



OFICINA DE PARTES - FIA  
RECEPCIONADO  
Fecha 11 Dic. 2008  
Hora  
Nº Ingreso 1603 15:20

**Informe final del proyecto:**

**Validación para el uso del gas fosfina (Fosfuro de Hidrógeno) en especies frutales como alternativa a la utilización del bromuro de metilo.**

**Código FIA-ES-C-2005-1-A-004.**

**Santiago, Abril 2008 Rev Noviembre 2008**

## INDICE

	Página
I. ANTECEDENTES GENERALES	3
II. RESUMEN EJECUTIVO	3
III. INFORME TÉCNICO	5
1.- Objetivos del proyecto	5
2.- Metodología.	6
2.1. Validación y metodología de análisis de residuos de fosfina en laboratorio	6
2.2. Validación en la toma de muestras para análisis de fosfina	6
2.3. Ensayos de decaimiento de fosfina en frutales.	7
3.- Actividades del proyecto	7
4.- Resultados del estudio	9
4.1. Validación y metodología de análisis de residuos de fosfina en laboratorio	9
4.2. Validación en la toma de muestras para análisis de fosfina.	9
4.3. Ensayos de decaimiento de fosfina en fruta	10
5.3.1. Uva de mesa 1000 ppm	11
5.3.2. Uva de mesa 1500 ppm	13
5.3.3. Manzanas 1000 ppm	15
5.3.4. Manzanas 1500 ppm	17
5.3.5. Peras 1000 ppm	19
5.3.6. Peras 1500 ppm	21
5.3.7. Kiwi 1000 PPM	23
5.3.8. Kiwi 1500 PPM	25
5.3.9. Duraznos 1000 PPM	27
5.3.10. Duraznos 1500 PPM	29
5.3.11. Ciruelas 1000 PPM	31
5.3.12. Ciruelas 1500 PPM	33
5.3.13. Nectarines 1000 PPM	35
5.3.14. Nectarines 1500 PPM	37
5.- Fichas técnicas.	39
6.- Impactos y logros	39
7.- Problemas enfrentados durante el proyecto	41
8.- Otros aspectos de interés	42
9.- Análisis y conclusiones	42
IV INFORMACION Y DIFUSION	43
V Literatura citada	46
<b>APÉNDICE 1. ESTUDIO DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE FOSFINA EN FRUTAS MEDIANTE GC-TSD</b>	47
<b>APÉNDICE 2. CONCENTRACIONES INICIALES Y FINALES DE FOSFINA EN CÁMARAS DE FUMIGACIÓN</b>	55
<b>APÉNDICE 3. TEMPERATURAS DE FUMIGACIÓN</b>	59
<b>APÉNDICE 4. ESTUDIO DE VALIDACIÓN EN LA TOMA DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE FOSFINA</b>	74
<b>APÉNDICE 5. IMÁGENES</b>	76
<b>APÉNDICE 6. ANALISIS ESTADÍSTICOS</b>	79
<b>APÉNDICE 7. FICHAS DE PARTICIPANTES</b>	88
<b>APÉNDICE 8. PRESENTACIONES SEMINARIO</b>	89

## I. ANTECEDENTES GENERALES

<b>Código del proyecto:</b>	FIA-ES-C-2005-1-A-004.
<b>Nombre del proyecto:</b>	<i>Validación para el uso del gas fosfina (Fosfuro de Hidrógeno) en especies frutales como alternativa a la utilización del bromuro de metilo.</i>
<b>Región de ejecución:</b>	Metropolitana
<b>Agentes Asociados:</b>	ASOCIACION DE EXPORTADORES DE CHILE, A.G.
<b>Coordinador proyecto:</b>	David Castro Da-Costa
<b>Costo total del proyecto:</b>	
<b>Aporte FIA:</b>	
<b>Período de ejecución original:</b>	Diciembre 2005 a Noviembre 2006.
<b>Periodo de ejecución real:</b>	Marzo 2006 a Marzo 2008.

## II. RESUMEN EJECUTIVO.

El presente documento corresponde al informe final del estudio denominado: "*Validación para el uso del gas fosfina (Fosfuro de Hidrógeno) en especies frutales como alternativa a la utilización del bromuro de metilo*", código FIA-ES-C-2005-1-A-004. Este estudio fue ejecutado, en el marco de líneas de co-financiamiento a estudios para la innovación agraria nacional, por el Laboratorio de Entomología Cuarentenaria de la Fundación para el Desarrollo Frutícola (FDF) y participa como agente asociado la Asociación de Exportadores de Chile, A.G. (ASOEX).

Durante los últimos años se ha observado una creciente necesidad del sector exportador de contar con tratamientos de post-cosecha eficaces para la eliminación de insectos y ácaros de importancia cuarentenaria, gatillado fundamentalmente por la búsqueda de alternativas al bromuro de metilo ante su posible prohibición de uso por los países signatarios del Protocolo de Montreal.

La utilización del gas fosfuro de hidrógeno (PH<sub>3</sub>), en adelante el denominado "**fosfina**", como tratamiento de mitigación de plagas ha permitido reducir el nivel de rechazos de uva de mesa para mercados como México, Estados Unidos y Lejano Oriente entre otros. Sin embargo, para poder ampliar reglamentariamente su uso a otras especies frutales, se debe incorporar, en las solicitudes de ampliación de uso, las curvas de decaimiento de residuos en las respectivas especies.

Este estudio se origina en la necesidad de contar con información respecto a los niveles de decaimiento de residuos de fosfina en diferentes frutos de exportación de manera de establecer las bases para futuras negociaciones con la "*Environment Protection Agency*" (EPA), (Agencia de protección ambiental de USA) como tratamiento de mitigación de plagas en post-cosecha de frutas u otros organismos oficiales de protección ambiental, dónde la

fosfina sea reconocida como tratamiento alternativo de mitigación de plagas (Panamá, México u otros).

El objetivo general de este estudio fue el determinar las curvas de evolución de los residuos de **fosfina** en el tiempo, para establecer los niveles de tolerancia de residuos en especies frutales, de modo de formalizar los tratamientos de mitigación de plagas en post-cosecha dentro del marco de la reglamentación nacional (SAG) e internacional (por ejemplo EPA).

Lo anterior de acuerdo a los siguientes objetivos específicos:

- 1.- Validar e implementar en Chile un método de análisis de residuos de fosfina en fruta fresca.
- 2.- Determinar la curva de decaimiento de residuos de **fosfina** en frutos de ciruelos, nectarines, durazneros, uva de mesa, kiwis, manzanas y peras, para establecer los niveles de residuos ante la EPA, como base a la formulación de tratamientos de post-cosecha en fruta fresca.
- 3.- Analizar y proponer los límites o rangos de tolerancia de residuos de **fosfina** en frutos de ciruelos, nectarines, durazneros, uva de mesa, kiwis, manzanas y peras, de acuerdo a las condiciones de los tratamientos que resulten eficaces en la eliminación de plagas cuarentenarias. (Tratamientos de desinfestación en manzana, uvas y carozos, previo a la inspección fitosanitaria; FDF 2004).
- 4.- Establecer el marco de un posible futuro proyecto mediante una estructura técnica y de coordinación con las diferentes entidades involucradas, que dice relación con la validación de la eficacia de la **fosfina** sobre las principales plagas cuarentenarias como tratamiento cuarentenario o de mitigación de plagas alternativo al uso de bromuro de metilo.

Cabe señalar que debido a que en Chile no existía la experiencia en análisis de residuos de fosfina, fue necesario implementar las técnicas analíticas para su determinación, basado en protocolos internacionales. Mediante la ejecución de este proyecto se logró implementar y validar una metodología de análisis de residuos de **fosfina** en fruta fresca mediante un sistema cromatográfico de gases con detección termiónica específica (GC-TSD). El método validado permite la determinación de fosfina en frutas de acuerdo con los requerimientos de **LMR internacionales**, esto es 10 – 100 ppb. Como resultado de este Proyecto esta técnica ha quedado instalada en Chile.

Es necesario señalar que si bien, este objetivo no fue considerado como un objetivo específico en la formulación original de este estudio, en este documento se manejará como tal, debido en particular a la complejidad y lo determinante que representó para el desarrollo de este estudio.

De acuerdo a la información recopilada en este estudio, la disipación de residuos de fosfina posterior a ser fumigada en uva de mesa, manzanas, peras, duraznos, ciruelas y nectarines es relativamente rápida. A las 72 horas de ventilación, en todos los frutales evaluados los niveles de detección de fosfina fueron menores a 10 ppb (límite de cuantificación) fumigadas por 48 horas a 1000 y 1500 ppm.

La información obtenida en cuanto a la validación del método de análisis y las curvas de decaimiento en este proyecto, será importante para que posteriormente se valide su utilización en frutales de exportación ante la EPA u otros organismos de protección ambiental, fase que deberá (n) realizar posteriormente la o las empresas productoras de fosfina, ante dichos organismos.

### III. INFORME TÉCNICO

#### 1. Objetivos del proyecto.

##### a) Objetivo General

Determinar las curvas de degradación de residuos de **fosfina** para establecer los niveles de tolerancia de residuos en especies frutales, de modo de formalizar los tratamientos de mitigación de plagas en post-cosecha dentro del marco de la reglamentación nacional (SAG) e internacional (por ejemplo EPA).

##### b) Objetivos específicos:

1.- Validar e implementar en Chile un método de análisis de residuos de fosfina en fruta fresca.

2.- Determinar la curva de decaimiento de residuos de **fosfina** en frutos de ciruelos, nectarines, durazneros, uva de mesa, kiwis, manzanas y peras para establecer los niveles de residuos ante la EPA, como base a la formulación de tratamientos de post-cosecha en fruta fresca.

3.- Analizar y proponer los límites o rangos de tolerancia de residuos de **fosfina** en frutos de ciruelos, nectarines, durazneros, uva de mesa, kiwis, manzanas y peras, de acuerdo a las condiciones de los tratamientos que resulten eficaces en la eliminación de plagas cuarentenarias. (Tratamientos de desinfestación en manzana, uvas y carozos, previo a la inspección fitosanitaria; FDF 2004).

4.- Establecer el marco de un posible futuro proyecto mediante una estructura técnica y de coordinación con las diferentes entidades involucradas, que dice relación con la validación de la eficacia de la **fosfina** sobre las principales plagas cuarentenarias como tratamiento cuarentenario o de mitigación de plagas alternativo al uso de bromuro de metilo.

##### c) Cumplimientos de objetivos

Los objetivos planteados en este proyecto se cumplieron a cabalidad. Se logró implementar y validar una metodología de análisis de residuos de **fosfina** de acuerdo al objetivo específico N°1 del estudio. El método validado permite la determinación de **fosfina** en frutas de acuerdo con los requerimientos de **LMR internacionales**, esto es 10 – 100 ppb.

Por otra parte, se determinaron las curvas de degradación de **fosfina** a concentraciones de 1000 y 1500 ppm por 48 horas en uva de mesa, manzanas, peras, kiwi, nectarines, duraznos y ciruelas, de acuerdo al objetivo específico N°2.

En el presente estudio y de acuerdo a los resultados obtenidos, se analiza y propone que el límite máximo de residuos (LMR) de fosfina en uva de mesa, manzanas, peras, kiwi, nectarines, duraznos y ciruelas fumigadas debiera ser menor a 10 ppb (que corresponde al límite de cuantificación). Debido a que el tiempo requerido para alcanzar este valor fue en el peor de los casos a las 72 horas, el tiempo entre ventilación hasta alcanzar el límite de de cuantificación debiera ser como mínimo 72 horas a una temperatura de 0°C. Lo anterior corresponde al objetivo específico N°3.

## 2.- Metodología.

### 2.1. Validación y metodología de análisis de residuos de fosfina en laboratorio

La implementación o montaje de la técnica analítica para residuos de **fosfina**, ha sido validada e implementada por FDF en conjunto con la empresa Inspectorate Chile, de acuerdo a la metodología descrita en **Apéndice 1**.

### 2.2. Validación en la toma de muestras para análisis de fosfina.

En el marco de la validación de la metodología de manejo de muestras se evaluó la posible caída en la detección de **fosfina** durante el tiempo de almacenamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$  en frascos herméticos con muestras de fruta y sin fruta. Lo anterior se consideró crítico para la validación de la metodología de manejo de muestras en cuanto al tiempo requerido entre la toma de muestras y su análisis (hasta 72 horas de almacenamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$ ).

Para ello se consideró necesario realizar un ensayo adicional, no contemplado originalmente en el proyecto, cuyo protocolo se describe a continuación.

Se fumigó con **fosfina** en los laboratorios de FDF una muestra de fruta (manzana variedad Granny Smith) durante 48 horas a 1500 ppm en cámaras de fumigación de 28,3 litros. Posterior a este tiempo se procedió a ventilar la cámara durante 1 hora. Finalizada la ventilación se tomaron 20 muestras de fruta picada (manzana o peras) que se introdujeron en frascos herméticos (**Apéndice 5, Imagen 6**). Previo a la toma de muestras se determinó la hermeticidad de los frascos mediante una prueba de presión.

A cinco de estas muestras se les determinó la concentración de **fosfina** inmediatamente luego de almacenadas, considerando un tiempo de traslado desde los laboratorios de FDF a los laboratorios de Inspectorate de 1 hora. Las demás 15 muestras se almacenaron una vez llegadas a los laboratorios de Inspectorate a  $-20^{\circ}\text{C}$ . A las 24, 48 y 72 horas de almacenamiento se les determinó la concentración de fosfina a 5 frascos en cada lapso de tiempo respectivamente.

Por otra parte se consideró necesario determinar si existían pérdidas de fosfinas en frascos sin fruta. Para lo anterior se realizó en paralelo un ensayo utilizando 20 frascos de iguales características a los anteriores. En cada uno de estos se inyectó una concentración conocida de fosfina (100 ppm). A cinco de estos frascos se le determinó la concentración a 1 hora de almacenamiento a temperatura ambiental. Las demás 15 muestras se almacenaron a  $-20^{\circ}\text{C}$ . A las 24, 48 y 72 horas de almacenamiento se les determinó la concentración de fosfina a 5 frascos en cada lapso de tiempo respectivamente.

La estructura final del ensayo se resume en la siguiente tabla:

Dosis de fosfina utilizada	1 hora (sin congelamiento)	24 horas a $-20^{\circ}\text{C}$	48 horas a $-20^{\circ}\text{C}$	72 horas a $-20^{\circ}\text{C}$
1500 ppm	5 muestras (frascos con fruta)	5 muestras (frascos con fruta)	5 muestras (frascos con fruta)	5 muestras (frascos con fruta)
100 ppm	5 muestras (frascos sin fruta)	5 muestras (frascos sin fruta)	5 muestras (frascos sin fruta)	5 muestras (frascos sin fruta)

Los resultados del análisis en los frascos con fruta se sometieron a un análisis estadístico de comparaciones múltiples para determinar las posibles diferencias en las concentraciones de fosfina en el tiempo.

### **2.3. Ensayos de decaimiento de fosfina en frutales.**

Los ensayos se realizaron en uva de mesa (variedad Crimson Seedless), manzanas (variedad Granny Smith), peras (variedad Packham's Triumph) kiwi (variedad Hayward), duraznos (Variedad Rich May), ciruelas (variedad Red Beaut) y nectarines (variedad Venus). Para cada especie frutal se determinó la curva de decaimiento de fosfina fumigada a dos diferentes concentraciones del gas, éstas fueron 1.000 y 1.500 ppm con un tiempo de exposición de 48 horas en ambos casos. Las concentraciones iniciales y finales del tratamiento fueron medidas con tubos de colorimetría de rango alto. (**Apéndice 2 y 5**).

Las fumigaciones se realizaron en cámaras de 28,3 litros (**Apéndice 5, Imagen 2**) con un factor de llenado de cámara de alrededor del 50% v/v a una temperatura de alrededor de 0°C para uva de mesa, kiwis, duraznos, ciruelas, nectarines y 5°C para manzanas y peras. Para uva de mesa, manzanas y peras, se monitoreó la temperatura ambiente cada 15 minutos durante el tratamiento de fumigación de 48 horas con 2 sensores de temperatura ubicados al interior cada cámara de fumigación, conectados a un sistema computacional de registros. Las temperaturas se presentan como el promedio de ambos sensores. Para el registro de temperatura en kiwi, duraznos, ciruelas y nectarines se utilizó un dispositivo de registro digital portátil (Data Logger) ubicados en cada cámara de fumigación de 28,3 L. (**Apéndice 3**). Las temperaturas se presentan para cada cámara. Una vez finalizado el tratamiento se realizó una ventilación de 1 hora.

Para cada especie de fruta y concentración, se realizaron 3 repeticiones, cada una de las cuales correspondió a una cámara de 28,3 litros. Las muestras de fruta se tomaron a: 1, 24, 48 y 72 horas desde finalizada la fumigación es decir, desde el inicio de la ventilación. Para cada muestra se tomaron alrededor de 150 gramos de fruta que fueron colocados al interior de frascos herméticos en un congelador de a -20°C hasta su transporte y evaluación. Las muestras fueron entregadas al laboratorio de análisis en forma codificada.

Los resultados se sometieron a un análisis de regresión simple, y se consideró la curva de mejor ajuste al modelo tomando en consideración su coeficiente de correlación. Para ello, se utilizó el programa estadístico computacional de marca comercial STATGRAPHICS Centurion XV.

## **3 Actividades del proyecto**

### **3.1.- Actividades programadas y ejecutadas.**

Las actividades del estudio programadas originalmente en el estudio fueron ejecutadas en forma íntegra. Sin embargo, se produjeron retrasos durante su ejecución, con respecto a la planificación original, los cuales son discutidos a continuación.

La programación de actividades establecidas originalmente en el estudio (**Tabla 1**), se postergó 3 meses comenzando el día 01/03/2006 con el término de proyecto el 28/02/2007 quedando el cronograma de actividades de acuerdo a **Tabla 2**. Esto fue informado a FIA (Ref. Ento N° 65/06 del 17/04/2006) y autorizado en nota Ref. 0576 del 22/05/2006.

Esta postergación se produjo debido a un atraso en los acuerdos entre las empresas químicas (proveedores de fosfina), ASOEX y FDF, como así mismo el estatus de regularización del producto de otras empresas químicas, patentes en trámite, y convenios de acuerdo entre el laboratorio de análisis, que incluye los preparativos previos al montaje de la técnica.

**Tabla 1.** Tabla Gantt de actividades original.

Tabla gantt de actividades														
Objetivo	Actividad	Descripción	Dic-05	Ene-06	Feb-06	Mar-06	Abr-06	May-06	Jun-06	Jul-06	Ago-06	Sep-06	Oct-06	Nov-06
1 y 2	1	Actividades de coordinación varias												
1 y 2	2	Fumigación de fruta												
1 y 2	3	Almacenaje en frío												
1 y 2	4	Implementación y validación del método analítico												
1 y 2	5	Análisis de laboratorio residuos												
1 y 2	6	Análisis curva de degradación de fosfina												
3	7	Establecimiento marco de futuro proyecto												
1, 2 y 3	8	Resultados e informe final												

**Tabla 2.** Tabla Gantt de actividades (primera modificación).

Tabla gantt de actividades (primera Modificación).														
Objetivo	Actividad	Descripción	Mar-06	Abr-06	May-06	Jun-06	Jul-06	Ago-06	Sep-06	Oct-06	Nov-06	Dic-06	Ene-07	Feb-07
1 y 2	1	Actividades de coordinación varias												
1 y 2	2	Fumigación de fruta												
1 y 2	3	Almacenaje en frío												
1 y 2	4	Implementación y validación del método analítico												
1 y 2	5	Análisis de laboratorio residuos												
1 y 2	6	Análisis curva de degradación de fosfina												
3	7	Establecimiento marco de futuro proyecto												
1, 2 y 3	8	Resultados e informe final												

La programación de actividades establecido en el estudio (**Tabla 2**), se extendió por 9 meses quedando el cronograma de actividades de acuerdo a la **Tabla 3**. Esto fue informado a FIA (Ref. Ento N° 04/06 del 09/01/2007) y fue autorizado en la comunicación Ref. 0376 del 26/05/2007.

**Tabla 3.** Tabla Gantt de actividades (segunda modificación).

Tabla gantt de actividades propuesta (Segunda Modificación)										
Objetivo	Actividad	Descripción	Mar-07	Abr-07	May-07	Jun-07	Jul-07	Ago-07	Sep-07	Oct-07
1 y 2	1	Actividades de coordinación								
1 y 2	4	Adquisición patrones de fosfina								
1 y 2	2	Fumigación de fruta								
1 y 2	3	Almacenaje en frío								
1 y 2	4	Implementación y validación del método analítico								
1 y 2	5	Análisis de laboratorio residuos								
1 y 2	6	Análisis curva de degradación de fosfina								
3	7	Establecimiento marco de futuro proyecto								
1, 2 y 3	8	Resultados e informe final								

Esta extensión se produjo, debido a problemas con el desarrollo de la técnica para la medición de residuos de fosfina.

Ello significó que los datos obtenidos hasta enero del año 2007 y presentados en primer informe de avance a FIA no reflejaron valores confiables, por lo cual se produjo un atraso de nueve meses. Luego de una serie de reuniones de discusión y análisis con el laboratorio, (Noviembre de 2006 hasta marzo de 2007) la empresa Inspectorate cambió al equipo técnico dedicado a este proyecto y se desarrolló una nueva metodología de validación para la determinación de residuos de **fosfina** y la manipulación de muestras que estuvo disponible a partir de Mayo del año 2007 (**Apéndice 1 y 4**).

Cabe señalar que los problemas con la técnica analítica surgieron precisamente en los meses de la temporada frutícola, lo cual condujo a un atraso en algunas especies relevantes, debido a que una vez resuelto el problema mencionado, estas especies ya no estaban disponibles.

Por lo anterior y para dar fiel cumplimiento a los objetivos planteados originalmente, se solicitó una nueva extensión de plazos de ejecución, sin modificaciones presupuestarias, hasta el mes de marzo del 2008 (Ref. GT N° 164 del 22 de Octubre del 2007).

#### **4.- Resultados del estudio.**

##### **4.1. Validación y metodología de análisis de residuos de fosfina en laboratorio**

Se logró implementar y validar una metodología de análisis de residuos de **fosfina** en fruta fresca mediante un sistema cromatográfico de gases con detección termiónica específica (GC-TSD), el cual opera con instalación de la columna capilar GS-Q (J&W), inyector *splitless* y como gas de arrastre, helio.

El método validado permite la determinación de fosfina en frutas de acuerdo con los requerimientos de **LMR internacionales**, esto es 10 – 100 ppb. El límite de detección para la metodología es de 0,1 ppb y el límite de cuantificación de 10 ppb.

En el **Apéndice 1**, se presentan detallados los resultados del estudio para la validación del método de detección de **fosfina** en fruta fresca.

Cabe señalar que esta metodología no se encontraba disponible en Chile. Como resultado del proyecto, los productores y exportadoras chilenas que deseen verificar la presencia de residuos de fosfina, cuentan con una técnica en el país para ello.

##### **4.2. Validación en la toma de muestras para análisis de fosfina.**

En la **Tabla 4** se presentan las concentraciones de **fosfina** en ppb obtenidas en muestras con fruta para diferentes tiempos de almacenamiento para cada muestra analizada.

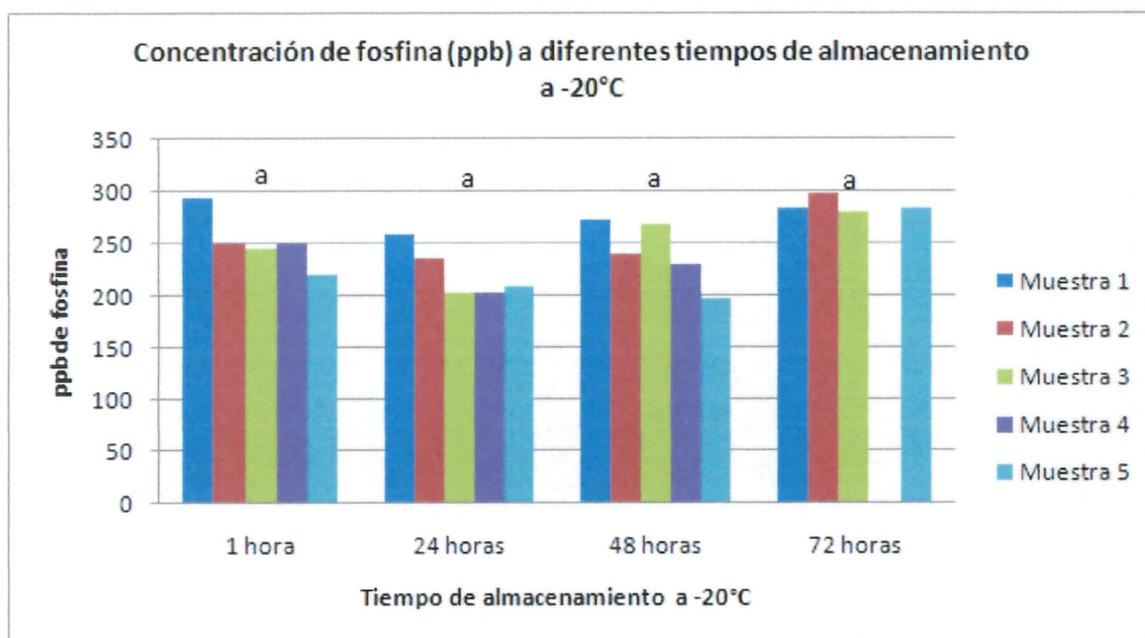
**Tabla 4.** Concentraciones de **fosfina** (ppb) obtenidas en muestras con fruta para diferentes tiempos de almacenamiento para cada muestra analizada.

	1 hora	24 horas	48 horas	72 horas
Muestra 1	293	259	273	285
Muestra 2	249	236	239	298
Muestra 3	246	203	268	281
Muestra 4	250	203	231	Dato erratico
Muestra 5	220	208	198	273

El dato de la muestra 4 de las 72 horas fue eliminado del análisis producto de una falla en la hermeticidad del frasco al momento de evaluación. El valor obtenido en dicha muestra fue bajo el nivel de cuantificación (menor a 10 ppb).

Los valores de la **Tabla 4** se visualizan en el **Gráfico 1**.

**Gráfico 1.** Concentraciones de **fosfina** (ppb) obtenidas en muestras con fruta para diferentes tiempos de almacenamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$



Valores seguidos de letras iguales no denotan diferencias estadísticas significativas (Método: 99.0 % Scheffe).

De acuerdo a los datos obtenidos (**Tabla 4** y **Gráfico 1**) no se producen diferencias estadísticamente significativas en la pérdida de fosfina en los frascos, durante su almacenamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$  hasta las 72 horas.

Mayores antecedentes del estudio se presentan en **Apéndice 4**.

#### 4.3. Ensayos de decaimiento de fosfina en fruta.

A continuación se presentan los resultados del análisis del decaimiento de fosfina en uva de mesa, manzanos, perales, duraznos, ciruelos y nectarines utilizando la técnica desarrollada. Los informes de resultados entregados por Inspectorate Chile se presentan en **Apéndice 7**.

#### 4.3.1. Uva de mesa 1000 ppm

En la **Tabla 5** se presentan los resultados de detección de **fosfina** expresados en partes por billón (ppb) en uva de mesa (var. Crimson Seedless) para cada repetición (R), de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con **fosfina** a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

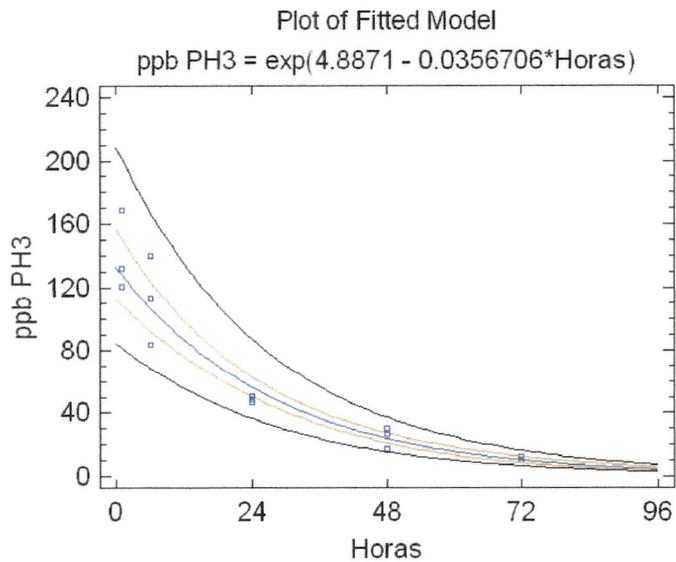
**Tabla 5.** Resultados de detección de **fosfina** expresados en partes por billón (ppb) en uva de mesa (var. Crimson Seedless) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con **fosfina** a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	167,8	132	120,5	140,1
6	139,8	112,8	83,3	112,0
24	50,2	47,9	46,6	48,2
48	29,9	26,8	17,2	24,6
72	10	12,1	10	10,7

De acuerdo a los datos de la **Tabla 5**, el valor promedio de las concentraciones de **fosfina** disminuye, partiendo en 140,1 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 10,7 ppb a las 72 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos estuvieron bajo el límite de detección, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideró como 10 ppb.

En el **Gráfico 2** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en uva de mesa expresados en partes por billón (ppb) en uva de mesa (var. Crimson Seedless) considerando los valores presentados en la **Tabla 5**.

**Gráfico 2.** Curva de decaimiento de **fosfina** en uva de mesa expresados en partes por billón (ppb) en uva de mesa (var. Crimson Seedless) considerando los valores presentados en la **Tabla 5**.



Adrian1972El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo **exponencial**, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (Horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb PH3} = \exp(4.8871 - 0.0356706 \cdot \text{Horas})$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **96,5%**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

### 4.3.2. Uva de mesa 1500 ppm

En la **Tabla 6** se presentan los resultados de detección de **fosfina** expresados en partes por billón (ppb) en uva de mesa (variedad Crimson Seedless) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

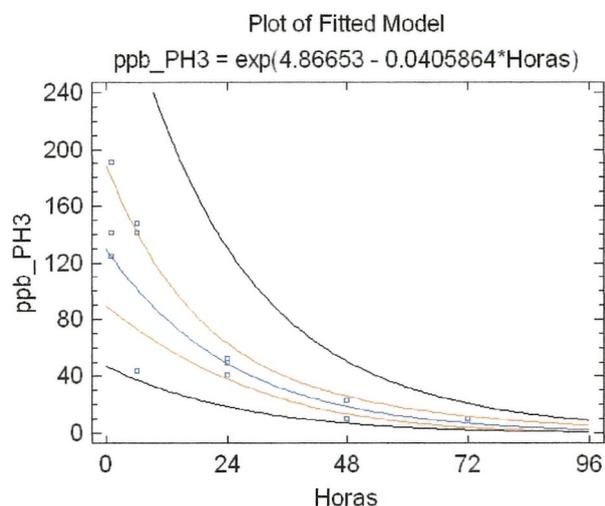
**Tabla 6.** Resultados de detección de fosfina expresados en partes por billón (ppb) en uva de mesa (var. Crimson Seedless) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	124,7	190,7	141,3	152,2
6	141,1	147,6	43,6	110,8
24	52,8	41	49,4	47,7
48	10	10	22,9	14,3
72	10	10	Dato erratico	10,0

De acuerdo a los datos de **Tabla 6**, el promedio de las concentraciones de **fosfina**, partiendo en 152,2 ppb al cabo de una hora de ventilación, disminuye, para llegar a 10 ppb a las 72 horas de ventilación. Se eliminó un dato de la Repetición N°3 (R3) para su análisis debido a su erraticidad, producto probablemente de la manipulación de muestras durante el proceso de análisis. El valor de este punto era de 56,8 ppb. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos estuvieron bajo el límite de detección, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideró como 10 ppb.

En el **Gráfico 3** se presenta la curva de decaimiento de **fosfina** en uva de mesa, considerando los valores presentados en la **Tabla 6**.

**Gráfico 3.** Curva de decaimiento de **fosfina** en uva de mesa expresados en partes por billón (ppb) en uva de mesa (var. Crimson Seedless) considerando los valores presentados en la **Tabla 6**.



Al igual que el modelo para uva de mesa fumigada a 1000 ppm, el análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un **modelo exponencial** que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb\_PH3) y el tiempo (Horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb\_PH3} = \exp(4.86653 - 0.0405864 * \text{Horas})$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la concentración de fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **85,3%**, lo cual indicaría una buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

### 4.3.3. Manzanas 1000 PPM

En la **Tabla 7** se presentan los resultados de detección de **fosfina** en manzana, variedad Granny Smith posterior a la fumigación con **fosfina** a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

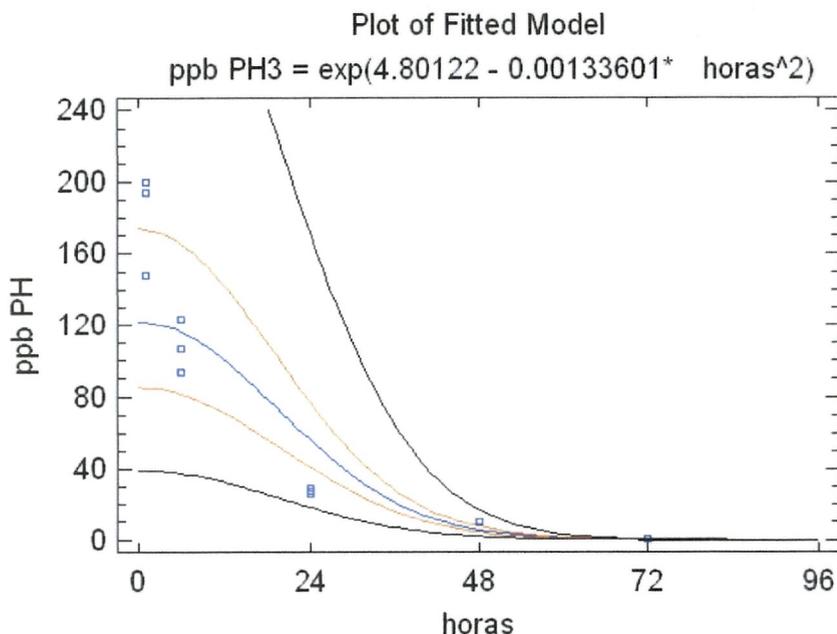
**Tabla 7.** Resultados de detección de fosfina expresados en partes por billón (ppb) en manzana (variedad Granny Smith) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	200	148	194	180,7
6	94	123	107	108,0
24	29	28	26	27,7
48	10	10	10	10,0
72	0,1	0,1	0,1	0,1

De acuerdo a los datos de **Tabla 7** se presenta una caída promedio de las concentraciones de **fosfina** en las muestras, partiendo en 180,7 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 0,1 ppb a las 72 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos estuvieron bajo el límite de detección, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideró como 10 ppb.

En el **Gráfico 4** se presenta la curva de decaimiento de **fosfina** en manzana (var. Granny Smith)

**Gráfico 4.** Curva de decaimiento de **fosfina** en manzana (var. Granny Smith), expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 7**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo **logarítmico Y-cuadrado X**, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH<sub>3</sub>) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb PH}_3 = \exp(4.80122 - 0.00133601 * \text{B.horas}^2)$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la concentración de fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **97,0%**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.4. Manzanas 1500 PPM

En la **Tabla 8** se presentan los resultados de detección de fosfina en manzana (variedad Granny Smith)

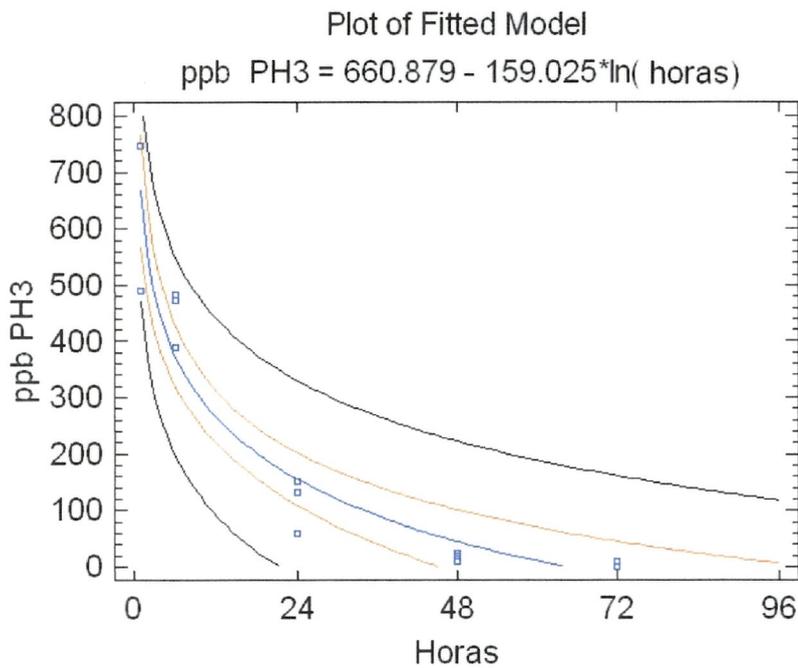
**Tabla 8.** Resultados de detección de fosfina expresados en partes por billón (ppb) en manzana (variedad Granny Smith) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	746,8	489,9	Dato erratico	618,4
6	482	472,9	388,1	447,7
24	150,1	131,6	59,8	113,8
48	24,5	18,4	10	17,6
72	10	10	0,1	6,7

De acuerdo a los datos de **Tabla 8** se presenta una caída promedio de la concentración de fosfina en las muestras, partiendo en 618,4 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 6,7 ppb a las 72 horas de ventilación. Se eliminó el dato de la Repetición N°3 (R3) de 1 hora de ventilación para su análisis debido a su erraticidad, producto probablemente de una fuga durante su almacenamiento por una falta de hermeticidad del frasco. El valor de este punto era de 318,3 ppb. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos se encontraron bajo el límite de detección, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideró como 10 ppb.

En el **Gráfico 5** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en manzana (var. Granny Smith)

**Gráfico 5.** Curva de decaimiento de fosfina en manzana (var. Granny Smith) expresados en partes por billón (ppb), considerando los valores presentados en la **Tabla 8**.



De acuerdo al análisis de regresión (**Anexo 6**) los datos se ajustan a un modelo **logarítmico X**, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb\_PH3} = 660.879 - 159.025 \cdot \ln(\text{Horas})$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la concentración de fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **91,0%**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.5. Peras 1000 ppm

En la **Tabla 9** se presentan los resultados de detección de fosfina en peras (variedad Packham's Triumph) expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

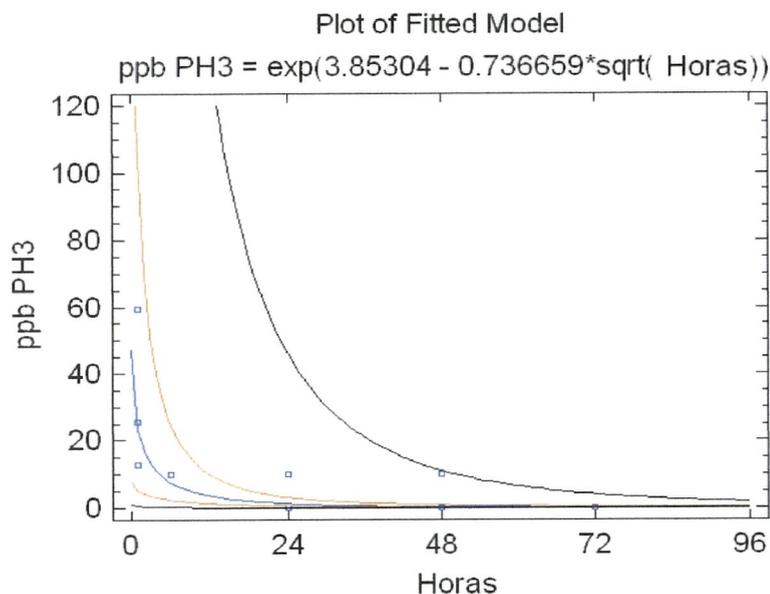
**Tabla 9.** Resultados de detección de fosfina expresados en partes por billón (ppb) en peras (variedad Packham's Triumph) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	13	25,4	59,6	32,7
6	10	10	39,1	19,7
24	0,1	10	10	6,7
48	0,1	0,1	10	3,4
72	0,1	0,1	10	3,4

De acuerdo a los datos de **Tabla 9** se presentan una caída promedio de la concentración de fosfina en las muestras, partiendo en 32,7 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 3,7 ppb a las 72 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideró como 10 ppb.

En el **Gráfico 6** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en peras (var. Packham's Triumph)

**Gráfico 6.** Curva de decaimiento de fosfina en peras (var. Packham's Triumph) expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 9**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo **logarítmico Y- raíz cuadrado X**, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb PH3} = \exp(3.85304 - 0.736659 \cdot \sqrt{\text{Horas}})$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **64,0%**, lo cual indicaría una buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.6. Peras 1500 ppm

En la **Tabla 10** se presentan los resultados de detección de fosfina en peras (variedad Packham's Triumph) posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

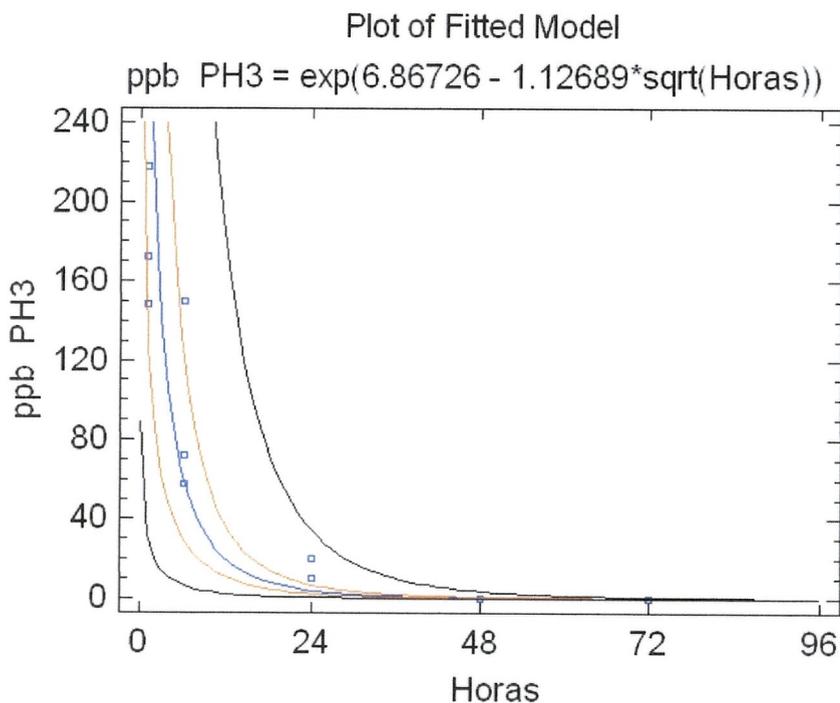
**Tabla 10.** Resultados de detección de fosfina en peras (variedad Packham's Triumph) expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	217,8	172	148,5	179,4
6	150,2	71,9	57,9	93,3
24	20,3	10	10	13,4
48	0,1	0,1	0,1	0,1
72	0,1	0,1	0,1	0,1

De acuerdo a los datos de **Tabla 10**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 179,4 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 0,1 ppb a las 72 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 7** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en peras (var. Packham's Triumph)

**Gráfico 7.** Curva de decaimiento de fosfina en peras (var. Packham's Triumph), expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 10**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo **logarítmico Y- raíz cuadrado X**, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{Ppb PH3} = \exp(6.86726 - 1.12689 \cdot \sqrt{\text{Horas}})$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **92,0%**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.7. Kiwi 1000 ppm

En la **Tabla 11** se presentan los resultados de detección de kiwi posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

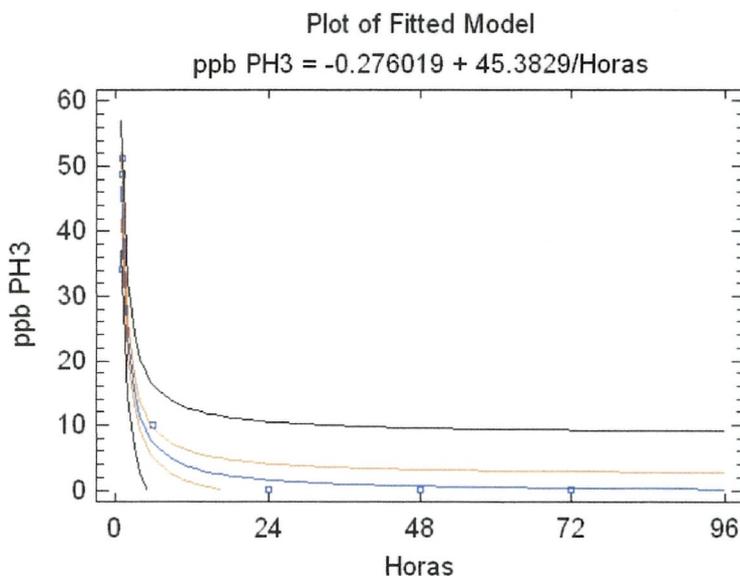
**Tabla 11.** Resultados de detección de fosfina en kiwi expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	48,8	34,1	51,3	44,7
6	10	10	10	10,0
24	0,1	0,1	0,1	0,1
48	0,1	0,1	0,1	0,1
72	0,1	0,1	0,1	0,1

De acuerdo a los datos de **Tabla 11**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 44,7 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 0,1 ppb a las 24 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 8** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en kiwi.

**Gráfico 8.** Curva de decaimiento de fosfina en Kiwi, expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 11**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo Reciproco **X**, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb PH3} = -0.276019 + 45.3829/\text{Horas}$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **95,6%**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.8. Kiwi 1500 ppm

En la **Tabla 12** se presentan los resultados de detección de kiwi posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

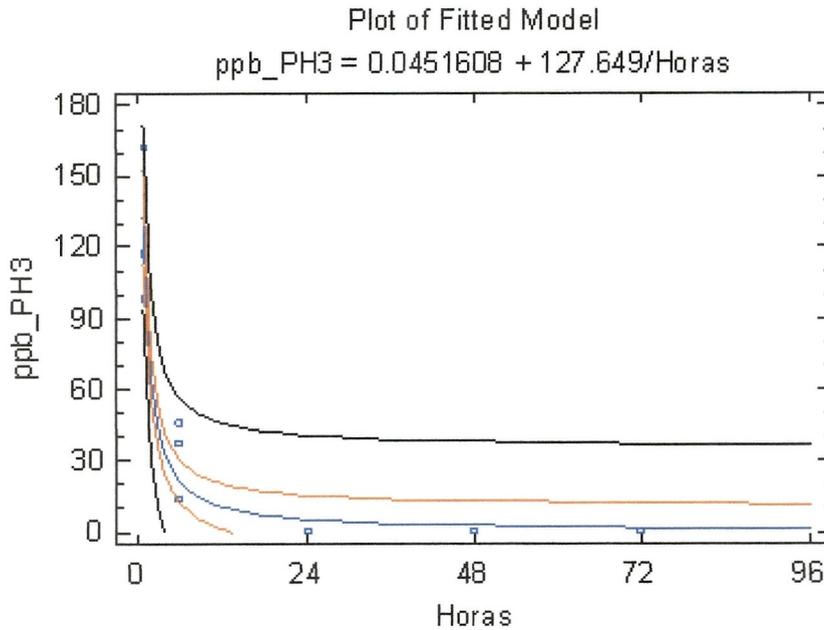
**Tabla 12.** Resultados de detección de fosfina en kiwi expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	162,2	98,5	117,7	126,1
6	46	14,2	37,2	32,5
24	0,1	0,1	0,1	0,1
48	0,1	0,1	0,1	0,1
72	0,1	0,1	0,1	0,1

De acuerdo a los datos de **Tabla 12**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 126,1 ppb a la hora de ventilación y llegando a 0,1 ppb a las 24 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 9** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en kiwi.

**Gráfico 9.** Curva de decaimiento de fosfina en Kiwi, expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 12**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo Recíproco **X**, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$ppb\_PH3 = 0.0451608 + 127.649/Horas$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **91,8%**, lo cual indicaría una buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.9. Duraznos 1000 ppm

En la **Tabla 13** se presentan los resultados de detección de duraznos (Variedad Rich May) posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

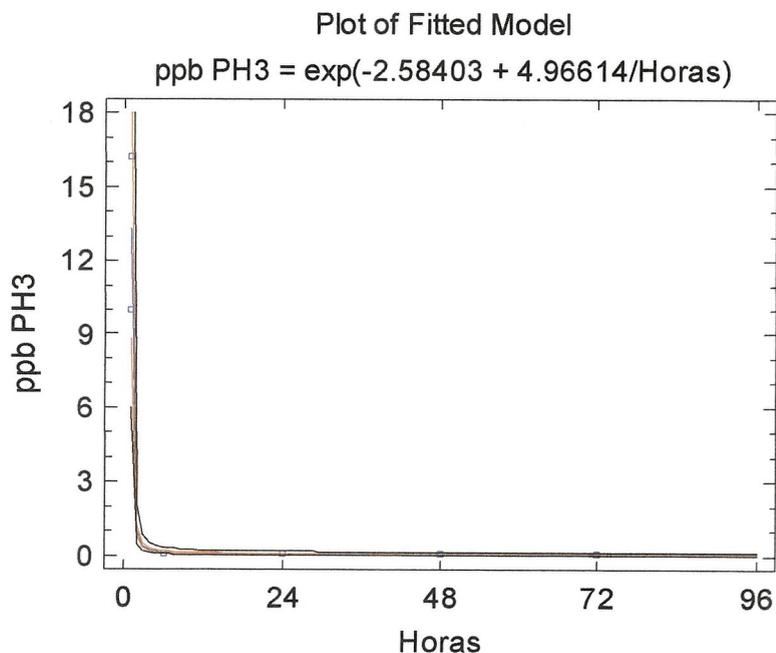
**Tabla 13.** Resultados de detección de fosfina en duraznos (Variedad Rich May) expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	10	16,2	10	12,1
6	0,1	0,1	0,1	0,1
24	0,1	0,1	0,1	0,1
48	0,1	0,1	0,1	0,1
72	0,1	0,1	0,1	0,1

De acuerdo a los datos de **Tabla 13**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 12,1 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 0,1 ppb a las 6 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 10** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en duraznos.

**Gráfico 10.** Curva de decaimiento de fosfina en duraznos, expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 13**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo Curva-S, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb PH3} = \exp(-258403 + 496614/\text{Horas})$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **97.59 %**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.10. Duraznos 1500 ppm

En la **Tabla 14** se presentan los resultados de detección de duraznos (variedad Rich May) posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

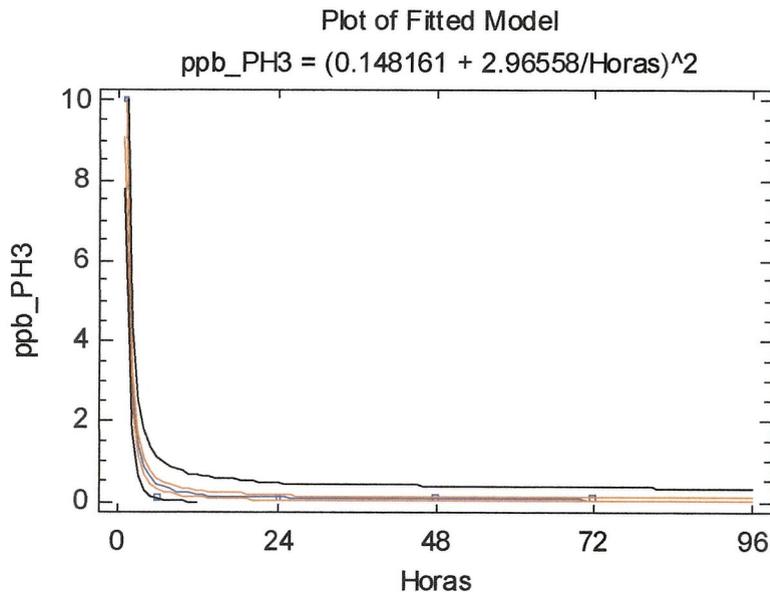
**Tabla 14.** Resultados de detección de fosfina en duraznos (variedad Rich May) expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	10	10	10	10,0
6	0,1	10	0,1	3,4
24	0,1	0,1	0,1	0,1
48	0,1	0,1	0,1	0,1
72	0,1	0,1	0,1	0,1

De acuerdo a los datos de **Tabla 14**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 10,0 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 0,1 ppb a las 24 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 11** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en duraznos.

**Gráfico 11.** Curva de decaimiento de fosfina en duraznos, expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 14**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo Raíz cuadrada Y-Reciproco-X, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$Ppb\_PH3 = (0.148161 + 2.96558/Horas) ^2$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **97.7 %**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.11. Ciruelas 1000 ppm

En la **Tabla 15** se presentan los resultados de detección de ciruelas (variedad Red Beaut) posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

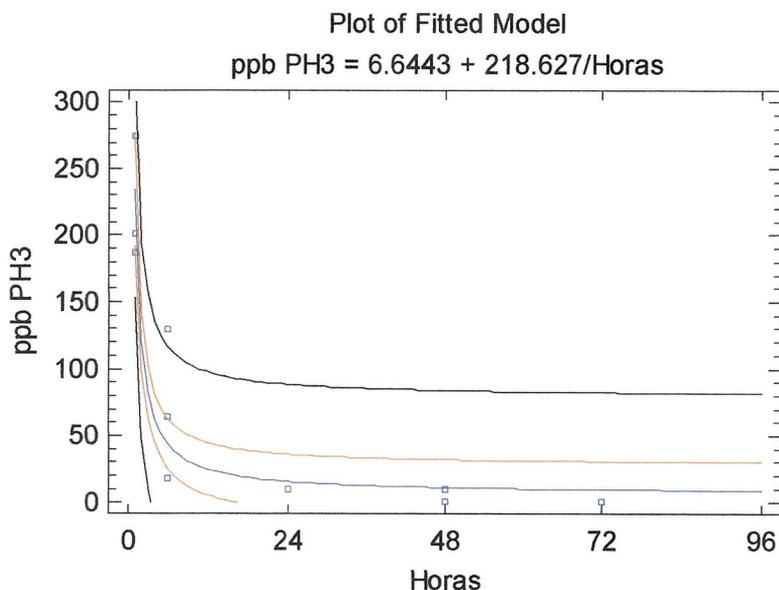
**Tabla 15.** Resultados de detección de fosfina en ciruelas (variedad Red Beaut) expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

<b>Horas</b>	<b>R 1</b>	<b>R 2</b>	<b>R 3</b>	<b>Promedio</b>
<b>1</b>	<b>201,42</b>	<b>187,29</b>	<b>275,15</b>	<b>221,3</b>
<b>6</b>	<b>17,72</b>	<b>128,89</b>	<b>63,99</b>	<b>70,2</b>
<b>24</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10,0</b>
<b>48</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>10</b>	<b>3,4</b>
<b>72</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>

De acuerdo a los datos de **Tabla 15**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 221,3 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 0,1 ppb a las 72 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 12** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en ciruelas.

**Gráfico 12.** Curva de decaimiento de fosfina en ciruelas, expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 15**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo Reciproco-X, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb PH3} = 6.6443 + 218.627/\text{Horas}$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a 0,05, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a 88.4 %, lo cual indicaría una buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.12. Ciruelas 1500 ppm

En la **Tabla 16** se presentan los resultados de detección de ciruelas (variedad Red Beaut) posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

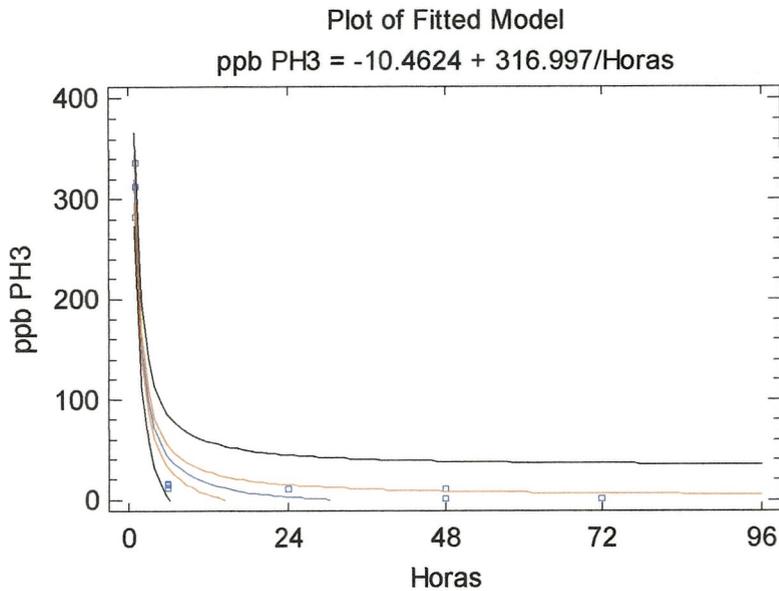
**Tabla 16.** Resultados de detección de fosfina en ciruelas (variedad Red Beaut) expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

<b>Horas</b>	<b>R 1</b>	<b>R 2</b>	<b>R 3</b>	<b>Promedio</b>
<b>1</b>	<b>336,2</b>	<b>282,6</b>	<b>313</b>	<b>310,6</b>
<b>6</b>	<b>11,8</b>	<b>14,8</b>	<b>16,4</b>	<b>14,3</b>
<b>24</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10,0</b>
<b>48</b>	<b>0,1</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>6,7</b>
<b>72</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>

De acuerdo a los datos de **Tabla 13**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 310,6 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 0,1 ppb a las 72 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 13** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en ciruelas.

**Gráfico 13.** Curva de decaimiento de fosfina en ciruelas, expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 16**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo Reciproco-X, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb PH3} = -10.4624 + 316.997/\text{Horas}$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **97,96 %**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.13. Nectarines 1000 ppm

En la **Tabla 17** se presentan los resultados de detección de nectarines (variedad Venus) posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

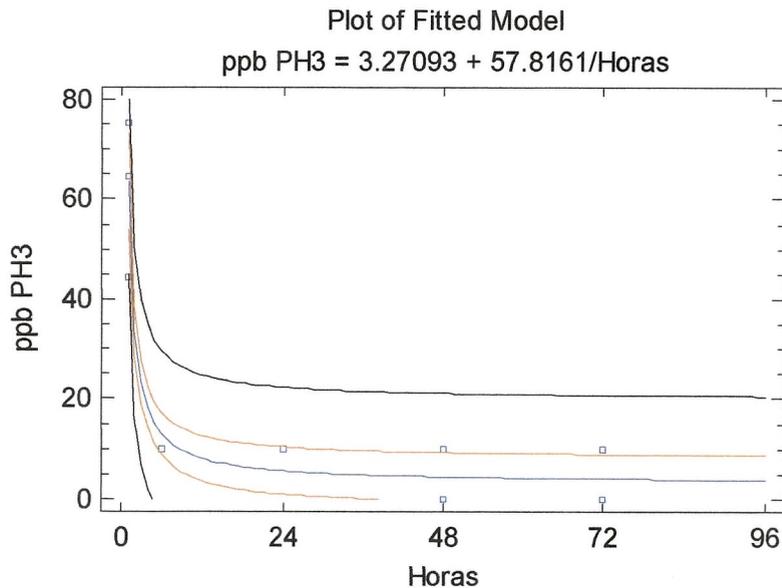
**Tabla 17.** Resultados de detección de fosfina en nectarines (variedad Venus) expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1000 partes por millón (ppm) por 48 horas.

Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	75,21	44,38	64,68	61,4
6	10	10	10	10,0
24	10	10	10	10,0
48	10	0,1	0,1	3,4
72	10	0,1	0,1	3,4

De acuerdo a los datos de **Tabla 17**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 61,4 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 3,4 ppb a las 48 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 14** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en nectarines.

**Gráfico 14.** Curva de decaimiento de fosfina en nectarines, expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 17**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo Reciproco-X, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$\text{ppb PH3} = 3.27093 + 57.8161/\text{Horas}$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **91,08 %**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

#### 4.3.14. Nectarines 1500 ppm

En la **Tabla 18** se presentan los resultados de detección de nectarines posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

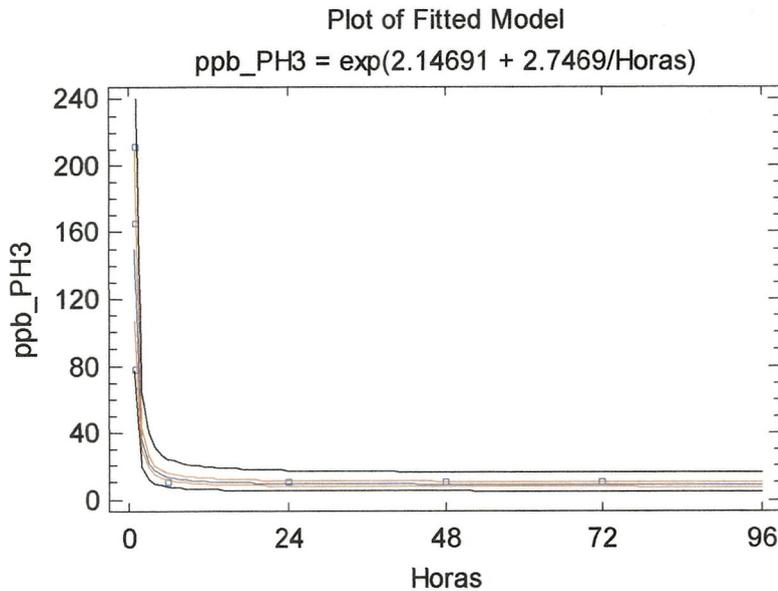
**Tabla 18.** Resultados de detección de fosfina en nectarines expresados en partes por billón (ppb) para cada repetición (R) de acuerdo al tiempo de ventilación en horas posterior a la fumigación con fosfina a una concentración de 1500 partes por millón (ppm) por 48 horas.

<b>Horas</b>	<b>R 1</b>	<b>R 2</b>	<b>R 3</b>	<b>Promedio</b>
<b>1</b>	<b>78,03</b>	<b>165</b>	<b>211,3</b>	<b>151,4</b>
<b>6</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10,0</b>
<b>24</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10,0</b>
<b>48</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10,0</b>
<b>72</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10,0</b>

De acuerdo a los datos de **Tabla 18**, se presenta una caída en los promedios de las concentraciones de fosfina en las muestras, partiendo en 151,4 ppb al cabo de una hora de ventilación y llegando a 10 ppb a las 72 horas de ventilación. Cabe señalar que cuando los valores obtenidos fueron informados como no detectados, es decir menores a 0,1 ppb se consideró el valor como 0,1 ppb, mientras que los valores obtenidos bajo el límite de cuantificación, es decir menores a 10 ppb, se consideraron como 10 ppb.

En el **Gráfico 15** se presenta la curva de decaimiento de fosfina en nectarines.

**Gráfico 15.** Curva de decaimiento de fosfina en nectarines, expresados en partes por billón (ppb) considerando los valores presentados en la **Tabla 18**.



El análisis de regresión (**Anexo 6**) muestra que los datos se ajustan a un modelo Curvo S, que describe la relación entre la concentración de fosfina (ppb PH3) y el tiempo (horas). La ecuación de este modelo es:

$$ppb\_PH3 = \exp(2.14691 + 2.7469/Horas)$$

Ya que el valor-P en la tabla ANDEVA (**Anexo 6**) es menor a **0,05**, existe una relación estadística significativa entre la fosfina y el tiempo (Horas) con un nivel de confianza del 95,0%.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) es igual a **94,81 %**, lo cual indicaría una muy buena relación entre las variables: concentración de **fosfina** y tiempo de ventilación.

## **5.- Fichas técnicas y análisis económico**

Fichas de personal participantes : Se encuentran en Anexo 7  
Análisis económica : dado el tema del proyecto, no se efectúa

## **6.- Impactos y logros del Proyecto**

Siendo el objetivo del proyecto el determinar curva de degradación de fosfina para establecer niveles de tolerancia en especies frutales, no se han especificado ni comprometido, en el proyecto, impactos económicos y sociales.

### **6.1. Impactos productivos, económicos y comerciales**

No hay

### **6.2. Impactos sociales.**

No hay

### **6.3.- Impactos tecnológicos**

Desde el punto de vista técnico, podemos indicar el logro de los siguientes impactos:

6.3.1. Metodologías de análisis. A partir del desarrollo del proyecto, Chile cuenta con una metodología desarrollada y comprobada para efectuar análisis de residuos de fosfinas en fruta fresca. Si bien las probabilidades de uso de esta metodología son bajas, dada la escasa permanencia de residuos en pocas horas desde la aplicación, el contar con esta metodología disponible puede permitir a los exportadores chilenos, en caso de dudas, asegurar el envío de fruta con niveles aceptados.

El método incluye la determinación de las condiciones de toma, almacenamiento y transporte de muestras, que fueron uno de los problemas en la ejecución del proyecto, lo cual ha quedado resuelto y disponible para la industria

6.3.2. Validación de uso de fosfina como metodología de control cuarentenario sin riesgos inherentes a altos LMR

El proyecto demostró que utilizando la fosfina en las dosis y tiempo ams altos recomendados (1500 ppm por 48 horas) los Límites máximos de residuos (LMR's) al cabo del corto período e 72 horas alcanzan valores inferiores a 10ppb que es el límite de cuantificación del método y que coincide además con lo valores establecidos por EPA para otras especies vegetales. Por tanto se cuenta con un estudio que permitirá aportar antecedentes a los fabricantes de fosfina a fin de complementar el registro del producto para su uso en frutas.

6.3.3.- Determinación de propuesta de LMR.

Considerando los LMR establecidos por EPA y otros organismos regulatorios, y los resultados obtenidos en este proyecto, es factible proponer que el LMR de fosfina en uva de mesa, manzanas, peras, nectarines y kivi, fumigadas debiese ser 10ppb (Valor que corresponde al límite de cuantificación).

#### 6.3.4 Utilización de fosfina:

Con los resultados obtenidos se puede sostener que la aplicación de fosfina en las frutas mencionadas, que corresponde a las especies de interés para Chile, es inocua para el consumidor, debido a su rápida degradación (menos de 72 horas) y debido a los bajos valores remanentes. Para ello los fabricantes del producto deben efectuar los trámites de extensión de registro correspondiente.

Logro	Número			Detalle
	Nuevo en el mercado	Nuevo en la empresa	Mejorado	
Producto	1	En laboratorio externo al proyecto		Análisis de laboratorio para determinar residuos de fosfina en frutas
Proceso				
Servicio	1	En laboratorio externo al proyecto		Muestreo, almacenaje y transporte de muestras para residuos de fosfina

Propiedad intelectual	Numero	Detalle
Patentes	0	
Solicitudes de patente	0	
Intención de patentar	0	
Secreto industrial	0	
Resultado no patentable		
Resultado de interés público	4	1.- Método de muestreo, transporte y almacenaje de fruta fumigada para efectuar análisis de fosfina 2.- Método de análisis de frutas para determinar residuos de fosfina, con límite de detección de 10ppb 3.- Propuesta de LMR de fosfina para frutas 4. Confirmación que la fosfina se degrada o volatiliza a las 72 horas de aplicada, quedando con residuos inferiores a 10ppb en uva de mesa, manzanas, peras, nectarines y kivi,

Logro	Numero	Detalle
Convenio o alianza estratégica	0	
Generación de nuevos proyectos	0	

#### 6.4 Impactos Científicos

Logro	numero	Detalle (Citas, título, descripción)

Publicaciones	0	
(Por ranking)	0	
Eventos de divulgación científica	0	
Integración a redes de investigación	0	

## 6.5. Impactos en formación

Logro	numero	Detalle (título, grado, lugar, institución)
Tesis pregrado	0	
Tesis postgrado	0	
Pasantías	0	
Cursos de capacitación	0	

## 7.- Problemas enfrentados durante el proyecto

7.1.- Legales : No se enfrentaron problemas legales

7.2.-Técnicos: Problemas técnicos se enfrentaron debido a la dificultad de desarrollo del método analítico en dos aspectos.

- a) Incertezas en el almacenaje y transporte de la muestra después de la fumigación y antes del análisis.
- b) Metodología de análisis. Derivado de lo anterior las curvas de calibración del método fueron generadas con problemas.

Debido a lo anterior el proyecto debió de ser repetido en prácticamente todas las especies y análisis, lo cual generó problemas con el laboratorio llegando a la retención total de pagos hasta no obtener una satisfacción 100% de los análisis e informes del laboratorio.

Las medidas tomadas para solucionar este problema radicaron en trabajar en conjunto con el laboratorio desarrollando una metodología y materiales adecuados para la hermeticidad de la muestra . Ello requirió ejecutar fumigaciones y análisis adicionales a los contemplados en el proyecto, así como mayor dedicación de los profesionales participantes.

7.3.- Administrativos Lo anterior generó un atraso total del proyecto, por lo cual se debió solicitar una ampliación de plazo. Ello, sin el aumento de aporte FIA, generando así un mayor uso de recursos propios a FDF lo cual no estaba contemplado.

Para solucionar los atrasos en los plazos señalados, con fecha 26 de febrero de 2007 se solicitó a FIA una ampliación de plazo, la cual fue otorgada.

7.4.- Gestión. Por razones ajenas a FDF el profesional a cargo inicialmente del proyecto renunció, por lo cual debió ser tomado por otro profesional, lo cual generó retrasos adicionales.

## 8.- Otros aspectos de interés.

Se consigna que el laboratorio debió cambiar a los profesionales a cargo del proyecto, trayendo para ello un profesional especializado en cromatografía gaseosa, desde Ecuador, quien se instaló en Chile durante el transcurso del proyecto.

## 9.- Análisis y conclusiones.

De acuerdo a la investigación desarrollada en este estudio, la disipación de residuos de fosfina luego de fumigar uva de mesa, manzanas, peras, kiwi, duraznos, ciruelas y nectarines es relativamente rápida. En todas las especies evaluadas, a las 72 horas de ventilación, el nivel de detección de fosfina fue inferior a 10 ppb (límite de cuantificación) fumigadas por 48 horas a 1000 y 1500 ppm.

En algunos casos (manzanas, peras, kiwis, ciruelas y duraznos) los residuos llegaron a encontrarse por debajo del nivel de detección (0,1 ppb) a las 72 horas de ventilación. Para kiwis y duraznos para ambas concentraciones, a las 24 horas se presentaron niveles de no detección.

Según la **EPA** (Environmental Protection Agency CFR 180.225, May 2000.), la tolerancia para los residuos de **fosfina**, en especies tratadas con este gas en post-cosecha para el control de insectos es de 10 ppb, en, citrón, pomelos, limas, naranjas, tangelos, tangerinas, paltos, bananas, mangos, papayas, caquis y tomates. (1)

En Nueva Zelanda, según los Estándares para Alimentos 2004, el límite máximo de residuos para **fosfina** en todos los alimentos, excepto granos y cereales, es de 10 ppb. (2). Por otra parte, el **FSANZ** (FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND) busca actualizar los límites Máximo de Residuos (LMR) en una serie de frutas y vegetales, fijándolos en el límite de cuantificación (10 ppb).

Por otra parte, la Legislación Española establece que el límite máximo de residuos de **fosfina** en frutas frescas, desecadas o sin cocer y congelados es de 10 ppb (3).

Si bien la comisión del CODEX ALIMENTARIO no ha establecido una ADI (Ingesta diaria de alimentos por sus siglas en inglés) para **fosfina**, ésta ha fijado tolerancias de 100 ppb para cereales y 10 ppb para fruta y vegetales secos (2).

Considerando los LMR establecidos por EPA y otros organismos regulatorios, se propone que el LMR de fosfina en uva de mesa, manzanas, peras y kiwi fumigadas debiera ser 10 ppb (que corresponde al límite de cuantificación). Debido a que el tiempo requerido para alcanzar este valor fue, en el peor de los casos, 72 horas, el tiempo entre ventilación hasta alcanzar el límite de de cuantificación debiera ser 72 horas a una temperatura de 0°C., ambos valores como parámetros mínimos

La información obtenida en cuanto a la validación del método de análisis y las curvas de decaimiento en este proyecto, será importante para que posteriormente se valide su utilización en frutales de exportación ante la EPA u otros organismos de protección ambiental, fase que deberá (n) realizar posteriormente la o las empresas productoras de fosfina, ante dichos organismos.

#### IV INFORME DE DIFUSIÓN

El proyecto fue difundido a través de un seminario final. Dadas las características del tema se efectuó una convocatoria a las empresas exportadoras frutícolas que son los usuarios de la aplicación de fosfina.

La invitación se copia a continuación (Nota: El original lleva logo de FIA y de FDF):

#### INVITACION

#### SEMINARIO DIFUSION

**“PROYECTO: Validación para el uso gas fosfina (Fosfuro de Hidrógeno) en especies frutales como alternativa a la utilización del bromuro de metilo.”**

**02 de Julio 2008**

Estimado Señor (a)

Tenemos el agrado de invitar a usted a un Seminario de Difusión del proyecto de investigación denominado **“Validación para el uso gas fosfina (Fosfuro de Hidrógeno) en especies frutales como alternativa a la utilización del bromuro de metilo”** cofinanciado por la **Fundación para la Innovación Agraria (FIA)**. La actividad se realizará en el Auditorio La Platina del INIA, ubicada en Santa Rosa 11610, Las Pintana. (Se adjunta Mapa).

El taller comenzará a las **15:00 hrs**, consiste en media jornada de charlas expositivas expuestas por los ejecutores del proyecto de FDF, los Ingenieros Agrónomos David Castro y Adrián Wagner y del Laboratorio Inspectorate el Sr. Francisco González.

#### Programa del Seminario:

Hora	Tema	Expositor
15:00 - 15:10	Bienvenida y marco teórico	Ricardo Adonis (FDF)
15:10 - 15:30	<i>“Curvas de degradación de fosfina (PH<sub>3</sub>) en fruta fresca de exportación”</i>	Adrián Wagner (FDF)
15:30 - 15:40	Preguntas.	
15:40 - 16:00	<i>“Validación e Implementación en Chile de determinación de Fosfina en Frutas mediante cromatografía gaseosa”.</i>	Francisco González (Inspectorate Chile)
16:00 -16:10	Preguntas.	
16:10-16:30	<i>“Situación actual y futura del uso de fosfina en fruta fresca de exportación, basada en la experiencia acumulada en Chile”.</i>	David Castro (FDF)
16:30-17:00	Preguntas	

**Actividad Sin Costo**

**Cupos Limitados**

**Por favor confirmar su asistencia a:**

**Patricio Nuñez : 02- 231 60 94**

**E-mail : asa@fdf.cl**

El seminario fue efectuado el día 02 de Julio en el salón de INIA La Platina.

La convocatoria fue alta, llegando a 89 asistentes , generándose un rico debate respecto al futuro de uso de fosfina. La principal recomendación efectuada radica en que se debe tener atención a las especies a fumigar dado que no todas reaccionan por igual, generándose en algunas variedades y determinadas condiciones algún grado de toxicidad en la fruta, modificando su calidad y condición.

El material presentado, se entrega en Anexo 8

La lista de asistentes es la siguiente :

## SEMINARIO DIFUSION (FOSFINA)

## DATOS DE ASISTENTES AL SEMINARIO

	APellidos	NOMBRE	ASISTE	EMPRESA
1	SEPULVEDA ORELLANA	PEDRO	SI	EXPORTADORA UNIFRUTTI TRADERS LTDA (LINDEROS)
2	THURN - VALSASSINA	FELIPE	NO	ARYSTA LIFESCENCE CHILE
3	RODRIGUEZ	MAURICIO	SI	DEGESCH
4	FERNANDEZ	LUIS	NO	DEGESCH
5	OLEA	MARCELO	SI	DAVID DEL CURTO S.A. (REQUINOA)
6	BARRAZA	WALTER	SI	DAVID DEL CURTO S.A. (REQUINOA)
7	GUTIERREZ	RAÚL	SI	DAVID DEL CURTO S.A. (REQUINOA)
8	FARIAS	ERICK	SI	COPEFRUT S.A. (SAG)
9	BARROS	FRANCISCA	SI	COPEFRUT S.A. (SAG)
10	MOYA	SERGIO	NO	COPEFRUT S.A. (SAG)
11	FUENTES	JORGE	SI	COPEFRUT S.A. (SAG)
12	SOTO	JUAN	NO	COPEFRUT S.A. (SAG)
13	ORMENO	LUIS	SI	COPEFRUT S.A. (SAG)
14	FARIAS	JORGE	NO	COPEFRUT S.A. (SAG)
15	VIVANCO	EDUARDO	SI	COPEFRUT S.A. (SAG)
16	PORFIRI MARCOTTI	VIVIANA	SI	EXPORTADORA RIO BLANCO LTDA
17	CERECEDA	ALEJANDRO	SI	COPEFRUT S.A.
18	ARIAS	MANUEL	NO	COPEFRUT S.A.
19	NAVARRO	JUAN	SI	COPEFRUT S.A.
20	GARCIA	ANGEL	NO	COPEFRUT S.A.
21	ROJAS	VICTOR	NO	COPEFRUT S.A.
22	HORN	FRANZISKUS	SI	FOSFOQUIM S.A.
23	DIAZ	RODRIGO	NO	FOSFOQUIM S.A.
24	HORN	PEDRO	SI	FOSFOQUIM S.A.
25	ROGERS	MIGUEL	NO	FOSFOQUIM S.A.
26	HORN	JUAN	SI	FOSFOQUIM S.A.
27	PARRAO	PATRICIO	SI	FOSFOQUIM S.A.
28	RODRIGUEZ WILSTERMANN	DANIELA	SI	COPEFRUT S.A. (BUIN)
29	ARRIAGADA DURAN	CÉSAR	SI	COPEFRUT S.A. (BUIN)
30	GONZALEZ GONZALEZ	JUAN	SI	COPEFRUT S.A. (BUIN)
31	ELISSETCHE	JUAN IGNACIO	SI	VITAL VERRY MARKETING S.A.
32	VARAS FUENTEALBA	VERONICA	SI	EXPORTADORA SUBSOLE S.A.
33	MUÑOZ	CLAUDIA	NO	EXPORTADORA BEN DAVID S.A.
34	CONTRERAS	LEONARDO	NO	COPEFRUT S.A. (PLANTA CENKIWI)
35	CANALES	IVAN	NO	COPEFRUT S.A. (PLANTA AGRIZANO)
36	PIZARRO	JUAN PABLO	NO	FRUTAL LTDA
37	ZANARTU	PATRICIO	SI	EXPORTADORA AGUA SANTA S.A.
38	CONTRERAS	EDUARDO	SI	PATAGONIA EXPORT S.A.
39	LOPEZ	JIMENA	NO	ASOCIACIÓN DE EXPORTADORES DE CHILE A.G.
40	TRIVIÑO	MARCELA	NO	ASOCIACIÓN DE EXPORTADORES DE CHILE A.G.
41	CAMPOS	EDMUNDO	SI	AGRICOLA FRUTASOL CHILE S.A.
42	ORMENO	ANDREA	SI	AGRICOLA FRUTASOL CHILE S.A.
43	CERPA	EDUARDO	SI	AGRICOLA FRUTASOL CHILE S.A.
44	IBARRA	MANUEL	SI	AGRICOLA FRUTASOL CHILE S.A.
45	PARRA SABAJ	HORACIO	SI	AGRICOLA BROWN LTDA
46	NÚÑEZ PIZARRO	LUCIA	SI	AGRICOLA BROWN LTDA
47	GWYNNNE RIQUELME	CHRISTIÁN	SI	GESEX S.A.
48	CONCHA	JERONIMO	SI	DEL MONTE FRESH PRODUCE CHILE S.A.
49	LORCA	PATRICIA	SI	EXPORTADORA SUBSOLE S.A.
50	PEÑA	MARCELA	SI	EXPORTADORA SUBSOLE S.A.
51	CONTRERAS	CLAUDIO	NO	DEL MONTE FRESH PRODUCE CHILE S.A.
52	MATUS DE LA PARRA	FRANCISCO	SI	DEL MONTE FRESH PRODUCE CHILE S.A.
53	GODOY	OSCAR	SI	DEL MONTE FRESH PRODUCE CHILE S.A.
54	SOTO CALDERON	EDUARDO	SI	DEL MONTE FRESH PRODUCE CHILE S.A. (CERRILLOS)
55	DUCAUD	MARJOLAINE	SI	DEL MONTE FRESH PRODUCE CHILE S.A. (CERRILLOS)
56	VOLOSKY	CHRISTIÁN	NO	ANASAC
57	GATTI	RICCARDO	NO	EXPORTADORA UNIFRUTTI TRADERS LTDA
58	DEL SOLAR	MACARENA	NO	GLS INTERNATIONAL
59	D'EMILIA	CESAR	NO	GLS INTERNATIONAL
60	SANCHEZ	PAOLA	SI	EXPORTADORA UNIFRUTTI TRADERS LTDA
61	ABARCA SAAVEDRA	GABRIEL	SI	EXPORTADORA Y SERVICIOS RUCARAY S.A.
62	TAGLE	JOAQUIN	SI	EXPORTADORA PRIZE
63	QUINTANILLA SILVA	FRANCISCO	SI	EXPORTADORA AGUA SANTA S.A.
64	MIR	ROBERTO	SI	SERVICIO AGRICOLA GANADERO (SAG)
65	PEREIRA OCHAGAVIA	CRISTOBAL	SI	C Y D INTERNATIONAL S.A.
66	VILLANUEVA	PATRICIA	SI	AGRICOM LTDA
67	MANCILLA GOYENECHÉ	VIRGINIA	NO	EXPORTADORA UNIFRUTTI TRADERS LTDA (REQUINOA)
68	VESPERINAS	JUAN PABLO	NO	FRUTICOLA RAMIRANA LTDA

## V.- LITERATURA CITADA

1. MAXIMUM RESIDUE LIMITS – PHOSPHINE (FUMIGANT), INITIAL / DRAFT ASSESSMENT REPORT. APPLICATION A536. FOOD STANDARDS AUSTRALIA NEW ZEALAND (FSANZ). August 2004. <http://www.foodstandards.gov.au>)
2. [http://www.infoagro.com/abonos/lmr\\_materia.asp?laMateria=210](http://www.infoagro.com/abonos/lmr_materia.asp?laMateria=210)
3. <http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2000/August/Day-16/p20731.htm>

# **APÉNDICE 1.**

**ESTUDIO DE VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE DETERMINACIÓN DE FOSFINA EN  
FRUTAS MEDIANTE GC-TSD**



# **ESTUDIO DE VALIDACION DEL METODO DE DETERMINACIÓN DE FOSFINA EN FRUTAS MEDIANTE GC-TSD**

**Elaborado para  
Fundación para el Desarrollo Frutícola**

**Dra. Tatiana Zamora  
Dr. Fernando Gualpa  
Inspectorate del Ecuador**

**Sr. Oscar Saavedra  
Inspectorate Chile Ltda.**

## ESTUDIO DE VALIDACION DEL METODO DE DETERMINACION DE FOSFINA EN FRUTAS MEDIANTE GC-TSD

El presente informe resume las actividades realizadas para comprobación y validación del método seleccionado e implementado para determinación de residuos de fosfina en frutas, en el laboratorio de Inspectorate-Chile, sede Santiago, del 20 de abril al 5 de mayo de 2007.

Este informe incluye las condiciones cromatográficas seleccionadas y optimizadas de acuerdo a las pruebas realizadas con sustancia patrón de fosfina, así como los ensayos preliminares, el estudio de validación del método y los respectivos resultados en muestras de manzana roja (matriz de estudio).

### Optimización del Sistema Cromatográfico

La optimización y selección de las condiciones cromatográficas se realizó en base al trabajo realizado con anterioridad por Inspectorate Chile, tomando como base las condiciones ya establecidas y realizando las variaciones adecuadas con la finalidad de mejorar la resolución del pico de fosfina. Esta optimización se realizó mediante inyección de soluciones patrón (sin matriz).

El sistema cromatográfico seleccionado para la determinación de fosfina en frutas es mediante cromatografía de gases con detección termiónica específica (GC-TSD), el cual opera con instalación de la columna capilar GS-Q (J&W), inyector *splitless* y como gas de arrastre, helio.

Una vez estabilizado el sistema las condiciones de trabajo seleccionadas son las siguientes:

Temperatura del horno: 40°C

Temperatura del inyector: 100°C

Temperatura del detector: 350°C

Flujo de gas de arrastre (Helio): 10.3 ml/min

Tiempo de análisis: 3 min

Volumen de inyección: 250 uL

El tiempo de retención del compuesto bajo estas condiciones fue, en promedio, de 1.1 min.

### Ensayos Preliminares

Preparación de soluciones patrón de fosfina, aplicando factor de conversión (0.0014 mg/L)

Las soluciones patrón de fosfina se prepararon a partir del patrón puro de 104 ppm equivalente a 145ppb (aplicando factor de conversión, de acuerdo a la experiencia de Inspectorate-Chile y recomendación de la literatura revisada<sup>1-3</sup>).

Para las pruebas y ensayos preliminares se prepararon soluciones patrón a diferentes concentraciones, adicionando diferentes volúmenes según correspondía, en envases de vidrio de 130 ml de volumen, previamente cerrados y sellados para asegurar hermeticidad.

Las soluciones patrón de fosfina para la curva de calibrado sin matriz se prepararon de la siguiente manera:

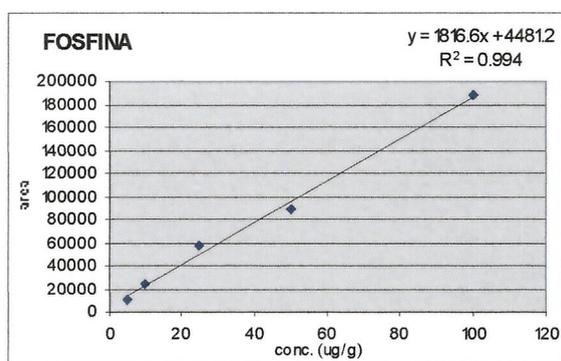
*Preparación de soluciones patrón de fosfina para curva de calibración sin matriz*

Concentración (ppb)	Adición de patrón de Fosfina puro (145 ppb, aplicando factor de conversión)	Volumen Final (ml)
0.1	90 ul	130
0.5	450 ul	130

Las muestras blanco para curva de calibración una vez pesadas de la misma manera y con la misma precaución indicada con anterioridad, fueron sometidas al microondas durante un minuto, y después de dejar en reposo unos minutos fueron fortificadas como se indica en la tabla superior. A partir de estas muestras procesadas y fortificadas para curva de calibración se tomó, igualmente de la fase gaseosa, un volumen de 250 ul para su inyección en el sistema GC-TSD.

El comportamiento de la fosfina en el rango de concentración ensayado para la curva de calibración fue lineal, obteniéndose en promedio un coeficiente superior a 0.99.

Adicionalmente se pudo evidenciar mediante observación de cromatogramas y áreas de pico que no se manifiesta diferencias sustanciales entre la respuesta de curva de calibración con y sin matriz.



Curva de calibración de Fosfina (con matriz)

#### Criterios para selección de rango de concentración utilizado durante los ensayos preliminares

De acuerdo con la revisión de la escasa bibliografía disponible sobre determinación de fosfina, se establece como límite máximo de residuos valores de 100 ug/g (Reino Unido) y 10 ug/g (Codex)<sup>5</sup>. Según este criterio y tomando en cuenta el LOD instrumental anteriormente estimado, así como los parámetros a realizar durante el estudio de validación del método, se define como rango de concentración de trabajo en muestra, valores de 1 a 100 ug/g.

### Estudio de Validación del Método

#### Linealidad del método.

De acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de recuperación se estableció trabajar durante la validación del método con curva de calibración en el rango de concentración comprendido entre 1 – 100 ug/g, preparada de la siguiente manera:

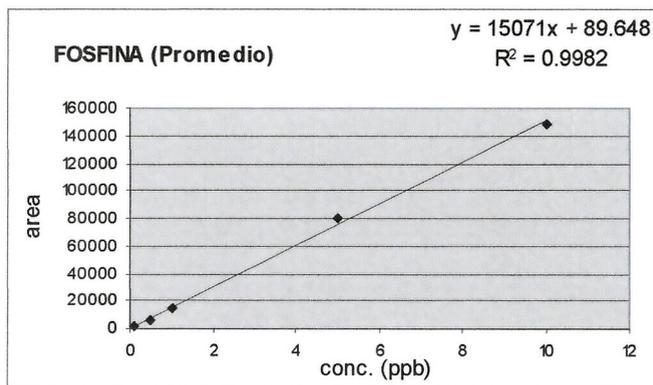
#### *Preparación de curva de calibración de fosfina en matriz (durante ensayos de validación)*

Concentración (ug/g)	Peso de muestra (g)	Adición de patrón de Fosfina puro (145 ppb, aplicando factor de conversión)
1	100	+ 0.7 ml
5	100	+ 3.5 ml
10	100	+ 7 ml
25	100	+ 17.5 ml
50	100	+ 35 ml
100	100	+ 70 ml

1	900 ul	130
5	4500 ul	130
10	9000 ul	130

#### Evaluación de la fosfina (sin matriz)

Para la evaluación del comportamiento de la fosfina sin matriz se preparó la curva de calibración en el rango de concentración antes mencionado ( 0.1, 0.5, 1, 5 y 10 ppb.). Se obtuvo como respuesta un comportamiento lineal en el rango ensayado, con un coeficiente mayor a 0.99:



Curva de calibración de Fosfina (sin matriz)

La repetibilidad de la señal de fosfina se evaluó también, mediante inyección por triplicado de cada una de las diferentes concentraciones utilizadas en la curva de calibración. Se pudo observar la buena respuesta del sistema obteniéndose valores de desviación estándar relativa (en %) inferiores al 5% en todos los casos:

#### Repetibilidad de la inyección de fosfina con soluciones patrón sin matriz

Concentración (ppb):	0.1	0.5	1	5	10
replica	área	área	área	área	área
1	886	6599	14521	81171	146880
2	814	6215	14471	80522	149058
3	829	6242	15144	78675	149802
Promedio	843	6352	14712	80123	148580
Desviación St.	38	214	375	1295	1519
RSD (%)	4.5	3.4	2.5	1.6	1.0

El límite de detección instrumental se lo estimó mediante inyección de solución patrón de fosfina a una concentración lo más baja posible para su detección (0.1ppb) y; considerando la buena repetibilidad del sistema, esta estimación se realizó con un número mínimo de 5 inyecciones. A partir de los respectivos cromatogramas se consideró 3 veces el valor de la señal analítica respecto al ruido. Los resultados junto con las áreas de pico se indican a continuación. La respuesta promedio fue de 0.02 ppb:

#### Estimación del Límite de Detección Instrumental

Concentración (0.1 ppb)		
replica	área	3 s/n
1	886	0.019

2	814	0.020
3	829	0.018
4	953	0.017
5	842	0.018
Promedio	865	0.020
Desviación St	56	-
RSD (%)	6	-

#### Ensayos Preliminares – Comportamiento de la Fosfina en matriz

Los ensayos en matriz se realizaron con manzanas rojas sin tratamiento, las cuales fueron procesadas de acuerdo con el método de referencia seleccionado por el laboratorio (“*Cytec Industries Inc. Study Number CYTPH3-00-01*”)<sup>4</sup>.

El método se fundamenta en la aplicación de microondas para acelerar la desorción de la fosfina contenida en la fruta, para lo cual se pesan 100 g de muestra troceada previamente y se introducen en un frasco de vidrio (pyrex) de 616 ml de volumen. El frasco está provisto de tapa y un sello de seguridad en la boca del envase que asegura la hermeticidad del mismo. Para facilitar la toma del extracto gaseoso a inyectar para su análisis posterior, se ha adaptado un tapón cuyas características aseguran también el cierre hermético. La muestra una vez contenida en el envase se somete al microondas durante 1 minuto, se deja en reposo 15 minutos para que se tempere puesto que desprende calor durante la aplicación del microondas y seguidamente se toma con jeringa cromatográfica un volumen de 250ul los cuales se inyectan en el sistema GC-TSD.

Para evaluar la recuperación de fosfina mediante aplicación del mencionado método se trabajó por triplicado con muestras blanco que fueron fortificadas el día anterior al análisis para permitir la interacción del compuesto y la muestra (simulando la situación de campo). La fortificación de las muestras se realizó a dos niveles de concentración, de la siguiente manera:

#### *Fortificación de muestras blanco de manzana para evaluación de la recuperación de fosfina*

Concentración (ug/g)	Peso de muestra (g)	Adición de patrón de Fosfina puro (145 ppb, aplicando factor de conversión)
10	100	+ 7 ml
50	100	+ 35 ml

Así mismo se procesó una muestra blanco sin fortificación a lo largo del proceso. Los resultados de recuperación obtenidos para ambos niveles de concentración fueron satisfactorios, esto es comprendidos en el rango de 70 – 110%. La muestra blanco por su parte no evidenció presencia de interferentes.

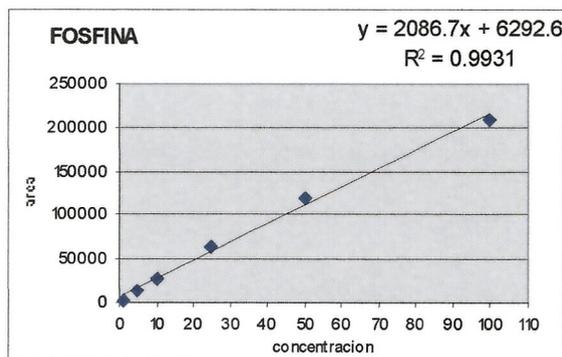
En este caso para cuantificación de la señal de la fosfina se procesó paralelamente una curva de calibración preparada de la siguiente manera con muestra blanco:

#### *Preparación de curva de calibración de fosfina en matriz (durante ensayos preliminares)*

Concentración (ug/g)	Peso de muestra (g)	Adición de patrón de Fosfina puro (145 ppb, aplicando factor de conversión)
5	100	+ 3.5 ml
10	100	+ 7 ml
25	100	+ 17.5 ml
50	100	+ 35 ml
100	100	+ 70 ml

La señal de fosfina obtenida en las muestras fortificadas al nivel más bajo de concentración durante los ensayos preliminares fue bastante clara, lo cual permite que en un momento dado se pudiera determinar niveles inferiores a la concentración de 10ug/g en muestra. En este caso para estimar el límite de detección del método se preparó una muestra adicional a un nivel bastante bajo, esto es 1 ug/g, por lo cual dentro de la curva de calibración se debía contemplar este punto de concentración.

Los resultados de la curva de calibración en matriz, en el rango de concentración mencionado indican un comportamiento lineal de fosfina, con un coeficiente mayor a 0.99, tal y como se ha venido evidenciando durante el presente estudio.



Curva de calibración de Fosfina (con matriz) durante ensayos de validación

#### Especificidad del Método

La especificidad del método se evaluó mediante procesamiento de un blanco de muestra, un blanco de reactivo y una muestra blanco fortificada al nivel más bajo de concentración ensayada.

El blanco de muestra se procesa pesando la matriz y aplicando el método de análisis sin fortificación de la misma. El blanco reactivo se procesa aplicando el método de análisis sin muestra y sin fortificación.

El resultado de comparación de estos 3 casos indicó que no se evidenciaban en el cromatograma picos interferentes, demostrando así la adecuada especificidad del método.

#### Recuperación del método

Los ensayos de recuperación se realizaron a dos niveles de concentración, por triplicado para cada nivel, y en tres días diferentes de trabajo.

Las muestras blanco de manzana fueron fortificadas y procesadas tal y como se indicó en los ensayos preliminares luego de comprobar resultados satisfactorios con aplicación del mencionado método.

Los resultados obtenidos indican recuperación de fosfina en un rango de 79 a 83% en el caso de concentración baja (10 ug/g); y de 86 a 94% de recuperación al nivel más alto (50 ug/g).

#### Repetibilidad y Reproducibilidad del Método

La determinación de la repetibilidad (en un mismo día) y reproducibilidad del método (en los tres días de ensayo) se realiza mediante tabulación de los resultados obtenidos en los ensayos de recuperación realizados a los dos niveles de concentración. En la siguiente tabla se recogen los resultados de repetibilidad y reproducibilidad.

*Repetibilidad del Método (Microondas) para determinación de residuos de fosfina en fruta (manzana roja)*

Día 1		Día 2		Día 3	
Nivel 10 ug/g					
Replica	% Rec	Replica	% Rec	Replica	% Rec
1	80	1	79	1	83

2	82	2	82	2	80
3	82	3	82	3	82
<b>Prom.</b>	<b>81</b>	<b>Prom.</b>	<b>81</b>	<b>Prom.</b>	<b>82</b>
<b>Desv. St.</b>	<b>1.1</b>	<b>Desv. St.</b>	<b>1.5</b>	<b>Desv. St.</b>	<b>1.9</b>
<b>%RSD</b>	<b>1.4</b>	<b>%RSD</b>	<b>1.8</b>	<b>%RSD</b>	<b>2.3</b>
<b>Nivel 50 ug/g</b>					
Replica	% Rec	Replica	% Rec	Replica	% Rec
1	90	1	87	1	94
2	86	2	88	2	93
3	91	3	91	3	89
<b>Prom.</b>	<b>89</b>	<b>Prom.</b>	<b>89</b>	<b>Prom.</b>	<b>92</b>
<b>Desv. St.</b>	<b>2.6</b>	<b>Desv. St.</b>	<b>2.1</b>	<b>Desv. St.</b>	<b>2.6</b>
<b>%RSD</b>	<b>2.9</b>	<b>%RSD</b>	<b>2.4</b>	<b>%RSD</b>	<b>2.8</b>

*Reproducibilidad del Método (Microondas) para determinación de residuos de fosfina en fruta (manzana roja)*

Nivel de Concentración 10 ug/g		Nivel de Concentración 50 ug/g	
Réplica	% Rec	Réplica	% Rec
1	80	1	90
2	82	2	86
3	82	3	91
4	79	4	87
5	82	5	88
6	82	6	91
7	83	7	94
8	80	8	93
9	82	9	89
<b>Prom.</b>	<b>81</b>		<b>90</b>
<b>Desv. St.</b>	<b>1.3</b>		<b>2.6</b>
<b>% RSD</b>	<b>1.6</b>		<b>2.9</b>

Los resultados en todos los casos son satisfactorios encontrándose dentro de lo que los criterios de aceptación para validación de metodología de análisis mediante técnicas cromatográficas indican, esto es recuperaciones comprendidas entre 70 y 110% con valores de desviación estándar relativa (%RSD) iguales o inferiores al 15%. En este caso, la reproducibilidad del método proporciona una recuperación promedio de 81% con RSD de 1.6% para el nivel de 10 ug/g; y 90% con RSD de 2.9% para el nivel de 50 ug/g.

Límite de Cuantificación y Límite de Detección

La determinación del límite de cuantificación (LOQ) del método se realiza de acuerdo al nivel de concentración más bajo ensayado con un RSD igual o inferior al 15%, en este caso se establece como límite de cuantificación 10 ug/g con un RSD de 1.6% en función de ensayos de recuperación realizados por triplicado en tres días diferentes. Cabe indicar que habiendo obtenido una señal abundante del pico de fosfina a esta concentración (10ug/g) sería factible bajar el límite de cuantificación si la situación así lo requiriera hasta aproximadamente 20 veces previo estudio de validación.

La estimación del límite de detección (LOD) del método se realizó al igual que en el caso del LOD instrumental mediante inyección (al menos de 5 réplicas) de la concentración más baja detectable, esto es 1 ug/g. A partir de los respectivos cromatogramas se consideró 3 veces el valor de la señal analítica respecto al ruido, y los resultados fueron tabulados como se muestra a continuación. La respuesta promedio fue de 0.1ug/g, como LOD estimado para el método.

### Estimación del LOD del método para determinación de fosfina

Concentración 1 ug/g	
replica	3 s/n
1	0.13
2	0.13
3	0.12
4	0.15
5	0.12
Promedio	0.13
Desv. St.	0.012
RSD (%)	9

### Conclusiones y Recomendaciones

- El método validado es sencillo y bastante específico, permitiendo la determinación de fosfina en frutas de acuerdo con los requerimientos de LMR internacionales, esto es 10 – 100 ug/g.
- El método seleccionado y validado, de acuerdo a las condiciones ensayadas, permite la determinación (de manera cuantificable) de fosfina mediante GC-TSD a niveles de 10ug/g (LOQ), pudiendo llegar a niveles hasta 20 veces más bajo (aproximadamente 0.5 ug/g) previa validación.
- El método en referencia permite también la detección de fosfina a nivel trazas, correspondiente a concentraciones superiores a 0.1 ug/g, considerando este valor como LOD del método.
- La cuantificación de fosfina en muestra debe realizarse frente a curva de calibración preparada en matriz el mismo día de análisis.
- Mediante observación de los cromatogramas y áreas de pico obtenidas durante inyección de una misma solución patrón en días consecutivos, se puede concluir que la señal de la fosfina disminuye ligeramente conforme pasan los días. Por ello se recomienda la preparación diaria de las curvas de calibración
- De la misma forma se ha comprobado la hermeticidad del envase, evaluando de repetidas inyecciones de una misma solución patrón, y obteniendo resultados satisfactorios. Sin embargo se recomienda el reemplazo diario de los tapones (o septas) de los frascos en los que se pesa la muestra, con la finalidad de evitar pérdidas del compuesto contenido en el envase.
- Debe considerarse todas las precauciones del caso durante el análisis de muestras, preparación de soluciones patrón y fortificación de las muestras, puesto que la fosfina es un compuesto considerablemente tóxico a ciertos niveles de concentración. Así como, por ser un gas requiere control de las condiciones de trabajo con la finalidad de evitar pérdidas del compuesto.
- Se debe considerar y controlar las diferencias que pudieran presentarse en muestras reales tratadas en campo (bajo condiciones no controladas), puesto que la presente validación se realizó bajo condiciones controladas de laboratorio.

### Referencias

1. [www.oehha.ca.gov/air/chronic\\_rels/pdf/7803512.pdf](http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/7803512.pdf) Phosphine, Chronic Toxicity Summary - Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels, September 2002, page 1-9.
2. [www.screcard.org/chemical-profiles/html/phosphine.html](http://www.screcard.org/chemical-profiles/html/phosphine.html) PHOSPHINE
3. [www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg028.htm](http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg028.htm)
4. Magnitude of the residue of phosphine in/on various food commodities following post-harvest fumigation with ECO2FUME® fumigant gas. Cytec Industries Inc. Study Number CYTPH3-00-01
5. Gas chromatography – mass spectrometry determination of phosphine residues in stored products and processed foods. J. Agric. Food Chem. 2000, 48, 4066-4070.

## **APÉNDICE 2.**

# CONCENTRACIONES INICIALES Y FINALES DE FOSFINA EN CÁMARAS DE FUMIGACIÓN

Tabla 1. Uva de mesa, 1000 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	1400	1300	1300
Concentración final (48 horas)	900	600	600
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1150	950	950
Diferencia (ppm)	-500	-700	-700
% Reducción concentración	35,7	53,8	53,8

Tabla 2. Uva de mesa, 1500 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	2000	1900	1800
Concentración final (48 horas)	1100	1100	1000
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1550	1500	1400
Diferencia (ppm)	-900	-800	-800
% Reducción concentración	45,0	42,1	44,4

Tabla 3. Manzana, 1000 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	1500	1500	1500
Concentración final (48 horas)	600	600	600
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1050	1050	1050
Diferencia (ppm)	-900	-900	-900
% Reducción concentración	60,0	60,0	60,0

Tabla 4. Manzana, 1500 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	2300	2300	2200
Concentración final (48 horas)	1500	1300	1000
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1900	1800	1600
Diferencia (ppm)	-800	-1000	-1200
% Reducción concentración	34,8	43,5	54,5

Tabla 5. Pera, 1000 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	1800	1800	1800
Concentración final (48 horas)	700	900	600
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1250	1350	1200
Diferencia (ppm)	-1100	-900	-1200
% Reducción concentración	61,1	50,0	66,7

Tabla 6. Pera, 1500 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	2400	2400	2400
Concentración final (48 horas)	1200	1400	1300
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1800	1900	1850
Diferencia (ppm)	-1200	-1000	-1100
% Reducción concentración	50,0	41,7	45,8

Tabla 7. Kiwi, 1000 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	1800	1800	1700
Concentración final (48 horas)	700	700	600
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1250	1250	1150
Diferencia (ppm)	-1100	-1100	-1100
% Reducción concentración	61,1	61,1	64,7

Tabla 8. Kiwi, 1500 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	2400	2400	2400
Concentración final (48 horas)	1200	1400	1100
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1800	1900	1750
Diferencia (ppm)	-1200	-1000	-1300
% Reducción concentración	50,0	41,7	54,2

Tabla 9. Durazno, 1000 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	1600	1600	1500
Concentración final (48 horas)	800	800	800
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1200	1200	1150
Diferencia (ppm)	-800	-800	-700
% Reducción concentración	50,0	50,0	46,7

Tabla 10. Durazno, 1500 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	2000	1900	2000
Concentración final (48 horas)	1100	1000	1100
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1550	1450	1550
Diferencia (ppm)	-900	-900	-900
% Reducción concentración	45,0	47,4	45,0

Tabla 11. Ciruela, 1000 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	1400	1400	1400
Concentración final (48 horas)	800	800	800
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1100	1100	1100
Diferencia (ppm)	-600	-600	-600
% Reducción concentración	42,9	42,9	42,9

Tabla 12. Ciruela, 1500 ppm

Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	1900	1900	1900
Concentración final (48 horas)	1100	1100	1100
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1500	1500	1500
Diferencia (ppm)	-800	-800	-800
% Reducción concentración	42,1	42,1	42,1

Tabla 13. Nectarín, 1000 ppm

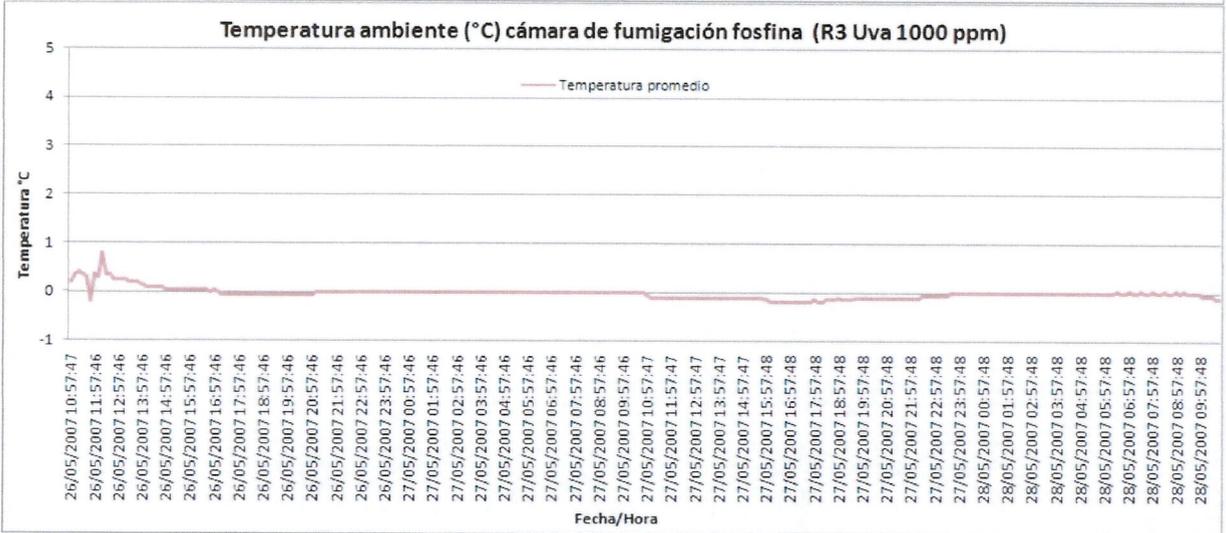
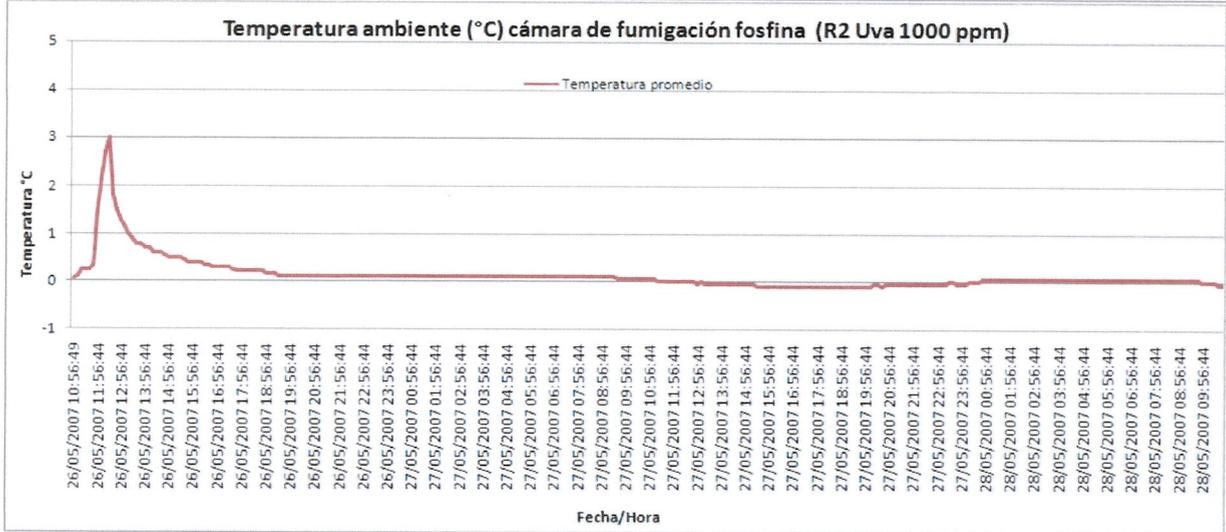
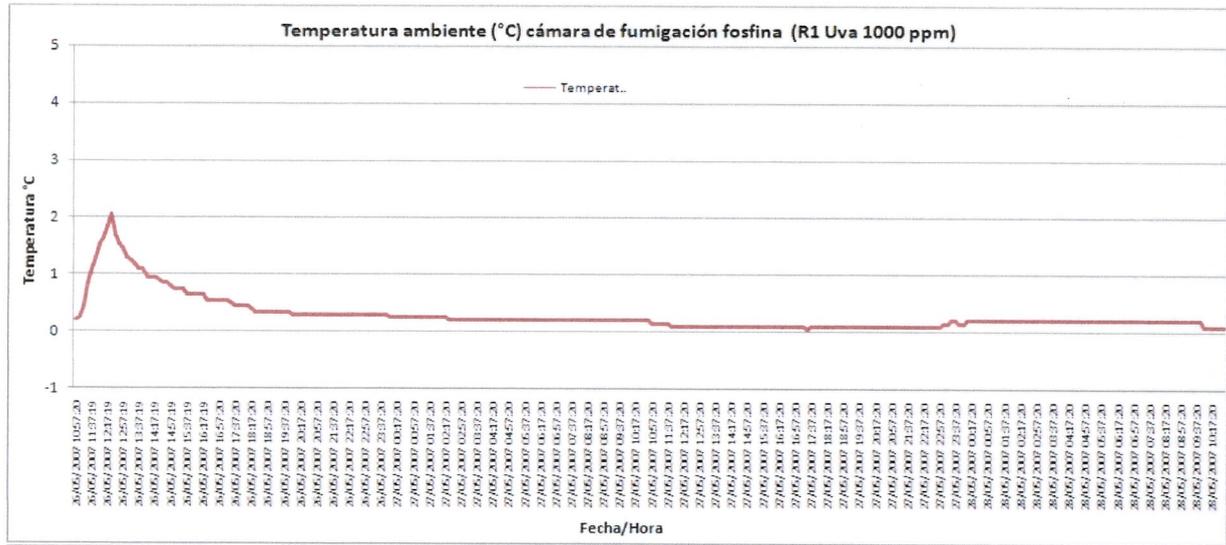
Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	1500	1500	1500
Concentración final (48 horas)	900	900	900
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1200	1200	1200
Diferencia (ppm)	-600	-600	-600
% Reducción concentración	40,0	40,0	40,0

Tabla 14. Nectarín, 1500 ppm

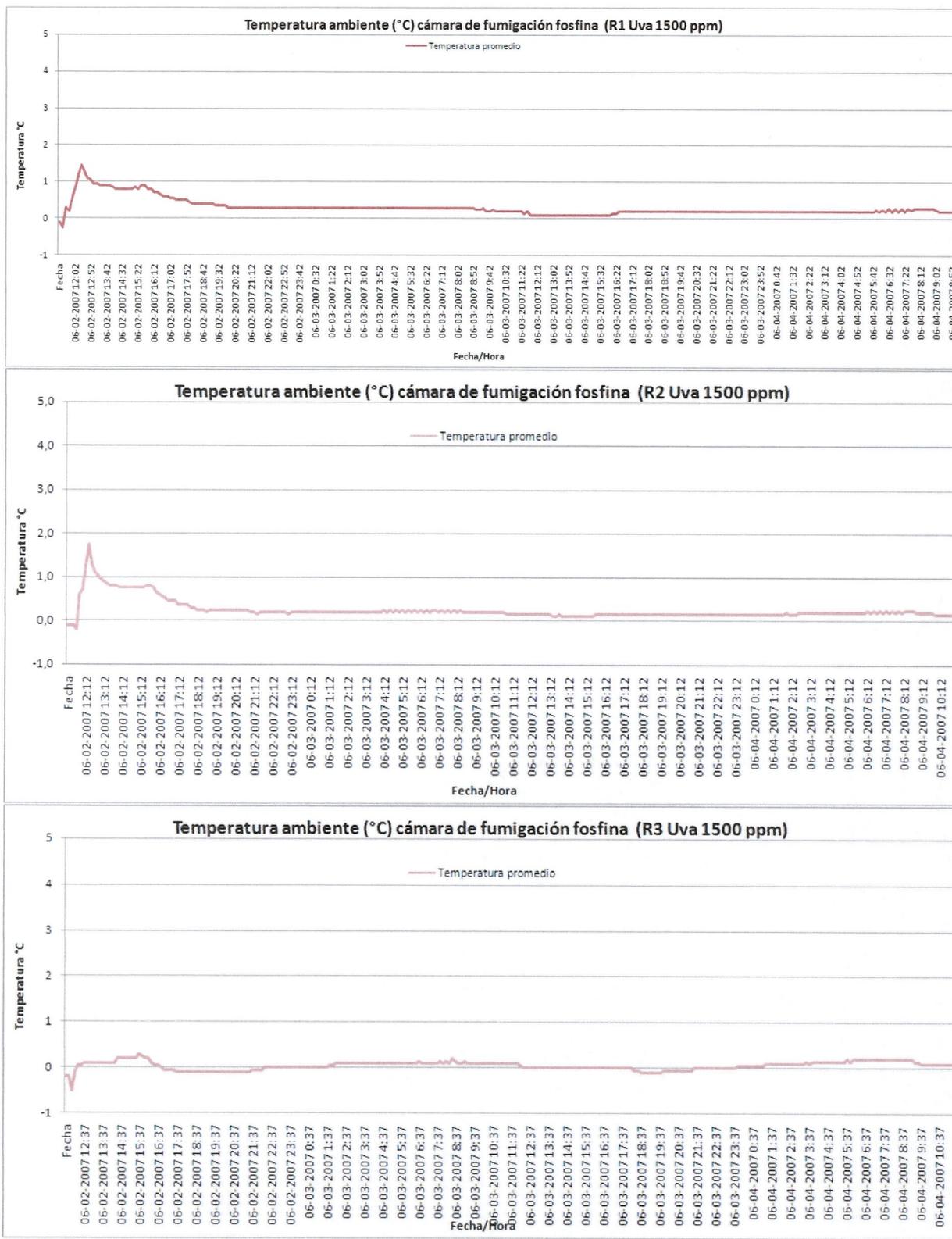
Repetición	R1	R2	R3
Concentración inicial (ppm)	2000	2000	2000
Concentración final (48 horas)	1200	1200	1100
Promedio (entre inicial y final) (ppm)	1600	1600	1550
Diferencia (ppm)	-800	-800	-900
% Reducción concentración	40,0	40,0	45,0

**APÉNDICE 3.**  
TEMPERATURAS DE FUMIGACIÓN

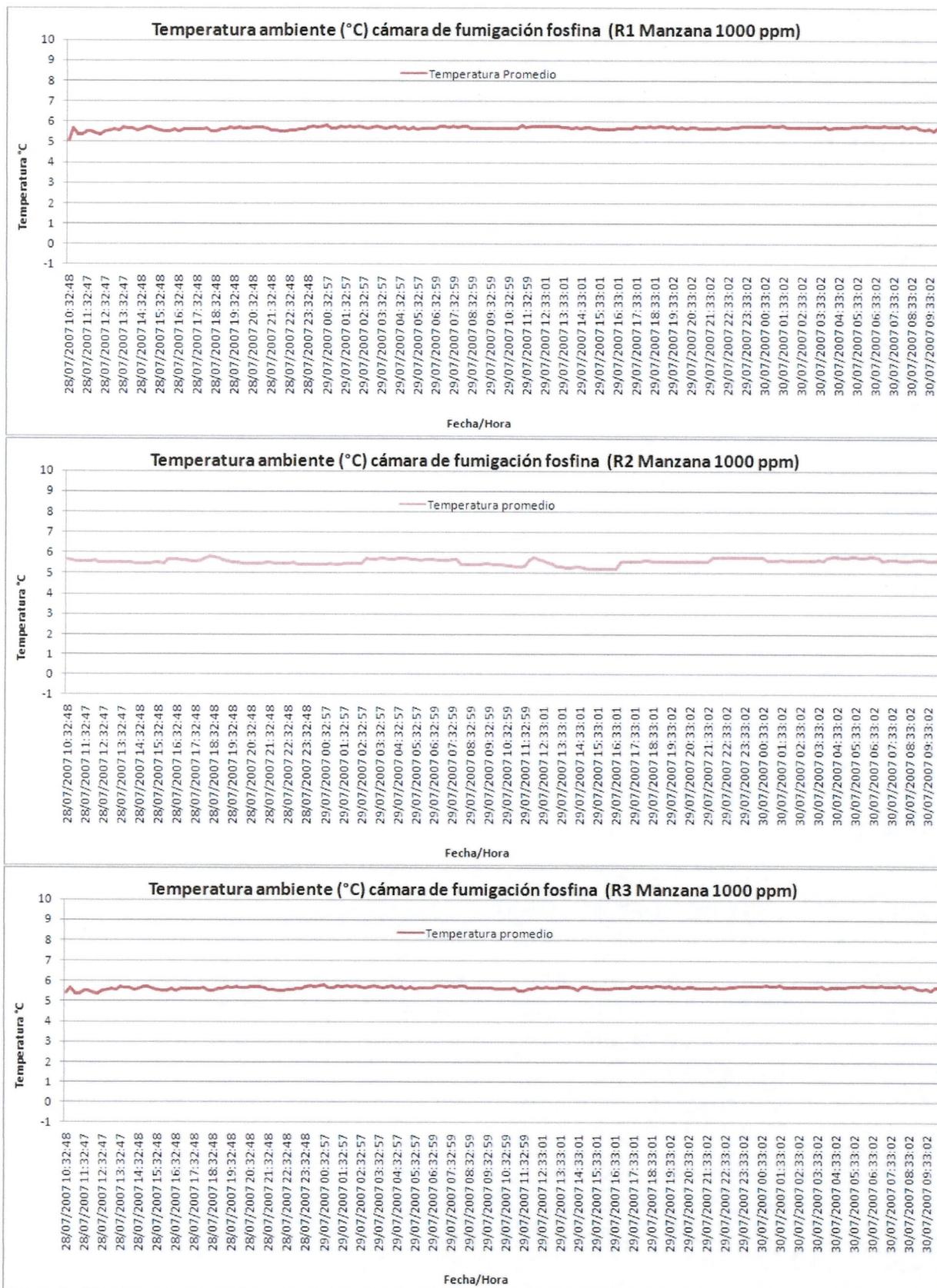
# 1.- Temperatura uva de mesa 1000 ppm



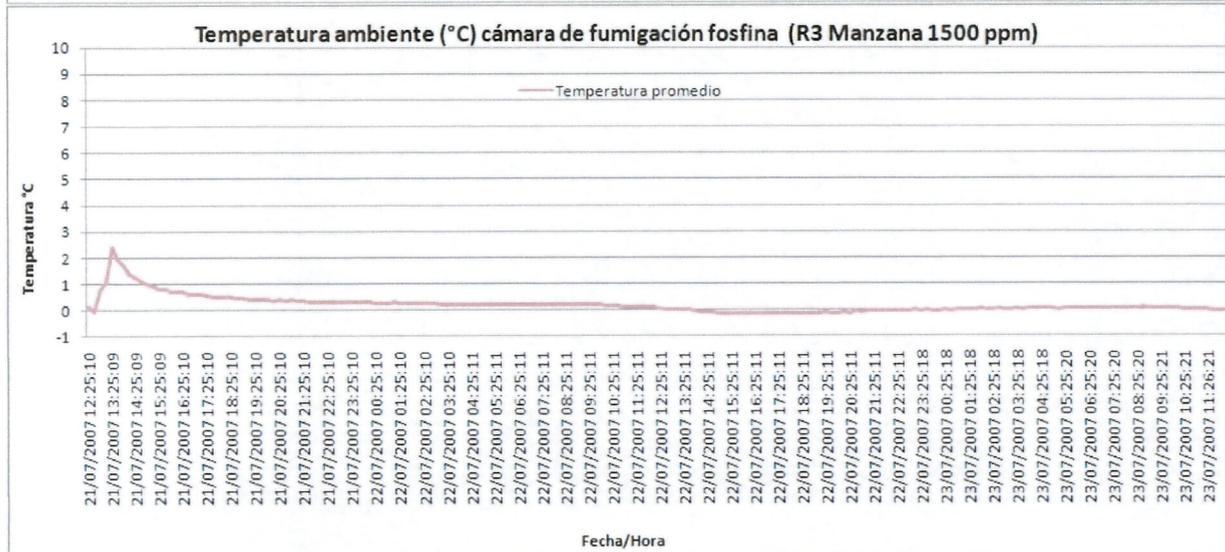
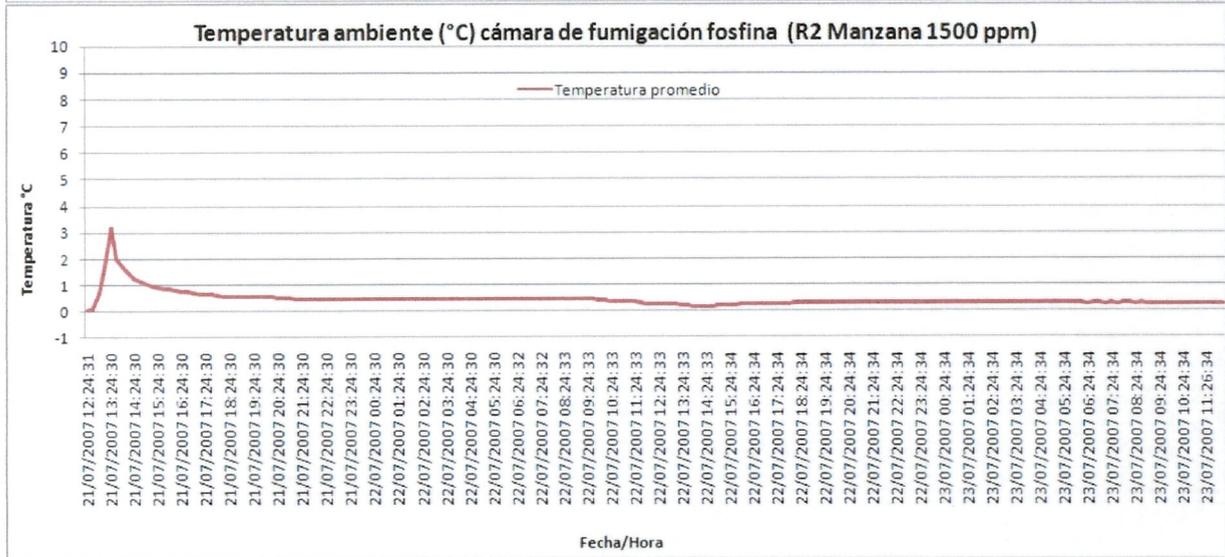
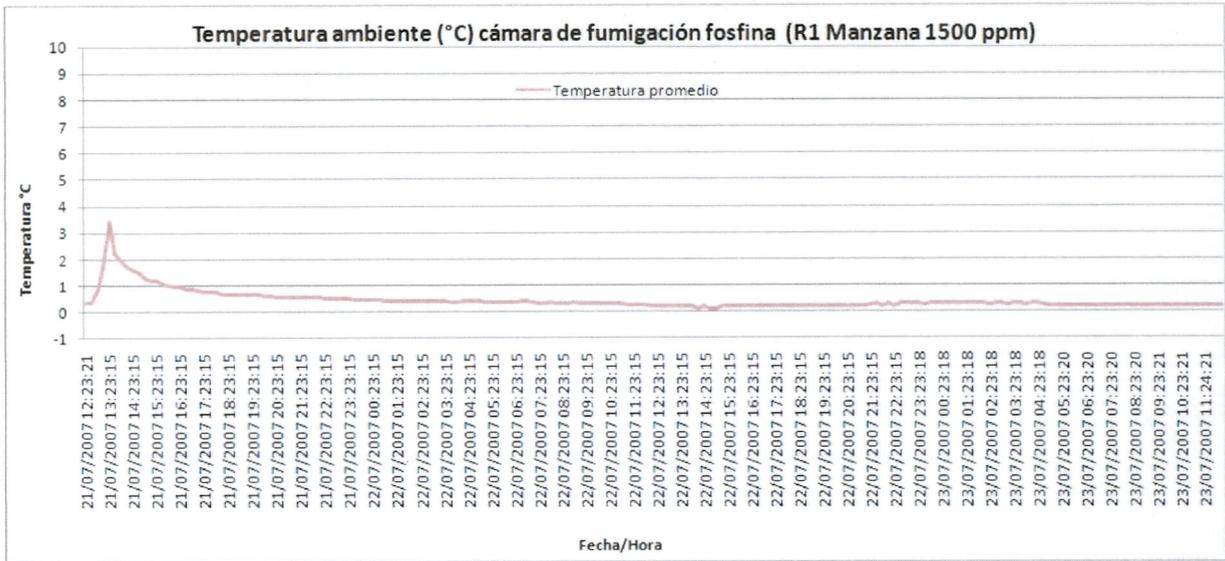
## 2.- Temperatura uva de mesa 1500 ppm



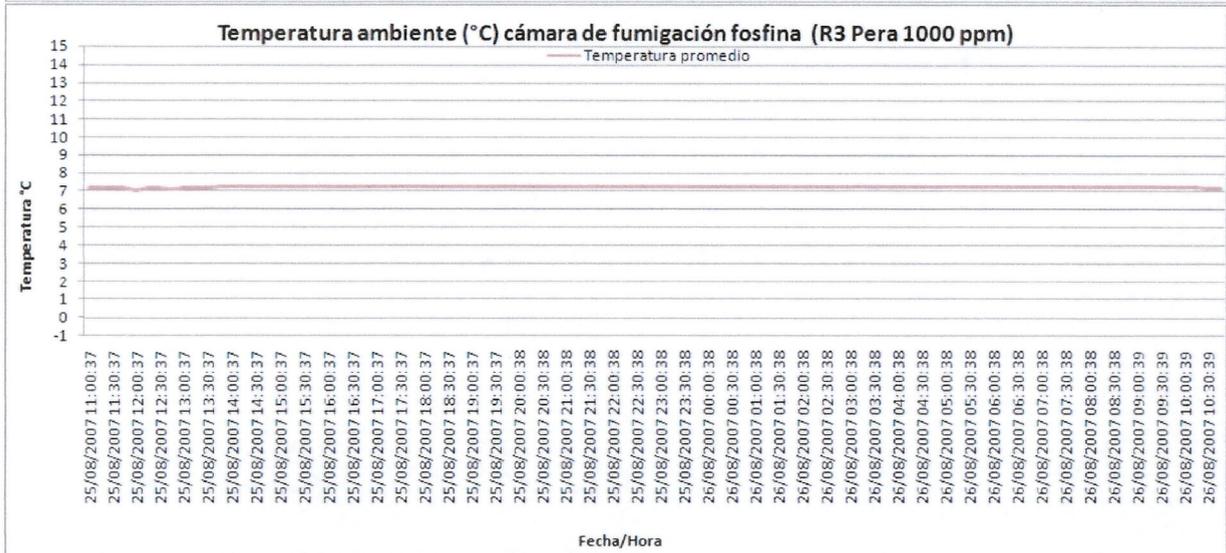
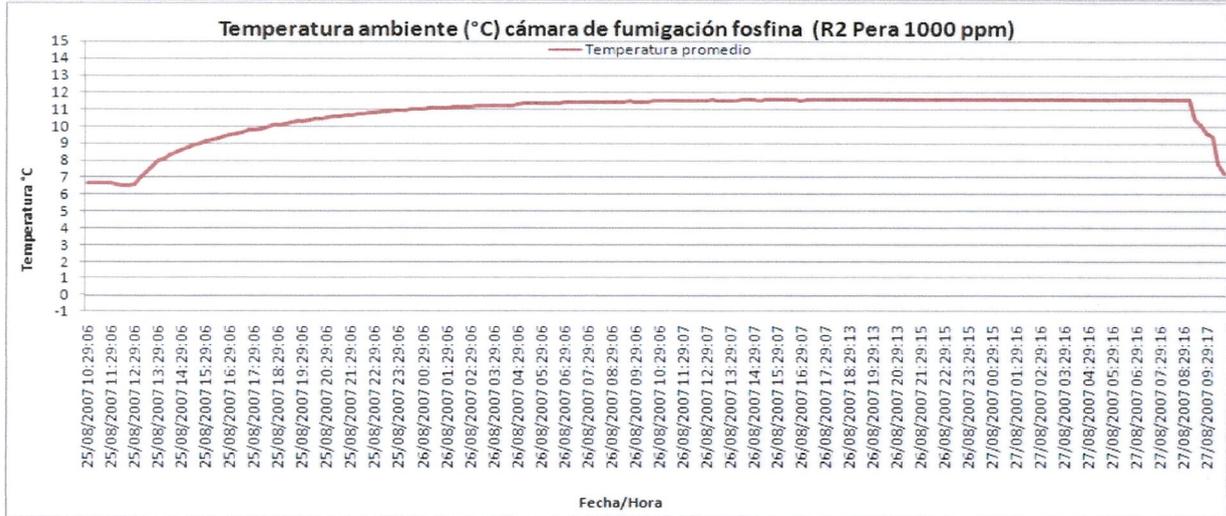
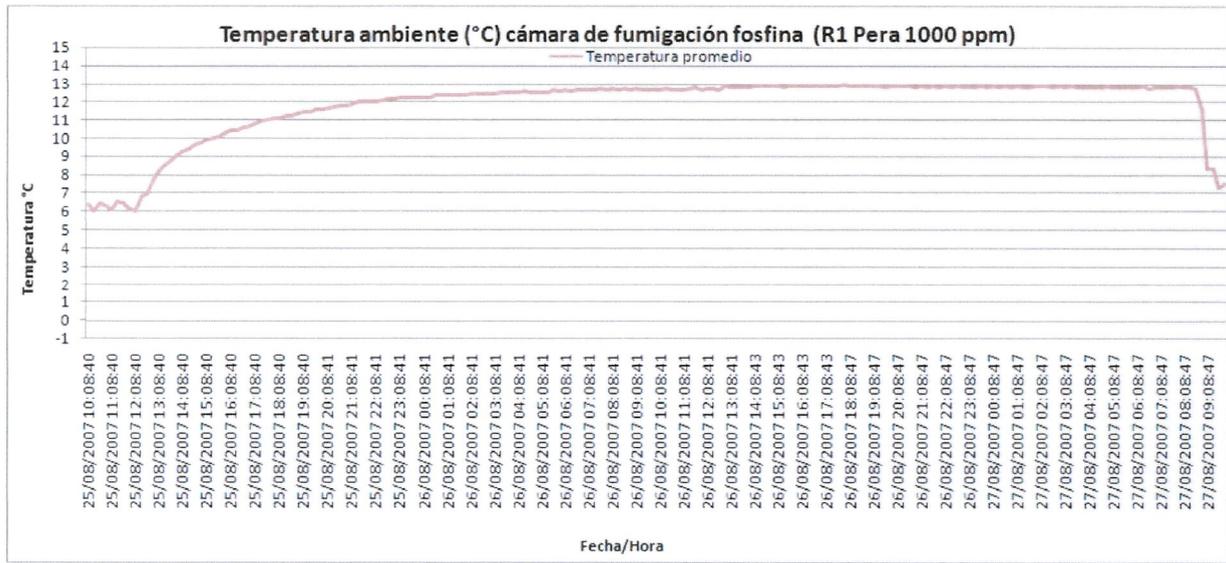
### 3.- Temperatura manzana 1000 ppm



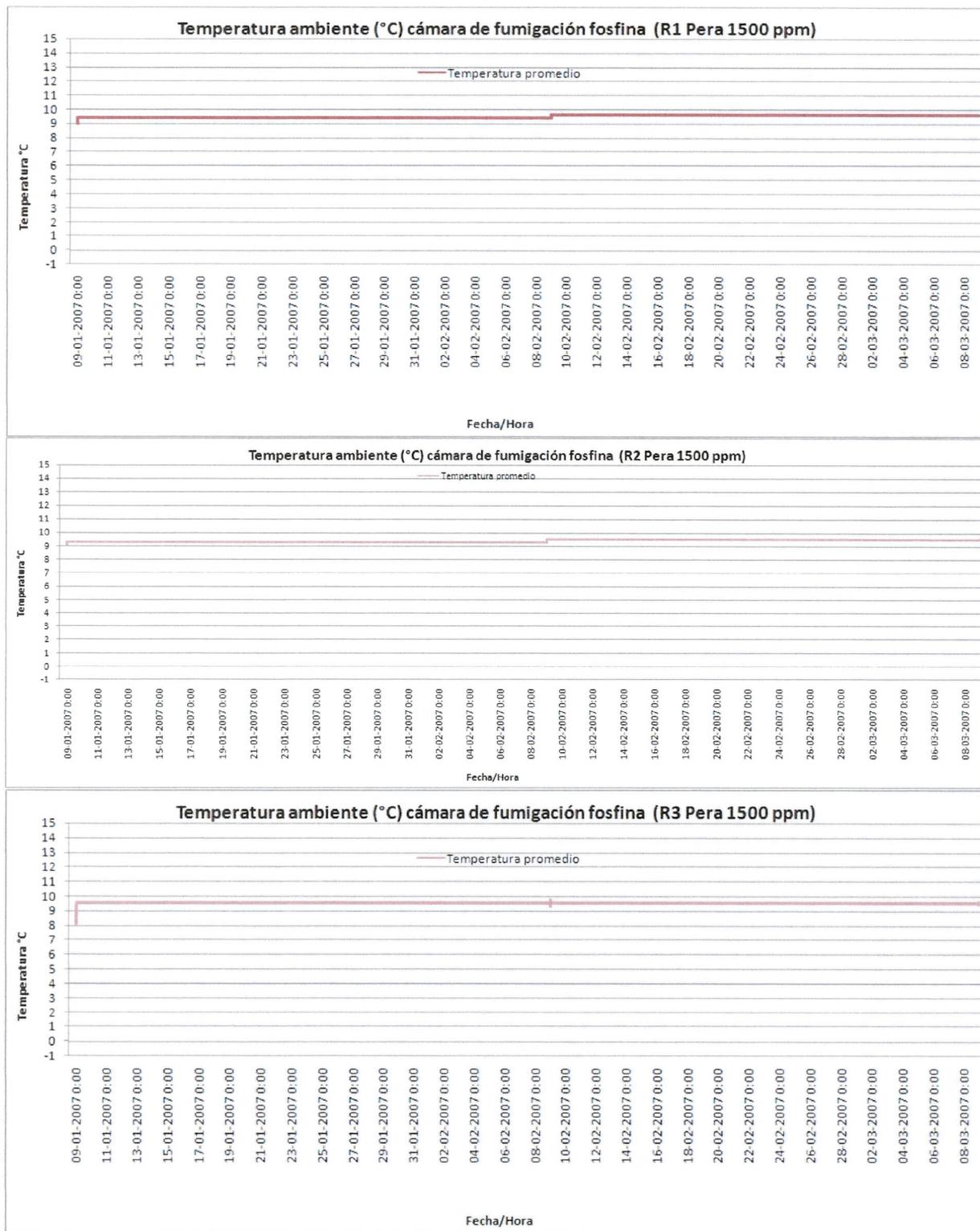
#### 4.- Temperatura manzana 1500 ppm



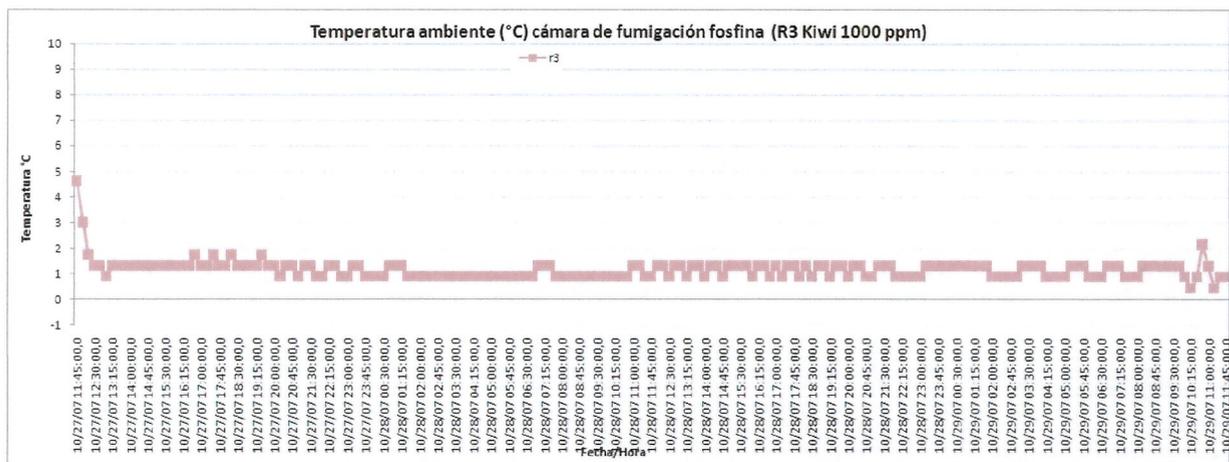
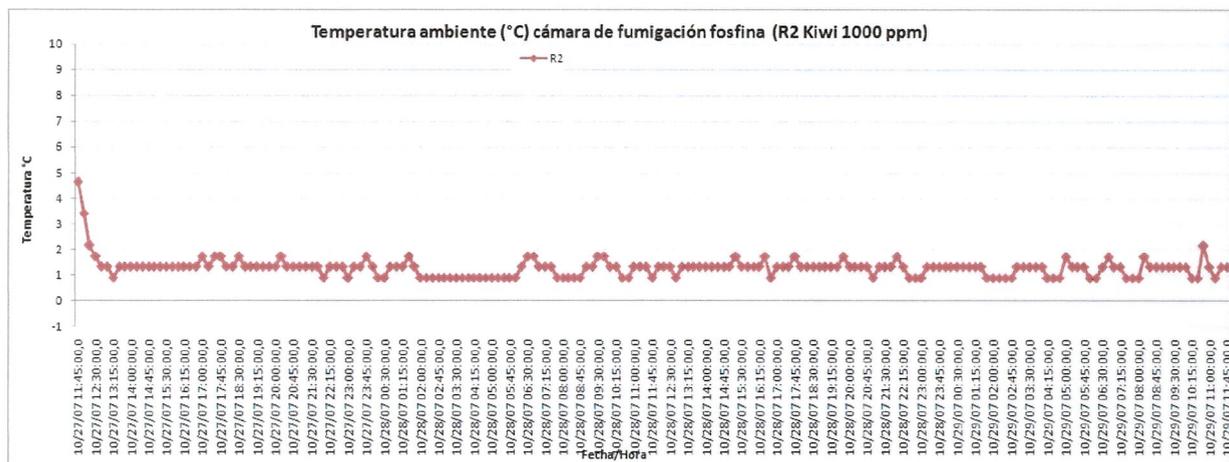
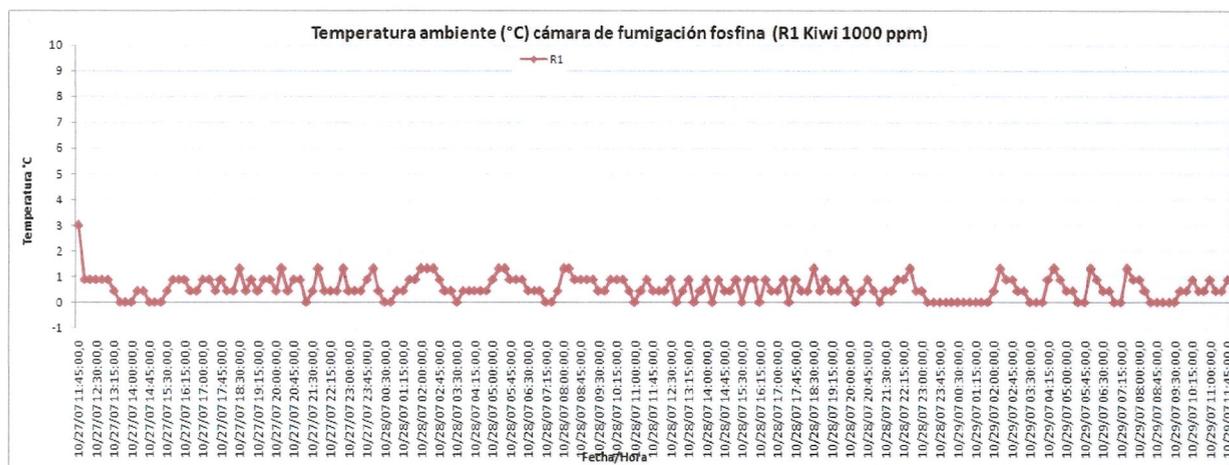
## 5.- Temperatura pera 1000 ppm



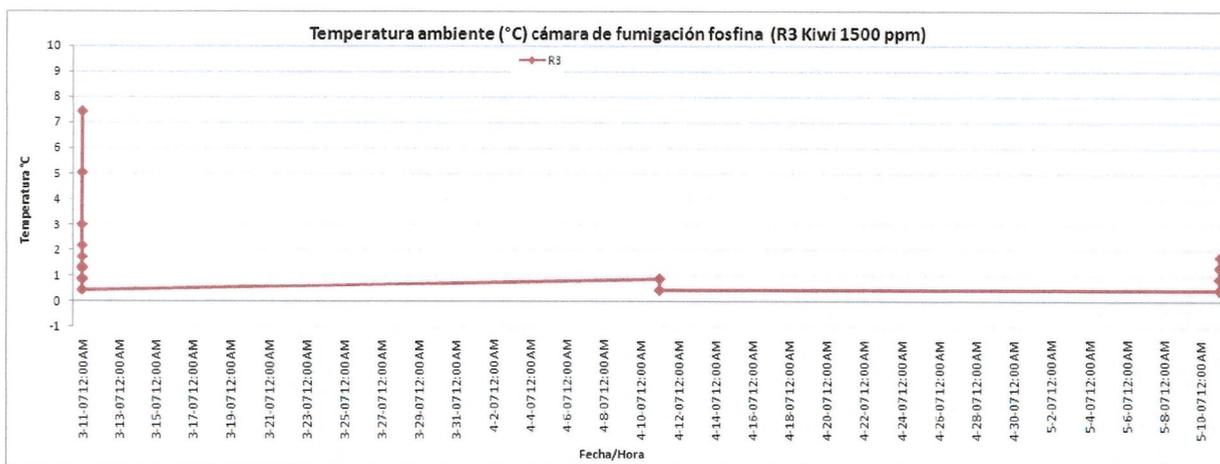
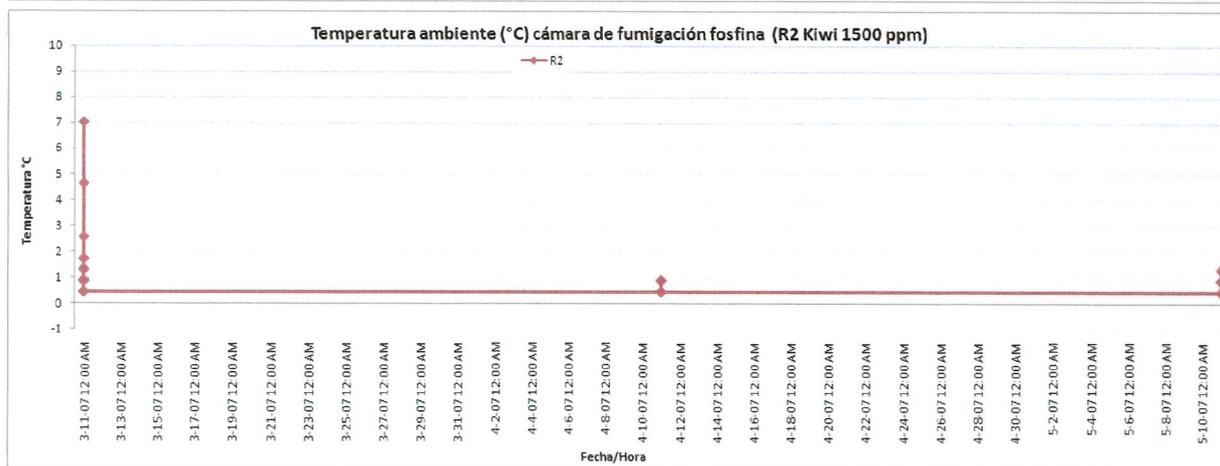
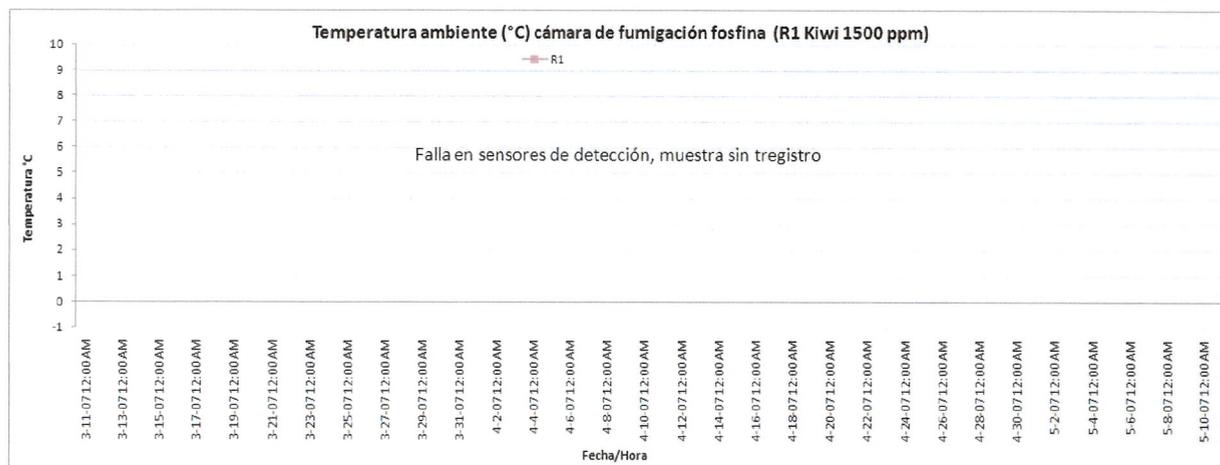
## 6.- Temperatura pera 1500 ppm



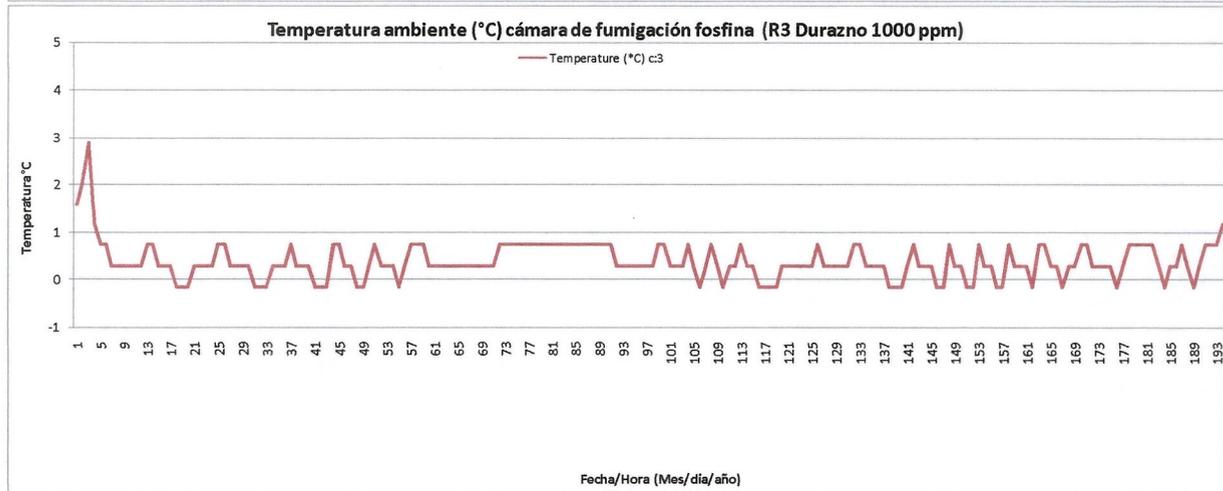
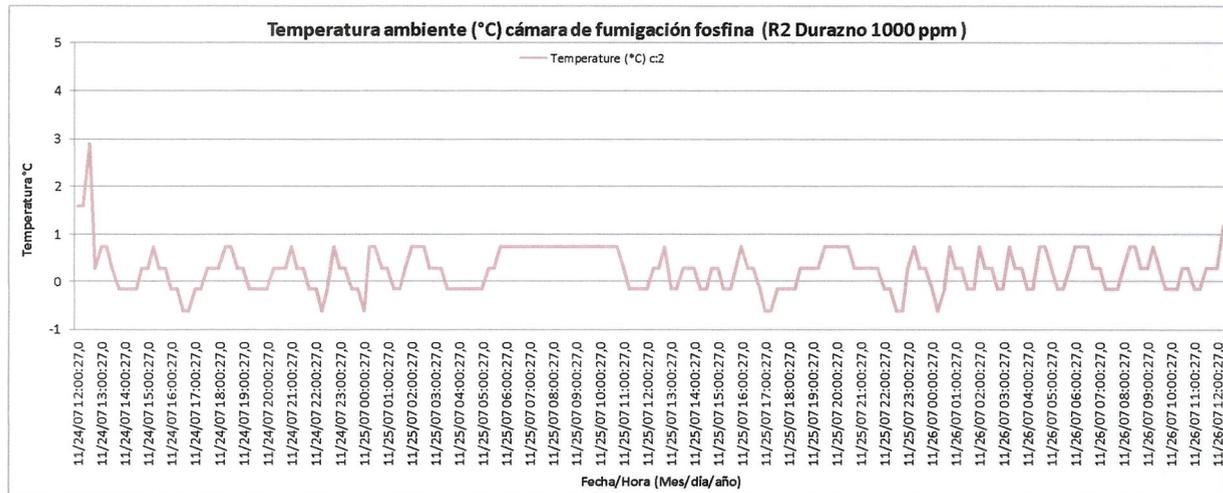
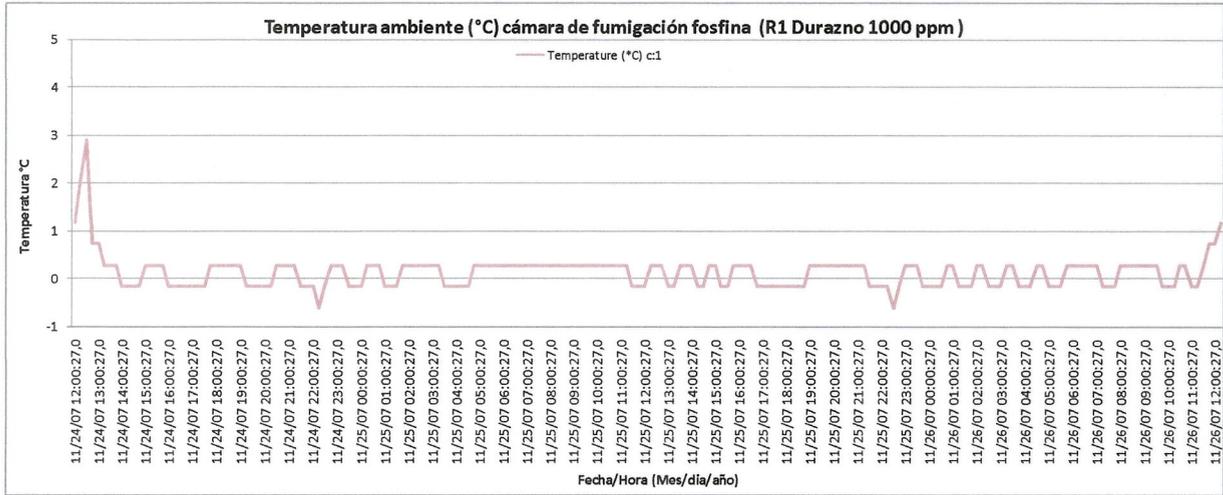
## 7.- Temperatura Kiwi 1000 ppm



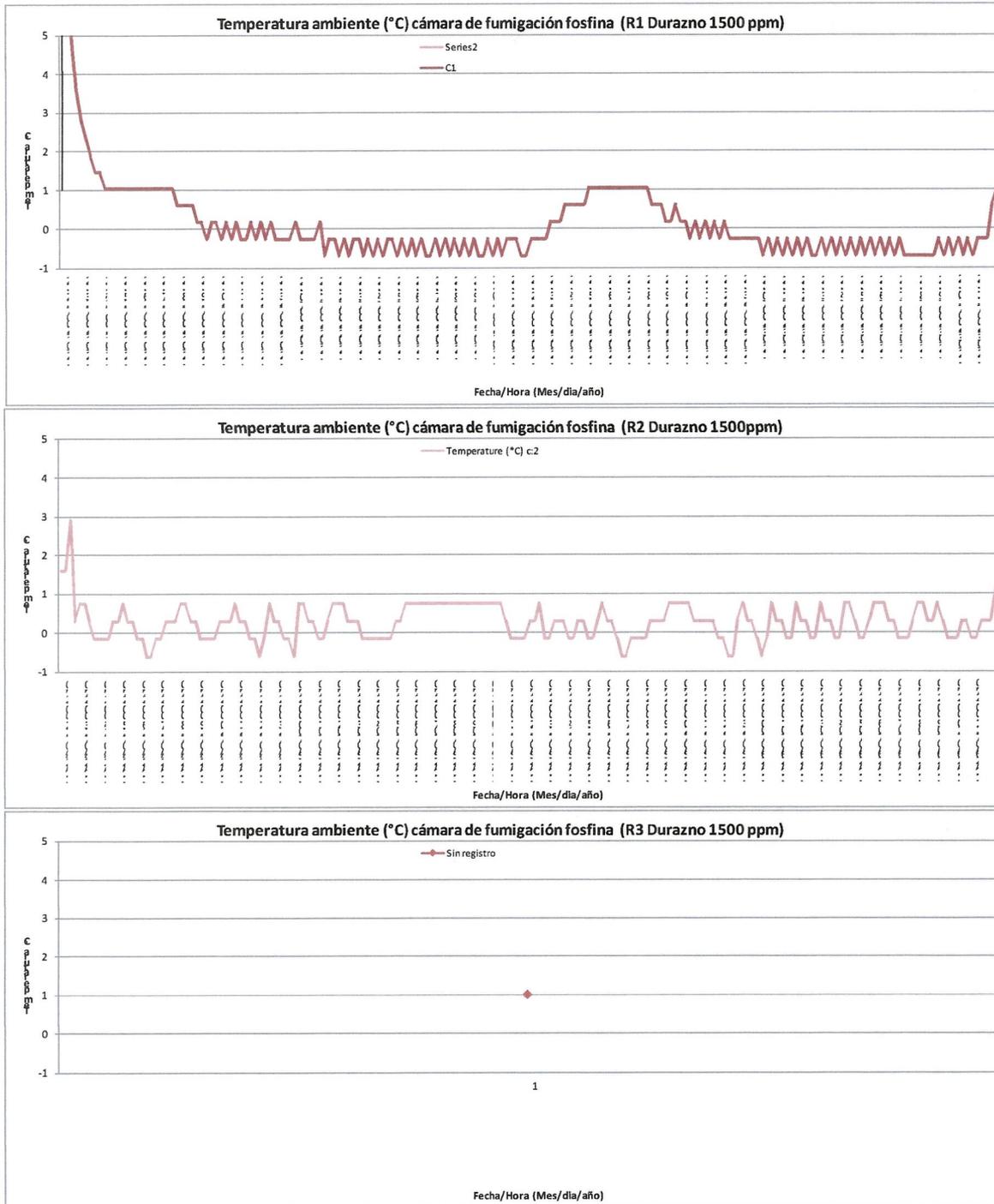
## 8.- Temperatura kiwi 1500 ppm



## 9.- Temperatura Durazno 1000 ppm

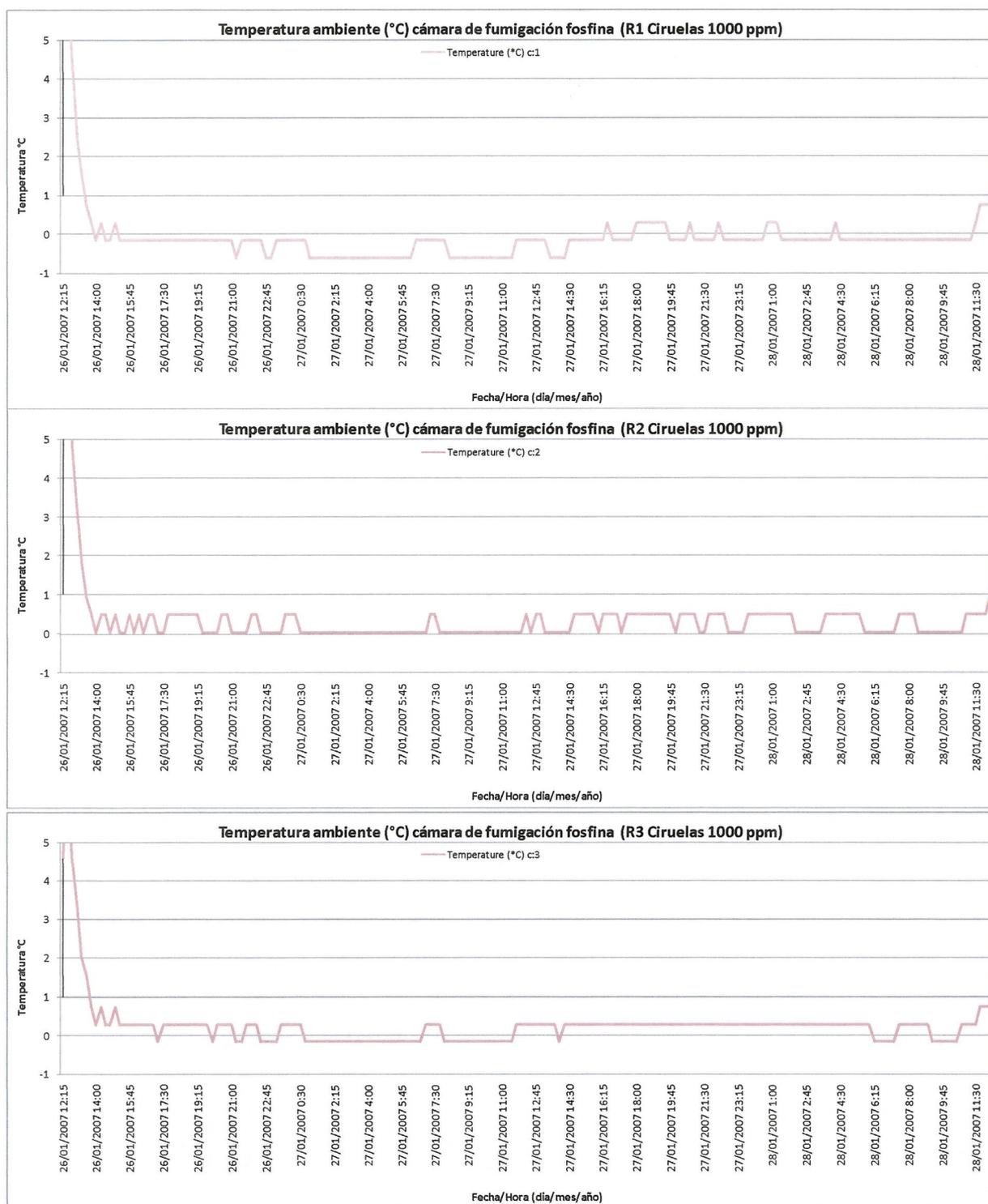


## 10.- Temperatura durazno 1500 ppm

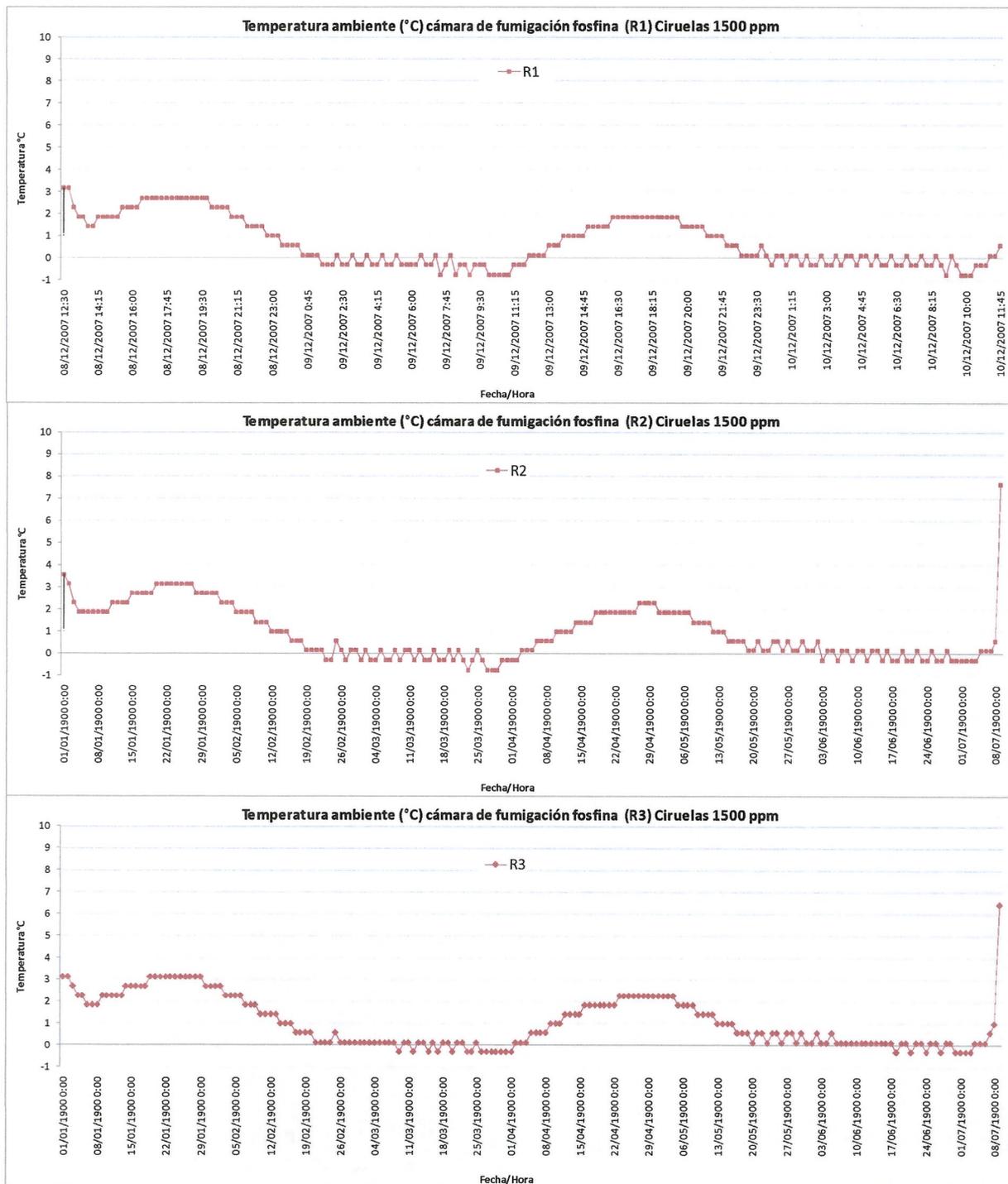


Registrador de cámara 3 no registra datos.

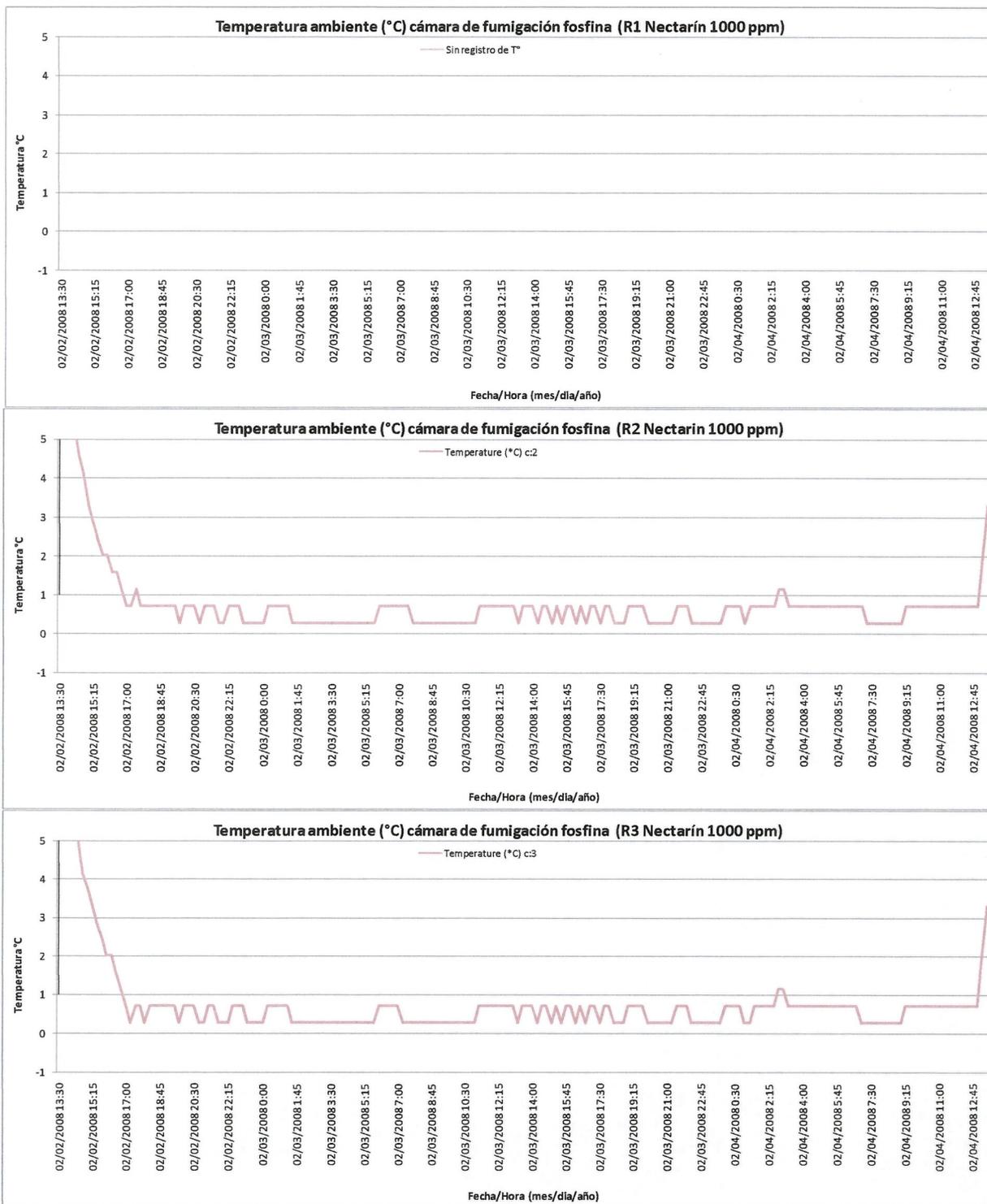
## 11.- Temperatura ciruela 1000 ppm



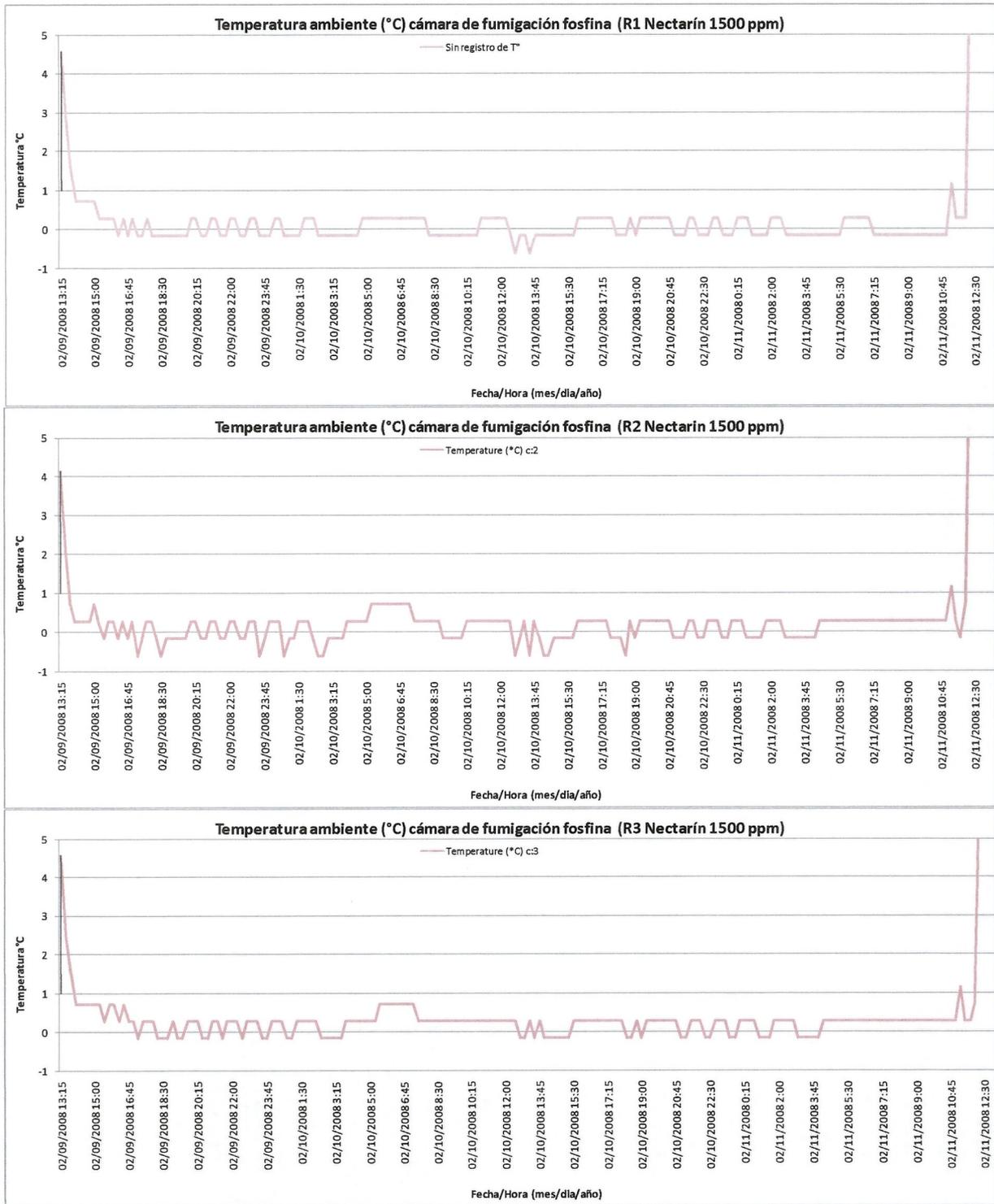
## 12.- Temperatura ciruela 1500 ppm



### 13.- Temperatura nectarin 1000 ppm



# 14.- Temperatura nectarin 1500 ppm



## **APÉNDICE 4.**

**ESTUDIO DE VALIDACIÓN EN LA TOMA DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE FOSFINA.**



# **APÉNDICE 5.**

## **IMÁGENES**



**Imagen 1.** Implementos para la fumigación con fosfina. De Izquierda a derecha: Geringas cromatográfica, mangueras de conexión entre cámara y geringas, bomba Drugger y tubos colorimétricos Drugger para medición de fosfina.



**Imagen 2.** Cámara de fumigación de 28,3 L



**Imagen 3.** Bomba Drugger con tubo Drugger colorimétrico.



**Imagen 4.** Proceso de extracción de fosfina desde cilindro presurizado.



**Imagen 5.** Cámara de 28,3 L con peras en proceso de fumigación.



**Imagen 6.** Frascos para almacenamiento de muestras de fruta fumigada con fosfina.

**APÉNDICE 6.**  
**ANÁLISIS ESTADÍSTICOS**

## 1.- UVA DE MESA 1000 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1000 ppm)

Independent variable: Horas

Exponential model:  $Y = \exp(a + b \cdot X)$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	4.8871	0.0762942	64.056	0.0000
Slope	-0.0356706	0.00189543	-18.8193	0.0000

NOTE: intercept = ln(a)

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	13.5159	1	13.5159	354.17	0.0000
Residual	0.496112	13	0.0381625		
Total (Corr.)	14.012	14			

Correlation Coefficient = -0.982137

R-squared = 96.4594 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 96.187 percent

Standard Error of Est. = 0.195352

Mean absolute error = 5670.39

Durbin-Watson statistic = 0.47444 (P=65.3247)

Lag 1 residual autocorrelation = 61.8739

## 2.- UVA DE MESA 1500 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1500 ppm)

Independent variable: Horas

Exponential model:  $Y = \exp(a + b \cdot X)$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	4.86653	0.171351	28.401	0.0000
Slope	-0.0405864	0.0046368	-8.75311	0.0000

NOTE: intercept = ln(a)

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	14.4141	1	14.4141	76.62	0.0000
Residual	2.25758	12	0.188132		
Total (Corr.)	16.6717	13			

Correlation Coefficient = -0.929831

R-squared = 86.4586 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 85.3301 percent

Standard Error of Est. = 0.433741

Mean absolute error = 0.32264

Durbin-Watson statistic = 1.70316 (P=0.1844)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.119993

### 3.- MANZANAS 1000 PPM

#### Simple Regression - B.ppb PH3 vs. B.horas

Dependent variable: B.ppb PH3 (1000 ppm manzanas)

Independent variable: B.horas

Logarithmic-Y squared-X:  $Y = \exp(a + b \cdot X^2)$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	4.80122	0.165679	28.9791	0.0000
Slope	-0.00133601	0.0000649693	-20.5637	0.0000

NOTE: intercept = ln(a)

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	103.829	1	103.829	422.86	0.0000
Residual	3.19198	13	0.245537		
Total (Corr.)	107.021	14			

Correlation Coefficient = -0.984974

R-squared = 97.0174 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 96.788 percent

Standard Error of Est. = 0.495517

Mean absolute error = 0.394851

Durbin-Watson statistic = 1.08635 (P=0.0122)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.412951

### 4.- MANZANAS 1500 PPM

#### Simple Regression - untitled.ppb PH3 vs. untitled.horas

Dependent variable: untitled.ppb\_PH3 (1500 ppb manzanas)

Independent variable: untitled.horas

Logarithmic-X model:  $Y = a + b \cdot \ln(X)$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	660.879	45.2249	14.6132	0.0000
Slope	-159.025	14.3137	-11.11	0.0000

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	736937.	1	736937.	123.43	0.0000
Residual	71644.7	12	5970.39		
Total (Corr.)	808582.	13			

Correlation Coefficient = -0.95467

R-squared = 91.1395 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 90.4011 percent

Standard Error of Est. = 77.2683

Mean absolute error = 54.1194

Durbin-Watson statistic = 2.31423 (P=0.6225)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.211238

## 5.- PERAS 1000 PPM

### Simple Regression - C.ppb PH3 vs. C.Horas

Dependent variable: C.ppb PH3 (peras)

Independent variable: C.Horas (peras)

Logarithmic-Y square root-X model:  $Y = \exp(a + b \cdot \sqrt{X})$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	3.85304	0.825796	4.66585	0.0004
Slope	-0.736659	0.150269	-4.90227	0.0003

NOTE: intercept = ln(a)

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	61.9844	1	61.9844	24.03	0.0003
Residual	33.5298	13	2.57922		
Total (Corr.)	95.5142	14			

Correlation Coefficient = -0.805577

R-squared = 64.8955 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 62.1951 percent

Standard Error of Est. = 1.60599

Mean absolute error = 1.03316

Durbin-Watson statistic = 1.65525 (P=0.1573)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.167707

## 6.- PERAS 1500 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. C.Horas

Dependent variable: \_ppb\_PH3 (peras)

Independent variable: C.Horas (peras)

Logarithmic-Y square root-X model:  $Y = \exp(a + b \cdot \sqrt{X})$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	6.86726	0.50427	13.6182	0.0000
Slope	-1.12689	0.0917614	-12.2806	0.0000

NOTE: intercept = ln(a)

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	145.047	1	145.047	150.81	0.0000
Residual	12.5029	13	0.961764		
Total (Corr.)	157.55	14			

Correlation Coefficient = -0.959501

R-squared = 92.0641 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 91.4537 percent

Standard Error of Est. = 0.980696

Mean absolute error = 0.776716

Durbin-Watson statistic = 1.22046 (P=0.0257)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.378533

## 7.- Kiwi 1000 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1000 ppm)

Independent variable: Horas

Reciprocal-X model:  $Y = a + b/X$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	-0.276019	1.22029	-0.226191	0.8246
Slope	45.3829	2.68844	16.8807	0.0000

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	4455.56	1	4455.56	284.96	0.0000
Residual	203.265	13	15.6358		
Total (Corr.)	4658.83	14			

Correlation Coefficient = 0.977942

R-squared = 95.637 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 95.3014 percent

Standard Error of Est. = 3.95421

Mean absolute error = 2.40306

Durbin-Watson statistic = 2.67094 (P=0.8686)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.369178

## 8.- Kiwi 1500 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1500 ppm)

Independent variable: Horas

Reciprocal-X model:  $Y = a + b/X$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	0.0451608	4.81688	0.00937553	0.9927
Slope	127.649	10.6121	12.0286	0.0000

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	35249.3	1	35249.3	144.69	0.0000
Residual	3167.14	13	243.626		
Total (Corr.)	38416.4	14			

Correlation Coefficient = 0.957892

R-squared = 91.7558 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 91.1216 percent

Standard Error of Est. = 15.6085

Mean absolute error = 10.0089

Durbin-Watson statistic = 2.40715 (P=0.7117)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.392014

## 9.- Durazno 1000 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1000 ppm durazos)

Independent variable: Horas

S-curve model:  $Y = \exp(a + b/X)$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	-2.58403	0.0982352	-26.3045	0.0000
Slope	4.96614	0.216423	22.9464	0.0000

NOTE: intercept = ln(a)

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	53.3528	1	53.3528	526.54	0.0000
Residual	1.31726	13	0.101327		
Total (Corr.)	54.6701	14			

Correlation Coefficient = 0.987879

R-squared = 97.5905 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 97.4052 percent

Standard Error of Est. = 0.31832

Mean absolute error = 0.239707

Durbin-Watson statistic = 0.820297 (P=0.0018)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.570315

## 10.- Durazno 1500 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1500 ppm durazos)

Independent variable: Horas

Square root-Y reciprocal-X model:  $Y = (a + b/X)^2$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	0.148161	0.0550991	2.689	0.0186
Slope	2.96558	0.121389	24.4303	0.0000

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	19.0256	1	19.0256	596.84	0.0000
Residual	0.414404	13	0.0318772		
Total (Corr.)	19.44	14			

Correlation Coefficient = 0.989284

R-squared = 97.8683 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 97.7043 percent

Standard Error of Est. = 0.178542

Mean absolute error = 0.130479

Durbin-Watson statistic = 0.680695 (P=0.0004)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.637387

## 11.- Ciruela 1000 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb\_PH3 (1000 ppm ciruelas)

Independent variable: Horas

Reciprocal-X model:  $Y = a + b/X$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	5.19298	10.0194	0.518293	0.6130
Slope	244.236	22.0739	11.0645	0.0000

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	129044.	1	129044.	122.42	0.0000
Residual	13703.1	13	1054.09		
Total (Corr.)	142747.	14			

Correlation Coefficient = 0.950791

R-squared = 90.4004 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 89.662 percent

Standard Error of Est. = 32.4667

Mean absolute error = 20.3367

Durbin-Watson statistic = 2.60186 (P=0.8339)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.327699

## 12.- Ciruela 1500 PPM

### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1000 ppm (Ciruelas))

Independent variable: Horas

Reciprocal-X model:  $Y = a + b/X$

#### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	6.6443	9.96886	0.666505	0.5167
Slope	218.627	21.9625	9.95453	0.0000

#### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	103401.	1	103401.	99.09	0.0000
Residual	13565.2	13	1043.48		
Total (Corr.)	116966.	14			

Correlation Coefficient = 0.940226

R-squared = 88.4025 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 87.5103 percent

Standard Error of Est. = 32.3029

Mean absolute error = 20.8793

Durbin-Watson statistic = 2.28958 (P=0.6241)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.169143

### 13.- Nectarin 1000 PPM

#### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1000 ppm nectarines)

Independent variable: Horas

Reciprocal-X model:  $Y = a + b/X$

##### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	3.27093	2.278	1.43588	0.1747
Slope	57.8161	5.0187	11.5201	0.0000

##### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	7231.31	1	7231.31	132.71	0.0000
Residual	708.345	13	54.4881		
Total (Corr.)	7939.66	14			

Correlation Coefficient = 0.95435

R-squared = 91.0784 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 90.3921 percent

Standard Error of Est. = 7.3816

Mean absolute error = 5.61689

Durbin-Watson statistic = 2.48558 (P=0.7649)

Lag 1 residual autocorrelation = -0.394729

### 14.- Nectarin 1500 PPM

#### Simple Regression - ppb PH3 vs. Horas

Dependent variable: ppb PH3 (1500 ppm nectarines)

Independent variable: Horas

S-curve model:  $Y = \exp(a + b/X)$

##### Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
Intercept	2.14691	0.0809128	26.5336	0.0000
Slope	2.7469	0.17826	15.4095	0.0000

NOTE: intercept = ln(a)

##### Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	16.3232	1	16.3232	237.45	0.0000
Residual	0.893655	13	0.0687427		
Total (Corr.)	17.2169	14			

Correlation Coefficient = 0.973701

R-squared = 94.8094 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 94.4101 percent

Standard Error of Est. = 0.262188

Mean absolute error = 0.192421

Durbin-Watson statistic = 1.48104 (P=0.0909)

Lag 1 residual autocorrelation = 0.0905791

15.- Análisis de varianza para estudio de validación en la toma de muestras para análisis.

ANOVA Table for Concentración fosfina con fruta by Tiempo evaluación

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Between groups	8945.4	3	2981.8	4.83	0.0151
Within groups	9265.55	15	617.703		
Total (Corr.)	18210.9	18			

Multiple Range Tests for Concentración fosfina con fruta by Tiempo evaluación

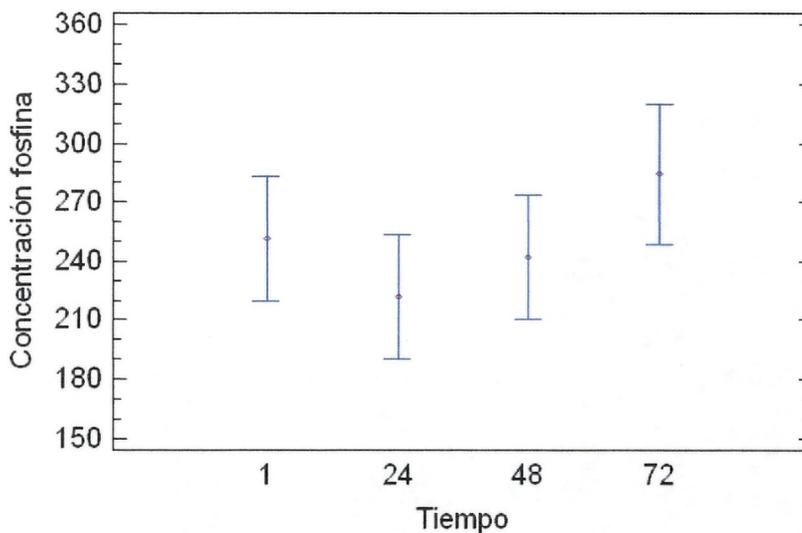
Method: 99.0 percent Scheffe

Level	Count	Mean	Homogeneous Groups
24	5	221.8	X
48	5	241.8	X
1	5	251.6	X
72	4	284.25	X

Contrast	Sig.	Difference	+/- Limits
1 - 24		29.8	63.3663
1 - 48		9.8	63.3663
1 - 72		-32.65	67.2101
24 - 48		-20.0	63.3663
24 - 72		-62.45	67.2101
48 - 72		-42.45	67.2101

\* denotes a statistically significant difference.

Means and 99.0 Percent Scheffe Intervals



## **APÉNDICE 7.**

**Fichas de participantes**

<b>Nombre</b>	David
<b>Apellido Paterno</b>	Castro
<b>Apellido Materno</b>	Da Costa
<b>RUT Personal</b>	
<b>Nombre de la Organización donde trabaja</b>	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
<b>RUT de la Organización</b>	72,173,800-0
<b>Tipo de Organización</b>	Privada
<b>Cargo o Actividad que desarrolla en ella</b>	Jefe Area Cuarentenaria
<b>Dirección (Laboral)</b>	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
<b>Pais</b>	Chile
<b>Región</b>	Metropolitada
<b>Ciudad o Comuna</b>	Providencia
<b>Fono</b>	2316094
<b>Fax</b>	2317270
<b>E-mail</b>	<a href="mailto:dcastro@fdf.cl">dcastro@fdf.cl</a>
<b>Web</b>	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
<b>Genero</b>	Masculino
<b>Etnia</b>	Sin clasificar
<b>Tipo</b>	Profesional

<b>Nombre</b>	Adrian
<b>Apellido Paterno</b>	Wagner
<b>Apellido Materno</b>	Vogel
<b>RUT Personal</b>	
<b>Nombre de la Organización donde trabaja</b>	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
<b>RUT de la Organización</b>	72,173,800-0
<b>Tipo de Organización</b>	Privada
<b>Cargo o Actividad que desarrolla en ella</b>	Ingeniero Agronomo
<b>Dirección (Laboral)</b>	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
<b>Pais</b>	Chile
<b>Región</b>	Metropolitada
<b>Ciudad o Comuna</b>	Providencia
<b>Fono</b>	2316094
<b>Fax</b>	2317270
<b>E-mail</b>	<a href="mailto:awagner@fdf.cl">awagner@fdf.cl</a>
<b>Web</b>	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
<b>Genero</b>	Masculino
<b>Etnia</b>	Sin clasificar
<b>Tipo</b>	Profesional

<b>Nombre</b>	Maria Carola
<b>Apellido Paterno</b>	Toledo
<b>Apellido Materno</b>	Espinoza
<b>RUT Personal</b>	
<b>Nombre de la Organización donde trabaja</b>	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
<b>RUT de la Organización</b>	72,173,800-0
<b>Tipo de Organización</b>	Privada
<b>Cargo o Actividad que desarrolla en ella</b>	Tecnico en Proyecto
<b>Dirección (Laboral)</b>	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
<b>Pais</b>	Chile
<b>Región</b>	Metropolitada
<b>Ciudad o Comuna</b>	Providencia
<b>Fono</b>	2316094
<b>Fax</b>	2317270
<b>Web</b>	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
<b>Genero</b>	Femenino
<b>Etnia</b>	Sin clasificar
<b>Tipo</b>	Tecnico

<b>Nombre</b>	Pamela
<b>Apellido Paterno</b>	Acevedo
<b>Apellido Materno</b>	Chaparro
<b>RUT Personal</b>	
<b>Nombre de la Organización donde trabaja</b>	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
<b>RUT de la Organización</b>	72,173,800-0
<b>Tipo de Organización</b>	Privada
<b>Cargo o Actividad que desarrolla en ella</b>	Tecnico en Proyecto
<b>Dirección (Laboral)</b>	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
<b>Pais</b>	Chile
<b>Región</b>	Metropolitada
<b>Ciudad o Comuna</b>	Providencia
<b>Fono</b>	2316094
<b>Fax</b>	2317270
<b>Web</b>	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
<b>Genero</b>	Femenino
<b>Etnia</b>	Sin clasificar
<b>Tipo</b>	Tecnico

<b>Nombre</b>	Jessica
<b>Apellido Paterno</b>	Millar
<b>Apellido Materno</b>	Arellano
<b>RUT Personal</b>	
<b>Nombre de la Organización donde trabaja</b>	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
<b>RUT de la Organización</b>	72,173,800-0
<b>Tipo de Organización</b>	Privada
<b>Cargo o Actividad que desarrolla en ella</b>	Ingeniero Agricola
<b>Dirección (Laboral)</b>	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
<b>Pais</b>	Chile
<b>Región</b>	Metropolitada
<b>Ciudad o Comuna</b>	Providencia
<b>Fono</b>	2316094
<b>Fax</b>	2317270
<b>Web</b>	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
<b>Genero</b>	Femenino
<b>Etnia</b>	Sin clasificar
<b>Tipo</b>	Profesional

<b>Nombre</b>	Victor
<b>Apellido Paterno</b>	Vidal
<b>Apellido Materno</b>	Becerra
<b>RUT Personal</b>	
<b>Nombre de la Organización donde trabaja</b>	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
<b>RUT de la Organización</b>	72,173,800-0
<b>Tipo de Organización</b>	Privada
<b>Cargo o Actividad que desarrolla en ella</b>	Asistente Contable
<b>Dirección (Laboral)</b>	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
<b>Pais</b>	Chile
<b>Región</b>	Metropolitada
<b>Ciudad o Comuna</b>	Providencia
<b>Fono</b>	2316094
<b>Fax</b>	2317270
<b>E-mail</b>	<a href="mailto:vvidal@fdf.cl">vvidal@fdf.cl</a>
<b>Web</b>	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
<b>Genero</b>	Masculino
<b>Etnia</b>	Sin clasificar
<b>Tipo</b>	Tecnico

Nombre	Joanna
Apellido Paterno	Burgos
Apellido Materno	Suarez
RUT Personal	
Nombre de la Organización donde trabaja	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
RUT de la Organización	72,173,800-0
Tipo de Organización	Privada
Tipo Entidad	6
Cargo o Actividad que desarrolla en ella	Asistente Contable
Dirección (Laboral)	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
Pais	Chile
Región	Metropolitada
Ciudad o Comuna	Providencia
Fono	2316094
Fax	2317270
E-mail	<a href="mailto:jburos@fdf.cl">jburos@fdf.cl</a>
Web	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
Genero	Femenino
Etnia	Sin clasificar
Tipo	Tecnico

<b>Nombre</b>	Karla
<b>Apellido Paterno</b>	Leon
<b>Apellido Materno</b>	Coldeira
<b>RUT Personal</b>	
<b>Nombre de la Organización donde trabaja</b>	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
<b>RUT de la Organización</b>	72,173,800-0
<b>Tipo de Organización</b>	Privada
<b>Cargo o Actividad que desarrolla en ella</b>	Asistente Contable
<b>Dirección (Laboral)</b>	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
<b>Pais</b>	Chile
<b>Región</b>	Metropolitada
<b>Ciudad o Comuna</b>	Providencia
<b>Fono</b>	2316094
<b>Fax</b>	2317270
<b>E-mail</b>	<a href="mailto:kleon@fdf.cl">kleon@fdf.cl</a>
<b>Web</b>	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
<b>Genero</b>	Femenino
<b>Etnia</b>	Sin clasificar
<b>Tipo</b>	Tecnico

<b>Nombre</b>	Maria del Pilar
<b>Apellido Paterno</b>	Pascal
<b>Apellido Materno</b>	Ruiz
<b>RUT Personal</b>	
<b>Nombre de la Organización donde trabaja</b>	Fundacion Para el Desarrollo Fruticola
<b>RUT de la Organización</b>	72,173,800-0
<b>Tipo de Organización</b>	Privada
<b>Cargo o Actividad que desarrolla en ella</b>	Secretaria
<b>Dirección (Laboral)</b>	Av. Pedro de Valdivia 0193 OF. 22
<b>Pais</b>	Chile
<b>Región</b>	Metropolitada
<b>Ciudad o Comuna</b>	Providencia
<b>Fono</b>	2316094
<b>Fax</b>	2317270
<b>E-mail</b>	<a href="mailto:central@fdf.cl">central@fdf.cl</a>
<b>Web</b>	<a href="http://www.fdf.cl">www.fdf.cl</a>
<b>Genero</b>	Femenino
<b>Etnia</b>	Sin clasificar
<b>Tipo</b>	Tecnico

## **Apendice 8**

**Material de difusión : Presentaciones en Seminario**

SITUACION ACTUAL DEL USO DE LA FOSFINA  
EN FRUTA FRESCA DE EXPORTACION

---

DAVID CASTRO DA COSTA  
FDF  
JULIO 2008

## NORMA OFICIAL MEXICO

CONCENTRACION DE FOSFINA : PLAN DE TRABAJO EXPORTACIONES A MEXICO  
POMACEAS Y CAROZOS

	ALTERNATIVA 1	ALTERNATIVA 2
CONCENTRACION MINIMA	1000 ppm	1000 ppm
TIEMPO MINIMO DE EXPOSICION	24 HRS	6 HRS
TEMPERATURA MINIMA DE PULPA	0°C	16°C

## NORMA OFICIAL IRAN

### CONCENTRACION DE FOSFINA: PLAN DE TRABAJO EXPORTACIONES A IRAN

TEMPERATURA	CONCENTRACION	TIEMPO DE EXPOSICION
-1,5°C a 5°C	2.100 a 3.500 ppm	48 A 72 HRS

## NORMA OFICIAL SRI LANKA

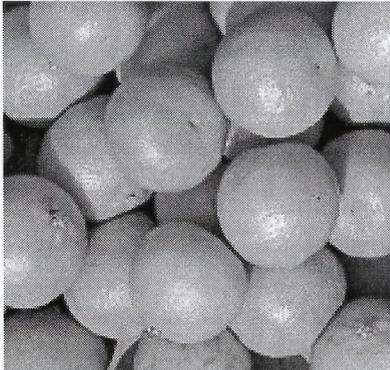
### CONCENTRACION DE FOSFINA: PLAN DE TRABAJO EXPORTACIONES A SRI LANKA

TEMPERATURA	CONCENTRACION	TIEMPO DE EXPOSICION
16°C a 18°C	1500 ppm	72 HRS

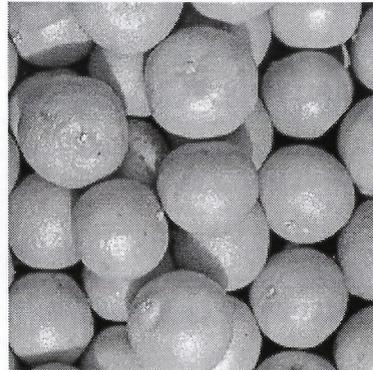
# TRATAMIENTO CON FOSFINA EN MANDARINAS

(Ref. Proyecto Asoex 2005)

TRATADO

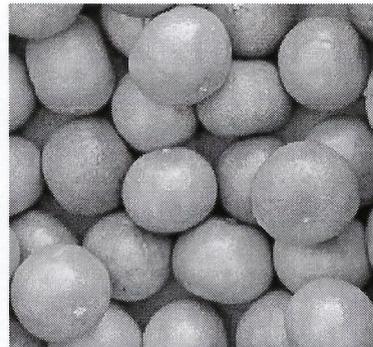
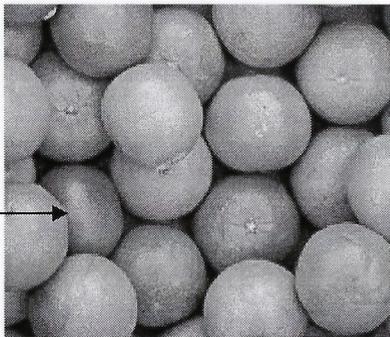


CONTROL

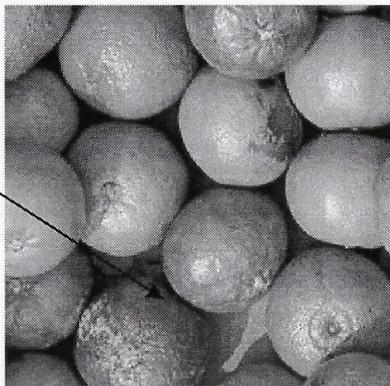


**Mandarinas var. Clemenule  
(1000 ppm/72 hrs a 5°C)  
14 días frío más 5 días T° amb.**

**Sin daño fitototóxico**



**Mandarinas var. Clemevilla  
(Nova) (1000 ppm/72 hrs a 5°C)  
14 días frío más 5 días T° amb**

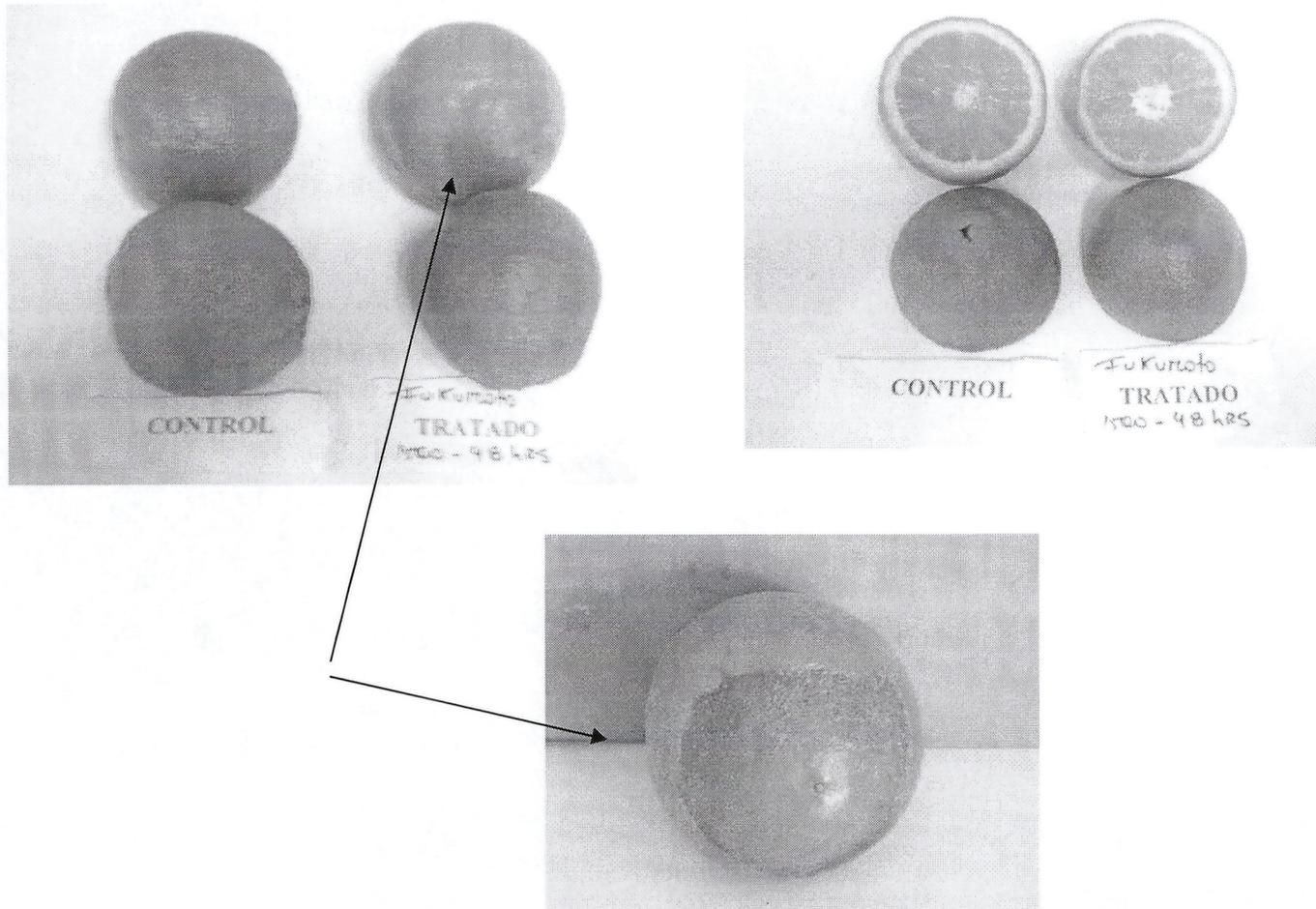


**Mandarinas var. Fortune  
(1000 ppm/72 hrs a 5°C)  
14 días frío más 5 días T° amb**

# TRATAMIENTO CON FOSFINA EN NARANJAS

(Ref. Ensayo preliminar FDF 2007)

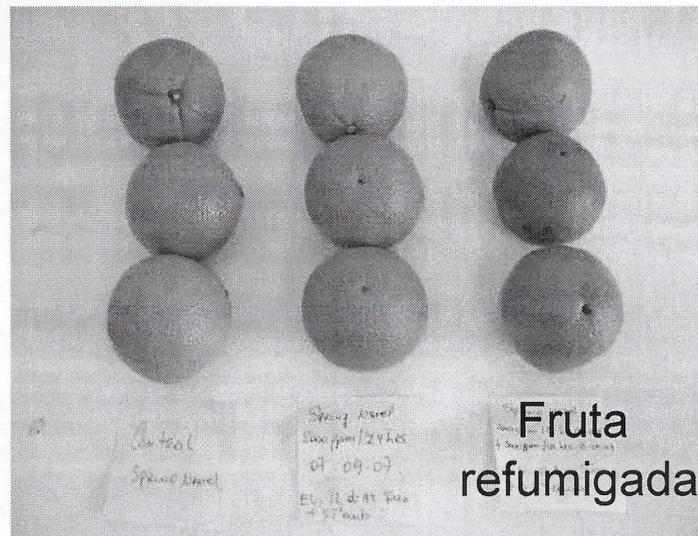
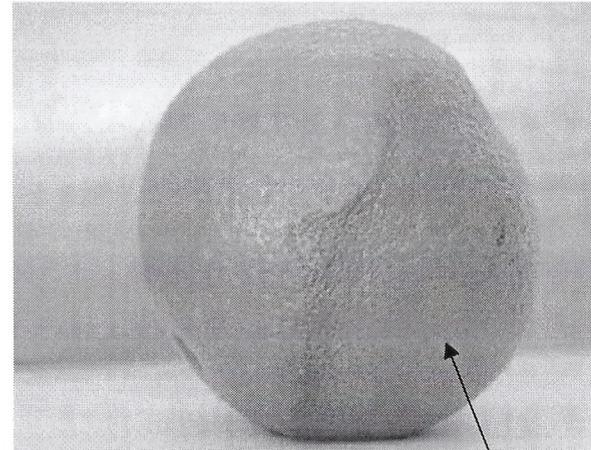
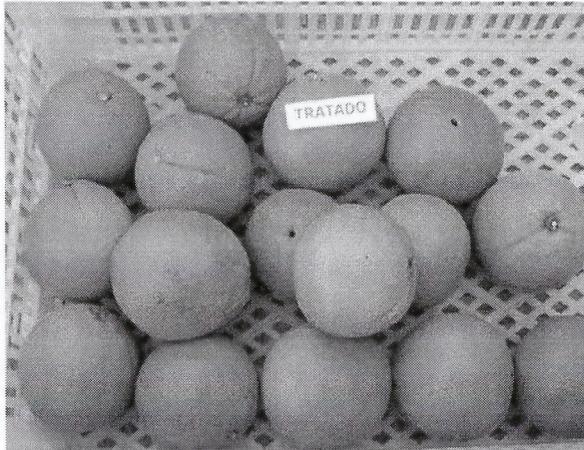
Var. Fukumoto(1500 ppm/ 48 hrs a 5°C)  
12 días frío más 5 días a T° amb.



# TRATAMIENTO CON FOSFINA EN NARANJAS

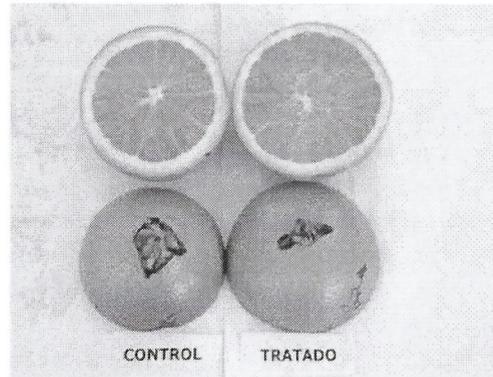
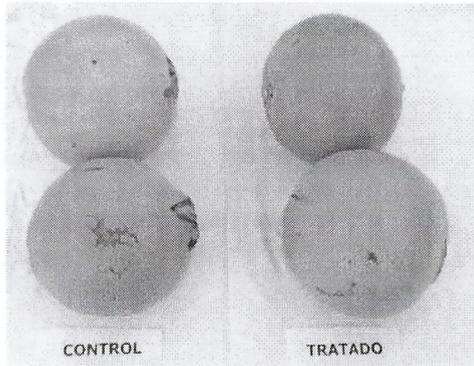
(Ref. Ensayo preliminar FDF 2007)

**Var. Spring Navel (1500 ppm/ 24 hrs a 5°C)  
12 días frío más 5 días a T° amb.**



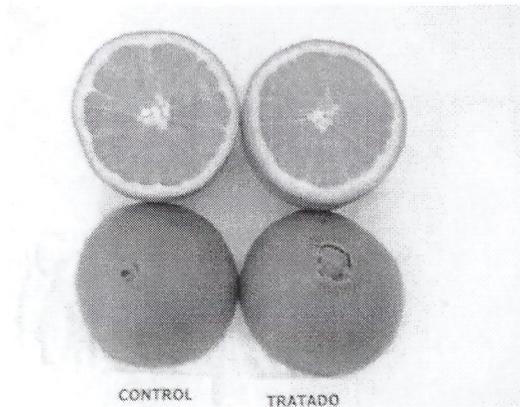
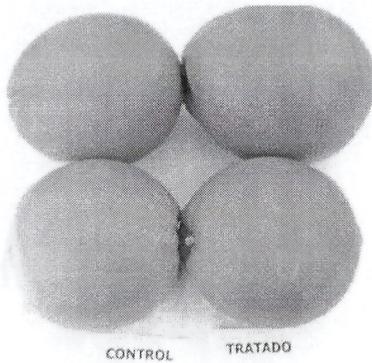
# TRATAMIENTO CON FOSFINA EN NARANJAS

(Ref. Ensayo preliminar FDF 2007)



**Var. Lane (1500 ppm/ 72 hrs a 5°C)  
12 días frío más 5 días a T° amb.**

**Sin daño fitototóxico**

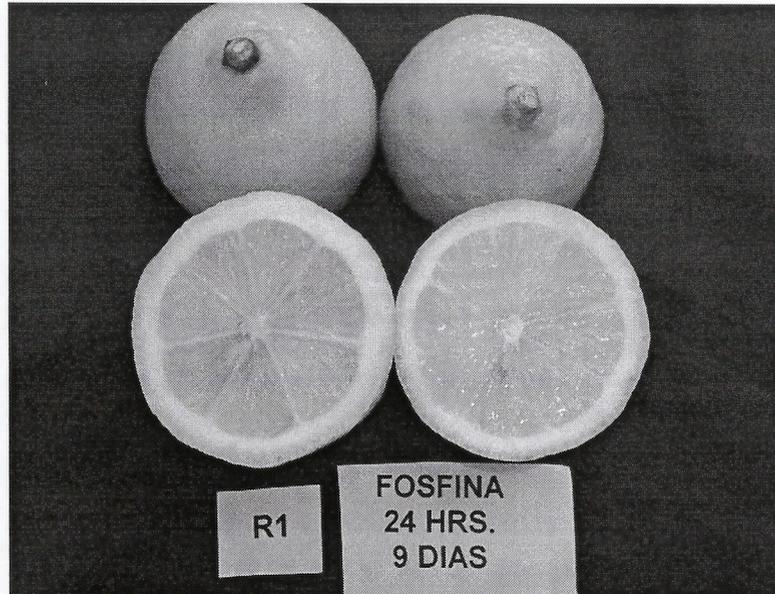


**Var. Parent (1500 ppm/ 72 hrs a 5°C)  
12 días frío más 5 días a T° amb.**

**Sin daño fitototóxico**

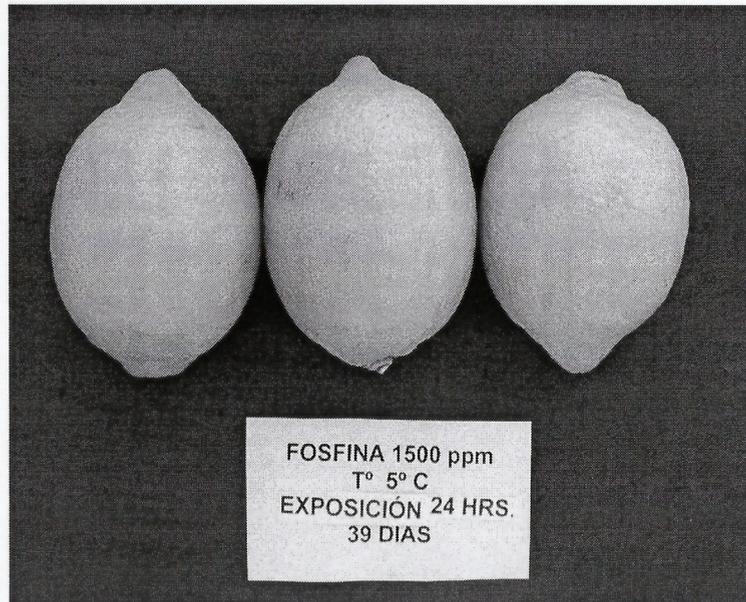
## TRATAMIENTO CON FOSFINA EN LIMONES

(Ref. Ensayo preliminar FDF 2006)

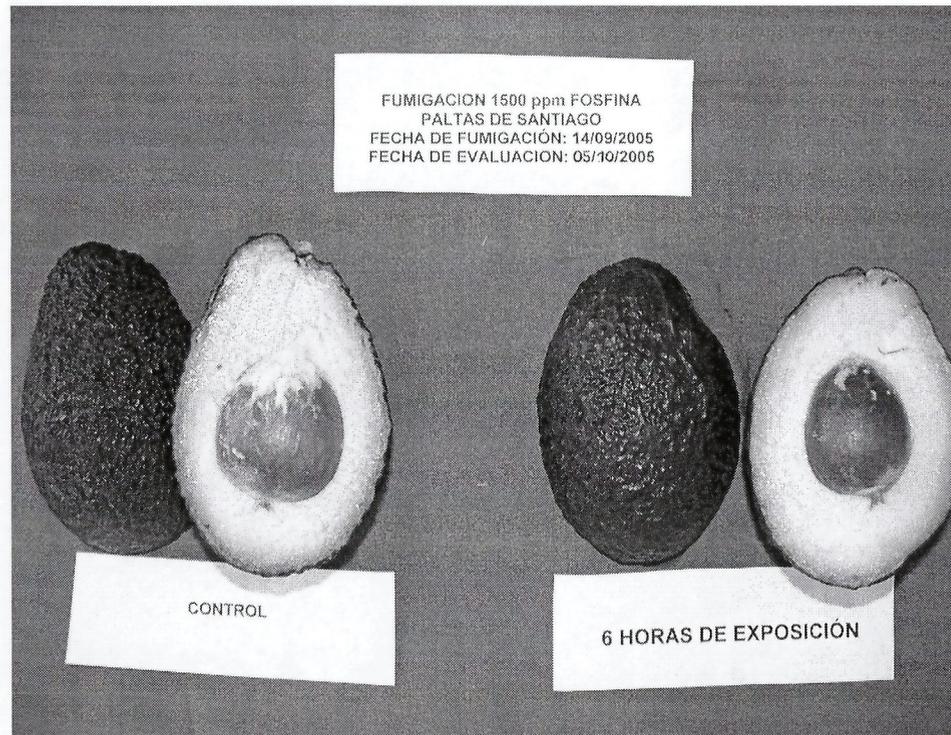


**Var. Génova (1500 ppm/ 24 hrs a 5°C)  
9 y 39 días post tratamiento**

**Sin daño fitototóxico**



(Ref. Ensayo preliminar FDF 2006)



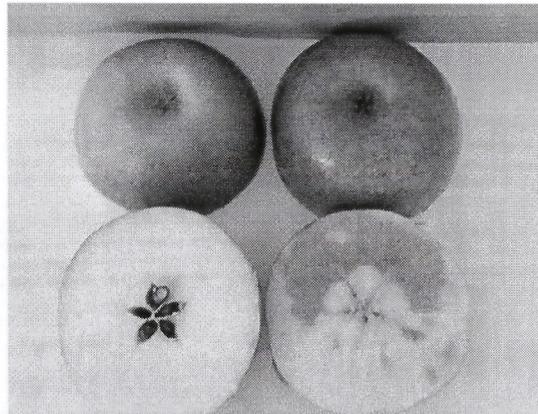
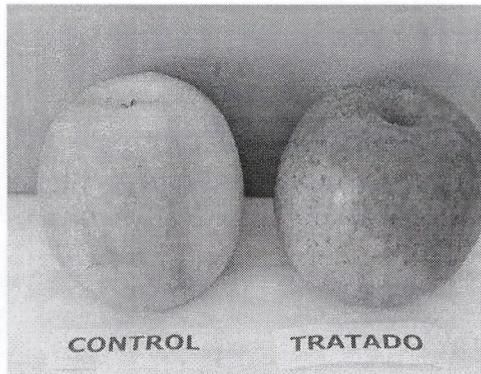
**Var. Hass (1500 ppm/ 6 hrs a 5°C)  
12 días frío más 5 días a T° amb.**

**Sin daño fitototóxico**



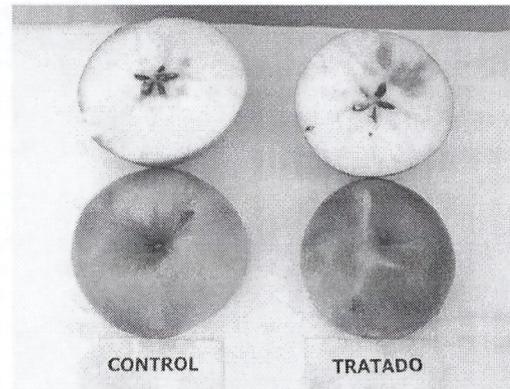
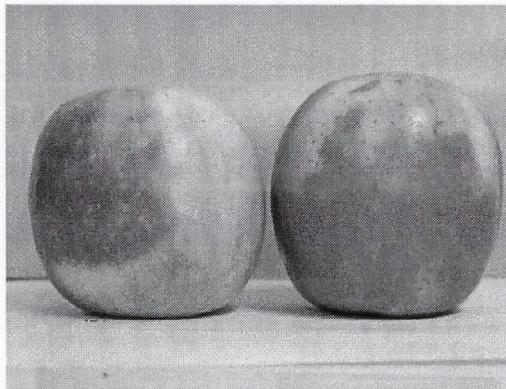
## TRATAMIENTO CON FOSFINA EN MANZANAS

(Ref. Ensayo preliminar FDF 2007)



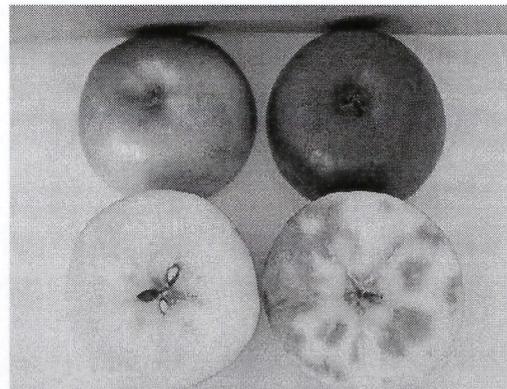
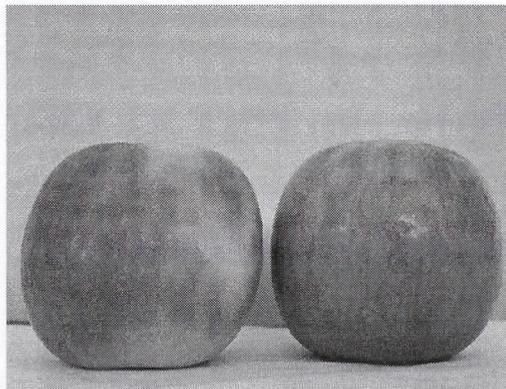
**Var. Pink Lady (2500 ppm/ 72 hrs a 5°C)  
12 días frío más 11 días a T° amb.**

**Lote1**



**Var. Pink Lady (2500 ppm/ 72 hrs a 5°C)  
12 días frío más 11 días a T° amb.**

**Lote 2**

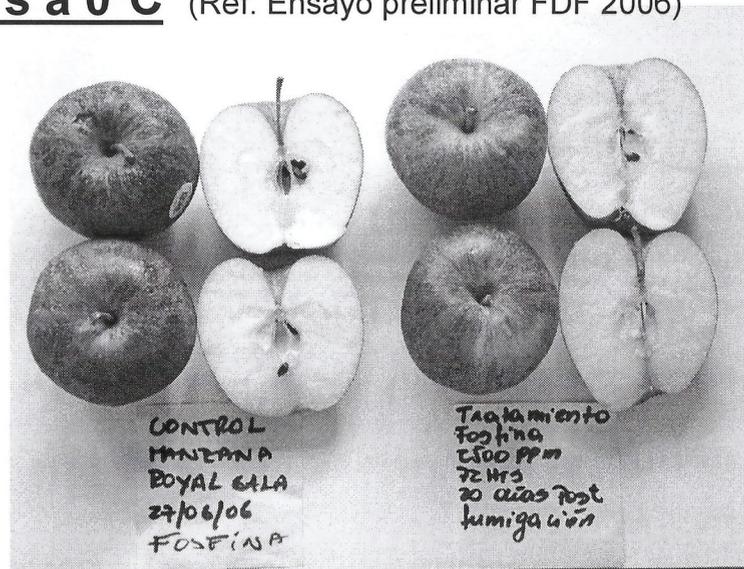
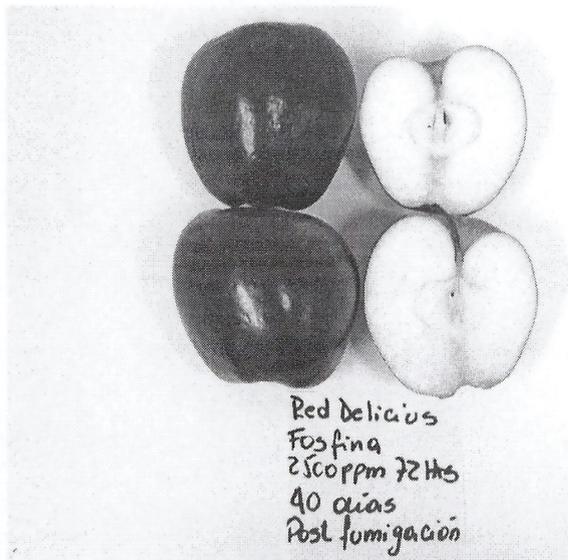


**Var. Pink Lady (2500 ppm/ 72 hrs a 5°C)  
12 días frío más 11 días a T° amb.**

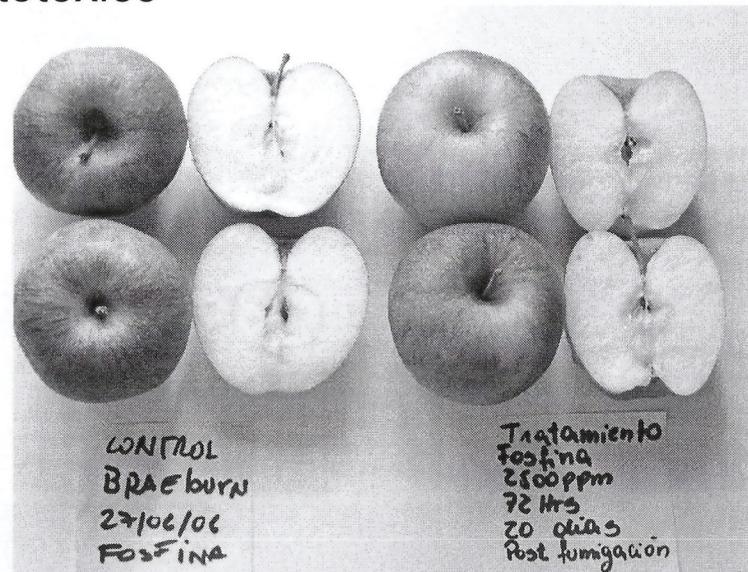
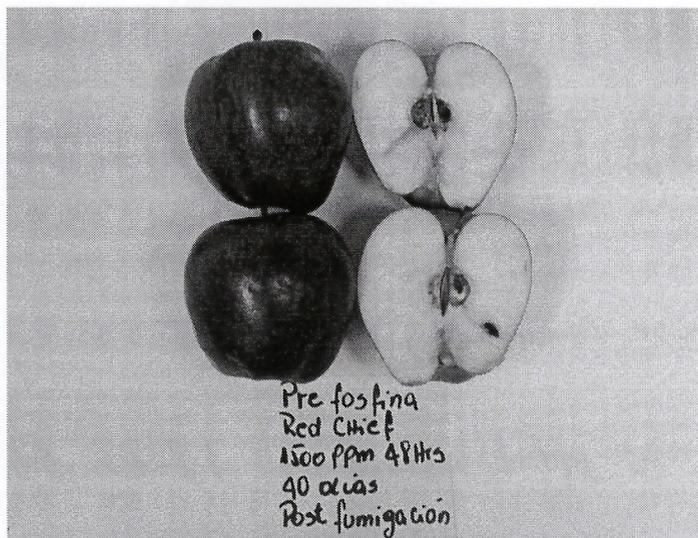
**Lote 3**

# TRATAMIENTO CON FOSFINA EN MANZANAS

2500 ppm /72 hrs a 0°C (Ref. Ensayo preliminar FDF 2006)

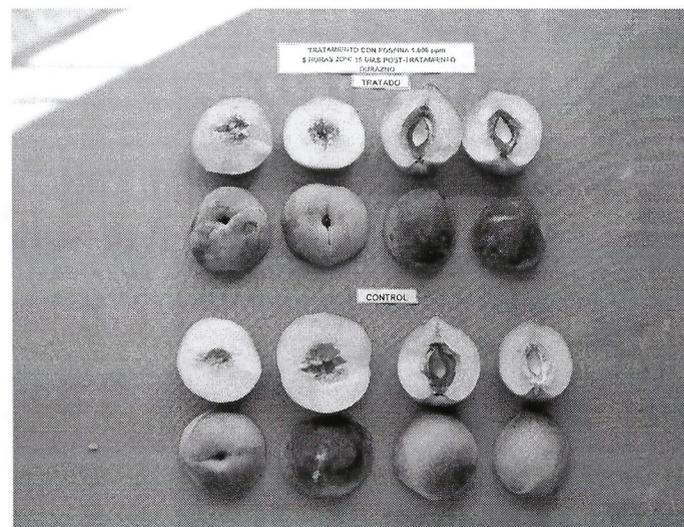
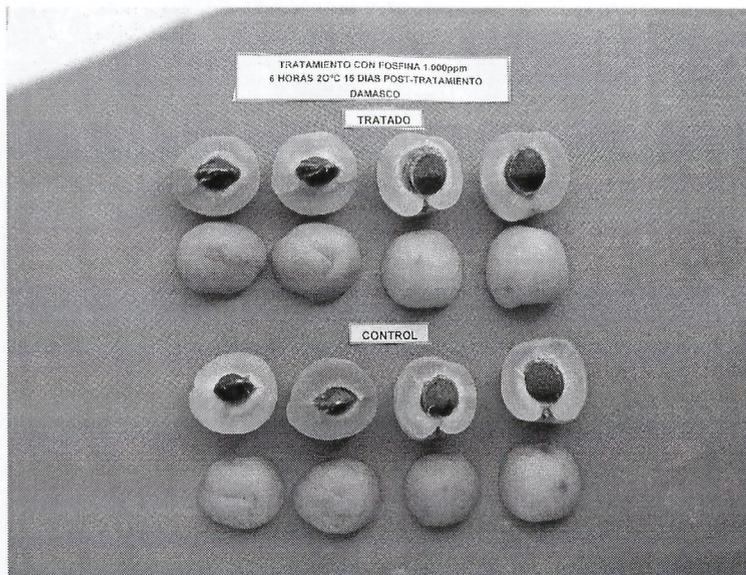


Sin daño fitotóxico

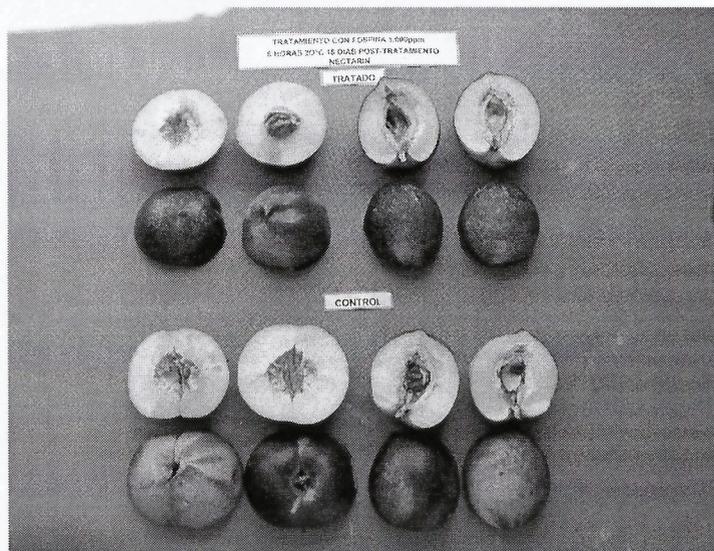


# TRATAMIENTO CON FOSFINA EN CAROZOS

(Ref. Ensayo México preliminar FDF 2006)



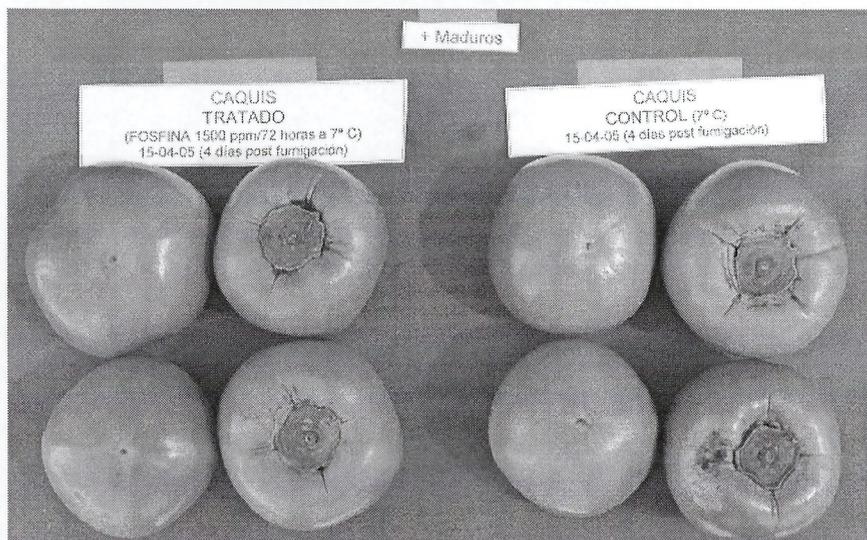
**(1000 ppm/ 6 hrs a 18°C)  
15 días post fumigación .**



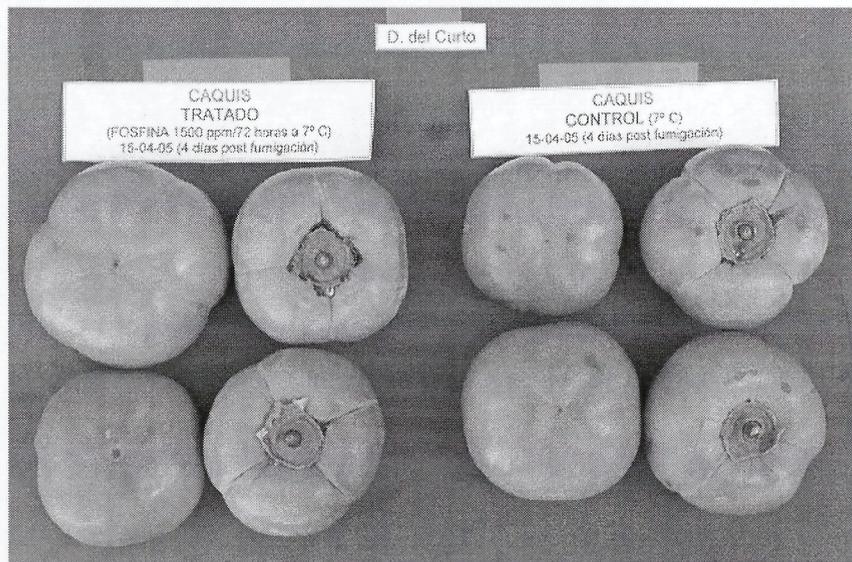
Sin daño fitototóxico

# TRATAMIENTO CON FOSFINA EN CAQUIS

(Ref. Ensayo preliminar FDF 2005)



**Var. Fuyu (1500 ppm/ 72 hrs a 7°C)  
4 días post fumigación**

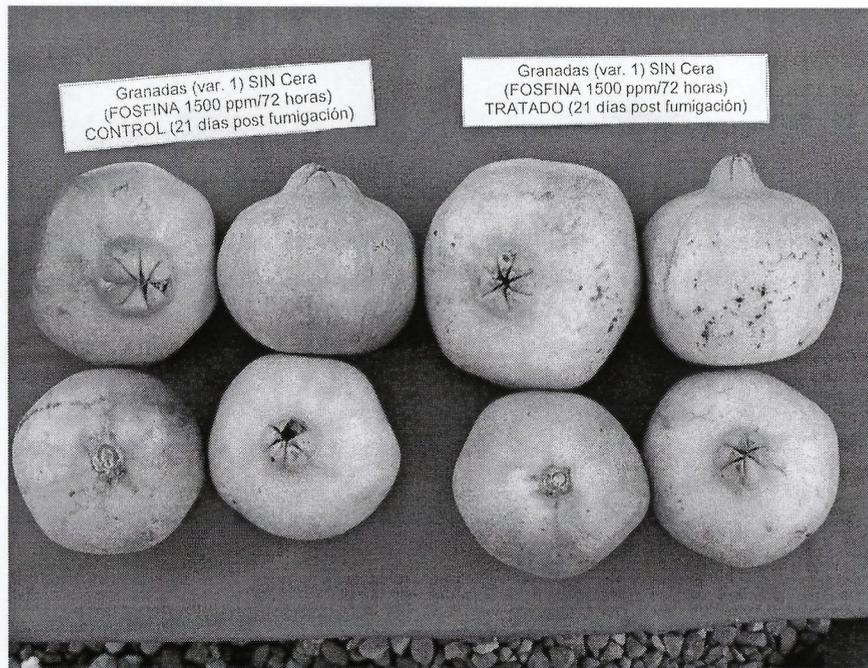


**Var. Giro (1500 ppm/ 72 hrs a 7°C)**

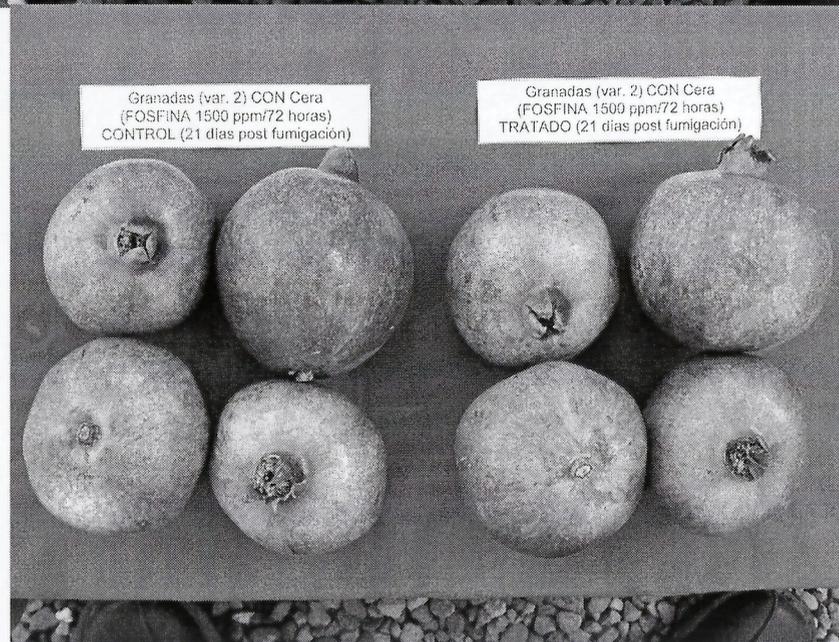
Sin daño fitototóxico



**Var. Giro (1500 ppm/ 24 hrs a 0,3°C)  
23 días post fumigación**



**(1500 ppm/ 72 hrs a 7°C)  
21 días post fumigación**



**Sin daño fitototóxico**

# Curvas de degradación de fosfina ( $\text{PH}_3$ ) en fruta fresca de exportación <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Estudio realizado en el marco del estudio: “Validación para el uso del gas fosfina (Fosforo de Hidrógeno) en especies frutales como alternativa a la utilización del bromuro de metilo”. Código FIA-ES-C-2005-1-A-004.

## Resultados

### 1.- Validación y metodología de análisis de residuos de fosfina en laboratorio

Se logró implementar y validar una metodología de análisis de residuos de **fosfina** en fruta fresca mediante un sistema cromatográfico de gases con detección termiónica específica (GC-TSD).

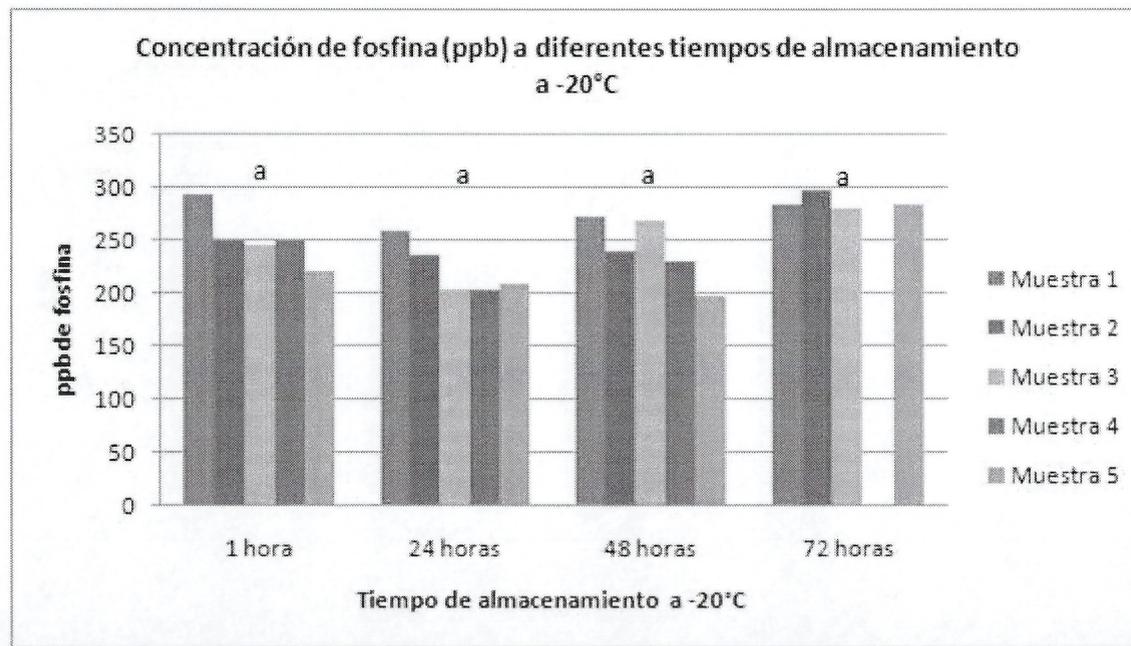
El método validado permite la determinación de fosfina de acuerdo con los requerimientos de **LMR** internacionales.

El límite de detección para la metodología es de 0,1 ppb y el límite de cuantificación de 10 ppb.

## Resultados

### 2.- Validación en la toma y almacenamiento de muestras para análisis de fosfina.

**Gráfico 1.** Concentraciones de fosfina (ppb) obtenidas en muestras con manzanas fumigadas con 1500 ppm por 48 horas y diferentes tiempos de almacenamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$ .



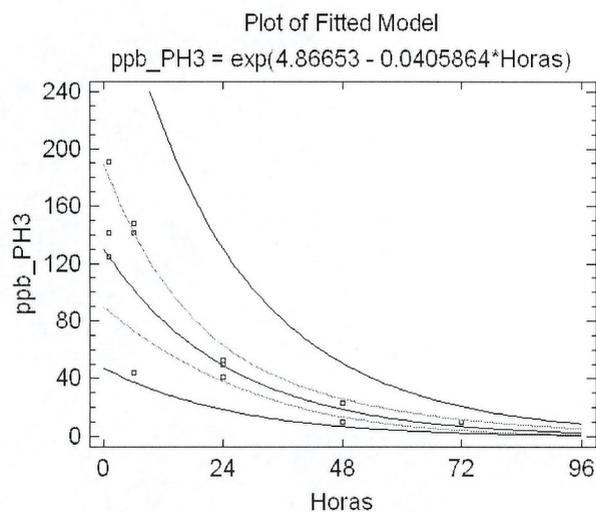
Valores seguidos de letras iguales no denotan diferencias estadísticas significativas (Método: 99.0 % Scheffe).

## Resultados

### 3.- Ensayos de decaimiento de fosfina en frutales.

#### Uva de mesa 1500 ppm. 48 horas.

**Gráfico 2.** Curva de decaimiento de fosfina en uva de mesa expresados en partes por billón (ppb) en uva de mesa (var. Crimson Seedless).



Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	124,7	190,7	141,3	152,2
6	141,1	147,6	43,6	110,8
24	52,8	41	49,4	47,7
48	< 10	< 10	22,9	14,3
72	< 10	< 10	Dato erratico	10,0

Exponencial  
 $R^2 = 85,3\%$

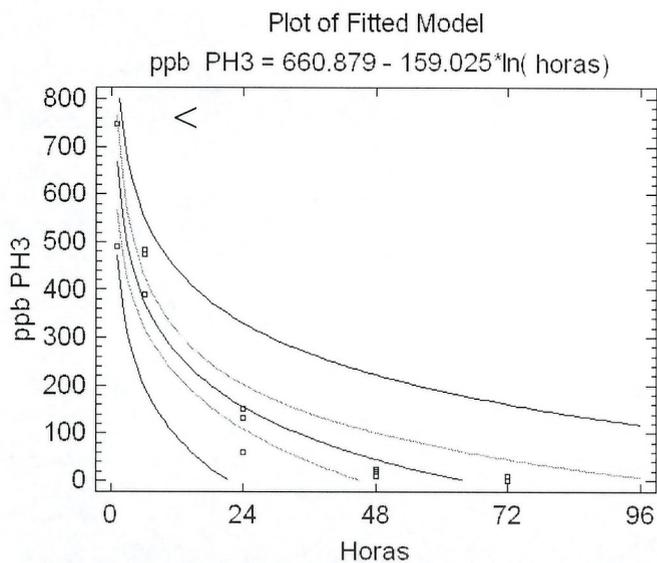
LC 10 ppb.  
LD 0,1 ppb

## Resultados

### 3.- Ensayos de decaimiento de fosfina en frutales.

#### Manzana 1500 ppm. 48 horas.

**Gráfico 3.** Curva de decaimiento de fosfina en manzana (var. Granny Smith), expresados en partes por billón (ppb).



Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	746,8	489,9	Dato erratico	618,4
6	482	472,9	388,1	447,7
24	150,1	131,6	59,8	113,8
48	24,5	18,4	< 10	17,6
72	< 10	< 10	< 0,1	6,7

Logarítmico X  
 $R^2 = 91,0\%$

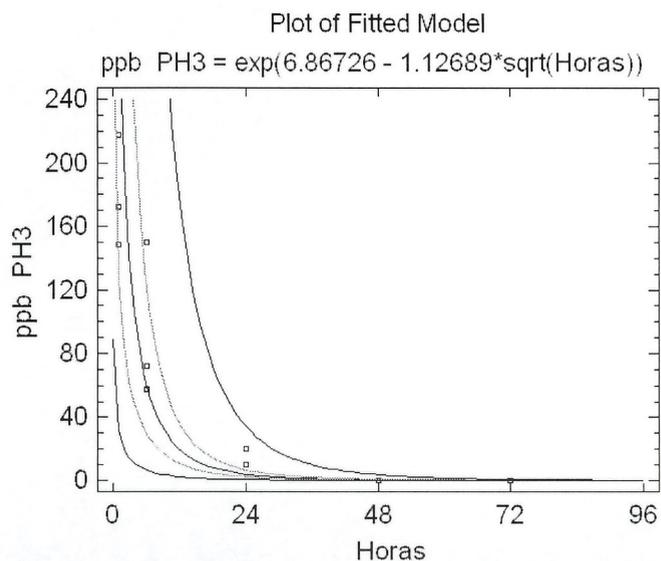
LC 10 ppb.  
LD 0,1 ppb

## Resultados

### 3.- Ensayos de decaimiento de fosfina en frutales.

#### Pera 1500 ppm. 48 horas.

**Gráfico 4.** Curva de decaimiento de fosfina en peras (var. Packham's Triumph) expresados en partes por billón (ppb)



Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	217,8	172	148,5	179,4
6	150,2	71,9	57,9	93,3
24	20,3	10	10	13,4
48	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
72	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1

logarítmico Y-  
raíz cuadrado X  
 $R^2 = 92,0\%$

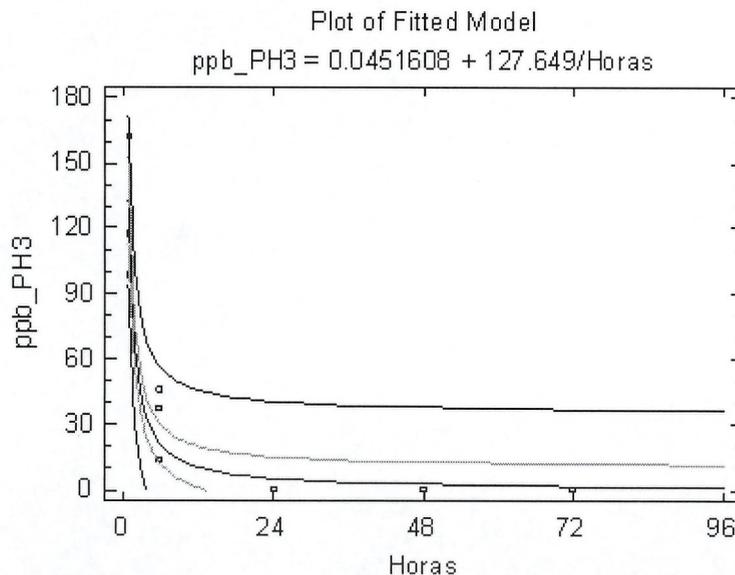
LC 10 ppb.  
LD 0,1 ppb

## Resultados

### 3.- Ensayos de decaimiento de fosfina en frutales.

#### Kiwi 1500 ppm. 48 horas.

**Gráfico 5.** Curva de decaimiento de fosfina en kiwi expresados en partes por billón (ppb)



Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	162,2	98,5	117,7	126,1
6	46	14,2	37,2	32,5
24	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
48	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
72	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1

Reciproco de X  
 $R^2 = 91,8\%$

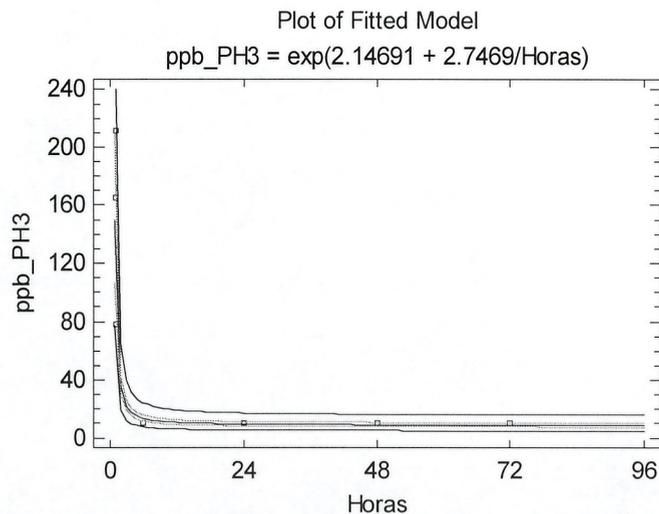
LC 10 ppb.  
LD 0,1 ppb

## Resultados

### 3.- Ensayos de decaimiento de fosfina en frutales.

Nectarines 1500 ppm. 48 horas.

**Gráfico 7.** Curva de decaimiento de fosfina en duraznos (variedad Venus) expresados en partes por billón (ppb)



Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	78,03	165	211,3	151,4
6	< 10	< 10	< 10	10,0
24	< 10	< 10	< 10	10,0
48	< 10	< 10	< 10	10,0
72	< 10	< 10	< 10	10,0

Reciproco de X  
 $R^2 = 94,81 \%$

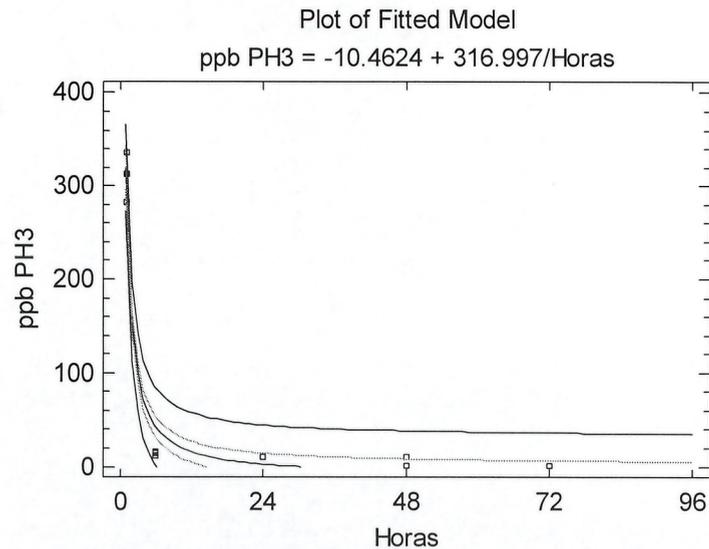
LC 10 ppb.  
LD 0,1 ppb

## Resultados

### 3.- Ensayos de decaimiento de fosfina en frutales.

Ciruelas 1500 ppm. 48 horas.

**Gráfico 7.** Curva de decaimiento de fosfina en duraznos (variedad Red Beaut) expresados en partes por billón (ppb)



Horas	R 1	R 2	R 3	Promedio
1	336,2	282,6	313	310,6
6	11,8	14,8	16,4	14,3
24	< 10	< 10	< 10	10,0
48	< 0,1	< 10	< 10	6,7
72	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1

Reciproco de X  
 $R^2 = 97,96 \%$

LC 10 ppb.  
LD 0,1 ppb

## Conclusiones:

De acuerdo a la investigación desarrollada en este estudio, la disipación de residuos de fosfina luego de fumigar uva de mesa, manzanas, peras, kiwi, duraznos, ciruelas y nectarines es relativamente rápida.

En todas las especies evaluadas, a las 72 horas de ventilación, el nivel de detección de fosfina fue inferior a **10 ppb** (límite de cuantificación) fumigadas por 48 horas a 1000 y 1500 ppm.

### *Tolerancias internacionales :*

**EPA: 10 ppb**, en, citrón, pomelos, limas, naranjas, tangelos, tangerinas, paltos, bananas, mangos, papayas, caquis y tomates.

Nueva Zelanda: , según los Estándares para Alimentos 2004, el límite máximo de residuos para **fosfina** en todos los alimentos, excepto granos y cereales, es de **10 ppb**.

Australia LMR: en una serie de frutas y vegetales, fijándolos en el límite de cuantificación (**10 ppb**).

España: LMR en frutas frescas, desecadas o sin cocer y congelados es de **10 ppb**

CODEX ALIMENTARIO no ha establecido una ADI (Ingesta diaria de alimentos) para **fosfina**, ésta ha fijado tolerancias de 100 ppb para cereales y **10 ppb** para fruta y vegetales secos.

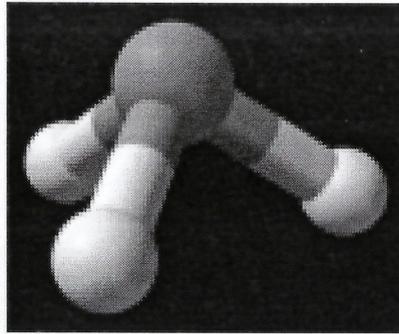
## Conclusiones:

### **LMR: 10 ppb.**

Considerando los LMR establecidos por EPA y otros organismos regulatorios, se propone que el LMR de fosfina en uva de mesa, manzanas, peras y kiwi fumigadas debiera ser **10 ppb** (que corresponde al límite de cuantificación).

### **Tiempo entre fumigación y LMR: 72 horas.**

Debido a que el tiempo requerido para alcanzar este valor fue, en el peor de los casos, 72 horas, el tiempo entre ventilación hasta alcanzar el límite de cuantificación debiera ser 72 horas a una temperatura de 0°C., ambos valores como parámetros mínimos .



Gracias!

## Objetivo General;

Determinar curvas de degradación de residuos de **fosfina** para establecer los niveles de tolerancia en especies frutales (Uva de mesa, manzana, pera, kiwi, duraznos, ciruelas, y nectarines) de modo de formalizar los tratamientos de mitigación de plagas en post-cosecha dentro del marco de la reglamentación nacional (SAG) e internacional (EPA).

## Objetivos Específicos;

- 1.- Validar e implementar en Chile un método de análisis de residuos de **fosfina** en fruta fresca.
- 2.- Determinar la curva de decaimiento de residuos de **fosfina** en frutos de ciruelos, nectarines, durazneros, uva de mesa, kiwis, manzanas y peras, como antecedente a la formulación de tratamientos de post-cosecha en fruta fresca.
- 3.- Analizar y proponer los límites o rangos de tolerancia de residuos de **fosfina** en frutos de ciruelos, nectarines, durazneros, uva de mesa, kiwis, manzanas y peras