

Artículo original

Análisis de plaguicidas y calidad de frutos cítricos en el mercado interno de Corrientes- Argentina

María de las M. Yfran-Elvira^{1*}

Juan José Ruiz-Díaz¹

María Laura Ortiz-Alegre¹

María José Fuentes-García¹

Martín Miguel Michellod-Muth²

¹Universidad de la Cuenca del Plata. Facultad de Ingeniería y Tecnología, Carrera Ingeniería en Alimentos. Lavalle 50, Corrientes, CP 3400. Argentina

²Director Laboratorio CETEPRO, Ministerio de Producción, Ruta Nacional N° 12, Corrientes, CP 3400. Argentina

*Autor para correspondencia. mariyfran077@hotmail.com;
yfranelviramaria_cen@ucp.edu.ar

RESUMEN

Corrientes, entre las principales provincias productoras de cítricos, aporta un 23 % de la producción nacional. La utilización de muy diversos productos químicos en la producción agrícola para controlar plagas y enfermedades, para disminuir riesgos y pérdidas de los sistemas agrícolas, ha sido un reto permanente. El uso de tales productos se debe a las propiedades biocidas y selectividad que poseen. El objetivo fue evaluar presencia de residuos de plaguicidas en el jugo y parámetros de calidad de frutos mediante características fisicoquímicas. Se realizaron tres muestreos en dos años consecutivos recolectando muestras con cinco repeticiones, evaluándose presencia de residuos de pesticidas piretroides (cipermetrina, deltametrina, alfacipermetrina, lambdacihalotrina) carbamatos (aldicarb, carbofuran) y organoclorados (endosulfan) y las variables: espesor de corteza, diámetro ecuatorial, masa fresca, contenido y porcentaje de jugo, sólidos solubles totales, acidez total e índice de madurez. Las frutas no presentaron residuos de pesticidas detectables. Los

parámetros de calidad de frutos de naranja Valencia, mandarinas Nova, Murcott y limón Eureka presentaron adecuado tamaño de fruto, elevada cantidad de jugo y °Brix que superan los niveles estándares. Los mayores valores de jugo e índice de madurez se encontraron en naranja y mandarinas resultando de interés tanto para consumo fresco como industria.

Palabras clave: propiedades organolépticas, propiedades fisicoquímicas, residuos, contaminación

Recibido: 07/08/2018

Aceptado: 17/06/2019

INTRODUCCION

La República Argentina manifiesta un continuo crecimiento del sector cítrico, tanto en frutos frescos como en procesados. Corrientes, colocada como una de las principales provincias productora de naranjas y mandarinas del nordeste argentino, aportando un 23 % de la producción nacional ⁽¹⁾. La citricultura de la provincia se centra en la producción de fruta para consumo fresco. El destino a industria es secundario o más bien es un subproducto. El otro punto es que en la fase de producción primaria habría una primera diferencia entre la producción para exportación y mercado interno. En principio, en el primer caso, dependiendo de la región de destino, existen diferentes requisitos de producción para poder exportar; por lo tanto, la distinción entre un destino y otro comienza en el campo. Según los parámetros de calidad de fruta de exportación, puede existir fruta que no cumpla con las especificaciones, por lo tanto, desde un empaque de exportación puede redestinarse cierta fruta hacia mercado interno o industria ⁽²⁾. A su vez, el consumo de frutas y verduras es cada vez mayor, debido a la concientización en dietas sanas, algunos autores aseguran que es recomendable la promoción del consumo de frutas y verduras por parte de ocho miembros de Alianza Internacional de Asociaciones y Movimientos “5 al día” (AIAM5) para alcanzar sus objetivos de promoción del consumo de frutas y verduras ⁽³⁾. La ingesta insuficiente de frutas y verduras es un factor de riesgo fundamental y común de varias enfermedades crónicas no transmisibles. La baja ingesta de frutas y verduras ocasiona 1,7 millones de muertes al año, en su mayor parte por enfermedades cardiovasculares, cáncer, enfermedades respiratorias y diabetes. El consumo habitual de frutas y verduras se ha asociado a un menor riesgo de enfermedad y mortalidad ⁽⁴⁾.

Por otro lado, el uso actual de pesticidas ha proporcionado indudables mejoras en el rendimiento de producción. Estos compuestos comprenden un gran número de sustancias, con diferentes niveles de persistencia y selectividad ⁽⁵⁻⁷⁾, que se dividen en diferentes clases (herbicidas, fungicidas, insecticidas, etc.). Sin embargo, la aplicación incorrecta de pesticidas puede dejar residuos en alimentos, lo que ha llevado a los diferentes gobiernos a establecer límites máximos de residuos (LMR) para los alimentos. En Argentina, las Direcciones Generales para la coordinación de inocuidad de productos de origen vegetal, así como el sistema de control de frutas y hortalizas y el programa de monitoreo de residuos de plaguicidas y contaminantes microbiológicos en frutas y hortalizas, están especificadas por SENASA ⁽⁸⁾ en pos de la seguridad ambiental y alimentaria. Brasil es el mayor productor de jugo de naranja y exportador en el mundo ^(9,10); en 2012, la exportación de jugo de naranja de Brasil a los Estados Unidos se prohibió, debido a la presencia de residuos de carbendazim (fungicida) ^(11,12).

En la actualidad, se intenta buscar una solución viable en la lucha biológica contra las plagas y en la utilización de plaguicidas poco contaminantes. Se han desarrollado e implementado iniciativas gubernamentales, como los modelos de producción, basados en las “buenas prácticas agrícolas” (BPA) y en la “inocuidad alimentaria”, los cuales han tenido resultados notables en la agricultura comercial, sobre todo en la horticultura de exportación. En dicha actividad agrícola, la preocupación de los productores, ocasionada por la posibilidad de que sus productos exportables sean devueltos por contener residuos de plaguicidas, se manifiesta en políticas de inocuidad y en una tendencia al uso de compuestos con menor persistencia y residualidad, que garanticen la calidad establecida en los mercados, ya que los consumidores esperan un suministro constante de alimentos limpios, de alta calidad, sanos y seguros ^(13,14). Entre las frutas y las hortalizas, las frutas cítricas se destacan por un contenido importante de flavonoides y fenilpropanoles, además de ácido ascórbico, siendo todos estos componentes los responsables de proporcionar cualidades benéficas relacionadas con la salud ⁽¹⁵⁾. Existen diversos parámetros indicativos de calidad del fruto. Así las frutas se pueden clasificar externamente según su tamaño. Por otro lado, el contenido de jugo, de sólidos solubles totales, la acidez del jugo como también la firmeza de la pulpa, son importantes atributos de calidad interna de la fruta. En el caso particular de los cítricos, para conocer el grado de madurez y definir el momento de su recolección, se calcula el índice de madurez; valor que

resulta de la relación entre el contenido de sólidos solubles totales/100 g de jugo, con respecto a la acidez titulable ⁽²⁾.

Evaluaciones acumulativas de riesgo dietético agudo de organofosforados (OP), carbamatos (CB) y piretroides (PY) se llevaron a cabo para la población brasileña, obteniendo datos de residuos para 30786 muestras de 30 alimentos de dos programas nacionales de monitoreo. En dicho estudio encontraron que el jugo de naranja contiene principalmente OP ⁽¹⁴⁾.

Estudios realizados sobre la ingesta crónica acumulativa a organofosforados, carbamatos y plaguicidas piretroides y piretrinas en la región de Valencia, a través del consumo de frutas y verduras, mostró que de un total de 752 frutas y verduras analizadas entre 2007 y 2011, se encontró residuos de plaguicidas en el 63 % de las muestras de Valencia-España. De estos, sólo el 3 % excedió los límites máximos de residuos establecidos por ley. El más frecuente de los pesticidas detectados fueron carbendazim, chlorpyrifos y lambdacyhalothrina. La ingesta crónica acumulada de residuos de plaguicidas analizados, sería relativamente bajo en comparación con la ingesta diaria admisible. Por lo tanto, la seguridad de los consumidores valencianos parece estar bajo control en términos de ingesta crónica acumulativa de plaguicidas, a través del consumo de frutas y verduras ⁽¹⁶⁾.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la presencia de residuos de pesticidas piretroides, carbamatos y organoclorados; así como también, la calidad mediante sus características físicas y químicas de los frutos de naranja, mandarina y limón que ingresan al mercado interno de la ciudad de Corrientes y establecer asociaciones entre las diferentes propiedades analizadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se tomaron diferentes muestras, provenientes de distintas zonas aledañas a la capital correntina (Argentina), San Lorenzo, Departamento de Saladas, Santa Rosa, Departamento Concepción, Mocoretá (Corrientes) y Posadas (Misiones), que ingresaron a las líneas de venta del Mercado Central, destinadas a consumo interno. Durante la época de cosecha, se realizaron tres muestreos anuales, durante dos años consecutivos, 2016-2017 (Tabla 1).

Se seleccionaron, al azar, frutos provenientes del mercado central de Corrientes. Cada muestra estuvo compuesta por 15 frutas y cinco repeticiones por cada especie cítrica: Limón Eureka, naranja Valencia y mandarina Nova y mandarina Murcott.

Tabla 1. Fechas de muestreo considerando las diferentes especies

Muestras	Ene	Feb	Mar	Abr	May	Jun	Jul	Ago	Sep	Oct	Nov	Dic
N. Valencia							x		x		x	
M. Murcott						x		x		x		
M. Vova				x	x	x						
L. Eureka			x			x				x		

Para el análisis de agroquímicos se utilizó la técnica de cromatografía gaseosa, con dos detectores. Para la detección de agroquímicos clorados y piretroides se utilizó el Detector de Captura de Electrones (ECD) y para el análisis de fosforados y, en este caso, para el carbamato específico en estudio (carbofuran), el detector de Nitrógeno–Fosforo (NPD⁽¹⁷⁾).

Se trabajó con estándares de plaguicidas de pureza mayor al 95 %. Las soluciones madre fueron preparadas en concentraciones cercanas a 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ en acetonitrilo o metanol y almacenadas en frascos ámbar a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mezcla de plaguicidas se prepara en metanol, tomando diferentes volúmenes de cada una de las soluciones madre hasta obtener un rango de concentraciones entre 0,64 y 9,95 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Esta solución se almacena en frasco ámbar a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los solventes empleados en este estudio serán PAI ACS grado HPLC. Para los ensayos de extracción se utilizaron sales de QuEChERS Restek Q-Sep TM y para la limpieza de los extractos se emplearon los adsorbentes RestekdSPE Q-Sep TM. Se empleó como estándar interno para el detector de nitrógeno fosforo el trifenilfosfato (TPP) y para el detector de captura de electrones el fosfato de tris- (1,3-dicloroisopropil).

Para la determinación de los residuos en las diversas matrices cítricas, el tratamiento previo de las muestras se efectuó teniendo en cuenta la naturaleza del o los analitos a evaluar y el sistema cromatográfico a adoptar. Se utilizó el método QuEChERS (acrónimo inglés de Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged y Safe [rápido, fácil, económico, eficaz, sólido y seguro]), en el que se tratan previamente las muestras con NaCl y MgSO_4 y acetonitrilo, luego la eliminación de interferencia.

Se detallan a continuación, para las muestras de frutas cítricas, el proceso extractivo aplicado: método extractivo QuEChERS modificado para muestras de frutas y posterior determinación de los analitos por GC. En tubo de centrifuga de 50 mL, el jugo de la fruta es exactamente masada, aproximadamente 10 g, se adicionan 5 g de Na_2SO_4 , 1g de NaCl y 10 mL de acetonitrilo. Se agita por 1 minuto vigorosamente y luego se centrifuga 10 minutos a 4000

rpm. Se llevan las muestras al freezer hasta congelación de la fase acuosa y se extrae la fase orgánica sobrenadante. Los diferentes extractos son mezclados y filtrados con Na_2SO_4 a través de papel de filtro Whatman N° 90, hasta un volumen final de muestra de 25 mL. Del mismo se tomó una alícuota de 10 mL y se agregó una mezcla de amina primaria-secundaria (PSA), más carbón grafitado para la eliminación de pigmentos, luego se procedió a la inyección de los extractos en el cromatografo gaseoso.

La calidad de los frutos cítricos se determinó de acuerdo a sus parámetros físicos, como son la masa fresca en g, el diámetro ecuatorial de la fruta en mm y espesor de corteza en mm. Luego se precedió a la extracción del jugo, libre de materiales fibrosos y se realizaron las siguientes evaluaciones fisicoquímicas: volumen de jugo en mL; contenido de azúcar (sólidos solubles totales, SST) expresados en °Brix, acidez (expresada como ácido cítrico principalmente) e índice de madurez o ratios, que es la relación entre el contenido de sólidos solubles totales y la acidez total (SST/AT).

Se evaluó la masa fresca, utilizando una balanza digital con una sensibilidad de 10^{-3} g; el diámetro ecuatorial y espesor de la corteza de la fruta, usando un calibre digital con sensibilidad de 10^{-2} mm. Se extrajo el jugo con un procesador Philips Modelo HR 1820, se filtró con una malla filtrante de 1 mm de diámetro. Luego se determinó: volumen de jugo obtenido por muestra medido con probeta de 10 mL de apreciación, SST mediante refractometría (refractómetro digital ATAGO modelo Pal⁻¹), acidez por titulación ácido base con hidróxido de sodio 0,1N, expresándose el resultado como g de ácido cítrico anhidro/ 100 mL de solución. El IM (ratio) se estimó mediante el cálculo °Brix/Acidez.

Los parámetros que describen las características físicas de los frutos y fisicoquímicos del jugo fueron tratados a través de indicadores descriptivos como la media, la desviación standard, el coeficiente de variación y los valores máximos y mínimos. Los datos obtenidos fueron sometidos a las pruebas de normalidad mediante prueba de bondad de ajuste con el estadístico Shapiro-Wilks modificado ($p \leq 0,05$) y se analizaron estadísticamente mediante ANOVA y prueba de Duncan ($p \leq 0,05$) utilizando el software Infostat ⁽¹⁸⁾. A través del análisis de componentes principales (ACP), se analizó el comportamiento de las muestras de las distintas variedades respecto a las variables estudiadas, considerando las variedades como variables clasificatorias. Se construyeron ejes artificiales que permitieron obtener gráficos Biplot con propiedades óptimas para interpretar e identificar asociaciones entre observaciones (variedades) y variables en un mismo espacio ⁽¹⁹⁾.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en los diferentes muestreos, en los cuales se analizó diferentes tipos de agroquímicos (cipermetrina, alfa-cipermetrina, deltametrina, lambdacihalotrina) carbamatos (aldicarb, carbofuran) y organoclorados (endosulfan), en jugos de frutas cítricas frescas. De cada uno de ellos se calculó el límite de detección para la técnica de extracción empleada.

Tabla 2. Límites de detección residuales expresados en mg Kg⁻¹

Agroquímico	Límite de Detección mg kg ⁻¹
Cipermetrina	0,10
Alfa-Cipermetrina	0,10
Deltamentrina	0,10
Lambdacihalotrina	0,10
Aldicarb	0,20
Carbofuran	0,50
Endosulfan	0,01

Sin embargo, en otros estudios se encontraron residuos de carbamatos, principalmente en chile dulce (29,2 %) y naranja (19,9 %) y residuos organofosforados fueron detectados en todas las muestras de los 25 alimentos analizados en Brasil ⁽¹⁴⁾.

De las frutas analizadas no se detectó residuo de los agroquímicos para los límites de detección establecido para cada agroquímico.

En la Tabla 3 se detallan los resultados de la evaluación de residuos para jugos de fruta fresca de naranja, mandarina y limón de los dos años evaluados.

Tabla 3. Resultados de la evaluación de residuos de plaguicidas en jugos de cítricos

Grupo de Análisis	Año	Muestras Analizadas	n	Sin Residuos (%)	Con Residuos (%)
Carbamatos (aldicarb, carbofuran)	1	Limón	30	100	0
	1	Naranja	30		
	1	Mandarina	30		
Organoclorados (endosulfan)	1	Limón	30	100	0
	1	Naranja	30		
	1	Mandarina	30		
Piretroides (cipermetrina, deltametrina, alfacipermetrina, lamdacialotrina)	1	Limón	30	100	0
	1	Naranja	30		
	1	Mandarina	30		
carbamatos (aldicarb, carbofuran)	2	Limón	30	100	0
	2	Naranja	30		
	2	Mandarina	30		
Organoclorados (endosulfan)	2	Limón	30	100	0
	2	Naranja	30		
	2	Mandarina	30		
Piretroides (cipermetrina, deltametrina, alfacipermetrina, lamdacialotrina)	2	Limón	30	100	0
	2	Naranja	30		
	2	Mandarina	30		

Al no presentar residuos de plaguicidas, implica que, mediante la implementación de buenas prácticas agrícolas, un manejo integrado de plagas y enfermedades y un buen uso y manejo de plaguicidas, se garantiza la calidad establecida en los mercados, ya que los consumidores esperan un suministro constante de alimentos limpios, de alta calidad, sanos y seguros ^(13,14). La maduración interna viene determinada por el Índice de Madurez (relación entre la concentración de sólidos solubles totales y la acidez), de modo que este debe alcanzar el mínimo exigido para iniciarse la recolección. Los valores hallados de los parámetros evaluados responden a las normas de comercialización de mercado interno, según resolución N° 145 del reglamento de calidad de frutas cítricas para mercado interno y exportación de la Secretaría de Agricultura y Ganadería de la Nación ⁽²⁰⁾, en donde es requisito una relación mínima de SST-Acidez 7 a 1, para mandarinas, mientras que las naranjas deberán presentar una relación SST-Acidez 6 a 1.

En los limones, el nivel de acidez es especialmente importante y tienen estándares entre 5 y 7 %, comparado con cerca de 1 % en naranjas y mandarinas. Los resultados rondaron estos

valores estándares, excepto para limón Eureka y mandarina Murcott, que se encontraron por debajo de los estándares, 4,11 y 0,70 % de acidez, respectivamente.

Las muestras de naranja Valencia y mandarina Nova se encontraron dentro de los valores estándares (Tabla 4). De acuerdo a otras investigaciones ⁽²⁾, los ácidos orgánicos contribuyen significativamente a la acidez total del jugo, siendo el ácido cítrico el ácido orgánico predominante (70-80 % del total). Los ácidos orgánicos son considerados una fuente importante de sabor ácido en la fruta y una fuente de energía en la célula vegetal.

Los ácidos, generalmente, disminuyen durante la maduración, ya que ellos pueden ser utilizados como sustratos respiratorios o convertidos en azúcares, aunque también se utilizan para la formación de compuestos aromáticos y del sabor. En la fase de maduración, los ácidos libres disminuyen progresivamente, como consecuencia, fundamentalmente, de un proceso de dilución, lo cual sucede a medida que la fruta aumenta en tamaño y en contenido de jugo. Es importante señalar que la acidez total es comúnmente utilizada como un componente para calcular el índice de madurez, más que como un parámetro independiente.

Tabla 4. Parámetros físicos del fruto y fisicoquímicos del jugo de frutos cítricos en el mercado interno en la provincia de Corrientes

Variedad cítrica	Variable	Media	¹ DE	Mínimo	Máximo	Mediana
Limón Eureka	Masa	2019,04	392,72	1473,50	2605	2114,50
	DE	69,95	3,59	64,79	75,90	71,70
	EP	6,92	1,09	5,25	8,43	7,10
	mL Jugo	684,7	60,94	570	830	670
	% Jugo	34,96	6,48	25,90	47,50	34,10
	°Brix	8,02	1,95	5	10,8	7,9
	Acidez	4,11	2,02	1,48	6,8	4,57
	Ratio	3,12	2,66	0,8	6,92	1,7
Mandarina Nova	Masa	1847,7	452,3	1016,5	2542,5	2037,5
	DE	67,78	3,31	62,05	73,48	67,35
	EP	2,63	0,44	1,9	3,2	2,65
	mL Jugo	850,48	241,3	470	1160	965
	% Jugo	45,62	3,76	36,4	49,63	45,9
	°Brix	13,23	1,55	11	15,2	13,5
	Acidez	1,03	0,08	0,9	1,2	1
	Ratio	12,81	1,66	10,8	15,15	12,99
Mandarina Murcot	Masa	1779	51,28	1750	1870	1760
	DE	76,16	1,52	73,5	77,2	76,9
	EP	3,2	0,67	2,6	4,2	3,1
	mL Jugo	658	39,78	610	705	655
	% Jugo	36,96	1,78	34,5	39,2	37,4
	°Brix	8,4	0,55	8	9	8
	Acidez	0,7	0	0,7	0,7	0,7
	Ratio	12,15	0,68	11,47	12,9	12,15
Naranja Valencia	Masa	2321,2	134,7	2085,8	2585	2305,25
	DE	71,33	6,29	64,51	78,3	70,82
	EP	2,83	0,56	1,93	3,48	3,04
	mL Jugo	1169,63	139,25	1037	1510	1122,5
	% Jugo	50,33	4,26	45,57	58,41	48,91
	°Brix	10,99	0,58	10	11,6	11
	Acidez	1,01	0,12	0,86	1,2	1
	Ratio	11,08	1,56	8,97	13,34	11,27

¹DE: Desviación estándar; M: masa fresca; DE: diámetro ecuatorial; EP: espesor promedio.

Los menores valores de acidez en limones y mandarina Murcott, podrían estar relacionados con la fertilización. El manejo de la fertilización, ya sea por el tipo de fertilizante o por la dosis utilizada, provoca modificaciones en los parámetros de calidad interna y externa de la fruta. Según otros estudios la utilización de urea (6 g planta⁻¹, semanalmente, durante todo el

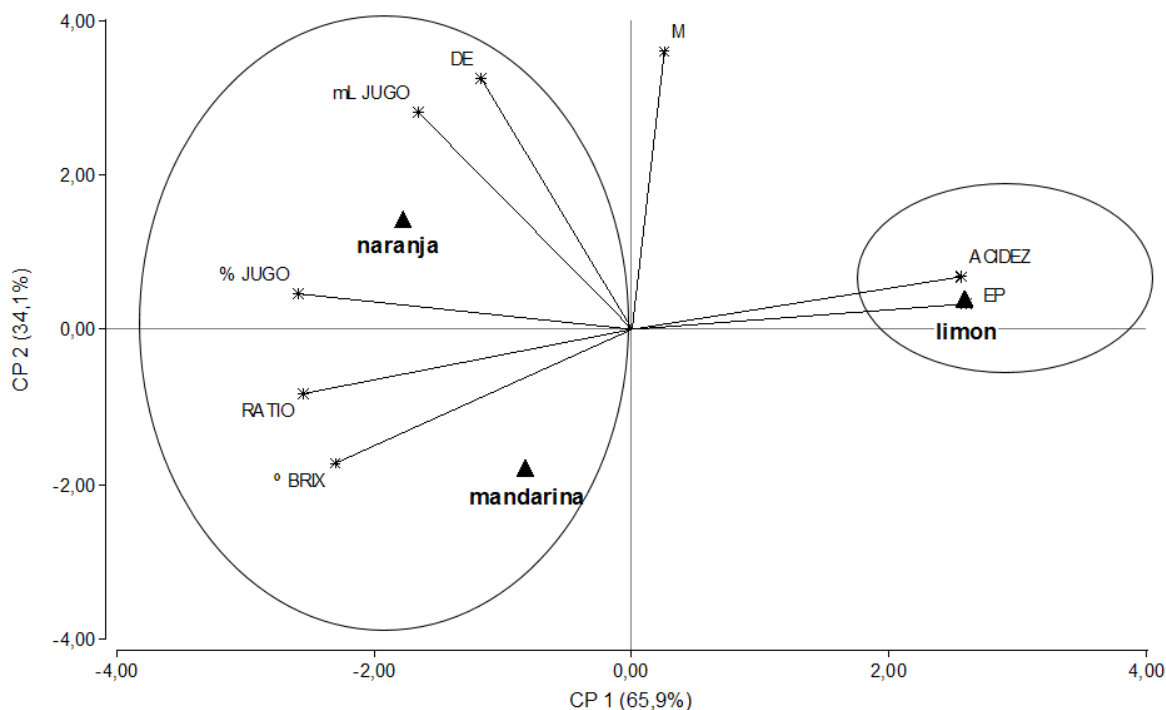
ciclo de crecimiento) produjo un aumento en la carga de fruta por planta ⁽²¹⁾, lo que se tradujo en un menor peso y diámetro individual de los frutos. Además, modificó la calidad interna, principalmente, a través de menores niveles de °Brix, SST, menor acidez y mayor Ratio, en comparación a la fertilización orgánica (cama de pollo: se suministró durante el mes de septiembre a una dosis de 17 kg planta⁻¹) y Testigo (sin fertilización). Las variedades donde mayormente se expresó este efecto fueron Washington navel, Valencia late y Clemenules.

En investigaciones realizadas se encontraron resultados entre 1,2 y 1,3 % de acidez en naranja Valencia y mandarina Murcott ⁽²²⁾ y el mismo autor en 2015 ⁽²³⁾ encontró valores entre 1,46 y 1,54 % de acidez en naranja Valencia.

Las frutas procesadas en esta evaluación presentaron valores entre 25,9 % a 47,5 % de jugo en limones, 45,57 a 58,41 % en naranjas, 36,40 a 49,63 % de jugo en mandarina Nova y 34,50 % a 39,20 % en mandarina Murcott (Tabla 4), resultados que se encuentran por encima de los valores mínimos exigidos para cada variedad ⁽²⁰⁾ (el contenido estándar mínimo en jugo es de 30 % para limones, naranjas y mandarinas destinadas a consumo interno).

Los frutos además deben alcanzar el tamaño (calibre) mínimo señalado en la Norma de Calidad para poder ser comercializados ⁽²⁰⁾. Estos están fijados entre 50-85 mm para limones, 55-90 mm para naranjas y mandarinas. Los calibres promedio encontrados fueron todos valores entre los rangos estándares (Tabla 4). Resultados similares se encontraron en frutos de naranja 'Valencia late' y tangor 'Murcott' en Santa Rosa, Corrientes ⁽²²⁾.

En la Figura 1 se muestra la representación gráfica del Análisis de Componentes Principales (ACP) de las variables de calidad de los frutos y del jugo de frutos cítricos. Las muestras de limón Eureka presentaron mayor asociación con la acidez del jugo, masa y el espesor de corteza del fruto, variables que presentaron los valores significativamente mayores en las muestras de limón Eureka (Tabla 5); las muestras de naranja y mandarina se asociaron con las variables mL y porcentaje de jugo y con el diámetro ecuatorial del fruto, índice de madurez o ratio y con °Brix.



M: masa fresca en g, EP: espesor promedio de corteza en mm, DE: diámetro ecuatorial de la fruta en mm, % de jugo, mL de jugo, °Brix: contenido de sólidos solubles, acidez, y Ratio o índice de madurez en frutos de mandarina, naranja y limón.

Figura 1. Biplot resultante del Análisis de Componentes Principales (ACP) de las variables

Tabla 5. Parámetros físicos del fruto y fisicoquímicos del jugo de frutos cítricos en el mercado interno en la Provincia de Corrientes

Variedad cítrica	¹ M (g)	² DE	³ EP	mL Jugo	% Jugo	° Brix	Acidez	Ratio
N. Valencia	2321 c	71,33 a	2,83 a	1169,6 c	50,33 b	10,99 b	1,01 a	11,08 b
M. Murcott	1779 ab	76,16 b	3,20 ab	658 a	36,96 a	8,40 a	0,70 a	12,15 b
M. Nova	1847 ab	67,78 a	2,63 a	850 b	45,62 b	13,23 c	1,03 a	12,81 b
L. Eureka	2019 bc	69,95 a	6,92 c	684,7 a	34,96 a	8,02 a	4,11 b	3,12 a

¹M: masa fresca; ²DE: diámetro ecuatorial; ³EP: espesor promedio. Letras distintas indican diferencias significativas (p≤0,05).

Estos resultados indican que en función de la condición fisicoquímica de los frutos cítricos evaluados, poseen una condición de madurez óptima, con buen tamaño de frutos. Los frutos de naranja Valencia a pesar de presentar un tamaño de fruto significativamente menor, respecto de limón, lograron obtener significativamente mayor contenido de jugo (mL y % de jugo), la mandarina Nova presentó valores intermedios y limón y mandarina Murcott los valores significativamente menores de estas dos variables.

Los valores mayores de Ratio se encontraron en naranja y mandarina, de interés tanto para consumo en fresco como para la industria de jugos concentrados y productos manufacturados

como mermeladas y jaleas, mientras que las muestras de limón presentaron un nivel de acidez especialmente importante, muy cercano a valores estándares.

CONCLUSIONES

- Las frutas no presentan residuos de carbamatos, organoclorados ni piretroides y, por ende, se asegura la calidad del producto y la seguridad para el mercado y el consumidor final.
- Los parámetros de calidad de los frutos cítricos de naranja Valencia, mandarina Nova y Murcott y limón Eureka presentaron adecuado tamaño de fruto, elevada cantidad de jugo (mL y % de jugo) y una concentración media de sólidos solubles totales que superan los niveles estándares.
- Los mayores valores encontrados de jugo y del ratio en naranja y mandarina resultan de interés, tanto para el consumo de fruta fresca, como para la industria y hacen a la variedad de naranja Valencia y mandarinas Nova y Murcott, más atractivas para el consumidor como fruta fresca.

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaría de Políticas del Conocimiento de la Universidad de la Cuenca del Plata como así también a sus autoridades por el apoyo incondicional.

BIBLIOGRAFÍA

1. Federcitrus. La Actividad Citrícola Argentina | Horticulture International [Internet]. 2015 [cited 2019 Nov 11]. Available from: <https://hortintl.cals.ncsu.edu/articles/la-actividad-citr-cola-argentina>
2. Agustí M, Fonfría MA. Fruticultura. Mundi-Prensa Libros; 2010. 507 p.
3. Moñino M, Rodrigues E, Tapia MS, Domper A, Vio F, Curis A, et al. Evaluación de las actividades de promoción de consumo de frutas y verduras en 8 países miembros de la Alianza Global de Promoción al Consumo de Frutas y Hortalizas “5 al día” - AIAM5. Revista Española de Nutrición Humana y Dietética. 2016;20(4):281–97. doi:10.14306/renhyd.20.4.242
4. Leenders M, Sluijs I, Ros MM, Boshuizen HC, Siersema PD, Ferrari P, et al. Fruit and Vegetable Consumption and Mortality European Prospective Investigation Into Cancer

- and Nutrition. *American Journal of Epidemiology*. 2013;178(4):590–602. doi:10.1093/aje/kwt006
5. del Puerto Rodríguez AM, Suárez Tamayo S, Palacio Estrada DE. Efectos de los plaguicidas sobre el ambiente y la salud. *Revista Cubana de Higiene y Epidemiología*. 2014;52(3):372–87.
 6. Ondarza PM, Gonzalez M, Fillmann G, Miglioranza KSB. PBDEs, PCBs and organochlorine pesticides distribution in edible fish from Negro River basin, Argentinean Patagonia. *Chemosphere*. 2014;94:135–42. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.064
 7. FAO, WHO. Food and Agriculture Organization of the United Nations [Internet]. Food and Agriculture Organization of the United Nations. [cited 2019 Nov 11]. Available from: <http://www.fao.org/home/en/>
 8. SENASA. Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria [Internet]. SENASA. 2017 [cited 2019 Nov 11]. Available from: <http://www.senasa.gob.ar/normativas/resolucion-934-2010-senasa-servicio-nacional-de-sanidad-y-calidad-agroalimentaria>
 9. ANVISA. Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) [Internet]. 2017 [cited 2019 Nov 11]. Available from: <http://portal.anvisa.gov.br/programa-de-analise-de-registro-de-agrotoxicos-para>
 10. ANVISA. Regularização de Produtos – Agrotóxicos - Monografias Autorizadas. [Internet]. 2017 [cited 2019 Nov 11]. Available from: <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>
 11. IBAMA. Relatórios de comercialização de agrotóxicos [Internet]. IBAMA. 2017 [cited 2019 Nov 11]. Available from: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>
 12. US EPA O. Pesticide Cumulative Risk Assessment: Framework for Screening Analysis [Internet]. US EPA. 2016 [cited 2019 Nov 11]. Available from: <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/pesticide-cumulative-risk-assessment-framework>
 13. Sánchez VG, Gutiérrez CA, Gómez DS, Loewy RM, Guiñazu Alaniz NL. Residuos de plaguicidas organofosforados y carbamatos en aguas subterráneas de consumo en las localidades de Plottier y Senillosa, Patagonia Norte, Argentina. *Acta Toxicológica Argentina*. 2016;24(1).
 14. Jardim ANO, Brito AP, van Donkersgoed G, Boon PE, Caldas ED. Dietary cumulative acute risk assessment of organophosphorus, carbamates and pyrethroids insecticides for the Brazilian population. *Food and chemical toxicology*. 2018;112:108–17.

15. Hayat K, Zhang X, Farooq U, Abbas S, Xia S, Jia C, et al. Effect of microwave treatment on phenolic content and antioxidant activity of citrus mandarin pomace. *Food Chemistry*. 2010;123(2):423–9.
16. Quijano L, Yusà V, Font G, Pardo O. Chronic cumulative risk assessment of the exposure to organophosphorus, carbamate and pyrethroid and pyrethrin pesticides through fruit and vegetables consumption in the region of Valencia (Spain). *Food and Chemical Toxicology*. 2016;89:39–46.
17. Yoshioka N, Akiyama Y, Matsuoka T, Mitsuhashi T. Rapid determination of five post-harvest fungicides and metabolite in citrus fruits by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry with atmospheric pressure photoionization. *Food Control*. 2010;21(2):212–6. doi:10.1016/j.foodcont.2009.04.001
18. Di Rienzo J, Casanoves F, Balzarini M, González L, Tablada M, Robledo CW. Infostat - Software estadístico [Internet]. 2017 [cited 2019 Nov 11]. Available from: <http://www.infostat.com.ar/>
19. Steel RGD, Torrie JH. *Bioestadística: principios y procedimientos*. 1992;132.
20. Resolución-145-1983-SAGPyA - Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos [Internet]. SENASA. 1983 [cited 2019 Nov 11]. Available from: <http://www.senasa.gob.ar/normativas/resolucion-145-1983-sagpya-secretaria-de-agricultura-ganaderia-pesca-y-alimentos>
21. Gaiga EE. Efecto de la fertilización sobre los parámetros de calidad de frutas en variedades de naranjas y mandarinas. 2016;
22. Alayón Luaces P, Rodríguez VA, Píccoli AB, Chabbal MD, Giménez LI, Martínez GC. Fertilización foliar con macronutrientes a plantas de naranja Valencia late *Citrus sinensis* (L.) Osbeck) y tangor Murcott *Citrus reticulata* Blanco x *Citrus sinensis* (L.) Osbeck)-Foliar nutrition to Valencia late *Citrus sinensis* (L.) Osbeck) orange and tangor Murcott *Citrus reticulata* Blanco x *Citrus sinensis* (L.) Osbeck) trees with macronutrients. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias*. 2014;46(1).
23. Alayón Luaces P, Yfran Elvira MM, Chabbal Monzón MD, Mazza Jeandet SM, Rodríguez Da Silva Ramos VA, Martínez Bearzzotti GC. Efecto de inyecciones nutritivas al tronco en la productividad de naranja valencia. *Cultivos Tropicales*. 2015;36(2):142–7.

Original article

Analysis of pesticides and quality of citrus fruits in the internal market of Corrientes- Argentina

María de las M. Yfran-Elvira^{1*}

Juan José Ruiz-Díaz¹

María Laura Ortiz-Alegre¹

María José Fuentes-García¹

Martín Miguel Michellod-Muth²

¹Universidad de la Cuenca del Plata. Facultad de Ingeniería y Tecnología, Carrera Ingeniería en Alimentos. Lavalle 50, Corrientes, CP 3400. Argentina

²Director Laboratorio CETEPRO, Ministerio de Producción, Ruta Nacional N° 12, Corrientes, CP 3400. Argentina

* Author for correspondence. mariyfran077@hotmail.com;
yfranelviramaria_cen@ucp.edu.ar

ABSTRACT

Corrientes, among the main citrus producing provinces, contributes 23 % to the national production. The use of very diverse chemical products in the agricultural production to control plagues and diseases, to diminish risks and losses of the agricultural systems, has been a permanent challenge. The use of such products is due to the biocidal properties and their selectivity. The objective was to evaluate the presence of pesticide residues in the juice and parameters of fruit quality by physicochemical characteristics. Three samples were taken in two consecutive years collecting samples by five replicates, evaluating the presence of residues of pyrethroid pesticides (cypermethrin, deltamethrin, alphacypermethrin, lambdacyhalothrin) carbamates (aldicarb, carbofuran) and organochlorines (endosulfan) and the variables: bark thickness, diameter equatorial, fresh mass, content and percentage of juice, total soluble solids, total acidity and maturity index. The fruits did not present detectable toxic residues. The quality parameters of Valencia orange fruit, mandarins Nova, Murcott and lemon Eureka presented adequate fruit size, high amount of juice and °Brix that exceed the standard levels. The highest juice values and maturity index were found in orange and tangerines, which were of interest for both, fresh consumption and industry.

Keywords: Organoleptic properties, physicochemical properties, waste, contamination.

INTRODUCTION

The Argentine Republic shows a continuous growth of the citrus sector, both in fresh and processed fruits. Corrientes, placed as one of the main producing provinces of oranges and tangerines in northeastern Argentina, contributing 23 % of national production ⁽¹⁾. The citrus industry in the province focuses on the production of fruit for fresh consumption. The destination to industry is secondary or rather it is a byproduct. The other point is that in the primary production phase there would be a first difference between production for export and domestic market. In principle, in the first case, depending on the region of destination, there are different production requirements to export; Thus. The distinction between one destination and another begins in the field. Depending on the export fruit quality parameters, there may be fruit that does not meet the specifications, therefore, from an export package, certain fruit can be re-destined to the domestic market or industry ⁽²⁾. In turn, the consumption of fruits and vegetables is increasing, due to awareness in healthy diets, some authors say that it is advisable to promote the consumption of fruits and vegetables by eight members of the International Alliance of Associations and Movements "5 a day" (AIAM5) to achieve its objectives to promote the consumption of fruits and vegetables ⁽³⁾. Insufficient intake of fruits and vegetables is a fundamental and common risk factor for several chronic noncommunicable diseases. The low intake of fruits and vegetables causes 1.7 million deaths per year, mostly due to cardiovascular diseases, cancer, respiratory diseases and diabetes. Regular consumption of fruits and vegetables has been associated with a lower risk of disease and mortality ⁽⁴⁾.

On the other hand, the current use of pesticides has provided undoubted improvements in production performance. These compounds comprise a large number of substances, with different levels of persistence and selectivity ⁽⁵⁻⁷⁾, which are divided into different classes (herbicides, fungicides, insecticides, etc.). However, the incorrect application of pesticides can leave residues in food, which has led different governments to establish maximum residue limits (MRLs) for food. In Argentina, the General Guidelines for the coordination of safety of products of plant origin, as well as the fruit and vegetable control system and the monitoring program for pesticide residues and microbiological contaminants in fruits and vegetables, are specified by SENASA ⁽⁸⁾ in pursuit of environmental and food security. Brazil is the largest producer of orange juice and exporter in the world ^(9,10); In 2012, the export of

orange juice from Brazil to the United States was banned, due to the presence of carbendazim (fungicide) residues ^(11,12).

At present, an attempt is being made to find a viable solution in the biological fight against pests and in the use of low-polluting pesticides. Government initiatives have been developed and implemented, such as production models, based on "good agricultural practices" (GAP) and "food safety", which have had remarkable results in commercial agriculture, especially in horticulture export. In this agricultural activity, the concern of the producers, caused by the possibility that their exportable products are returned by containing pesticide residues, is manifested in safety policies and in a tendency to use compounds with less persistence and residuality, which guarantee the quality established in the markets, as consumers expect a constant supply of clean, high quality, healthy and safe food ^(13,14).

Among fruits and vegetables, citrus fruits stand out for an important content of flavonoids and phenylpropanoles, as well as ascorbic acid, all of these components being responsible for providing beneficial health-related qualities ⁽¹⁵⁾. There are several parameters indicative of fruit quality. Thus the fruits can be classified externally according to their size. On the other hand, the juice content, of total soluble solids, the acidity of the juice as well as the firmness of the pulp, are important attributes of the fruit's internal quality. In the particular case of citrus fruits, to know the degree of maturity and define the moment of its collection, the maturity index is calculated; value resulting from the ratio between the total soluble solids content/100 g of juice, with respect to titratable acidity ⁽²⁾.

Cumulative assessments of acute dietary risk of organophosphates (OP), carbamates (CB) and pyrethroids (PY) were carried out for the Brazilian population, obtaining residue data for 30786 samples of 30 foods from two national monitoring programs. In this study they found that orange juice contains mainly OP ⁽¹⁴⁾.

Studies on the cumulative chronic intake of organophosphates, carbamates and pesticides pyrethroids and pyrethrins in the Valencia region, through the consumption of fruits and vegetables, showed that of a total of 752 fruits and vegetables analyzed between 2007 and 2011, residues were found of pesticides in 63 % of the samples from Valencia-Spain. Of these, only 3 % exceeded the maximum residue limits established by law. The most frequent of the pesticides detected were carbendazim, chlorpyrifos and lambda-cyhalothrin. The accumulated chronic intake of pesticide residues analyzed would be relatively low compared to the acceptable daily intake. Therefore, the safety of Valencian consumers seems to be

under control in terms of chronic cumulative pesticide intake, through the consumption of fruits and vegetables ⁽¹⁶⁾.

The objective of this work was to evaluate the presence of pyrethroid, carbamate and organochlorine pesticide residues; as well as the quality through its physical and chemical characteristics of the fruits of orange, tangerine and lemon that enter the internal market of the city of Corrientes and establish associations between the different properties analyzed.

MATERIALS AND METHODS

Different samples were taken, coming from different areas adjacent to the Correntina capital (Argentina), San Lorenzo, Saladas Department, Santa Rosa, Concepción Department, Mocoretá (Corrientes) and Posadas (Misiones), which entered the Market sales lines Central, destined for internal consumption. During the harvest season, three annual samples were carried out, for two consecutive years, 2016-2017 (Table 1).

Fruits from the central market of Corrientes were randomly selected. Each sample was composed of 15 fruits and five repetitions for each citrus species: Lemon Eureka, Valencia orange and Nova mandarin and Murcott mandarin.

Table 1. Sampling dates considering the different species

Samples	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
N. Valencia							x		x		x	
M. Murcott						x		x		x		
M. Vova				x	x	x						
L. Eureka			x			x				x		

For the analysis of agrochemicals, the gas chromatography technique was used, with two detectors. For the detection of chlorinated and pyrethroid agrochemicals, the Electron Capture Detector (ECD) was used and for phosphorus analysis and, in this case, for the specific carbamate under study (carbofuran), the Nitrogen-Phosphorus detector (NPD) ⁽¹⁷⁾.

We worked with pesticide standards of purity greater than 95 %. Stock solutions were prepared in concentrations close to 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ in acetonitrile or methanol and stored in amber bottles at -20 °C. The pesticide mixture is prepared in methanol, taking different volumes of each of the stock solutions until a concentration range between 0.64 and 9.95 μg

mL^{-1} is obtained. This solution is stored in an amber bottle at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. The solvents used in this study will be PAI ACS HPLC grade. For extraction tests, QuEChERS Restek Q-Sep™ salts were used and Restek dSPE Q-Sep™ adsorbents were used for cleaning the extracts. Triphenyl phosphate (TPP) was used as an internal standard for the phosphorus nitrogen detector (tris-(1,3-dichloro-propyl) phosphate for the electron capture detector.

For the determination of the residues in the various citrus matrices, the previous treatment of the samples was carried out taking into account the nature of the analyte (s) to be evaluated and the chromatographic system to be adopted. The QuEChERS method was used (English acronym for Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe [fast, easy, economical, effective, solid and safe]), in which the samples were previously treated with NaCl and MgSO_4 and acetonitrile, then the elimination of interference.

For the citrus fruit samples, the extractive process applied: modified QuEChERS extractive method for fruit samples and subsequent determination of the analytes by GC are detailed below. In a 50 mL centrifuge tube, the fruit juice is exactly mass, approximately 10 g, 5 g of Na_2SO_4 , 1 g of NaCl and 10 mL of acetonitrile are added. Stir vigorously for 1 minute and then centrifuge 10 minutes at 4000 rpm. The samples are taken to the freezer until freezing of the aqueous phase and the supernatant organic phase is extracted. The different extracts are mixed and filtered with Na_2SO_4 through Whatman No. 90 filter paper, to a final sample volume of 25 mL. From it, a 10 mL aliquot was taken and a mixture of primary-secondary amine (PSA), plus graphite carbon for the removal of pigments, was added, then the extracts were injected into the gas chromatograph.

The quality of citrus fruits was determined according to their physical parameters, such as the fresh mass in g, the equatorial diameter of the fruit in mm and crust thickness in mm. The juice was then preceded, free of fibrous materials and the following physicochemical evaluations were performed: volume of juice in mL; sugar content (total soluble solids, SST) expressed in °Brix, acidity (expressed as citric acid mainly) and maturity index or ratios, which is the ratio between the total soluble solids content and total acidity (SST/AT).

Fresh dough was evaluated, using a digital scale with a sensitivity of 10^{-3} g; the equatorial diameter and thickness of the fruit's crust, using a digital caliber with 10^{-2} mm sensitivity. The juice was extracted with a Philips Model HR 1820 processor, filtered with a 1 mm diameter filter mesh. Then it was determined: volume of juice obtained per sample measured with 10 mL test tube, SST by refractometry (ATAGO digital refractometer model Pal⁻¹),

acidity by acid base titration with 0.1N sodium hydroxide, expressing the result as g of anhydrous citric acid/100 mL of solution. The IM (ratio) was estimated using the °Brix/Acidity calculation.

The parameters that describe the physical characteristics of the fruits and physicochemicals of the juice were treated through descriptive indicators such as the mean, the standard deviation, the coefficient of variation and the maximum and minimum values. The data obtained were subjected to normality tests by goodness of fit test with the modified Shapiro-Wilks statistic ($p \leq 0.05$) and analyzed statistically by ANOVA and Duncan test ($p \leq 0.05$) using the software Infostat⁽¹⁸⁾. Through the analysis of main components (ACP), the behavior of the samples of the different varieties with respect to the studied variables was analyzed, considering the varieties as classification variables. Artificial axes were constructed that allowed Biplot graphics to be obtained with optimal properties to interpret and identify associations between observations (varieties) and variables in the same space⁽¹⁹⁾.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 shows the results obtained in the different samples, which analyzed different types of agrochemicals (cypermethrin, alpha-cypermethrin, deltamethrin, lambdacihalotrin) carbamates (aldicarb, carbofuran) and organochlorines (endosulfan), in fruit juices Fresh citrus The detection limit for the extraction technique used was calculated from each of them.

Table 2. Residual detection limits expressed in mg kg⁻¹

Agrochemical	Detection Limit mg kg ⁻¹
Cipermetrina	0.10
Alfa-Cipermetrina	0.10
Deltamentrina	0.10
Lambdacihalotrina	0.10
Aldicarb	0.20
Carbofuran	0.50
Endosulfan	0.01

However, in other studies carbamates residues were found, mainly in sweet chili (29.2 %) and orange (19.9 %) and organophosphorus residues were detected in all samples of the 25 foods analyzed in Brazil⁽¹⁴⁾.

Of the analyzed fruits, no agrochemical residues were detected for the detection limits established for each agrochemical.

Table 3 details the results of the residue evaluation for fresh orange, tangerine and lemon fruit juices of the two years evaluated.

Table 3. Results of the evaluation of pesticide residues in citrus juices

Analysis Group	Year	Samples analyzed	n	Without residues (%)	With residues (%)
Carbamatos (aldicarb, carbofuran)	1	Limón	30	100	0
	1	Naranja	30		
	1	Mandarina	30		
Organoclorados (endosulfan)	1	Limón	30	100	0
	1	Naranja	30		
	1	Mandarina	30		
Piretroides (cipermetrina, deltametrina, alfacipermetrina, lamdacialotrina)	1	Limón	30	100	0
	1	Naranja	30		
	1	Mandarina	30		
carbamatos (aldicarb, carbofuran)	2	Limón	30	100	0
	2	Naranja	30		
	2	Mandarina	30		
Organoclorados (endosulfan)	2	Limón	30	100	0
	2	Naranja	30		
	2	Mandarina	30		
Piretroides (cipermetrina, deltametrina, alfacipermetrina, lamdacialotrina)	2	Limón	30	100	0
	2	Naranja	30		
	2	Mandarina	30		

By not presenting pesticide residues, it implies that through the implementation of good agricultural practices, an integrated management of pests and diseases and a good use and management of pesticides, the quality established in the markets is guaranteed, as consumers expect a constant supply of clean, high quality, healthy and safe food ^(13,14).

Internal maturation is determined by the Maturity Index (relationship between the concentration of total soluble solids and acidity), so that it must reach the minimum required to start harvesting. The values found for the parameters evaluated correspond to the rules of commercialization of the internal market, according to resolution N° 145 of the regulation of quality of citrus fruits for internal market and export of the Ministry of Agriculture and

Livestock of the Nation ⁽²⁰⁾, where a minimum SST-Acidity 7 to 1 ratio is required for mandarins, while oranges must have an SST-Acidity 6 to 1 ratio.

In lemons, the level of acidity is especially important and has standards between 5 and 7 %, compared with about 1 % in oranges and tangerines. The results were around these standard values, except for Eureka lemon and Murcott mandarin, which were below the standards, 4.11 and 0.70 % acidity, respectively.

The Valencia orange and Nova mandarin samples were found within the standard values (Table 4). According to other research ⁽²⁾, organic acids contribute significantly to the total acidity of the juice, with citric acid being the predominant organic acid (70-80 % of the total). Organic acids are considered an important source of acidic taste in the fruit and a source of energy in the plant cell.

Acids generally decrease during maturation, since they can be used as respiratory substrates or converted into sugars, although they are also used for the formation of aromatic and flavor compounds. In the ripening phase, free acids progressively decrease, as a consequence, fundamentally, of a dilution process, which happens as the fruit increases in size and juice content. It is important to note that total acidity is commonly used as a component to calculate the maturity index, rather than as an independent parameter.

Table 4. Physical parameters of the fruit and physicochemicals of citrus juice in the domestic market in the province of Corrientes

Citrus variety	Variable	Media	¹ DE	Minimum	Maximum	Median
Limón Eureka	Masa	2019.04	392.72	1473.50	2605	2114.50
	DE	69.95	3.59	64.79	75.90	71.70
	EP	6.92	1.09	5.25	8.43	7.10
	mL Jugo	684.7	60.94	570	830	670
	% Jugo	34.96	6.48	25.90	47.50	34.10
	°Brix	8.02	1.95	5	10.8	7.9
	Acidez	4.11	2.02	1.48	6.8	4.57
Ratio	3.12	2.66	0.8	6.92	1.7	
Mandarina Nova	Masa	1847.7	452.3	1016.5	2542.5	2037.5
	DE	67.78	3.31	62.05	73.48	67.35
	EP	2.63	0.44	1.9	3.2	2.65
	mL Jugo	850.48	241.3	470	1160	965
	% Jugo	45.62	3.76	36.4	49.63	45.9

	°Brix	13.23	1.55	11	15.2	13.5
	Acidez	1.03	0.08	0.9	1.2	1
	Ratio	12.81	1.66	10.8	15.15	12.99
Mandarina Murcot	Masa	1779	51.28	1750	1870	1760
	DE	76.16	1.52	73.5	77.2	76.9
	EP	3.2	0.67	2.6	4.2	3.1
	mL Jugo	658	39.78	610	705	655
	% Jugo	36.96	1.78	34.5	39.2	37.4
	°Brix	8.4	0.55	8	9	8
	Acidez	0.7	0	0.7	0.7	0.7
	Ratio	12.15	0.68	11.47	12.9	12.15
Naranja Valencia	Masa	2321.2	134.7	2085.8	2585	2305.25
	DE	71.33	6.29	64.51	78.3	70.82
	EP	2.83	0.56	1.93	3.48	3.04
	mL Jugo	1169.63	139.25	1037	1510	1122.5
	% Jugo	50.33	4.26	45.57	58.41	48.91
	°Brix	10.99	0.58	10	11.6	11
	Acidez	1.01	0.12	0.86	1.2	1
	Ratio	11.08	1.56	8.97	13.34	11.27

The lower acid values in lemons and Murcott mandarin, could be related to fertilization. Fertilization management, either by the type of fertilizer or by the dose used, causes changes in the internal and external quality parameters of the fruit. According to other studies, the use of urea (6 g plant⁻¹, weekly, throughout the growth cycle) produced an increase in the fruit load per plant ⁽²¹⁾, which resulted in a lower weight and individual diameter of the fruits. In addition, it modified the internal quality, mainly, through lower levels of ° Brix, SST, lower acidity and higher Ratio, compared to organic fertilization (chicken bed: it was supplied during the month of September at a dose of 17 kg plant⁻¹) and Witness (without fertilization). The varieties where this effect was mostly expressed were Washington navel, Valencia late and Clemenules.

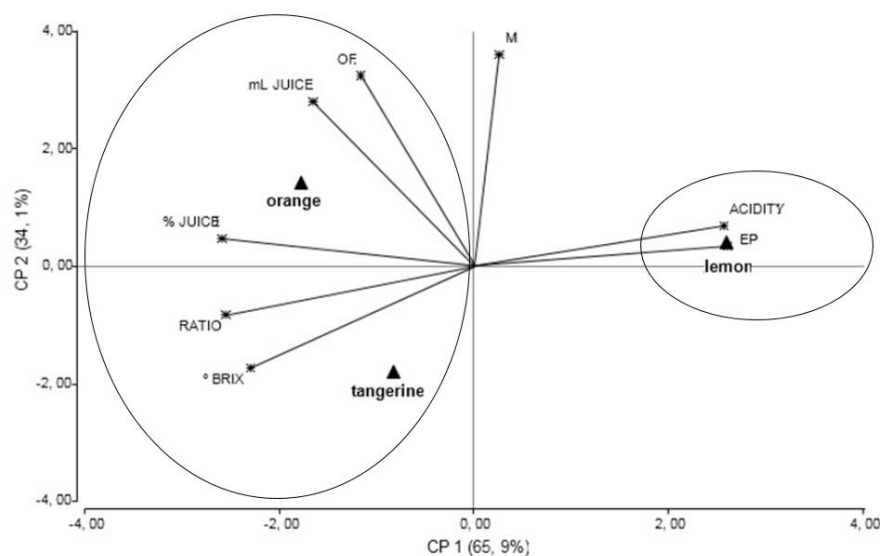
In research conducted, results were found between 1.2 and 1.3 % acidity in Valencia orange and Murcott mandarin ⁽²²⁾ and the same author in 2015 ⁽²³⁾ found values between 1.46 and 1.54 % acidity in orange Valencia.

The fruits processed in this evaluation showed values between 25.9 % to 47.5 % of juice in lemons, 45.57 to 58.41 % in oranges, 36.40 to 49.63 % of juice in mandarin Nova and 34, 50 % to 39.20 % in Murcott tangerine (Table 4), results that are above the minimum values

required for each variety ⁽²⁰⁾ (the minimum standard juice content is 30 % for lemons, oranges and mandarins intended to internal consumption).

The fruits must also reach the minimum size (gauge) indicated in the Quality Standard in order to be marketed ⁽²⁰⁾. These are set between 50-85 mm for lemons, 55-90 mm for oranges and tangerines. The average calibers found were all values between the standard ranges (Table 4). Similar results were found in 'Valencia late' orange fruits and 'Murcott' tanger in Santa Rosa, Corrientes ⁽²²⁾.

Figure 1 shows the graphic representation of the Principal Component Analysis (ACP) of the fruit quality and citrus juice variables. The Eureka lemon samples showed a greater association with the acidity of the juice, mass and the thickness of the fruit's crust, variables that presented significantly higher values in the Eureka lemon samples (Table 5); the orange and tangerine samples were associated with the variables mL and percentage of juice and with the equatorial diameter of the fruit, maturity index or ratio and with °Brix.



M: fresh mass in g, EP: average crust thickness in mm, SD: equatorial diameter of the fruit in mm, % of juice, mL of juice, °Brix: soluble solids content, acidity, and Ratio or maturity index in Mandarin, orange and lemon fruits.

Figure 1. Biplot resulting from Principal Component Analysis (ACP) of the variables

Table 5. Physical parameters of the fruit and physicochemicals of citrus juice in the domestic market in the Province of Corrientes

Citrus variety	¹ M (g)	² DE	³ EP	mL Juice	% Juice	° Brix	Acidity	Ratio
----------------	--------------------	-----------------	-----------------	----------	---------	--------	---------	-------

N. Valencia	2321 c	71.33 a	2.83 a	1169.6 c	50.33 b	10.99 b	1.01 a	11.08 b
M. Murcott	1779 ab	76.16 b	3.20 ab	658 a	36.96 a	8.40 a	0.70 a	12.15 b
M. Nova	1847 ab	67.78 a	2.63 a	850 b	45.62 b	13.23 c	1.03 a	12.81 b
L. Eureka	2019 bc	69.95 a	6.92 c	684.7 a	34.96 a	8.02 a	4.11 b	3.12 a

These results indicate that depending on the physicochemical condition of the citrus fruits evaluated, they have an optimum maturity condition, with good fruit size. The Valencia orange fruits, despite having a significantly smaller fruit size, compared to lemon, managed to obtain significantly higher juice content (mL and % juice), the mandarin Nova presented intermediate values and lemon and Murcott mandarin the significantly lower values of these two variables.

The higher Ratio values were found in orange and tangerine, of interest both for fresh consumption and for the concentrated juice industry and manufactured products such as jams and jellies, while the lemon samples showed a particularly important level of acidity, very close to standard values.

CONCLUSIONS

- The fruits do not have residues of carbamates, organochlorines or pyrethroids and, therefore, ensures product quality and safety for the market and the final consumer.
- The quality parameters of the citrus fruits of Valencia orange, Nova and Murcott mandarin and Eureka lemon presented adequate fruit size, high amount of juice (mL and % of juice) and an average concentration of total soluble solids that exceed standard levels.
- The highest values of juice and the ratio in orange and tangerine are of interest, both for the consumption of fresh fruit, and for the industry and make the variety of Valencia orange and mandarins Nova and Murcott, more attractive for the consumer as fresh fruit.

ACKNOWLEDGMENTS

To the Secretariat of Knowledge Policies of the University of the Cuenca del Plata as well as to its authorities for unconditional support.