Control químico

PERSISTENCIA DE MALATION Y DELTAMETRIN EN PRODUCTOS ALMACENADOS

Rafael H. Hernández Poey[1] y Lázaro A. Sissinno Linares[2]

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

[2] Instituto de Investigaciones en Fruticultura Tropical. Ave 7.ª no. 3005 e/ 30 y 32, Playa, Ciudad de La Habana

RESUMEN

La residualidad de deltametrin y malation se estudió en frijol, arroz y chícharo almacenados a la dosis normal de aplicación establecida nacionalmente y otras cuatro veces mayor. Las aplicaciones se realizaron sobre los alimentos envasados (malation 60 mg/m² y 240 mg/m²; deltametrin 12,5 mg/m² y 50 mg/m²) y sobre ellos a granel (malation 6 mg/kg y 24 mg/kg; deltametrin 1 mg/kg y 4 mg/kg). En chícharo solo se realizaron las aplicaciones sobre el alimento envasado. Se efectuaron muestreos de los granos durante períodos de 62, 85 y 89 días para realizar los análisis de residuos, los que se llevaron a cabo para ambos insecticidas de manera simultánea, mediante maceración con diclorometano. La determinación se realizó por cromatografía gaseosa, con detector termoiónico (malation) y captura electrónica (deltametrin). En los alimentos envasados los residuos de malation y de deltametrin no tuvieron significación toxicológica para cualquiera de las dosis ensayadas. En el caso de los ensayos con alimentos a granel se obtuvieron residuos con significación toxicológica. Los residuos de malation en frijol fueron inferiores al límite máximo de residuos nacional (LMRN), después de 16 y 33 días de aplicado a las dosis inferior y superior respectivamente. En el caso del deltametrin, los tiempos correspondientes fueron 9 y 33 días. En los experimentos de arroz, los residuos de malation resultaron inferiores al LMRN, 85 días después de aplicado a la dosis más baja, y durante este tiempo no descendieron al valor correspondiente, cuando se ensayó la mayor dosis. En el caso del deltametrin, los tiempos fueron 7 y 85 días respectivamente.

Palabras claves: *residuos, insecticidas, productos almacenados, cromatografía gaseosa*

ABSTRACT

Kinetics degradation of deltamethrin and malathion in stored bean, rice and field pea was studied at normal and high application doses, on packed foods (malathion 60 mg/m² and 240 mg/m²; deltamethrin 12,5 mg/m² and 50 mg/m²); and to bulk (malathion 6 mg/kg and 24 mg/kg; deltamethrin 1 mg/kg and 4 mg/kg). In the case of field pea the applications were carried out on the packed food only. Samplings were taken at 62, 85 and 89 days in the cases of bean, rice and field pea for each one, furthermore residues analysis for both insecticides in a simultaneous way were made, by means of maceration with dichloromethane. The determination was carried out by gas chromatography, with NPD detector (malathion) and ECD detector (deltamethrin). Malathion and deltamethrin residues in packed foods had not toxicologically significance, for all treatments. Residues tests of bulk grains were toxicological significant. Malathion residues in bean were inferior to the National Maximum Residues Limits (NMRL) after 16 and 33 days of applied at both lower and higher doses, and for deltamethrin, the corresponding times were 9 and 33 days. In rice experiments, malathion residues were inferior to the NMRL only 85 days after application with the lowest dose and they did not descend to the corresponding value during this time, when the higher dose was applied. In the case of deltamethrin times were 7 and 85 days respectively.

Key words: *residues, insecticides, stored products, gas chromatography*

INTRODUCCIÓN

Para satisfacer las necesidades siempre crecientes de la población, es preciso que se mejoren constantemente los rendimientos de los cultivos agrícolas, pero este no debe ser el único objetivo de los planes de desarrollo de la producción de alimentos. En muchos casos, una vez cosechados son sometidos a almacenamientos por largos períodos, y se ha podido comprobar que cuando no se realiza adecuadamente un sistema de protección de productos alimenticios cosechados, son cuantiosas las pérdidas debido a la incidencia de plaga de almacén [Monro, 1970].

Para la lucha química contra las plagas de almacén se suelen utilizar principalmente los fumigantes gaseosos como bromuro de metilo, fosfamina y otros que, en dependencia de los métodos y medios de empleo, pueden combatir rápidamente un gran número de plagas de almacén [Alexeef y Kilgore, 1983]; pero estos fumigantes presentan el inconveniente de no poseer acción residual, y por tanto no son capaces de proteger el alimento durante un período prolongado de almacenamiento. Esto último se logra satisfactoriamente mediante insecticidas residuales, que si bien no tienen el

poder de penetración de los fumigantes gaseosos, sí protegen el alimento durante un tiempo relativamente largo en dependencia de las dosis de aplicación y las modalidades de uso [*The Pesticide Manual,* 2003] [Rousel-Uclaf, 1983].

Entre los insecticidas residuales se encuentran malation y deltametrin, que presentan un amplio espectro de acción contra los insectos por combatir; sin embargo, dada la toxicidad de estos compuestos, resulta sumamente necesario conocer la magnitud de sus residuos en alimentos, después de sometidos a las aplicaciones correspondientes, luego de un período de almacenamiento.

En el presente trabajo se informan los resultados sobre la residualidad de malation y deltametrin en frijol, arroz y chícharo como consecuencia de las aplicaciones insecticidas realizadas sobre tales alimentos almacenados.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Residuos y Contaminación Ambiental del Inisav. La persistencia de insecticidas en productos almacenados se estudió a partir de aplicaciones de malation y deltametrin en granos almacenados. En frijol y arroz se efectuaron los tratamientos insecticidas mediante aspersión sobre las muestras de esos alimentos envasados y a granel. Los experimentos relacionados con los tratamientos en chícharo solo se efectuaron sobre el producto almacenado.

Las muestras se envasaron en 24 bolsas de tela de yute de pequeño tamaño (22 x 12 cm) llenadas con los alimentos de referencia y estibados en camadas de cuatro bolsas, de forma que quedaron dos estibas de 12 bolsas cada una.

Una vez confeccionadas las estibas se midieron el área lateral y la superior, y se asperjaron basados en la suma de las áreas de cada estiba, con suspensiones de los insecticidas deltametrin y malation a los niveles diferentes de concentración que se presentan en la *Tabla 1*: uno normal establecido y otro cuatro veces superior.

Los volúmenes de caldo de aspersión fueron en todos los casos de 100 mL/estiba. Después de las aplicaciones las estibas se colocaron en un lugar ventilado. Se hicieron dos réplicas por cada variante y el experimento se repitió en dos épocas diferentes.

Tabla 1. Aplicación de insecticidas sobre los productos envasados

Nivel	Dosis mg/m² i.a.	
	Deltametrin	Malation
Nivel normal	12,5	60
Nivel alto	50	240

Para las muestras de arroz y frijol a granel se tomaron 24 bolsas pequeñas (22 x 12 cm) confeccionadas con yute, que se llenaron con los alimentos correspondientes. Posteriormente se pesó el contenido de todas las bolsas y la masa total de alimento se dividió en dos partes iguales. Cada una de ellas se asperjó con suspensiones de los insecticidas objeto de estudio, a dos niveles de concentraciones diferentes: uno normal establecido y otro cuatro veces superior, como se presenta en la *Tabla 2*. Los volúmenes de caldo de aspersión fueron en todos los casos de 100 mL por cada una de las partes tomadas.

Una vez realizadas las aplicaciones, cada una de las partes (variantes) se distribuyeron en 12 bolsas, se prepararon las estibas de manera similar al caso de muestras envasadas y se colocaron en un lugar ventilado, semejando las condiciones de almacenamiento, y se tomaron muestras hasta 62, 85 y 89 días después de las aplicaciones en los casos de frijol, arroz y chícharo respectivamente.

Los muestreos se realizaron a partir de muestras primarias de todas las bolsas para conformar una muestra general por variante, y mediante un procedimiento de cuarteo se confeccionaron las muestras de laboratorio [Codex Alimentarius, 2000a].

Para determinar los residuos de deltametrin y malation se extrajeron los ingredientes activos simultáneamente con diclorometano, seguido de evaporación del extracto, y fueron determinados finalmente por cromatografía gaseosa, con detector de captura electrónica el deltametrin [NRAG-376, 1980] y detector termoiónico el malation [NRAG-463, 1981], ambos con límites de determinación de 0,01 mg/kg.

Una vez realizadas las determinaciones analíticas los datos se tabularon y compararon con los límites máximos de residuos (LMR) en cada caso.

Tabla 3. Temperaturas promedio registradas durante la etapa experimental

Producto	Primer experimento		Segundo experimento	
	Temp. máx. (°C)	Temp. mín. (°C)	Temp. máx. (°C)	Temp. mín. (°C)
Frijol	34	22	29	18
Arroz	31	19	33	22
Chícharo	33	22	31	21

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las *Tablas 4, 5, 6, 7, 8* y *9* se presentan los valores promedio de los residuos de los insecticidas estudiados en los productos alimenticios almacenados.

Tabla 4. Residuos de malation en frijol almacenado en función del tiempo transcurrido después de la aplicación

Variantes	Tiempo (días)					
	1	9	16	23	33	62
	Residuos (mg/kg)					
Muestras envasadas: 60 mg/m^2	ND	ND	ND	–	–	–
Muestras envasadas: 240 mg/m^2	0,86	ND	ND	ND	–	–
Muestras a granel: 6 mg/kg	5,3	3,5	0,40	0,38	0,16	ND
Muestras a granel: 24 mg/kg	7,1	5,2	1,8	0,52	0,24	ND

ND: No se detectan residuos por encima del límite de determinación del método analítico.
–: No se analizó.

Tabla 5. Residuos de deltametrin en frijol almacenado en función del tiempo transcurrido después de la aplicación

Variantes	Tiempo (días)					
	1	9	16	23	33	62
	Residuos (mg/kg)					
Muestras envasadas: 12,5 mg/m^2	0,26	ND	ND	ND	ND	–
Muestras envasadas: 50 mg/m^2	0,86	ND	ND	ND	–	–
Muestras a granel: 1 mg/kg	1,76	0,98	0,29	0,20	0,12	ND
Muestras a granel: 4 mg/kg	5,3	5,1	4,2	1,6	0,20	ND

ND: No se detectan residuos por encima del límite de determinación del método analítico.
– : No se analizó.

Tabla 6. Residuos de malation en arroz almacenado en función del tiempo transcurrido después de la aplicación

Variantes	Tiempo (días)							
	1	7	15	24	38	52	66	85
	Residuos (mg/kg)							
Muestras envasadas: 60 mg/m²	0,11	ND	ND	ND	–	–	–	–
Muestras envasadas: 240 mg/m²	0,23	0,05	0,02	ND	ND	ND	–	–
Muestras a granel: 6 mg/kg	3,1	2,1	1,9	1,5	1,9	0,80	0,68	0,47
Muestra a granel: 24 mg/kg	13,3	9,9	11,4	10,9	9,7	4,9	3,9	3,7

ND: No se detectan residuos por encima del límite de determinación del método analítico.
– : No se analizó.

Tabla 7. Residuos de deltametrin en arroz almacenado en función del tiempo transcurrido después de la aplicación

Variantes	Tiempo (días)							
	1	7	15	24	38	52	66	85
	Residuos (mg/kg)							
Muestras envasadas: 12,5 mg/m²	0,28	0,13	ND	ND	ND	–	–	–
Muestras envasadas: 50 mg/m²	0,42	0,18	ND	ND	ND	–	–	–
Muestras a granel: 1 mg/kg	1,0	0,87	0,42	0,39	0,26	0,26	0,11	0,11
Muestra a granel: 4 mg/kg	3,6	2,6	1,6	1,4	1,5	1,4	1,0	0,47

ND: No se detectan residuos por encima del límite de determinación del método analítico.
– : No se analizó.

Tabla 8. Residuos de malation en chícharo almacenado en función del tiempo transcurrido después de la aplicación

Variantes	Tiempo (días)									
	3	9	18	23	29	43	51	58	84	89
	Residuos (mg/kg)									
Muestras envasadas: 60 mg/m²	0,050	0,025	0,015	ND	ND	ND	–	–	–	–
Muestras envasadas: 240 mg/m²	0,13	0,080	0,056	0,021	ND	ND	ND	–	–	–

ND: No se detectan residuos por encima del límite de determinación del método analítico.
– : No se analizó.

Tabla 9. Residuos de deltametrin en chícharo almacenado en función del tiempo transcurrido después de la aplicación

Variantes	Tiempo (días)									
	3	9	18	23	29	43	51	58	84	89
	Residuos (mg/kg)									
Muestras envasadas: 12,5 mg/m^2	0,58	–	0,33	0,09	0,08	ND	ND	ND	–	–
Muestras envasadas: 50 mg/m^2	1,0	–	0,80	0,75	0,60	0,12	0,05	ND	ND	ND

ND: No se detectan residuos por encima del límite de determinación del método analítico.
– : No se analizó.

El límite máximo de residuos nacional (LMRN) de malation en los tres productos es 0,5 mg/kg [CNSV, 2005], mientras que el LMRN correspondiente a deltametrin en esos alimentos no está establecido, pero se acepta internacionalmente 1 mg/kg [Codex Alimentarius, 2000b].

De las *Tablas 4, 5, 6, 7, 8* y *9* se destaca como primer aspecto en todos los casos de muestras envasadas los residuos de malation y deltametrin en los alimentos; son extremadamente bajos, lo que está condicionado por el deficiente efecto penetrante que poseen estos insecticidas, a diferencia de los fumigantes gaseosos, que penetran ampliamente en los objetivos por tratar [*The Pesticide Manua*l, 2003].

En efecto, los residuos de deltametrin son inferiores al límite de determinación del método analítico para el caso de muestras envasadas (*Tabla 5*), después de nueve días de aplicado sobre frijol a ambas dosis, y después de 15 días de aplicado sobre arroz (*Tabla 7*). Con respecto al chícharo (*Tabla 9*), esto ocurrió a los 43 días, cuando se aplicó la dosis inferior (12,5 mg/m^2) y a los 58 días en el caso de la superior (50 mg/m^2). En ninguno de los alimentos envasados a los que se aplicó deltametrin, se sobrepasó el LMR del CODEX Alimentarius correspondiente.

En relación con malation, no se detectaron residuos por encima del límite de determinación en ningún momento después de su aplicación en muestras envasadas de frijol (*Tabla 4*) a la dosis inferior, ni después de nueve días, cuando se aplicó a la dosis superior, mientras que en arroz (*Tabla 6*) esto ocurrió siete días después de aplicado a la dosis inferior y 24 días a la más alta. En el caso de chícharo (*Tabla 8*), el límite de determinación se alcanzó a los 23 y 29 días, a las dosis de aplicación inferior y superior respectivamente. En ninguno de los alimentos envasados a los que se aplicó malation se sobrepasó el LMRN correspondiente, excepto cuando el experimento se realizó a la dosis alta (240 mg/m^2) sobre frijol, donde se encontraron residuos de 0,86 mg/kg un día después de la aplicación.

Sobre las muestras que recibieron las aplicaciones a granel, la situación es cualitativamente diferente, pues los residuos de ambos plaguicidas alcanzaron valores apreciablemente mayores, lo que se debe a que estos compuestos se aplicaron directamente sobre los granos.

Los residuos de malation en esta modalidad de utilización, para el caso de frijol almacenado, son inferiores al LMRN (0,5 mg/kg), después de transcurridos 16 días de la aplicación a la dosis inferior, mientras que al aplicarlo a la dosis mayor se alcanza ese nivel de residuos a los 23 días (*Tabla 4*).

En el caso del arroz (*Tabla 6*), los resultados indican que hay que esperar 85 días para que los residuos de malation sean inferiores al LMRN, cuando se aplica a la dosis más baja (6 mg/kg). Si se trata este grano con la dosis superior (24 mg/kg), aun después de transcurrido el tiempo señalado anteriormente, los residuos todavía permanecen a un nivel de concentración equivalente a más de siete veces el LMRN.

Cuando deltametrin se aplicó a los productos alimenticios a granel, en todos los casos los depósitos iniciales fueron inferiores a los correspondientes a malation, dada su menor dosis de aplicación. Cuando el experimento se llevó a cabo sobre frijol a granel (*Tabla 5*), los residuos disminuyen hasta llegar al valor correspondiente al LMR a los nueve días después de aplicado a la dosis inferior y 33 a la superior. Hay que esperar hasta 62 días para que los residuos sean inferiores al límite de determinación del método analítico para cualquiera de las dosis ensayadas.

En el caso del arroz, aun después de transcurrir 85 días, los residuos de deltametrin son superiores al límite de determinación. Por otra parte, el LMR se alcanza siete días después de la aplicación, en el caso de la dosis inferior y 66 después en el de la superior. Esta persistencia de deltametrin está asociada a su estabilidad química, que hace que sus residuos en granos almacenados sufran poca variación por períodos prolongados, en lugares donde la temperatura y humedad son significativamente inferiores [*The Pesticide Manual*, 2003] [Roussel-Uclaf, 1983].

Como se observa en la *Tabla 3*, no se registraron grandes variaciones de temperatura entre los distintos experimentos, por lo que no se puede relacionar este parámetro con los valores relativos de los residuos de los insecticidas ensayados en sus diferentes variantes.

CONCLUSIONES

- Los residuos de malation (60 y 240 mg/m^2) y deltametrin (12,5 y 50 mg/m^2) aplicados en los alimentos envasados no sobrepasan los respectivos LMR, excepto los casos de malation en frijol (dosis máxima) que ocurre hasta las 24 horas de aplicado, y deltametrin en chícharo (dosis máxima), en el cual hay que esperar 18 días.
- Los residuos de malation (6 y 24 mg/kg) y deltametrin (1 y 4 mg/kg) en los alimentos ensayados en la modalidad de aplicación sobre los alimentos a granel son inferiores a los correspondientes LMR a partir de 16 días a la dosis baja, y 23 a la alta para malation en frijol; 85 días a la dosis baja para malation en arroz. A la dosis alta, 85 días después de aplicado, los residuos de malation estaban aún a un nivel de concentración de más de siete veces el LMR. Los residuos de deltametrin en frijol estuvieron por debajo nueve días a la dosis baja y 33 a la alta, y en arroz siete días a la dosis baja y 66 a la alta.

REFERENCIAS

Alexeef, G. V.; W. W. Kilgore: *Methyl Bromide Residues Reviews*, vol 88, Springer-Verlay, Nueva York; Heidelberg, Berlin, 1983.

CNSV: Registro Central de Plaguicidas. Lista Oficial de Plaguicidas Autorizados, Minagri, República de Cuba, 2005.

Comisión del Codex Alimentarius: *Residuos de plaguicidas en alimentos. Límites máximos de residuos,* vol. 2B, 2000, p. 201.

——: «Recommended Methods of Sampling for the Determination of Pesticide Residues for Compliance with MRLs. Pesticide Residues in Food. Methods of Analysis and Sampling», vol. 2A. Part 1, 2000, p. 3.

Monro, H. A. U.: *Manual de fumigación contra insectos*. Estudios Agropecuarios no. 79, FAO, Roma, 1970.

NRAG-376: Plaguicidas. Órganoclorados. Determinación de Residuos por Cromatografía Gaseosa, Minagri, Cuba, 1980.

NRAG-463: Plaguicidas Órganofosforados. Determinación de Residuos, Minagri, Cuba, 1981 (actualmente en proceso de revisión).

Roussel-Uclaf: *Deltametrin* (monografía), 1983.

The Pesticide Manual. A World Compendium, British Crop Protection Council, Version 2.2, 2002-2003.