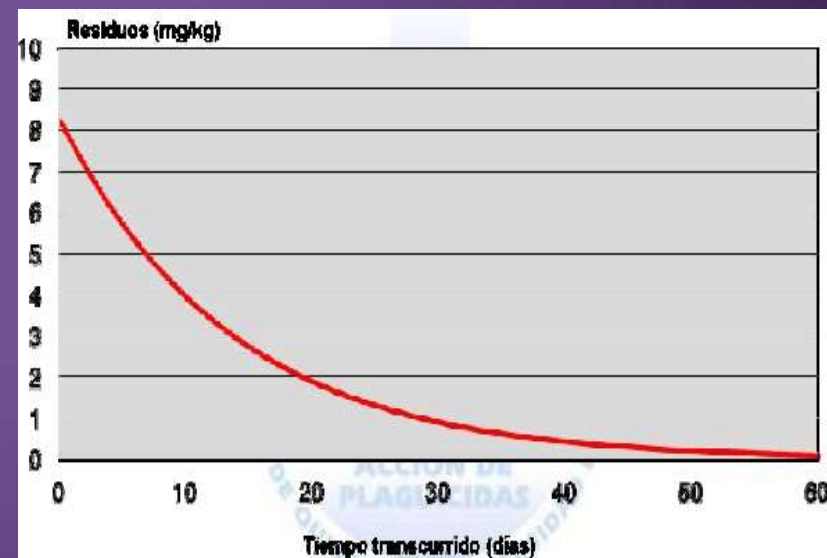




CURVAS DE DEGRADACION: Su importancia



Miguel Valero Valero
Ing. Agrónomo
Dtor. General AGQ Europe



INDICE

1. Introducción
2. Normativa y Protocolos Internacionales
3. Comportamiento de los fitosanitarios. Cinética de disipación
4. Ejemplos y Casos Reales
5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación
6. La información es poder: Importancia de conocer la degradación



1. Introducción

- Escenario global para el sector productor y mercado
- Agricultura más tecnificada y competitiva. Nuevos actores
- Mercados más exigentes. La Distribución muy organizada,...y en la cúspide
- Legislación más compleja y restrictiva
- Fitosanitariamente: ...Más plagas?, más medios de lucha, y nuevas moléculas...
- Consumidor más sensibilizado... aunque todavía desinformado

Se hace necesario el respeto y cumplimiento exhaustivo de las BPA, con el fin de hacer una agricultura respetuosa, sostenible y que complazca las aspiraciones de nuestros clientes.

Objetivo: Producir alimentos saludables, seguros y trazables



2. Normativa y Protocolos Internacionales

- EU Commission Working Document 7109/VI/94, relativa al tipo de ensayos con fitosanitarios, sustancias químicas en los diferentes medios y soportes
- EU Commission Working Document 7026/VI/95 rev 5-220797 Appendix B
“General Recommendation for the design, preparation and realization of Residue Trials”
- Monografías “OCDE” de obligado uso y aplicación para el cumplimiento de los Principios BPL, para la realización de ensayos de campo y laboratorio.
(D 87/18/CEE -> R 822/1993 -> R 1369/2000 -> OM`s -> ...sistema perfectamente armonizado de inspección, verificación y evaluación de los ensayos y análisis realizados en los diferentes EEMM)
- CAC/GL 40-1993, rev 1 2003. Directrices BPL para el análisis de residuos de fitosanitarios
- CAC/GL 33-1999, rev 2 2000. Relativas a la inspección, muestreo y partes a analizar de las diferentes frutas, hortalizas y vegetales
- Otros documentos: UNE-ISO 17.020, Documento Dr. Jorg-Rainer Lundehn...etc

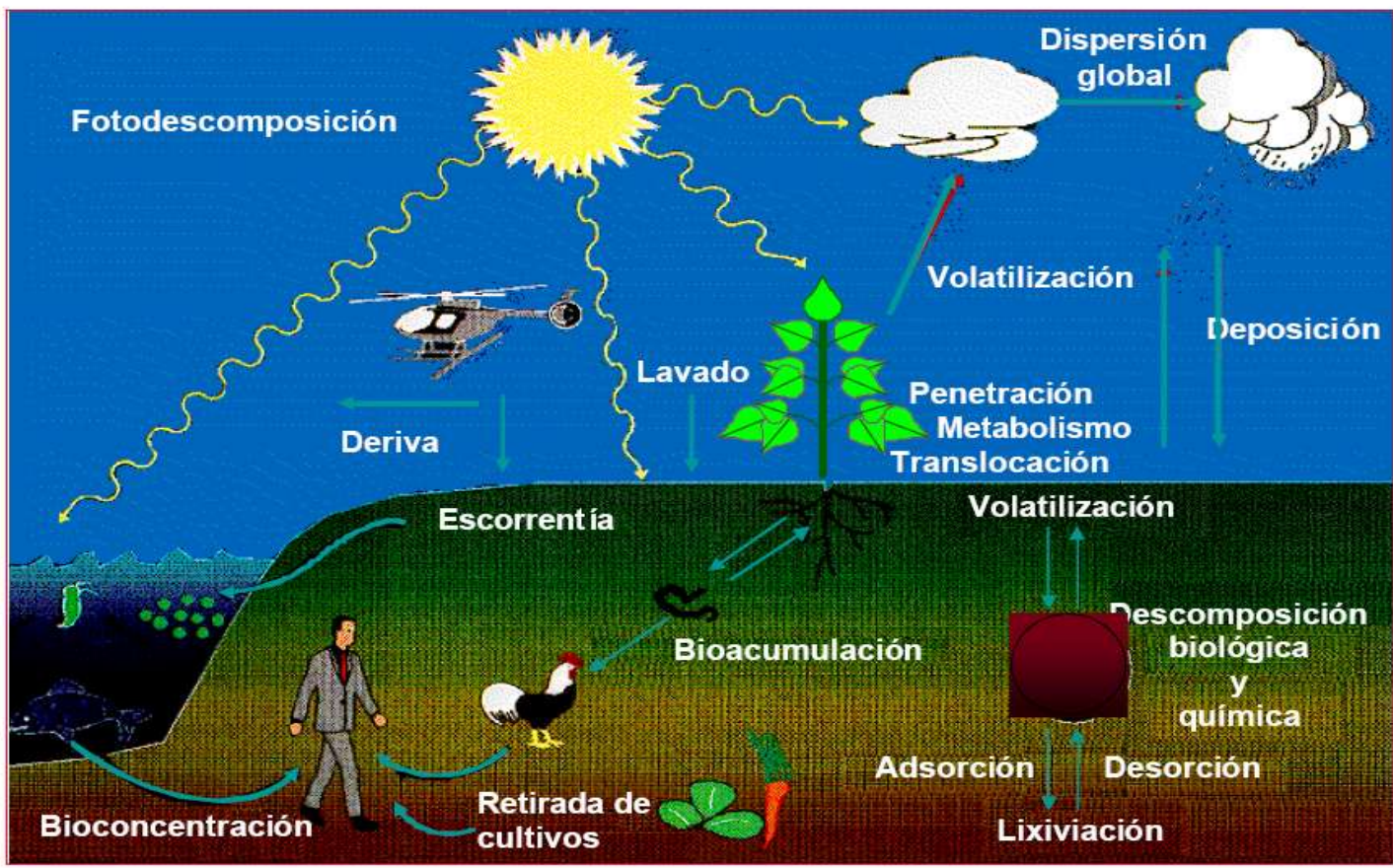
Infinidad de bibliografía referente a la correcta realización de las etapas críticas en la realización de ensayos de degradación de fitosanitarios:

Diseño-Planificación + Realización + Muestreo y Manipulación + Análisis



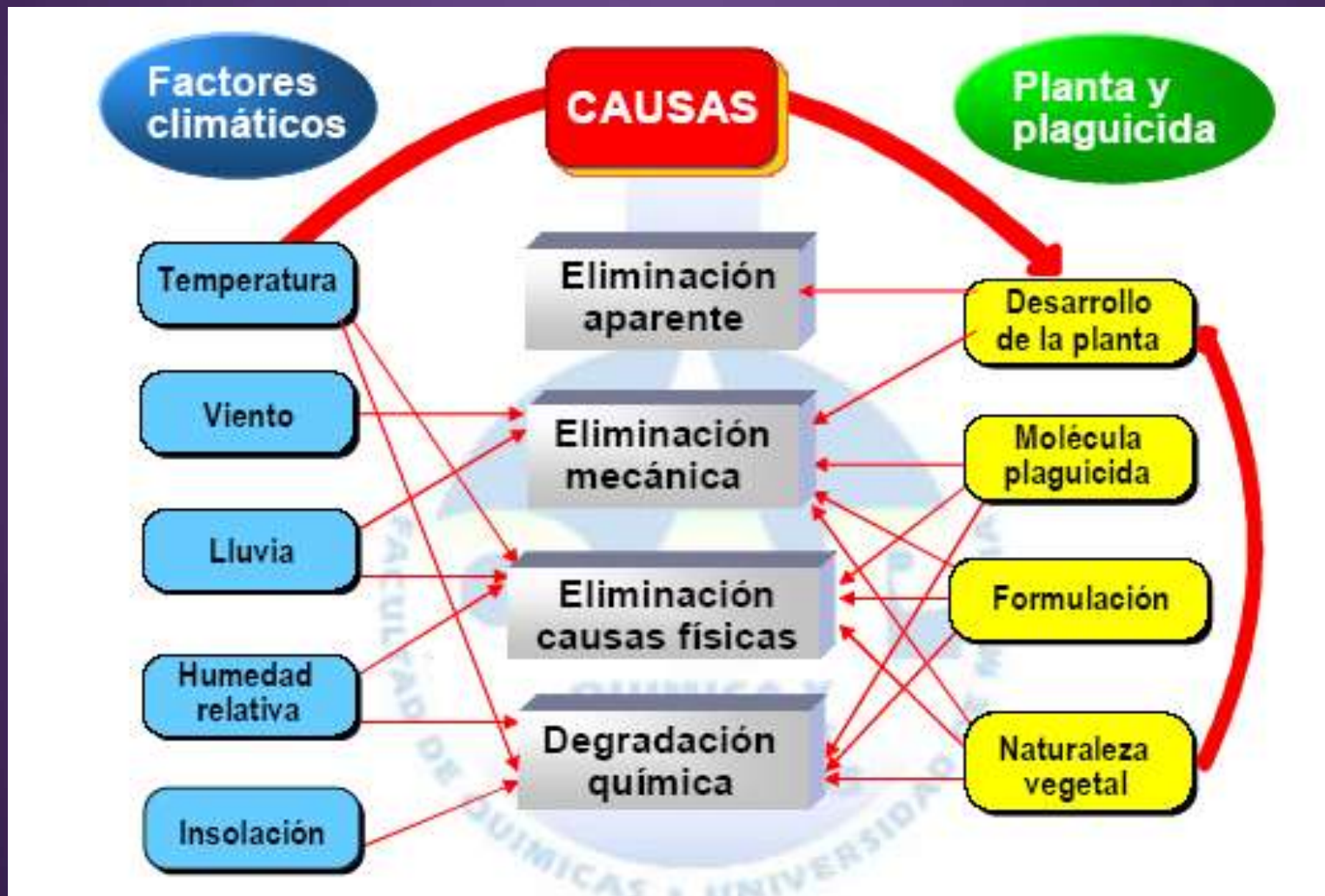
3. Comportamiento de los Fitosanitarios. Cinética de Disipación

Comportamiento o destino de los fitosanitarios en el medio ambiente





3. Comportamiento de los Fitosanitarios. Cinética de Disipación





3. Comportamiento de los Fitosanitarios. Cinética de Disipación

CONSIDERACIONES EN LA DEGRADACIÓN DE SUST. ACTIVAS

- **Intrinsecas a la Materia Activa y Sustancia Comercial (Prop. Físico-Químicas)**
 - Tamaño de molécula y estructura: **Peso molecular**, compacta o ramificada, tipos de enlaces...
 - Hidrosoluble o Lipofílica: Solubilidad, **Índice partición agua/octanol**...
 - Características Adsorción-desorción: **Presión de vapor, tensión superficial**...
 - Estabilidad química: **Volatilización (Poder vaporizante), fotoestabilidad, termoestabilidad**...
 - pH, tipo de formulación, excipientes de la formulación...etc
- **Extrinsecas a la Materia Activa (Relación a la matriz, condiciones de aplicación....etc)**
 - Concentración en el caldo de aplicación: Dosis máxima, dosis recomendada
 - pH del caldo, condicionado por agua y coadyuvantes u otros tensoactivos o fortificantes aportados
 - Superficie de la matriz: Ácida, grasa, cerosa... Relación superficie/peso fruto...
 - **Condiciones edafológicas y climatológicas desde el momento de la aplicación...**
 - Estado fenológico y nutricional del cultivo: Velocidad de entrada, velocidad de traslocación o crecimiento vegetal
 - Calidad equipo: Boquillas calibradas, goteo, tractorista experimentado...
 - Efectos deriva, repetición de aplicaciones
 - Procesos de absorción celular...etc



3. Comportamiento de los Fitosanitarios. Cinética de Disipación

Años	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mio Euro
Sustancia .	Síntesis										
Química		Laboratorio									
			Desarrollo del procedimiento								
Formulación		Desarrollo							Producción		
Investigación	Screening Laboratorio/Invernadero										
Biología		Ensayos pequeña parc.									
Desarrollo			Ensayos de campo (mundial)								
Degradación Residuos			Plantas, Animales, Suelo, Agua, Aire								
Toxicología			Toxicidad aguda y crónica, Cancerogenesis, Mutagenesis, Teratogenesis, Efectos Reproducción								
Eco-toxicología			Algas, Daphnias, Peces, Aves, Microorganismos, Abejas, Auxiliares								
Sustancias	100.000	→								1	200

Autorización

70

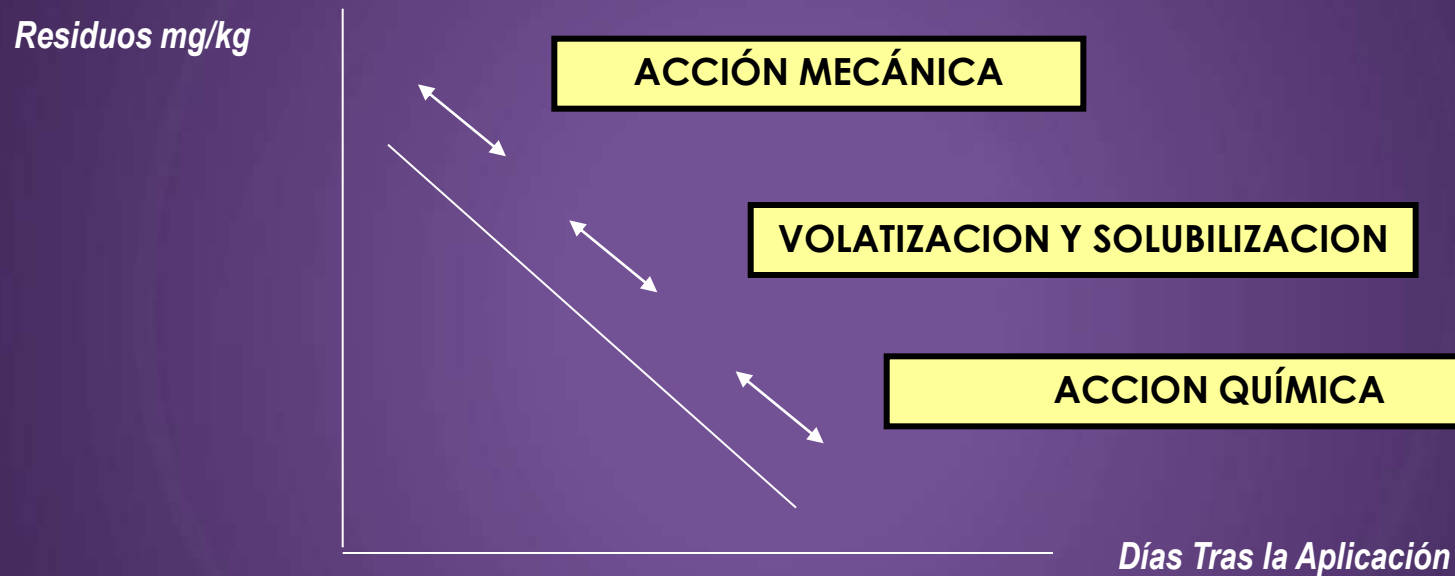
75

55



3. Comportamiento de los Fitosanitarios. Cinética de Disipación

EXPRESION MATEMATICA DEL MODELO DE DISIPACION



$R_t = R_o \cdot e^{-kt}$	R_t = Residuos(mg/Kg) al cabo de un tiempo t
	R_o = Residuos (mg/Kg) teóricos iniciales para t = 0
	K = Constante de la velocidad de reacción.
	t = tiempo transcurrido en días tras la aplicación



3. Comportamiento de los Fitosanitarios. Cinética de Disipación

EXPRESION MATEMATICA DEL MODELO DE DISIPACION

$$R_t = R_0 \exp(-kt) \quad \text{o} \quad R_t = R_0 e^{-kt}$$

Donde:

- R_t = Residuo al tiempo t
- R_0 = Residuo inicial teórico
- k = Constante de degradación
- t = Tiempo transcurrido en días

Transformando por regresión semilogarítmica:

$$\ln R_t = \ln R_0 - kt \quad (y = a - bx)$$

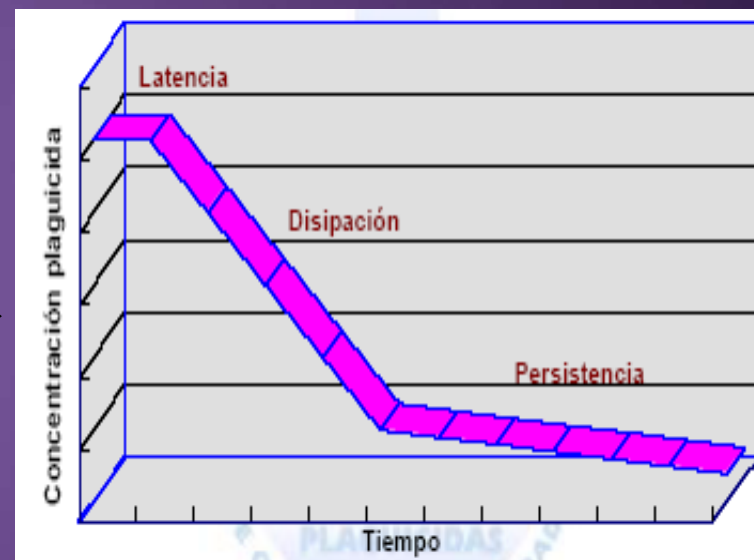
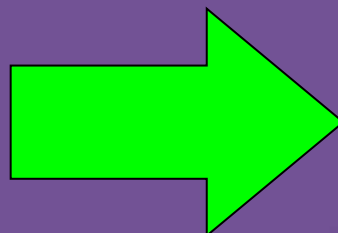
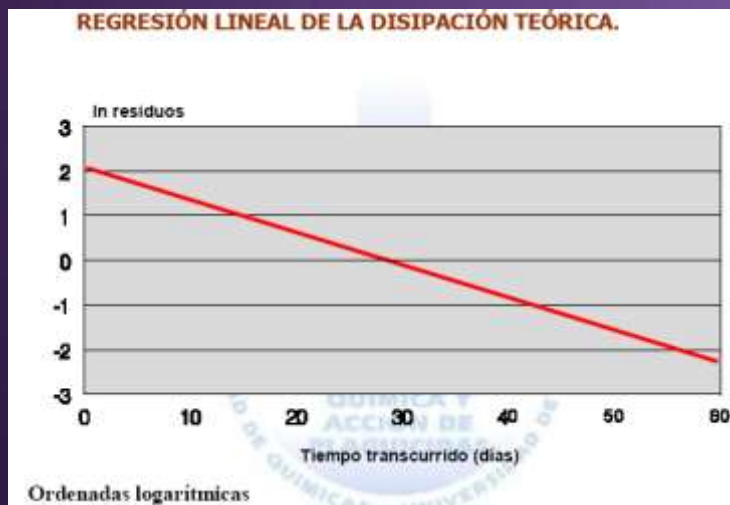
Y cuyo período de vida media sería:

$$T_{1/2} = \ln 2 / k$$



3. Comportamiento de los Fitosanitarios. Cinética de Disipación

EXPRESION MATEMATICA DEL MODELO DE DISIPACION



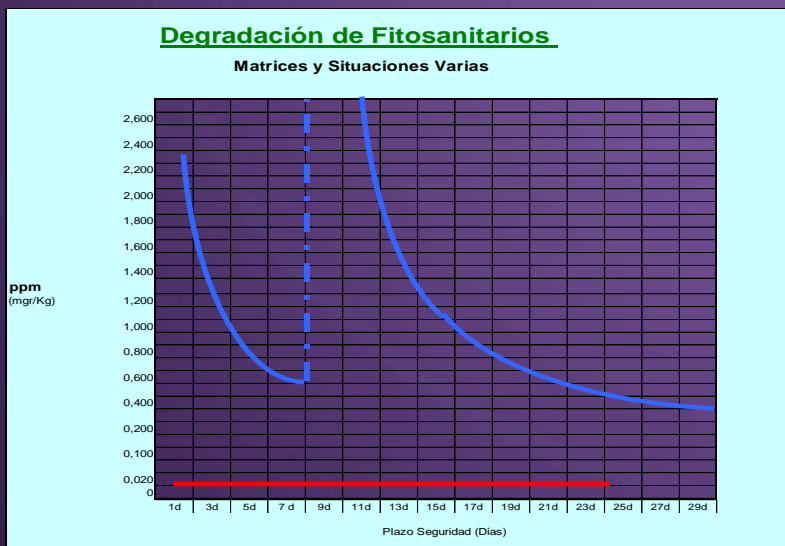
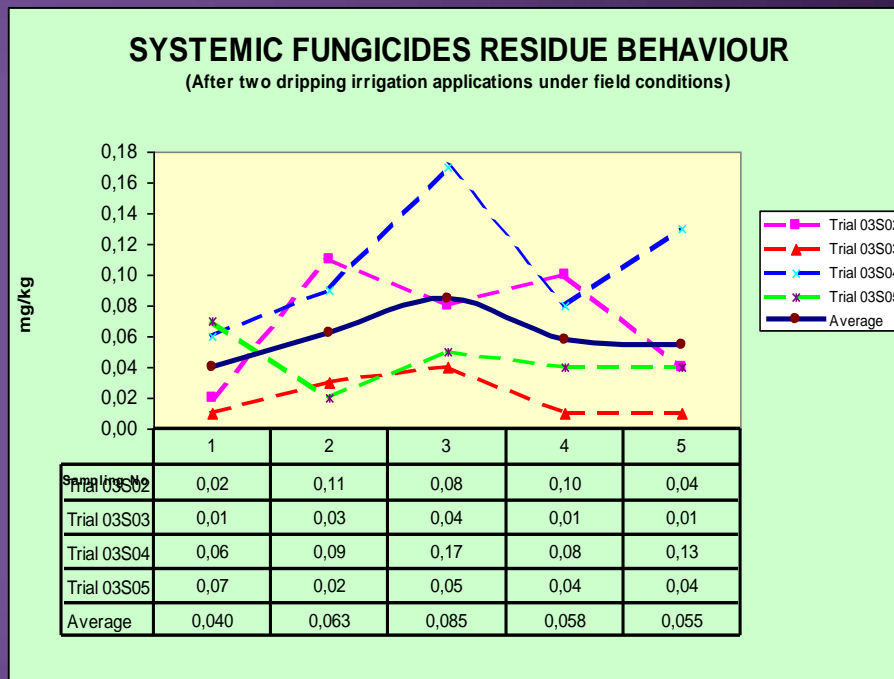
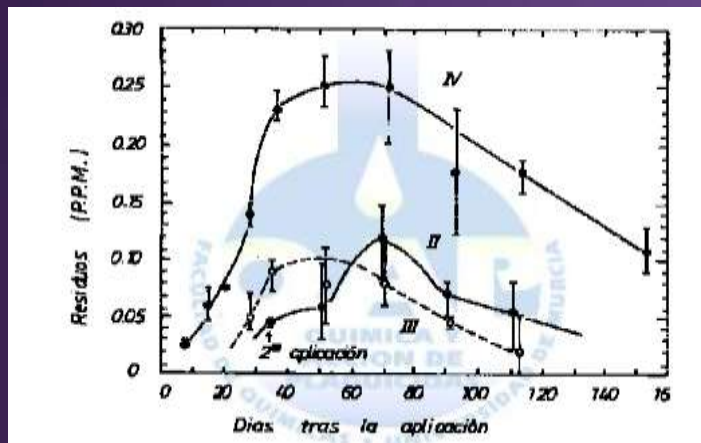
... y que pasa cuando el tratamiento no es foliar:

- O siendo foliar, domina la sistemica y tralocación
- Tratamientos al agua de riego
- Tratamientos postcosecha
- Degradación tras procesado industrial



3. Comportamiento de los Fitosanitarios. Cinética de Disipación

APROXIMACION MATEMATICA DEL MODELO DE DISIPACION



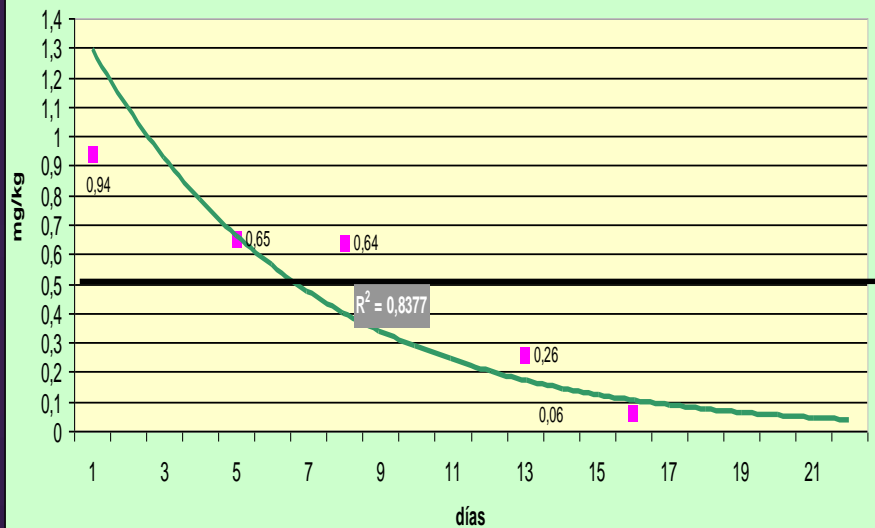


4. Ejemplos y Casos Reales

Curva Degradación Clorpirifos-e en Pimiento

Zona: Aguilas (Murcia)

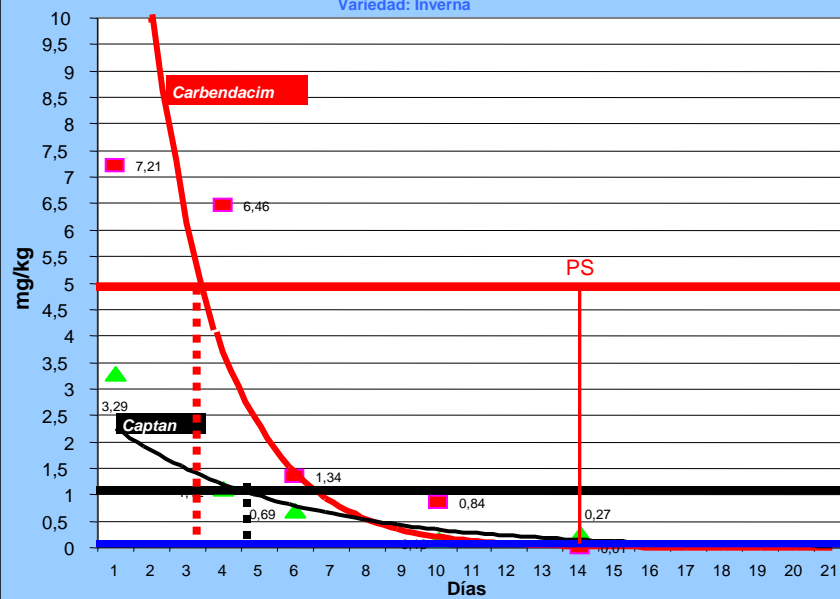
Cpña: 2003 (Marzo)



Carbendacima y Captan sobre Lechuga

Finca: La Deshilla (Hellín. ALBACETE)

Variedad: Inverna





4. Ejemplos y Casos Reales

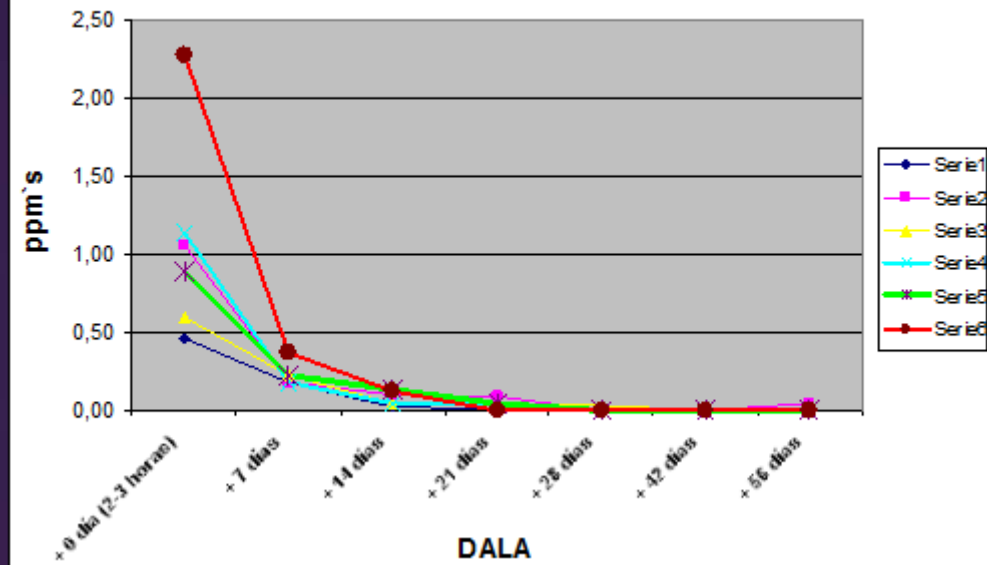
	Piridaben	
<i>Tipo Formulado</i>	20,0 % WP	
<i>Dosis Produc. Comercial</i>	0,1 kg/HL (100 gr/HL)	
<i>Dosis Materia activa/HL</i>	0,020 kg/HL (20 gr/HL)	
<i>Aplicación</i>	Foliar	
<i>Época</i>	Noviembre	
<i>Zona</i>	Puzol (Valencia)	
<i>Matriz</i>	Clemenules	
	Residuo Medio	Residuo Máximo
DALA / Carencia		
+ 0 día (2-3 horas)	0,52	0,58
+ 7 días	0,31	0,36
+ 14 días	0,17	0,17
+ 21 días	0,16	0,18
+ 28 días	0,16	0,20
+ 42 días	<0,05	<0,05
+ 56 días	<0,05	<0,05
Plazo Seguridad Establ.	15 días	
LMR Cítricos UE	0,2 ppm	
Observaciones	ISBN: 84-482-2781-6. Generalitat Valenciana	

	Imidacloprid	DURAZNO
<i>Materia Activa</i>	20% p/v SL	
<i>Tipo Formulado</i>	20% p/v SL	
<i>Producto Comercial</i>	Confidor 20LS (Bayer)	
<i>Dosis Produc. Comercial</i>	0,6 ltr/ha	
<i>Aplicación</i>	Foliar	
<i>Equipo Tratamiento</i>	Atomizador llemo	
<i>Dosis agua Tanque/ha</i>	800 ltr/ha	
<i>Fecha Aplicación</i>	2/5/2006	
Curvas Ensayadas	C1	C2
DALA / Carencia		
+ 0 días (+/- 2-3 horas)	2,35	1,8
+ 1 día		
+ 3 días		
+ 5 días	1,11	
+ 6 días		
+ 7 días		0,74
+ 9 días	0,65	
+ 11 días		
+ 14 días	0,23	0,37
+ 17 días		
+ 21 días	0,08	
+ 28 días		
Plazo Seguridad Establecido	15 días	
LMR Nect-Meloc./España	0,5 ppm	
Observaciones	Tratamiento realizado contra pulgón. Control preventivo.	

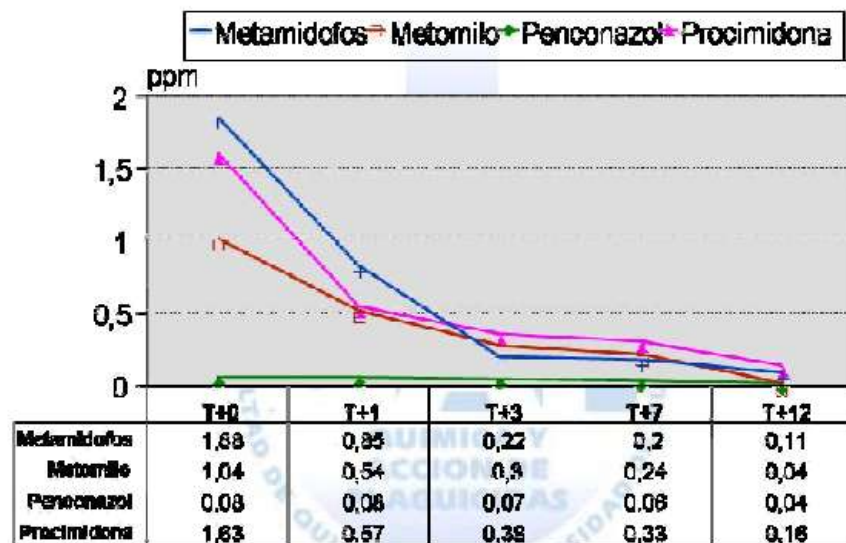


4. Ejemplos y Casos Reales

DEGRADACION CLORPIRIFOS-m EN CÍTRICOS



EVOLUCIÓN DE INSECTICIDAS Y FUNGICIDAS EN PIMIENTO





4. Ejemplos y Casos Reales

Curvas de Degradación en espárrago

	Linurón	Metribuzina		Pirimicarb	
<i>Nombre Comercial</i>	Herbicruz LI PM	Senco 70 WG		Aphox	<i>Nombre Comercial</i>
<i>Tipo Formulado</i>	WP	WG		WG	<i>Tipo Formulado</i>
<i>Riqueza Producto Comercial</i>	50%	70%		50%	<i>Riqueza Producto Comercial</i>
<i>Dosis Produc. Comercial</i>	2 Kg/Ha	0,75 Kg/Ha		0,5 Kg/Ha	<i>Dosis Produc. Comercial</i>
<i>gr. mat. Activa /ha</i>	1000 gr/ha	525 gr/ha		250 gr/Ha	<i>gr. mat. Activa /ha</i>
<i>Tipo Aplicación</i>	Pulverizado /suelo	Pulverizado /suelo		Foliar sobre brotes	<i>Tipo Aplicación</i>
<i>Época</i>	Inverno	Invierno		Salida Invierno	<i>Época</i>
<i>Fecha Aplicación</i>	31-ene-07	31-ene-07		03-mar-07	<i>Fecha Aplicación</i>
<i>Estado Vegetativo al tratamiento</i>	Reposo	Reposo		Inicio Brotación	<i>Estado Vegetativo al tratamiento</i>
<i>Estado Vegetativo a recolección</i>	Inicio Brotación	Inicio Brotación		Inicio Brotación	<i>Estado Vegetativo a recolección</i>
<i>DALA / Carencia</i>	ppm`s	ppm`s		ppm`s	<i>DALA / Carencia</i>
+ 31 días	<0,01	<0,01		0,86	+ 0 días (+ 3 h)
+ 32 días	<0,01	0,02		0,64	+ 1 días
+ 34 días	<0,01	<0,01		0,61	+ 3 días
+ 38 días	<0,01	<0,01		0,25	+ 7 días
+ 45 días	<0,01	<0,01		0,05	+ 14 días
+ 52 días	<0,01	<0,01		<0,01	+ 21 días
Plazo Seguridad Establecido	n/a	n/a		3 días	Plazo Seguridad Establecido
LMR UE mg/kg	0,05	0,1		1	LMR UE mg/kg

Zona: Badajoz
Periodo: Marzo
Cpña: 2007
Parcela: Garna
Superficie: 6 has

-Dos tratamiento
 T1. Linuron+Metribuzina
 T2. Pirimicarb

-Dosis Referencia Producto Comercial
 Tratamiento 1: (31/Enero/2007)
 Linuron 50% (2,0 Kg/ha)
 Metribuzina 70% (750 gr/ha)
 Tratamiento 2: (3/Marzo/2007)
 Pirimicarb 50% (500 gr/ha)

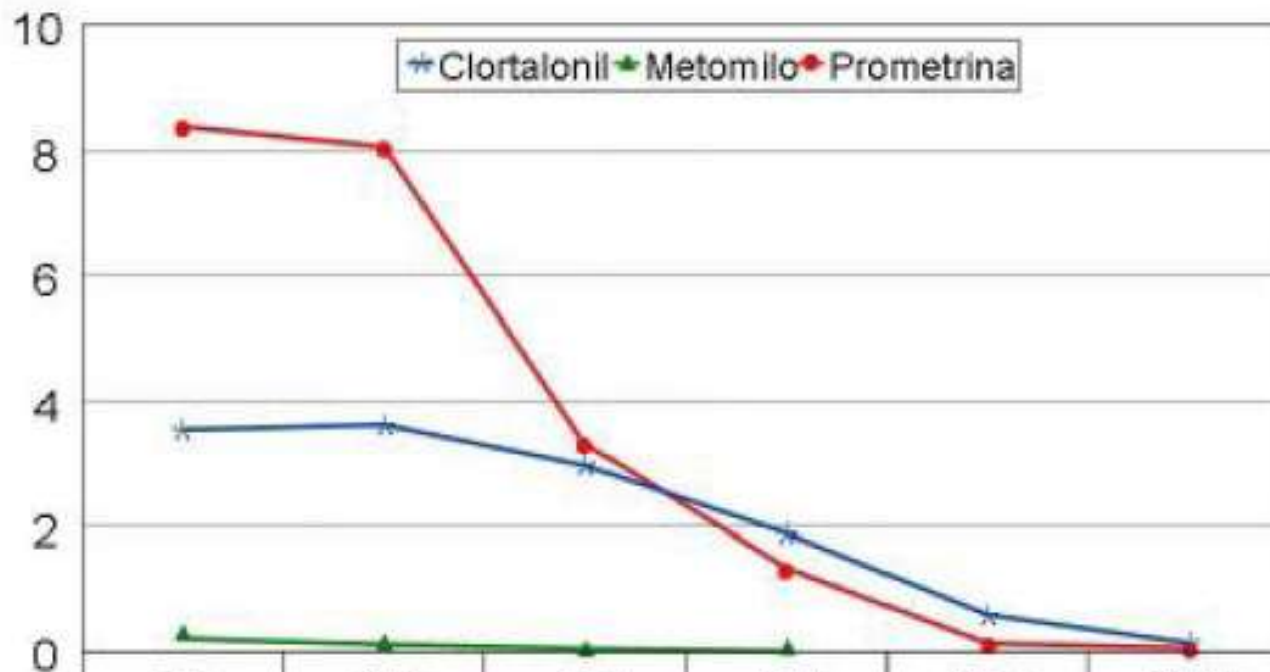
-Valores medios de 5 plots
 -Plot 2 m2
 -Muestra estándar: nº 5 x 5 espárragos

LMR Linuron: 0,05 mg/kg
 LMR Metribuzina: 0,1 mg/kg
 LMR Pirimicarb: 1,0 mg/kg



4. Ejemplos y Casos Reales

Curvas de Degradación en espárrago



Zona: Navarra
 Periodo: Abril
 Cpña: 2006
 Parcela: Canal II
 Superficie: 0,2 has

-Dos tratamiento (Herb+Resto)
 -Dosis max. Referencia
 -Valores medios de 2 ptos
 -Plot 2 m2 (10 espárragos x plot)

LMR Clortalonil: 0,01 mg/kg
 LMR Metomilo: 0,02* mg/kg
 LMR Prometrina: 0,05* mg/kg

*Exclud. Anex. I D 91/414.



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Los aspectos más importantes y detalles a considerar son los pertenecientes a las etapas más críticas del ensayo:

1. Diseño y Planificación
2. Realización propiamente del ensayo
3. Muestreo y Logística
4. Análisis de especímenes
5. Interpretación de resultados



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Diseño y Planificación

- Elección de parcela, representativa, con variedades reales, asimilando lo más a la producción convencional. Evitar junto a caminos, lindes, (derivadas), con postes eléctricos, ni cerradas, ni con viento excesivo...etc
- Tener localización exacta (GPS o ref. a mapas), y del marcado plots de ensayo.
- Considerar plot de tratamientos y testigo. Distancias mínimas de 30 m entre plots.
- Preestablecer cantidad de muestra y criterios en el diseño.
- Asegurarse que no se han realizado tratamientos similares o afines en el periodo coincidente con el ensayo.
- Chequear buen estado del producto comercial o sustancia activa. (Lote, fecha,..etc)
- Conveniencia de realizar un protocolo previo, con todos los detalles y la planificación.



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Diseño y Planificación

DATOS MINIMOS DE PARTIDA

- Parcela y ubicación
- Fecha de aplicación
- Modo de aplicación (Foliar, riego..., Tanque, Unimog, Ensayo de mochila....etc)
- Estado fenológico del cultivo
- Tipo de suelo
- Situación Climatológica del día de la aplicación (temperatura momentánea, nubosidad, %HR...)
- Persona que hace el tratamiento
- Materia Activa (Tipo de Matriz-Tipo de Formulación y Riqueza)
- Número de Lote de Formulado y fecha de caducidad
- Concentración prevista aplicar (Peso-Volumen m. Activa/ Volumen de agua)
- Otros Ingredientes de la mezcla de aplicación
- Nº de especímenes a muestrear
- Codificado de cada espécimen
- DALA (Days after last application) para cada espécimen codificado. (0, +3, +5, + 7 días...etc)



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Diseño y Planificación

Tipología	Analito*	+0d	+1d	+3d	+5d	+7d	+14d	+21d	+28d	+35d	+42d	+56d
Aplicación Foliar	Tipo 1	X		X		X	X	X	X	X		
	Tipo 2	X	X	X		X	X	X				
Degradación Post-recolección	Tipo 1	X		X		X	X	X	X			
	Tipo 2	X		X	X	X	X	X				
Aplicación Agua de riego	Tipo 1			X		X	X	X	X	X	X	
	Tipo 2		X		X	X	X	X	X	X		
Comportamiento degradación en suelo	Tipo 1	X		X		X		X	X	X	X	X
	Tipo 2	X		X		X	X	X	X	X		

*Según tipo de persistencia:

Tipo 1: Alta persistencia y plazo de seguridad: Organofosforados, Organoclorados, Carbamatos Bencimidazoles...

Tipo 2: Baja persistencia y residualidad: Neocarbamatos, Nicotinoides...



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Diseño y Planificación

Referencia de diseño según PZ (Plazo Seguridad) conocido:

- Caso 1) 0-3 días
- Caso 2) 3-7 días
- Caso 3) 7-21 días
- Caso 3.1) 21 días
- caso 4) > 21 días.

Los puntos recomendados a estudiar según el plazo de seguridad son los siguientes:

- CASO 1) 3 puntos (0-1-3-5 días)
- CASO 2) Días impares. (0-1-3-7-11 días)
- CASO 3) Días Impares (0-3-7-11-15-21-25). Siempre se debe indicar en la curva +/-1 día.
- CASO 3.1) Días de Control (0-7-15-21-28)
- CASO 4) Días de Control (0-7-15-21-28-35-X-...Y)

Mínimas Recomendaciones:

- MINIMO 4-5 PUNTOS DE ANALISIS, (excepto en diseño de curvas a recolección)
- MINIMO 2 CURVAS POR ENSAYO (de un muestreo o plot diferente)
- MINIMO 2 ENSAYOS POR AÑO (en diferente estación climática)



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Realización del Ensayo

- Dosis recomendada o máxima, según fin. Control y anotación de dosis aplicada en gr ó ltr/ha de producto comercial y materia activa. También volumen de agua y cálculo de concentración aproximada. Cálculo de velocidad de tratamiento y caudales.
- Elección de maquinaria adecuada, calibrada y en buen uso. (Pistola, barra, en abanico, cónica...etc)
- Control y anotación de las condiciones metereológicas a la aplicación y días posteriores de duración del ensayo.
- Eliminación adecuada de los restos de caldo. Ajuste del volumen y concentración aplicada, según el caldo sobrante.



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Realización del Ensayo

- La aplicación siempre debe realizarse sobre hojas, cultivo o suelo seco.
- Velocidad del viento, <3 m/seg, Temperatura $<30^{\circ}\text{C}$, y sin riesgo de lluvia en 2-3 h.
- Aplicar en gradiente ascendiente. (apertura de estomas, más actividad...etc)
- Resto de prácticas y labores las habituales de la zona y cultivo. Aplicación de los tratamientos habituales, con repetición si se aconseja en el Producto y a dosis recomendada o habitual (en GLP a dosis máxima).
- Respeto y seguimiento de las BPA



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Muestreo y Logística

- Predefinir previamente número de muestras por ensayo o plots y peso mínimo por muestra o número de frutos. (recomendaciones Lundehn, e inspección bajo UNE-ISO17.020)
- Muestreo al azar, en “X” o “S” o “Z”. Sobre frutal establecer zona alta, media y baja y tener en cuenta orientación norte-sur o este-oeste
- Iniciar recolección de especímenes por plot testigo o no-tratado. Conveniencia de cambiar instrumentos de toma de muestra, guantes y material de conservación. Muy aconsejable tomar muestras dobles de cada plot y punto del ensayo.
- Los especímenes deben ser congelados antes de 5-6 horas tras la toma de muestras. Congelación a $\leq -18^{\circ}\text{C}$ y transporte refrigerado.
- Mucha atención al marcado, identificación, codificación e información que debe acompañar cada muestra.



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Muestreo y Logística

- Importancia del transporte refrigerado con “Nieve carbónica” o placas de criogel. Todos los especímenes de cada día de muestreo, se deben transportar bajo las mismas condiciones.
- Conveniencia de control de temperatura en el transporte.
- Separar especímenes tratados de no-tratados en el transporte. No situar juntos (barrera física, envases y congeladores diferentes).
- Anotación de las temperaturas y condiciones meteorológicas al momento del muestreo.
- Destrucción de la cosecha, tras el ensayo, caso de sustancias nuevas o no Autorizadas en dicho cultivo. (En plot de control, no es necesaria la destrucción).



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Muestreo y Logística

	Clasificación de los productos	Ejemplos	Naturaleza de las muestras primarias que han de tomarse	Tamaño mínimo de cada muestra de laboratorio
1	Todas las frutas frescas Todas las hortalizas frescas, incluidas las patatas y las remolachas azucareras y exceptuadas las hierbas aromáticas			
1.1	Productos frescos de tamaño pequeño, unidades generalmente < 25 g	Bayas, guisantes, aceitunas	Unidades enteras, o envasadas, o tomadas con un instrumento de muestreo	1 kg
1.2	Productos frescos de tamaño medio, generalmente unidades de 25-250 g	Manzanas, naranjas	Unidades enteras	1 kg (al menos 10 unidades)
1.3	Productos frescos de tamaño grande, generalmente unidades de > 250 g	Coles, pepinos, Uvas Rácimo	Unidades enteras	2 kg (al menos 5 unidades)



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Muestreo y Logística

	Clasificación de los productos	Ejemplos	Naturaleza de las muestras primarias que han de tomarse	Tamaño mínimo de cada muestra de laboratorio
2.1	Legumbres	Judías, secas guisantes, secos		1 kg
2.2	Cereales en grano	Arroz, trigo		1 kg
2.3	Nueces de árbol	Excepto cocos Cocos		1 kg 5 unidades
2.4	Semillas oleaginosas /Frutos Secos. (la única transformación permitida es el tostado)	Maní (cacahuete)		0,5 kg
2.5	Semillas para la fabricación de bebidas y dulces	Café en grano		0,5 kg



5. Recomendaciones para la realización de Curvas de Degradación

Análisis de Especímenes

- Laboratorio trabajando bajo GLP o ISO-UNE17.025
- Necesidad de realizar la analítica siguiendo siempre el mismo método idéntico, misma secuencia de trabajo, calibración....etc.
- El método de análisis deberá estar debidamente validado, y será conocida al menos la recuperación, exactitud, precisión e incertidumbre.

Interpretación de resultados

- Representar los resultados gráficamente y analizar la cinética y regresión ($r^2 > 0,9$).
- Visión global: Tener en cuenta tipo de producto, hidrosoluble, liposoluble, cultivo, sistemía, dosis, tipo aplicación... frente a referencias de etiquetado,(si las hay??), o frente a otros cultivos donde se conoce comportamiento.
- Los resultados, no siempre deben coincidir con los esperados.
- Contrastar curvas en estaciones diferentes, diferentes zonas y cond. edafoclimáticas



6. La información es poder. Importancia de conocer la Degradación

- 1. Conocer nivel de residuos con el paso de los días sin riesgos de rechazos por parte de nuestros clientes, evitando perjuicios económicos, penalizaciones comerciales o pérdida de imagen.*

B. Empresarial, disminución del riesgo comercial
- 2. Herramienta de ayuda en la lucha contra plagas. Alto nivel de confianza a la hora de operar, decidir momentos de recolección y disponer de un feedback que evite riesgos en un futuro o próximas campañas. Elección de las m. activas más idoneas y con mejor comportamiento de disipación*

Reforzar cumplimiento B.PA`s
- 3. Aporta valor al manejo de cultivos y medios de lucha. Mejor percepción ante certificadoras y clientes.*

Repercusión empresarial y continuista del negocio



Gracias por su atención