

Persistencia de clorpirifos en hortalizas, alcachofas y pimientos

A. BARBA, M. A. CÁMARA, S. NAVARRO, J. A. ESCRIBANO
y M. DEVESA

Se estudia la persistencia del insecticida clorpirifos en cultivos de alcachofa y pimiento, aplicado a dos concentraciones y según una buena práctica agrícola.

Los residuos se determinaron por cromatografía de gases y detector específico de fósforo. Los resultados encontrados evidencian que transcurridos 14 días no se detectan residuos del insecticida en alcachofa, mientras que en pimiento a los 35 días todavía aparecen cantidades medias de 0,3 ppm; todo ello cuando se utilizan las dosis recomendadas por el fabricante.

A. BARBA, M. A. CÁMARA, S. NAVARRO. Departamento de Química Agrícola. Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas). Universidad de Murcia.

J. A. ESCRIBANO. Jefatura de la Subdirección General de Sanidad Vegetal. Dirección Territorial del M.A.P.A. Murcia.

M. DEVESA. Departamento de Desarrollo de Dow Chemical Ibérica, S. A. Valencia.

INTRODUCCION

La exportación de alcachofa durante las últimas cinco campañas ha alcanzado las veinticinco mil toneladas, constituyendo la variedad violeta el grueso de nuestros envíos al mercado exterior; siendo Francia el país que ha absorbido prácticamente toda la producción (más del 90%), seguido muy alejado por Italia (alrededor del 5%). En el caso del pimiento, se ha pasado de setenta a ciento setenta y seis mil toneladas en el mismo período de tiempo y los países consumidores más destacados en la última campaña han sido Alemania R.F. y Francia que han importado respectivamente un 31% y 29,5% del total de la producción dirigida al mercado exterior.

Dada la importancia económica que dichos cultivos hortícolas presentan en nuestra Región, creemos de gran interés tratar de conocer las variaciones con el tiempo de los niveles residuales de uno de los insecticidas utilizados en la lucha química contra las

plagas que atacan a estos productos agrícolas, el insecticida organofosforado clorpirifos.

Este compuesto, de fórmula empírica $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$, perteneciente al grupo de los tiofosfatos, es un insecticida activo por contacto, ingestión e inhalación, dada su acción vapor. Fue registrado por Dow Chemical Co. como «Dowco-179», bajo el nombre comercial «Dursban».

Presenta un amplio espectro de efectividad y buena persistencia, y se recomienda en la lucha contra moscas, orugas, polillas, pulgones y gusanos en gran variedad de cultivos. Se ha comprobado que mantiene una moderada persistencia en suelos (60-120 días). Sus formulaciones usuales son microgránulos (1,5% m.a.), polvo espolvoreo y mojable (3 y 25% m.a., respectivamente) concentrado emulsionable (48% m.a.) y ultrabajo volumen (24% m.a.).

Los estudios toxicológicos realizados señalan una DL50 oral aguda para ratas de 135-163 mg/kg y para conejos de 1.000-2.000 mg/kg; la DL50 dérmica aguda, aplicada en disolución para los últimos animales es

superior a 2.000 mg/kg. Cabe destacar su rápida detoxificación en ratas, perros y otros animales ensayados (WORTHING, 1983).

Para la realización del presente estudio se aplicaron los correspondientes formulados comerciales a dos concentraciones diferentes, en un cultivo de alcachofas (en condiciones de campo) y en otro de pimientos (desarrollados en invernadero), según criterios de una buena práctica agrícola. Los residuos se determinaron por cromatografía de gases y detector específico de fósforo, comparándose dos procedimientos de extracción.

Debemos hacer constar que tanto éste como otros trabajos realizados en esta línea de investigación, se enmarcan dentro del Acuerdo de Bases sobre Cooperación e Investigación mantenido entre la Dirección General de la Producción Agraria del M.A.P.A. a través de la Subdirección General de Sanidad Vegetal y la Universidad de Murcia por medio del Departamento de Química Agrícola, con el fin de aportar cualquier dato o estudio dirigido a ayudar a establecer las normativas necesarias en el uso de los plaguicidas.

MATERIALES Y METODOS

1. *Planteamiento de la experiencia.*—Para llevar a cabo el estudio que presentamos se seleccionaron las parcelas correspondientes de las siguientes plantaciones: *a)* alcachofas, cultivadas en campo y con una densidad de plantación de 4-6 plantas/m², y *b)* pimientos, en invernadero con 6 plantas/m². Ambas localizadas en el término de Torre Pacheco (Murcia); encontrándose en producción y sin alteraciones fisiológicas o nutricionales.

La aplicación, a dos concentraciones distintas, se realizó en parcelas de 6 × 4 m² en el caso de las alcachofas y de 8 m en línea en el de los pimientos; efectuando dos repeticiones por dosis y dejando parcelas sin tratar como testigo. Los tratamientos se sortearon al azar

y se hicieron en el mes de noviembre de 1985 para alcachofa y en marzo de 1986 para pimiento. La determinación de los residuos y su evolución se llevó a cabo tomando periódicamente las correspondientes muestras, que se analizaron enteras tal y como se comercializan.

2. *Aplicación del producto.*—Los tratamientos se realizaron sobre las parcelas seleccionadas, dejando tres filas de plantas de separación entre ellas. Se aplicó un formulado comercial del insecticida, en forma de concentrado emulsionable, con una riqueza del 48% en materia activa (Dursban 48 c.e. de Agrocros), a dos dosis distintas: una, la normal y recomendada por el fabricante (0,2%), y otra superior (0,3% en alcachofa y 0,4% en pimiento), con el fin de comprobar el efecto de la concentración del caldo aplicado sobre los depósitos de materia activa en las plantas.

La pulverización del producto se efectuó, en todos los casos, utilizando agua como vehículo y mediante mochila manual con presión de salida de 4-5 kg, provista de lanza y boquillas cónicas de 2 mm, mojando las plantas hasta punto de goteo.

Se controlaron las condiciones meteorológicas y demás factores influyentes. Los volúmenes de caldo y cantidades de materia activa utilizados se exponen en el Cuadro I.

3. *Toma de muestra.*—En todas las parcelas, la recolección de los frutos se hizo

Cuadro 1.—Volúmenes de caldo y cantidades de materia activa utilizados.

Cultivo	Parcela	Dosis (%)	Volumen caldo (l/Ha)	Conc. m.a. (kg/Ha)
Alcachofa	2.1.	0,2	1.875	1,8
	2.2.	0,2	1.458	1,4
	3.1.	0,3	1.667	2,4
	3.2.	0,3	1.458	2,1
Pimiento	2.1.	0,2	3.125	3,0
	2.2.	0,2	1.875	1,8
	3.1.	0,4	1.875	3,6
	3.2.	0,4	1.250	2,4

tomándolos de todas las orientaciones y comparándolos con el tamaño medio de la producción del cultivo, para lo que se marcaron en aquellos testigos de cosecha. El tamaño de las muestras fue de unos 3 kg, siguiendo las normas de la FAO sobre experiencias de residuos plaguicidas. En todos los casos, antes de realizar los tratamientos se recogieron muestras de cada cultivo que se analizaron para comprobar tratamientos anteriores, así como el estado de la producción (BARBA, 1984).

En el estudio de la evolución de los residuos con el tiempo, la primera toma de muestra se realizó el mismo día de la aplicación (29-11-85 y 19-03-86 para alcachofa y pimiento, respectivamente), una vez seco el depósito de materia activa; posteriormente, se recogieron cuando habían transcurrido 3, 7, 14, 21, 28 y 35 días. La identificación de las muestras se hizo consignando en cada una de ellas el número de la parcela correspondiente y el tiempo transcurrido; así, la muestra de alcachofa, perteneciente a la parcela tratada con la dosis del 0,2%, segunda repetición, transcurridos 7 días, se identificó como: ALC. 2.2 T + 7.

Los frutos constituyentes de las muestras de campo, recibidos en el laboratorio, se homogeneizaron enteros sin lavar, y de las muestras de laboratorio así obtenidas se tomaron los correspondientes alícuotos para su análisis.

4. *Extracción y análisis de residuos.*—Con el fin de comparar los resultados obtenidos al realizar la extracción de los residuos de clorpirifos, se utilizaron dos procedimientos de tipo multiresiduos. El primero, propuesto por los laboratorios de la National Food Administration de Suecia, consiste en una homogeneización de la muestra con acetona (relación extractante/muestra de 3) y posterior filtrado; el extracto obtenido se purifica por reparto entre líquidos en la mezcla diclorometano-hexano (1:1), repitiéndose el lavado otras dos veces con dos porciones de

diclorometano. El conjunto de los extractos en diclorometano se lleva a sequedad por evaporación cuidadosa a vacío; el residuo seco, se redissuelve en acetona (5-10 ml) y se inyecta en el cromatógrafo de gases (ANDERSON, 1986).

El segundo procedimiento, utilizado por varios laboratorios de análisis de residuos, consiste en una homogeneización de la muestra con acetona (relación extractante/muestra de 3) y posterior filtrado del homogeneizado; seguidamente, se purifica el extracto mediante reparto líquido-líquido con varias porciones de n-hexano. Los extractos hexánicos, secados con sulfato sódico anhidro, se concentran hasta un volumen de 5-10 ml, quedando así preparados para su inyección en el cromatógrafo (FERREIRA, 1980).

La determinación de los niveles de residuos se realizó mediante cromatografía de gases y detector fotométrico de llama (con filtro de fósforo); el tratamiento de los datos se efectuó con un integrador-registrador acoplado al cromatógrafo. Las condiciones de trabajo y los sistemas utilizados se muestran en el Cuadro 2.

Cuadro 2.—Condiciones de trabajo y sistemas utilizados.

Condiciones analíticas y sistemas utilizados	
Cromatógrafo de gases ..	Hewlett Packard 5730 A
Detector específico	F.P.D. (filtro 526 nm)
Gas portador	Nitrógeno a 60 ml/min
Gases detector	Oxígeno a 20 ml/min
	Aire a 50 ml/min
	Hidrógeno a 200 ml/min
Columna de acero silanizado	1,8 m × 2,0 mm dia. in.
	1,5% OV-17 + 1,95% QF-1 sobre Chromosorb W 100-200 mallas HMDS.
Temperaturas	Columna 200° C.
	Detector 250° C.
	Inyector 250° C.
Tratamiento de datos ...	Integrador-registrador Hewlett Packard 3380 A

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se muestra un cromatograma típico de clorpirifos, al utilizar mecarbam como patrón interno, en las condiciones de trabajo ya expuestas. En la Figura 2 se representa gráficamente la linealidad de respuesta del detector empleado para el rango de determinación que requieren los valores residuales del insecticida estudiado.

Los dos procedimientos de extracción utilizados, presentan valores de recuperación superiores al 85%, si bien, el propuesto por ANDERSSON (1986), alcanza valores residuales ligeramente más altos en la extracción de la alcachofa. Por ello, se presentan en este trabajo solamente los niveles residuales calculados por este método.

Sin embargo, es necesario señalar que la extracción de residuos de un sustrato vegetal como la alcachofa no está exento de problemas dadas sus características morfológicas. Creemos importante remarcar la necesidad de

una homogeneización minuciosa de la muestra de laboratorio, antes de iniciar su proceso de análisis; si no se mantienen las debidas precauciones, podemos encontrar resultados bastante dispares que pueden inducir a errores de medida importantes. En este sentido, debemos también hacer la recomendación de una toma de muestra abundante y lo más homogénea posible en cuanto a tamaño y desarrollo del fruto, pues estas características pueden influir directamente en los valores residuales absolutos encontrados.

En los cuadros 3 y 4, se exponen los niveles de residuos de clorpirifos encontrados al analizar las muestras de alcachofas y pimientos, utilizando el procedimiento de extracción ya señalado. Debe destacarse la ausencia de residuos del insecticida en las parcelas no tratadas, que se mantuvieron como testigos a lo largo de toda la experiencia.

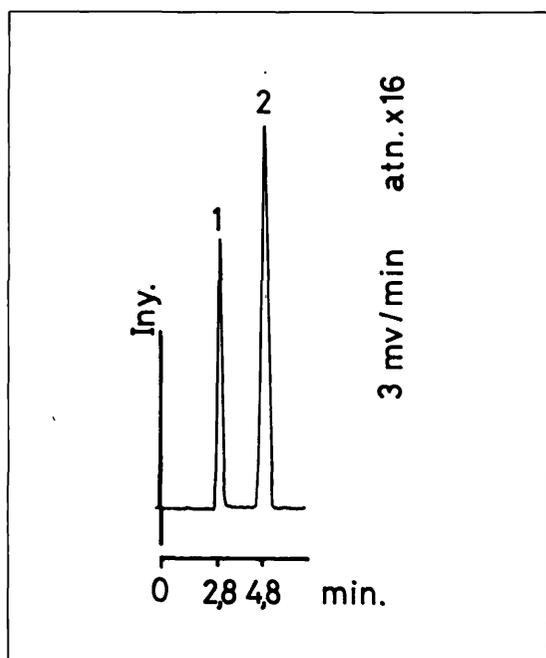


Figura 1.—Cromatograma patrón realizado en las condiciones descritas (1. clorpirifos, 2. mecarbam).

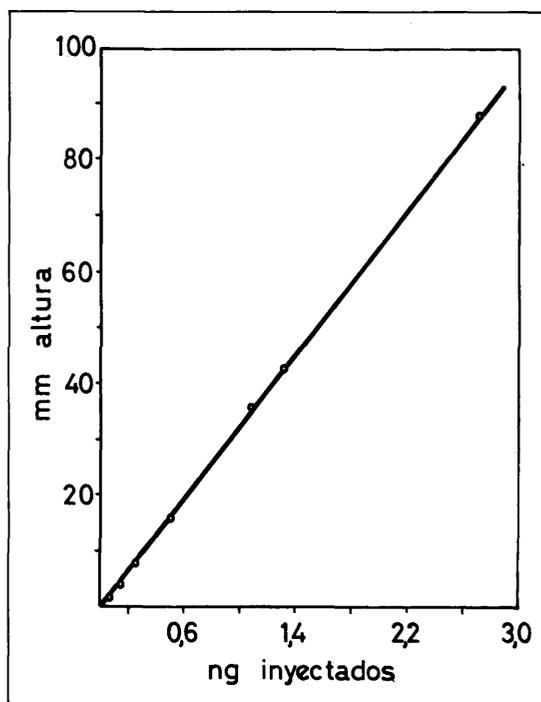


Figura 2.—Representación gráfica de la linealidad de respuesta del detector fotométrico al insecticida clorpirifos.

Cuadro 3.—Valores residuales de clorpirifos en alcachofas, al utilizar el procedimiento de extracción propuesto por ANDERSON (1986). Resultados expresados en mg/kg.

Parcela	Muestra						
	T+0	T+3	T+7	T+14	T+21	T+28	T+35
B.1.	—	—	—	—	—	—	—
B.2.	—	—	—	—	—	—	—
2.1.	9,91	4,90	1,14	—	—	—	—
2.2.	8,75	4,25	1,12	—	—	—	—
Media	9,33	4,58	1,13	—	—	—	—
3.1.	6,92	3,75	0,84	0,04	—	—	—
3.2.	6,41	3,20	0,71	0,40	—	—	—
Media	6,66	3,48	0,77	0,22	—	—	—

Cuadro 4.—Valores residuales de clorpirifos en pimientos, al utilizar el procedimiento de extracción propuesto por ANDERSON (1986). Resultados expresados en mg/kg.

Parcela	Muestra						
	T+0	T+3	T+7	T+14	T+21	T+28	T+35
B.1.	—	—	—	—	—	—	—
B.2.	—	—	—	—	—	—	—
2.1.	1,45	2,10	1,35	1,26	0,79	0,74	0,52
2.2.	0,97	1,84	1,17	0,66	0,56	0,45	0,15
Media	1,21	1,97	1,26	0,96	0,66	0,59	0,33
3.1.	3,69	3,17	2,15	1,30	0,98	0,78	0,67
3.2.	2,45	2,42	2,57	1,28	1,06	0,66	0,53
Media	3,07	2,79	2,36	1,29	1,02	0,72	0,60

En las figuras 3 y 4 se representan gráficamente las evoluciones con el tiempo de los valores medios residuales de clorpirifos en alcachofa y pimiento a las distintas dosis empleadas.

Como se puede observar, en el caso de la alcachofa, y cuando se utiliza la dosis normal recomendada, desaparecen los residuos de clorpirifos a los 14 días de la aplicación. Al realizar la aplicación al 0,3%, en el mismo tiempo, se llega a niveles inferiores a los límites máximos permitidos por la mayoría de los países a los que va dirigida nuestra producción.

Merece señalarse las pequeñas variaciones residuales encontradas al analizar los frutos de alcachofa de parcelas tratadas con las dosis 0,2% y 0,3%; ello nos hace pensar que en la práctica no existen claras diferencias

entre la aplicación del producto a las citadas dosis, respecto a la aparición de residuos netamente diferenciados.

Al estudiar el pimiento se comprueba que la disipación del insecticida es mucho más lenta, debido posiblemente a las notables diferencias morfológicas entre ambos productos, ya que en éste la cantidad de grasas es mucho mayor y ello podría dar lugar a una mayor solubilización del insecticida.

Al relacionar los valores de los logaritmos de los residuos encontrados en función del tiempo transcurrido, según una regresión lineal semilogarítmica (TIMME y FRESHE, 1980), se constata que la degradación de profenofos en ambos frutos siguen cinéticas de primer orden. Dichas cinéticas se definen en tiempos diferentes: 14 días en alcachofas y 35 días en pimientos. En el Cuadro 5 se exponen

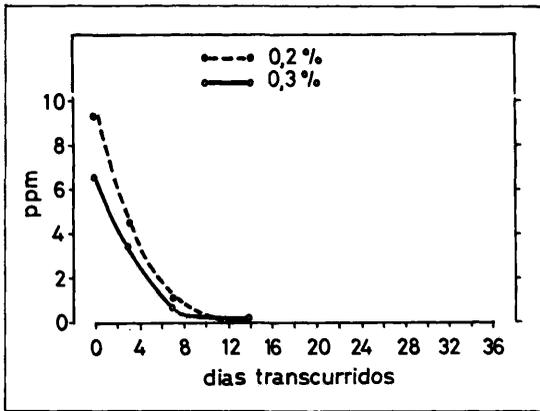


Figura 3.—Variación de los valores medios residuales de clorpirifos, con el tiempo, en alcachofa.

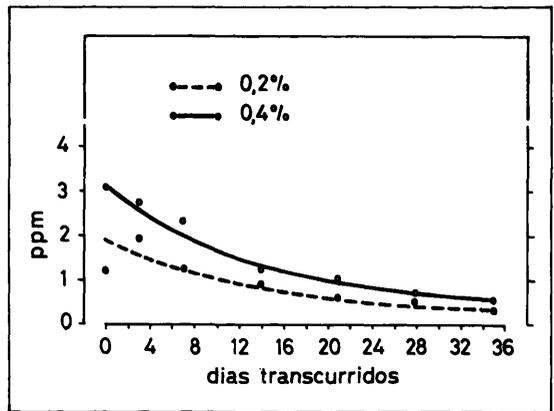


Figura 4.—Variación de los valores medios residuales de clorpirifos, con el tiempo, en pimiento.

los parámetros obtenidos al ajustar los valores de residuos y de tiempo a la ecuación exponencial $R_t = R_0 \exp (kt)$; en donde R_t es el residuo a t días, R_0 es el residuo inicial teórico, k es la constante de velocidad y t el tiempo transcurrido.

A la vista de los resultados encontrados podemos concluir que la degradación de los residuos de clorpirifos en alcachofas mantendrían una disipación definida por la ecuación $R_t = R_0 \exp (-0,3042t)$, y en pimientos por $R_t = R_0 \exp (-0,0423t)$, cuando se utiliza

a las dosis recomendadas; todo ello calculando las mencionadas ecuaciones a partir de las medias de las dos repeticiones efectuadas.

Ante todo lo expuesto podemos considerar que, en alcachofas, es suficiente una espera de 14 días como plazo de seguridad para el insecticida clorpirifos, cuando se realice el tratamiento a las dosis recomendadas y según el criterio de una buena práctica agrícola. En el caso del pimiento, deben transcurrir 21 días para que sus residuos no sobrepasen el valor de 1 ppm.

Cuadro 5.—Ajuste por regresión lineal semilogarítmica de la evolución de los residuos medios de clorpirifos en alcachofa y en pimiento

Cultivo	Ecuación regr.	Coef. corr.	R_0 ppm	k
Alcachofa (0,2%)	$y = 2,31 - 0,31x$	0,9946	10,04	-0,3042
Alcachofa (0,3%)	$y = 1,84 - 0,25x$	0,9877	6,31	-0,2499
Pimiento (0,2%)	$y = 0,51 - 0,04x$	0,9426	1,66	-0,0423
Pimiento (0,4%)	$y = 1,12 - 0,05x$	0,9890	3,05	-0,0498

ABSTRACT

BARBA, A.; CÁMARA, M. A.; NAVARRO GARCÍA, S.; ESCRIBANO, J. A. y DEvesa, M. (1987): Persistencia de clorpirifos en hortalizas, alcachofas y pimientos. *Bol. San. Veg. Plagas*: 13 (4): 377-383.

The persistence of chlorpyrifos insecticide is studied in artichoke and pimento cultures, as an application as commercial product (Dursban-48 e.c.) at two concentrations.

The residues determination was made by gas chromatography and phosphorus specific detector (FPD). The results obtained show that the residues in artichoke have not been detected after 14 days of treatment; while in pimento the residue levels are 0,3 ppm after 35 days of application.

REFERENCIAS

- WORTHING, C. R. (1983): Pesticide Manual a World Compendium. *British Crops Protection Council*. Londres.
- BARBA, A.; BROTONS, M., y ESCRIBANO, J. A. (1984): Persistencia de profenofos en solanáceas cultivadas en invernadero. *Textos X Jornadas Productos Fitosanitarios*, pp. 65-69, Barcelona.
- ANDERSSON, A., y OHLIN, B. (1986): A capillary gas chromatographic multiresidue method for determination of pesticides in fruits and vegetables. *Var Foda*, 38 (2), pp. 79-109.
- FERREIRA, J. F., y SILVA FERNÁNDES, A. M. S. (1980): Gas-liquid chromatographic determination of organophosphorus insecticide residues in fruits and vegetables. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 63 (3), pp. 517-521.
- TIMME, G., y FRESHE, M. (1980): Statistical interpretation and representation of the degradational behaviour of pesticide residues. I. *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer*, 33 (1), pp. 47-50.