

## **Residuos de insecticidas organofosforados en frutas y hortalizas. En Murcia durante 1.989 - 1.990**

R. TOLEDANO, J. A. ESCRIBANO, M. A. CAMARA, S. NAVARRO GARCIA Y A. BARBA.

Se controlan los residuos de insecticidas organofosforados en frutas y hortalizas dirigidas al consumo en fresco, muestreadas en los puntos de inspección de la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal de Murcia y en almacenes de exportación. Su determinación se ha efectuado por cromatografía de gases y detector específico de fósforo. Se examinaron un total de 871 muestras, de las cuales 392 contenían residuos de dichos insecticidas. La mayor parte de los niveles residuales detectados no superan los límites máximos de residuos establecidos en España y países de destino.

R. TOLEDANO Y J. A. ESCRIBANO. Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal. Ministerios de Agricultura, Pesca y Alimentación. La Alberca (Murcia)

M. A. CAMARA, S. NAVARRO GARCIA Y A. BRABA. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.

**Palabras clave:** Insecticidas organofosforados, residuos, frutas, hortalizas, determinación.

### **INTRODUCCIÓN**

Desde hace unos diez años, la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación en Murcia, viene realizando un control de residuos de plaguicidas en frutas y hortalizas dirigidas al mercado exterior (BARBA y cols., 1984; BROTONS y cols., 1985; BROTONS y cols., 1986). Durante los primeros años el control fué más exhaustivo en cítricos, producción de más importancia en nuestra exportación; con el transcurso del tiempo y la puesta a punto de métodos multiresiduales de mayor exactitud, se ha llegado a un control altamente efectivo y que abarca la casi totalidad de los productos agrícolas inspeccionados por el mencionado Servicio (BARBA y cols., 1987; BARBA y cols., 1989).

En este trabajo, se pretende dar a conocer

el resultado del control de residuos de plaguicidas efectuado por la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal de Murcia, durante la campaña 1989/90 sobre productos agrícolas de exportación e importación.

### **MATERIAL Y MÉTODOS**

#### *Plaguicidas analizados.-*

Se han estudiado los plaguicidas organofosforados: Acefato, ometoato, dimetoato, tiometón, monocrotofos, diazinón, fenitrotión, metilparatión, malatión, clorpirifos, metil-clorpirifos, clorfenvinfos, mecarbam, quinalfos, metidation, profenofos, etion y carbofenotión. La selección de los insecticidas se realizó en función de su grado de utilización y tolerancias en los países de destino de la producción agrícola examinada.

Todos los patrones de los compuestos estudiados, suministrados por la Subdirección de Sanidad Vegetal, fueron de calidad patrón analítico de riqueza conocida y comprendida

entre el 97-100% utilizando disoluciones patrón de rangos de concentración entre 0,3 y 0,8 ng/ul de cada uno de los insecticidas.

*Toma de muestra.-*

El control de residuos de plaguicidas se ha realizado sobre muestras tomadas en: a) Puntos de inspección de la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal de Murcia (Estación C.I.E. de Blanca-Abarán, Puerto de Cartagena y Estaciones de ferrocarril de Alquerías, Aguilas y Mazarrón); b) Almacenes de exportación y c) Partidas de cítricos con destino a Estados Unidos.

En todos los casos se ha seguido la normativa recomendada por F.A.O. para experiencias sobre residuos de plaguicidas (FAO, 1986), modificando el número de kilogramos que constituyen la muestra en función del peso total del lote inspeccionado (ANDERSSON, 1986), tal y como se muestra en la figura 1. El muestreo se efectuó de forma heterogénea y al azar por palés y cajas.

En el caso de lotes mayores de 2000 kg, se aumenta el peso de la muestra de 2 kg a 6-10 kg, y en el laboratorio se realiza una

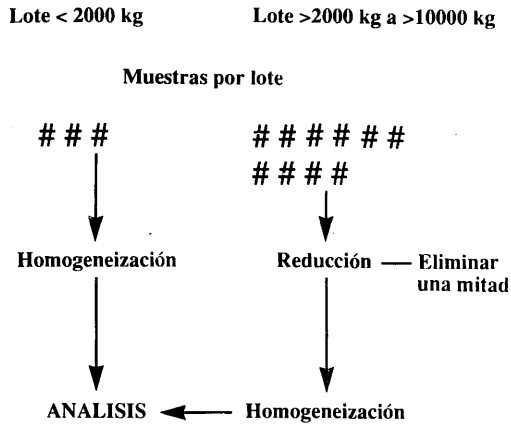


Figura 1. Esquema de la cantidad de toma de muestra y su procesado en el laboratorio

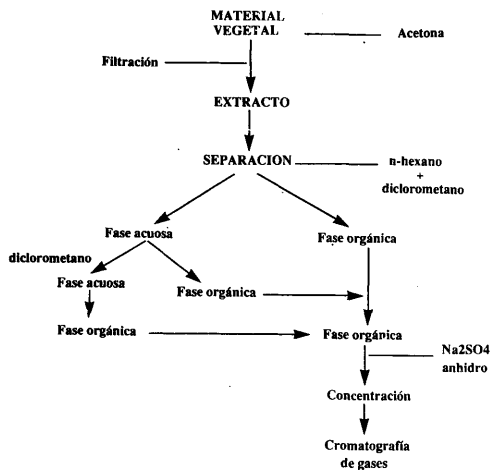


Figura 2 :Esquema del método de extracción propuesto por Andersson (1986)

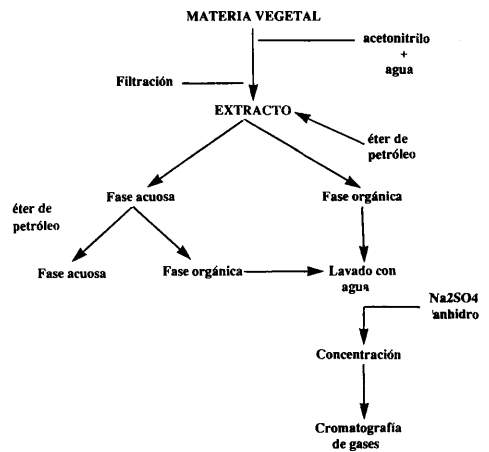


Figura 3: Esquema del método de extracción propuesto por A.O.A.C. (1987)

primera reducción despreciando la mitad de cada unidad de la muestra.

Posteriormente, la muestra reducida se homogeneiza, quedando así preparada para su posterior análisis

*Extracción y análisis.-*

Las muestras homogeneizadas se extrajeron, según su naturaleza, utilizando dos métodos de tipo multirresiduos cuyos esquemas se representan en las figuras 2 y 3: 1. Extracción con acetona y posterior reparto líquido-líquido con la mezcla n-hexano/diclorometano (ANDERSSON y cols., 1986), para frutas y hortalizas y 2. Extracción con acetonitrilo y posterior reparto líquido-líquido con éter de petróleo (A.O.A.C., 1987), para cítricos.

Los extractos obtenidos en ambos casos, se analizaron por cromatografía de gases, utilizando un detector termiónico alcalino (NPD) específico para compuestos fosforados y columna capilar de sílice fundida de naturaleza no polar (NAVARRO G. y cols., 1987).

De ambos métodos se comprobó su recuperabilidad y reproducibilidad para todos los insecticidas estudiados. Todos los reactivos empleados fueron de calidad "análisis de residuos" Baker.

*Límites máximos de residuos.-*

Se han tenido en cuenta los valores de límites máximos de residuos establecidos en España (B.O.E. 4/11/89) y en países de la C.E.E. (D.P.A., 1989) para comprobar la aceptabilidad de la calidad higienico-sanitaria en lotes o partidas de exportación e importación; en Estados Unidos se utilizó la exigencia de Food and Drug Administration para controlar las partidas de cítricos allí dirigidas (DUGAN, 1989).

**RESULTADOS**

Se han controlado 871 muestras en el período de marzo a diciembre de 1989, cuya distribución porcentual según fuera el destino o procedencia de las partidas se muestra en la figura 4.

Como se observa, el porcentaje mayor de muestras analizadas corresponde a los con-

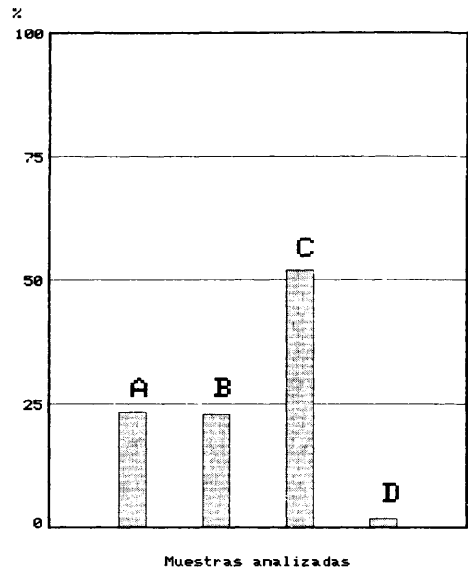


Figura 4: Distribución porcentual de las muestras analizadas, según su procedencia o destino: A. Almacén; B. Programa U.S.A.; C. Exportación y D. Importación.

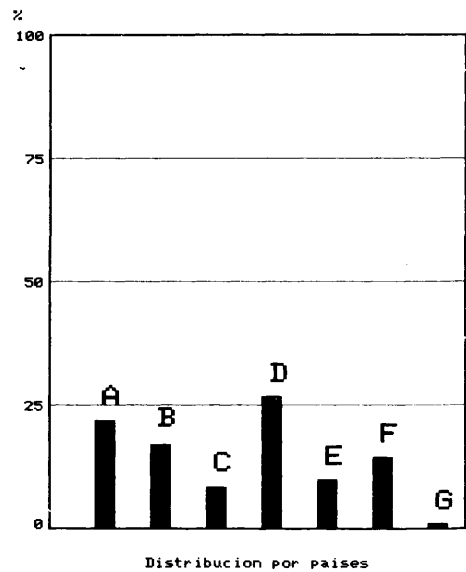


Figura 5: Distribución porcentual de las muestras analizadas por países de destino: A. República Federal Alemana; B. Francia; C. Italia; D. Reino Unido; E. Países Nórdicos; F. Resto de Europa y G. Canadá y Emiratos Arabes.

troladas en los puntos de inspección de exportación (52%), no llegando al 2% las correspondientes a muestras de partidas de importación.

La figura 6, representa la distribución de las 871 muestras analizadas por grupos de productos agrícolas, así como el número de muestras de cada especie vegetal incluídas en cada uno de ellos. Porcentualmente se comprueba que predominan las correspondientes a frutos cítricos (43%), seguidas de las hortalizas (30%) y frutas de hueso y pepita (26%); los cereales suponen tan sólo alrededor de un 2% del total.

Realizados los cálculos porcentuales de las muestras que dieron positivo el control de residuos de insecticidas organofosforados, se constata que en el 45,12% se detectaron residuos, siendo la distribución por productos agrícolas la expuesta en la figura 7. Se observa que el mayor valor corres-

ponde a las partidas de cítricos, seguidos de hortalizas y frutas. En cereales no se detectaron residuos, si bién las muestras analizadas de este grupo, no son representativas por su escaso número.

Dentro del grupo de los frutos cítricos, el más abundantemente controlado, los insecticidas encontrados han sido: mecarbam, metilparatión, quinalfos, triazofos, tiometón, carbofenotión, clorpirifos, metil-clorpirifos, clorfenvinfos, diazinón, etión, fenitrotión y metidatión; siendo los productos que en más muestras han aparecido clorfenvinfos y metidatión. Seis muestras de limón superaron los límites máximos más estrictos (2 ppm) en el caso del último compuesto.

En el caso de hortalizas, el mayor número de muestras analizadas corresponde a pimiento y los insecticidas encontrados han sido: acefato, ometoato, dimetoato, fenitrotión, clorpirifos, metilclorpirifos, metami-

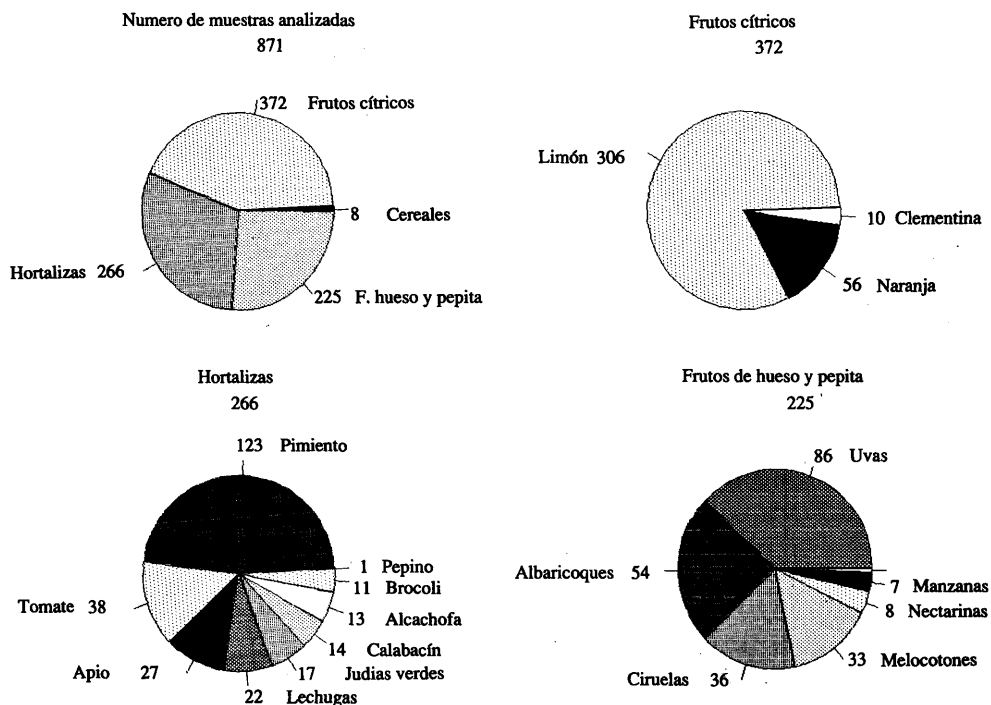


Figura 6.-Número total de muestras analizadas y distribución por grupos de productos agrícolas y especies vegetales.

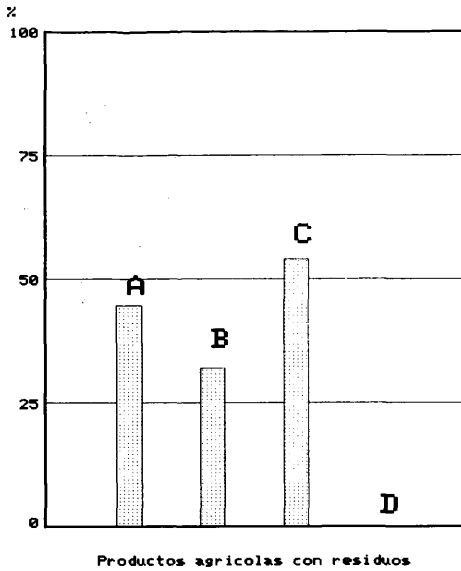


Figura 7.- Distribución porcentual de los productos agrícolas analizados conteniendo residuos de insecticidas fosforados: A. Hortalizas; B. Frutas de hueso y pepita; C. Cítricos y D. Cereales.

dofos, metil-paratión, triazofos, quinalfos, metidatión, profenofos, etión y mecarbam. Los productos mayoritariamente presentes fueron acefato y metil-clorpirifos. 5 muestras de pimientos superaron el límite máximo de residuos establecido en España para acefato (0,5 ppm) y 3 sobrepasaron el límite más estricto (0,5 ppm) legislado para metil-clorpirifos.

En el grupo de frutas de hueso y pepita, las muestras analizadas en mayor número fueron de uva. En este grupo los insecticidas detectados han sido: acefato, ometoato, tiometón, triazofos, fenitrotión y etión, y tan sólo 4 muestras de uva superaron el límite máximo más estricto para ometoato (0,2 ppm)

En el cuadro 1, se expone un resumen del control de residuos realizado, indicando número de muestras analizadas, número y porcentaje de muestras con residuos e insecticidas detectados en cada uno de los grupos de productos agrícolas examinados.

La mayor parte de los niveles residuales

Cuadro 1.- Resumen del control de muestras realizado.

Nº de muestras analizadas: 871				
Producto vegetal:	F. Cítricos	F. hueso y pepita	Hortalizas	Cereales
Nº total de muestras.....	372 ...	225 ...	266 ...	8
Nº de muestras con residuos (%)	201 (54)	72 (32)	115 (43)	0(0)
Insecticidas detectados				
Acefato			X	
Carbofenotion	X			
Clorfenvinfos	X	X		
Clorpirifos	X	X	X	
Diazinón	X	X		
Dimetoato			X	
Etión	X	X	X	
Fenitrotión	X	X	X	
Mecarbam	X		X	
Metamidofos		X	X	
Metidatión	X		X	
M. Clorpirifos	X		X	
M. Paratión	X	X	X	
Ometoato			X	
Profenofos			X	
Quinalfos	X			
Tiometón	X	X		
Triazofos	X	X	X	

calculados, para todos los insecticidas detectados, no superan el valor de 0,1 ppm, concentración ésta inferior a los límites máximos

de residuos establecidos por los distintos países a los que va dirigida la producción y a los legislados en España.

#### ABSTRACT

TOLEDANO, R., ESCRIBANO J. A., CAMARA, M. A., NAVARRO GARCIA, S. Y BARBA, A. 1990. Residuos de insecticidas organofosforados en frutas y hortalizas. Métodos y resultados. 1989. *Bol. San. Veg. Plagas*, **17** (2): 313 - 318.

The organophosphorated insecticide residues in 871 samples of fruits and vegetables destined to fresh consumption in foreign markets, was studied. Analysis were carried out by gas chromatography with specific detector for phosphorus (NPD). 392 samples showed different levels of residues, but the great part of the residues not exceeded the maximum residue limits established by Spain and destination countries.

**Key words:** Organophosphorus insecticides, residues, fruits, vegetables, determination.

#### REFERENCIAS

- BARBA, A., BROTONS, M<sup>a</sup>. Y ESCRIBANO, J. A. 1984. *Residuos de fenitrotión y mecarbam en frutos cítricos. Limón*. Textos X Jornadas de Productos Fitosanitarios, 71-78.
- BROTONS, M<sup>a</sup>., BARBA, A. Y ESCRIBANO, J. A. 1985. *Degradación de residuos de mecarbam en frutos cítricos. Naranja y mandarina*. Textos XI Jornadas de Productos Fitosanitarios, 71-82.
- BROTONS, M<sup>a</sup>., BARBA, A. Y ESCRIBANO, J. A. 1986. Residuos de insecticidas organofosforados en frutos cítricos de exportación. *Bol. San. Veg. Plagas*, **12** (1), 121-134.
- BARBA, A., CAMARA, M. A., NAVARRO GARCIA, S., ESCRIBANO, J.A. Y DEVESA, M. 1987. Persistencia de clorpirifos en hortalizas. Alcachofas y pimientos. *Bol. San. Veg. Plagas*, **13**(4), 373-383.
- BARBA, A., CAMARA, M. A., NAVARRO GARCIA, S., MOLINA Y ESCRIBANO, J.A. 1989. Estudio de la persistencia de mecarbam en prunus. *Bol. San. Veg. Plagas*, **15**, 267-270.
- F.A.O. 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.
- ANDERSSON, A. 1986. Monitoring and Biased Sampling of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables. Methods and Results. 1981-1984. *Vår Föda* **38**(1), 8-55
- ANDERSSON, A. y OHLIN, B. 1986. A capillary gas chromatographic multiresidue method for determination of pesticides in fruits and vegetables. *Vår Föda*, **38**(2), 79-109.
- A.O.A.C. 1987. *Official Methods of Analysis*. Association Official Analytical Chemistry. Washington D.C.. U.S.A.
- NAVARRO GARCIA, S., BARBA, A., CAMARA, M. A. Y NAVARRO, S. 1987. *Utilización de columnas capilares en la determinación de insecticidas organofosforados*. Anales de Ciencias. Universidad de Murcia, XLVI (14), 3-9.
- B.O.E. 1989. *Límites máximos de residuos sobre productos vegetales*. Orden Ministerial de 27 de octubre de 1989. Boletín Oficial del Estado de 4 de noviembre de 1989.
- DIRECTIONS DES PRODUITS AGRO-ALIMENTAIRES (DPA). 1989. *Les residus de pesticides dans les fruits et légumes. Pays de la CEE et Suisse*. Centre Française du Commerce Extérieur. Paris (Francia).
- DUGGAN, R. (Editor). 1989. *Pesticide Chemical News GUIDE*. Food Chemical News. Washington. U.S.A.