

Control de residuos de insecticidas organofosforados y fungicidas orgánicos en frutas y hortalizas. Resultados de encuestas, 1990

R. TOLEDANO, J. A. ESCRIBANO, S. NAVARRO GARCÍA, M. A. CÁMARA Y A. BARBA

Se ha realizado el control de residuos de insecticidas organofosforados y fungicidas orgánicos, en frutas y hortalizas de exportación e importación, durante el año 1990, 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 detectores termoiónico alcalino y de captura de electrones. Se han controlado un total de 1.525 muestras, de las cuales 609 contenían residuos de dichos plaguicidas. La mayor parte de los niveles residuales detectados no superan los límites máximos de residuos establecidos en la legislación española y en la de los países de destino.

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

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

Palabras clave: Determinación, residuos, insecticidas organofosforados, fungicidas, frutas, hortalizas.

INTRODUCCION

Como continuación del programa de control de residuos de plaguicidas que la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal de Murcia (MAPA), viene realizando desde el año 1979 en frutas y hortalizas dirigidas al mercado exterior, en este trabajo se da a conocer el resultado de encuestas realizadas durante el año 1990.

En dicho año y tras la puesta a punto de metodologías de análisis multiresidual más efectivas y de mayor amplitud, se incluye la determinación de algunos fungicidas orgánicos de considerable utilización, así como la incorporación del Laboratorio de residuos de plaguicidas de la mencionada Jefatura al Plan Nacional de Residuos de Plaguicidas.

MATERIAL Y METODOS

Plaguicidas analizados.—Se han estudiado los insecticidas organofosforados y fungicidas orgánicos que se detallan a continuación:

Insecticidas organofosforados:

Ometoato	Profenofos
Dimetoato	Etión
Diazinón	Triazofos
Metilparatión	Carbofenotión
Paratión	Metamidofos
Fenitrotión	Acefato
Clorpirifos	Malatión
Metilclorpirifos	Metilpirimifos
Clorfenvinfos	Fentión
Quinalfos	Etilazinfos
Metidatión	Monocrotofos
Tiometón	

Fungicidas orgánicos:

Vinclozolina	Imazalil
Clortalonil	Captan
Penconazol	Metalaxil
Diclofuanida	Fenarimol
Triadimefón	Iprodiona
Nuarimol	Procimidona
Folpet	Pyrazofos

La selección de estos productos se realizó en función del grado de su utilización en la zona y el destino de la producción agrícola.

Todos los patrones utilizados fueron de calidad estándar analítico, de riqueza conocida y comprendida entre el 97-100 %. De ellos, se prepararon disoluciones patrón de rangos de concentración comprendidos entre 0,3 y 0,8 µg/ml de cada una de las materias activas.

Toma de muestras.—El control de residuos de insecticidas fosforados y de fungicidas, se ha efectuado sobre muestras to-

madas en: 1) *Puntos de inspección de la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal de Murcia* (Estación CIE de Blanca-Abarán, Puerto de Cartagena y Estaciones de Ferrocarril de Alquerías, Aguilas y Mazarrón); 2) *Cooperativas, subastas y almacenes de exportación* incluidos en el Programa Nacional de Vigilancia de Residuos de Plaguicidas y 3) *Partidas de cítricos con destino a Estados Unidos*.

En todos los casos el muestreo se efectuó de forma heterogénea y aleatoria, al azar por cajas y palets, siguiendo la normativa de FAO de Naciones Unidas para experiencias de residuos de plaguicidas (FAO, 1986) y variando el número de kilogramos que constituyen la muestra en base al peso total del lote inspeccionado (ANDERSSON, A., 1986).

Posteriormente la muestra se reduce en el laboratorio y se homogeneiza, quedando preparada para su posterior extracción y análisis.

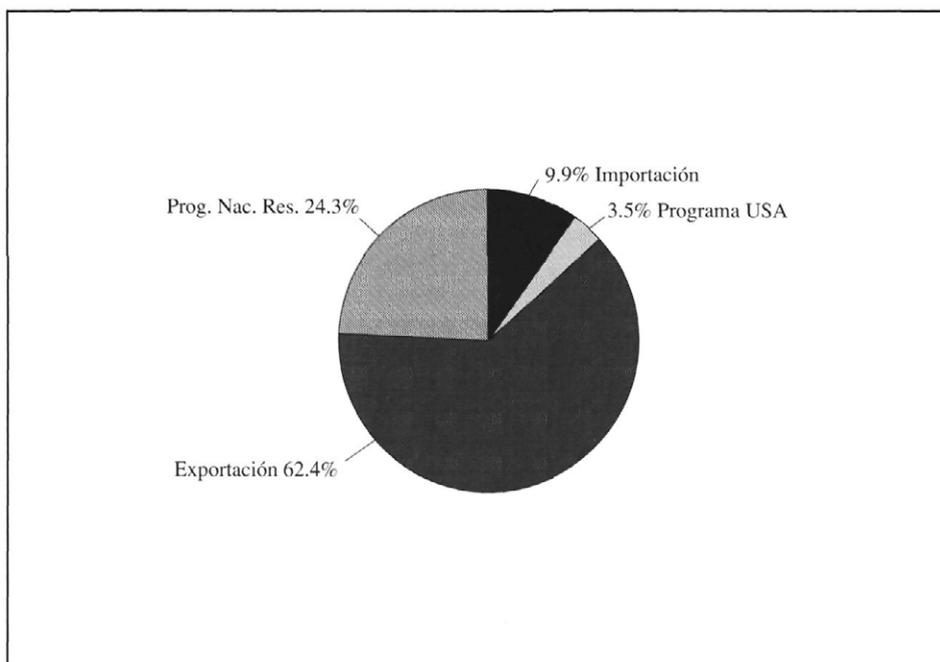


Fig. 1.—Distribución porcentual de las 1.525 muestras analizadas en 1990, según su procedencia o destino.

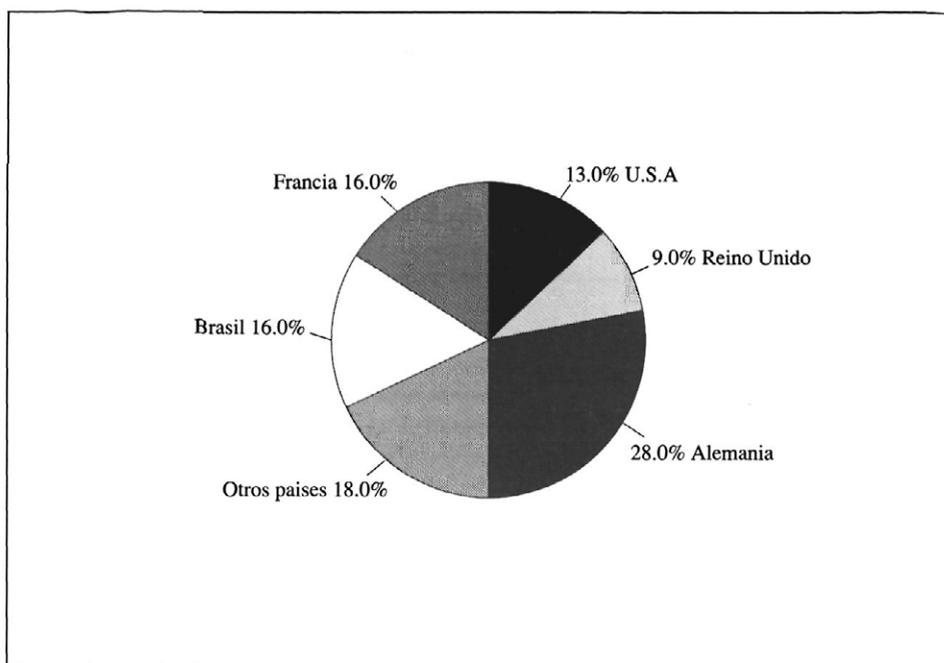


Fig. 2.—Distribución porcentual de las 964 muestras analizadas, correspondientes a la producción dirigida al mercado exterior, por países de destino.

Extracción y análisis.—Las muestras recibidas en el laboratorio y ya homogeneizadas, se extrajeron según su naturaleza utilizando dos métodos multiresiduales: 1. *Hortalizas, frutas y cereales*: Extracción con acetona y posterior reparto líquido-líquido con n-hexano/diclorometano y 2. *Frutos cítricos*: Extracción con acetonitrilo y posterior reparto líquido-líquido con éter de petróleo (TOLEDANO, R. y cols., 1991).

Los extractos así obtenidos, se analizaron por cromatografía de gases, utilizando: a) Columna capilar de sílice fundida de naturaleza no polar, programación de temperatura y detector termoiónico alcalino (NPD), para insecticidas fosforados y b) Columna semicapilar de sílice fundida de naturaleza no polar, trabajo en isoterma y detector de captura de electrones (ECD), para los fungicidas orgánicos (NAVARRO GARCÍA, S. y cols., 1987; BARBA, A. y cols., 1990).

Para todos los plaguicidas estudiados se comprobó la recuperabilidad y reproducibilidad de ambos métodos. Todos los reactivos empleados fueron de calidad *análisis de residuos*, de la firma Baker.

Límites máximos de residuos (LMRs).—Para comprobar la aceptabilidad de la calidad higiénico-sanitaria de la producción de exportación e importación, se han tenido en cuenta los valores de LMRs establecidos en la legislación española («BOE» de 4-11-1989) y en la de los países de la Comunidad Económica Europea (DPA, 1990). En el caso de los cítricos dirigidos al mercado Norteamericano, se han utilizado las exigencias de Food and Drug Administration (DUGGAN, 1990).

RESULTADOS

Durante el período de enero a diciembre de 1990, se han controlado un total de 1.525

muestras, distribuidas porcentualmente según sea su destino o procedencia tal y como se muestra en la Fig. 1.

Como se aprecia, el mayor porcentaje de muestras analizadas corresponde a las controladas en puntos de inspección de exportación (62 %); seguido de las correspondientes al Programa Nacional de Vigilancia de residuos (24 %). A diferencia con la última campaña de control, ha aumentado el número de muestras de importación realizadas.

Al estudiar la distribución de las 946 muestras correspondientes a la producción dirigida al mercado exterior, se constata el hecho de que el mayor porcentaje corresponde a las muestras enviadas a la República Federal de Alemania (28 %), seguido de Francia y Brasil (16 %) y Reino Unido (9 %). La producción muestreada correspondiente a envíos al resto de Europa supuso el 18 % y la destinada a Estados Unidos el 13 % del total de muestras analizadas (Fig. 2).

De las 1.381 muestras controladas, representativas de los productos dirigidos a la exportación o incluidas en el Plan Nacional de Vigilancia de Residuos, la mayor parte corresponden a hortalizas (55 %), frutos cítricos (37 %) y frutas de hueso y pepita (7 %). En el caso de las muestras correspondientes a productos de importación (144), la mayor parte corresponden a frutas (48 %), hortalizas (37 %) y cereales (13 %).

En el Cuadro 1, se expone el número total de muestras analizadas distribuidas en función de la procedencia o destino de las mismas y del tipo de producto vegetal.

Los porcentajes referidos al total de muestras analizadas de las correspondientes a los distintos grupos de productos vegetales, junto a la distribución porcentual de aquellas que contienen residuos de los plaguicidas estudiados, se representan gráficamente en las Figs. 3 y 4. La primera de ellas corresponde a las muestras de exportación y Plan Nacional de Vigilancia, y la segunda a las de importación.

En el caso de productos dirigidos al mer-

Cuadro 1.—Número de muestras analizadas y distribución por grupos de productos agrícolas correspondientes al Plan Nacional de Vigilancia de Residuos, dirigidos a la exportación e importados

Producto vegetal	Número de muestras analizadas	
	Exportación y Plan Nacional de Residuos	Importación
FRUTOS CITRICOS	518	
Naranja	481	
Limón	31	
Clementina	6	
FRUTOS DE HUESO Y PEPITA Y UVA		
Uva	95	70
Nectarina	31	
Albaricoque	10	4
Melocotón	19	
Ciruela	28	9
Manzana	7	
Pera		50
Otros		5
		2
HORTALIZAS	764	53
Pimiento	267	4
Tomate	183	6
Lechuga	77	5
Apio	77	
Ajos	107	
Endivias		5
Coles		5
Coliflor		5
Otras	53	23
CEREALES		21
Maíz		21

cado exterior o del Plan Nacional de Vigilancia, el mayor número de muestras controladas corresponde a hortalizas (55,3 %), seguido de frutos cítricos (37,5 %) y frutos de hueso y pepita y uva (6,9 %). De las 764 muestras del primer grupo, 153 contenían residuos de alguno de los plaguicidas, lo que supone un 11 % de las 1.381 muestras analizadas. En el caso de los cítricos, se

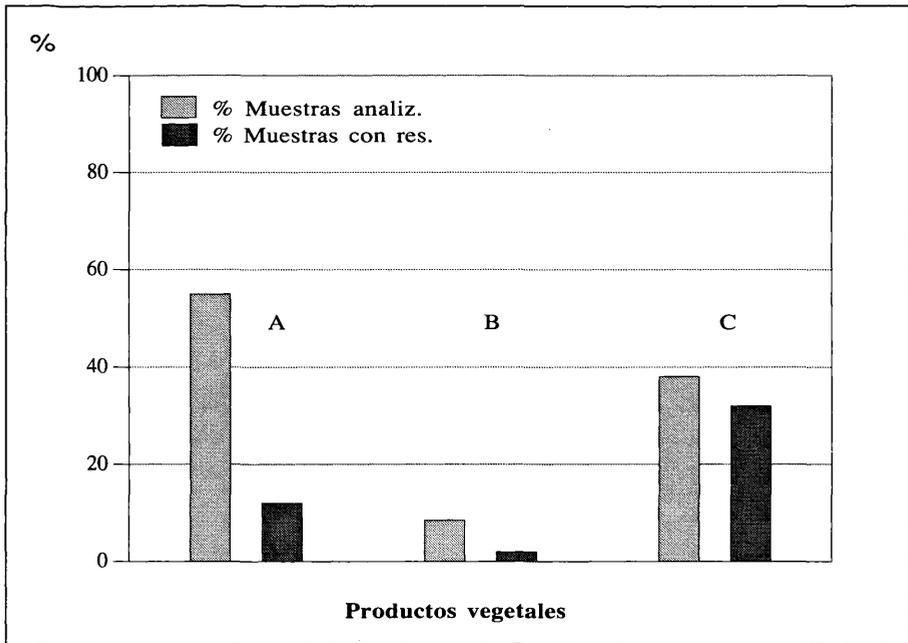


Fig. 3.—Distribución porcentual de las 1.381 muestras analizadas y que contienen residuos de insecticidas fosforados o fungicidas orgánicos, correspondientes a productos agrícolas de exportación o del Plan Nacional de Vigilancia de Residuos: A. Hortalizas, B. Frutos de hueso y pepita y uva y C. Frutos cítricos.

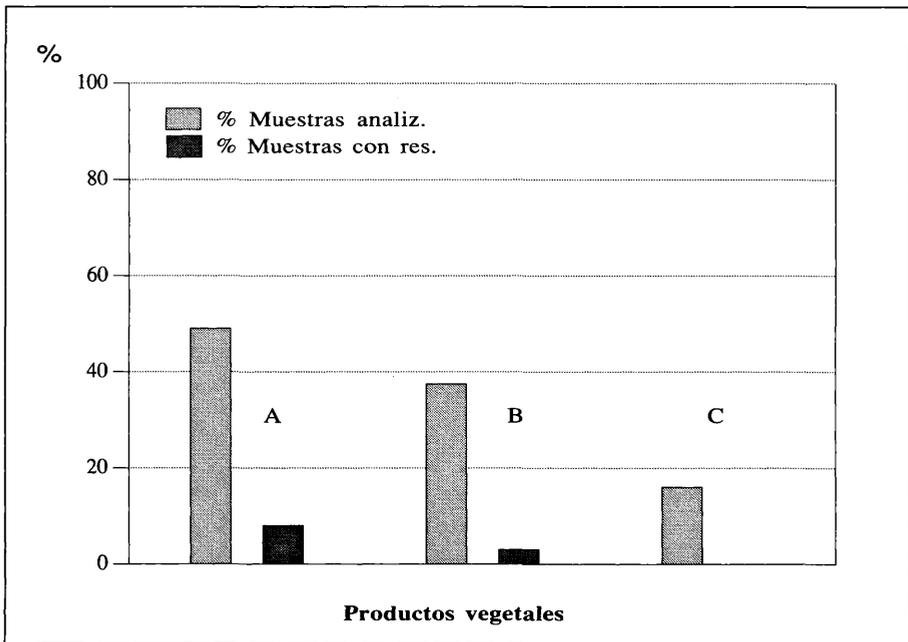


Fig. 4.—Distribución porcentual de las 144 muestras analizadas y que contienen residuos de insecticidas fosforados o fungicidas orgánicos, correspondientes a productos agrícolas de importación: A. Frutos de hueso y pepita, B. Hortalizas y C. Cereales.

controlaron 518, de las que 424 presentaban residuos (31 % del total de muestras). Por último, de las 95 encuestas realizadas en frutas de hueso y pepita y en uva, en tan sólo 16 se encontraron residuos (1 %).

De las 144 muestras analizadas correspondientes a productos de importación, se detectaron residuos de alguno de los insecticidas y fungicidas estudiados en 11 de frutas de hueso y pepita (7,6 %), en 3 de hortalizas (2 %) y en 1 de cereales.

El porcentaje de muestras tomadas en los productos hortofrutícolas de importación que contenían residuos respecto del total examinado fue del 10,4 %, de las que el 16 % corresponden a frutas de hueso y pepita, el 6 % a hortalizas y el 5 % a otros productos (Cuadro 2).

En el control de los productos agrícolas del Plan Nacional de Vigilancia de Residuos o dirigidos a la exportación (Cuadro 3), se ha encontrado que el mayor porcentaje de muestras con residuos respecto del total analizado corresponde a los frutos

cítricos (82 %), seguida de hortalizas (20 %) y frutas de hueso y pepita (17 %).

Al examinar las muestras de frutos cítricos que contenían residuos, se constata que 163 superaban los límites máximos de residuos establecidos por la legislación más estricta. De estas muestras, 47 de limón y 4 de naranja que contenían el insecticida metidación, superaban el LMR fijado por la CEE, aunque no los correspondientes a Francia, Alemania o España, en cuyos países estas muestras estarían dentro de los límites fijados. Similar situación se observa para muestras que contienen mecarbam (98 de limón y 6 de naranja), ya que si bien los niveles residuales superan el LMR establecido en Francia o Alemania, están dentro de los límites máximos fijados por la CEE.

En el caso de las hortalizas, se ha detectado en 24 muestras de apio la presencia de clorpirifos y triazofos a niveles superiores a los LMRs establecidos en Alemania. Mientras que tan sólo 4 muestras del grupo de frutas de hueso y pepita superaban el LMR fijado por la legislación más estricta.

Cuadro 2.—Resumen de control de productos agrícolas de importación realizado
(N.º de muestras analizadas: 144)

Producto vegetal	Frutos de hueso y pepita	Hortalizas	Cereales
N.º total de muestras	70	53	21
N.º de muestras con residuos (%)	11 (16)	3 (6)	1 (5)
Insecticidas detectados:			
<i>Clorpirifos</i>	X		X
<i>Diazinón</i>	X		
<i>Dimetoato</i>	X	X*	
<i>Etión</i>		X*	
<i>Mecarbam</i>	X		
<i>Meidación</i>	X		
<i>M. Pirimifos</i>			X
<i>M. Paratión</i>	X		
<i>Ometoato</i>		X*	
<i>Tiometón</i>	X		
Fungicidas detectados:			
<i>Imazalil</i>	X		
<i>Pyrazofos</i>	X		

X* = Indicios inferiores al límite de detección (0,01 ppm).

Cuadro 3.—Resumen del control de productos agrícolas de exportación y del Plan Nacional de Vigilancia de Residuos realizado

(N.º de muestras analizadas: 1.381)

Producto vegetal	Frutos cítricos	Frutos de hueso y pepita y uva	Hortalizas
N.º total de muestras	518	95	764
N.º de muestras con residuos (%)	424 (82)	16 (17)	153 (20)
Insecticidas detectados:			
<i>Acefato</i>		X	
<i>Carbofenotión</i>	X		
<i>Clorfenvinfos</i>	X		
<i>Clorpirifos</i>	X	X	X
<i>Diazinón</i>	X	X	X
<i>Dimetoato</i>	X	X	X
<i>Etión</i>	X		X
<i>Fenitrotión</i>	X	X	X
<i>Mecarbam</i>	X		
<i>Metamidofos</i>			X
<i>Metidatión</i>	X	X	
<i>Malatión</i>	X		X
<i>M. Clorpirifos</i>			X
<i>M. Paratión</i>	X	X	X
<i>Ometoato</i>	X		X
<i>Profenofos</i>	X		X
<i>Quinalfos</i>	X		
<i>Tiometón</i>	X	X	
<i>Triazofos</i>	X		X
<i>Carbofuran</i>			X
<i>Pirimicarb</i>	X		X
Fungicidas detectados:			
<i>Clortalonil</i>			X
<i>Pyrazofos</i>		X	
<i>Procimidona</i>		X	
<i>Iprodiona</i>		X	
<i>Metalaxil</i>			X
<i>Vinclozolina</i>			X

ABSTRACT

TOLEDANO, R., J. A. ESCRIBANO, S. NAVARRO GARCÍA, M. A. CÁMARA y A. BARBA. Organophosphorus insecticide and organic fungicides residues in fruits and vegetables. Results, 1990. *Bol. San. Veg. Plagas*: 17 (3): 373:380.

The organophosphorated insecticide and fungicides residues in 1525 samples of fruits and vegetables destined to fresh consumption in foreign markets or National Monitoring of Pesticide Residues (1381) and importation (144), was studied. Analysis were carried out by gas chromatography with specific detector for phosphorus (NPD) and electron capture detector (ECD), 608 samples showed different levels of residues, but the great part of the residues not exceeded the maximum residue limits established by Spain and other countries.

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

REFERENCIAS

- 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.
- 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.
- BARBA, A.; CÁMARA, M. A.; NAVARRO GARCÍA, S.; MOLINA, R.; ESCRIBANO, J. A., 1990: Evolución de los residuos de nuarimol en pimientos cultivados en invernadero. *Bol. San. Veg. Plagas*, 16: 511-514.
- «BOE», 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.
- DIRECTION DES PRODUITS AGRO-ALIMENTAIRES (DPA), 1990: *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), 1990: *Pesticide Chemical News Guide*. Food Chemical News. Washington, USA.
- NAVARRO GARCÍA, S.; BARBA, A.; CÁMARA, M. A.; NAVARRO, S., 1987: Utilización de columnas capilares en la determinación de insecticidas organofosforados. *Anales de Ciencias*. Universidad de Murcia, XLVI (1-4): 3-9.
- TOLEDANO, R.; ESCRIBANO, J. A.; NAVARRO GARCÍA, S.; CÁMARA, M. A.; BARBA, A., 1991: Residuos de insecticidas organofosforados en frutas y hortalizas. Métodos y resultados. 1989. *Bol. San. Veg. Plagas*. 17 (2): 313-318.

(Aceptado para su publicación: 12 abril 1991).