Control químico

ESTABLECIMIENTO DE TÉRMINOS DE CARENCIA DE PLAGUICIDAS EN DIFERENTES CULTIVOS

R. Hernández, A. Sisinno, Caridad Ricardo, María Nela Llanes, Cecilia Linares y A. Lazo

Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal. Calle 110 no. 514 e/ 5a. B y 5a. F, Playa, Ciudad de La Habana, CP 11600

RESUMEN

Se estudiaron las cinéticas de disipación de los plaguicidas más comúnmente utilizados en los cultivos de cítricos, papa, yuca, plátano, arroz, frijol, tomate, pimiento, pepino, ajo, cebolla, zanahoria y remolacha. A tal efecto se aplicaron los plaguicidas por estudiar en cada uno de los cultivos a las dosis máximas establecidas nacionalmente y en épocas próximas a la cosecha, después de lo cual se realizaron muestreos para analizar los residuos presentes en cada caso. Los análisis se llevaron a cabo siguiendo métodos normalizados en el país y otros multirresiduales validados internacionalmente, los cuales utilizaron en lo fundamental la cromatografía gas-líquido (GLC) y la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), como métodos de determinación final. Se establecieron 51 términos de carencia y se ajustaron a nuestras condiciones climatológicas y hábitos de consumo los correspondientes límites máximos de residuos nacionales (LMR), mediante la metodología establecida a tal efecto. Como quiera que los residuos de plaguicidas en general no resultaron altos, los límites máximos de residuos determinados experimentalmente por esta vía, oscilaron entre 0,05 mg/kg y 3,0 mg/kg, con un valor medio de 0,5 mg/kg. Consecuentemente, los términos de carencia establecidos se pudieron ubicar entre SL (sin límite de tiempo de espera) y 20 días, con un valor medio de ocho días.

Palabras clave: *plaguicidas, términos de carencia, limites máximos de residuos*

ABSTRACT

Dissipation kinetic of pesticides commonly used in citrus, potato, cassava, banana, rice, beans, tomato, pepper, cucumber, garlic, onion, carrot and beet were studied. For this effect, pesticides were applied in each one crops at maximum doses nationally established and in dates nearly to the harvest. After this were made sampling to analyze residues present in each case. Analysis were done following normalized method in Cuba and other multi-residual methods validates internationally, which used mainly gas-liquid chromatography (GLC) and HPLC, as final determination methods. 51 terms were established. Correspondent National Residues Maximum Limits (LMR) was adjusted to our climatic conditions and consumes habits, by means of established methodology. Pesticide residues don't be high. That is why, Residues Maximum Limits experimentally determined by this way, oscillate between 0.05 mg/kg y 3.0 mg/kg, with a medium value of 0.5 mg/kg. Consequently, Carencia Terms established can be placed between SL (without wait time limit) and 20 days, with a medium value of 8 days.

Key words: *pesticides, preharvest interval, residues maximun limits*

INTRODUCCIÓN

Son muchas las instituciones científicas en todo el mundo que dedican grandes esfuerzos y recursos por conocer la residualidad de los plaguicidas en los productos alimenticios de origen agrícola. Esto por supuesto está condicionado, en lo fundamental, por tres aspectos, a saber:

1. La agricultura constituye la mayor fuente de alimentos para el hombre y los animales en todo el mundo.
2. Aún en la actualidad resulta necesario el uso de los plaguicidas químicos en las plantaciones agrícolas debido a las grandiosas pérdidas que provocan anualmente las incidencias de plagas y enfermedades.
3. El uso de los plaguicidas químicos, si bien tiene como aspecto grandemente positivo la protección de los cultivos, presenta como negativo y no menos importante el ofrecer riesgos de contaminación, perjudiciales para la salud humana, dado el carácter tóxico de estos productos químicos.

Por lo anteriormente expuesto se realizan estudios a corto, mediano y largo plazos para tener un conocimiento cada vez más exacto de cómo persisten los plaguicidas en los alimentos.[1]

Uno de estos estudios es el establecimiento de los términos de carencia o período de espera entre la última aplicación de un preparado químico sobre el cultivo y la cosecha, para lograr que los residuos presentes en o sobre el alimento no sobrepasen determinados niveles, que como

es sabido constituyen los llamados límites máximos de residuos (LMR).[2]

El establecimiento de los términos de carencia se logra mediante experimentos realizados al nivel de campo y en condiciones semejantes a las existentes en las zonas de producción agrícola, para que los resultados sean representativos de la realidad existente en cada caso.[3]

Teniendo en cuenta lo antes planteado, y como quiera que los datos relacionados con los residuos de los plaguicidas en los alimentos de origen agrícola que aparecen en la literatura extranjera, en su mayoría provienen de investigaciones realizadas en países templados y fríos, ha sido necesario emprender estos estudios en Cuba para conocer el comportamiento de dichos residuos bajo nuestras condiciones climáticas.

Por otra parte, el LMR es el parámetro de referencia en la determinación de un término de carencia; pero es necesario que dicho parámetro se ajuste a las características de cada país, en cuanto a hábitos de consumo de alimentos y modalidades de uso de los plaguicidas en la agricultura, asegurando que tengan en cuenta los aspectos ambientales y de sanidad.[4]

En 1987 se pone en vigor una regulación nacional que establece los LMR de plaguicidas en alimentos;[5] pero los valores establecidos eran en su mayoría procedentes del Codex Alimentarius y no se ajustaban a nuestros hábitos de consumo de alimentos y/o a las modalidades de uso de los plaguicidas en nuestras plantaciones agrícolas. En muchos casos la ingesta diaria máxima teórica (IDMT) sobrepasaba la ingesta diaria admisible (IDA), lo que trae como consecuencia riesgos para la salud humana.[6, 7, 8]

Por tal motivo fue necesario elaborar una metodología que fuera capaz de aportar valores de LMR acorde con las características de Cuba.

Es nuestro objetivo en este trabajo informar los resultados del estudio de las cinéticas de disipación de un grupo de los plaguicidas más comúnmente usados, en la parte comestible de diferentes cultivos de importancia económica y, en consecuencia, establecer los términos de carencia correspondientes. Los LMR utilizados como parámetros de referencia son los determinados por la metodología elaborada a tal efecto.

MATERIALES Y MÉTODOS

Consideraciones generales

Todos los experimentos constan de dos etapas de trabajo: la etapa de campo y la de las determinaciones analíticas de los residuos de plaguicidas.

Etapa de campo

Las atenciones culturales y fitosanitarias tendientes al desarrollo y protección de cada uno de los cultivos ensayados, fueron las establecidas en los instructivos técnicos confeccionados al efecto.[9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]

Excepto algunas especificaciones, los muestreos se realizaron siguiendo procedimientos validados internacionalmente.[16]

Etapa de las determinaciones analíticas

En todos los casos las muestras se colocaron en congelación (–18°C) hasta el momento de realizar los análisis de residuos.

Los plaguicidas estudiados fueron analizados por los métodos cuyos principios se presentan a continuación.

Triclorfon. Las muestras se extraen mediante maceración con acetato de etilo en presencia de sulfato de sodio anhidro, y después de concentración del extracto se realiza la determinación del ingrediente activo en un cromatógrafo de gases dotado de un detector fotométrico de llama. El límite de determinación es 0,05 mg/kg.[17]

Metamidofos. El método se basa en la extracción del ingrediente activo de la muestra mediante maceración con acetona en presencia de sulfato de sodio anhidro, remaceración con el mismo solvente y concentración del extracto. La determinación final se realiza por cromatografía gaseosa con detector yermoiónico. El límite de determinación es 0,05 mg/kg.[18]

Organofosforados (*se excluyen metamidofos y triclorfon*). Estos ingredientes activos se extraen con acetona, seguido de partición líquido-líquido con cloroformo y después de evaporación de este último se lleva a cabo la determinación en un cromatógrafo de gases con detector termoiónico. El límite de determinación es 0,01 mg/kg.[19]

Carbarilo. El insecticida se extrae del material vegetal con acetona. El extracto acetónico se diluye con solución acuosa de sulfato de sodio y se reextrae con el mismo solvente. A continuación se lleva a cabo una purificación por coagulación, mediante el uso de cloruro de amonio y ácido fosfórico. Finalmente se concentra el extracto y se determina el carbarilo por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con detector UV. El límite de determinación es 0,1 mg/kg.[20, 21]

Ditiocarbamatos (*incluye zineb, maneb y metiram*). Los ingredientes activos se hidrolizan en medio ácido reductor. El bisulfuro de carbono liberado se disuelve en hidróxido de potasio metanólico, donde se convierte en xantato de potasio. Este se determina directamente en un espectrofotómetro a 302 nm, contra solución de hidróxido de potasio en metanol. El límite de determinación es 0,5 mg/kg.[22]

Oganoclorados (*incluyendo además los piretroides sintéticos*). Los insecticidas se extraen con acetonitrilo en licuadora. Se toma una alícuota y se particiona hacia éter de petróleo. A continuación se purifica el extracto por cromatografía de columna de florisil y finalmente se de-

termina por cromatografía de gases con detector de captura electrónica. Los límites de determinación son 0,02 mg/kg y 0,05 mg/kg para los insecticidas organoclorados y piretroides sintéticos respectivamente.[23]

Benomilo. La sustancia activa se extrae de la muestra con acetato de etilo. Este se particiona con ácido sulfúrico diluido y se desecha la fase orgánica. La fase acuosa se purifica por partición con cloroformo. Se neutraliza y se extrae con este último solvente. El extracto se evapora a sequedad, y se disuelve en ácido sulfúrico diluido, para realizar la determinación en un espectrofotómetro a 281 nm. El límite de determinación es 0,5 mg/kg.[24]

Bromopropilato. Las muestras se extraen con el sistema acetona-éter de petróleo 1:3. El extracto se lava con agua para eliminar la acetona y se concentra a sequedad. Seguidamente se realiza una purificación por columna cromatográfica de florisil y se lleva a cabo la determinación final en un cromatógrafo de gases provisto de un detector de captura electrónica con Ni.[63] El límite de determinación es 0,02 mg/kg.[25]

Propiconazol. El ingrediente activo se extrae con metanol. Se filtra, se diluye con agua y se particiona con diclorometano. Se evapora el solvente orgánico y se determina por cromatografía gaseosa con detector termoiónico, con un límite de determinación de 0,02 mg/kg.[26]

Triadimenol. Las muestras se extraen con acetona. El extracto obtenido se particiona con diclorometano. A continuación se realiza una purificación por cromatografía de columna de florisil y finalmente se determina en un cromatógrafo de gases con detector termoiónico, con un límite de determinación de 0,05 mg/kg.[27]

Los datos correspondientes a las concentraciones de residuos detectados se correlacionaron con los tiempos respectivos de realización de los muestreos, para obtener las cinéticas de desaparición del plaguicida en la parte comestible del cultivo y, por interpolación hasta el valor del LMR (dejando margen de seguridad), se determinaron los términos de carencia.

Consideraciones particulares de cada cultivo

Cítricos. Los experimentos se realizaron en la Estación Experimental de Frutales de la provincia de La Habana, sobre una plantación de naranja Valencia en etapa de producción.

Se dispuso de 0,6 ha de extensión, en la cual se escogieron cuatro parcelas de 40 árboles cada una con distancia de siembra de 4 m entre plantas y 8 m entre hileras.

Los plaguicidas estudiados fueron dimetoato, malation, carbarilo, bromopropilato, zineb y benomilo, aplicados a las dosis de 0,040; 0,080; 0,200; 0,005; 0,250 y 0,010 por ciento de ingrediente activo respectivamente.[28]

Se realizaron cinco muestreos para la determinación de los residuos a los 0, 5, 11, 15 y 25 días después de la aplicación fitosanitaria.

Papa. Los experimentos se realizaron en la Estación Experimental del Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal (INISAV), de la provincia de La Habana, sobre una plantación de papa de la variedad Desiree.

Los experimentos se enmarcaron en una extensión de 200 m^2, con cuatro réplicas de 50 m^2 cada una, manteniéndose 90 cm entre surcos y 25 cm entre plantas.

Se realizaron dos aplicaciones con los plaguicidas paration-metil, carbarilo y zineb a los 60 y 80 días después de la brotación y a las dosis de 1,0; 2,5; y 2,3 kg i.a./ha respectivamente.[28]

Para los análisis de residuos se efectuaron cuatro muestreos a los 0, 4, 9 y 14 días después de la última aplicación.

Yuca. La etapa de campo se realizó en la Estación Experimental del INISAV, provincia de La Habana, sobre suelo ferralítico rojo, y se utilizó un área de 200 m^2 dividida en cuatro réplicas de 50 m^2 cada una sembrada de yuca de la variedad Señorita.

Los plaguicidas utilizados para las aplicaciones al cultivo fueron dimetoato, malation y triclorfon a las dosis de 0,6; 1,7 y 1,6 kg i.a./ha respectivamente.[28]

Los muestreos se realizaron a los 0, 3, 9, 16 y 30 días después de las aplicaciones.

Plátano. El trabajo se realizó en la Empresa de Cultivos Varios de Artemisa, sobre suelo ferralítico rojo en un área de 800 m^2 dividida en cuatro réplicas y sembrada de plátano de la variedad Cavendish en etapa de producción.

Los plaguicidas ensayados fueron triadimenol, propiconazol y maneb a las dosis de aplicación de 1 g i.a./planta en el caso del primero, así como 0,08 kg i.a./ha y 2,4 kg i.a./ha para los restantes respectivamente.[28]

Para llevar a cabo los análisis de residuos se efectuaron muestreos a los 0, 7, 14 y 21 días después de las aplicaciones.

Arroz. Estos ensayos se pusieron en práctica en el Instituto de Investigaciones del Arroz, en la provincia de La Habana sobre un cultivo de arroz de la variedad IR-880 sobre suelo oscuro plástico.

Las dosis de aplicación de los insecticidas metamidofos, paration-metil y carbarilo fueron 0,6; 1,5; y 2,5 kg i.a./ha respectivamente, mientras que la de deltametrin fue de 12,5 g i.a./ha.[28]

Los muestreos se realizaron a los 10, 20, 30 y 40 días después de las aplicaciones.

Frijol. Los experimentos se llevaron a cabo en la Estación Experimental del INISAV, en la provincia de La Habana sobre suelo ferralítico rojo, en un área de 800 m^2 dividida en cuatro parcelas de 200 m^2 cada una, las que a su vez

contaron con cuatro réplicas de 50 m^2, sembradas de frijol variedad ICA Pijao.

Las aplicaciones de los plaguicidas endosulfan, dimetoato y metamidofos se realizaron a las dosis de 1,0; 0,6; y 0,6 kg i.a./ha respectivamente.[28]

Los muestreos tendientes a la realización de los análisis de residuos fueron efectuados a los 9, 20, 27, 47 y 60 días después de las aplicaciones.

Tomate. La etapa agrícola se realizó en la Estación Experimental del INISAV, en la provincia de La Habana sobre una plantación de tomate variedad Campbell, sembrada en un área de 240 m^2 divida en cuatro réplicas de 60 m^2.

Se estudiaron las cinéticas de desaparición de los plaguicidas dimetoato, metamidofos, carbarilo y paration-metil, para lo cual fueron aplicados a las dosis de 0,6; 0,9; 2,5; y 1,0 kg i.a./ha respectivamente.[28]

Los muestreos se realizaron a los 0, 4, 7, 11 y 14 días después de las aplicaciones.

Pimiento. Los experimentos se efectuaron en cuatro parcelas de 100 m^2 cada una, sembradas de pimiento variedad Medalla de Oro, en la Estación Experimental del INISAV.

Se realizaron dos aplicaciones con cada uno de los plaguicidas carbarilo, paration-metil, metamidofos, triclorfon, metiram y zineb a las dosis de 2,5; 1,0; 0,6; 1,6; 2,4 y 2,25 kg i.a./ha respectivamente.[28]

Los muestreos se efectuaron a los 0, 3, 7, 10 y 14 días después de la última aplicación.

Pepino. El ensayo tuvo lugar en la Estación Experimental del INISAV sobre suelo ferralítico rojo, enmarcado en cuatro parcelas de 320 m^2 cada una y sembradas de pepino de la variedad Ashley.

Los plaguicidas estudiados fueron dimetoato, paration-metil y endosulfan, los que fueron aplicados a las dosis de 0,6; 0,5; y 1,1 kg i.a./ha respectivamente.

La cinética de desaparición de los residuos se siguió a través de cinco muestreos, llevados a cabo a los 0, 3, 7, 11 y 15 días después de la aplicación.

Ajo. Estos experimentos se realizaron simultáneamente en dos regiones agrícolas del país, a saber, la Empresa de Cultivos Varios 19 de Abril y la Cooperativa de Producción Agropecuaria José Martí, ambos en la provincia de La Habana sobre suelo ferralítico rojo.

Se utilizaron parcelas de 50 m^2 sembradas de ajo de la variedad Vietnamita y replicadas cuatro veces, con un testigo sin tratamientos.

Las aplicaciones con los plaguicidas carbarilo, dimetoato, triclorfon, malathion, paration metilo, metamidofos, permetrin y zineb se realizaron 15 días antes de la cosecha a las dosis de 2,5; 0,6; 1,6; 1,2; 0,5; 0,6; 0,1 y 2,25 kg i.a./ha respectivamente.

Se efectuaron cuatro muestras para analizar los residuos de los ingredientes activos en los bulbos a los 0, 7, 10 y 14 días después de las aplicaciones.

Cebolla. La etapa agrícola de estos experimentos se realizó en la Empresa de Cultivos Varios 19 de Abril sobre una plantación de cebolla de la variedad Red Creole. Se emplearon parcelas de 40 m^2 cada una replicadas cuatro veces y un testigo sin tratamientos.

Para estudiar la cinética de disipación de estos compuestos se llevaron a cabo cinco muestreos a los 0, 4, 7, 11 y 14 días después de las aplicaciones.

Zanahoria. Este trabajo se llevó a cabo en la Estación Experimental del INISAV, en la provincia de La Habana, sobre cuatro parcelas de 200 m^2 sembradas de zanahoria variedad Kuroda.

Los plaguicidas ensayados fueron triclorfon y zineb aplicados en etapa próxima a la cosecha a razón de 2,0 y 2,4 kg i.a./ha respectivamente.

Con el fin de estudiar la residualidad de los compuestos ensayados se realizaron muestreos a los 0, 4, 10 y 15 días después de las aplicaciones.

Remolacha. La experimentación con este cultivo tuvo lugar en la Estación Experimental del INISAV, en la provincia de La Habana, sobre cuatro parcelas de 100 m^2; a las que se les aplicaron los plaguicidas triclorfon y zineb en momentos próximos a la cosecha a las dosis de 2,5 y 3,0 kg i.a./ha respectivamente.

Los muestreos se realizaron a los 0, 3, 7, 10 y 15 días después de las aplicaciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las *Tablas 1-13* se presentan los resultados analíticos de los residuos de plaguicidas presentes en la parte comestible de cada uno de los cultivos estudiados.

Las letras ND indican que no se detectan residuos por encima del límite de determinación del método analítico (LD).

En la *Tabla 1* se presentan los residuos de los plaguicidas investigados en los frutos cítricos. En ella se puede apreciar que en todos los muestreos, incluyendo los realizados el mismo día de las aplicaciones, los residuos encontrados de malation, bromopropilato y benomilo estuvieron por debajo de los LMR nacionales correspondientes; sin embargo, fue necesario que transcurrieran 15 días para que los residuos de dimetoato disminuyeran hasta el nivel del LMR, 11 días para que esto ocurriera con el carbarilo y cinco para el caso de zineb.

Se dio además el caso que todos los plaguicidas empleados presentaron residuos en la corteza, pero solamente dimetoato y benomilo aparecieron en la pulpa del fruto. Esto evidentemente corrobora lo planteado por algunos autores acerca del carácter sistémico de estos últimos compuestos.[29]

Tabla 1. Cinética de degradación de insecticidas en frutos cítricos

Plaguicidas	Tiempo (días)					LMR[28] (mg/kg)
	0	5	11	15	25	
	Residuos (mg/kg)					
Dimetoato	0,93	0,55	0,36	0,20	0,10	0,2
Malation	0,49	0,12	0,11	0,12	ND	0,5
Carbarilo	0,99	0,68	0,50	0,36	0,14	0,5
Bromopropilato	1,25	0,38	0,30	0,27	0,12	2,0
Zineb	1,04	ND	ND	ND	ND	0,5
Benomilo	1,60	0,75	0,71	0,53	0,40	2,5

Tabla 2. Cinética de degradación de insecticidas y fungicidas en papa

Plaguicidas	Tiempo (días)				LMR[28] (mg/kg)
	0	5	10	15	
	Residuos (mg/kg)				
Paration-metil	0,06	ND	ND	ND	0,1
Carbarilo	0,12	0,07	0.02	ND	0,2
Zineb	ND	ND	ND	ND	0,5

De la *Tabla 2* se observa claramente la baja residualidad de estos plaguicidas en los tubérculos de papa, lo que corresponde evidentemente al hecho de que estos se encuentran parcialmente por debajo de la superficie del suelo, y además, que los plaguicidas ensayados no son sistémicos.[29] Se puede apreciar que en todos los casos los depósitos iniciales sobre los tubérculos no alcanzaron los niveles de los LMR establecidos nacionalmente.

Por otra parte, es de destacar la rápida disminución de los residuos de paration-metil, ya que partiendo de depósitos iniciales de 0,06 mg/kg, después de transcurridos cinco días sus residuos quedan por debajo del límite de determinación del método analítico. Evidentemente esto está condicionado por el hecho de que este compuesto sufre reacciones de hidrólisis con relativa facilidad, que lo transforman en moléculas carentes de actividad biocida.[29]

En el caso de carbarilo los residuos iniciales son ligeramente superiores, pero de manera similar al paration-metil descienden relativamente rápido. Se conoce que este compuesto se degrada y pasa al naftol correspondiente.[30]

En la *Tabla 3* se presentan los resultados de los análisis de residuos de los insecticidas ensayados en el cultivo de la yuca. Como se aprecia, ninguno de las muestras presentó residuos de los insecticidas estudiados por encima de los límites de determinación de los métodos utilizados. Los resultados con el insecticida malation eran esperados, teniendo en cuenta su carácter no sistémico; sin embargo, en los casos de dimetoato y triclorfon existían expectativas debido al carácter sistémico del primero y al poder de penetración del segundo; no obstante, los resultados demuestran que los residuos no llegan a las raíces.[31]

Tabla 3. Cinética de degradación de insecticidas en yuca

Plaguicidas	Tiempo (días)					LMR[28] (mg/kg)
	0	3	9	16	30	
	Residuos (mg/kg)					
Dimetoato	ND	ND	ND	ND	ND	0,5
Malation	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
Triclorfon	ND	ND	ND	ND	ND	0,1

La *Tabla 4* muestra los residuos de los fungicidas ensayados en plátano.

En el caso de triadimenol, no se detectaron residuos en los frutos por encima del límite de determinación. Este resultado no es sorprendente, ya que, aunque es conocido su carácter sistémico, la dosis que se utiliza es muy baja.

La aplicación de maneb, si bien provocó residuos en correspondencia con la dosis aplicada, estos sobrepasan el LMR sólo en el muestreo realizado el mismo día de la aplicación. En el siguiente muestreo (siete días después), ya la concentración de residuos fue inferior al límite de determinación del método analítico. Se ve claramente que las aplicaciones de este fungicida en plátano no conllevan riesgos toxicológicos para los consumidores del alimento.

Propiconazol se detectó en plátano, pero el mismo día de la aplicación los residuos estaban al nivel del LMR, y disminuyeron rápidamente para quedar por debajo del límite de determinación a los 14 días.

Tabla 4. Cinética de degradación de funguicidas en plátano

Plaguicidas	Tiempo (días)				LMR[28] (mg/kg)
	0	7	14	21	
	Residuos (mg/kg)				
Propiconazol	0,10	0,05	ND	ND	0,1
Triadimenol	ND	ND	ND	ND	0,2
Maneb	1,4	ND	ND	ND	1,0

En la *Tabla 5* se presentan los residuos de los insecticidas ensayados en el cultivo del arroz pulido. Los residuos de metamidofos durante toda la etapa experimental se mantuvieron a un nivel prácticamente invariable y ligeramente inferiores al LMR correspondiente.

La baja residualidad del insecticida está en concordancia con lo encontrado por otros autores, en estudios de residuos de metamidofos en diferentes cultivos. Se plantea que cumpliendo con las buenas prácticas agrícolas, dichos residuos en la mayoría de los casos son inferiores a 0,1 mg/kg.[3]

La invariabilidad de estos residuos puede deberse al carácter sistémico de este compuesto, que se estabiliza cuando se encuentra dentro del tejido vegetal.[32]

Tabla 5. Cinética de degradación de insecticidas en arroz

Plaguicidas	Tiempo (días)				LMR[28] (mg/kg)
	10	20	30	40	
	Residuos (mg/kg)				
Metamidofos	0.040	0.033	0.033	0.034	0,05
Carbarilo	ND	ND	ND	ND	0,5
Deltametrin	ND	ND	ND	ND	1,0
Paration-metil	ND	ND	ND	ND	0,05

Los insecticidas carbarilo, deltametrin y paration-metil no presentaron residuos en ninguna de las variantes ensayadas por encima de sus respectivos límites de determinación.

En los casos de carbarilo y paration-metil, tan baja residualidad se justifica por el hecho de que estos compuestos son relativamente poco estables (fundamentalmente paration-metil, que se hidroliza con relativa facilidad) y a que no son sistémicos.[28] Como se observa, sus aplicaciones al arroz no originan residuos de importancia toxicológica.

La baja residualidad de deltametrin está dada exclusivamente por la extremadamente baja dosis de aplicación. Sus tratamientos fitosanitarios no ofrecen riesgos toxicológicos.

Las aplicaciones de dimetoato y metamidofos en frijol dejaron residuos relativamente bajos en el alimento, ya que nueve días después de la aplicación las concentraciones de metamidofos estuvieron en el nivel del LMR, y las de dimetoato fueron muy inferiores al límite correspondiente. Esto aparece en la *Tabla 6*, en la que se observa además que endosulfan no dejó residuos por encima del límite de determinación del método analítico.

Tabla 6. Cinética de degradación de insecticidas en frijol

Plaguicidas	Tiempo (días)					LMR[28] (mg/kg)
	9	20	27	47	60	
	Residuos (mg/kg)					
Endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND	0,1
Dimetoato	0.035	0.028	–	ND	ND	0,2
Metamidofos	0.05	ND	ND	ND	ND	0,05

Tabla 7. Cinética de degradación de insecticidas en tomate

Plaguicidas	Tiempo (días)					LMR[28] (mg/kg)
	0	4	7	11	14	
	Residuos (mg/kg)					
Dimetoato	0,85	0,15	0,075	0,10	ND	0,25
Metamidofos	0,14	0,078	0,062	0,062	ND	0,1
Carbarilo	1,52	0,82	0,075	ND	ND	1,0
Paration-metil	1,02	0,096	ND	ND	ND	0,05

A la luz de los datos que se presentan en la *Tabla 7* se puede apreciar que los residuos de dimetoato en tomate son muy superiores al LMR el mismo día de la aplicación; pero basta sólo el transcurso de cuatro días para que dichos residuos alcancen solamente el 60% de ese límite, y a los 14 días son inferiores al límite de determinación del método analítico.

Los residuos de metamidofos fueron algo inferiores, lo que se justifica porque la dosis aplicada es inferior. No obstante, los residuos iniciales están ligeramente por encima del LMR, pero descienden de dicho límite a los cuatro días, y a los 14 son inferiores al límite de determinación analítica.

En correspondencia con las mayores dosis de aplicación carbarilo y paration-metil, presentaron unos depósitos iniciales sobre los frutos de tomate por encima de 1 mg/kg, pero estos residuos descendieron con relativa rapidez. Los residuos de carbarilo fueron inferiores al LMR a los cuatro días, lo que se justifica con el hecho de que este compuesto se hidroliza para formar el a-naftol.[30] Las concentraciones de paration-metil en los frutos de tomate son inferiores al límite de determinación a los siete días de aplicado. Este insecticida es susceptible de degradarse con relativa facilidad para originar especies carentes de actividad biocida.[28]

Tabla 8. Cinética de degradación de insecticidas y funguicidas en pimiento

Plaguicidas	Tiempo (días)					LMR[28] (mg/kg)
	0	3	7	10	14	
	Residuos (mg/kg)					
Carbarilo	13,3	4,0	2,7	1,1	0,12	3,0
Metamidofos	0,52	0,45	0,27	0,15	0,06	0,2
Paration-metil	1,70	0,12	0,02	0,03	ND	0,05
Triclorfon	2,90	2,45	0,50	0,08	ND	0,5
Metiram	17,1	14,0	5,80	2,34	1,10	2,0
Zineb	7,60	2,50	1,80	0,80	ND	2,0

En la *Tabla 8* se presentan los resultados analíticos del estudio realizado en pimiento, así como los LMR de cada plaguicida. En ella se puede apreciar que si bien los depósitos de carbarilo son algo elevados al inicio, posteriormente se pone de manifiesto una rápida disipación de los residuos, ya que a los siete días habían descendido hasta un nivel inferior al LMR correspondiente, y a los 14 días se encontraban muy próximos al límite de determinación del método analítico. Esto se debe a que dicho insecticida sufre, con relativa facilidad, una reacción que lo convierte en a-naftol, con la correspondiente disminución de la actividad biocida. [30]

En el caso de metamidofos, la tabla nos muestra una situación cualitativamente diferente. Si bien es cierto que los depósitos iniciales son mucho más bajos, lo que está dado sin duda por una menor dosis de aplicación, hay que esperar hasta 10 días después del tratamiento para que sus residuos sean inferiores al LMR establecido. Esto último está condicionado, en lo fundamental, por el carácter sistémico de dicho insecticida[28] y por el simple hecho que el LMR es bastante bajo.

Los residuos de paration-metil, desde el mismo día de la aplicación, fueron bajos, aunque por encima del LMR respectivo; además, dicho plaguicida se disipó rápidamente y sus residuos descendieron por debajo de dicho límite al transcurrir siete días desde la última aplicación. Esta rápida disipación del insecticida se explica teniendo en cuenta su susceptibilidad a sufrir reacciones de hidrólisis.[28]

La residualidad inicial de triclorfon es relativamente baja, aunque superior al LMR, y hay que esperar siete días después de aplicado el producto para que este límite se alcance. Esto último está muy relacionado con el efecto penetrante que presenta dicho compuesto, lo que favorece la estabilización de los residuos dentro del tejido vegetal.[28]

Los residuos de metiram inmediatamente después de la aplicación fueron considerables, y se observa además una degradación lenta, ya que a los 10 días todavía eran superiores al LMR. Hay que esperar 14 días para que sean inferiores al LMR correspondiente. La estabilidad observada en este compuesto se corresponde con lo planteado por otros autores, que para diferentes cultivos recomiendan intervalos precosecha relativamente altos, de más de 30 días.[4]

En relación con el fungicida zineb, la *Tabla 8* muestra que inicialmente los residuos son inferiores al metiram, y además se observa su disipación más rápida, ya que siete días después de la última aplicación eran inferiores al LMR. Esto último se debe a la inestabilidad de dicho compuesto a la humedad, el calor y la luz.[29]

La *Tabla 9* nos permite ver cómo los residuos de los insecticidas ensayados en pepino (dimetoato, paration-metil y endosulfan) inicialmente son superiores a los LMR correspondientes; sin embargo, los de dimetoato sólo llegan al 52% de dicho límite a los siete días; los de paration-metil son no detectables tres días después de la aplicación; pero endosulfan muestra una mayor estabilidad, y a los siete días se alcanza el valor del LMR respectivo.

Tabla 9. Cinética de degradación de insecticidas en pepino

Plaguicidas	Tiempo (días)					LMR[28] (mg/kg)
	0	3	7	11	15	
	Residuos (mg/kg)					
Dimetoato	1,44	0,40	0,52	0,06	0,03	1,0
Paration-metil	0,22	ND	ND	ND	ND	0,1
Endosulfan	0,44	0,15	0,05	0,05	0,035	0,05

En la *Tabla 10* se presentan los residuos de los plaguicidas investigados en ajo, así como los valores correspondientes a sus límites máximos de residuos.

De manera general, los residuos de los plaguicidas estudiados en ajo son bajos. Esto resulta lógico dadas las características del cultivo, en el cual la parte comestible se encuentra parcialmente bajo la superficie del suelo.

De dicha *Tabla 10* se aprecia que en ninguno de los muestreos realizados se encuentran residuos de permetrin y zineb por encima del límite de determinación del método analítico correspondiente en cada caso. Esta escasa residualidad de permetrin está muy relacionada en primer término con la baja dosis de aplicación del piretroide, además de que se aplica foliarmente y no es sistémico.[28] En relación con el zineb, se conoce que este compuesto es muy poco estable químicamente, pues se hidroliza con gran facilidad; además, el método de análisis presenta un LD relativamente alto que coincide con el LMR.

Transcurridos siete días después de la aplicación, los residuos de carbarilo, paration-metil, malation y metamidofos son inferiores a los LMR respectivos, y se destacan los tres últimos por sus bajas residualidades (no se detectan residuos de malation). Esto se justifica por el hecho de que, en comparación con el carbarilo, son más susceptibles de sufrir reacciones de hidrólisis.

Los residuos de triclorfon y dimetoato se mantienen a niveles próximos a sus LMR hasta 10 días después de la aplicación, lo que pone de manifiesto la mayor estabilidad química de estos compuestos, así como la mayor penetración en el tejido vegetal en comparación con los anteriormente discutidos.

Tabla 10. Cinética de degradación de plaguicidas en ajo

Plaguicidas	Tiempo (días)				LMR[28] (mg/kg)
	0	7	10	14	
	Residuos (mg/kg)				
Carbarilo	2,0	0,40	0,20	0,20	1,0
Metamidofos	0,068	0,054	ND	ND	0,1
Paration-metil	0,34	0,023	0,022	ND	0,05
Triclorfon	0,88	0,53	0,46	0,13	0,5
Dimetoato	1,17	0,88	0,45	0,21	0,5
Permetrin	ND	ND	ND	ND	0,1
Malation	0,21	ND	ND	ND	0,05
Zineb	ND	ND	ND	ND	0,5

En la *Tabla 11* se presentan los resultados analíticos correspondientes a la residualidad de los plaguicidas ensayados en cebolla y los LMR de cada uno de ellos en dicho alimento.

De la tabla se puede apreciar, a primera vista, que en ningún momento los residuos de malation son superiores al límite de determinación del método analítico (0,01 mg/kg), lo que por supuesto es significativamente menor que el LMR correspondiente. Ello está dado fundamentalmente por el carácter no sistémico de dicho insecticida.[28]

Metamidofos presentó en todo momento residuos inferiores al LMR establecido, a pesar de que es un producto sistémico y que en comparación con otros insecticidas fosfóricos es algo más estable ante procesos de hidrólisis y al calor.[34] Este comportamiento debe estar condicionado por el hecho de que se aplica a una dosis muy baja.

Tabla 11. Cinética de degradación de plaguicidas en cebolla

Plaguicidas	Tiempo (días)					LMR[28] (mg/kg)
	0	4	7	11	14	
	Residuos (mg/kg)					
Malation	ND	ND	ND	ND	ND	0,05
Metamidofos	0,05	ND	ND	ND	ND	0,1
Paration metil	0,45	0,22	0,048	0,024	ND	0,5
Zineb	3,9	3,0	1,6	1,0	ND	2,0

Los residuos de paration-metil son inferiores al LMR en cebolla desde el mismo día de su aplicación, lo que hace que sus tratamientos fitosanitarios no impliquen riesgo toxicológico; pero además se observa en la *Tabla 11* una rápida disminución de dichos residuos con el transcurso de pocos días, pues a los cuatro días la concentración inicial se reduce aproximadamente a la mitad, y 14 días después se encuentra por debajo del límite de determinación del método analítico. Esto se comprende si se tiene en cuenta que paration-metil es altamente sensible a la hidrólisis, mediante la cual se transforma en sustancias que no son biológicamente activas.[35]

El fungicida zineb, como nos plantea la *Tabla 11*, deja inicialmente una concentración de residuos apreciable, acorde con una dosis mayor que las empleadas con los demás plaguicidas; además, a los siete días dicha concentración se reduce aproximadamente al 40%, valor inferior al nivel correspondiente al LMR establecido. Se conoce que este fungicida es susceptible de degradarse rápidamente, pues es bastante sensible a la humedad, la luz y el calor.[28]

En el caso que nos ocupa y dada las características del cultivo, en el que una parte del fruto queda bajo la superficie del suelo, es muy probable que ocurra una estabilización de los residuos al no estar expuesto el plaguicida a las radiaciones solares.

La *Tabla 12* nos muestra los residuos de triclorfon y zineb en zanahoria. En el caso de zineb, ninguno de los muestreos realizados originó residuos superiores al LMR, lo que muestra la poca importancia toxicológica de la aplicación de este fungicida en zanahoria.

Todo lo contrario ocurre con triclorfon, pues hasta 10 días después de la aplicación los residuos están al nivel del LMR correspondiente.

Tabla 12. Cinética de degradación de insecticidas en zanahoria

Plaguicidas	Tiempo (días)				LMR[28] (mg/kg)
	0	4	10	15	
	Residuos (mg/kg)				
Triclorfon	0,89	0,32	0,05	ND	0,05
Zineb	0,5	ND	ND	ND	0,5

Zineb no dejó residuos en el alimento en ninguno de los muestreos realizados por encima del límite de determinación del método analítico y de manera análoga a lo que ocurrió con la zanahoria; los residuos de triclorfon son tales que hay que esperar 10 días para que queden situados por debajo del LMR respectivo.

Estos mismos plaguicidas fueron estudiados en remolacha y sus residualidades se recogen en la *Tabla 13*.

Tabla 13. Cinética de degradación de insecticidas en remolacha

Plaguicidas	Tiempo (días)					LMR[28] (mg/kg)
	0	3	7	10	15	
	Residuos (mg/kg)					
Triclorfon	1,34	0,36	0,08	ND	ND	0,05
Zineb	ND	ND	ND	ND	ND	0,5

CONCLUSIONES

- Dadas las características de este trabajo, resulta adecuado concluirlo presentando los términos de carencia de todos los plaguicidas estudiados en sus respectivos cultivos, lo cual es consecuencia de los datos de residuos encontrados en los diferentes experimentos y constituye el objetivo de esta investigación.
- Para que las aplicaciones fitosanitarias con los plaguicidas objeto de estudio no constituyan riesgos para la salud de los consumidores de alimentos de origen agrícola, se deben establecer los términos de carencia (TC) que a continuación se relacionan; los cuales presentan márgenes adecuados de seguridad toxicológica.

Cítricos	Plaguicidas	TC (días)
	Dimetoato	20
	Malation	5
	Carbarilo	15
	Bromopropilato	5
	Zineb	5
	Benomilo	SL

Yuca	Plaguicidas	TC (días)
	Dimetoato	SL
	Malation	SL
	Triclorfon	SL

Arroz	Plaguicidas	TC (días)
	Deltametrin	10
	Metamidofos	15
	Paration-metil	10
	Carbarilo	10

Tomate	Plaguicidas	TC (días)
	Dimetoato	4
	Metamidofos	7
	Carbarilo	7
	Paration-metil	7

Papa	Plaguicidas	TC (días)
	Paration-metil	2
	Carbarilo	2
	Zineb	2

Plátano	Plaguicidas	TC (días)
	Triadimenol	7
	Propiconazol	7
	Maneb	7

Frijol	Plaguicidas	TC (días)
	Endosulfan	10
	Dimetoato	9
	Metamidofos	20

Pimiento	Plaguicidas	TC (días)
	Carbarilo	10
	Metamidofos	10
	Paration-metil	7
	Triclorfon	10
	Metiram	14
	Zineb	7

Pepino	Plaguicidas	TC (días)
	Dimetoato	7
	Paration-metil	5
	Endosulfan	15

Ajo	Plaguicidas	TC (días)
	Carbarilo	5
	Metamidofos	7
	Paration-metil	7
	Dimetoato	12
	Permetrin	4
	Zineb	7
	Malation	5
	Triclorfon	14

Cebolla	Plaguicidas	TC (días)
	Palation	4
	Metamidofos	7
	Paration-metil	10
	Zineb	8

Zanahoria	Plaguicidas	TC (días)
	Triclorfon	12
	Zineb	7

Remolacha	Plaguicidas	TC (días)
	Triclorfon	10
	Zineb	5

REFERENCIAS

[1] Pesticide Data Program: *Annual Summary Calendar Year 1998*. United States Department of Agriculture, Agricultural Marketing Service, Science and Technology, January 2000.

[2] Codex Alimentarius Commission: Pesticide Residues in Food. Codex Alimentarius Volume two. Rome, 1992.

[3] FAO: Guidelines on Producing Pesticide Residues Data from Supervised Trial. Roma, 1990.

[4] Comisión del Codex Alimentarius CX/PR 97/3: «Iniciativas para el manejo de plaguicidas en el Codees», La Haya, Países Bajos, 1997.

[5] República de Cuba. NC-380204. «Sistema de Normas Sanitarias en Alimentos. Regulaciones Sanitarias», 1987.

[6] Comisión del Codex Alimentarius. CL 1996/33-PR: «Petición de observaciones sobre las directrices revisadas para pronosticar la ingestión alimentaria de residuos de plaguicidas», Roma, 1996

[7] Codex Alimentarius Commission. CL 1996/36-PR: «Reqert for Comments on Procedure for Certain MRLS Whose TMDI/EMDI Calculation May Exceed the ADI», Italia, 1996.

[8] Comisión del Codex Alimentarius CX/PR 97/8: «Examen de dosis de ingestión de residuos de plaguicidas». Informe sobre los estudios de ingestión de residuos de plaguicidas efectuados a nivel internacional y nacional, La Haya, Países Bajos, 1997.

[9] Ministerio de la Agricultura: Instrucciones técnicas del cultivo del arroz», CIDA, La Habana, 1981.

[10] ——: «Frijol. Control fitosanitario», Dirección General de Sanidad Vegetal, La Habana, 1983.

[11] ——: «Instructivo técnico para el cultivo del plátano», Dirección de Cultivos Varios, La Habana, 1985.

[12] ——: «Instructivo técnico del cultivo de la yuca», La Habana, 1984.

[13] ——: «Instructivo técnico del cultivo del tomate», La Habana, 1985.

[14] ——: «Instructivo técnico del cultivo de la cebolla», La Habana, 1983.

[15] Dirección General de Sanidad Vegetal: «Programa de defensa fitosanitario para los cultivos de ajo, cebolla y áreas especiales de hortalizas para la campaña 1982/1983», Subdirección de Protección de Plantas, La Habana, 1982.

[16] Comisión del Codex Alimentarius CX/PR 96/7: «Revisión de los métodos recomendados de muestreo para la determinación de residuos de plaguicidas, 1996.

[17] República de Cuba. NC: 29-16: «Plaguicidas. Triclorfon. Determinación de residuos en vegetales y frutas», 1988.

[18] República de Cuba NC: 29-18: «Plaguicidas. Metamidofos. Determinación de residuos en material vegetal», 1988.

[19] Ministerio de la Agricultura. NRAG: 463: «Plaguicidas. organofosforados. Determinación de residuos, Cuba, 1981.

[20] República de Cuba. NC: 29-11: «Plaguicidas. Carbaril. Determinación de residuos», 1986.

[21] Tropor. S.; R. Bhusham; R. P. Mathu: «Degradation of Organophosphorus and Carbamate Pesticides in Soil-HPLC Determination», *Biomed. Chromatogr*. jan.-feb. 1995, 9 (1) 18-22.

[22] República de Cuba. NC: 29-13: «Plaguicidas. Ditiocarbamatos. Determinación fotométrica de residuos», 1987.

[23] Ministerio de la Agricultura. NRAG: 376: «Plaguicidas organoclorados. Determinación de residuos, Cuba, 1980.

[24] Ministerio de la Agricultura. NRAG: 342: «TBZ y MBC. Determinación de residuos», Cuba, 1980.

[25] Ministerio de la Agricultura. NRAG: 470: «Plaguicidas. Bromopropilato. Determinación de residuos en material vegetal, Cuba, 1983.

[26] Ciba Geigy Limited: «Gas Chromatographic Method for Determination of Residues in Plant Materials, Soil and Water», REM 11/81.

[27] Specht Wi: «Gas Chromatograpic Method for Determining Residues of the Fungicides Fuberidazole, Fluotrimazole An Triadimefon in Plants and Soil», *Pflanzenschutz Nachrichten Bayer* 30 (1), 1977.

[28] Registro Central de Plaguicidas Autorizados: «Lista oficial de plaguicidas autorizados», Cuba, 1995/96.

[29] *The Pesticide Manual. A World Compendium*, The British Crop Protection Council. Tenth Edition, 1994.

[30] Barceló, D.: «Environmental Protection Agency and Other Methods for the Determination of Priority Pesticides and Their Transformation Products in Water», *Journal of Chromatography* 1993, 117-143.

[31] Dirección de Sanidad Vegetal. «*Manual de plaguicidas autorizados para 1984*», Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, México.

[32] FAO: «Residues. Plant Production and Protection Paper», *Pesticide Residues in Food. Evaluations*, 100, 1989.

[33] ——: «Plant Production and Protection Paper», *Pesticide Residues in Food. Report*, 1995, 147-155.

[34] Molhoff, E.: «Método para la determinación gascromatográfico de residuos de tamaron en plantas», *Pflanzenschutz Nachrichten. Bayer* 24 (2) 1971.

[35] ——: «Metabolitos de ésteres fosfóricos insecticidas y su determinación analítica en productos alimenticios», *Pflenzenschutz Nachrichten. Bayer* 21 (4) 1968.