

Residuos de plaguicidas en productos agrícolas. Campaña 1993. Murcia (España)

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

Se ha realizado el control de residuos de insecticidas y fungicidas en un total de 1.010 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.

El 65,3% de las muestras analizadas, contenían residuos de los plaguicidas estudiados y de ellas, el 10,2% sobrepasaban los LMR establecidos en España.

R. TOLEDANO, J. A. ESCRIBANO y A. ALABARTA. 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 Química. Campus de Espinardo. Universidad de Murcia.

Palabras clave: Residuos, plaguicidas, productos agrícolas.

INTRODUCCION

El Laboratorio de Residuos de la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal (MAPA) de Murcia, ha realizado el control de 1.010 muestras de frutos cítricos, frutos de hueso y pepita, hortalizas, cereales y otros productos agrícolas, dentro del plan de ejecución del Programa de Vigilancia de productos fitosanitarios en origen durante 1993 (Plan Nacional de Residuos de Plaguicidas), aportando los datos de los niveles residuales encontrados y contribuyendo así al mejor conocimiento de la calidad de nuestros productos agrícolas.

MATERIAL Y METODOS

Plaguicidas analizados

Se han estudiado 89 plaguicidas (insecticidas, fungicidas, herbicidas y acaricidas).

En el Cuadro 1 se relacionan las materias activas utilizadas.

Todos los compuestos fueron patrones 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 insecticidas clorados, y 0,8 y 1,5 µg/ml para insecticidas organofosforados, y otros plaguicidas.

Toma de muestras

El control de residuos plaguicidas se efectuó sobre muestras tomadas en: 1) *Puntos de inspección de la Jefatura Provincial de Sanidad Vegetal en Murcia* (Estación CIE de Blanca-Abarán, Puerto de Cartagena y Estaciones de ferrocarril de Alquerías, Aguilas y Mazarrón); 2) *Cooperativas, subastas y al-*

Cuadro 1.-Plaguicidas estudiados en el control de residuos de frutas y hortalizas

Insecticidas			Otros		
Clorados	Fosforados	Piretroides	Fungicidas	Herbicidas	Acaricidas
Aldrín	Acefato	Bifentrin	Bitertanol	Ametrina	Amitraz
Dieldrín	Carbofenotión	Ciflutrina	Captan	Desmetrina	Bromopropilato
Endosulfán	Carbofurano	Cihalotrina	Clortalonil	Oxifluorfen	Dicofol
Endosulfán sulfato	Clorfenvinfos	Cipermetrina	Diclobutrazol	Trifluralina	Fenpropatrín
Endrín	Clorpirifos	Ciromazina	Diclofluoanida		Mevinfós
Endrín aldehído	Diazinón	Deltametrina	Diclorán		Tetradifón
Heptacloro	Diclorvós		Ditiocarbamatos		Binapacril
Heptacloro epóxido	Dimetoato		Fenarimol		Clorfentezin
Lindano	Etión		Fenvalerato		Hexitiazox
p,p'-DDD	Etoprofos		Folpet		Piridafentión
p,p'-DDE	Fenitrotión		Hexaconazol		
p,p'-DDT	Fentión		Imazalil		
α -HCH	Fluvalinato		Iprodiona		
β -HCH	Formotión		Nuarimol		
δ -HCH	Heptenofos		Ofurace		
	Isazofos		Penconazol		
	Malatión		Procimidona		
	Mecarbam		Propiconazol		
	Metamidofos		Pyrazofos		
	Metidatión		Tebuconazol		
	Metil azinfos		Tiabendazol		
	Metil clorpirifos		Triadimefón		
	Metil pirimifos		Vinclozolina		
	Metomilo				
	Monocrotofos				
	Paratión				
	Pirimicarb				
	Profenofos				
	Quinalfos				
	Tiometón				
	Triazofos				

macenes de exportación, así como plantaciones de las Comunidades Autónomas de Murcia, Castilla-La Mancha y País Vasco, incluidas en el Programa Nacional de Vigilancia de Residuos de Plaguicidas y 3) Partidas de cítricos y sus derivados dirigidas al mercado de Estados Unidos.

En todos los casos el muestreo se efectuó siguiendo la normativa de FAO de Naciones Unidas para experiencias de residuos de plaguicidas (FAO, 1990) y la establecida en la legislación española; variando, tan sólo en el caso de control normalizado, la canti-

dad de muestra tomada en función del peso total de lote inspeccionado. Las muestras recibidas en el laboratorio, se redujeron posteriormente por homogeneización, quedando así preparadas para su extracción y análisis.

Extracción y análisis

Las muestras de laboratorio se extrajeron según su naturaleza mediante dos métodos multiresiduales: 1. HORTALIZAS, FRUTAS,

CEREALES Y OTROS.— Extracción con acetona por homogeneización a alta velocidad y posterior reparto líquido-líquido con n-hexano/diclorometano (ANDERSSON, 1991); 2. FRUTOS CÍTRICOS.— Extracción con acetonitrilo/agua y posterior reparto líquido/líquido con éter de petróleo (AOAC, 1990). 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 equipados con columnas capilares de naturaleza no polar (SPB-5 Supelco y OV-1701) conectadas en paralelo a los dos detectores en ambos sistemas. Para el fungicida benzimidazólico tiabendazol se empleó 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 (TOLEDANO y cols., 1993), y para el análisis de ditiocarbamatos, el método de Keppel (1971).

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, obteniendo en todos los casos recuperaciones 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. Todos los reactivos empleados fueron de calidad «análisis de residuos».

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 la

legislación española y en la de los países de la Comunidad Económica Europea (BOE, 1994). Para las muestras dirigidas al mercado estadounidense, se han usado las exigencias de la Agencia Federal Food and Drug Administration (DUGGAN, 1990).

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 perejil, y en el de otros, aceites, algunas flores, garbanzos, corteza de naranja y champiñón.

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. En la Figura 2, se representan los porcentajes de muestras de cada uno de los grupos de productos vegetales analizados con y sin residuos de plaguicidas.

De las 1.010 muestras analizadas, 660 presentaban residuos de plaguicidas (65,35%) y de ellas 103 (10,1%) contenían residuos de algún plaguicida a niveles superiores a los LMR establecidos en España.

En las 660 muestras en las que se detectó la presencia de residuos de plaguicidas, el 79% tenía unos contenidos en residuos de plaguicidas inferiores al 40% de los correspondientes LMR. El 5,4% presentaba unos niveles comprendidos entre el 40-100% de los LMR y el 15,6% superaba los LMR (103 muestras).

En las Figuras 3 a 8 se muestra la distribución porcentual del total de muestras analizadas agrupadas en cuatro niveles de residuos: a) Sin residuos; b) Con residuos de alguna materia activa en niveles inferiores al 40% de los límites máximos de residuos (LMR) establecidos en España; c) Con valores residuales comprendidos entre el 40 y el

Cuadro 2.-Resumen de las muestras analizadas en la campaña 1993

Grupo	Especie	Total	Con residuos
Cítricos	Limón	503	433
	Naranja	30	28
	Clementina	3	2
Frutos de hueso y pepita y Bayas	Albaricoque	38	9
	Melocotón	8	4
	Nectarina	5	1
	Ciruela	10	7
	Manzana	2	2
	Uva	28	18
Hortalizas	Tomate	54	22
	Calabacín	5	-
	Melón	13	-
	Pimiento	18	9
	Brécole	6	3
	Coliflor	1	1
	Apio	2	2
	Patata	22	4
	Ajos	70	34
	Cebolla	1	1
	Lechuga	68	18
	Lentejas	1	1
	Alubias	8	-
Sandía	1	1	
Infusiones	Manzanilla	7	4
	Mejorana	1	1
	Menta	2	2
	Hierbabuena	1	1
	Camomila	1	1
	Caléndula	1	1
Cereales	Trigo	20	17
	Colza	3	-
	Maíz	13	7
	Cebada	26	22
	Sorgo	1	-
Otros	Girasol	22	-
	Champiñón	7	5
	Perejil	1	1
	Garbanzos	1	-
	Corteza naranja	1	1

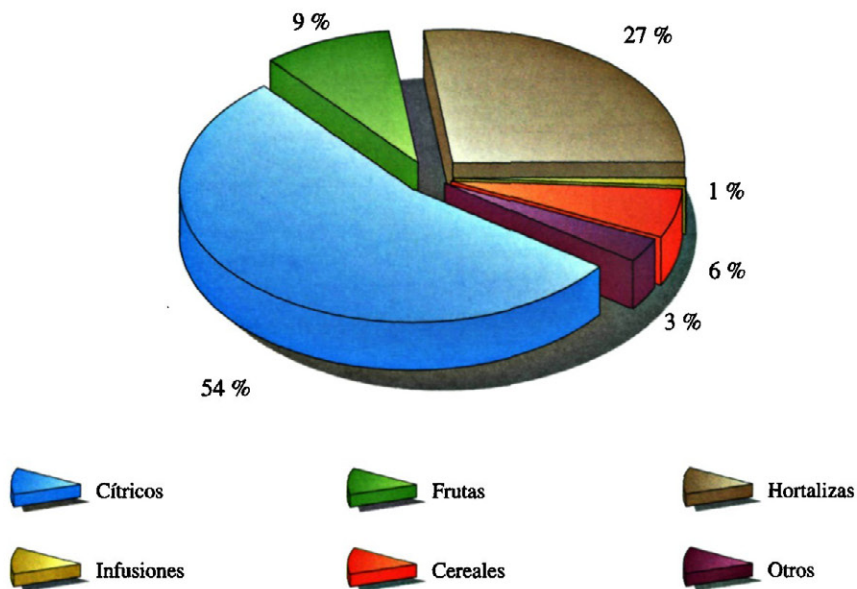


Fig. 1.-Distribución de las muestras analizadas. 1993.

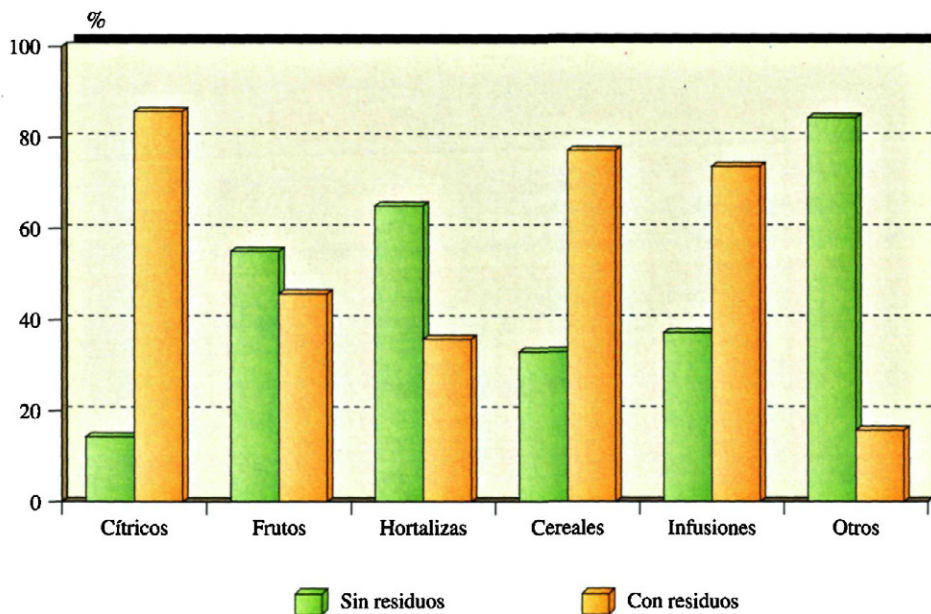


Fig. 2.-Total de muestras analizadas con y sin residuos

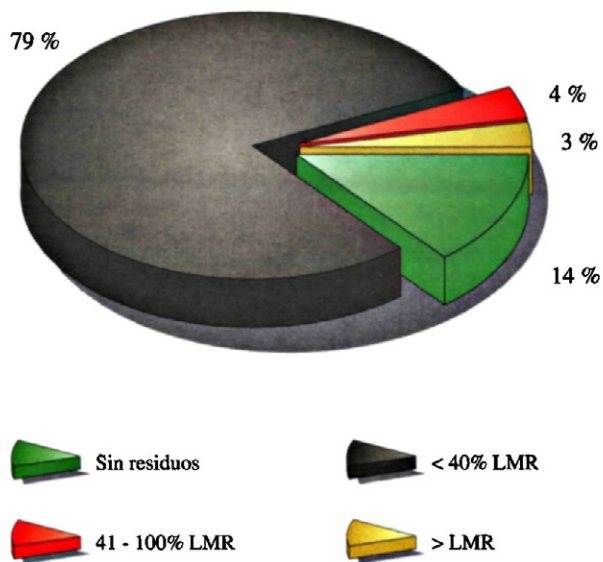


Fig. 3.-Distribución porcentual de las muestras analizadas de frutos cítricos.

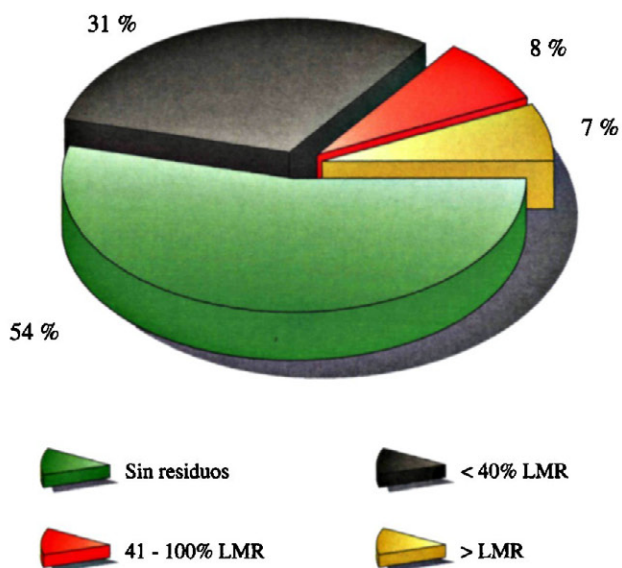


Fig. 4.-Distribución porcentual de las muestras analizadas de frutos de hueso y pepita y bayas.

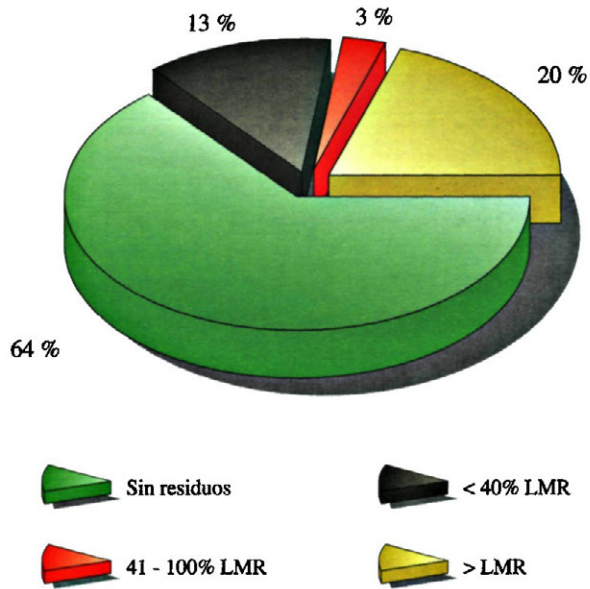


Fig. 5.-Distribución porcentual de las muestras analizadas de hortalizas.

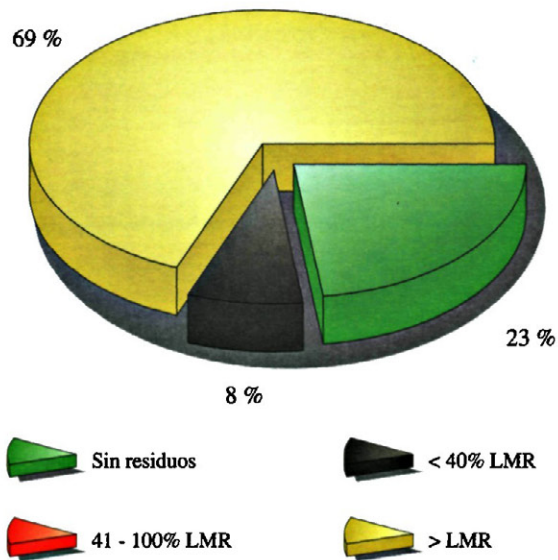


Fig. 6.-Distribución porcentual de las muestras analizadas de infusiones.

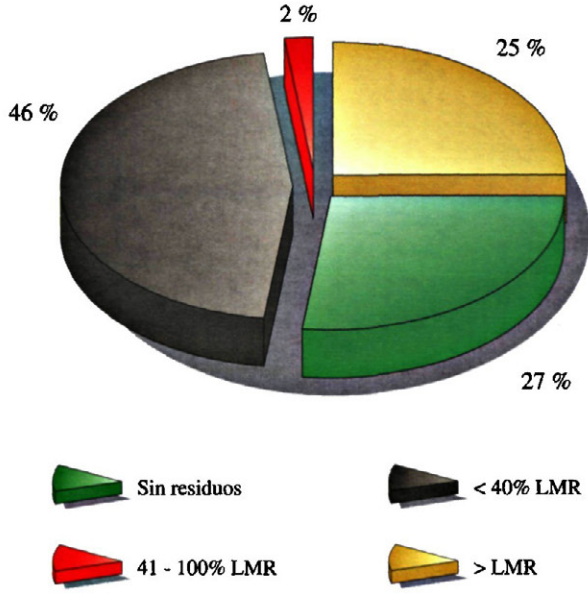


Fig. 7.-Distribución porcentual de las muestras analizadas de cereales.

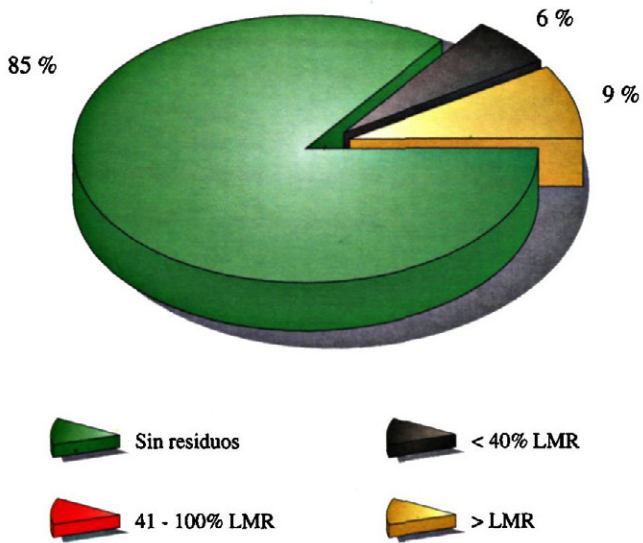


Fig. 8.-Distribución porcentual de las muestras analizadas del grupo otros productos vegetales.

100% del LMR y d) Con residuos en cantidades superiores al LMR.

En frutos cítricos tan sólo el 3% de las muestras analizadas (15 de limón y 1 de naranja) contenían residuos de alguna materia activa en niveles superiores a los LMR. En frutos de hueso y pepita y bayas, 3 muestras de uva, 1 de manzana y 2 de albaricoque (6% de las muestras analizadas) contenían residuos en concentración superior a los LMR. En 58 (12 de tomate, 7 lechuga, 3 patata, 2 pimiento, 1 brécol) de los 271 muestras analizadas de hortalizas 919,5 se detectó la presencia de plaguicidas a niveles superiores a los respectivos LMR. En el grupo de cereales 16 muestras (10 de cebada y 6 de maíz) con-

tenían residuos en cantidades superiores a los LMR, lo que representaba el 25,4% del total analizado. La mayor parte de las muestras correspondientes al grupo de las infusiones presentaban residuos superiores a los LMR (69,2% del total); finalmente en el apartado de otros productos también superaban los LMR los plaguicidas detectados en las muestras de corteza de naranja, perejil y semilla de girasol.

Finalmente y a modo de resumen de toda la experimentación realizada, en los Cuadros 3 y 4 se relacionan las materias activas detectadas en cada uno de los grupos de productos vegetales analizados en concentraciones superiores a sus correspondientes LMR establecidos actualmente en España.

Cuadro 3.-Plaguicidas detectados en cantidad superior a su LMR en frutos cítricos, frutos de hueso y pepita, bayas y hortalizas

Frutos cítricos		Frutos de hueso y pepita		Hortalizas	
Plaguicida	LMR (mg/kg)	Plaguicida	LMR (mg/kg)	Plaguicida	LMR (mg/kg)
dicofol	2,0 limón	clorfenvinfos	0,5 manzana	dicofol	0,5 lechuga
mecarbam	2,0 limón	triazofos	0,01 albaricoque	dicloran	0,01 apio
clorfenvinfos	1,0 limón		0,01 uva	profenofos	0,02 brócoles
metidación	2,0 limón	acefato	0,02 uva	acefato	0,5 tomate
quinalfos	0,3 limón	fenvalerato	1,0 uva		1,0 lechuga
fenpropatrín	2,0 limón			penconazol	0,2 pimiento
diclorvós	0,1 limón			endrín	0,01 pimiento
fenarimol	0,02 limón			triazofos	0,01 tomate
profenofos	0,02 limón			dimetoato	1,0 ajo
nuarimol	0,01 naranja			fenpropatrín	0,5 tomate
				pirimifos metil	- ajo
				paratión	0,5 lechuga
					0,5 tomate
				iproadona	10,0 lechuga
				oxadixil	0,01 patata

Cuadro 4.-Plaguicidas detectados en cantidad superior a su LMR en infusiones, cereales y otros productos vegetales

Infusiones		Cereales		Otros productos vegetales	
Plaguicida	LMR (mg/kg)	Plaguicida	LMR (mg/kg)	Plaguicida	LMR (mg/kg)
dimetoato	0,05 manzanilla	lindano	0,1 maíz	nuarimol	0,01 girasol
	0,05 caléndula	mevinfos	0,01 maíz	dimetoato	1,0 perejil
	0,05 menta	penconazol	0,02 cebada	etión	- corte. naranja
	0,05 mejorana	endosulfán	- cebada	lindano	1,0 champiñón
	0,05 hierbabuena	ametrina	0,05 cebada	imazalil	0,02 champiñón
clorpirifos m	0,1 camomila	desmetrina	0,05 cebada		
profenofós	0,02 menta				
acefato	0,1 manzanilla				
malatión	0,5 manzanilla				

ABSTRACT

TOLEDANO, R.; ESCRIBANO, J. A.; ALABARTA, A.; CÁMARA, M. A.; NAVARRO, S. y BARBA, A., 1995: Residuos de plaguicidas en productos agrícolas. Campaña 1993. Murcia (España). *Bol. San. Veg. Plagas*, **21**(2): 243-252.

The insecticide and fungicides residuos in 1,010 samples of fruits, vegetables, cereals and other products from the National Monitory 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 fluorecence and UV-VIS detection.

Only 65,3% of sample show different levels of residues, and of them, 10,2% over-passed the residue maximum level established in Spain.

Key words: Pesticides, residues, vegetables.

REFERENCIAS

AOAC, 1990: *Official Methods of Analysis*. Association of Official Analytical Chemists, 15.^a edición, Virginia (EE.UU.).

ANDERSSON, A., 1991: *The Swedish control of pesticide residues in fruits and vegetables*. II Seminario Internacional sobre Residuos de Plaguicidas. Almería, 26-27 noviembre, pp. 1-12.

BOE, 1994: *Real Decreto 280/1994 de 18 de febrero, por el que se establecen los límites máximos de residuos de plaguicidas y su control en determinados productos de origen vegetal*. Ministerio de la Presidencia, BOE n.º 58 de 9 de marzo de 1994.

DUGGAN, R. (editor), 1990: *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).

KEPPEL, G. E., 1971: Collaboration study of the determination of dithio-carbamate residues by a modified carbon disulfide evolution method. *J. Assoc. Anal. Chem.*, **54**(3): 528.

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

(Aceptado para su publicación: 8 noviembre 1994)