

Residuos de insecticidas organofosforados en frutos cítricos de exportación (1)

M.^a BROTONS, A. BARBA y J. A. ESCRIBANO

Se estudia la presencia de residuos de los insecticidas organofosforados: metilpirimifos, metilparatión, malatión, paratión, clorfenvinfos-E, clorfenvinfos-Z, metidatión, etión y carbofenotión, en frutos cítricos dirigidos a exportación realizando el muestreo en puntos de inspección del Servicio de Defensa contra Plagas e Inspección Fitopatológica. La determinación de los niveles de estos productos se realiza por cromatografía de gases y detector específico de compuestos fosforados. El procedimiento de extracción utilizado fue el propuesto por la Asociación Oficial Analytical Chemists, de tipo multiresiduos, al que se comprobó tanto su reproducibilidad como su recuperabilidad.

Se analizaron 525 muestras de distintas especies y variedades citrícolas, encontrándose residuos de todos los insecticidas estudiados, destacando la presencia de clorfenvinfos, malatión y metidatión. Se debe señalar la detección de metilparatión en el 4,4% de las muestras recogidas.

Establecidos los valores de LMRs mínimos de todos los productos estudiados, 229 muestras los superan (43,62%), siendo los dos insecticidas que sobrepasan más ampliamente estos límites, en número de muestras: clorfenvinfos y metidatión.

M.^a BROTONS, A. BARBA. Departamento de Química Agrícola. Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas). Universidad de Murcia.

J. A. ESCRIBANO. Subdirección General de Sanidad Vegetal. La Alberca, Murcia.

INTRODUCCION

Los plaguicidas agrícolas, pueden definirse como agentes químicos utilizados para proteger los cultivos de plagas y enfermedades, haciendo que la producción sea más rentable y eficaz. A estos productos, se les exige gran efectividad y amplio espectro de acción y que al mismo tiempo sean lo menos perjudiciales posible para la flora y fauna beneficiosa; que tengan poca persistencia y no constituyan un peligro para la salud humana y animal y, por último, que

resulte rentable económicamente su utilización (1).

Realmente el desarrollo de los plaguicidas se inicia a partir de la segunda mitad del siglo XIX, con la fabricación en 1882 del primer insecticida orgánico de síntesis (el DNOC, dinitro-o-cresilato de potasio). En 1922, comienza otra fase de más rápido desarrollo con el descubrimiento de la acción biocida de piretrinas y rotenona de origen vegetal. Por último, en 1940, con el descubrimiento del DDT como insecticida y el 2,4-D como herbicida, se entra en la fase final del desarrollo de los productos químicos en la lucha contra las plagas. En estos años, es cuando SCHRADER sintetiza los primeros compuestos organofosforados, aunque

(1) Resumen de la memoria para aspirar al Grado de Licenciada, presentada por doña M.^a BROTONS en junio de 1985, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Murcia y calificada con sobresaliente.

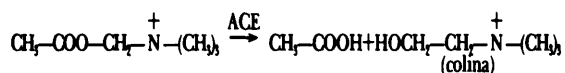
con fines militares, y se descubre, en alguno de ellos, su acción sistémica.

La utilización de este último grupo de insecticidas, dada su toxicidad y fácil degradación, ha aumentado en los últimos años llegando a cifras realmente importantes, mucho más desde la promulgación de las prohibiciones que actualmente pesan sobre los productos organoclorados, altamente persistentes y catalogados, en la mayoría de los casos, como cancerígenos (2, 3, 4).

Los insecticidas organofosforados son derivados orgánicos del ácido fosfórico, que poseen una actividad biocida, más o menos selectiva. Siendo el primero que se aplicó comercialmente el TEPP (pirofosfato de tetraetilo), en la lucha contra áfidos.

Debido a su solubilidad en agua, son los de mayor aplicación como insecticidas sistémicos.

Todos ellos inhiben la acción de la acetilcolinesterasa (ACE), cuya función es catalizar la hidrólisis de la acetilcolina, formada por la acción del impulso nervioso en la unión neuromuscular (5):



Actualmente, los insecticidas organofosforados se aplican abundantemente para combatir numerosas especies de insectos, la mayoría presenta propiedades aficidas marcadas, llegando algunos a ser buenos acaricidas; destacando por su interés, el éxito conseguido por este grupo de insecticidas en la lucha contra la mosca de la fruta.

El crecimiento continuo durante los últimos años de la utilización de productos químicos en la lucha contra las plagas, hace de gran interés el estudio de su dispersión y acumulación en el medio ambiente y, por tanto, su influencia en el hombre.

En este sentido, se debe buscar el método de análisis más cómodo y fiable, que permita su determinación a niveles de residuos en las distintas matrices que los contengan.

El método elegido debe presentar los mínimos problemas en la extracción y purificación de los productos a determinar, y su cuali y cuantificación deben ser apropiadas a los niveles tan bajos con los que nos encontramos.

Se debe señalar que las etapas básicas de la determinación de plaguicidas son:

a) *Extracción*.—El procedimiento de extracción está sujeto al tipo de plaguicida a estudiar y a la naturaleza del sustrato que lo contiene; debe tener una recuperación superior al 80% y ser suficientemente efectivo.

Normalmente el método consiste en una homogeneización del sustrato a alta velocidad, mezclado con disolventes y un desecante como sulfato sódico anhidro, junto con aglomerantes del tipo tierra de diatomeas (6, 7, 8).

b) *Purificación del extracto*.—A pesar de que se utilizan métodos de extracción muy selectivos, es habitual purificar el extracto para eliminar compuestos co-extraídos que puedan interferir en la determinación de los residuos.

Como en el caso de la extracción, es difícil encontrar un método universal de purificación, y así encontramos procesos de adsorción en columna; cromatografía en capa fina; codestilación por arrastre y también se ha ensayado por distintos autores la cromatografía de exclusión molecular (9, 10).

c) *Determinación*.—La determinación de residuos de plaguicidas, ha evolucionado de forma paralela al avance de técnicas analíticas y así, se han empleado métodos biológicos, como la medida de la actividad colinérgica de los insecticidas organofosforados; métodos espectrofotométricos; reacciones de fluorescencia y fosforescencia; métodos cromatográficos: cromatografía en papel, cromatografía en capa fina, cromatografía gaseosa que es la de mayor utilización y cromatografía líquida (11, 12, 13, 14).

Además de lo expuesto hasta ahora, hemos de destacar que se han conseguido, aco-

plando a la cromatografía, tanto en fase líquida como gaseosa una serie de técnicas analíticas que han mejorado sensiblemente los resultados, dentro de éstos podemos citar: la polarografía, resonancia magnético nuclear, espectrofotometría de masas y técnicas radio químicas que han ayudado a la determinación de plaguicidas así como a la de sus metabolitos y productos de degradación.

Los problemas que plantea la comercialización de cualquier producto vegetal son múltiples y variados, y uno de los que puede producir pérdidas considerables, es el posible rechazo de la producción por sobrepasar los niveles máximos de residuos de plaguicidas que establecen las legislaciones, cada vez más estrictas, de los países destinatarios.

Por ello, y dado el considerable aumento de la utilización de insecticidas fosforados y al ser la región de Murcia una de las zonas del Sureste español que presenta mayor volumen de exportación de frutos cítricos, se ha creído de gran interés evaluar los niveles de residuos de este tipo de plaguicidas durante las campañas comerciales de 1982/83 y 1983/84, con el fin de conocer nuestra calidad en la producción.

MATERIAL Y METODOS

Análisis de residuos. Cromatografía de gases

La cromatografía es en la actualidad la técnica más utilizada para la determinación de residuos de plaguicidas.

Dentro de los distintos tipos conocidos, destaca por su eficacia y capacidad de resolución la cromatografía gaseosa, aplicada al análisis de plaguicidas desde hace varios años. Las ventajas que presenta esta técnica frente a otras, es su gran versatilidad, que la hace adecuada para analizar al mismo tiempo un gran número de compuestos distintos.

Tabla I.—Insecticidas organofosforados estudiados y plagas contra las que se utilizan

Insecticida	Plagas que combate
Metil-Pirimifos ..	Cotonet, prays, serpetas, piojos.
Metil-Paration ...	
Malation	Serpetas, mosca blanca.
Paration	
Clorfenvinfos-E ..	Coccidos, caparretas, prays.
Clorfenvinfos-Z ..	
Metidation	Cotonet, caracoles, serpetas, piojos.
Etion	Mosca blanca.
Carbofenotion ...	Mosca blanca.

Tabla II.—Concentración de las disoluciones individuales de insecticidas

Insecticida	Concentración (mg./ml.)
Metil-Pirimifos	1,6
Metil-Paration	2,5
Malation	2,04
Paration	2,30
Clorfenvinfos-E	3,384
Clorfenvinfos-Z	3,24
Metidation	4,12
Ethion	2,18
Carbofenotion	1,94

También es de destacar su gran sensibilidad, que viene determinada por los detectores utilizados capaces de responder a cantidades mínimas de sustancia (15, 16, 17, 18, 19, 20).

En las tabla I y II se exponen los compuestos elegidos para su estudio y las concentraciones utilizadas de cada uno de ellos.

De todos y cada uno de ellos, se prepararon las correspondientes disoluciones patrón, partiendo de patrones analíticos de pureza conocida.

Fases líquidas y condiciones de trabajo utilizadas

De las fases líquidas utilizadas en el análisis de plaguicidas por cromatografía gaseosa

Tabla III.—Características más destacables de las fases líquidas utilizadas

Fase líquida	Soporte inerte	Tipo fase	Temp. máx. de trabajo	Uso
1,5% OV-17	Chromosorb W 100-200 mallas	Metilfenil Silicona	250°C.	General
1,95% QF-1		Trifluorpropil Silicona		
3% OV-210	Chromosorb W 80-100 mallas	Trifluorpropil Silicona	275°C.	General

sa, se escogieron dos tipos de siliconas de gran poder resolutivo: OV-17+QF-1 y OV-210,

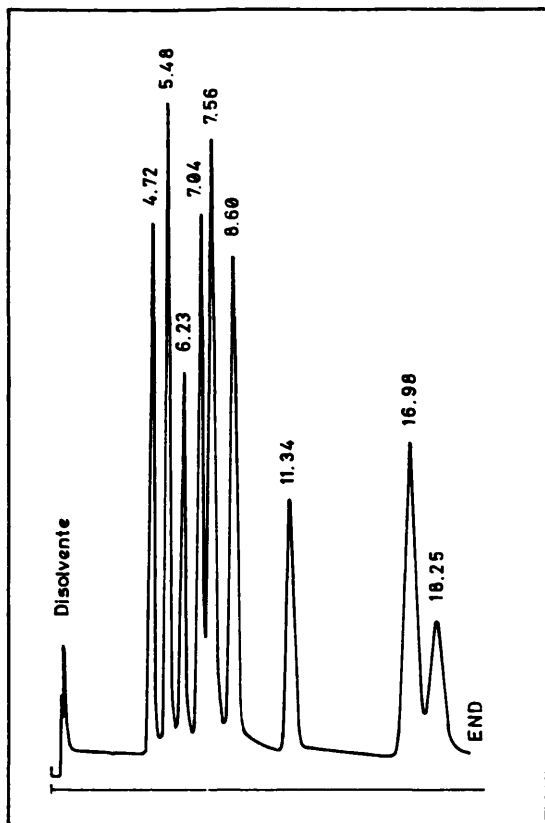


Fig. 1.—Cromatograma correspondiente a la mezcla de insecticidas en la columna OV-17+QF-1 (metilpirimifos $t_r=4,72$, metilparatión $t_r=5,48$; malatión $t_r=6,23$, paratión $t_r=7,04$, clorfenvinfos-E $t_r=7,56$, clorfenvinfos-Z $t_r=8,60$, metidatión $t_r=11,34$, etión $t_r=16,98$ y carbofenotión $t_r=18,25$) (temperatura, 200°C.).

cuyas características se exponen en la tabla III.

La mejor resolución, la presenta la fase líquida mezcla de siliconas OV-17 y QF-1 (según se aprecia al comparar los cromatogramas de las figuras 1 y 2). Separando perfectamente los nueve compuestos de la mezcla a todas las temperaturas. Es de señalar que la mejor eficacia en esta columna se obtiene a 200°C., finalizando el cromatograma a los 18 minutos y manteniendo unos tiempos de retención relativamente suficientemente diferenciados para conseguir una perfecta identificación. En el caso de la silicona OV-210, no se consigue separar las parejas: metilparatión y malatión, paratión y clorfenvinfos-E, y clorfenvinfos-Z y metidatión; aunque el tiempo de análisis es visiblemente menor.

En todos los casos, las condiciones de trabajo fueron:

- Cromatógrafo: Perkin Elmer mod. Σ -2.000.
- Detector: NPD (termoiónico de rubidio).
- Gas portador: N_2 a 40 ml./min.
- Gases combustión: H_2 a 2 ml./min. y aire a 160 ml./min.

Detectores utilizados. Límites de detección

Para la realización de este trabajo, se seleccionaron dos detectores específicos para compuestos organofosforados, cuyo fundamento es totalmente diferente.

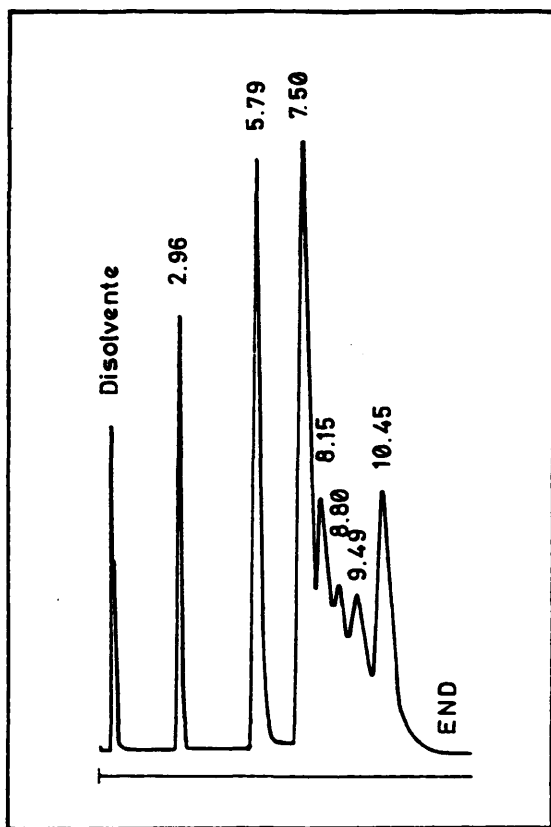


Fig. 2.—Cromatograma correspondiente a la mezcla de insecticidas en la columna OV-210 (metilpirimifos $t_r=2,96$, metilparatión $t_r=5,79$, malatión $t_r=5,79$, paratión $t_r=7,50$, clorfenvinfos-E $t_r=7,50$, clorfenvinfos-Z $t_r=8,15$, metidatión $t_r=8,80$, carbofenotión $t_r=9,49$ y etión $t_r=10,45$) (temperatura, 185°C.).

a) *Detector fotométrico de llama.*—Basado en la medida de absorción de la luz producida por el compuesto al ser quemado en la llama alimentada con oxígeno, hidrógeno y aire (17).

b) *Detector termoiónico de nitrógeno-fósforo.*—En el detector NPD se produce una combustión parcial en el plasma de hidrógeno, con formación de compuestos intermedios estables. Estos capturan electrones frente a la perla caliente de rubidio, resultando la formación de iones, bajo la influencia de un hilo polarizado; los iones emigran a un electrodo colector, creando

una corriente eléctrica que es detectada, amplificada y enviada al integrador (13).

En nuestro caso y para los dos detectores, la proporción exacta de los gases se optimizó midiendo la respuesta en función del área correspondiente al insecticida metilparatión. Los valores fueron:

Gas	Flujo en ml./min.	
	FPD	NPD
Hidrógeno	200	2
Aire	50	160
Oxígeno	20	—
Nitrógeno (port)	60	60

Límites de detección

El límite de detección de una sustancia es la cantidad mínima que puede ser detectada con cierto grado de exactitud.

Para el cálculo de los límites de detección se ha considerado, en nuestro caso, como altura mínima del pico, aquéllas que es triple de la del ruido de fondo de la línea de base en el cromatograma. Para lo cual se prepararon diluciones en orden decreciente del patrón original hasta obtener en el cromatograma valores inferiores a lo considerado por nosotros como límite de detección. En la tabla IV se expresan los resultados obtenidos.

Como se aprecia en la tabla IV el detector

Tabla IV.—Límites de detección de los distintos insecticidas, en ng, para los detectores estudiados

Insecticida	FPD	NPD
Metilpirimifos	0,06	0,0125
Metilparatión	0,1	0,02
Malatión	0,08	0,015
Paratión	0,09	0,0225
Clorfenvinfos-E	0,13	0,0275
Clorfenvinfos-Z	0,13	0,0275
Metidatión	0,09	0,0325
Etión	0,09	0,015
Carbofenotión	0,78	0,0125

Tabla V.—Rectas de regresión y coeficiente de correlación de la respuesta de ambos detectores

Compuesto	Detector		FPD		NPD	
Metilpirimifos	$y = -0,20 + 3,812x$	$r = 0,997$	$y = 0,08 + 21,23x$	$r = 0,998$		
Metilparatión	$y = -0,26 + 2,08$	$r = 0,997$	$y = 5,08 + 19,76x$	$r = 0,981$		
Malatión	$y = -0,08 + 1,446x$	$r = 0,998$	$y = -0,32 + 11,373x$	$r = 0,999$		
Paratión	$y = 0,18 + 1,98x$	$r = 0,995$	$y = -0,8 + 13,217x$	$r = 0,999$		
Clorfenvinfos-E	$y = 0,085 + 0,864x$	$r = 0,998$	$y = -0,763 + 9,694x$	$r = 0,999$		
Clorfenvinfos-Z	$y = 0,015 + 0,84x$	$r = 0,998$	$y = -0,72 + 9,444x$	$r = 0,999$		
Metidatión	$y = -0,55 + 0,558x$	$r = 0,898$	$y = -1,05 + 3,699x$	$r = 0,998$		
Etión	$y = -0,185 + 1,06x$	$r = 0,996$	$y = -0,24 + 7,798x$	$r = 0,999$		
Carbofenotión	$y = 0,01 + 0,232x$	$r = 0,994$	$y = -1,52 + 4,95x$	$r = 0,956$		

NPD presenta una sensibilidad casi diez veces superior a la del FPD, para los compuestos fosforados analizados.

En las figuras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 11 se representan gráficamente las rectas de regresión que nos indican la buena linealidad de ambos detectores.

En la tabla V quedan reflejadas las rectas de regresión y los coeficientes de correlación de las gráficas para cada insecticida en los dos detectores.

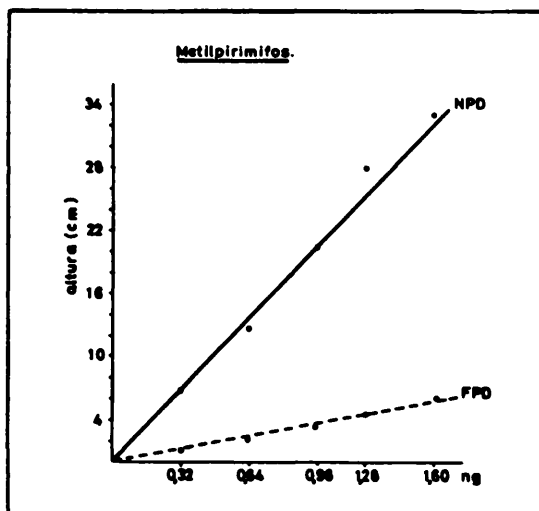


Fig. 3.—Respuestas de los detectores termoiónico y fotométrico de llama al metilpirimifos.

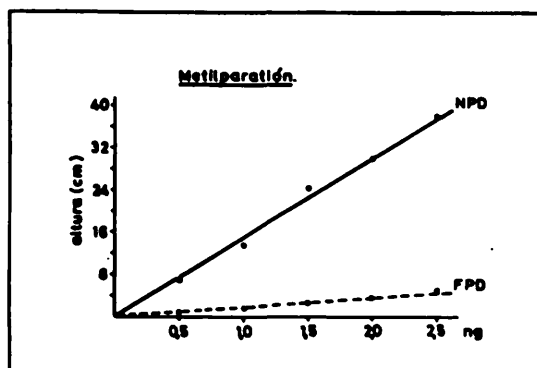


Fig. 4.—Respuestas de los detectores termoiónico y fotométrico de llama al metilparatión

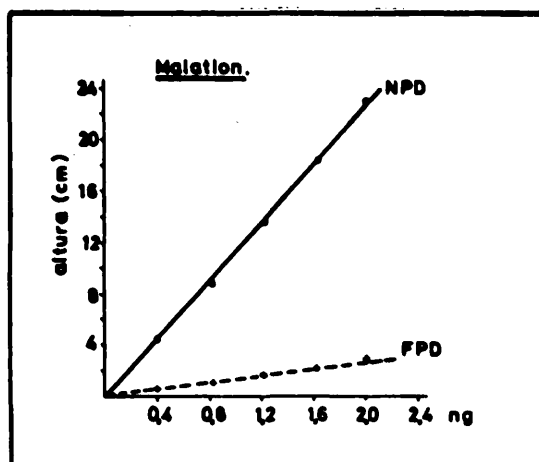


Fig. 5.—Respuestas de los detectores termoiónico y fotométrico de llama al malatión.

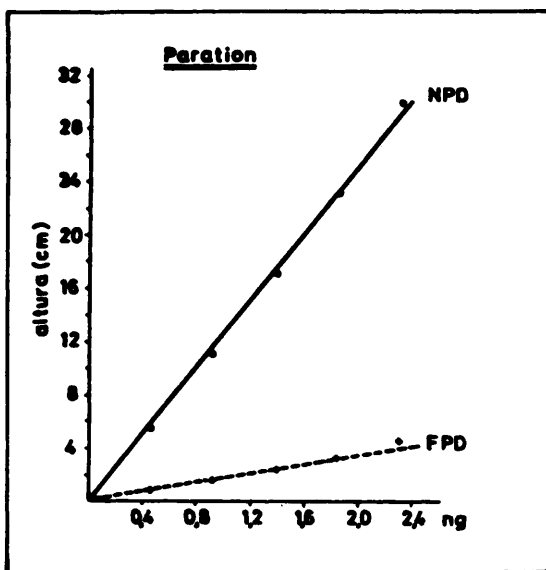


Fig. 6.—Respuestas de los detectores termiónico y fotométrico de llama al paratión.

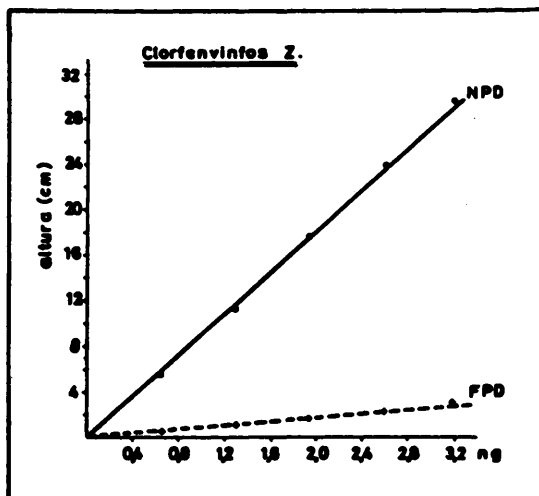


Fig. 8.—Respuestas de los detectores termiónico y fotométrico de llama al clorfenvinfos-Z.

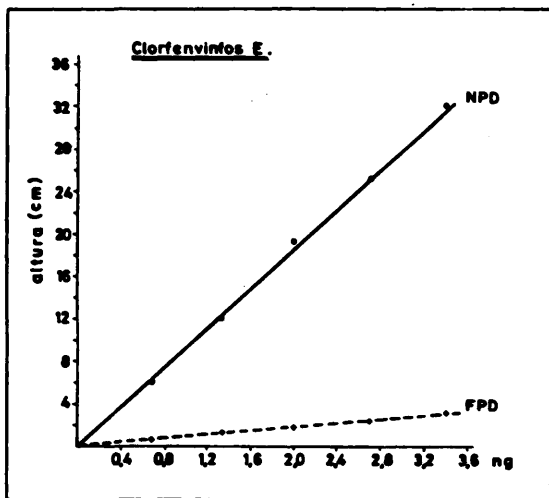


Fig. 7.—Respuestas de los detectores termiónico y fotométrico de llama al clorfenvinfos-E.

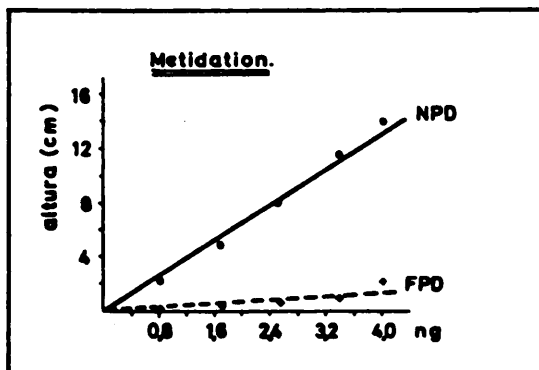


Fig. 9.—Respuestas de los detectores termiónico y fotométrico de llama al metidatión.

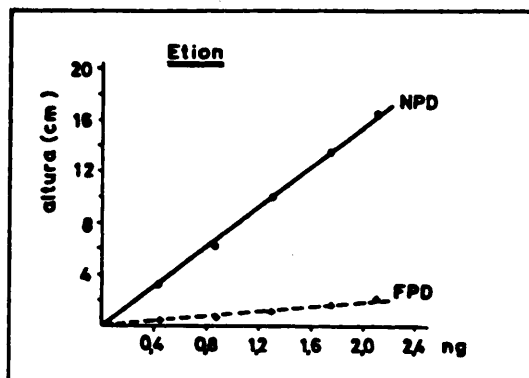


Fig. 10.—Respuestas de los detectores termiónico y fotométrico de llama al etión.

Extracción de residuos del material vegetal

Métodos de extracción. Procedimiento elegido

Dadas las características de polaridad media de los compuestos seleccionados para

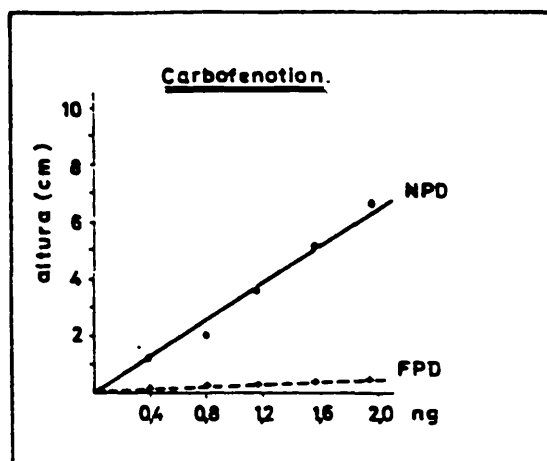
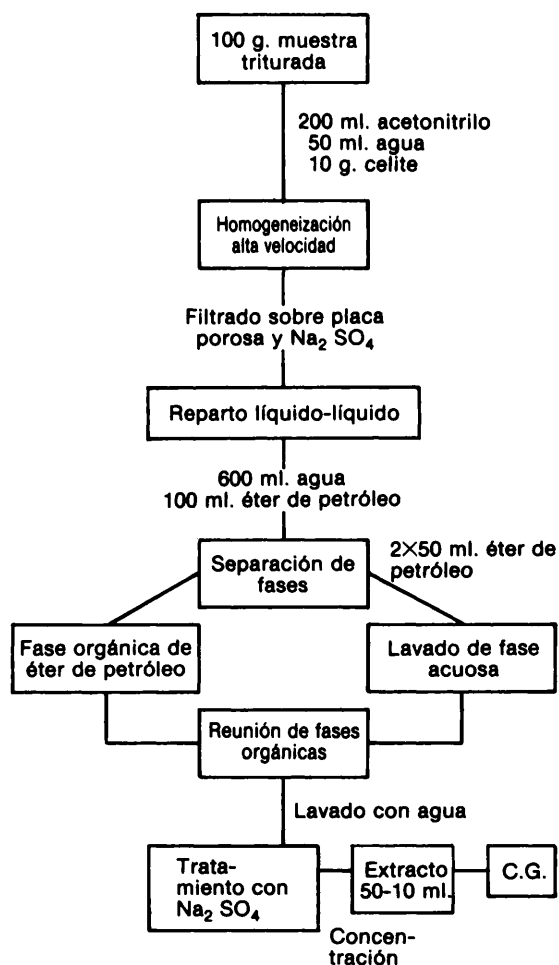


Fig. 11.—Respuestas de los detectores termoiónico y fotométrico de llama al carbofenotión.

este estudio y el tipo de material vegetal a utilizar (de alto contenido en sustancias orgánicas naturales), analizados los datos bibliográficos existentes, y una vez realizados los correspondientes ensayos previos con los patrones de los insecticidas seleccionados, se ha elegido el método propuesto por la A.O.A.C., este procedimiento es capaz de extraer todos los compuestos objeto de estudio en proporción adecuada y con porcentajes de recuperación dentro de los límites que se consideran aceptables. Es importante también resaltar que este método, dada la polaridad media de los disolventes que utiliza, consigue un mínimo de sustancias co-extraídas y, por tanto, el proceso posterior de purificación se puede simplificar con un simple reparto líquido-líquido, ya que la determinación se realiza por cromatografía de gases y detector específico para compuestos fosforados (20, 21, 22, 23, 24, 25, 26).

A continuación se presenta el esquema del método propuesto, en el que se parte de la muestra de laboratorio, reducida de la tomada en campo, triturada y homogeneizada antes de comenzar la extracción de los residuos.



En los ensayos previos realizados con esta metodología, se comprobó la recuperación superior al 80%, utilizando frutos de Citrus limón, sin tratar con productos fitosanitarios, reforzadas con una cantidad conocida de la disolución patrón que contenía todos los insecticidas a estudiar.

La comprobación de la recuperabilidad y reproductibilidad del método elegido se realizó sobre series de diez muestras de concentración conocida para cada uno de los insecticidas.

En el estudio de reproductibilidad, se comparó una disolución patrón de todos los insecticidas, con diez muestras iguales que

Tabla VI.—Valores de alturas, desviación standar y varianza en la comprobación de la reproductibilidad del método de extracción A.O.A.C.

Compuesto	H _{patrón}	H _{extraído}	Desviación st.	Varianza
Metilpirimifos ...	3,3	2,90	0,2013	0,040
Metilparatión ...	3,1	3,09	0,2798	0,078
Malatión	4,5	4,25	0,2951	0,087
Paratión	6,0	5,40	0,4142	0,171
Clorfenvinfos	4,5	4,23	0,0582	0,241
Metidatión	0,9	0,99	0,2282	0,052
Etióon	1,1	1,21	0,0210	0,145
Carbofenotión ...	2,2	2,09	0,0916	0,008

contenían las mismas cantidades, sometidas al proceso de extracción elegido. En la tabla VI, se exponen los valores de la altura de cada uno de los picos en la disolución patrón sin tratar, en la extraída (media de los 10 valores) y la desviación standard y varianza para cada uno de los compuestos.

Por otra parte, se estudió la recuperabilidad del método de extracción, analizando muestras tratadas que contenían cantidades crecientes, de hasta 10 veces el valor de la más baja. En la tabla VII se muestran los valores medios del porcentaje de recuperación para todas las cantidades con las que se fortificaron las muestras y las ecuaciones de regresión y coeficientes de correlación de la

Tabla VII.—Valores de porcentajes de recuperación, ecuaciones y coeficientes de correlación de la respuesta de cada uno de los insecticidas, en la comprobación de la recuperabilidad del método de extracción

Compuesto	% recuperación	Ec. regresión	Cof. correl.
Metilpirimifos ...	87,95	$y=0,2 + 3,11x$	0,9940
Metilparatión ...	100,75	$y=0,03+2,51x$	0,9897
Malatión	94,00	$y=0,04+2,44x$	0,9895
Paratión	90,24	$y=0,29+2,28x$	0,9926
Clorfenvinfos (E+Z).	93,96	$y=0,44+0,51x$	0,9958
Metidatión	117,61	$y=0,19+0,48x$	0,9848
Etióon	114,00	$y=0,61+1,05x$	0,9602
Carbofenotión ...	94,94	$y=0,48+0,64x$	0,9368

respuesta en el cromatograma para cada uno de los compuestos de la mezcla.

Como se observa, al estudiar los datos obtenidos, el método proporciona una recuperación superior al 88% en todos los casos y dadas sus características de reproductividad, parece adecuado para nuestro planteamiento de trabajo. En otro orden, al representar gráficamente las rectas de regresión de todos los productos (figuras 12 y 13), se comprueba la linealidad del procedimiento de cuantificación en los límites de los análisis de residuos en material vegetal.

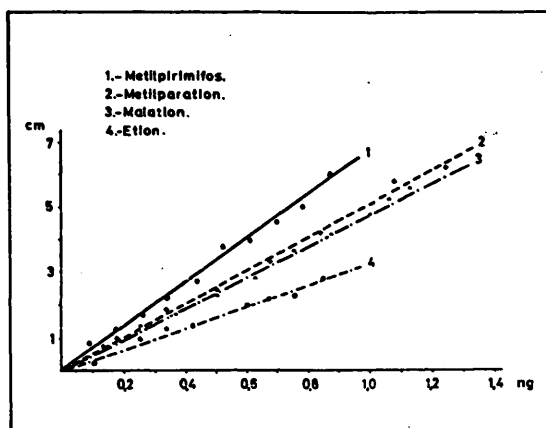


Fig. 12.—Representación gráfica de la linealidad de la recuperación del método de extracción.

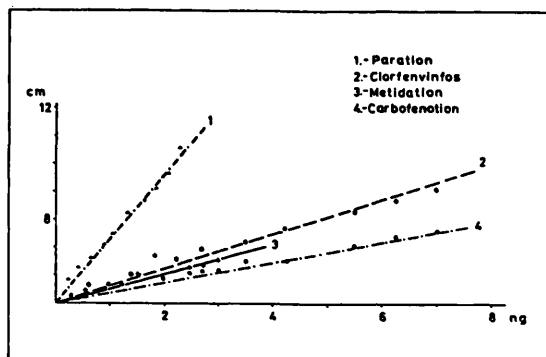


Fig. 13.—Representación gráfica de la linealidad de la recuperación del método de extracción.

Tabla VIII.—Límite de sensibilidad teórico para cada insecticida del método analítico utilizado (valores en mg./kg.)

Insecticida	FPD	NPD
Metilpirimifos	0,006	0,0013
Metilparatión	0,001	0,002
Malatión	0,008	0,0015
Paratión	0,009	0,0023
Clorfenvinfos-E	0,013	0,0028
Clorfenvinfos-Z	0,013	0,0028
Metidatión	0,009	0,003
Etióñ	0,009	0,0015
Carbofenotión	0,078	0,0013

Límites de sensibilidad del método de análisis. Consideraciones generales

Se puede expresar el «límite de sensibilidad teórico» de un método analítico como el valor mínimo detectable, con exactitud y certeza, de una determinada sustancia, expresado en mg./kg. Así en la tabla VIII, se expresan los límites de sensibilidad teóricos del método analítico en función de los límites de detección ya calculados (27).

Matemáticamente, se calcula mediante la fórmula:

$$L.S._i = \frac{V_e \cdot D}{I.M} \text{ mg./kg.}$$

donde:

V_e = Volumen de extractos (ml.).

D = Límite de detección (ng.).

I = Volumen de inyección (μ l.).

M = Cantidad de muestra utilizada (g.).

A partir de este valor, se puede definir el «límite de sensibilidad real», como el producto del teórico por el rendimiento global del método. En nuestro caso, consideramos el rendimiento en la extracción, para cada insecticida, como rendimiento global; siempre que trabajemos dentro de los límites de recuperabilidad, dado que la reproductibilidad es la adecuada.

Dados los límites de sensibilidad alcanza-

dos podemos afirmar que el procedimiento seguido es el adecuado. Ya que para todos los compuestos estudiados, estos valores están muy por debajo de las tolerancias admitidas por los países de destino.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los datos obtenidos en el último inventario agronómico muestran que la superficie nacional ocupada por los cítricos en 1978 era de 207.428 ha.; lo que significa que en los siete años del período 1971-78 se ha incrementado la superficie en un 5,3% para el conjunto cítricos.

En Murcia el número total de hectáreas cultivadas es de 22.053, siendo 22.004,9 de regadío y el resto de secano, lo que representa el 10,6% del total de la superficie cultivada en España.

El número de toneladas exportadas de cítricos en las campañas 82/83-83/84 desde Murcia fue para el limón de 658.176 tm. (16,50%); naranja dulce, 1.850.172 tm. (44,40%), y para mandarina, 1.606.102 tm.

Según estos datos, se hace muy necesario un control sobre este producto agrícola; con dos fines fundamentales, el primero contro-

Tabla IX.—Distribución varietal del total de muestras analizadas, tomadas en puntos de inspección.

Variedad	Nº muestras
Mandarina Clausellina	14
Mandarina Satsumas	175
Mandarina Clementina	33
Mandarina Común	4
Naranja Navel	159
Naranja Salustiana	16
Naranja Macetera	1
Naranja Sanguina	4
Limón Primofiori	104
Limón Verna	11
Pomelos	4
TOTAL	525

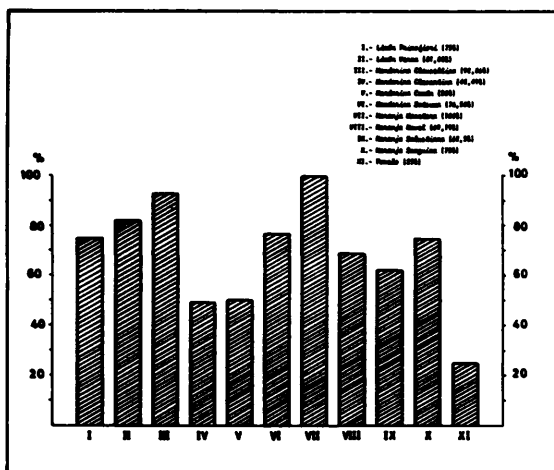


Fig. 14.—Porcentajes de muestras con residuos de insecticidas fosforados respecto al número total analizado por variedad.

lar nuestra calidad y segundo prevenir los posibles rechazos en otros mercados. Para ello, en este trabajo se ha planteado un muestreo en distintos puntos de inspección, analizando fruto entero tal como se comercializa.

El total de muestras efectuadas fue de 525, repartidas por especies según se expresa en la tabla IX.

A continuación y en la figura 14 tenemos el porcentaje de muestras analizadas con residuos de insecticidas organofosforados respecto al número total analizado por variedad.

En las figuras siguientes, vamos a exponer los resultados de los análisis efectuados, distribuidos en intervalos de niveles que nos han permitido establecer el número de muestras que sobrepasan o no los LMRs y su porcentaje respecto al total de muestras inspeccionadas por variedad, para cada insecticida.

En todos los casos, se toma como LMRs, el menor de los valores establecidos por los países de destino, que aparecen reflejados en el cuadro 1.

Los insecticidas que superan estas toleran-

Cuadro 1.—Valores tomados para realizar las representaciones porcentuales de muestras que superan los LMRs de los distintos países

Compuesto	LMRs en ppm.
Carbofenotión ...	0,5 (Suecia)
Clorfenvinfos ...	0,05 (CEE)
Etión	0,1 (Holanda)
Malatión	0,5 (CEE, Finlandia, Alemania)
Metidatión	0,2 (Suiza)
Metilparatión ...	0 (España)*
Metilpirimifos ...	0 (Holanda)
Paratión	0,5 (Alemania, Finlandia, Suecia, Suiza, CEE)

* Prohibida su utilización en el cultivo de cítricos.

cias para mandarina clausellina son: clorfenvinfos, malatión, metidatión y metilpirimifos. Según queda representado en la figura 15. El metidatión con un 28,6% del total de muestras, es el que puede presentar mayores problemas. Sin embargo, a excepción de Suiza que tiene un LMR de 0,2 ppm, en el resto de los países, todas las muestras estarían dentro de los límites permitidos.

Las muestras que superan los 0,5 ppm. para malatión podrían sufrir rechazo por ser

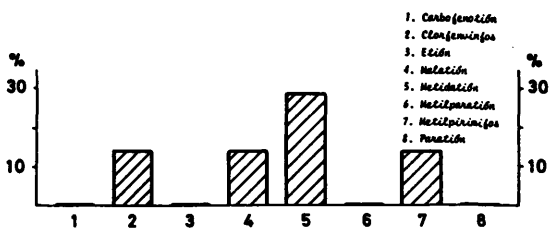


Fig. 15.—Porcentaje de muestras de mandarinas clausellinas que superan los LMRs.

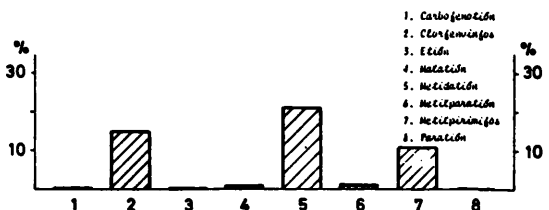


Fig. 16.—Porcentaje de muestras de mandarinas satsuma que superan los LMRs.

este el límite establecido por la mayor parte de países.

Las mandarinas Satsumas (figura 16) constituyen el grupo de muestras más numeroso de las que se han controlado. El porcentaje de ellas en las que aparecen insecticidas organofosforados es de 76,6%. Y los insecticidas encontrados son: clorfenvinfos, malatión, metidatión, metilparatión, metilpirimi-fos y paratión.

Las muestras con metilparatión están todas dentro de los LMRs de los países de destino; si bien hay que aclarar que en España, al estar prohibido su uso en cítricos, quedarían automáticamente excluidas del mercado.

Para mandarina Clementina (figura 17) es de destacar que un 51,5% de las muestras analizadas están exentas de insecticidas organofosforados, y además las que alcanzan niveles superiores a los LMRs constituyen un bajo porcentaje del total de muestras analizadas.

Las muestras de naranja navel (figura 18) analizadas presentan residuos de todos los organofosforados estudiados. Los que pueden dar mayores problemas son: clorfenvinfos con un 11,91% de muestras que superan

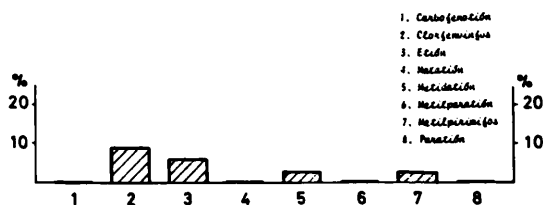


Fig. 17.—Porcentaje de muestras de mandarina clementina que superan los LMRs.

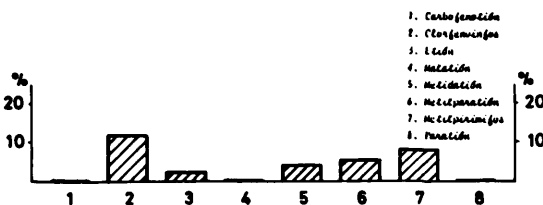


Fig. 18.—Porcentaje de muestras de naranja navel que superan los LMRs.



Fig. 19.—Porcentaje de muestras de naranja salustiana que superan los LMRs.

los 0,05 ppm y metilparatión que aparece en un 5,64% de las muestras.

En naranja Salustiana (figura 19) es de destacar que un 25% de las muestras contienen metilparatión. Además aparecen metidatión y clorfenvinfos en un porcentaje elevado.

Limón Primofiori (figura 20) ocupa el tercer lugar en volumen de muestras analizadas después de mandarina Satsuma y naranja Navel.

Los insecticidas que superan de una forma más significativa los LMRs mínimos son: clorfenvinfos, metidatión y metilparatión. Pero hemos de decir que las muestras con clorfenvinfos, sólo en un 2,9% podrían sufrir rechazo en todos los países; el resto solo sobrepasarán las tolerancias en la C.E.E. (LMR=0,05 ppm) y los que tienen metidatión sólo sufrirían rechazo en Suiza (LMR=0,2 ppm).

Aunque el número de muestras analizado de limón Verna (figura 21) fue bajo, el porcentaje en que se encontraron organofosforados fue muy alto, de un 81,82%. Los insecticidas que sobrepasan los LMRs mínimos son: clorfenvinfos, que al contrario que en

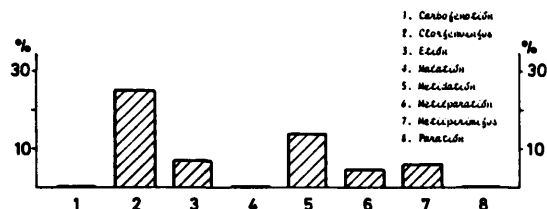


Fig. 20.—Porcentaje de muestras de limón primofiori que superan los LMRs.

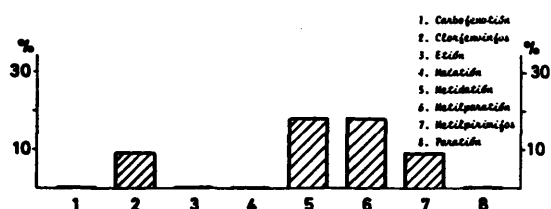


Fig. 21.—Porcentaje de muestras de limón Verna que superan los LMRs.

la anterior variedad supera las tolerancias de la mayoría de los países (un 9,09% está entre 0,2-0,4 ppm); metilparatión, con un 18,81% de las muestras y metilpirimifos, en un porcentaje más bajo.

En resumen se puede constatar que según los criterios adoptados, 229 muestras superaron en algunos de los insecticidas los LMRs establecidos, lo que representa un 43,62% del total de muestras.

Por orden de importancia los compuestos que superan estos niveles son: clorfenvinfos (15%), metidatión (13%), metilpirimifos (8%), metilparatión (4%). El resto de los insecticidas no superan en ningún caso el 3% del total.

Los porcentajes de especies y variedades en las que no se detectan residuos de los

insecticidas estudiados son: mandarina Clausellina (7,1%), mandarina Satsuma (23,4%), mandarina Clementina (51,5%), naranja Navel (30,8%), naranja Salustiana (37,5%), limón Primofiori (25%) y limón Verna (18,2%). Los datos correspondientes al resto de especies y variedades, no los consideramos realmente significativos, dado el pequeño número de muestras analizadas.

Por último, queremos señalar que el muestreo efectuado requiere ser evaluado periódicamente, para comprobar su evolución, así como la posible aparición de nuevos valores de estos u otros insecticidas que pueden afectar nuestro mercado de exportación, de tanta importancia económica en nuestra región.

AGRADECIMIENTO

Los autores desean hacer constar su agradecimiento al Servicio de Defensa contra Plagas e Inspección Fitopatológica por la ayuda prestada en la realización de este trabajo, sin la que no hubiese sido posible llevarlo a cabo.

ABSTRACT

BROTOMS, M.^a, BARBA, A. y ESCRIBANO, A.: Residuos de insecticidas organofosforados en frutos cítricos de exportación. *Bol. San. Veg. Plagas*, 12: 121-134.

About 525 samples of citrus fruit for exportation have been analysed in the Spanish monitoring programme carried out by the Servicio de Inspección Fitopatológica.

The residues determination of pirimiphos-methyl, parathion-methyl, malathion, parathion, chlorfenvinphos, methidathion, ethion and carbofenothion was performed by gas chromatography with detectors following the AOAC method of analysis, specific phosphones.

REFERENCIAS

1. NAVARRO, S.; BARBA, A.; CÁMARA, M. A.; GALINDO, L., 1983: *Plaguicidas en Agricultura*. Vicerrectorado de Extensión Universitaria. Universidad de Murcia.
2. *Residuos de plaguicidas en alimentos FAO/OMS*. Resumen 1965-1978. 43. Roma.
3. BRAUN, E.; RITCEY, M.; FRANK, R.; MCEWAN, L.; RIPLEY, D., 1980: *Pestic. Sci.*, 11 (96): 605.
4. BANIENTOS, A., 1981: *Agric. Sci.*, 15 (1), 115.
5. CORBETT, J. R., 1974: *The Biochemical mode of acción of pesticides*. Academic Press. London, 330 pp.
6. BLANCHET, P. S., 1979: *J. Chrom.*, 123: 129.
7. BURKE, J. A.; PORTER, M. L. y YOUNG, S. J. V., 1971: *J.A.O.A.C.*, 54: 1.
8. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS, 1970: 11 The. Ed. A.O.A.C. Washington, D. C. Sec. 29009.
9. BROWN, P. M. y UPPAL, G. S., 1980: *J. Chrom.*, 190: 201.
10. NAVARRO, S.; BARBA, A.; CÁMARA, M. A. y BROTONS, M., 1984: Proc. XX Reunión de la R.S.E. de Química. Simposio de Química Agrícola, 10-35. Castellón.
11. RAMESHT, S. y SUDHIRS, K., 1982: *J.A.O.A.C.*, 65 (1): 40.
12. LÓPEZ, M. J.; SÁNCHEZ, M. y MONTEOLIVA, M., 1981: *Ars. Pharm.*, 22 (2): 195.
13. WAIN, H. C. y MARTIN, T. W., 1980: *J. Chrom.*, 192: 173.
14. VALKO, K. y LOPAT, A., 1982: *J. Chrom.*, 252: 77.
15. BIGGS, R. H. y KOSSUTH, S. V., 1982: *Proc. Fla. State. Hortic. Soc.*, 94: 266.
16. YOST, R. W.; ETTRE, L. S.; CONLOM, R. D., 1980: Perkin-Elmer, 263 pp.
17. SASS, S. y PARKER, G. A., 1980: *J. Chrom.*, 189: 331.
18. NAVARRO, S.; BARBA, A. y CÁMARA, M. A., 1981: *Anales Universidad de Murcia*, 36 (1-4): 177.
19. CABRAS, P.; DIANA, P.; MELONI, M. y PARIS, M., 1982: *J. Chrom.*, 234: 249.
20. PARKER, C. E.; AHNEY, C. y HASS, J. R., 1982: *J. Chrom.*, 237: 233.
21. MINISTERIO DE AGRICULTURA Y PESCA: Dirección General de Producción Agraria. Inventario Agrotómico de Cítricos, 1981, 160 pp.
22. BERCK, B.; IWATA, Y. y GUNTER, F. A., 1981: *J. Agric. Foot. Chem.*, 29 (2): 209.
23. GARRIDO, J. J. y MONTEOLIVA, J., 1981: *An. Edaf. Agrobiol.*, 40 (9-10): 1781-4.
24. SZETO, S. Y.; YEE, J. y BROWN, M. J., 1982: *J. Chrom.*, 240: 526.
25. BOLETÍN INFORMATIVO DEL SERVICIO DE INSPECCIÓN FITOPATOLÓGICA, 1983: 45 pp.
26. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS, 1984: A.O.A.C. Washington, D. C. Sec. 29009.
27. CÁMARA, M. A., 1981: Tesis Doctoral, 197 pp.