

## **Residuos de insecticidas organofosforados en tomates**

M. A. CAMARA, A. BARBA y J. A. ESCRIBANO

Se estudia la evolución de los residuos de los insecticidas organofosforados fenitrotión, clorpirifos, diazinon, metamidofos y metomilo, aplicados por vía foliar, en tomates cultivados en invernadero y destinados al consumo en fresco. Se realizaron dos repeticiones de cada tratamiento a una sola dosis. En los frutos lavados, se determinaron los niveles residuales por cromatografía de gases y detector específico de fósforo. En todos los casos, transcurridos doce días desde la aplicación, los residuos encontrados son inferiores a los límites máximos establecidos en la mayoría de los países.

M. A. CAMARA y A. BARBA. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Murcia.

J. A. ESCRIBANO. Jefatura Provincial de la Subdirección General de Sanidad Vegetal en Murcia.

**Palabras clave:** Fenitrotión, clorpirifos, diazinon, metamidofos, metomilo, residuos, tomate.

### **INTRODUCCION**

La exportación de tomates es un factor importante en la actividad económica española y particularmente en la Región de Murcia. En los últimos años, las exportaciones de estos productos han superado ampliamente un total de 1.800.000 Tm., destinadas fundamentalmente a países de la CEE, sobre todo: Reino Unido, Holanda, Francia y Alemania Federal (Dirección General de la Producción Agraria, 1986).

Alcanzar tales cantidades, supone mantener una elevada producción y consecuentemente incrementar notablemente los tratamientos fitosanitarios que deben realizarse para asegurar su calidad y cantidad. Por estas razones y ante las exigencias en el control de la calidad higiénico-sanitaria de los productos agrícolas en estos países, se ha considerado de gran interés realizar una experiencia orientada a aportar datos sobre el comportamiento de cinco insecticidas

organofosforados en tomates, cultivados en invernadero y preparados para su comercialización en fresco, y la variación de sus niveles residuales con el tiempo.

Los productos ensayados han sido: fenitrotión, insecticida de contacto y baja actividad ovicida; clorpirifos, producto no sistémico y de acción por contacto e ingestión; diazinon, de cierto carácter acaricida; metamidofos, insecticida de amplio espectro y actividad sistémica; y metomilo, producto de acción por contacto e ingestión. Estos insecticidas presentan  $DL_{50}$  orales agudas para ratas de 250-500 mg./kg., 135-163 mg./kg., 300-800 mg./kg., 20-32 mg./kg. y 17-24 mg./kg. respectivamente (WORTHING, 1987).

### **MATERIAL Y METODOS**

*Planteamiento de la experiencia.*- Para la realización de la experiencia, se seleccionaron las correspondientes parcelas iguales,

de 25 m. en línea, en un cultivo de tomates (variedad 174) en invernadero y localizado en el término de Mazarrón (Murcia). El cultivo se encontraba en producción, con gran espesor de masa vegetal y marco de plantación de 3 plantas/m<sup>2</sup>; no se habían efectuado tratamientos fitosanitarios en los 20 días inmediatamente anteriores y no se observaron anomalías fisiológicas o nutricionales.

Los tratamientos de las parcelas con cada uno de los insecticidas se efectuaron a una sola dosis, realizándose dos repeticiones de cada uno de ellos, y la evolución de los residuos con el tiempo se determinó analizando periódicamente muestras de los frutos desde el mismo día de la aplicación, hasta transcurridos 12 días.

*Aplicación de los insecticidas.* - La aplicación de los correspondientes formulados comerciales se realizó con una mochila manual, provista de lanza y boquilla en abanico de 0,5 mm., mojando totalmente la planta hasta punto de goteo, tal y como se efectúan los tratamientos en la práctica agrícola habitual. El volumen de caldo empleado en todos los casos fue de 4 l/parcela unitaria y el vehículo de aplicación utilizado fue agua.

En el Cuadro 1, se exponen los productos formulados, dosis y cantidades de materia activa utilizadas para cada uno de los compuestos.

*Toma de muestra.* - La toma de muestra se realizó el mismo día de la aplicación, una vez seco el depósito del producto formulado, y posteriormente transcurridos 3, 6 y 12 días.

Antes de la aplicación se tomaron muestras de las parcelas seleccionadas para comprobar la ausencia de sustancias que pudieran interferir en los análisis. De la misma forma se marcaron frutos en estado normal de desarrollo, con el fin de utilizarlos como testigos de cosecha y conseguir la máxima homogeneidad en el muestreo.

En todos los casos, la toma de muestra se realizó siguiendo las recomendaciones de Food and Agriculture Organization en experiencias sobre residuos de plaguicidas,

tomando de cada parcela frutos de todas las orientaciones, alturas y profundidades, hasta completar los 3 kg. por muestra (FAO, 1986).

*Extracción y análisis de residuos.* - Las muestras recibidas en el laboratorio, se lavaron por aspersión con ducha de agua hasta total limpieza de los frutos, tal como se realiza industrialmente para su comercialización; posteriormente y una vez secos, se homogeneizaron por trituración. De las papillas resultantes, se tomaron los correspondientes alícuotos para su análisis.

La extracción de los residuos del material vegetal se realizó por homogeneización de la muestra a alta velocidad con acetona y posterior filtrado y reparto líquido-líquido con n-hexano/diclorometano (ANDERSSON y OHLIN, 1986). El extracto final concentrado y redisolto en iso-octano/tolueno (1:1) se inyecta directamente en el cromatógrafo (NAVARRO G. y cols., 1988). Comprobada la recuperación del método para todos los insecticidas, resultó ser superior al 90% en todos los casos.

La determinación de los residuos se realizó por cromatografía de gases y detector termiónico alcalino (NPD). Las condiciones de trabajo y sistemas utilizados se detallan en el Cuadro 2.

La determinación se realizó por comparación con patrones analíticos de cada uno de los insecticidas, suministrados por la Jefatura Provincial de la Subdirección General de Sanidad Vegetal en Murcia. El límite de detección alcanzado en las condiciones citadas, fue de 0,01 ng. para todos los insecticidas, excepto para metamidofos que fue de 0,1 ng.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En el Cuadro 3, se exponen los valores encontrados al determinar los residuos presentes en los tomates tratados con los distintos insecticidas y lavados por aspersión y, en la Figura 1, se representa gráficamente su evolución con el tiempo.

A la vista de los resultados obtenidos y

Cuadro 1.—Materias activas, formulaciones, dosis y cantidades empleadas en la experiencia

Materia activa	Producto comercial	Riqueza g/l	Dosis %	Cantidad kg/Ha
Fenotrotión	Sumicombi 5/25	250	0,15	0,75
Clorpirifos	Dursban 48	480	0,15	1,44
Diazinón	Diazinón 60E	600	0,10	1,20
Metamidofos	Ortho Monitor	600	0,10	1,20
Metomilo	Lancord CE	120	0,15	0,45

Cuadro 2.—Condiciones analíticas y sistemas utilizados en la determinación de residuos en la experiencia

Cromatógrafo de gases.....	Perkin Elmer $\Sigma$ 2000
Detector termoiónico alcalino (NPD) .....	Perla de rubidio
Columna de acero.....	1,8 m. de longitud y 2 mm. de d. i., empaquetada con 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1, sobre Chromosorb W.
Gas portador .....	Nitrógeno a 30 ml./min.
Temperaturas de trabajo .....	Columna: 180 - 200°C Inyector: 250°C Detector: 250°C
Registrador-integrador .....	Perkin Elmer $\Sigma$ 15

Cuadro 3.—Residuos de los insecticidas estudiados en tomates lavados (Valores expresados en mg. de materia activa por kg. de fruto)

Insecticida	Tratamiento	Días transcurridos desde la aplicación			
		0	3	6	12
Fenitrotión	1	0,140	0,040	0,030	0,010
	2	0,120	0,040	0,030	0,010
	media	0,130	0,040	0,030	0,010
Clorpirifos	1	0,220	0,110	0,070	nd
	2	0,210	0,100	0,060	nd
	media	0,215	0,105	0,065	nd
Diazinón	1	0,150	0,040	0,020	nd
	2	0,140	0,030	0,020	nd
	media	0,145	0,035	0,020	nd
Metamidofos	1	0,390	0,260	0,170	0,080
	2	0,340	0,220	0,160	0,060
	media	0,360	0,240	0,165	0,070
Metomilo	1	0,180	0,060	0,040	nd
	2	0,200	0,070	0,040	nd
	media	0,190	0,065	0,040	nd

\* nd = no detectado

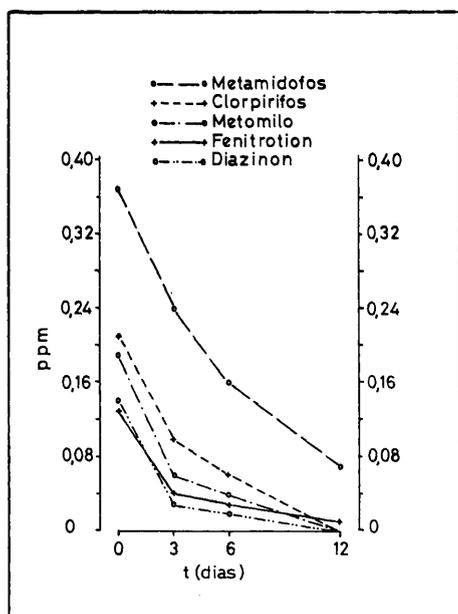


Fig. 1.—Evolución de los residuos de los insecticidas estudiados en tomates, en las condiciones descritas.

teniendo en cuenta las condiciones experimentales (lavado de los frutos) y los límites máximos de residuos de estos insecticidas, establecidos para tomates en la mayor parte de los países europeos y recomendados por el Codex Alimentarius (Cuadro 4), se puede concluir que el uso de estos productos no plantea problemas de rechazo por control higiénico-sanitario desde el punto de vista de sus residuos.

Se observa que los residuos de fenitroton, se encuentran por debajo de las tolerancias establecidas en la mayoría de los países y recomendadas por el Codex. En el caso de metamidofos, sus residuos no alcanzan el límite máximo de Suecia desde el momento de la aplicación, si bien en Alemania no está registrado y en Holanda no se permiten residuos de este insecticida. Clorpirifos supera los límites establecidos en Holanda, transcurridos seis días desde su aplicación; no obstante, para el resto de los países y las recomendaciones del Codex Alimentarius, los residuos son inferiores a

los permitidos al día siguiente del tratamiento. Los tomates tratados con metomilo podrían recolectarse el mismo día de la aplicación, excepto en el caso de que la producción fuera dirigida a Holanda, en cuyo caso habría que mantener una espera de al menos seis días. Por último, diazinon, no presenta problemas de posibles rechazos, ya que sus residuos se encuentran muy por debajo de los límites máximos establecidos.

En el Cuadro 5, se exponen los parámetros obtenidos al ajustar los valores residuales medios, determinados para cada insecticida, a la ecuación exponencial  $R_t = R_0 \exp(-kt)$ , que define su cinética de degradación (TIMME y FRESHE, 1980).

En el Cuadro 6, se indican los plazos de seguridad establecidos en España para los insecticidas estudiados y los calculados teóricamente mediante la ecuación de TIMME y FRESHE, teniendo en cuenta distintas dosis de tratamiento y condicionados a que los residuos finales no superen los límites más estrictos de entre los establecidos en las legislaciones ya citadas. En el caso de metamidofos, por tener tolerancia cero en Holanda, se ha tomado como límite más estricto el desensibilidad del método analítico (CAMARA y cols., 1982).

Como puede observarse, los plazos de seguridad calculados, a las dosis utilizadas en la experiencia (e incluso para dosis dobles), son inferiores a los establecidos en nuestro país para todos los insecticidas, excepto en el caso de metamidofos que lo supera en cinco días.

Ante todo lo expuesto y a la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que la aplicación de estos cinco insecticidas en tomate cultivados en invernadero y según la práctica agrícola habitual, no presentan riesgos de sobrepasar los límites máximos establecidos o recomendados en las diferentes legislaciones, transcurridos 12 días desde el tratamiento; siempre que los frutos sean lavados con agua, operación habitual en la comercialización del tomate, tanto para su consumo en el mercado interior como cuando se dirige a la exportación.

**Cuadro 4.—Límites máximos de residuos (LMR) establecidos por distintos países y recomendados por el Codex Alimentarius para los insecticidas estudiados en tomate. (Valores expresados en mg. de materia activa por kg. de fruto)**

Insecticida	España	R.F.A.	Holanda	Suecia	Codex A.
Fenotrión	0,50	0,50	0,15	0,50	0,50
Clorpirifos	0,50	0,20	0,05	0,20	0,50
Diazinón	0,50	0,30	0,50	0,30	0,50
Metamidofos	0,20	---	0,00	0,50	2,00
Metomilo	1,00	0,20	0,05	---	1,00

--- = no establecido

**Cuadro 5.—Ajuste de regresión lineal semilogarítmica de los valores residuales medios determinados en la experiencia**

Insecticida	R <sub>0</sub> (ppm)	k (días) <sup>-1</sup>	r	Vida media*
Fenotrión	0,100	0,161	0,9331	4,30
Clorpirifos	0,208	0,209	0,9998	3,31
Diazinón	0,130	0,324	0,9865	2,14
Metamidofos	0,370	0,324	0,9991	5,02
Metomilo	0,180	0,261	0,9871	2,65

\* valores expresados en días

**Cuadro 6.—Plazos de seguridad establecidos en España y calculados, teniendo en cuenta los límites de residuos (LMR) más estrictos y distintas dosis teóricas de aplicación, de los insecticidas estudiados en tomates. (Valores expresados en días)**

INSECTICIDA	LMR* (ppm)	Plazo seg. (establec.)	Dosis (kg/Ha)	R <sub>0</sub> (ppm)	Plazo seg. (calcul.)
Fenotrotión	0,10	15	1,50	0,200	4,33
			1,00	0,131	1,69
			0,75	0,100	0,00
Clorpirifos	0,05	21	2,50	0,361	9,46
			2,00	0,289	8,38
			1,44	0,208	6,82
			1,00	0,145	5,12
Diazinón	0,30	30	4,00	0,434	1,14
			3,00	0,325	0,25
			2,75	0,299	0,01
			1,20	0,130	0,00
Metamidofos	0,01**	21	2,00	0,617	29,87
			1,75	0,540	28,91
			1,20	0,370	26,16
			0,75	0,231	22,75
Metomilo	0,05	7	1,25	0,500	8,82
			0,70	0,280	6,60
			0,45	0,180	4,91
			0,25	0,100	2,65

## AGRADECIMIENTO

Nuestro agradecimiento a la Jefatura Provincial de la Subdirección General de Sani-

dad Vegetal en Murcia, por la colaboración prestada en el desarrollo de esta experiencia y en el suministro de las materias activas utilizadas.

## ABSTRACT

CAMARA, M. A., A. BARBA y J. A. ESCRIBANO, 1990: Residuos de insecticidas organofosforados en tomates. *Bol. San. Veg. Plagas* **16** (2): 505-510.

The evolution of organophosphorous insecticides residues: Fenitroton, chlorpyrifos, diazinon, metamidophos and methomyl in tomatoes for fresh consumption is studied. Residual levels in fruits treated at only one dose in two different plots were determined by gas chromatography and specific phosphorous detector. In all cases, residues found twelve days after the treatment were lower than the MRLS established in most countries.

**Key words:** Fenitroton, chlorpyrifos, diazinon, metamidophos, methomyl, residues, tomatoes.

## REFERENCIAS

- ANDERSSON, A. y OHLIN, B., 1986: A capillary gas chromatographic multiresidue method for determination of pesticides in fruits and vegetables. *Vär Föda*, **38** (2), 79.
- CAMARA, M. A., BARBA, A., GALINDO, L. y NAVARRO, S., 1982: Límite de sensibilidad de CLAR en la determinación de residuos de insecticidas organoclorados en suelos calizos. Comparación con CG. *Anal. Univ. Murcia. Ciencias*, **XXXVIII** (1-4), 199.
- DIRECCION GENERAL DE PRODUCCION AGRARIA., 1986: Calabacines, pepinos, pimientos y tomates. Resumen de la campaña de exportación 1985. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.
- FAO, 1986: Guidelines on "Pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticide and establishment of maximum residue limits". Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma.
- NAVARRO GARCIA, S., CAMARA, M. A., BARBA, A. y NAVARRO, S., 1988: Residuos de insecticidas organofosforados en productos agrícolas de la Región de Murcia destinados al mercado exterior. *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.* **28** (2), 221.
- TIMME, G. y FRESHE, M., 1980: Statistical interpretation and representation of the degradation behaviour of pesticide residue. I. *Pflanzenschutzs. Nachr. Bayer*, **33** (1), 47.
- WORTHING, C. R., 1987: *Pesticide Manual: A World Compendium*. 8ª Ed. British Crops Protection Council. Londres.

(Aceptado para su publicación: 21 Noviembre 1989)