la Ingestión Diaria Admisible-IDA). La gran mayoría combina ambos criterios: el agronómico y el toxicológico (Yagüe, 1990).

Coscollá (2010) recalca que en el caso que las exportaciones estén destinadas fuera de la UE, como EE.UU o Canadá es necesario consultar los LMR del país de destino, y así evitar problemas de residuos. Estas diferencias se deben a que tienen criterios diferentes de los de la Unión Europea sobre una buena práctica agrícola concreta, o simplemente a que algunos

plaguicidas autorizados en la UE no están registrados (autorizados) en el país de destino y, por lo tanto, no toleran sus residuos.

Para evitar que estas discrepancias de LMR entre países constituya un serio obstáculo al comercio internacional, el Codex Alimentarius junto con la OMS y FAO publican anualmente unos LMR internacionalmente recomendados. Si bien estos LMR suponen un estímulo a la armonización mundial no son obligatorios ni se han publicado para todos los plaguicidas, por lo que, en caso de exportaciones a terceros países, sigue siendo necesaria la consulta de los LMR del país de destino. En el caso de la UE, cuando una combinación plaguicida-producto vegetal no tenga LMR establecido o temporal se le aplica, por exclusión, como LMR el límite de cuantificación analítica, que con carácter general será 0.01 mg/kg (Coscollá, 2010).

En el Cuadro 1 se presenta los límites máximos de residuos de los plaguicidas Fenprothrin, Iprodione, Pyrimethanil, Tebufenpyrad y Spirodiclofen, para el cultivo de mandarina, de diferentes países, entre ellos la EPA (2018) de Estados Unidos, el Codex Alimentarius (2018), la Comisión Europea (European Commission, 2018) y Health Canada (2018).

Cuadro 1. Límites máximos de residuos (mg/kg) del Fenprothrin, Iprodione, Pyrimethanil, Tebufenpyrad y Spirodiclofen, para el cultivo de mandarina

Molécula	EPA	Codex Alimentarius	European Comission	Health Canada
Fenprothrin	2.00	2.00	2.00	-
Iprodione	-	-	0.01 ^a	-
Pyrimethanil	10.00 ^b	7.00 ^b	8.00 ^b	10.00 ^b
Spirodiclofen	0.5	0.4	0.4	-
Tebufenpyrad	-	-	0.6	-

^a Menor límite de detección analítica

^b Reportado para cítricos

c. Legislaciones Internacionales y decretos peruanos

Una manera de proteger la salud de la población, muchos países, como Estados Unidos (EPA) y la Unión Europea (EU) han desarrollado legislaciones donde se establecen límites máximos de residuos permitidos (LMR) de agroquímicos para diferentes cultivos.

Actualmente los LMR de todos los países de la Unión Europea (UE) están armonizados en virtud de los diversos reglamentos. Estos reglamentos que contienen los anexos II, III y IV del Reglamento 396/2005 han conseguido una armonización casi completa de los LMR en la UE. El anexo II recoge los LMR ya establecidos y armonizados, mientras que el anexo III recoge los LMR temporales para aquellos plaguicidas que, hasta ahora, no tienen LMR armonizados (Boletín de Avisos, 2017).

En nuestro país, el Ministerio de Salud es la autoridad competente para establecer los límites (LMR) de plaguicidas en alimentos destinados al consumo humano, así como los plaguicidas prohibidos para uso en alimentos. Los LMR de plaguicidas en alimentos destinados al consumo humano no contemplados en la normativa nacional, se registrarán por lo dispuesto en el Codex Alimentarius o en su defecto regulado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos y a defecto de ésta, por la regulación de la Unión Europea, así lo señala el Artículo 42, del Reglamento del Sistema Nacional de Plaguicidas de Uso Agrícola (MINAGRI, 2015).

Respecto a la supervisión y monitoreo de los residuos de plaguicidas de uso agrícola, el Ministerio de Agricultura y Riego (2012) aprueba el Programa Nacional de Monitoreo de Contaminantes en Alimentos Agropecuarios Primarios y Piensos, el cual consta de planes anuales en donde se especifican las zonas a muestrear, número de muestras y tipo de alimento (Resolución Jefatural N° 0207-2012- AG-SENASA, MINAGRI).

2.3 Curvas de disipación o degradación

a. Depósito de plaguicida

Se refiere a la cantidad de plaguicida que queda sobre el vegetal inmediatamente después de un tratamiento o aplicación. Se expresa en miligramos de plaguicida por kilogramo del vegetal en base húmeda (mg/kg) o partes por millón (ppm) (Coscollá, 2010).

Los términos depósito y residuo no son términos sinónimos. La palabra “depósito” se refiere a la sustancia química establecida inicialmente en la superficie de la planta aplicada, mientras que “residuo” de una sustancia es la que permanece ya sea de forma local, superficial o dentro de una parte de la planta, y con su disipación por un lapso de tiempo o su alteración, o ambos (Gunther, 1962 y 1966, citados por Gunther, 1969). Se deduce que

un “depósito” se convierte en un residuo tan pronto como se ve afectado por las condiciones climáticas, procesos metabólicos, u otros que pueden causar alteración, degradación, la formación de complejos, o movimiento del residuo hacia otras zonas. Las diferencias entre las etapas sucesivas del “depósito” inicial, el depósito efectivo, residuo efectivo y residuo penetrado, en el mejor de los casos, se consideran mínimas y las horas o días requeridos para pasar de una etapa a la siguiente variarán con las propiedades químicas y físicas de los plaguicidas como los principales factores (Gunther, 1969).

b. Degradación o disipación del plaguicida

La evaluación de disminución de los residuos como una función en el tiempo provee una herramienta importante para entender el comportamiento de los residuos. Los residuos de plaguicidas disminuyen considerablemente con el tiempo, aunque la velocidad de disminución puede diferir entre sustancias, también pueden ser por otros factores. Varios términos son usados para definir este proceso, entre ellos incluyen descomposición, decaimiento, declinación, degradación o disipación. En algunos casos, estos términos son usados indistintamente o como sinónimos, pero en otras instancias ellos deberían ser usados para describir un proceso en particular: degradación (Frehse & Walter, 1994).

Para esto es necesario determinar la relación funcional entre los residuos y el tiempo, produciendo una curva *de declinación matemáticamente definida* (Frehse & Walter, 1994). En general, si se grafica la disipación de residuos de un plaguicida (mg/kg) en la planta en función del tiempo, se observa su evolución en una curva de tipo aproximadamente exponencial (Montti, 2010) o asíntota (González, 2009).

Tan pronto como el material depositado no adherido a la fruta (o a la hoja) se desprenda, el remanente del depósito inicial se convierte en un fracción estabilizada de un depósito efectivo, luego a un residuo efectivo, ya que comienza a penetrar en la cáscara y posteriormente a un residuo penetrado por el movimiento extensivo hacia, o quizás a través, de la cáscara. En el gráfico 1, la X representa el compuesto desplazado físicamente ya sea por desprendimiento o desplazamiento de las capas superiores del depósito inicial, la eliminación es más rápida, la Y representa la curva típica de la degradación proveniente de las acciones combinadas de desprendimiento, en esta etapa la eliminación es lenta debido a causas físicas. La Z representa la típica curva de persistencia del material penetrado la cual

no sólo es sujeto a una hidrólisis metabólica sino a otros tipos de fenómenos. Esta última fase tiene una evolución más lenta (Gráfico 1). Está determinado por el bloqueo del plaguicida en el vegetal (Gunther, 1969; Hascoet & Missionier, 1974 citado por Coscollá, 2010). Sin embargo, Yagüe (1990) considera que son los dos momentos importantes una curva de degradación: El depósito inicial del plaguicida y su velocidad de degradación o disipación.

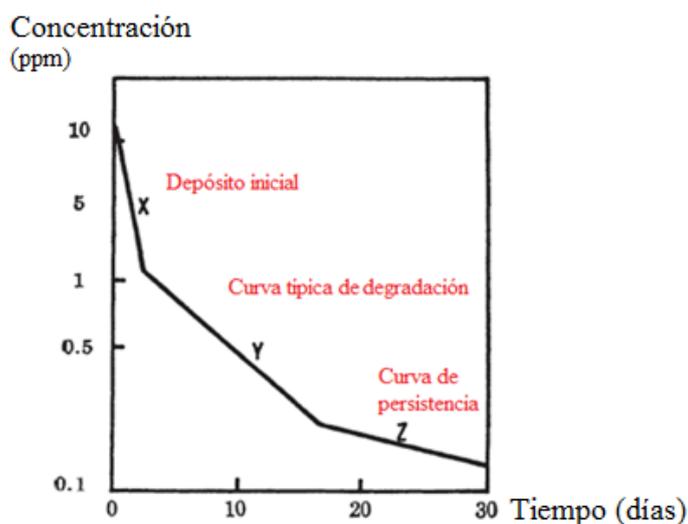


Figura 1: Representación de las etapas de curva de disipación

Cuando la recta o rectas de la primera parte de la curva de disipación, corresponden a la eliminación rápida inicial, es muy dependiente de las condiciones climáticas, pero puede presentar una forma muy distinta en diferentes lugares y épocas y por ello los valores de la vida media serán muy variables (Matthies et al., 2008).

En cambio, cuando en la última fase o recta de persistencia el residuo plaguicida suele estar más protegido de la acción de los factores ambientales, al penetrar en gran parte en el vegetal, siendo su principal forma de eliminación la vía metabólica, por lo tanto la vida media residual tiene valores relativamente constantes en cada plaguicida, para cada especie o variedad, especialmente en cítricos (Montti et al., 1998).

El porcentaje o la disminución fraccional de los residuos con el tiempo, sin embargo, son independientes tanto de la concentración inicial y de la magnitud del depósito. Del mismo modo, los residuos penetrados que persisten (Z en el Gráfico 1) también desaparecen o son degradados a una velocidad constante, pero es más lenta para algunos plaguicidas y, a veces

para cada variedad. Con la mayoría de los tejidos de las plantas estos procesos de degradación y persistencia generalmente siguen una cinética de reacción de primer orden (especialmente en insecticidas no sistémicos en la cáscara de frutos de cítricos, sin embargo se pueden encontrar excepciones (Gunther, 1969). De igual manera Fantke & Juraske (2013) señalan que la mayoría de estudios de disipación de plaguicidas en plantas generalmente siguen este tipo de cinética, pero se pueden encontrar excepciones.

c. Factores que afectan las curvas de degradación

c.1 Factores que afectan el depósito inicial

Los depósitos iniciales normalmente constituyen capas acumuladas de material unido, donde sólo la capa inferior está fuertemente unida a la superficie de la planta por las propiedades adhesivas de la formulación y la estructura física y química de la superficie de la planta (Gunther, 1969).

La magnitud de los depósitos iniciales también se ven influenciadas por muchos factores, incluyendo:

- Tipo del plaguicida, (naturaleza química) por su estructura molecular algunas sustancias son más fácilmente retenidos que otros. Por ejemplo, los neonicotinoides con mayor capacidad residual.
- Dosis del producto químico, a mayor dosis mayor el depósito, ya sea en kg/200L o kg i.a./ha y la cantidad de agua empleada/ha (González, 2009).
- Composición de la formulación. Los coadyuvantes y adherentes mejoran la capacidad de retención del plaguicida. En general puede decirse que esta eliminación es más notable en el caso de espolvoreos o pulverizaciones de polvos mojables.
- Características de la aplicación:
 - En aplicaciones de pulverización es muy importante el tamaño de la gota y en espolvoreo el tamaño de la partícula, ya que cuanto más pequeñas sean mayor será el riesgo de deriva y de evaporación.

- En espolvoreo y bajo volumen cuando los tratamientos son irregulares, en algunos lugares se pueden producir depósitos hasta 10 veces mayores de los normales (Coscollá, 2010).
- Según Montti (2010) se han efectuado investigaciones respecto a la metodología de aplicación de los diferentes plaguicidas en estos cultivos, que arriban a diversas conclusiones, según los aspectos que aborden. Las recomendaciones más relevantes, además de las buenas prácticas, es que con aplicaciones a bajo volumen se reduce la cantidad de depósito y con dosis biológicamente posibles para el control adecuado de las plagas. En general, se tiende a mejorar las técnicas de aplicación, tratando de lograr una mejor distribución del producto, consumiendo menor cantidad, mayor eficacia y menor contaminación.
- La configuración física de la superficie del vegetal, como la composición química y cantidad de ceras que recubren principalmente a los frutos, inciden en el modo o ángulo de contacto y en la retención de las gotas o partículas de plaguicida (Coscollá, 1993 citado por Montti, 2010). Asimismo, Yagüe (1990) señala además de los factores mencionados, la relación superficie-peso y la morfología de la planta y/o frutos son importantes sobre la cantidad de plaguicida depositado inicialmente.
- Condiciones meteorológicas: La acción del viento (por deriva) y de la lluvia, especialmente si ocurren poco después de la aplicación, cuando el depósito no está aún seco o bien adherido al vegetal. Asimismo, las altas temperaturas incrementan la evaporación de un plaguicida. La eficacia de esta eliminación mecánica depende de las características de la superficie vegetal y de las cualidades conferidas a la formulación por sus coadyuvantes (adherentes, mojantes, etcétera) (Coscollá, 2010; Floresalud, 2007).

c.2 Factores que afectan la velocidad de degradación

i. Tipo de aplicación y formulación del plaguicida

En general, los residuos provenientes de una pulverización son más persistentes que los de un espolvoreo. Entre las pulverizaciones, las formulaciones de tipo emulsión dejan depósitos más persistentes que los polvos mojables; y aquellos productos en suspensión, en general,

sus depósitos son más persistentes también que las de los polvos mojables, aunque menos persistentes que las hechas con emulsiones. Por su parte, los coadyuvantes, o los adherentes, aumentan la persistencia del depósito residual dejado por los plaguicidas en el producto agrícola (Romero & Gonzáles, 2012).

Sin embargo, Alister et al. (2017) señalan que según resultados realizados en uva y manzana del proyecto SIDAL financiado por FONDECYT-Chile, la formulación de un plaguicida no incidiría en el depósito inicial ni en su período de disipación. Estos mismos resultados sostienen Montemurro et al. (2002), quienes compararon tres formulaciones (Concentrado emulsionable, gránulos dispersables y Microencapsulados) en naranjas, y no encontraron diferencias hasta los 90 días después de la aplicación. Angioni et al. (2011) en cambio encontró diferencias entre los concentrados emulsionables y gránulos dispersables con los microencapsulados, esto sustenta porqué estas formulaciones permiten la liberación controlada del ingrediente activo.

Desde el punto de vista residual, existe una mayor influencia en el menor tamaño de la gota calibrada que el volumen de cobertura total, ya que el residuo es más permanente en la medida que se aplica como gota pequeña que por aspersión “a chorreo”. Si en cambio se aplica un alto volumen por hectárea (con manguera), es posible que el depósito inicial sea mayor, pero la disipación del residuo será eventualmente más rápida que el practicado con bajo volumen, provisto que se aplica una cantidad relativamente igual de i.a./ha. Gotas de 70-100 micrones producen más persistencia residual que diámetros de 150-200 micrones, lo que es más evidente cuando la cutícula del fruto es cerosa (Gonzáles, 2009).

ii. Propiedades fisicoquímicos del plaguicida

Volatilidad de un plaguicida

Los plaguicidas se volatilizan, es decir, se transforman en gases o vapores según la naturaleza del producto, su dosificación, las condiciones del viento y temperatura (Romero & Gonzáles, 2012). Se ha determinado en diversos estudios una rápida volatilización durante los primeros días después de la aplicación, para luego decrecer lentamente. Se reporta porcentajes de volatilidad entre uno por ciento del clopyralid en frijol (Stork et al., 1998), hasta 98 por ciento de la cipermetrina en hojas de té (Zongmao & Haibin, 1997).

Además, la volatilización de un plaguicida proveniente de la superficie de las plantas está correlacionada con su presión de vapor, e influenciado por parámetros medioambientales, tales como fluctuaciones diurnas de la temperatura y radiación solar (Fantke & Juraske, 2013).

Estereoselectividad de los plaguicidas

Fantke & Juraske (2013) indican que cerca del 30 por ciento de los plaguicidas registrados conocidos son quirales; es decir, que existen dos o más enantiómeros que difieren en la dirección de rotación y la disposición tridimensional de una molécula, y por lo general presentan un cierto grado de estereoselectividad (también conocido como enantioselectividad) en sus tasas de biodegradación o toxicidad. Se tienen pocos estudios sobre el efecto en la disipación, sin embargo se ha encontrado que algunas moléculas como el epoxiconazol y el benomil presentan diferencias significativas de disipación entre los enantiómeros ((S) - (+)-enantiómero y (R) - (-)-enantiómero).

iii. Factores mecánicos

Las causas mecánicas como la lluvia y el viento favorecen la eliminación de los residuos por deriva. La intensidad de las precipitaciones y el tiempo que transcurre entre la aplicación y éstas, es muy importante, ya que a mayor intensidad y menor tiempo, la eliminación es mayor (Montti, 2010). Estos factores influyen en la composición química de los plaguicidas; en general, los organofosforados se lavan más fácilmente de los tejidos superficiales de las plantas que los organoclorados y los carbamatos, siendo intermedios los piretroides (Romero & Gonzáles, 2012).

Una precipitación ocurrida el día de la aplicación tendrá más valor en un plaguicida de contacto que otro sistémico, en la medida que las condiciones del día de la aplicación fueron adecuadas para una rápida sistemicidad del último plaguicida (Gonzáles, 2012). Sin embargo, la habilidad de penetrar del plaguicida al interior de la planta dependerá de la cantidad de precipitación, el tiempo entre la aplicación y la precipitación, la solubilidad del plaguicida y la estructura de la superficie lavada de la planta.

Sólo se han reportado ocho estudios en donde se midió el efecto del lavado del plaguicida en su disipación. El rango de variación de disipación de este factor fue entre 20 por ciento,

para el miclobutanil en trigo hasta 67 por ciento para el tribufos en hojas de algodón (Fantke & Juraske, 2013).

iv. Naturaleza del órgano vegetal

- Crecimiento del vegetal

Cuando se produce el crecimiento del vegetal, el aumento de peso hace que disminuya proporcionalmente la cantidad de residuos de plaguicidas en el mismo, ya que estos se expresan como una relación en pesos; es decir, miligramos de plaguicida por kilogramo de producto vegetal (partes por millón, ppm). Esto es particularmente importante en vegetales de crecimiento rápido como las lechugas, que pueden doblar el peso en 15 días, con lo que la cantidad relativa de plaguicida quedaría reducida a la mitad en ausencia de otros factores. Es lo que se llama eliminación aparente de los residuos (Coscollá, 2010).

La dilución por crecimiento depende de la estabilidad de la sustancia, es decir, cuanto más estable un plaguicida, más dilución de crecimiento suele contribuir a su disipación (Zongmao & Haibin, 1988). Muchos estudios evitan explícitamente el efecto de la dilución por el crecimiento teniendo en cuenta períodos iguales entre la siembra y la cosecha, la recolección de muestras de igual tamaño, o mediante la expresión de los residuos en una base de área de la cosecha en lugar de sobre una base de peso. En estos estudios, se ha reportado que las contribuciones de dilución de crecimiento en la disipación de los plaguicidas pueden ser desde un 10 por ciento para los tifensulfurón-metilo en una planta completa de soya hasta un 85-82% en el caso del dimetoato en frutos de alcachofa (Fantke & Juraske, 2013).

- Presencia de ceras en frutos

La persistencia de los residuos también depende de la presencia de ceras en la superficie de los frutos (como la pruina), que favorece la estabilidad de los residuos con propiedades liposolubles (Montti, 2010).

Dado que las frutas cítricas tienen superficies de cera discontinuas, los compuestos solubles pueden disolverse rápidamente en los componentes de cera y grasa de la corteza, donde pueden permanecer sin cambios durante largos periodos de tiempo.

Ambos productos químicos sistémicos y no sistémicos pueden penetrar en la corteza de cítricos (Craffis&Foy, 1962; Ebeling, 1963; Linskens et al. 1965 citados Por Gunther, 1969). A partir de estas consideraciones, es claro que los residuos que penetran lentamente se pueden quitar fácilmente y probablemente casi cuantitativamente, en los cítricos maduros por lavado y cepillado.

Asimismo, el residuo de un fosforado liposoluble tendrá alta retención en la cáscara de un fruto más inmaduro. La mayor retención del plaguicida por aplicación de agentes tensioactivos adherentes, la mayor penetración del plaguicida en estructuras anatómicas como las lenticelas de las peras, el mayor depósito en cavidades calicinales y pedicelares de los frutos, son ejemplos de otros factores que contribuyen a una mayor retención de residuos de un plaguicida (González, 2009).

- Acidez

Muchas especies de plantas cultivadas para el consumo humano o animal, en particular los cultivos frutales, contienen una cierta cantidad de ácidos orgánicos (ácido málico, ácido cítrico, etc.). Fantke & Juraske (2013) citan cuatro estudios en los cuales se investigaron el efecto de la acidez de las muestras de plantas cosechadas en la disipación de los plaguicidas. Las condiciones ácidas de las muestras catalizan las reacciones hidrolíticas de los plaguicidas. Por lo tanto, en el caso en que un alto contenido de acidez en las plantas no sea capaz de acelerar la disipación de los plaguicidas, predominarían las reacciones oxidativas en lugar de las reacciones hidrolíticas.

v. Degradación química

La transformación de una sustancia en otra es la principal vía de eliminación de residuos de plaguicidas. Ocurre tanto en los tejidos superficiales de las plantas como en los internos y se produce por reacción química simple (hidrólisis, conjugación, oxidación, reducción) o por reacciones bioquímicas más complejas (acción enzimática) (Montti, 2010; Fantke & Juraske, 2013).

La velocidad de degradación química de un plaguicida depende de los siguientes factores:

- Estabilidad química, en relación a su estructura química: confiere estabilidad química al producto (es el más importante);

- Temperatura: El incremento de la temperatura acelera numerosos procesos involucrados en la disipación de un plaguicida. Un incremento de temperatura afecta algunas propiedades físico-químicas del plaguicida, como la solubilidad, la cual se puede incrementar con la temperatura.
- Luz solar: produce la fotodescomposición, el factor importante en la superficie de los órganos. La fotodescomposición de un plaguicida ocurre sobre la superficie de hojas, frutos o suelo y se acelera en presencia del agua. La fotodescomposición se da por procesos de excitación molecular y absorción de energía luminosa que resulta en reacciones orgánicas como hidroxilación o decarboxilación (fotólisis directa) u oxidación de grupos funcionales de los plaguicidas (fotólisis indirecta). Depende principalmente de las condiciones medioambientales (intensidad de la radiación, efectos de sombra), afinidad de la superficie de la planta a la formulación del plaguicida, pero también a la composición de la cera presente en la superficie ya que actualmente en el mercado existen plaguicidas en base a aceites que se disuelven en las ceras epicuticulares, y por tanto están protegidos de la descomposición (Fantke & Juraske, 2013).
- Agua: los organofosforados, por ejemplo, se hidrolizan y disuelven en agua en presencia de la luz (Floresalud, 2007).

Dentro del tejido vegetal, la degradación es menos afectada por los factores climáticos, aunque sí por la temperatura. Esta degradación es más compleja y la velocidad de metabolización interna es muy variable y está determinada por acciones enzimáticas, propias del tejido vegetal (Montti et al., 1998).

En algunas ocasiones, como consecuencia de estas reacciones químicas, se originan metabolitos (moléculas más simples que aparecen como consecuencia de la degradación) apenas sin toxicidad; pero en otras, los metabolitos pueden ser incluso más tóxicos que la materia activa original (como ocurre en el caso del paration) y que son los responsables de su acción plaguicida. Hay excepciones, pero en general estos compuestos más tóxicos suelen tener corta vida (Floresalud, 2007).

Se debe tener presente que la degradación de los plaguicidas penetrantes y sistémicos en el interior de la planta es más lenta que la de los plaguicidas que solo se quedan en su exterior.

d. Estudios sobre disipación de plaguicidas

Fantke & Juraske (2013) señalan que la mayoría de estudios de disipación durante los últimos cincuenta años han sido desarrollados en insecticidas (66 por ciento), seguido de los fungicidas (23 por ciento) y en menor porcentaje los herbicidas (7 por ciento). Respecto a clases químicas, este mismo autor afirma que los organofosforados son los más estudiados, seguido de los piretroides, carbamatos, organoclorados, triazoles, neonicotinoides, ditiocarbamatos, úreas y sulfonilúreas.

En cuanto a los tipos de alimentos, las frutas y vegetales son los principales alimentos estudiados en curvas de disipación. Esto probablemente porque acumulan más residuos y son los principales productos cosechados para el consumo y a menudo no procesados. Los cereales, cultivos de hoja, cultivos de raíz, arboles forestales, siguen en importancia. Entre los cultivos más estudiados se encuentra la vid, seguido del cultivo de tomate, té, manzanas, arroz y papa. Finalmente, las hojas y frutos son los órganos más ensayados en estudios de disipación de plaguicidas (Gráfico 2).

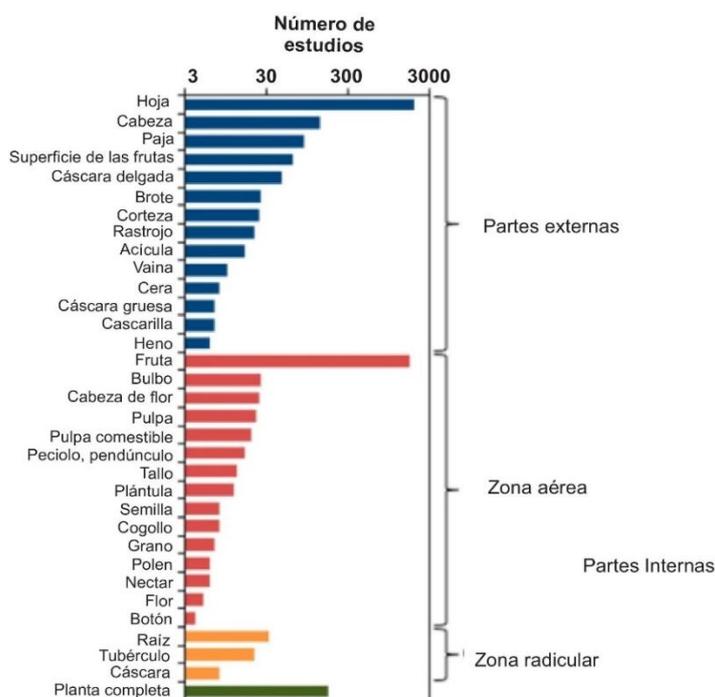


Figura 2. Estudios de disipación de plaguicidas realizados en diferentes partes de las plantas. Fuente: Fantke & Juraske (2013)

2.4 Periodo de Carencia

FAO (2016) define Periodo de carencia, Periodo de espera o *Pre- harvest interval* (PHI) al intervalo de tiempo entre la última aplicación de un plaguicida en un cultivo y la cosecha. El periodo de carencia, es un componente importante dentro de las BPA (Buenas prácticas Agrícolas) y forma parte de las instrucciones de uso en la etiqueta comercial de un plaguicida. El APVMA-Autoridad Australiana de Pesticidas y Medicamentos Veterinarios (2014) señala como *Withholding Period* (WHP), al periodo de carencia, el cual tiene como objetivo proveer a los usuarios con información que ellos requieran para asegurar que los residuos en los productos tratados no excedan el LMR.

2.5 Vida media de los plaguicidas

La vida media es el tiempo que toma en reducirse a la mitad cierta cantidad de un plaguicida. Esto ocurre cuando se disipa o se descompone en el medio ambiente. En general, un plaguicida se descompondrá hasta el 50% de la cantidad inicial después de una vida media única. Cada pesticida puede tener diferentes vidas medias y esto dependerá de las condiciones del ambiente (Hanson et al, 2015).

La vida media puede ayudar a estimar si un pesticida tiende a acumularse en el medio ambiente. Las vidas medias de pesticidas se pueden agrupar en tres grupos para estimar la persistencia. Estos son bajos (menos de 16 días de vida media), moderados (16 a 59 días) y altos (más de 60 días). Los pesticidas con vidas medias más cortas tienden a acumularse menos porque son mucho menos propensos a persistir en el medio ambiente. En contraste, es más probable que se acumulen pesticidas con vidas medias más largas después de las aplicaciones repetidas. Esto puede aumentar el riesgo de contaminar las aguas superficiales cercanas, las aguas subterráneas, las plantas y los animales. Las vidas medias de los pesticidas se reportan comúnmente como rangos de tiempo. Esto se debe a que las condiciones ambientales pueden cambiar con el tiempo. Esto hace que sea imposible describir una vida media única y consistente para un plaguicida (Hanson et al, 2015).

2.6 Métodos analíticos

Cuando un plaguicida es aplicado sobre una planta, animal, suelo, agua u otro sustrato, el depósito, se transforma en residuo el cual es detectable a partir del mismo día de la aplicación, según sea la velocidad del movimiento del residuo hacia el tejido o componente

del sustrato seleccionado como muestra, órgano vegetal que debe obviamente estar presente al momento de la aplicación. Tan pronto se sitúa en el órgano que constituirá la muestra, el residuo según su vida media-horas a muchos días-puede ser identificado a través de un proceso de análisis sea específico o de multiresiduos. Un análisis específico o múltiple (multiresiduos) requieren de una capacidad analítica del laboratorio certificado (ISO) expresada y demostrable, siempre que los analitos correspondan a plaguicidas que tengan registro en el país, o bien sean activamente buscados como residuos por una región o país importador (González, 2009).

a. Límite de determinación

El "límite de determinación" es la menor concentración de los residuos de un plaguicida o sustancia contaminante que se puede identificar y medir cuantitativamente en un alimento, producto básico agrícola o pienso concreto con un grado aceptable de certeza, mediante un método de análisis reglamentario (Codex Alimentarius, 2018).

Existen numerosas publicaciones donde se pone de manifiesto la capacidad de la Espectrometría de masas para la determinación de estos contaminantes en alimentos. De forma general, se puede indicar que la metodología a utilizar se divide en varias etapas que comprenden la extracción de analitos de la muestra; etapa de limpieza o *clean-up*, para eliminar una parte importante de los interferentes, separación de los distintos compuestos mediante técnicas cromatográficas (GC o LC) y, finalmente, una detección sensible y selectiva mediante espectrometría de masas. En función de la naturaleza del tóxico a determinar se aplica la combinación de técnicas más adecuada. De esta manera, para el análisis de compuestos de baja-media polaridad, la técnica más apropiada es la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). En la década anterior, la GC-MS ha sido la técnica más ampliamente usada para la detección de la mayoría de los contaminantes orgánicos, puesto que se trata de una técnica reproducible entre distintos laboratorios (Romero et al, 2007).

Por lo general el uso de la cromatografía líquida (LC) en la determinación de residuos de plaguicidas sólo se limita a grupos de compuestos o compuestos individuales para los que no hay condiciones cromatográficas de gas adecuados (GC). Sin embargo, estudios recientes han ampliado significativamente el alcance de la Cromatografía líquida en este campo de

análisis. Uno de los avances más importantes fue el acoplamiento en línea de la separación eficiente de la Cromatografía líquida con detectores de espectrometría de masas (LC-MS y LC-MS/MS) que hace a esta técnica un excelente método para la determinación de los plaguicidas y sus productos de transformación en matrices complejas tales como los alimentos (Soler et al., 2008).

III. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Condiciones de campo

3.1.1 Ubicación

Las aplicaciones de los plaguicidas se llevaron a cabo durante los años 2013 y 2014 en dos zonas agroclimáticas: la Irrigación Santa Rosa y Cañete, Departamento de Lima.

- Irrigación Santa Rosa:
 - Fundo Horno Alto
 - Ubicación geográfica: 11° 11' S, 77° 22' O
 - Altitud: 433 ±3 m.s.n.m.
 - Distrito de Sayán
 - Provincia de Huaura
 - Departamento de Lima.
 - Fundo Escondidas
 - Ubicación geográfica: 11° 16' S, 77° 20' O
 - Altitud: 471 ±3 m.s.n.m.
 - Distrito de Sayán
 - Provincia de Huaura
 - Departamento de Lima.
- Cañete:
 - Fundo San Hipólito
 - Ubicación geográfica: 13° 4' S, 76° 25' O
 - Altitud: 51 m.s.n.m.
 - Distrito de San Vicente de Cañete
 - Provincia de Cañete
 - Departamento de Lima.

- Fundo Hilarión
 - Ubicación geográfica: 13° 6' S, 76° 23' O
 - Altitud: 48 m.s.n.m.
 - Distrito de San Vicente de Cañete
 - Provincia de Cañete
 - Departamento de Lima.
- Fundo Chombo
 - Distrito de San Vicente de Cañete
 - Provincia de Cañete
 - Departamento de Lima.

3.1.2 Parcela experimental

Se seleccionó un área con características edáficas y fisiológicas similares dentro del campo y sin registro de aplicaciones de los plaguicidas estudiados, durante la campaña agrícola.

Una vez determinada el área de aplicación se procedió al marcado de árboles de mandarina *Citrus unshiu* Marcovitch variedad Satsuma Owari con las cintas plásticas de colores y letreros de señalización para cada plaguicida.

Cada tratamiento (plaguicida químico) estuvo compuesto por tres repeticiones y un tratamiento control, los cuales estuvieron separados por más de 25 metros.

3.1.3 Plaguicidas

Cada tratamiento estuvo constituido por un plaguicida químico formulado, aplicado a la dosis máxima de etiqueta (Cuadro 2).

Cuadro 2: Información y dosis de los plaguicidas empleados

Plaguicida químico	Clase de uso del plaguicida	Concentración	Formulación	Dosis	Periodo de Carencia
Fenprothrin	Insecticida, Acaricida	300 g/L	Concentrado emulsionable	200 mL/200L	21 días
Iprodione	Fungicida	500 g/kg	Polvo mojable	300 g/ 200L	5 días
Pyrimethanil	Fungicida	400 g/L	Suspensión concentrada	200 mL/200L	21 días
Spirodiclofen	Insecticida, Acaricida	240 g/L	Suspensión concentrada	80 mL/ 200L	14 días
Tebufenpyrad	Acaricida	200 g/kg	Polvo mojable	130 g/ 200L	14 días

* Información proporcionada por el formulador

Se revisó el buen estado de cada producto (estado físico, lote, fecha de producción y vencimiento, entre otros) con la finalidad de asegurar la calidad y eficiencia del plaguicida.

3.1.4 Calibración y aplicación

Los materiales empleados para la calibración fueron:

- Kit Manómetro, para evaluar la pérdida de presión.
- Caudalímetro electrónico: mide el caudal de las boquillas del turbopulverizador.
- Banco de evaluación de manómetros
- Tacómetro digital portátil

Un día antes de la aplicación se calibraron los equipos de aplicación, y se evaluó el estado de las diferentes partes del pulverizador para corregir eventuales problemas durante la aplicación (estado de las boquillas, tacómetro, pérdida de presión, estado del manómetro), de acuerdo con el Manual de Aplicaciones (Vásquez et al., 2011). Las aplicaciones se realizaron durante la campaña 2012-2013 para los cinco plaguicidas, en las dos zonas.

Se realizó una sola aplicación foliar a la dosis de etiqueta recomendada por el formulador de los plaguicidas. Las aplicaciones para cada tratamiento se realizaron bajo las normas de las buenas prácticas agrícolas (BPA), considerando el equipo de aplicación usando frecuentemente en el fundo. Para las aplicaciones se emplearon:

- Equipos de aplicación:
 - Turbopulverizadores, de los siguientes:
 - ARBUS 2000 EXPORT (Fundo Horno Alto y Escondidas, Irrigación Santa Rosa- 2013)
 - ARBUS SUPER (Fundos Hilarión y San Hipólito, Cañete- 2013)
 - Pulverizadores de lanza o pistola modelo: CORAL 2000 EM (Fundo Chombo, Cañete- 2014).
- Instrumento para medir el pH.
- Miniestación meteorológica para medir las condiciones meteorológicas en campo: temperatura, humedad y velocidad del viento.

En el Anexo 1, se describen las condiciones meteorológicas en los días de aplicación y los valores promedios mensuales (Temperatura, humedad y velocidad del viento) presentados en cada fundo y zona estudiada.

Debido a que no se observaron residuos (0 mg kg^{-1}) en laboratorio de los plaguicidas Spirodiclofen e Iprodione, en el tratamiento control ni en el tratamiento aplicado en la zona de Cañete, se repitieron las aplicaciones para estos dos plaguicidas en la siguiente campaña (2013-2014) y en la misma zona.

3.1.5 Colección de muestra

Cada tratamiento (plaguicida químico) estuvo compuesto por tres repeticiones y un tratamiento control (con tres repeticiones). Los frutos fueron tomados aleatoriamente de la parte externa y tercio medio de la copa del árbol. Se colectaron dos kilogramos de frutos de mandarina por cada tratamiento y repetición. Luego fueron colocados en bolsas de papel y acondicionados en cajas de poliestireno, con gel packs congelados. Las cajas de tecnopor fueron cerradas cuidadosamente con cinta de embalaje, esto con la finalidad de mantener la muestra a una temperatura de $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y evitar la degradación del plaguicida. Finalmente, fueron codificadas y llevadas al laboratorio de análisis el mismo día de la colecta, en donde las muestras fueron refrigeradas a $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Las muestras fueron almacenadas hasta colectar la última muestra, momento en que se realizó el análisis químico para cuantificar los residuos en todas las muestras.

Los materiales empleados para la colección fueron:

- Guantes quirúrgicos
- Bolsas de papel
- Tijera de podar
- Cajas de poliestireno expandido (Marca Tecnopor)
- Gel packs (Bolsa bilaminadas de polietileno que mantienen el frío)
- Cintas de embalaje
- Balanza digital.

3.1.6 Periodo de carencia y frecuencia de muestreo

La primera evaluación se inició a las dos horas de la aplicación. Las posteriores evaluaciones se definieron de acuerdo con el periodo de carencia proporcionado por el formulador de los plaguicidas químicos y las características fisicoquímicas de las moléculas estudiadas (Cuadro 3).

Cuadro 3: Periodo de carencia y frecuencia de muestreo.

Plaguicida químico	Período de carencia* (días)	Frecuencia de muestreo (días después de la aplicación)
Fenprothrin	21	0, 3, 5, 10, 15, 21, 30, 45
Iprodione	5	0, 1, 3, 5, 10, 15, 21
Pyrimethanil	21	0, 2, 5, 10, 15, 21, 30
Spirodiclofen	14	0, 2, 5, 10, 15, 21, 30
Tebufenpyrad	14	0, 2, 5, 10, 15, 21, 30

* Información proporcionada por el formulador de los plaguicidas

3.2 Procedimiento analítico de los residuos de plaguicidas

El procedimiento analítico de cada uno de los plaguicidas fue realizado por el Laboratorio Agriquem, en los años 2013 y 2014. A continuación se detalla la metodología empleada para cada procedimiento:

3.2.1 Recepción de la muestra, preparación y extracción

Una vez llegadas al laboratorio, las muestras se mantuvieron a una temperatura de -18°C hasta que concluyeron los muestreos. Las muestras testigos (sin aplicación de plaguicida)

fueron procesadas en primer lugar y posteriormente las muestras tratadas. Las dos muestras fueron trituradas y homogeneizadas en el equipo adecuado y depositadas inmediatamente en un congelador.

La extracción de los plaguicidas fue realizada con el método validado por el laboratorio (Método miniLuke) el cual se realizó con acetona, diclorometano y éter de petróleo. Luego se procedió a centrifugar, para separar la matriz y el agua. El extracto fue separado y evaporado, resuspendiéndolo en metanol, agua o ciclohexano. Este nuevo extracto fue microfiltrado y llevado al vial para el análisis instrumental.

3.2.2 Análisis cromatográfico

Los extractos microfiltrados de cada plaguicida, se inyectaron en un Cromatógrafo Gaseoso acoplado a detección de Masas-Masas (GC-MS-MS) para los plaguicidas: Fenprothrin, Iprodione, Pyrimethanil y Tebufenpyrad. Para el caso del plaguicida Spirodiclofen se empleó un Cromatógrafo Líquido acoplado a detección de Masas-Masas (LC-MS-MS).

3.2.3 Fortificación

Como validación de la metodología se utilizó un control negativo y un control de las recuperaciones mediante el uso del patrón interno Trifenilfosfato (TPP). Este último se le agregó a todas las muestras en el paso previo a su proceso de extracción y permitió, mediante su cuantificación cromatográfica, comprobar la correcta extracción de los plaguicidas de la muestra. El porcentaje de recuperación exigido al Trifenilfosfato debe encontrarse en el rango de 70 a 120% para que los resultados de las muestras sean aceptadas.

Se determinó la concentración de los residuos (mg kg^{-1}) en cada fecha de muestreo y se representó mediante una gráfica la curva de degradación para cada plaguicida químico.

Todas las muestras fueron fortificadas con Trifenilfosfato (TPP) para la validación del método analítico.

3.2.4 Instrumentos analíticos

- LC/ MS-MS Espectrómetro de masas (triple Quad) BRUKER Modelo 320-MS,

- GC/ MS-MS Espectrómetro de masas (triple Quad) Varian Modelo 1200,
- Columnas C18, HP5-MS.

3.2.5 Validación del método analítico

Las bases de este proceso de validación fueron:

- Para la calibración en matriz se usó un mínimo de cuatro puntos más un blanco control para demostrar la linealidad de la respuesta.
- Se realizó la validación con dos diferentes niveles de fortificación y un mínimo de cinco repeticiones por nivel.
- Todas las secuencias de trabajo fueron inyectados por duplicado.

Se verificó una respuesta lineal para cada ingrediente activo analizado en el Intervalo de Trabajo entre los rangos de concentraciones: 0.010-0.20 mg kg⁻¹.

Los niveles de fortificación usados en la validación de los métodos fueron 0.01 – 0.20 mg kg⁻¹.

3.3 Procedimientos de análisis de datos

Para el análisis de datos, se calculó el promedio de las tres repeticiones de cada muestra, por día de colecta. En las repeticiones que presentaron valores menores al Límite de Detección LDT (> 0.01 mg kg⁻¹) se dividió entre dos (2) el valor del límite y este resultado (0.005 mg kg⁻¹) fue empleado para obtener el promedio (metodología de Frehse & Walter, 1994).

En las muestras testigo de los plaguicidas que presentaron residuos mayores al límite de detección, se realizó la comparación de medias entre el promedio de residuos de las parcelas no aplicadas (testigo) y parcelas aplicadas con el plaguicida. Para ello se realizó la prueba de normalidad con el estadístico Shapiro Wilk, y posteriormente las pruebas de comparación de medias paramétricas y no paramétricas (t- student y Mann- Whitney, respectivamente). El nivel de confianza empleado para la pruebas de normalidad fue: 0.05 y para las pruebas de comparación de medias: 0.01.

Se calculó el porcentaje de disipación de cada plaguicida considerando los niveles de residuos del día 0 (depósito inicial) y del último de día de colecta.

Con los valores promedios de residuos, se graficó la curva de disipación para cada plaguicida y en cada zona estudiada. De acuerdo con Fantke & Juraske (2013), la disipación de la mayoría de los pesticidas, en las plantas, siguen una cinética de primer orden. Por ello, se realizó el análisis de regresión lineal, transformando los datos de residuos con el logaritmo neperiano. El factor tiempo no fue transformado. Finalmente, se obtuvo la siguiente ecuación de la concentración residual:

$$C(t) = C_0 \times \exp(-k^{\text{dis}} \times t),$$

en donde, $C(t)$ es la concentración residual del pesticida (mg kg^{-1}) en un tiempo t (días), la concentración C_0 es la concentración del pesticida (mg kg^{-1}) en el $t=0$ y k^{dis} = constante de disipación del pesticida (día^{-1}).

En cuanto a la vida media de los pesticidas, los valores se obtuvieron por medio de la siguiente fórmula:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k^{\text{dis}}},$$

en donde, $t_{1/2}$ = vida media de disipación del pesticida (días) y k^{dis} = constante de disipación del pesticida (día^{-1}).

El análisis de regresión y gráficos de curvas de disipación fueron analizados con el paquete estadístico SPSS 21.0 y el programa Microsoft Office Excel 2016.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Validación del método y porcentajes de recuperación

En el cuadro 4 se presentan los porcentajes de recuperación, con dos niveles de fortificación (0.01 y 0.20 mg kg⁻¹) para cada molécula, realizados en frutos de mandarina. Como se observa, los porcentajes de recuperación promedio estuvieron en el rango de 70 a 120% en las dos zonas estudiadas. Los menores porcentajes de recuperación (70% a un nivel de fortificación de 0.20 mg kg⁻¹) lo presentaron los plaguicidas Fenprothrin en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura, y Tebufenpyrad, en la zona de Santa Rosa-Huaura, mientras que el mayor porcentaje de recuperación lo obtuvo el plaguicida Iprodione con 120% (nivel de fortificación: 0.20 mg kg⁻¹) en la zona de Santa Rosa-Huaura.

Por tanto, y de acuerdo con el rango de porcentaje de recuperación exigido por el laboratorio, el método analítico empleado para cada plaguicida fue válido.

Cuadro 4: Porcentajes de recuperación promedio de los cinco plaguicidas en frutos de mandarina, bajos dos niveles de fortificación en Cañete y Santa Rosa-Huaura (2013)

Plaguicida	Porcentaje de Recuperación (%)			
	Cañete		Santa Rosa-Huaura	
Nivel de fortificación (mg kg⁻¹)	0.01	0.20	0.01	0.20
Fenprothrin	80	70	100	70
Iprodione	75*	85*	120	80
Pyrimethanil	90	81.5	100	71.5
Spirodiclofen	80*	95*	90	81.5
Tebufenpyrad	80	77.5	80	70

* Porcentajes de recuperación obtenidos de los ensayos del año 2014

En la zona de Cañete (2013), se detectaron residuos mayores al Límite de Detección (LDT) en las muestras testigos de los plaguicidas Fenpropathrin y Tebufenpyrad, sin embargo al realizar las pruebas de comparación de medias entre las parcelas aplicadas y no aplicadas, se observaron diferencias estadísticas significativas (Cuadro 5), por lo que se deduce que las muestras comparadas son estadísticamente diferentes.

Cuadro 5: Resultados de las pruebas de Normalidad con Shapiro Wilk y Pruebas de Comparación de medias entre el testigo y los tratamientos aplicados para los plaguicidas Tebufenpyrad y Fenpropathrin.

Plaguicida	Prueba de Normalidad – Shapiro Wilk^a	Resultado de Comparación de medias^b
Tebufenpyrad	Sig. 0.021 (Distribución normal)	Prueba paramétrica t –student: 0.001
Fenpropathrin	Sig. 0.062 (Distribución no normal)	Prueba no paramétrica Mann –Whitney: 0.001

^a Nivel de significancia: 0.05

^b Nivel de significancia: 0.01

4.2 Disipación de los residuos y periodos de carencia

4.2.1 Fenpropathrin

Las muestras analizadas fueron colectadas en el año 2013. Las concentraciones iniciales fueron 1.81 y 2.35 mg kg⁻¹ para las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente (cuadro 6).

Cuarenta y cinco días después de la aplicación, los niveles de residuos alcanzaron valores de 0.41 y 0.34 mg kg⁻¹, respectivamente. De acuerdo con las cantidades de depósito iniciales reportadas, los residuos se redujeron en más de la mitad (77.4% y 85.6%, respectivamente) al final del estudio, en ambas zonas estudiadas.

Cuadro 6: Residuos (mg kg^{-1}) de Fenpropathrin en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura.

Zona	DDA (días)	Repeticiones			Promedio
		I	II	III	
Cañete (2013)	0	1.94	2.04	1.44	1.81
	1	1.73	1.53	1.85	1.70
	3	0.96	1.76	1.79	1.50
	5	1.34	2.05	1.35	1.58
	10	0.97	0.99	1.81	1.26
	15	0.83	2.42	0.49	1.25
	21	0.60	1.72	0.67	1.00
	30	0.82	0.76	0.85	0.81
	45	0.17	0.50	0.57	0.41
Santa Rosa-Huaura (2013)	0	2.00	2.86	2.18	2.35
	1	2.45	2.13	1.94	2.17
	3	2.40	2.14	2.2	2.25
	5	1.23	1.83	1.89	1.65
	10	1.80	0.51	2.00	1.44
	15	0.85	0.86	1.72	1.14
	21	0.48	1.50	1.38	1.14
	30	0.01	0.40	0.60	0.34
	45	0.08	0.45	0.48	0.34

* DDA: Días después de la aplicación

En los Gráficos 3 y 4 se presentan las curvas de disipación del Fenpropathrin en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente. Como se observa en ambas figuras, los residuos del Fenpropathrin decrecieron gradualmente con el tiempo, siendo ligeramente más exponenciales en la zona de Santa Rosa-Huaura.

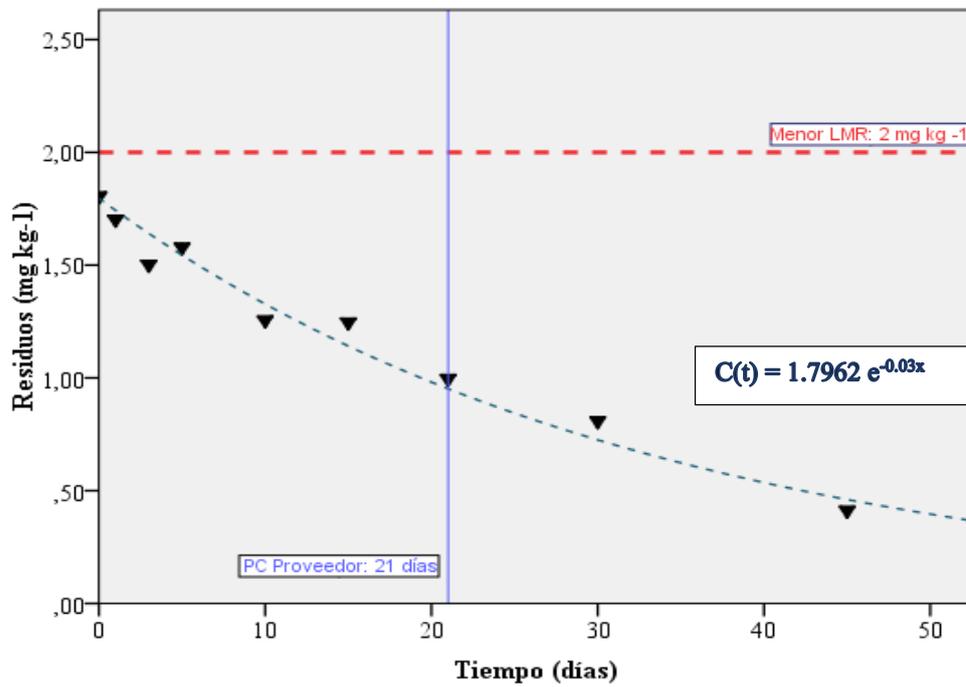


Figura 3: Curvas de disipación del Fenpropathrin en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2013)

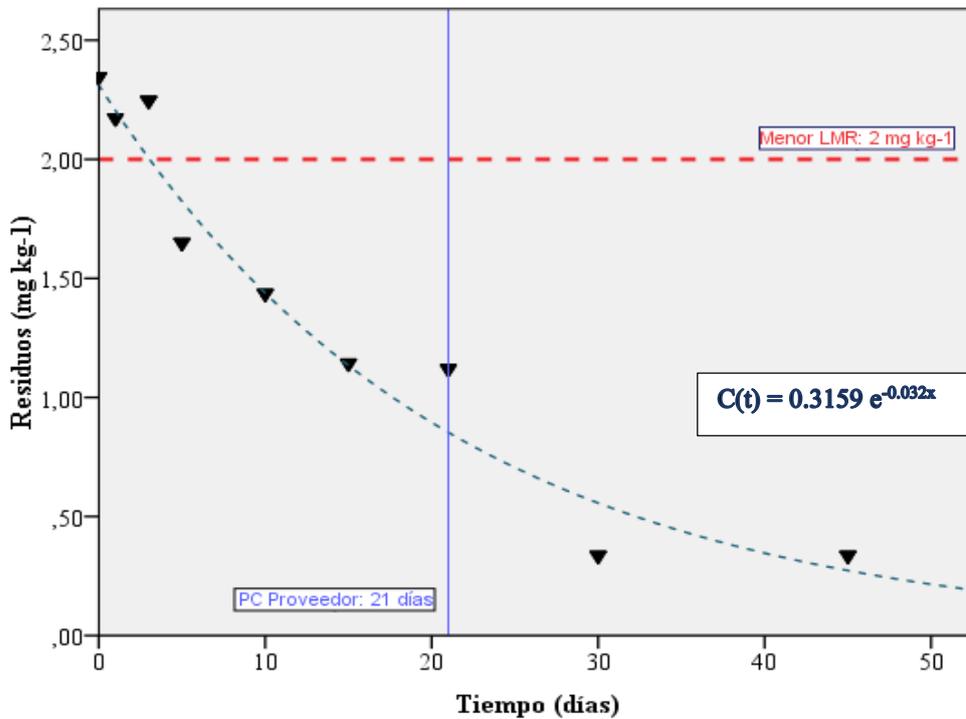


Figura 4: Curvas de disipación del Fenpropathrin en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa-Huaura (2013)

Se citan estudios de disipación del Fenprothrin en cultivos hortalizas como calabazas y rúcula (*Eruca sativa*) donde los niveles detectados al inicio de la aplicación fueron similares a los resultados encontrados en mandarina, pero las mayores concentraciones se encontraron en la epidermis de los cultivos (Ahmed & Mohammed, 2014). Debido a la baja solubilidad en agua (14.1 ug/L) que presenta el Fenprothrin (BCPC, 2017), este plaguicida sólo permanece en la epidermis y difícilmente puede trasladarse a la pulpa. A pesar de que no se tienen reportes de una correlación entre la cantidad de residuos presentes y la solubilidad del plaguicida, Will & Krüger (1999) y Buchat et al. (1998) citados por Amvrazi (2011) señalan que en los plaguicidas con alta solubilidad se observaron altos niveles de residuos en el jugo de zanahoria, tomates y fresas.

Los residuos de Fenprothrin encontrados en mandarina fueron menores al Límite Máximo de Residuos (LMR) más bajo reportado para este plaguicida (2 mg kg⁻¹). En la zona de Cañete, la cantidad de depósito inicial fue, incluso, menor desde el mismo día de aplicación (dos horas después). A diferencia de la zona de Santa Rosa-Huaura, los valores fueron menores al LMR (1.65 mg kg⁻¹) cinco días después de la aplicación.

Estos resultados probablemente se deban a las deficiencias de aplicación ya que se observaron diferencias de valores de depósito inicial entre las dos zonas aplicadas.

De acuerdo con la información del formulador (Cuadro 3), el periodo de carencia para este plaguicida es de 21 días, por lo que bajo las condiciones presentadas, la última aplicación del Fenprothrin podría realizarse cinco días antes de la cosecha, considerando como peor escenario el depósito inicial más alto (2.35 mg kg⁻¹), el cual fue observado en Santa Rosa-Huaura.

4.2.2 Iprodione

Debido a que no se encontraron residuos en las muestras aplicadas con Iprodione y tampoco en el tratamiento testigo, en la zona de Cañete correspondiente al año 2013, se procedió a repetir el ensayo en la siguiente campaña (2014) para esta zona.

A pesar de haberse realizado en campañas diferentes y con diferente equipo de aplicación (Turbopulverizador en Santa Rosa-Huaura y pulverizador de lanza, en Cañete), los depósitos iniciales fueron relativamente similares en ambas zonas: 0.35 y 0.58 mg kg⁻¹, respectivamente (Cuadro 7).

Los niveles de residuos, al final del estudio (30 días después de la aplicación) presentaron valores bastante bajos en ambas zonas: 0.08 y 0.03 mg kg⁻¹, respectivamente. Respecto a la disipación del Iprodione, se registró una alta disipación al final del estudio, con 94.8% y 77.15% en las zonas Cañete y Santa Rosa-Huaura.

Cuadro 7: Residuos (mg kg⁻¹) de Iprodione en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura.

Zona	DDA (días)	Repeticiones			Promedio
		I	II	III	
Cañete (2014)	0	0.60	0.58	0.56	0.58
	1	0.54	0.55	0.49	0.53
	3	0.47	0.47	0.45	0.46
	5	0.38	0.37	0.32	0.36
	10	0.31	0.27	0.27	0.28
	15	0.27	0.24	0.24	0.25
	21	0.15	0.14	0.10	0.13
	30	0.06	0.02	0.005	0.03
Santa Rosa-Huaura (2013)	0	0.24	0.39	0.41	0.35
	1	0.27	0.48	0.42	0.39
	3	0.33	0.35	0.24	0.31
	5	0.16	0.40	0.23	0.26
	10	0.23	0.09	0.19	0.17
	15	0.21	0.13	0.16	0.17
	21	0.20	0.12	0.11	0.14
	30	0.14	0.17	0.09	0.13

* DDA: Días después de la aplicación

A pesar que los depósitos iniciales del Iprodione fueron similares en ambas zonas, se observa que la vida media en la zona de Santa Rosa-Huaura (21.7 días) fue tres veces mayor que en la zona de Cañete (7.7 días), tal como se puede observar en el Cuadro 11.

En los Gráficos 5 y 6 se presentan las curvas de disipación del Iprodione en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente. Como se observa en ambas figuras, los

residuos de este plaguicida decrecieron gradualmente hasta los 30 días después de la aplicación, disipándose más rápido en la zona de Cañete.

De acuerdo con European Commission (2016), el LMR para el plaguicida Iprodione en el cultivo de mandarina es 0.01 mg kg^{-1} , valor que se le otorga al límite de detección analítico. Bajo estas circunstancias, los residuos de Iprodione fueron mayores al Límite Máximo de Residuos (LMR): 0.03 y 0.08 mg kg^{-1} , para las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente.

El Periodo de carencia indicado por el formulador es de 5 días, el cual es inadecuado pues los residuos fueron mayores al LMR (0.01 mg kg^{-1}) hasta 30 días después de la aplicación, en ambas zonas. Considerando las ecuaciones de concentración residual del Iprodione (Gráficos 5 y 6), los tiempos calculados para alcanzar el LMR estuvieron entre 46 y 108 días para las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente. Estos valores fueron mucho mayores al periodo de carencia indicado por el formulador (5 días).

Un problema similar fue citado por Vásquez-Castro et al. (2017) quienes demostraron que el periodo de carencia indicado por el formulador del insecticida Sumigran®, cuyo ingrediente activo es el Fenitrothion, fue inadecuado para el tratamiento de granos de trigo almacenados, requiriéndose 180 días para alcanzar el LMR establecido por la ley, en contraposición a los 120 días indicado como periodo de carencia por el formulador.

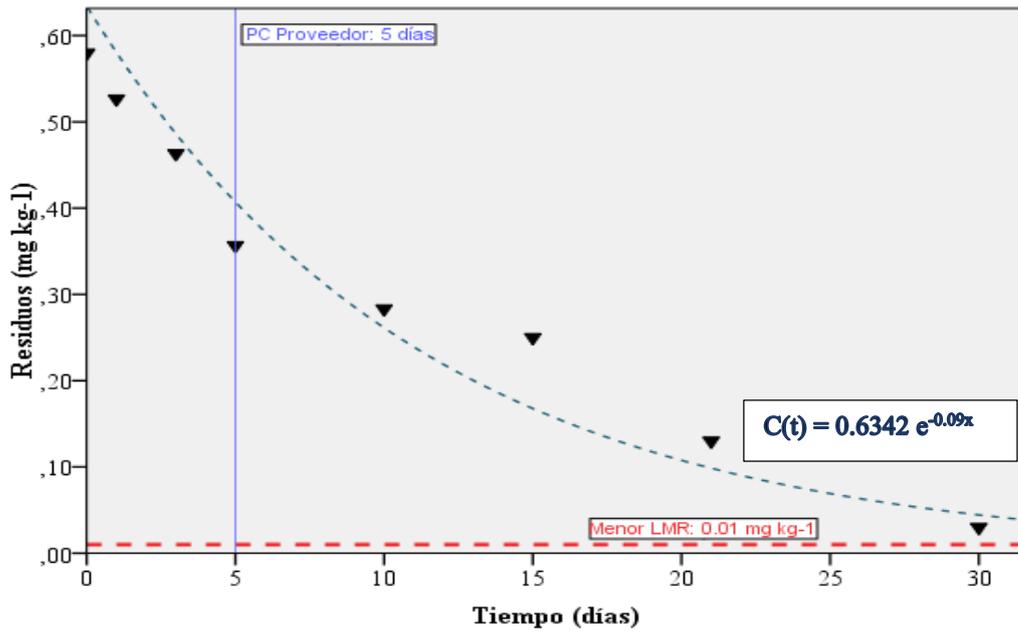


Figura 5: Curva de disipación del Iprodione en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2014)

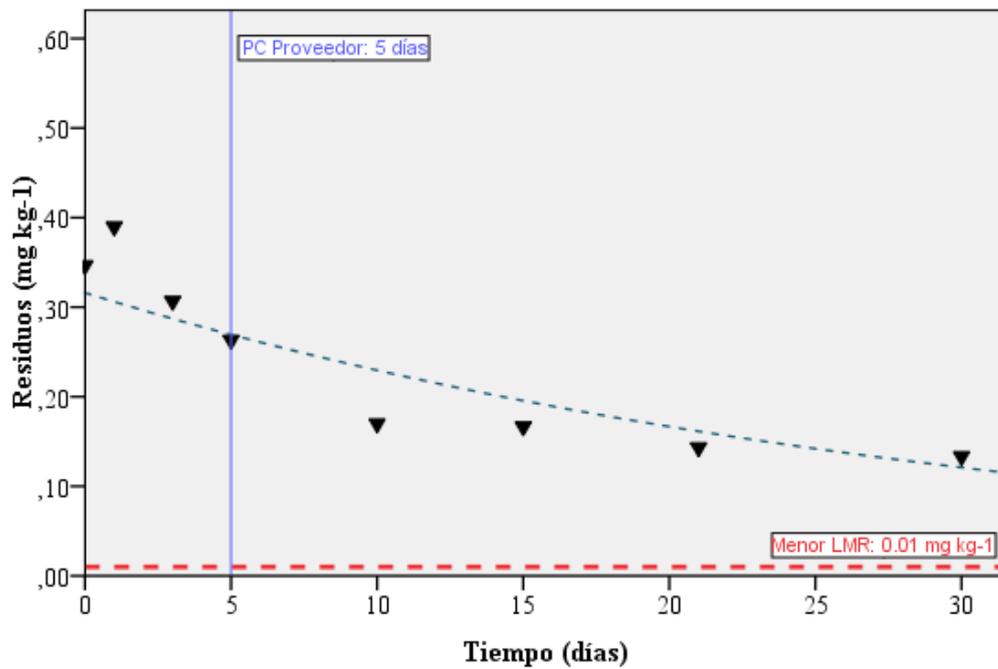


Figura 6: Curva de disipación del Iprodione en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa-Huaura (2013)

4.2.3 Pyrimethanil

Respecto a los residuos encontrados del plaguicida Pyrimethanil, se observaron diferencias entre las concentraciones iniciales de las zonas estudiadas: 1.20 y 0.29 mg kg⁻¹ en Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente (Cuadro 8), siendo casi cuatro veces más en la zona de Cañete. A pesar que las tasas de degradación fueron relativamente similares (45.84 y 58.63%, respectivamente), la concentración final (30 días después de la aplicación) de la zona de Cañete fue seis veces la concentración de Santa Rosa-Huaura (Cuadro 8).

Las diferencias en el depósito inicial, puede ser atribuidos al tamaño del fruto de mandarina, ya que se observó un tamaño ligeramente menor en la zona de Cañete. Este depósito inicial mayor se debe a que las frutas más pequeñas tienen mayor superficie específica, y por ello mayor acumulación del plaguicida. Además, a medida que aumenta el diámetro del fruto va disminuyendo la concentración del plaguicida (Alister et al., 2017).

De acuerdo con el Cuadro 8, el Límite máximo de residuos (LMR) del Pyrimethanil en cítricos es: 7 mg kg⁻¹. En ambas zonas estudiadas, las cantidades de depósito iniciales fueron menores desde el mismo día de aplicación (dos horas después): 1.20 y 0.29 mg kg⁻¹ en la zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente

Cuadro 8: Residuos (mg kg⁻¹) de Pyrimethanil en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura

Zona	DDA (días)	Repeticiones			Promedio
		I	II	III	
Cañete (2013)	0	1.31	1.09	1.2	1.20
	2	0.77	0.85	0.65	0.76
	5	0.46	1.12	1.02	0.87
	10	0.63	0.65	0.72	0.67
	15	0.77	0.71	0.46	0.65
	21	0.67	0.6	0.72	0.66
	30	0.85	0.61	0.49	0.65
Santa Rosa-Huaura (2013)	0	0.41	0.22	0.23	0.29
	2	0.25	0.26	0.25	0.25
	5	0.12	0.20	0.17	0.16
	10	0.15	0.21	0.11	0.16
	15	0.14	0.10	0.16	0.13
	21	0.17	0.07	0.11	0.12
	30	0.13	0.11	0.11	0.12

* DDA: Días después de la aplicación

Según la información del formulador, el periodo de carencia de este plaguicida es de 21 días (Cuadro 3) y bajo las condiciones presentadas, la última aplicación con el plaguicida Pyrimethanil puede realizarse el mismo día de la cosecha, ya que los niveles de residuos encontrados a los 30 días no superan los 7 mg kg⁻¹, en ambas zonas. Por ello, se plantea como Periodo de Carencia: 1 día.

Esta misma situación fue reportada por Vásquez- Castro et al. (2017) quienes demostraron que inmediatamente después del tratamiento de granos de maíz y trigo almacenados, con el insecticida Sumidan®, cuyo ingrediente activo es Esfenvalerato, el depósito inicial fue entre 60 y 80% inferior al LMR oficial, lo cual significa que se podría consumir los granos inmediatamente después de la aplicación del insecticida en referencia, pero se debe establecer un margen de seguridad.

Ambos resultados evidencian la necesidad de replantear los valores LMR indicados para algunos plaguicidas en algunas matrices, los cuales deberían ser inferiores a los establecidos actualmente.

Las curvas de disipación del Pyrimethanil muestran comportamientos similares en las dos zonas estudiadas (Gráficos 7 y 8).

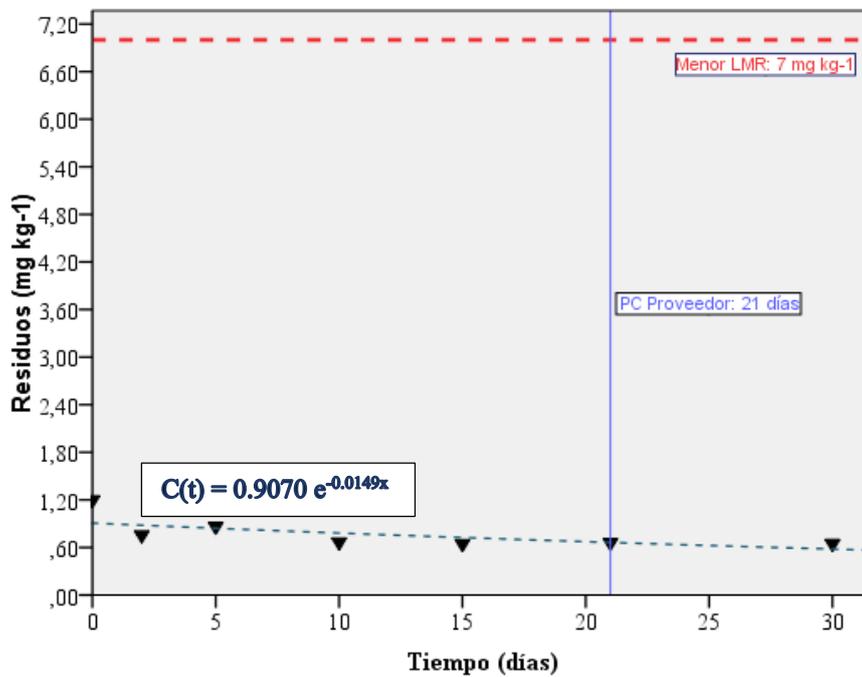


Figura 7: Curva de disipación del Pyrimethanil en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2013)

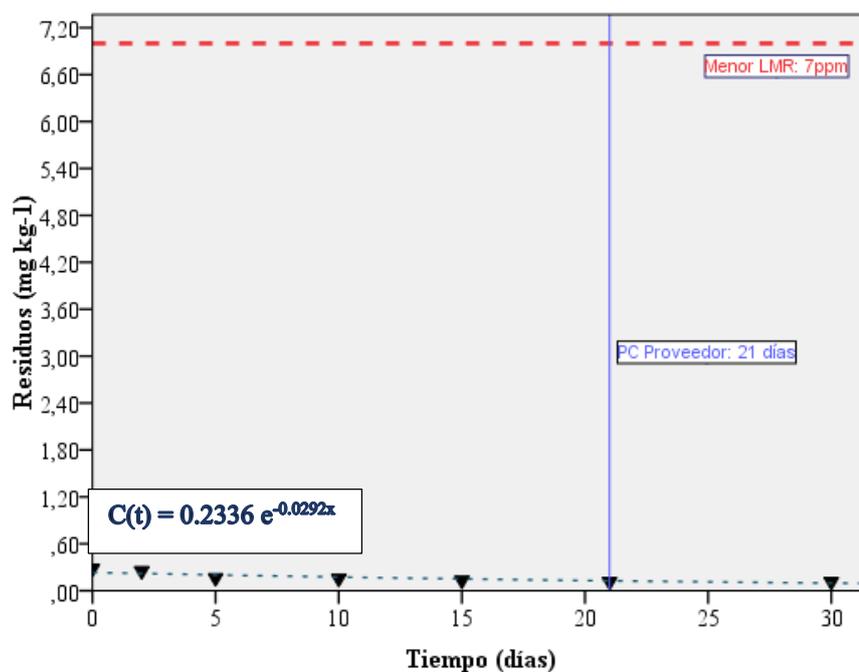


Figura 8: Curva de disipación del Pyrimethanil en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa-Huaura (2013)

4.2.4 Spirodiclofen

Debido a que no se encontraron residuos en las muestras aplicadas con Spirodiclofen y tampoco en el tratamiento testigo, en la zona de Cañete correspondiente al año 2013, se procedió a repetir el ensayo en la siguiente campaña (2014) para esta zona.

En la zona de Santa Rosa-Huaura se observó una concentración inicial de 0.53 mg kg^{-1} , siendo prácticamente el doble que la registrada en la zona de Cañete (0.27 mg kg^{-1}). Probablemente, estas diferencias de depósito inicial se deban a que los ensayos se realizaron en campañas diferentes y con diferente equipo de aplicación (Turbopulverizador en Santa Rosa-Huaura y pulverizador de lanza, en Cañete).

Se citan pocos trabajos de investigación donde evalúen el efecto de las técnicas de aplicación en Spirodiclofen o en el cultivo de mandarina. Sin embargo, de acuerdo con un estudio de disipación del captan desarrollado en hojas de fresas, se observaron efectos de la técnica de aplicación empleada (sistema con electrostática versus sistema convencional) sobre el depósito inicial del plaguicida. Estos resultados permitieron apreciar diferencias en los periodos de carencia por el incremento significativo del depósito inicial en el sistema con electrostática, mas no en la pérdida diaria del residuo o en la tasa de disipación del captan (Giles & Blewett, 1991, citado por Alister et al., 2015).

Los niveles de residuos, al final del estudio presentaron valores bastante bajos en ambas zonas: 0.06 y 0.23 mg kg^{-1} , respectivamente. En cuanto al porcentaje de disipación del Spirodiclofen, se registró un 77.78% en la zona Cañete, siendo mucho mayor que el porcentaje de Santa Rosa-Huaura: 56.61%.

Estudios realizados por Sun et al. (2013) en tres especies de cítricos, demostraron que el Spirodiclofen tiende a concentrarse principalmente en la cáscara del fruto (0.094 - 0.364 mg kg^{-1}), alcanzando niveles no detectables en la pulpa. Estos autores señalan que esta mínima distribución de residuos del plaguicida dentro de la fruta se deba a su baja solubilidad en agua.

Cuadro 9: Residuos (mg kg^{-1}) de Spirodiclofen en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura

Zona	DDA* (días)	Repeticiones			Promedio
		I	II	III	
Cañete (2014)	0	0.29	0.26	0.26	0.27
	2	0.19	0.14	0.14	0.16
	5	0.15	0.15	0.14	0.15
	10	0.12	0.12	0.11	0.12
	15	0.10	0.09	0.09	0.09
	21	0.08	0.08	0.08	0.08
	30	0.06	0.06	0.06	0.06
Santa Rosa-Huaura (2013)	0	0.59	0.49	0.52	0.53
	2	0.51	0.42	0.49	0.47
	5	0.23	0.26	0.35	0.28
	10	0.31	0.27	0.35	0.31
	15	0.19	0.16	0.19	0.18
	21	0.20	0.20	0.20	0.20
	30	0.25	0.20	0.23	0.23

* DDA: Días después de la aplicación

De acuerdo con el menor valor LMR de este plaguicida (0.4 mg kg^{-1}) los residuos detectados en la zona de Cañete fueron menores a este valor, durante todo el estudio. Mientras que en la zona de Santa Rosa-Huaura, los residuos detectados dos horas después de la aplicación fueron cercanos al valor LMR (0.53 mg kg^{-1}). El periodo de carencia propuesto puede ser 5 días, considerando como peor escenario el mayor depósito inicial presentado en Santa Rosa-Huaura y los días de evaluación.

Respecto a las curvas de disipación, los niveles de residuos del Spirodiclofen disminuyeron en ambas zonas, siendo la degradación mucho más lenta en la zona de Santa Rosa-Huaura (Gráficos 9 y 10). Asimismo, se observa que los residuos de la zona de Cañete se ajustaron más al modelo empleado, estos resultados se comprueban con el alto coeficiente de correlación (mayor a 0.9) presentado en el Cuadro 11.

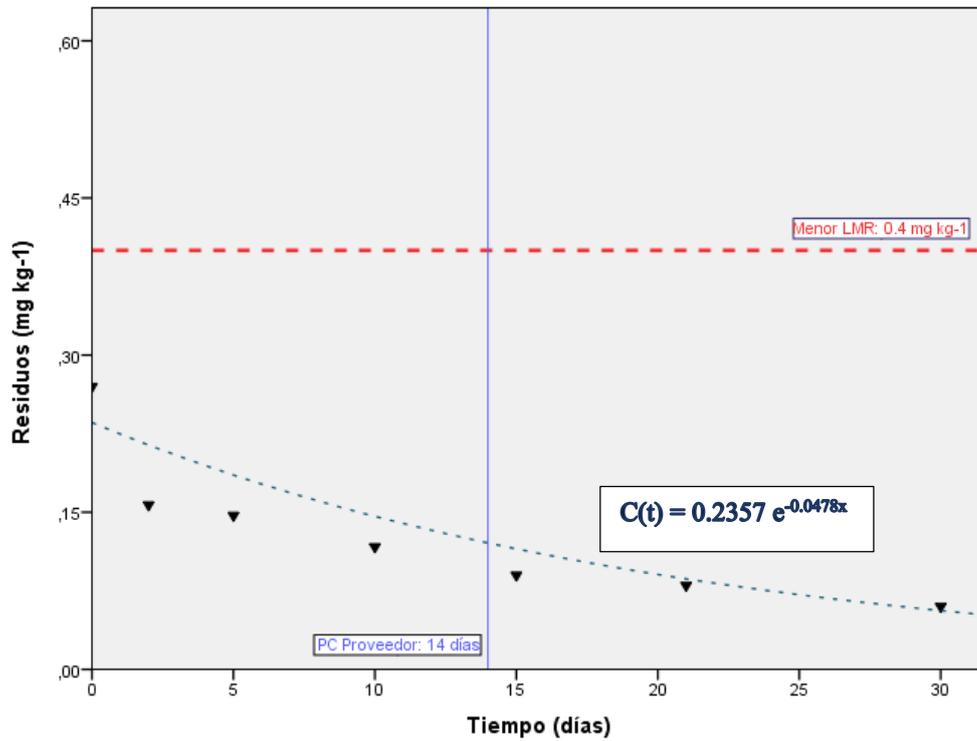


Figura 9: Curva de disipación del Spirodiclofen en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2014)

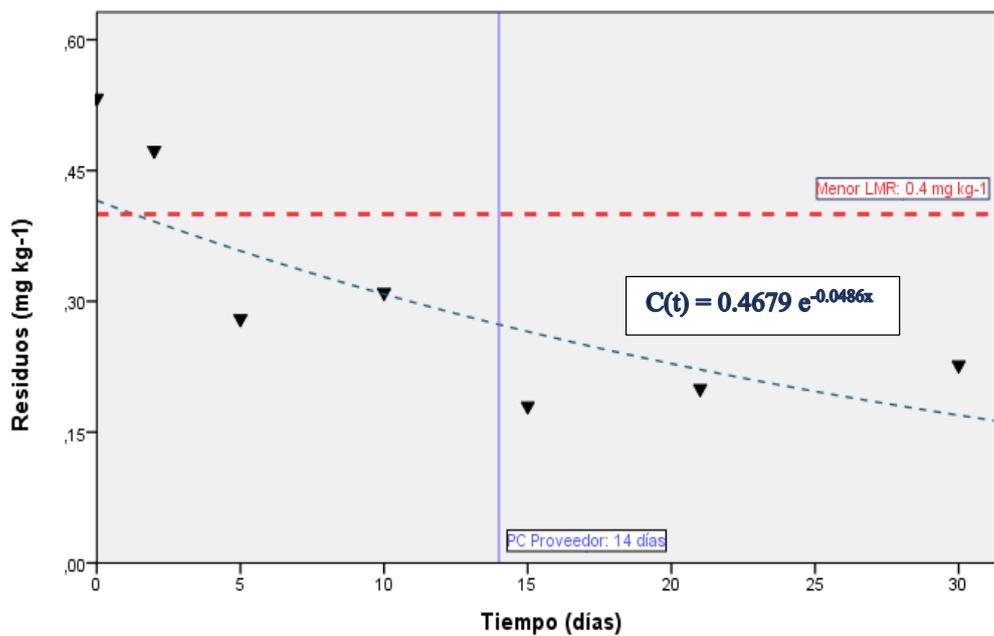


Figura 10: Curva de disipación del Spirodiclofen en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa-Huaura (2013)

4.2.5 Tebufenpyrad

En el Cuadro 10 se presentan los residuos de Tebufenpyrad por día de colecta, de las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura. Los depósitos iniciales fueron similares en ambas zonas: 0.41 mg kg⁻¹ y 0.39 mg kg⁻¹, respectivamente.

Las muestras analizadas fueron colectadas en el año 2013. Treinta días después de la aplicación, los niveles de residuos alcanzaron valores de 0.22 y 0.13 mg kg⁻¹, en Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente. De acuerdo con las cantidades de depósito iniciales registradas, los residuos se redujeron en más de la mitad (66.64%) en la zona de Santa Rosa-Huaura y en 46.34% en la zona de Cañete.

Las diferencias entre las tasas de disipación pueden atribuirse a factores climáticos, ya que en los meses de colecta, las temperaturas máximas y mínimas fueron superiores en la zona de Santa Rosa-Huaura (ver Anexo 1) que la zona de Cañete. Estos resultados coinciden con lo reportado por Alister et al. (2015), quienes señalan que la tasa de disipación es afectada por la zona agroecológica.

En los Gráficos 11 y 12 se observan la degradación del Tebufenpyrad en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura a diferentes intervalos de tiempo. A diferencia de la zona de Cañete, la disipación de residuos en la zona de Santa Rosa-Huaura fue disminuyendo gradualmente hasta obtener un nivel de residuos de 0.13 mg kg⁻¹, 30 días después de la aplicación.

Cabras et al. (1998) estudió la disipación del Tebufenpyrad en frutos de mandarina de la variedad clementina (pulpa, piel y toda la fruta), bajo condiciones de campo. Los niveles de residuos registrados desde el día de aplicación fueron bastante bajos: 0.14 mg kg⁻¹ en toda la fruta, concentrándose principalmente en la piel (0.06 mg kg⁻¹). Al final del estudio (14 días después de la aplicación), los residuos en la pulpa, piel y toda la fruta fueron no detectables (menor a 0.01 mg kg⁻¹), 0.08 mg kg⁻¹ y 0,02 mg kg⁻¹, respectivamente.

De igual manera que el estudio desarrollado por Cabras et al. (1998), los residuos del Tebufenpyrad encontrados en frutos de mandarina estuvieron por debajo del Límite Máximo de Residuos (LMR): 0.6 mg kg⁻¹, indicado en el Cuadro 1, desde el día de aplicación hasta el final del ensayo, en ambas zonas estudiadas.

De acuerdo con la información del formulador (Cuadro 3), el periodo de carencia para este plaguicida es de 14 días, por lo que bajo las condiciones presentadas, la última aplicación del Tebufenpyrad podría realizarse el mismo día de la cosecha, para la zona de Santa Rosa-Huaura. Sin embargo, para el caso de la zona de Cañete se observó un valor de 0.57 mg kg^{-1} , a los 5 días después de la aplicación. Entonces, bajo las condiciones presentadas, la última aplicación del Tebufenpyrad podría realizarse diez días antes de la cosecha.

Cuadro 10: Residuos (mg kg^{-1}) de Tebufenpyrad en frutos de mandarina, en las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura

Zona	DDA *	Repeticiones			Promedio
		I	II	III	
Cañete (2013)	0	0.46	0.40	0.37	0.41
	2	0.35	0.44	0.37	0.39
	5	0.38	0.67	0.65	0.57
	10	0.31	0.33	0.44	0.36
	15	0.33	0.31	0.17	0.27
	21	0.15	0.24	0.24	0.21
	30	0.27	0.21	0.18	0.22
Santa Rosa-Huaura (2013)	0	0.45	0.28	0.43	0.39
	2	0.27	0.48	0.42	0.39
	5	0.33	0.35	0.24	0.31
	10	0.16	0.40	0.23	0.26
	15	0.23	0.09	0.19	0.17
	21	0.21	0.13	0.16	0.17
	30	0.20	0.12	0.07	0.13

* DDA: Días después de la aplicación

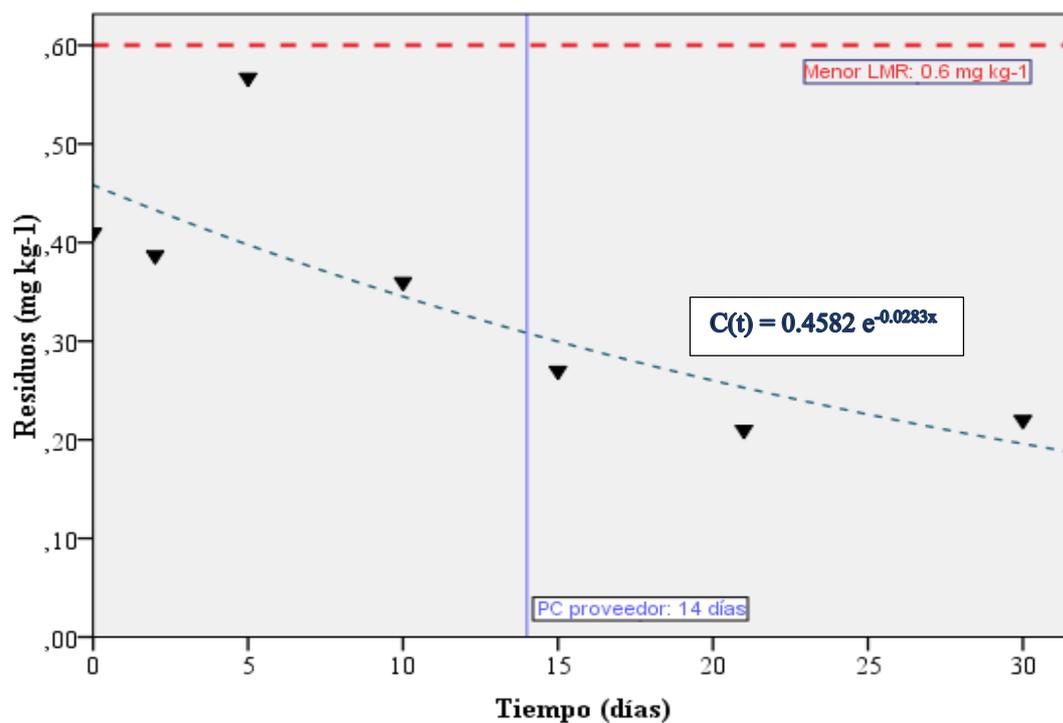


Figura 11: Curva de disipación del Tebufenpyrad en frutos de mandarina, en la zona de Cañete (2013)

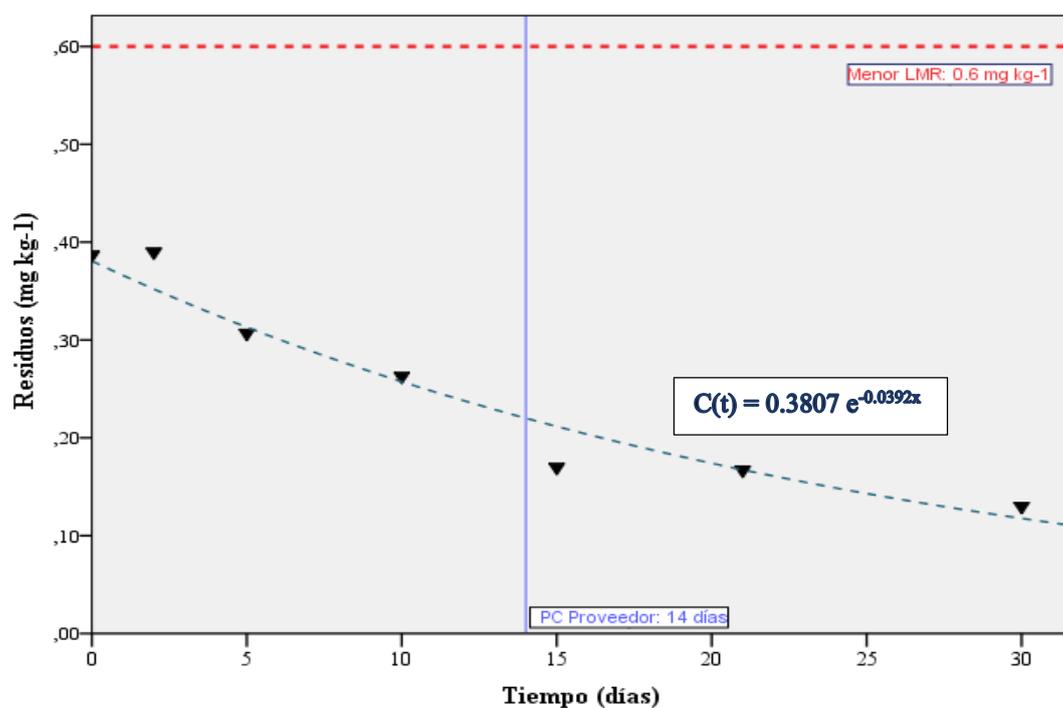


Figura 12: Curva de disipación del Tebufenpyrad en frutos de mandarina, en la zona de Santa Rosa-Huaura (2013)

4.3 Cinética de disipación y vida media de los plaguicidas

En el Cuadro 11 se observan los parámetros que describen el comportamiento lineal de los plaguicidas en función de la respuesta y los residuos encontrados. Los coeficientes de correlación presentaron un rango de valores entre 0.508- 0.974, comprobando la linealidad en los plaguicidas estudiados. El plaguicida Pyrimethanil presentó los coeficientes de correlación más bajos, en las dos zonas estudiadas: 0.508 y 0.778 en Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente. Los plaguicidas Spirodiclofen y Fenpropathrin alcanzaron los mayores coeficientes de correlación (0.966 y 0.974, respectivamente).

Cuadro 11: Ecuación de la concentración residual, coeficiente de correlación, y vida media del Fenpropathrin, Iprodione, Pyrimethanil, Spirodiclofen y Tebufenpyrad en Cañete y Santa Rosa-Huaura

Plaguicida	Zona	Ecuación de la concentración residual	Coefficiente de Correlación	Vida media (días)
Fenpropathrin	Cañete (2013)	$C(t) = 1.7962e^{-0.03x}$	0.974	23.1
	Santa Rosa-Huaura (2013)	$C(t) = 0.3159e^{-0.032x}$	0.914	14.7
Iprodione	Cañete (2014)	$C(t) = 0.6342e^{-0.09x}$	0.935	7.7
	Santa Rosa-Huaura (2013)	$C(t) = 0.3160e^{-0.032x}$	0.895	21.7
Pyrimethanil	Cañete (2013)	$C(t) = 0.9070e^{-0.0149x}$	0.508	48.8
	Santa Rosa-Huaura (2013)	$C(t) = 0.2336e^{-0.0292x}$	0.778	23.7
Spirodiclofen	Cañete (2014)	$C(t) = 0.2357e^{-0.0478x}$	0.966	14.5
	Santa Rosa-Huaura (2013)	$C(t) = 0.4679e^{-0.0486x}$	0.806	15.3
Tebufenpyrad	Cañete (2013)	$C(t) = 0.4582e^{-0.0283x}$	0.730	24.5
	Santa Rosa-Huaura (2013)	$C(t) = 0.3807e^{-0.0392x}$	0.940	17.7

4.3.1 Fenpropathrin

De acuerdo con el Cuadro 11, el plaguicida Fenpropathrin presentó coeficientes de correlación mayores a 0.9. Por tanto, se deduce que el modelo de cinética de disipación de primer orden se ajusta a los datos.

Galera et al. (1997) reporta que este plaguicida presentó una cinética de pseudo-primer orden para los cultivos de tomate y frijol, mientras que en un estudio de disipación realizado en

hojas de tomate se presentaron tres modelos de cinética de disipación: lineal, primer orden, bifásica de primer orden (Veierov, et al., 1991).

Para los cultivos de tomate y frijol, Galera et al. (1997) estimaron valores de vida media más bajos (3.4-4.2 días y 4.0-4.5 días, respectivamente) que los valores encontrados para el cultivo de mandarina (14.7-23.1 días), tal como lo indica el Cuadro 11. Sin embargo, uno de los factores importantes que influyen en la disipación de un plaguicida es la especie del cultivo, ya que la forma del fruto, tamaño del fruto, el tipo de superficie (piel, tipo, cantidad de cera, entre otros) afectan directamente la cantidad de depósito inicial de un plaguicida pero no siempre en la tasa de disipación (Alister et al., 2015). Por ello, se deduce que la diferencia de vidas medias entre los estudios esté relacionado a la especie de cultivo.

4.3.2 Iprodione

En el Cuadro 11 se presentan los coeficientes de correlación y vidas medias para el plaguicida Iprodione. Como se observa, los coeficientes presentaron valores mayores a 0.9, indicando que el modelo de primer orden se ajusta a los datos. Este resultado concuerda con Wang et al. (2012) quienes señalan que los residuos de Iprodione siguieron una cinética de disipación de primer orden en hojas verdes de tabaco. Sin embargo, Omirou et al. (2009) señalan que el modelo de cinética de segundo orden se ajusta a los residuos de Iprodione y thiacloprid en tomates sembrados en invernadero.

No se tiene literatura de vidas medias del plaguicida Iprodione, en el cultivo de mandarina o cítricos. Sin embargo, Song et al. (2004) desarrollaron estudios de dinámica de disipación de residuos en manzana. Ellos concluyen que el Iprodione se degradó en un 90% después de 50 días con una vida media entre 12.9 y 17.1 días.

Cheng et al. (2005) condujo estudios de disipación del Iprodione en tomate, bajo condiciones de campo. Los resultados de dos años de investigación muestran que el Iprodione se disipó rápidamente en este cultivo, presentando un rango de vida media de 3.2-4.2 días.

4.3.3 Pyrimethanil

Los coeficientes de correlación estimados para plaguicida Pyrimethanil fueron: 0.5108 y 0.778, siendo éstos los más bajos entre los plaguicidas estudiados (Cuadro 11). A pesar de

ello, y de acuerdo a los resultados obtenidos en la validación del método analítico (cuadro 4), el Pyrimethanil siguió un modelo de cinética de disipación de primer orden. Este resultado coincide con estudios de disipación realizados en el cultivo de pepinillo (Malhat et al., 2014) y tomate (Liu et al., 2013), bajo condiciones de campo, quienes también reportaron este mismo modelo de disipación.

Respecto a las vidas medias calculadas, en la zona de Cañete se estimó un valor de 48.8 días, siendo el más persistente entre todos los plaguicidas. La zona de Santa Rosa-Huaura presentó un valor de vida media de 23.7 días. Estos valores son bastante altos, comparados con estudios presentados en otros cultivos como tomate, el cual presentó vidas medias de: 1.8-4.2 días, bajo condiciones de campo (Liu et al., 2013) y 2.8-3.5 días, bajo condiciones de invernadero (Garau et al., 2002). En cuanto a otros cultivos, Malhat et al. (2014) estimó las vidas medias del Pyrimethanil en dos cultivos: pepinillo (2.19 días) y fresa (2.9 días), valores que también fueron bastantes bajos en comparación con los resultados obtenidos en mandarina.

4.3.4 Spirodiclofen

La ecuación de la concentración residual, coeficiente de correlación y vida media del plaguicida Spirodiclofen, para ambas zonas estudiadas, se presentan en el Cuadro 11. Si bien, la zona de Cañete presentó un coeficiente de correlación bajo (0.707), el resultado presentado (Cuadro 4) indica la validación del método analítico. En la zona de Cañete, el coeficiente de correlación fue mayor: 0.940, mostrando, una cinética de primer orden. Xie et al. (2012) y Sun et al. (2013) señalan, de igual manera, que la dinámica de disipación del Spirodiclofen en frutos de cítricos de distintas especies sigue una cinética de primer orden. A pesar que se encontraron diferencias entre los depósitos iniciales, en las dos localidades estudiadas (Cuadro 9), las vidas medias fueron similares: 14.5 y 15.3 días, Cañete y Santa Rosa-Huaura, respectivamente. De acuerdo con estudios realizados por Xie et al. (2012) el Spirodiclofen presentó valores de vida media entre 5.2-8.5 días para naranjas en dos localidades y diferentes años. Sun et al. (2013) reportan un rango de vidas medias mayor para tres especies de cítricos (6.5-13.6 días) y en tres localidades, estos autores atribuyen estas diferencias de vidas medias a las especies de cítricos y a las condiciones de crecimiento del cultivo.

En un estudio realizado en frutos de cítricos con el spirotetramat, el cual pertenece a la misma familia del Spirodiclofen, se determinó que la dinámica de disipación de este pesticida siguió una cinética de primer orden, con un rango de vida media entre 4.4 y 8.1 días en las tres localidades estudiadas (Zhang et. Al, 2017).

4.3.5 Tebufenpyrad

Los coeficientes de correlación estimados para plaguicida Tebufenpyrad fueron: 0.730 y 0.940 (Cuadro 11) para las zonas de Cañete y Santa Rosa-Huaura. A pesar que el coeficiente fue bajo en la zona de Cañete, los porcentajes de recuperación obtenidos en los dos niveles de fortificación (cuadro 4) permitieron validar el método analítico. Este plaguicida presentó una cinética de disipación de primer orden. Un estudio realizado con el plaguicida fenpyroximate, que pertenece al mismo grupo químico (pyrazol) que el Tebufenpyrad, las disipaciones de los diferentes frutos de cítricos presentaron, también, una cinética de primer orden (Abd Al-Rahman et al., 2012).

En la literatura no se reportan estudios de disipación ni valores de vidas medias del Tebufenpyrad en mandarina o cítricos. Sin embargo, para el cultivo de tomate, Díaz- Díaz et al. (2005) estimaron una vida media de 2 días, valor mucho más bajo que los valores encontrados para el cultivo de mandarina (17.7- 24.5 días), tal como lo indica el Cuadro 11. Abd Al-Rahman et al. (2012) estimaron una vida media de 2.42 días para frutos de cítricos, con el plaguicida fenpyroximate y los residuos no superaron los límites máximos de residuos permitidos.

V. CONCLUSIONES

Bajo las condiciones en las que se realizó el presente trabajo y los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

1. La disipación de los plaguicidas fenpropathrin, iprodione, pyrimethanil, spirodiclofen y tebufenpyrad, en frutos de mandarina variedad Satsuma Owari, presentan una cinética de disipación de primer orden, siendo el tiempo de degradación diferente para cada plaguicida. Para la mayoría de los plaguicidas estudiados los depósitos iniciales son diferentes en cada zona agroclimática.
2. Bajo las condiciones agroclimáticas, técnicas de aplicación empleadas y los menores valores de Límite Máximo de Residuos (LMR), los periodos de carencia propuestos para los plaguicidas Fenpropathrin, Pyrimethanil, Spirodiclofen y Tebufenpyrad son: 5, 1, 5, y 10 días, respectivamente, siendo estos valores menores a los periodos de carencia establecidos por el formulador; para el caso del Iprodione, el periodo de carencia propuesto es mayor a 108 días, valor calculado con la ecuación de concentración residual, ya que el periodo de carencia establecido por el formulador (5 días) es mucho menor.
3. Las vidas medias de los plaguicidas estimadas para las zonas de Cañete y Sta. Rosa son: Fenpropathrin: 23.1 y 14.7 días, Iprodione: 7.7 y 21.7 días, Pyrimethanil: 48.8 y 23.7 días, Spirodiclofen: 14.5 y 15.3 días y Tebufenpyrad: 24.5 y 17.7 días, respectivamente.

VI. RECOMENDACIONES

- Si bien, los resultados expuestos para las dos zonas agroclimáticas fueron desarrollados en el año 2013 para la mayoría de plaguicidas estudiados y algunos de ellos durante el año 2014, es necesario continuar con estudios que evalúen la variación de la disipación de un plaguicida en una misma zona a través de los años, o por campaña agrícola, así como estudiar las diferentes formulaciones de los plaguicidas.
- Continuar con trabajos de investigación que determinen qué factores climáticos son los afectan la disipación de los plaguicidas.
- Estudiar la disipación de un plaguicida considerando las diferentes técnicas de aplicación más empleadas en nuestro país, para determinar su efecto en el depósito inicial o en la tasa de disipación.
- Para el caso de los plaguicidas, como el Iprodione, que presentan un Límite Máximo de Residuos igual al Límite de Detección (0.01 mg/kg), desarrollar estudios de disipación más prolongados, es decir mayor a 45 días después de la aplicación, con la finalidad de poder detectar niveles de residuos cercanos a 0.01 mg/kg.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abd Al-Rahman, SH; Almaz, MM; Osama, IA. 2012. Determination of Degradation Rate of Acaricide Fenpyroximate in Apple, Citrus, and Grape by HPLC-DAD. *Food Analytical Methods*, 2012, (5)2: 306-311.

Agriquem Laboratorios – Centro Tecnológico Químico.

<http://www.agq.com.es/laboratorios-peru>

Ahmed, AR; Mohammed, YH. 2014. Dissipation of fenprothrin residues in squash fruits intercropped with garden rocket. *African Journal of Agricultural Research*, 9(3), 307–309.

Disponible en: <http://doi.org/10.5897/AJAR2013.7244>

Alister, C; Araya, M; Becerra, K; Kogan, M. 2017. Efecto de la formulación de un plaguicida en la disipación de sus residuos y su período de carencia. *Fitosanidad. Redagícola*. pp 70-

71. Disponible en: <http://www.redagricola.com/cl/efecto-la-formulacion-plaguicida-la-disipacion-residuos-periodo-carencia/>

Amvrazi E. 2011. Fate of Pesticide Residues on Raw Agricultural Crops after Postharvest Storage and Food Processing to Edible Portions, *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*,

Prof. Margarita Stoytcheva (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/13988. Disponible en: <https://mts.intechopen.com/books/pesticides-formulations-effects-fate/fate-of-pesticide-residues-on-raw-agricultural-crops-after-postharvest-storage-and-food-processing-t>

Angioni, A; Dedola, F; Garau, A; Sarais, G; Cabras, P; Caboni, P. 2011. Chlorpyrifos residues levels in fruits and vegetables after field treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 46(6), 544-549.

APVMA (Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, AU). 2014. Withholding Period. Residue Guideline No. 10. Updated July 2014. Consultado 01 Abril 2018. Disponible en: <https://apvma.gov.au/node/1020>

BCPC (British Crop Production Council). 2017. The Pesticide Manual. 15th edition. United Kingdom. Disponible en: <https://www.bcp>

Boletín de Avisos (Butlletí d'avisos). 2017. Residuos de Plaguicidas en frutos cítricos. Número 8. Mayo 2017. En: Consellería de Agricultura, Medio Ambiente, Cambio Climático y Desarrollo Rural - Publicaciones y Estadísticas - Publicaciones - Agricultura y Desarrollo Rural. Consultado 31 Marzo 2018.

Disponible en:

<http://www.agroambient.gva.es/documents/162218839/163928428/BOLETIN+8+MAYO+2017+%28residuos+citricos%29%28mod+mayo%29.pdf/82aded4d-2322-4115-994e-da6cbc035cda>

Cabras, P; Angioni, A; Garau, V. L; Melis, M; Pirisi, F. M; Cabitza, F. Navickiene, S. 1998. Determination of buprofezin, pyridaben, and tebufenpyrad residues by gas chromatography-mass-selective detection in clementine citrus. Journal of agricultural and food chemistry, 46(10): 4255-4259.

CCEX (Centro de Comercio Exterior, PE). 2017. Exportación peruana de mandarinas casi se duplicó en cinco años. Diario Gestión. Lima- Perú. 19 de Junio 2017. Consultado 30 Marzo 2018. Disponible en: <https://gestion.pe/economia/ccl-exportacion-peruana-mandarinas-duplico-cinco-anos-137605>

Chen, L; Dai, RC; Chen, JM; Xia, FL. 2005. Residue Dynamics of Iprodione in Tomato and Soil [J]. Journal of Agro-environmental Science S.

Codex Alimentarius. 2016. Codex Alimentarius Commission to 39th Session (July 2016). LMR de plaguicidas. Consultado 31 marzo 2018. Disponible en: <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/commodities/es/>

Codex Alimentarius. 2018. Glosario de términos. Residuos de Plaguicidas en los alimentos y piensos. Consultado 31 marzo 2018. Disponible en:

<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/glossary/es/>

Coscollá, R. 2003. Los residuos de plaguicidas en frutos cítricos: problemas y soluciones. Comunitat Valenciana Agraria. Revista de Información técnica. (153), 25-29. Consultado 30 Marzo 2018. Disponible en:

<http://www.ivia.gva.es/documents/161862582/161863596/Los+residuos+de+plaguicidas+e+n+frutos+c%C3%ADtricos+-+problemas+y+soluciones/9fd9244a-9000-4174-b27b-38a9173787f8>

Coscollá, R. 2010. Residuos de Productos Fitosanitarios. - Dirección General de Investigación y Tecnología Agroalimentaria. Servicio de Sanidad Vegetal y Protección Fitosanitaria Generalitat Valenciana- Consellería de Agricultura, Pesca y Alimentación. España. 8 pp. Consultado 29 de marzo de 2018. Disponible en:

http://www.ivia.es/sdta/pdf/apuntes/plaguicidas_cualificado/Tema10%20 corregido %20 Cualificado.pdf

Díaz-Díaz, R; Suárez, M; Suárez B. 2005. Short-Term Dissipation Curves for Buprofezin and Tebufenpyrad in Tomato Crops from Gran Canaria, Canary Islands, Spain. 4th MGPR International Symposium of Pesticides in Food and the Environment in Mediterranean Countries and MGPR Annual Meeting 2005. Abstract.

EC (European Commission). 2016. Food Safety- Plants. Pesticides- Pesticides Databases LMR. List of pesticides. Updated April 2016.

EPA (Environmental Protection Agency of United States, US). 2018. 40 CFR180 (e-CFR) as revised by Federal Register Final Rules. Updated to 17 March 2018.

https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr180_main_02.tpl

Fantke, P; Juraske, R. 2013. Variability of Pesticide Dissipation Half-Lives in Plants. Environmental Science & Technology. Environ. Sci. Technol; 47 (8): 3548–3562.

FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 2016. Plant Production and Protection Paper 224. Evaluation of pesticide residues for estimation of maximum residue levels and calculation of dietary intake. Training manual. Rome 2016. 481 pp. Consultado 31 de marzo. Disponible en: <http://www.fao.org/3/a-i5545e.pdf>

Floresalud. 2007. Cursos fitosanitarios, Unidad didáctica 10: Residuos de productos fitosanitarios. Consultado 16 Marzo 2015.

Disponible en: www.floresalud.es/documentos/curso_fitosanitarios/ud_10.doc

Frehse, H; Walter, H-F. 1994. The behaviour of pesticide residues in fruits and vegetables: evaluation by decline curves. III Seminario Internacional sobre Residuos de Plaguicidas 1994. pp 35–85. Disponible en: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo;jsessionid=015C25B94E13D6FC6D7B069E242A2D07.dialnet01?codigo=1977097>

Galera, M; Vidal, M; González, E; Gil García, G. 1997. A Study of Fenprothrin Residues in Tomatoes and Green Beans Grown in Greenhouses in Spain. Pestic. Sci, 50: 127-134.

Garau, VL; Angioni, A; Aguilera Del Real, A; Russo, M; Cabras, P. 2002. Disappearance of azoxystrobin, pyrimethanil, cyprodinil, and fludioxonil on tomatoes in a greenhouse. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(7), 1929–1932. Disponible en en: <http://doi.org/10.1021/jf011219f>

González, BL. 2012. Las curvas de degradación de plaguicidas y los LMRs. BOLETÍN AGRÍCOLA Difundiendo información técnica agrícola, pecuaria, pesquera y ambiental 20 de Año 1 - Número 10 Boletín mensual. 20 Noviembre 2012. Consultado 31 Marzo 2018. Disponible en: <http://www.rree.gob.pe/noticias/Documents/boletinagricolanov2012.pdf>

González, R. 2009. Límites Máximos de Residuos de Plaguicidas y fijación de carencias en el proceso exportador chileno. En: Especial Manejo Fitosanitario de Huertos. REVISTA FRUTICOLA- COPEFRUT N° 3. DICIEMBRE 2009. 15-31 pp. Disponible en: <http://www.copefrut.cl/downloadfile.aspx?CodSistema=20020129172812&CodContenido=20110923164845&CodArchivo=20111229160822>.

Gunther, F. 1969. Insecticide residues in California citrus fruits and products. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 1969. 28: 1-119.

Hanson, B; Bond, C; Buhl, K; Stone, D. 2015. Pesticide Half-life Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. Disponible en: <http://npic.orst.edu/factsheets/half-life.html>.

Health Canada. 2018. Pest Control Products Act - Health Canada (PMRA MRL Database to Mar 2018 - PMRL2017-32). Proposed PMRLs to 2018-05 (Mar 2018). 0.1 ppm Default MRL Updated March 2018. Disponible en: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/consumer-product-safety/pesticides-pest-management/public/protecting-your-health-environment/pesticides-food/maximum-residue-limits-pesticides.html>

Liu, C; Lu, D; Wang, Y; Wan, K; Huang, J; Wang, F. 2013. Pyrimethanil residue and dissipation in tomatoes and soil under field conditions. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(11), 9397–9402. Disponible en: <http://doi.org/10.1007/s10661-013-3259-3>

Malhat, FM; Naglaa, M. 2014. Dissipation Profile and Human Risk Assessment of Pyrimethanil Residues in Cucumbers and Strawberries. *Journal of Health & Pollution*. October 2014. 4(7): 36-41.

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.

MINCETUR (Ministerio de Comercio Exterior y Turismo, PE). 2018. Perú es el principal exportador de mandarina, clementina y tangelo en América. Oficina de Comunicación y protocolo. 23 de Febrero de 2018. Consultado 01 Abril 2018. Disponible en: <https://www.mincetur.gob.pe/mincetur-peru-es-el-principal-exportador-de-mandarina-clementina-y-tangelo-en-america/>

MINAGRI (Ministerio de Agricultura y Riego, PE). 2012. Resolución Jefatural N° 0207-2012- AG-SENASA. Aprueba el Nuevo Programa Nacional de Monitoreo de Contaminantes

en Alimentos Agropecuarios Primarios y Piensos. Lima, 7 de setiembre de 2012. Diario Oficial El Peruano. Disponible en: <https://diariooficial.elperuano.pe/normas>

MINAGRI (Ministerio de Agricultura y Riego, PE). 2015. Decreto Supremo N° 001-2015-MINAGRI. Reglamento del Sistema Nacional de Plaguicidas de Uso Agrícola. Lima, 29 de enero de 2015. Diario Oficial El Peruano. Disponible en: <https://diariooficial.elperuano.pe/normas>

MINAGRI (Ministerio de Agricultura y Riego, PE). 2016. Series Históricas de Producción Agrícola – Compendio estadístico. Resultados de la consulta a la base de datos de la OEEE-MINAG. Consultado 01 abril 2018. Disponible en: <http://frenteweb.minagri.gob.pe/sisca/?mod=salida>

Montemurro, N; Grieco, F; Lacertosa, G; Visconti, A. 2002. Chlorpyrifos decline curves and residue levels from different commercial formulations applied to oranges. Journal of agricultural and food chemistry, 50(21): 5975-5980.

Montti, T; Gerard, J; Chaulet, M. 1998. Penetración y Persistencia del Thiabendazole en Naranja Valencia y Jugos Concentrados. Estratto da Essenze – Derivati Agrumari–Anno LXVIII (2): 124-139.

Montti, T. 2010. Desarrollo de nuevas Metodologías para el análisis de Fungicidas triazólicos en Arándanos. Tesis Doctoral. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS. 20 octubre 2010. 365 p.

Omirou, M; Vryzas, Z; Papadopoulou-Mourkidou, E; Economou, A. 2009. Dissipation rates of iprodione and thiacloprid during tomato production in greenhouse. Food Chemistry, 116(2), 499–504.

Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.03.007>

Romero, GR; Fernández, MJ; Plaza, BP; Garrido, FA; Martínez, VJ. 2007. Empleo de la espectrometría de masas como herramienta para la determinación de tóxicos en alimentos:

hacia la seguridad alimentaria. Rev. Esp. Salud Pública. 2007, vol.81, n.5. pp. 461-474. Disponible en: http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1135-57272007000500004&lng=es&nrm=iso

Romero, RA; Gonzáles, MA. 2012. Ensayo Piloto de Investigación Relacionado con la Determinación de Períodos de Carencia de Residuos de Plaguicidas en el Cultivo de Maracuyá (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*). Documento de Trabajo N° 218. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de Colombia y Centro Internacional de Agricultura Tropical CIAT. 117 p.

Soler, C; Mañes, J; Picó, Y. 2008. The Role of the Liquid Chromatography-Mass Spectrometry in Pesticide Residue Determination in Food. Critical Reviews in Analytical Chemistry (2008), 38: 93–117.

Song GC; Yu JL; Zhang JT; Li M; Zhao DY; Pan HL. 2004. The Dynamics of Iprodione Residue Disappearance in Apples and Soil. Plant Protection Lab, Shandong Academy of Agricultural Science, Jinan 250100, China.

Stork, A; Ophoff, H; Smelt, H; Fuhr, F. 1998. Volatilization of pesticides: Measurements under simulated field conditions. In The Lysimeter Concept; Führ, F., Hance, R. J., Plimmer, J. R., Nelson, J. O., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998: 21–39.

Sun, H; Liu, C; Wang, S; Liu, Y; Liu, M. 2013. Dissipation, residues, and risk assessment of spirodiclofen in citrus. Environmental Monitoring and Assessment, 185(12), 10473–10477. Disponible en: <http://doi.org/10.1007/s10661-013-3345-6>

Vásquez, J; Di Lorenzi, G; Montes, F. 2011. Manual de Aplicaciones. ProCitrus. MK Grupo Editorial SAC. 81 p.

Vásquez- Castro, J; de Baptista, GC; Junior, CDG; Trevizan, LRP. 2017. Métodos experimentais em grãos armazenados. Editora Biblioteca 24 horas. São Paulo. 252 p.

Veierov, D; Fenigstein, A; Klein, M. 1991. Effects of Residue Type on Persistence and Biological Activity of Foliar Fenprothrin, *Journal of Economic Entomology*, Volume 84, Issue 2, 1 April 1991, Pages 390–396. Disponible en: <https://doi.org/10.1093/jee/84.2.390>

Wang, X; Xu, G; Wang, F; Sun, H; Li, Y. 2012. Iprodione residues and dissipation rates in tobacco leaves and soil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(4), 877–881. Disponible en: <http://doi.org/10.1007/s00128-012-0783-8>

Xie, L; Yang, R; Fu, Q; Xiao, S; Liu, W. & Chemistry, H. 2012. Residue and dissipation dynamics of spirodiclofen in orange and soil. *Chinese Agricultural Science Bulletin*. 28(31): 271-276. Disponible en: http://www.casb.org.cn/casb/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=2012-1883

Yagüe, A. 1990. Los residuos de plaguicidas y la exportación, una preocupación nacional. *Problemática sobre residuos de plaguicidas: Actas del I Seminario Internacional sobre Residuos de Plaguicidas: Almería, 29 y 30 de noviembre de 1989*, págs. 9-24. Consultado 31 Marzo 2018. Disponible en: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2245779>

Zhang, Q; Chen, Y; Wang, S; Yu, Y; Lu, P; Hu, D; Yang, Z. 2017. Dissipation, residues and risk assessment of Spirotetramat and its four metabolites in citrus and soil under field conditions by LC-MS/MS. *Biomedical Chromatography*.

Zongmao, C; Haibin, W. 1988. Factors affecting residues of pesticides in tea. *Pesticide Science*, (23): 109–118.

Zongmao, C; Haibin, W. 1997. Degradation of pesticides on plant surfaces and its prediction. A case study on tea plant. *Environ. Monit. Assess* 1997 (44): 303–313.

VIII. ANEXOS

ANEXO 1: DATOS METEOROLÓGICOS PROMEDIOS DE LAS ZONAS ESTUDIADAS (MENSUALES)

Fundo Horno Alto, Irrigación Santa Rosa (2013)

Mes	Temperatura promedio (°C)	Temperatura mínima (°C)	Temperatura máxima (°C)	Humedad promedio (%)	Velocidad del viento (km/h)
Febrero	24.1	17.7	31.7	57.7	4.1
Marzo	24.1	17.1	32.1	57.39	4.1
Abril	21.9	14.0	30.2	58.99	4.1

Fundo Escondidas, Irrigación Santa Rosa-Huaura (2013)

Mes	Temperatura promedio (°C)	Temperatura mínima (°C)	Temperatura máxima (°C)	Humedad promedio (%)	Velocidad del viento (km/h)
Febrero	25.5	20.5	30.5	64.4	4.9
Marzo	24.3	21.4	30.2	69.8	6.1
Abril	23.4	18.1	29.1	70.4	6.4

Fundo San Hipólito e Hilarión, Cañete (2013)

Mes	Temperatura promedio (°C)	Temperatura mínima (°C)	Temperatura máxima (°C)	Humedad mínima (%)	Humedad máxima (%)	Velocidad del viento (km/h)
Febrero	23.7	21.0	29.6	70.4	46.5	0.5
Marzo	22.6	18.2	29.3	71.2	46.5	0.4
Abril	20.4	15.7	28.9	71.0	46.1	0.3

Fundo Chombo, Cañete (2014)

Mes	Temperatura mínima (°C)	Temperatura máxima (°C)	Humedad mínima (%)	Humedad máxima (%)
Febrero	19.7	28.6	41.9	70.6
Marzo	19.4	28.4	44.3	70.4
Abril	16.8	25.6	47.9	71.3

ANEXO 2: DATOS METEOROLÓGICOS EN EL DÍA DE APLICACIÓN

Fundo Horno Alto, Irrigación Santa Rosa (2013)

Ubicación	Año	Fecha	Fundo	Temperatura (°C)	Humedad promedio (%)	Velocidad del viento (km/h)
Santa Rosa-Huaura	2013	20 Febrero	Horno Alto	21.5	51.0	4.0
	2013	26 Febrero	Escondidas	20.7- 30.0	47.0	6.66
	2013	5 Marzo	Hipólito	21.7- 23.2	66.7	2.5
Cañete	2013	6 Marzo	Hilarión	19.0 – 21.2	78.0	0.9
	2014	28 Marzo	Chombo	17.8	70.0	-