

Evolución de residuos de fenitrotión en frutos cítricos: Limón [*Citrus limon* (L.)]

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

Se estudia la evolución con el tiempo de los residuos del insecticida fenitrotión, en frutos de *Citrus limon*, variedad Primofiori, aplicado como formulación comercial y según una buena práctica agrícola. Los análisis de pulpa y corteza, se realizaron por separado, mediante cromatografía de gases y detector fotométrico de llama, específico para compuestos organofosforados. Se constata que la degradación del insecticida sigue dos cinéticas definidas, una más rápida que transcurre durante los primeros 14 días desde la aplicación y la segunda más lenta, que indica la persistencia del compuesto. Al finalizar la experiencia, 28 días, los niveles residuales se hallan muy próximos al valor de límite máximo de residuos aceptado por la mayoría de los países a los que se destina nuestra producción.

NAVARRO, S.; BARBA, A.; CÁMARA, M.A. y ESCRIBANO, J.A. Departamento de Química Agrícola. Facultad de Ciencias (Químicas y Matemáticas). Universidad de Murcia. Jefatura de la Subdirección General de Sanidad Vegetal. Dirección Territorial del M.A.P.A. Murcia.

INTRODUCCION

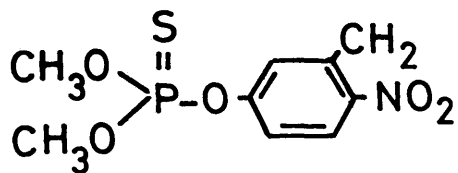
El compuesto organofosforado fenitrotion (o-o-dimetil-o-4-nitro-m-tolil fosforotioato), de fórmula empírica $C_9H_{12}NO_5PS$ es un insecticida de contacto e ingestión, con baja acción ovicida, registrado por Sumitomo Chemical Co. e independientemente por Bayer A.G. y Co. Las especialidades que se pueden encontrar en el mercado, son entre otras, "Sumit-

hion", "Folithion", etc., comercializadas respectivamente por las empresas citadas.

Posee buena persistencia y se recomienda en la lucha contra polillas, orugas, pulgones y cochinillas en cítricos, frutales y hortalizas.

Los estudios toxicológicos realizados para esta materia activa, señalan una dosis letal media (DL50) oral aguda para ratas comprendida entre 250-500 mg/kg; el valor de la dérmica para ratones, es superior a 3000 mg/kg. Sus formulaciones comerciales son las usuales: polvos de espolvoreo y mojables, granulados y concentrados emulsionables (WORTHING, 1984).

En el campo de investigación dirigido a un mejor conocimiento de la degradación de residuos de plaguicidas en cultivos agrícolas, y en virtud del Acuerdo de Bases sobre coopera-



Fenitrotion.

ción e Investigación existente entre la Subdirección General de Sanidad Vegetal (Dirección General de la Producción Agraria) y el Departamento de Química Agrícola de la Universidad de Murcia, se pretende establecer con esta experiencia la evolución de los residuos de fenitrotión, con el tiempo, en frutos de Citrus limón. De esta manera, nos proponemos aportar algunos datos que ayuden a determinar, de la forma más correcta posible, los límites máximos de residuos y plazos de seguridad de este insecticida.

En el presente trabajo, se exponen los resultados obtenidos al estudiar los niveles de residuos del insecticida fenitrotión, aplicado como formulación comercial a limones, en condiciones de campo. Los valores residuales se determinaron por cromatografía de gases y detector específico de fósforo.

MATERIAL Y METODOS

1. Planteamiento de la experiencia

Para la realización del trabajo, se escogió una plantación de limoneros, variedad "Primofiori", en marco 4×4, situada en Almoradí (Alicante). Los árboles, de 15-20 años de edad, se encontraban en producción y no presentaban alteraciones nutritivas o fisiológicas.

Se realizó una sola aplicación, efectuando dos repeticiones, en el mes de octubre del pasado año 1985. Las muestras se tomaron periódicamente, desde el día de la aplicación hasta transcurridos 28 días.

En todas las muestras se analizaron los residuos en corteza y pulpa por separado, con el fin de comprobar la posible penetración del compuesto en el fruto.

2. Aplicación del producto

El tratamiento se realizó sobre parcelas elementales constituidas por ocho árboles en línea y cuatro filas de separación entre ellas. Se aplicó un formulado comercial del insecticida

en forma de concentrado emulsionable (Sumithion 50 c.e.), con una riqueza en materia activa del 50%, utilizándose una dosis de aplicación del 0,15% y agua como vehículo. La pulverización se llevó a cabo mediante una motobomba comercial de 35-40 atm. de presión de salida y discos del número 2 en los dispersadores.

La aplicación se efectuó mojando cada árbol hasta goteo utilizándose un total de 6.000 l/Ha., lo cual supuso un gasto de 4.5 kg/Ha. de materia activa. Se controlaron las condiciones meteorológicas y demás factores influyentes.

3. Toma de muestra

En todos los casos, la recolección de los frutos se hizo tomando de cada árbol, el número suficiente de las cuatro orientaciones y de todas las alturas y profundidades, hasta completar 4-5 kg. de muestra por parcela elemental. En la totalidad de los árboles tratados, se señalaron frutos testigos de cosecha con el fin de conseguir la mayor homogeneidad en la recogida de muestras.

Antes del tratamiento, se tomaron muestras en blanco, para comprobar la presencia de éste u otros productos fitosanitarios utilizados con anterioridad. En el estudio de la evolución de los residuos con el tiempo, la primera muestra se tomó al día siguiente de la aplicación; posteriormente se recogieron cuando habían transcurrido 7, 14, 21 y 28 días. Las muestras se identificaron con la clave: T+1, T+7, T+14, T+21 y T+28, 1.^a y 2.^a repetición, según hubiesen transcurrido el número de días indicado en cada sumando.

Los frutos recibidos en el laboratorio y sin lavar, se trocearon longitudinalmente, separando pulpa y corteza y controlándose los porcentajes de ambas partes. La muestra de campo, así reducida a la de laboratorio, se homogeneiza por trituración y de ésta se tomaron los correspondientes alicuotos para su análisis.

4. Extracción y análisis

La extracción de los residuos de fenitrotión del material vegetal, se realizó mediante el método propuesto por la Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C., 1984), que consiste en la homogeneización de la muestra con acetonitrilo/agua (4/1) y una porción de Celite como aglomerante; posteriormente se realiza una filtración y un reparto líquido-líquido del filtrado en la mezcla éter de petróleo-disolución acuosa de NaCl al 10%. Reextraída la fase acuosa y lavado el conjunto de fases etéreas, éstas se concentran a un volumen de 5-10 ml.; la muestra queda así preparada para su inyección en el cromatógrafo de gases (BARBA, 1984).

Se comprobó tanto la reproductibilidad como la recuperabilidad del método de extracción, resultando valores superiores al 85%, en ambos casos, por lo que el método cumple las especificaciones exigidas para el fin a que se destina.

La determinación de los niveles de residuos se efectuó mediante cromatografía de gases y detector fotométrico de llama; el tratamiento de datos se realizó con un integrador-registrador acoplado al cromatógrafo. Las condiciones de trabajo y análisis se exponen en el cuadro I.

Cuadro I.— Condiciones analíticas y sistemas utilizados.

Cromatógrafo de gases	Hewlett Packard 5730 A
Detector específico	Fotométrico llama (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 acero silanizado	1.8 m y 2 mm. d.i. 1.5% OV-17 + 1.95% QF-1 sobre Chromosorb W 100-200 mallas HMDS
Temperaturas trabajo	Columna: 200° C Inyector y detector: 250° C
Tratamiento datos	Integrador-registrador Hewlett Packard 3380 A

RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 (a), se muestra un cromatograma patrón de fenitrotión, comparando su tiempo de retención frente al del insecticida profenofos utilizado como patrón interno. En la misma figura (b), se representa un cromatograma obtenido en la determinación de residuos en muestras de corteza de limón tratado con fenitrotión. Es de señalar la presencia en todas las muestras de los dos picos correspondientes a los isómeros E y Z de clorfenvinfos, que deben aparecer como consecuencia de tratamientos anteriores al objeto de esta experiencia.

En el cuadro 2, se exponen los resultados obtenidos al determinar los residuos de fenitrotión en corteza y en pulpa, así como los referidos a fruto entero teniendo en cuenta los porcentajes de ambas partes en los frutos de cada muestra. Es evidente que los valores encontrados en corteza, son los responsables de los niveles residuales globales; en pulpa, sin embargo, éstos no son realmente significativos dada su proximidad al límite de detección (0.01 ppm), lo cual nos hace pensar que su presencia se debe a posibles contaminaciones producidas en la manipulación de las muestras (GUNTHER, 1969; SENDRA, 1984).

Al representar gráficamente los valores residuales referidos a fruto total de las dos repeticiones efectuadas y su media (Figura 2), se observa claramente que la degradación de los residuos con el tiempo, de este insecticida, sigue cinéticas definidas en dos etapas; la primera de degradación, más rápida, de duración aproximada 14 días y la segunda, más lenta, que nos señala la persistencia del compuesto en este tipo de material vegetal.

Estas pautas de evolución con el tiempo, encontradas para gran cantidad de insecticidas en frutos cítricos, se constatan claramente al representar gráficamente los logaritmos decimales de los residuos detectados frente al tiempo transcurrido (Figura 3).

Al calcular los parámetro estadísticos en el ajuste de los datos de residuos y tiempo para

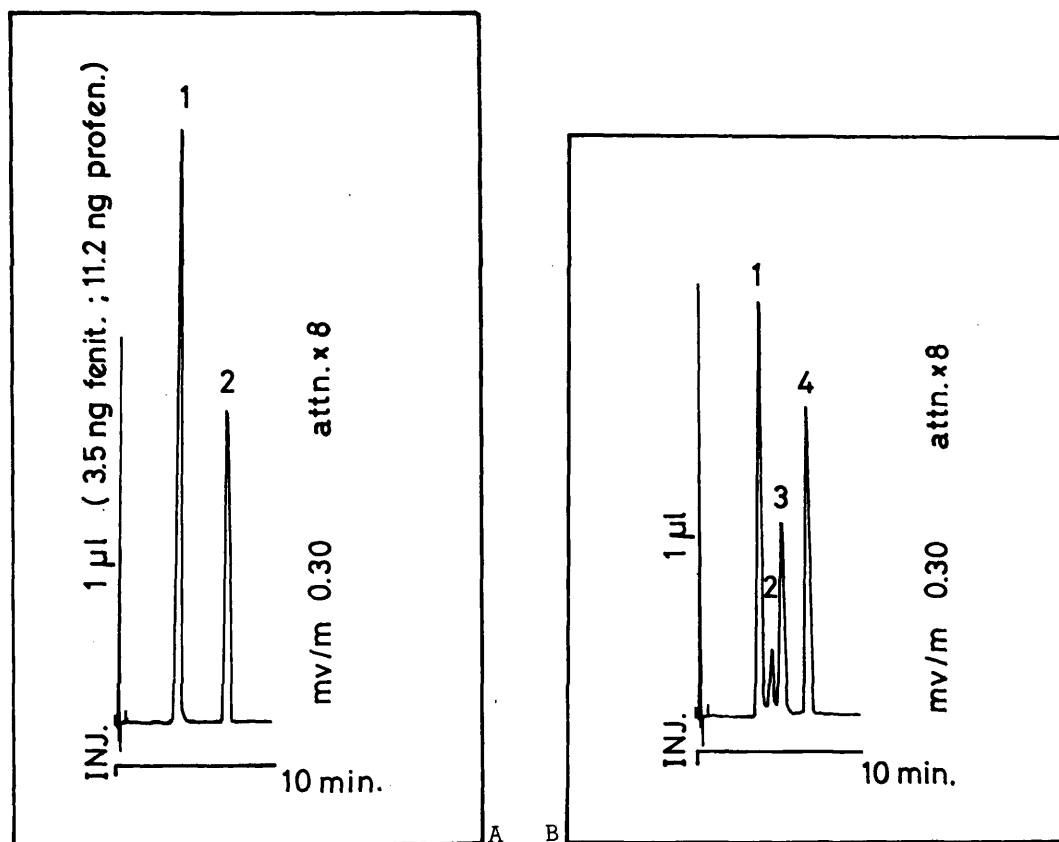


Fig. 1.— (a) Cromatograma patrón realizado en las condiciones descritas. (1. Fenitrotión. 2. Profenofos). (b) Cromatograma típico de un extracto de corteza de limón, realizado en las condiciones descritas. (1. Fenitrotión. 2. Clorfenvinfos E. 3. Clorfenvinfos Z. 4. Profenofos).

Cuadro 2.— Evolución de los residuos de fenitrotión con el tiempo, en limones en condiciones de campo (valores expresados en mg/kg).

Muestra	Repet.	% cort.	% pulpa	Contenido			Media
				Cort.	Pulpa	Total	
T-0	1	43.0	57.0	0.41	0.01	0.18	0.21
	2	46.0	54.0	0.50	0.01	0.23	
T+1	1	44.0	56.0	2.68	0.02	1.19	1.12
	2	45.5	54.5	2.30	0.02	1.06	
T+7	1	44.0	56.0	2.29	0.01	1.101	0.93
	2	42.5	57.7	1.95	0.03	0.85	
T+14	1	41.5	58.5	1.82	0.02	0.77	0.72
	2	43.5	56.6	1.52	0.02	0.67	
T+21	1	41.0	59.0	1.87	0.01	0.77	0.70
	2	42.0	58.0	1.45	0.03	0.63	
T+28	1	41.0	59.0	1.66	0.03	0.70	0.66
	2	42.0	58.0	1.46	0.02	0.62	

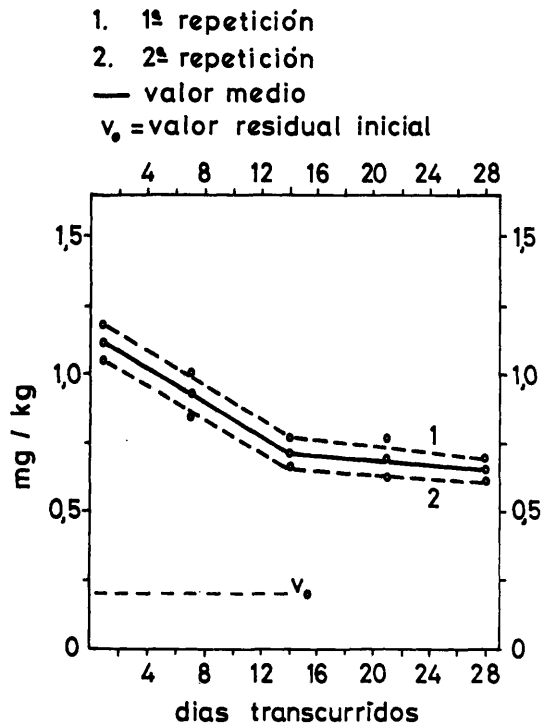


Fig. 2.— Representación gráfica de la evolución de los residuos de fenitrotión en limón, referidos a fruto entero, de las dos repeticiones y su media.

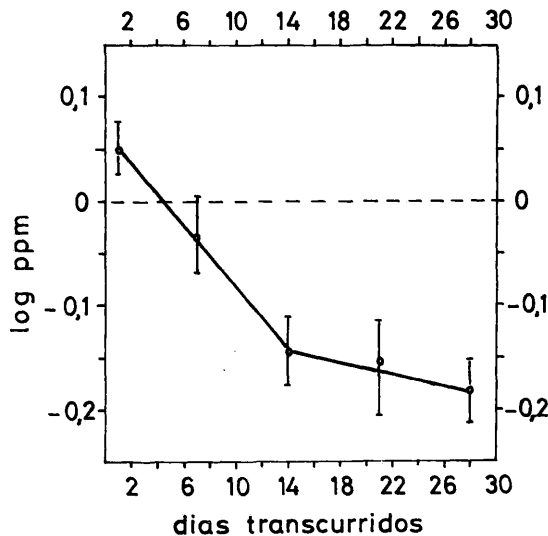


Fig. 3.— Representación gráfica de la variación de los logaritmos decimales de los residuos encontrados en limón, referidos a fruto entero, en el tiempo.

la ecuación: $R=R'. \exp (K.t)$; donde R es el residuo en el tiempo t, R' es el residuo teórico inicial en el tiempo cero, K es la constante de velocidad y t el tiempo transcurrido en días; y utilizando la regresión lineal semilogarítmica: $\lg R=\lg R'+K.t.$, obtenemos los siguientes resultados:

1 tramo (0-14 días) $\lg R= 0.067-0.015.t$ $r=0.9991$
 2 tramo (14-28 días) $\lg R=-0.013-0.003.t$ $r=0.9781$

lo que supone unos valores residuales iniciales teóricos de 1.17 y 0.97 ppm para los dos tramos, respectivamente.

Comparando los resultados expuestos con los que aparecen en la bibliografía consultada, de otras experiencias de campo con este producto en cultivos de cítricos, observamos algunas diferencias que merecen señalarse (BARBA, 1984; GALINDO, 1984). Se puede constatar que, a pesar de tratarse de especies y variedades distintas, los depósitos residuales iniciales encontrados en la práctica son del mismo orden; si bien las cantidades al final de la experiencia son sensiblemente mayores para el caso del limón fino o Primofiori.

Es lógico pensar que el comportamiento, diferente en nuestro caso, se debe a las distintas características morfológicas del fruto y a la influencia directa de las condiciones climáticas de la época de aplicación del producto y realización de la experiencia. En otros casos, el tratamiento se realizó en los meses de abril-mayo, mientras que en este trabajo se ha efectuado en octubre; consecuentemente, la disminución de la temperatura ambiente que ello supone puede afectar sensiblemente la velocidad de degradación de los depósitos de materia activa en los frutos tratados.

Ante todo lo expuesto y si tenemos en cuenta las cantidades presentes de fenitrotión, antes de realizar el tratamiento (0.2 ppm); considerando también que en la mayoría de los países (incluida España) el valor permitido como límite máximo de residuos, para este insecticida, en frutos cítricos enteros es de 2 mg/kg; debemos remarcar que transcurrido el plazo de seguridad legislado en este cultivo (30

días) y en el caso concreto de limón Primofiori, nos encontraríamos por debajo del LMR

fijado siempre que se respeten las condiciones de aplicación establecidas.

ABSTRACT

NAVARRO GARCIA S.; BARBA A.; CÁMARA M.A. y ESCRIBANO J.A. 1987. Evolución de los residuos de fenitrotion en frutos cítricos: Limón, [Citrus limon (L.)] *Bol. San. Veg. Plagas* 13: 63-68.

The evolution with time of the phenitrotion insecticide in fruits of Citrus lemon. Primofiori variety, is studied as an application as commercial formulae and as a good agricultural practice. The pulp and peel analysis were made separately by gas chromatography and flame photometric detector, specifically for organophosphorated compounds.

We have stated that the insecticide degradation follows two defined kinetics, one more quick occurring during the first 14 days after application and the second one slower, indicating the persistence of the compound. At the end of the experience, 28 days, the residual levels are very near to the maximum level accepted for residues by most of the countries to which is sent our production.

REFERENCIAS

- WORTHING, C.R. 1984. *The Pesticide Manual. A World Compendium* The British Council Crops Protection. Gran Bretaña.
- A.O.A.C. 1984. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*. Washington. E.E.U.U.
- BARBA, A., BRONTONS, M. y ESCRIBANO, J.A. 1984. Residuos de fenitrotion y mercabam en frutos cítricos. Limón. *Textos X Jornadas Productos Fitosanitarios*, 71-77. Barcelona (España).
- GUNTHER, F.A. 1969. Insecticides residues in California citrus fruits and products. *Residue Rev.* 28, 1-119.
- SENDRA, J.M., ESCAMILLA, J.C., SANTABALLA, E. y CUNAT, P. 1984. Degradación de residuos de clorfenvinfos en frutos cítricos. *Rev. Agrop. Tecnol. Alim.* 24, 263-269.
- GALINDO, L., CAMARA, M.A., BARBA, A. y NAVARRO, S. 1984. Persistencia de fenitrotion en frutos cítricos. *Textos X Jornadas Productos Fitosanitarios*, 79-83. Barcelona (España).