

Residuos de bromopropilato en citrus limon, variedad Verna

M. A. CÁMARA, A. BARBA, S. NAVARRO GARCÍA, F. J. CALLIZO, J. A. ESCRIBANO Y N. LÓPEZ DE HIERRO

Se estudia la evolución y persistencia del acaricida bromopropilato en limones variedad Verna, aplicado en condiciones de buena práctica agrícola como formulado comercial *Neoron EC 50*. Se realizan dos tratamientos consecutivos (primera quincena de abril y segunda de septiembre), a dos dosis (1,6 y 2.083 kg. materia activa/Ha.), y se estudia la variación de los niveles residuales con el transcurso del tiempo. Se constata que las curvas de disipación de los residuos siguen cinéticas de primer orden en una sola etapa. Los resultados obtenidos muestran que en ningún caso se supera 1 ppm en fruto entero, ni aun el mismo día del tratamiento.

M. A. CÁMARA, A. BARBA y S. NAVARRO GARCÍA. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.

J. A. ESCRIBANO. Servicio de Sanidad Vegetal. Dirección Territorial del MAPA. Murcia.

N. LÓPEZ DE HIERRO. Ciba Geigy, S. A. Investigación y Desarrollo. Murcia.

F. J. CALLIZO. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación de Murcia.

Palabras clave: Residuos, bromopropilato, cítricos, limón.

INTRODUCCION

El acaricida bromopropilato [4,4'-dibromobenzilato], es un compuesto de acción por contacto y buena persistencia. Presenta una dosis letal media oral aguda para ratas mayor de 5.000 mg/kg de dieta y una ingestión diaria admisible para el hombre de 0,008 mg/kg, por lo que se puede catalogar como producto de baja toxicidad (WORTHING, 1987). Está recomendado en la lucha contra tetraníquidos en cítricos, entre otros cultivos, y los tratamientos habituales se realizan en abril-mayo (cuando se hace una sola aplicación) y posteriormente en septiembre, si es necesaria una segunda aplicación.

España tiene legislado un plazo de seguridad de veintiún días en el cultivo de cítricos y un límite máximo de residuos de 3 mg/kg («BOE», 1989); el Codex Alimen-

tarius de FAO recomienda un límite máximo de residuos de 5 mg/kg para estos frutos enteros (FAO/OMS, 1986).

En los dos últimos años la exportación de cítricos, sobre todo limones, a Estados Unidos ha alcanzado relativa importancia; sin embargo, nuestra producción se ha encontrado con problemas de rechazo como consecuencia de la presencia en los frutos de residuos de productos fitosanitarios no registrados o autorizados en aquel país. Por esta razón se ha creído de gran interés realizar un estudio de la evolución de los residuos de este acaricida y su posible acumulación por tratamientos sucesivos en limones Verna, aplicado como formulado comercial y criterios de buena práctica agrícola.

En este sentido y de acuerdo con las directrices del Convenio de colaboración establecido entre el Servicio de Sanidad Ve-

getal (MAPA) y el Departamento de Química Agrícola de la Universidad de Murcia, y con la colaboración del Departamento de Investigación y Desarrollo de Ciba Geigy, S. A. en Murcia, se ha planteado esta experiencia con objeto de conocer la variación de los residuos de bromopropilato en el tiempo en nuestras condiciones climáticas y de cultivo.

Se creyó oportuno limitar el tamaño de las parcelas unitarias con el fin de realizar un mayor número de repeticiones y mediante tratamiento estadístico de los datos intentan llegar a conclusiones más próximas a la realidad en cuanto a su aplicación en nuestros cultivos.

PARTE EXPERIMENTAL

1. *Parcelas experimentales.* La experiencia se realizó en parcelas unitarias formadas por un solo árbol, seleccionadas en un cultivo de limoneros Verna ubicado en Librilla (Murcia), en pleno desarrollo y en buen estado fisiológico y nutricional. Los árboles, en marco de plantación $6 \times 5 \text{ m}^2$ y de diecisiete años de edad, se cultivan por riego localizado.

Se escogieron 12 parcelas unitarias, separadas en tres líneas, sorteándose al azar la localización de los tratamientos realizados: testigo y dos dosis de aplicación; de cada uno de ellos se realizaron 4 repeticiones.

2. *Aplicación del producto.* Se aplicó el producto comercial *Neorón EC 500*, del 50 % de riqueza, a dos dosis diferentes: 0,100 y 0,125 %. Los tratamientos se efectuaron por vía foliar, mojando completamente cada árbol, mediante motobomba *MiniComet* de 15 atm. de presión de salida y pistolete con boquilla cónica de 1,5 mm. de diámetro.

El gasto de caldo fue de 10 l por árbol, lo que supone un gasto total de 3.333 l/Ha (1,666 kg de materia activa/Ha para la dosis de 0,100 % y 2,083 kg./Ha. para la de 0,125 %). Se realizaron dos aplicaciones, la primera el 2 de abril de 1989 y la segunda el 21 de septiembre del mismo año.

3. *Toma de muestra.* La toma de muestra se efectuó en todos los casos siguiendo las recomendaciones de la FAO en experiencias sobre residuos de plaguicidas (FAO, 1986), recogiendo de cada parcela el número de frutos necesarios para completar los 2 kg, de todas las orientaciones, alturas y profundidades de los árboles. Antes de los tratamientos se tomaron muestras testigo del estado de la producción, con el fin de comprobar posibles tratamientos o interferencias en los posteriores análisis.

Una vez aplicado el producto por primera vez, se tomaron muestras inmediatamente después del tratamiento (2 horas), una vez seco el depósito inicial de materia activa y posteriormente transcurridos 7, 14, 21, 28 y 35 días; transcurridos 134 días y realizado el segundo tratamiento, se recogieron también el mismo día y pasados 7, 14 y 21 días.

4. *Extracción y análisis.* Los frutos enteros que constituían las muestras de campo, triturados y homogeneizados en el laboratorio, se sometieron a extracción por el método interno propuesto por Ciba Geigy Limited (ALTENBURGER, 1980). La determinación de los residuos de bromopropilato se efectuó por cromatografía de gases y detector de captura de electrones, utilizando una columna semicapilar de vidrio, de naturaleza no polar (SPB-35 de Supelco). En las condiciones de análisis se identifica el compuesto con un tiempo de retención absoluto de 5,38 min. y se alcanza un límite de detección de 0,004 ppm.

RESULTADOS

En el Cuadro 1 se exponen los valores residuales encontrados en las muestras analizadas, correspondientes al primer tratamiento y para las dos dosis utilizadas, así como sus valores medios, desviaciones estándar y coeficientes de variabilidad.

En ningún caso, ni aun en el mismo día de la aplicación, se supera el valor de 1 ppm, quinta parte del límite máximo de residuos recomendado por FAO y tercera

Cuadro 1.—Evolución de los residuos de bromopropilato en limón Verna, con el transcurso del tiempo (primer tratamiento). Valores en mg/kg

Días transcurridos	Repetición	Dosis 0,100 %	Dosis 0,125 %
0	1	0,910	1,194
	2	1,015	0,900
	3	0,854	0,838
	4	1,010	1,005
	Media	0,947	0,984
	Des. Std.	0,068	0,135
7	C.V. %	7,181	13,720
	1	0,810	0,885
	2	0,805	0,881
	3	0,791	0,780
	4	0,886	0,802
	Media	0,823	0,837
14	Des. Std.	0,037	0,046
	C.V. %	4,496	5,496
	1	0,775	0,810
	2	0,755	0,794
	3	0,730	0,785
	4	0,740	0,750
21	Media	0,750	0,785
	Des. Std.	0,017	0,022
	C.V. %	2,266	2,802
	1	0,653	0,774
	2	0,637	0,674
	3	0,653	0,774
28	4	0,613	0,711
	Media	0,658	0,683
	Des. Std.	0,031	0,057
	C.V. %	4,711	8,346
	1	0,600	0,723
	2	0,620	0,611
35	3	0,684	0,625
	4	0,618	0,700
	Media	0,630	0,664
	Des. Std.	0,032	0,048
	C.V. %	5,079	7,229
	1	0,640	0,690
35	2	0,620	0,630
	3	0,615	0,751
	4	0,722	0,613
	Media	0,649	0,671
	Des. Std.	0,043	0,054
	C.V. %	6,626	8,048

parte del legislado en España, en frutos cítricos enteros.

Por otra parte, no se observan diferencias significativas entre los valores determinados para las dos dosis utilizadas y en ambos casos la dinámica de desaparición del acaricida es similar. Los análisis realizados en las muestras tomadas antes de la aplicación en todas las parcelas seleccionadas, así como las correspondientes a las parcelas testigo, demostraron la ausencia de residuos de bromopropilato.

Al ajustar los datos valor residual/tiempo a la ecuación exponencial $R_t = R_0 \exp(-kt)$, a través de la regresión lineal logarítmica $\ln R_t = \ln R_0 - kt$, donde R_t = residuos en el tiempo t , R_0 = residuo inicial teórico y k = coeficiente de regresión (velocidad de degradación) (TIMME y FRESHE, 1980) y considerando los valores medios de las cuatro repeticiones como representativos, la disipación de bromopropilato en limones sigue una cinética de primer orden en una sola etapa (Fig. 1), con períodos de vida media teóricos de 60,3 y 62,0 días para las dosis utilizadas de 0,100 y 0,125 % respectivamente. En el Cuadro 2 se expone el análisis estadístico de la evolución de los residuos del mencionado producto en limón Verna.

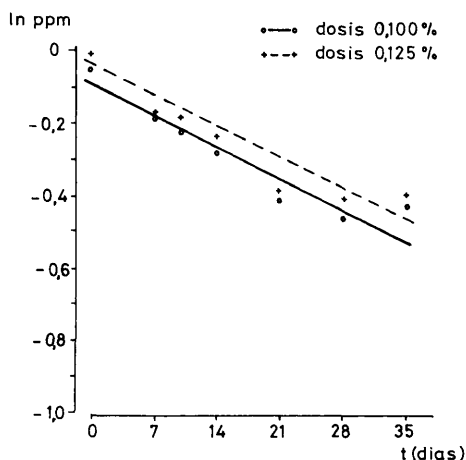


Fig. 1.—Representación gráfica de las regresiones lineales semilogarítmicas seguidas por el acaricida bromopropilato en su degradación en limones (primer tratamiento).

Cuadro 2.—Análisis estadístico de la evolución de los residuos de bromopropilato en limón Verna (primer tratamiento), considerando las cuatro repeticiones de cada tratamiento

Parámetro	Dosis utilizada	
	0,100 %	0,125 %
R_0 ppm	0,898	0,928
Límites ($\alpha=0,05$)	0,968-0,828	1,080-0,774
k (pendiente)	0,0115	0,0112
Límites ($\alpha=0,05$)	0,0148-0,0083	0,0174-0,0049
Coefficiente de determinación *	0,8824	0,8830
Coefficiente de correlación *	0,9394	0,9397

* Valores significativos al límite del 95 %.

Transcurridos ciento treinta y cuatro días desde el primer tratamiento y antes de realizar el segundo, se tomaron de nuevo muestras de todas las parcelas para comprobar su nivel residual. Los resultados de éstas y los encontrados con el transcurso del tiempo en las muestras del nuevo tratamiento (Cuadro 3), nos orientarán en el estudio de la acumulación del compuesto en limones.

Los valores obtenidos al analizar las muestras después del segundo tratamiento nos indican que los residuos de bromopropilato en limones no superan la sexta parte del límite máximo legislado en España para estos frutos. Al igual que en el primer tratamiento, no se aprecian diferencias significativas entre los residuos encontrados para las dos dosis.

Debemos señalar que, ante los valores encontrados cumplidos ciento treinta y cuatro días de la primera aplicación y los residuos de bromopropilato alcanzados el mismo día del segundo tratamiento, la acumulación producida es muy pequeña. Esto puede ser debido, dadas las fechas en las que se realizó la segunda aplicación y aunque los árboles se encontraban en perfectas condiciones fisiológicas y nutricionales, a que la cosecha existente era la de los de-

Cuadro 3.—Evolución de los residuos de bromopropilato en limón Verna, con el transcurso del tiempo (segundo tratamiento). Valores en mg/kg

Días transcurridos	Repetición	Dosis 0,100 %	Dosis 0,125 %
Antes del 2.º tratam. (134 días desde el 1.º)	1	0,189	0,190
	2	0,216	0,256
	3	0,222	0,221
	4	0,256	0,247
	Media	0,221	0,229
	Des. Std.	0,024	0,026
	C.V. %	10,803	11,237
0	1	0,516	0,535
	2	0,498	0,521
	3	0,501	0,585
	4	0,478	0,539
	Media	0,498	0,539
	Des. Std.	0,014	0,028
	C.V. %	2,716	5,195
7	1	0,450	0,458
	2	0,422	0,467
	3	0,452	0,523
	4	0,437	0,541
	Media	0,440	0,497
	Des. Std.	0,012	0,035
	C.V. %	2,727	7,313
14	1	0,474	0,483
	2	0,411	0,498
	3	0,470	0,427
	4	0,435	0,509
	Media	0,448	0,479
	Des. Std.	0,026	0,032
	C.V. %	5,803	6,582
21	1	0,312	0,396
	2	0,385	0,402
	3	0,346	0,437
	4	0,306	0,414
	Media	0,337	0,412
	Des. Std.	0,032	0,016
	C.V. %	9,342	3,806

nominados «rodrejos»; por ello, el número de frutos por pie era mucho menor que cuando se realizó el primer tratamiento y por tanto se puede suponer que el depósito de materia activa en los limones fue bastante menor que en la primera ocasión.

Al estudiar las curvas de disipación de los residuos del acaricida en el segundo tratamiento, considerando los valores de las cuatro repeticiones efectuadas, comprobamos que su cinética no se ajusta significativa-

mente a un modelo exponencial decreciente, sino a uno lineal del tipo $R_t = R_0 - kt$, cuyo estudio estadístico se muestra en el Cuadro 4.

Al igual que el primer tratamiento (abril) las cinéticas, para las dos dosis utilizadas, son análogas, de primer orden (Fig. 2) y en una sola etapa; con períodos de vida media de 37 días para la dosis más pequeña y de 47,5 días para la mayor.

Al comparar los períodos de vida media

Cuadro 4.—Análisis estadístico de la evolución de los residuos de bromopropilato en limón Verna (segundo tratamiento), considerando las cuatro repeticiones de cada tratamiento

Parámetro	Dosis utilizada	
	0,100 %	0,125 %
R ₀ ppm	0,502	0,542
Límites (α= 0,05)	0,533-0,471	0,583-0,501
k (pendiente)	0,0068	0,00057
Límites (α= 0,05)	0,0091-0,0044	0,0077-0,0037
Coefficiente de determinación *	0,8237	0,9496
Coefficiente de correlación *	0,9076	0,9744

* Valores significativos al límite del 95 %.

calculados para los dos tratamientos, se observa que los valores correspondientes al segundo de ellos son inferiores, lo cual indica que la presencia de residuos del acaricida provoca un cierto efecto activador de la degradación de depósitos posteriores (VAN DYKE, 1975); tal como se puede observar en la Figura 3, donde se representan los residuos finales después de los dos tratamientos y para las dos dosis utilizadas.

Por tanto y ante todo lo expuesto, podemos concluir que la utilización de bromopropilato en limones, en las condiciones mantenidas en nuestra experiencia, no produce valores residuales superiores a 1 ppm en fruto entero el mismo día del tratamiento y cumplido el plazo de seguridad legislado en España para cítricos (veintiún días) se mantienen en unas diez veces menos que el LMRs recomendado por FAO y aproximadamente 5 veces menores que los admitidos en España y en la CEE.

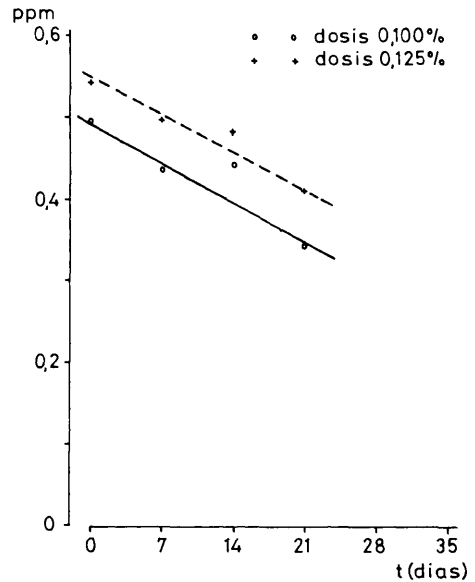


Fig. 2.—Representación gráfica de las regresiones lineales seguidas por el acaricida bromopropilato en su degradación en limones (var. Verna) después de dos tratamientos consecutivos (abril y septiembre).

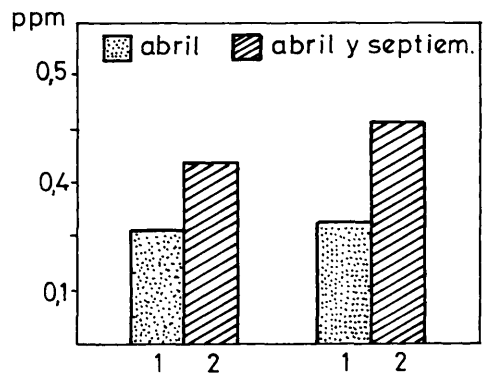


Fig. 3.—Residuos finales de bromopropilato en limones vernas tratados en abril y septiembre, para las dos dosis utilizadas (1=0,100%; 2=0,125%).

ABSTRACT

CAMARA, M. A., A. BARBA, S. NAVARRO GARCÍA, F. J. CALLIZO, J. A. ESCRIBANO y N. LÓPEZ DE HIERRO, 1991: Residuos de bromopropilato en citrus limón *variedad, Verna*, *Bol. San. Veg. Plagas*, 17 (1): 165-171.

The persistence and evolution of bromopropilate acaricide applied as *Neoron EC 50* in field plot of lemons (var. Verna) is studied. On carry out two treatments (april and september) at two dose rate (1.6 and 2.083 kg. a.i./Ha) and the residue degradation is studied. The dissapearance curves follow one first-order kinetic in one step. The results obtained has showed that the residues not overpassed 1 ppm in fruit whole in any case.

Key word: Residues, bromopropylate, citrus, lemmon.

REFERENCIAS

- WORTHING, C. R., 1987: *The Pesticide Manual. A Wordl Compendium*. 8.^a ed., p. 99. Brithis Crops Protection Council. Londres.
- FAO/OMS, 1986: *Codex Alimentarius Comission CAC/PR 2. Maximum Limits for Pesticide Residues*. Roma.
- «BOE» 4 de noviembre de 1989: *OM de 27 de octubre de 1989 sobre «Límites máximos de residuos sobre productos vegetales»*.
- FAO, 1986: *Guidelines on pesticide residues trials to provide data for the Registration and the Establishment of Maximum Residue Limits*, pp. 9-14. Food Agricultural Organization of the United Nations. Roma.
- ALTENBURGER, E., 1980: *Internal Method REM 9/80*. Ciba Geigy Limited. Agrochemical Division.
- TIMME, G., y FRESHE, M., 1980: Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behaviour of pesticide residues. *Pflanzensch. Nachr. Bayer*, 33: 47-50.
- VAN DYKE, L. P., 1975: *The persistence of some pesticides on South African Citrus*. IUPAC-3 Internat. Nort. Congress of Pesticide Chemistry, vol. III, pp. 330-335. Helsinki.

(Aceptado para su publicación: 16 julio 1990)