

Residuos de plaguicidas en conservas de frutos cítricos (*)

A. BARBA, M. A. CÁMARA, L. GALINDO, S. NAVARRO y
J. A. ESCRIBANO

Se estudia la persistencia y acumulación de nueve insecticidas y un acaricida en naranja navelina y sus elaborados industriales del tipo jaleas y mermeladas, dada su gran importancia en los mercados internacionales.

Los tratamientos de los frutos en el árbol se realizaron en condiciones de buena práctica agrícola, controlando en todos los casos las condiciones de aplicación y determinándose para cada uno de los plaguicidas estudiados el depósito residual el mismo día de la aplicación.

Los resultados obtenidos muestran que en ningún caso, considerando los niveles residuales en fruto entero (transcurridos los plazos de seguridad para cada compuesto), se sobrepasan los límites máximos permitidos (F.A.O., Francia, Suecia, Holanda, etc.). En las mermeladas y jaleas preparadas a partir de las naranjas tratadas no se detectan residuos de ningún insecticida y solamente es de destacar el caso del acaricida dicofol en jaleas que presenta un remanente del 10% respecto de la cantidad inicial (0,73 ppm.).

PALABRAS CLAVE: Residuo de plaguicidas, frutos cítricos, conservas.

A. BARBA, M. A. CÁMARA, L. GALINDO, S. NAVARRO: Departamento de Química Agrícola. Universidad de Murcia. J. A. ESCRIBANO: Subdirección General de Sanidad Vegetal. Jefatura Provincial de Murcia.

INTRODUCCION

El uso de los plaguicidas se puede considerar, en la actualidad, como una de las ayudas más importantes a la agricultura y a la producción agrícola; no debemos olvidar que al final de la década de los años sesenta se estimaban unas pérdidas anuales del 25-30% de las cosechas, a nivel mundial, por causa de las plagas.

Es indudable que el uso de los productos químicos no es del todo deseable, en conside-

ración a posibles secuelas en el medio ambiente; pero también es cierto que las alternativas para un cambio total de los métodos actuales, aunque atractivas, cuantitativamente son escasas y costosas y, en definitiva, no tan eficaces como parecen en principio. Por ello, es importante señalar el control, cada día más estricto, que actualmente efectúan las distintas administraciones de los países destinatarios de nuestra producción agrícola y su incidencia sobre la aparición de residuos en productos destinados a la alimentación.

En este sentido, se hace imprescindible, aparte de los datos relacionados con la toxicidad, conocer lo más ampliamente posible todo lo referente a degradación, persistencia y acumulación de los plaguicidas en los pro-

(*) Este trabajo se ha realizado en virtud del Convenio de Colaboración establecido entre la Subdirección General de Sanidad Vegetal y el Departamento de Química Agrícola de la Universidad de Murcia para estudiar la evolución de los residuos de plaguicidas en mermeladas.

ductos agrícolas sobre los que se aplican, así como estudiar y definir con la mayor exactitud su metabolización y distribución en las distintas partes del fruto y su persistencia en los elaborados industriales de estos productos agrícolas.

En el caso concreto de los cítricos, cultivados en zonas donde sus necesidades de suelo y agua pueden satisfacerse y donde la temperatura no desciende por debajo de 0 °C, dadas las características del clima, la naturaleza perenne del árbol y su vegetación asociada, se favorece la existencia de un gran número de organismos perjudiciales para el cultivo. Este conjunto forma un ecosistema bien establecido y equilibrado con la vegetación en este tipo de plantación.

Ya en 1959, EBELING estableció una lista de 875 especies de insectos y ácaros que atacaban los cítricos en diferentes zonas del mundo. De éstas, 72 se consideran plagas principales en las diferentes regiones donde se encuentran. En el Congreso Mundial de Citricultura, celebrado en Murcia (España) en 1973, se centraron en 23 las especies presumiblemente más nocivas para este cultivo en los países participantes y que requieren la aplicación regular, de una u otra forma, de productos fitosanitarios, con el fin de conseguir una producción de frutos cítricos aptos para el mercado.

Además de las moscas de la fruta, son las cochinillas, moscas blancas y ácaros, los grupos más importantes de plagas de cítricos en el mundo. Dentro de las cochinillas podemos citar:

Tipo acanaladas (*Margarodoidea*), tipo algodonosas (*Pseudococcidae*), tipo con escudo (*Coccidae*) y del tipo sin escudo (*Diaspididae*); en el grupo de las moscas blancas, existen 35 especies asociadas a los cítricos y las más conocidas son: *Dialeurodes citri*, *Aleurocanthus woglumi* y *Aleurothrixus floccosus*; por últi-

mo, en el caso de los ácaros, los más importantes pertenecen a las familias: tipo ácaro de las maravillas (*Eryophidae* y *Phyllocoptidae*) y del tipo arañas rojas (*Tetranychidae* y *Tarsonemidae*).

Dada la importancia de los problemas ocasionados por las plagas y la distribución tan amplia del cultivo de cítricos en el mundo, se puede comprender fácilmente el gran número de productos que se aplican actualmente en la lucha química contra las plagas. De aquí, la intensa actividad desarrollada en las numerosas organizaciones que se ocupan del control de los intercambios comerciales internacionales, respecto a la investigación y estudio de la presencia de residuos de plaguicidas en la producción citrícola.

La naturaleza y cantidad de residuos de plaguicidas presentes en cualquier producto agrícola depende de:

- a) La clase de producto fitosanitario utilizado (herbicidas, insecticidas, fungicidas, etc.).
- b) La estructura química del compuesto y sus características fisicoquímicas, lo que determina su persistencia y degradación.
- c) El tipo de aplicación efectuada y las características climáticas de la zona de cultivo.
- d) La morfología particular de la especie vegetal estudiada.
- e) La distinta forma de presentación y consumo del producto vegetal.

El programa de este trabajo, está dirigido, fundamentalmente, a conocer la persistencia y acumulación de residuos de plaguicidas (insecticidas y acaricidas) en frutos cítricos (naranjas) y sus elaborados industriales del tipo jaleas y mermeladas, conservas éstas de gran importancia en los mercados internacionales.

En él, se han tenido en cuenta los factores que pueden jugar un papel importante en cuanto al residuo final de los plaguicidas utilizados, tales como: fecha de aplicación, tiempo transcurrido entre el tratamiento y la recolección, tipos de formulación empleada y cantidad de materia activa aplicada y, por último, las condiciones climáticas (lluvia, temperatura, etc.), que pueden afectar la desaparición de los depósitos superficiales.

MATERIALES Y METODOS

El esquema seguido para la realización de esta experiencia ha sido:

1. Aplicación de los productos fitosanitarios seleccionados (insecticidas y acaricidas) sobre Citrus Sinensis, variedad Navelina, en las condiciones consideradas de buena práctica agrícol. Controlándose en todos los casos las condiciones de aplicación y determinándose para cada uno de ellos el depósito residual el mismo día del tratamiento.
2. Determinación de los niveles de residuos en los frutos (tanto en corteza como en pulpa) transcurridos sus correspondientes plazos de seguridad.
3. Fabricación de mermeladas y jaleas con los frutos tratados, controlando, posteriormente, las cantidades de residuos presentes en los elaborados.

Planteamiento de la experiencia

La experiencia se ha realizado en un huerto de naranja, variedad «Navelina», situado en la finca «Lo Romero», en San Pedro del Pinatar (Murcia). Los árboles de 15-20 años

de edad se encontraban en plena producción, no presentando alteraciones nutritivas ni fisiológicas y en marco de plantación de 4×4 .

La aplicación de los productos se realizó de forma individual en parcelas elementales de cuatro árboles, dejando dos filas sin tratar entre ellas. Se tomaron muestras a las dos horas de los correspondientes tratamientos y transcurrido el plazo de seguridad marcado para cada uno de los plaguicidas utilizados.

En todas las muestras se analizaron los residuos por separado en corteza y pulpa, con el fin de comprobar la penetración del compuesto en el fruto; determinándose los porcentajes de ambas partes en todas las partidas.

Aplicación de los productos

La aplicación de todos los productos se realizó mediante motobomba comercial con presión en lanza de 15 atm. y discos del n.º 2 en los disparadores. Para cada producto se utilizaron dos repeticiones.

En los Cuadros 1 y 2 se exponen las características de los plaguicidas estudiados y los tratamientos fitosanitarios realizados, respectivamente.

Toma de muestra

La toma de muestra se realizó siguiendo las orientaciones para la experimentación de residuos de plaguicidas, con vistas a obtener información, sobre límites máximos de residuos del Comité del Códex sobre residuos de plaguicidas.

De la totalidad de los árboles tratados se marcaron frutos testigo de cosecha, con el fin de conseguir la mayor homogeneidad en la recogida de muestras. En todos los casos la

Cuadro 1.—Características de los plaguicidas estudiados

Materia activa	Tipo	Modo de acción	DL ₅₀ en mg/kg	Plazo de seguridad días	I.D.A. en mg/kg
Quinalfos	Organofosforado	Contacto-ingestión	2.050	12	0,010
Clorfenvinfos	Organofosforado	Contacto-ingestión	10-39	30	0,002
Metidation	Organofosforado	Contacto-ingestión	24-54	21	0,005
Melation	Organofosforado	Contacto-ingestión	2.800	10	0,020
Mecarban	Organofosforado	Sistémico	36-53	21	0,002
Fenitrotion	Organofosforado	Contacto	250-500	30	0,001
Clorpirifos	Organofosforado	Contacto-ingestión	150	21	0,010
Diazinon	Organofosforado	Contacto-ingestión	300-850	20	0,002
Cypermctrina	Piretroide	Contacto-ingestión	303-4.123	15	0,006
Dicofol	Organoclorado	Acaricida	668-842	15	0,025

Cuadro 2.—Tratamientos fitosanitarios realizados en naranja «Navelina»

Materia activa	Producto comercial	Riqueza g/l	Concentración del caldo %	Kg m.a. por Ha.	Fecha de aplicación
Quinalfos	Ekalux	240	0,15	1,23	30.10.85
Clorfenvinfos	Birlane 24 EC	240	0,20	1,65	30.10.85
Metidation	Ultracid 40 E	400	0,15	2,25	30.10.85
Malation	Malafin E 50	560	0,25	5,25	30.10.85
Mecarban	Murfotox Turbo PM	300	0,25	2,58	30.10.85
Fenitrotion	Sufenit 50 E	500	0,15	2,81	30.10.85
Clorpirifos	Dursban 48	480	0,20	3,30	30.10.85
Diazinon	Diazinon 60 E	600	0,10	2,25	30.10.85
Dicofol	Tedion-Keltane EC	160	0,20	1,30	30.10.85

colección de los frutos de cada árbol se hizo tomándolos de las cuatro orientaciones y de todas las alturas y profundidades, completándose para cada producto 4-5 kg. de muestra. Se recogieron muestras en blanco (antes del tratamiento) para comprobar sus contenidos en estos u otros productos fitosanitarios utilizados con anterioridad.

Para conocer la evolución de los residuos con el tiempo se tomaron muestras el mismo

día de la aplicación, cuando el fruto estaba ya seco (T + O) y, posteriormente, transcurridos los correspondientes plazos de seguridad (T + PS).

Tratamiento y procesado de las muestras

Las muestras de campo se procesaron en el laboratorio de las formas siguientes:

Frutos secos

Se separa pulpa y corteza de las naranjas que constituyen la muestra de campo, controlando los porcentajes de ambas partes del fruto. Posteriormente se trocean y homogeneizan por separado y de éstas se toman las correspondientes alícuotas para su análisis.

Elaborados tipo jalea

Las cortezas de las naranjas se utilizaron para la elaboración de jaleas, siguiendo el proceso industrial habitual adaptado a escala laboratorio. De estos elaborados, envasados en frascos de vidrio y cierre *twist-off*, se tomaron las correspondientes muestras para la determinación de residuos a lo largo de la experiencia.

Elaborados tipo mermelada

Las pulpas de las naranjas se emplearon para la fabricación de mermeladas, siguiendo el proceso industrial habitual adaptado a escala de laboratorio. De estos elaborados, envasados en frascos de vidrio y cierre *twist-off*, se tomaron las correspondientes muestras para la determinación de residuos a lo largo de la experiencia.

Extracción y análisis de las muestras

La extracción de los residuos de los insecticidas organofosforados se realizó mediante el método propuesto por la National Food Administration de Suecia (ANDERSON, 1983). Los residuos de insecticidas organoclorados se realizaron por el procedimiento propuesto por la Association of Official Analytical Chemists

(A.O.A.C., 1984), y la Cypermetrina, mediante la utilización del recomendado por los laboratorios de investigación de Shell Petroleum Company (WOODSTOCK, 1973).

De los procedimientos indicados, se comprobó tanto su recuperabilidad como su reproductibilidad, siendo sus valores medios en todos los casos superiores al 85%.

La determinación cualitativa y cuantitativa de los plaguicidas objeto de este estudio se realizó por cromatografía de gases y detector termiónico de llama alcalina para los compuestos fosforados (BARBA y col., 1985); cromatografía gaseosa y detector de captura de electrones para los productos clorados y piretroides (CÁMARA, 1980).

RESULTADOS Y DISCUSION

En el Cuadro 3 se exponen los resultados encontrados al analizar las muestras de naranjas tratadas con los distintos plaguicidas expresados en miligramos de materia activa por kilogramo de fruta, especificando por separado estos niveles en corteza y pulpa.

El valor medio de los porcentajes de corteza y pulpa calculados en todas las muestras ha sido de 73 y 27%, respectivamente.

En el Cuadro 4, y con el fin de poder comparar los resultados anteriores con las tolerancias establecidas en distintos países y organizaciones, se recogen los límites máximos de residuos (LMRs) legislados en ellos, expresando su valor en mg. de materia activa por kg. de fruto entero.

Como se puede observar, en ningún caso, considerando los niveles residuales en fruto entero, se sobrepasan los límites establecidos por los distintos países (Cuadro 4), transcurridos los plazos de seguridad.

Cabe señalar los mínimos contenidos residuales de todos los plaguicidas encontrados

Cuadro 3. — Niveles de residuos de los productos ensayados, encontrados en el momento de la aplicación y transcurrido el plazo de seguridad, en frutos de *Citrus Sinensis*, variedad Navelina (resultados expresados en mg/kg)

Materia activa	(T + O)		Total	(T + P.S.)		Total
	Cort.	Pulpa		Cort.	Pulpa	
Quinalfos	0,74	0,03	0,55	0,13	0,01	0,10
Clorfenvinfos	0,44	0,01	0,32	0,16	N.D.	0,12
Metidation	5,71	0,03	4,18	2,70	0,02	1,97
Malation	2,95	0,01	2,16	1,02	N.D.	0,74
Mecarban	3,79	0,07	1,22	0,75	0,01	0,26
Fenitroton	0,20	N.D.	0,15	0,03	N.D.	0,02
Clorpirifos	0,61	0,02	0,45	0,43	0,01	0,32
Diazinon	4,01	N.D.	2,92	0,40	N.D.	0,30
Cypermtrina	0,05	N.D.	0,04	0,12	N.D.	0,10
Dicofol (*)	6,37	N.D.	4,65	4,83	N.D.	3,50

N.D. = No detectado.

(*) = Suma de isómeros.

en la pulpa de los frutos, lo que indica claramente que no debe producirse ninguna translocación de los productos estudiados hacia el interior del fruto. Estos hechos, comprobados por distintos autores, parecen demostrar que los residuos presentes en la pulpa provienen de pequeñas contaminaciones producidas en la separación de ambas partes del fruto y, por

tanto, no deben considerarse significativas desde el punto de vista del consumidor.

En los Cuadros 4, 5 y 6 se muestran los valores de residuos encontrados en los elaborados realizados con la pulpa (mermelada) y la corteza (jalea) de naranjas tratadas con los distintos productos fitosanitarios.

Cuadro 4. — Valores de límites máximos de residuos en cítricos, legislados por diferentes países y organizaciones internacionales, de los plaguicidas ensayados (expresados en mg/kg)

Plaguicida	España	Suecia	R.F.A.	Holanda	Suiza	C.E.E.	Códex A.
Quinalfos	2,0	1,0	—	0	—	—	—
Clorfenvinfos	1,0	0,4	1,0 0,05 *	0,1	—	—	0,5
Metidation	2,0	2,0	2,0 0,1 *	2,0	0,2	—	2,0
Malation	3,0 **	3,0	0,5	4,0	4,0	0,5	4,0
Mecarban	2,0	2,0	—	—	—	—	—
Clorpirifos	0,5	0,5	0,3 0,2 *	0,3	0,3 0,1 *	—	0,3
Diazinon	0,5	0,5	0,3	0,5	0,7	0,5	0,7
Cypermtrina	2,0	2,0	—	0,05	—	—	2,0
Dicofol	2,0	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0

— No establecido.

* En frutos cítricos sin corteza.

** En mandarinas

Cuadro 5. — Niveles de residuos de los productos ensayados encontrados en mermeladas fabricadas con pulpa de naranja Navelina (resultados expresados en mg/kg)

Materia activa	ppm. Pulpa	ppm. Mermelada (0 días)
Quinalfos	0,01	N.D.
Clorfenvinfos	N.D.	N.D.
Metidation	0,02	N.D.
Melation	N.D.	N.D.
Mecarban	0,01	N.D.
Fenitroton	N.D.	N.D.
Clorpirifos	0,01	N.D.
Diazinon	N.D.	N.D.
Cypermtrina	N.D.	N.D.
Dicofol (*)	N.D.	N.D.

N.D. = No detectado.

(*) = Suma de isómeros.

En las mermeladas elaboradas a partir de la pulpa de naranja no se detecta ninguno de los plaguicidas estudiados, como consecuencia lógica de los bajos contenidos iniciales de residuos en esta parte del fruto.

En el caso de las jaleas, fabricadas a partir de la corteza, se comprueba que después del proceso de esterilización al que se someten los elaborados no se encuentran residuos de los productos fitosanitarios utilizados (Cuadro 6), excepto para el acaricida Dicofol, que representa un remanente del 10% (0,07 ppm.) respecto a la cantidad inicial de la jalea (0,73 ppm.). Resultados posiblemente debidos a que la preparación de este tipo de elaborado es especialmente favorable para la desaparición de residuos de plaguicidas, ya que pocos productos son capaces de resistir la cocción por largo tiempo en jarabe de azúcar a 105 °C.

Cuadro 6. — Niveles de residuos de los productos ensayados encontrados en jaleas fabricadas con corteza de naranja Navelina (resultados expresados en mg/kg)

Materia activa	ppm. Corteza	ppm. Jalea		
		Sin ester.	Ester. 0 días	Ester. 25 días
Quinalfos	0,13	0,03	N.D.	N.D.
Clorfenvinfos	0,16	0,03	N.D.	N.D.
Metidation	2,70	0,17	0,01	N.D.
Malation	1,02	0,12	N.D.	N.D.
Mecarban	0,75	0,06	N.D.	N.D.
Fenitroton	0,03	N.D.	N.D.	N.D.
Clorpirifos	0,43	0,04	N.D.	N.D.
Diazinon	0,40	0,04	N.D.	N.D.
Cypermtrina	0,15	0,03	N.D.	N.D.
Dicofol (*)	4,83	0,73	0,07	0,06

N.D. = No detectado.

(*) = Suma de isómeros.

ABSTRACT

BARBA, A., CAMARA, M. A., GALINDO, L., NAVARRO, S. y ESCRIBANO, J. A., 1987: Residuos de plaguicidas en conservas de frutos cítricos. *Bol. San. Veg. Plagas*, 13(3): 241-248.

The persistence and accumulation of 9 insecticides and 1 acaricide is studied in «navelina» orange variety and their industrial products (such as jellies and marmalades), due to their great importance in the international markets.

The treatment of the fruits on the tree were made in conditions of good agricultural practice, controlling in all the cases the application conditions determining for each one of the pesticides studied the residual depot the same day of the application.

The results obtained show that, in any case, considering the residual levels in the whole fruit (after the security time required for each compound), are overpassed the maximum limits allowed (F.A.O., French, Holland, Sweden, etc.). In the jellies and marmalades prepared from the oranges treated, it is not possible to detect residues of any insecticide and it is necessary to mention the case of the dicofol in jellies, which show a persistency of 10% the initial quantity (0,73 ppm.).

Key words: *Prunus insititia*, var. *syriaca*, insects, Pontevedra, Spain.

REFERENCIAS

- ANDERSSON, A. (1983): «Analytical Methods of the National Food Administration». Upsala, Suecia.
- A.O.A.C. (1984): «Official Methods of Analysis of the A.O.A.C.», Whasigton, U.S.A.
- BARBA, A. y col. (1985): «Textos de las XI Jornadas de Productos Fitosanitarios», Barcelona, España.
- CÁMARA, M. A. (1980): Tesis Doctoral, Universidad de Murcia.
- EBELING, W. (1959): «Pest of fruits», Universidad de California, Berkley, U.S.A.
- WOODSTOCK, (1973): «Analytical Methods Series», 25-2, Shell Petroleum Co., Sittimburgh (U.K.).