

Residuos de plaguicidas en productos agrícolas. Campaña 1992. Murcia (España)

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

Se ha realizado el control de residuos de insecticidas y fungicidas en un total de 1.115 muestras de frutas, hortalizas, cereales y otros productos, procedentes de la ejecución del Programa de Vigilancia de productos fitosanitarios en origen, tomadas en almacenes y puntos de inspección de la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal en Murcia.

La extracción de los residuos se ha efectuado utilizando métodos estandarizados y comprobados, y su determinación por cromatografía de gases con detectores de captura de electrones y termoiónico alcalino, y por cromatografía líquida de alta resolución con detectores espectrofotométricos ultravioleta-visible y de fluorescencia.

Tan sólo el 21,9 % de las muestras analizadas, contenían residuos de los plaguicidas estudiados y de ellas, menos del 19 % sobrepasan los LMR establecidos en España.

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

M. A. CÁMARA, S. NAVARRO y A. BARBA. Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Químicas. Campus de Espinardo. Universidad de Murcia.

Palabras clave: Plaguicidas, residuos, productos agrícolas, Murcia.

INTRODUCCION

El control de residuos de plaguicidas en alimentos y más concretamente en productos agrícolas, es una exigencia necesaria en el mantenimiento de la calidad higiénico-sanitaria del consumo de productos alimenticios, y por tanto, actividad obligada en la totalidad de los países que componen la Comunidad Económica Europea (AKERBLOM y BERGH, 1982; ANDERSSON y cols., 1982; ANDERSSON y OHLIN, 1986).

La Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal (MAPA) de Murcia, dentro de su programación e incorporación al Programa Nacional de Vigilancia de Residuos de Productos Fitosanitarios en origen, ha realizado un control en 1.115 muestras de frutas, hortalizas, cereales y otros productos agrícolas, dentro del plan de ejecución del Programa Nacional de Vigilancia de Productos Fitosanitarios en

origen durante 1992, aportando los datos de los niveles residuales encontrados y contribuyendo así al mejor conocimiento de la calidad de nuestros productos agrícolas (NAVARRO G. y cols., 1988; F. D. A., 1988).

MATERIAL Y METODOS

Plaguicidas analizados

Se han controlado los insecticidas y fungicidas que se relacionan en el Cuadro 1, seleccionados en función de su grado de utilización.

Todos los patrones fueron de calidad estándar analítico, de riqueza conocida y comprendida entre 97-100 %. A partir de ellos, se prepararon disoluciones patrón de todas las materias activas, de rangos de concentración comprendidos entre: 0,1 y 0,6 µg/ml para in-

acetonitrilo/agua y posterior reparto líquido/líquido con éter de petróleo. La naturaleza de los métodos empleados y las purificaciones por reparto entre disolventes de distinta polaridad realizadas, hacen posible el análisis de los extractos sin necesidad de procesos ulteriores de purificación o *clean up*.

La determinación de los residuos de plaguicidas presentes en las muestras se realizó por cromatografía de gases con detectores específicos para compuestos halogenados y nitrógeno-fosforados (ECD y NPD), programación de temperatura e inyección sin división de flujo (*split less*). Se utilizaron dos cromatógrafos (Perkin Elmer 8700 y Hewlett Packard 5890) equipados con columnas capilares de naturaleza no polar (SPB-5 Supelco y OV-1701 Hewlett Packard, respectivamente) conectadas en paralelo a los dos detectores en ambos sistemas (TOLEDANO, R. y cols., 1991 y NAVARRO, G. y cols. 1992). En algunas muestras, en el caso concreto de algunos fungicidas, se empleó también cromatografía líquida de alta resolución (Perkin Elmer Serie 4), detección por espectrofotometría UV-VIS y de fluorescencia, trabajando en fase reversa con columnas de fase ligada.

Para todos los plaguicidas estudiados, se comprobó su linealidad de respuesta en los diferentes detectores, así como la recuperabilidad y reproducibilidad de los métodos de extracción utilizados, siendo en todos los casos superiores al 85 %. La identificación de las materias activas se efectuó por comparación de tiempos de retención relativos y su cuantificación por el método de patrón externo, frente a disoluciones estándar de todos ellos. Todos los reactivos empleados fueron de calidad «análisis de residuos» de la firma Baker.

Límites máximos de residuos (LMRs)

Para comprobar la calidad higiénico-sanitaria de la producción agrícola controlada, se han tenido en cuenta los valores de límites máximos de residuos establecidos en nuestra legislación (BOE de 4-11-89) y en la de los países de la Comunidad Económica Europea

(DPA, 1992). Para las muestras dirigidas al mercado estadounidense, se han usado las exigencias de la Agencia Federal Food and Drug Administration (DUGGAN, 1992).

RESULTADOS

En la Figura 1, se muestra la distribución porcentual del total de muestras analizadas por tipos de productos agrícolas, siendo las partidas más importantes las de hortalizas, frutas y cítricos. En el grupo de hierbas, se han incluido las muestras de hierbas aromáticas y en el de otros, aceites, zumos, castañas y champiñón.

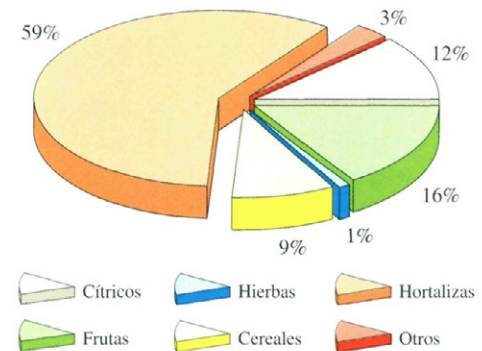


Fig. 1.—Distribución porcentual de las muestras analizadas. Resumen ejecución Programa de Vigilancia. 1992.

En el Cuadro 2 se expone un resumen del número total de muestras analizadas detallando las distintas especies y variedades de cada uno de los grupos estudiados, así como el número de ellas en las que se detectaron residuos de alguna de las materias activas estudiadas.

La Figura 2, muestra la distribución porcentual del total de muestras analizadas, agrupadas según cuatro niveles de residuos: a) Sin residuos; b) Con residuos de alguna materia activa en niveles superiores al 40 % de los límites máximos de residuos (LMR) establecidos en España; c) Con valores residuales comprendidos entre el 40 % del LMR y el LMR y d) Con residuos en cantidades superiores al LMR.

Cuadro 2.—Detalle de las muestras analizadas en la Campaña 1992

Grupo	Especie	Total	Con residuos
Cítricos	Limón	121	55
	Naranja	5	3
	Clementina	4	4
Frutas	Albaricoque	9	1
	Melocotón	10	
	Nectarina	6	3
	Ciruela	39	
	Manzana	11	1
	Pera	4	
	Níspero	40	4
	Uva	54	14
Hortalizas	Tomate	21	5
	Pepino	8	
	Calabacín	6	2
	Berengena	1	
	Melón	1	
	Pimiento	121	43
	Brocoli	33	7
	Coliflor	7	1
	Col china	4	
	Apio	61	18
	Alcachofa	3	1
	Espárrago	1	
	Patata	26	8
	Ajos	52	4
	Cebolla	7	
	Lechuga	307	35
	Judía verde	1	
	Lentejas	2	
	Alubias	8	
	Habas	1	
Hierbas	Manzanilla	6	4
	Mejorana	1	
	Menta	3	
	Albahaca	4	
	Hierbabuena	1	1
Cereales	Hinojo		
	Trigo	26	7
	Colza	10	
	Avena	4	4
	Maíz	21	1
	Cebada	34	10
Otros	Aceite esencial	3	3
	Girasol	5	
	Zumo naranja	1	
	Castañas	1	
	Champiñón	20	3

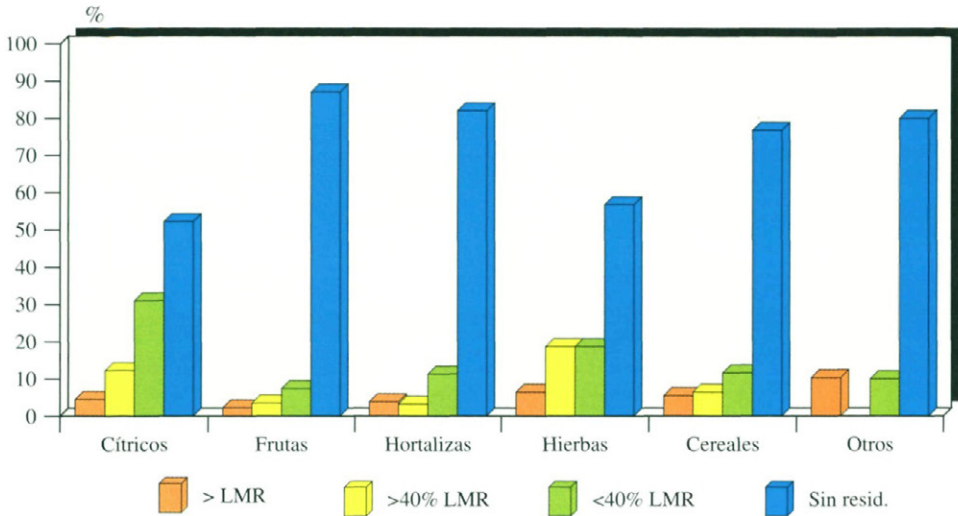


Fig. 2.—Porcentaje de muestras analizadas con y sin residuos. Resumen ejecución Programa de Vigilancia, 1992.

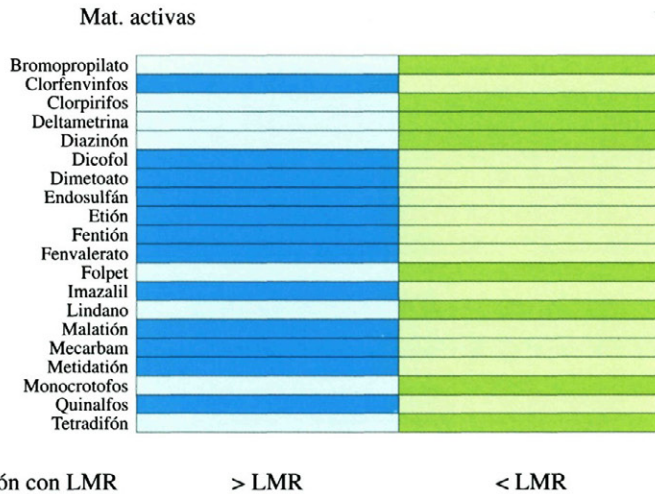


Fig.3.—Materias activas detectadas en limón. Resumen ejecución Programa de Vigilancia, 1992.

Se puede observar en cada uno de los grupos, que las muestras que superan el LMR, no alcanzan el 10 % del total analizado. En los casos más desfavorables (cítricos y hierbas aromáticas) las muestras sin residuos superan 52 % de las determinadas.

Pormenorizando en los diferentes grupos de productos controlados, podemos resumir que en el caso de los cítricos, tan sólo el 5 % de las muestras de limón analizadas contenían residuos de alguna materia activa en niveles superiores a los LMR. En frutas,

únicamente el 2,5 % de nísperos y el 5,5 % de uva se encontraban en este caso. En hortalizas, superaron el LMR de algún plaguicida el 4,8 % de tomates, el 7,4 % de pimientos, el 6 % de las muestras de brocoli, el 14,3 % de coliflores, el 6,5 % de apio y el

3,2 % de lechugas. En el grupo de cereales, solamente el 3,8 % de las muestras de trigo y el 11,8 % de las de cebada superaron los LMR de algunas materias activas; finalmente, en el grupo de otros productos, las tres muestras de aceite esencial, superaban los

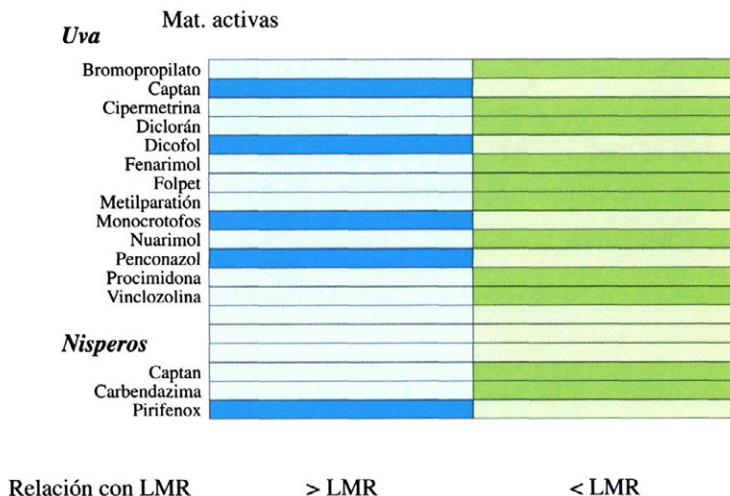


Fig. 4.-Materias activas detectadas en uva y nísperos. Resumen ejecución Programa de Vigilancia, 1992.

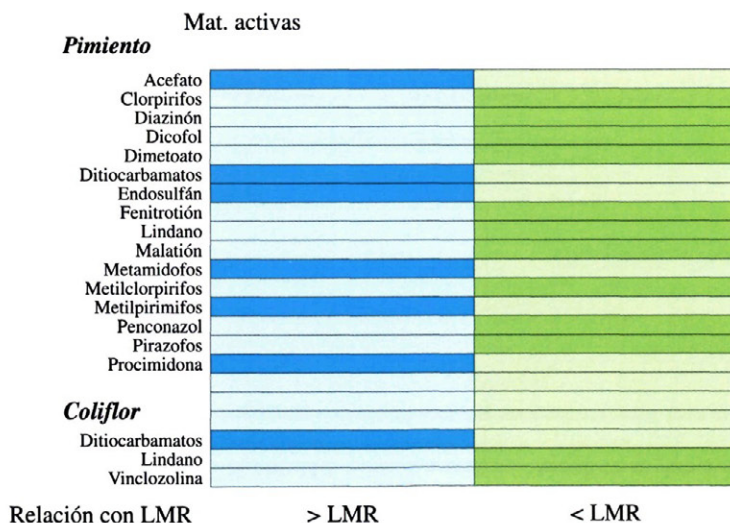


Fig. 5.-Materias activas detectadas en pimientos y coliflor. Resumen ejecución Programa de Vigilancia, 1992.

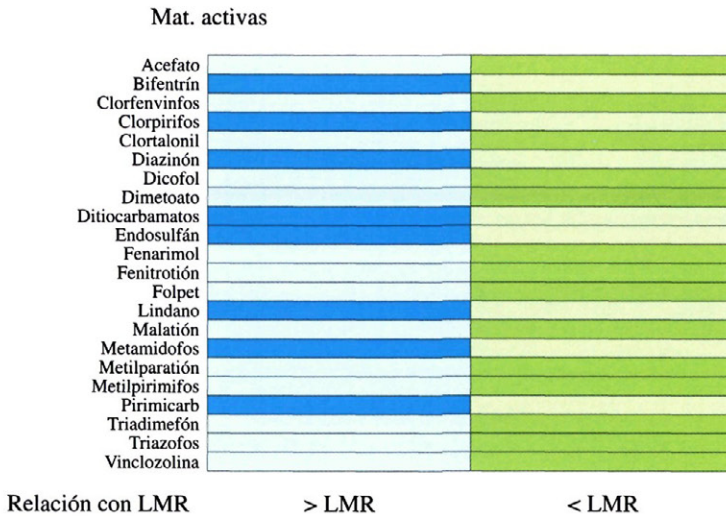


Fig. 8.-Materias activas detectadas en lechuga. Resumen ejecución Programa de Vigilancia, 1992.

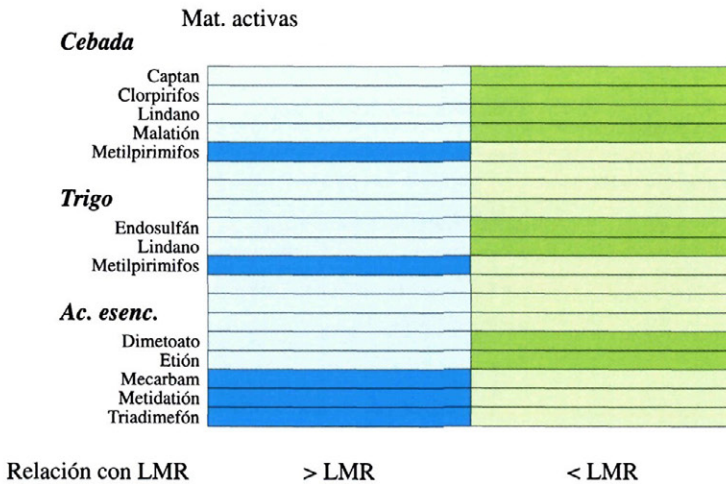


Fig. 9.-Materias activas detectadas en cereales y aceites esenciales. Resumen ejecución Programa de Vigilancia, 1992.

diclorán, metamidofos, monocrotofos, profenofos y triadimefón en apio; diclorán y monocrotofos en uva; bifentrín, fenarimol, triadimefón y triazofos en lechuga; metamidofos en

calabacín; acefato, diclorán, lindano e iprodiona en champiñón; captan en maíz y cebada, y endosulfán en trigo y dieldrín en alcachofa.

ABSTRACT

TOLEDANO, R.; ESCRIBANO, J. A.; CÁMARA, M. A.; NAVARRO, S. y BARBA, A. (1993). Residuos de plaguicidas en productos agrícolas. Campaña 1992. Murcia (España). *Bol. San. Veg. Plagas*, **19**(4): 663-671.

The insecticide and fungicides residues in 1,115 samples of fruits, vegetables, cereals and other products from the National Ministry of Pesticide Residues was studied.

Extraction of residues were carried out by verified and standard methodology, and your determination by gas chromatography with ECD and NPD detectors and high pressure liquid chromatography with fluorescence and UV-VIS detection.

Only 21,9 % of sample show different levels of residues, and of them, 19 % overpassed the residue maximum level established in Spain.

Key words: Residues, vegetables, Murcia, Spain.

REFERENCIAS

- AKERBLOM, M y BERGH, T., 1982: Residues of organophosphorus pesticides in fruits, berries, vegetables, root vegetables, potatoes and mushrooms on the Swedish market. January 1976-December 1977. *Vår Föda*, **34**(3): 180.
- ANDERSSON, A.; ANDERSSON, Ö. y AKERBLOM, M., 1982: Pesticide residues in fruits berries, vegetables, root vegetables, potatoes, mushrooms, juices and marmalades on the Swedish market. January 1978-December 1980. *Vår Föda*, **34**(3): 188.
- 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.
- ANDERSSON, A., 1986: Monitoring and biased sampling of pesticide residues in fruits and vegetables. Methods and results. *Vår Föda*, **38**(1): 8.
- BOE, 1989: Límites máximos de residuos sobre productos vegetales. Orden Ministerial de 27-11-89. Boletín Oficial del Estado de 4-11-89.
- DIRECTION DES PRODUITS AGRO-ALIMENTAIRES (DPA), 1992: Les residus de pesticides dans les fruits et legumes. Pays de la CEE et Suisse. Centro Française du Commerce Extérieur. París (Francia).
- DUGGAN, R. (Editor), 1992: Pesticide Chemical News Guide. Food Chemical News. Washington, USA.
- FAO, 1990: Guidelines on producing pesticide residues data from supervised trials. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Roma (Italia).
- FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, 1988: Food and Drug Administration Pesticide Program. Residues in Food, 1987. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **71**(6): 156A.
- NAVARRO, G.; CÁMARA, S.; BARBA, M. 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): 211.
- NAVARRO, G.; CÁMARA, S.; BARBA, M. A.; TOLEDANO, R. y LUNA, A., 1992: Incidence of residual levels of organophosphorus insecticides in farm produce in the Region of Murcia, Spain. Comparison of intake in the 1985-86 and 1989 campaigns. *J. Appli. Toxicol.*, **12**(4): 251.
- TOLEDANO, R.; ESCRIBANO, J. A.; CÁMARA, M. A.; NAVARRO, G. S. y BARBA, A., 1991: Residuos de insecticidas organofosforados en frutas y hortalizas. En Murcia durante 1989-1990. *Bol. San. Veg. Plagas*, **17**: 313.

(Aceptado para su publicación: 7 junio 1993)