

ESTABLECIMIENTO DE LOS TÉRMINOS DE CARENCIA DE PLAGUICIDAS COMERCIALES Y PRECOMERCIALES EN EL CULTIVO DEL TOMATE

Rafael Hernández Poey, Caridad Ricardo Meriño, Silvia Castillo Almeida, María Nela Llanes Morales y Ana C. Linares Jiménez

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

RESUMEN

Con el objetivo de investigar la residualidad de los plaguicidas comerciales y precomerciales usados en el cultivo del tomate se aplicaron los insecticidas clorfenapir, tiodicarb, ciflutrin, imidacloprid, fentoato, butocarboxim y deltametrin, así como los fungicidas iprovalicarb, tetraconazol y folpet, a las dosis máximas recomendadas para el cultivo, sobre plantaciones de tomate en producción y ubicadas en parcelas de 200 m² en las provincias de La Habana y de Ciego de Ávila. Después de las aplicaciones y en etapas próximas a la cosecha se tomaron muestras para análisis de residuos, que se llevaron a cabo por cromatografía gas-líquido (CGLI) en los casos de clorfenapir, ciflutrin, fentoato, butocarboxim, deltametrin, tetraconazol y folpet, mientras que para tiodicarb, imidacloprid e iprovalicarb se utilizó la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). En ningún momento posterior a la aplicación los residuos de deltametrin, ciflutrin, imidacloprid e iprovalicarb sobrepasaron los límites de determinación (LD) de los respectivos métodos analíticos. En el caso de fentoato, esta situación se presentó a los cinco días, mientras que para butocarboxim y clorfenapir los residuos fueron inferiores a sus LD después de transcurridos 10 y 15 días, respectivamente. Los residuos de tiodicarb fueron inferiores al límite máximo de residuos nacional (LMRN = 0,3 mg/kg) a los 10 días de la aplicación fitosanitaria, y los de folpet no sobrepasaron dicho nivel (LMRN = 1 mg/kg) en ningún momento posterior al tratamiento.

Palabras claves: tomate, plaguicidas y límites máximos de residuos

ABSTRACT

With the purpose of determining the behavior of commercial and pre commercial pesticides used in tomato cultivation, insecticides chlorfenapyr, thiodicarb, cyfluthrin, imidacloprid, phenthoate, butocarboxim and deltamethrin, as well as fungicides iprovalicarb, tetraconazole and folpet were applied, at the maximum dose recommended for tomato, on 200 m² cultivation plots just in production. The experiments were carried out in Cuban provinces of La Habana and Ciego de Avila. Immediately the applications and close to harvest time, samples were taken for determination of pesticides residues. The analysis of chlorphenapyr, cyflutrin, phenthoate, butocarboxim, deltamethrin, tetraconazole and folpet were carried out by gas-liquid chromatography, while thiodicarb, imidacloprid and iprovalicarb were analyzed by HPLC. No residue over detection limit of deltamethrin, cyfluthrin, imidacloprid and iprovalicarb were found in any moment after application, while for phenthoate this was the case after five days. The residues of butocarboxim and chlorfenapyr were below their detection limit after 10 and 15 days after application, respectively. Residues of thiodicarb were below National Maximum Residue Level (NMRL= 0,3 mg/kg) 10 days after application, and folpet did not exceed that level (NMRL = 1 mg/kg) at any time after treatment

Key words: tomato, pesticides, Maximum Residue Limits

INTRODUCCIÓN

El cultivo del tomate es de gran importancia económica en Cuba, ya que brinda frutos de inestimable aceptación por el hombre, dado su carácter nutritivo; pero este cultivo es atacado por diferentes plagas, enfermedades y malezas que provocan pérdidas de considerable cuantía, y además afectan la apariencia de los frutos, todo lo cual provoca una disminución de su valor en el mercado nacional e internacional.

Plagas tales como mosca blanca, ácaros, lepidópteros, áfidos, minador, crisomélidos..., y enfermedades causadas por

Phytophthora infestans, *Alternaria* spp., mancha bacteriana, entre otras, hacen que se originen esos efectos adversos, lo que obliga al agricultor a utilizar métodos de control capaces de garantizar la protección del cultivo, que en muchos casos implica la utilización de plaguicidas químicos.

Para la protección fitosanitaria de este cultivo en Cuba están autorizados 64 plaguicidas químicos, de los cuales el 42% son insecticidas y acaricidas, el 22% fungicidas, el 13% son herbicidas y el 11% tienen otras funciones [CNSV, 2006].

Como se puede apreciar, el mayor uso lo tienen los insecticidas, lo que se justifica por el hecho de que el cultivo es fuertemente atacado por las plagas ya mencionadas, y además algunas de ellas son hospedadoras de especies microbianas sumamente dañinas. Tal es el caso de la mosca blanca (*Bemisia tabaci* Genn.) tan indeseable para el cultivo del tomate.

No porque se utilicen menos tipos de fungicidas y herbicidas se puede decir que estos protectores fitosanitarios son menos importantes; lo que ocurre es que en muchos casos los preparados químicos utilizados presentan amplios espectros de acción, como ocurre con los fungicidas ditiocarbámicos y triazoles, que combaten enfermedades fungosas en general, y los herbicidas, que son selectivos para el cultivo y no así para las malezas que se han de controlar [*The Pesticide Manual*, 2003].

En el país los tratamientos de plaguicidas sobre el cultivo del tomate se realizan de acuerdo con una señal, y la implantación además del manejo integrado de plagas (MIP) [FAO/UNEP, 1994] consigue que se limite en gran medida el número de aplicaciones. De esta manera se reduce considerablemente la carga química sobre el cultivo y el ambiente.

No obstante, el empleo de plaguicidas químicos trae como consecuencia la presencia de residuos tóxicos en los frutos que constituyen riesgos toxicológicos para los consumidores, si no se toman medidas para evitarlos, las que están incluidas en las llamadas *buenas prácticas agrícolas en el uso de los plaguicidas* (BPA), que se definen como usos inocuos autorizados a nivel nacional, en las condiciones existentes, de los plaguicidas necesarios para un control eficaz y fiable de las plagas. Los usos inocuos autorizados se determinan a nivel nacional y prevén usos registrados o recomendados en el país, que tienen en cuenta evitar el riesgo a la salud de los consumidores de alimentos.

En otras palabras, las BPA implican un ajuste de procedimientos tales que incluyen la selección del formulado plaguicida, el ajuste de la dosificación mínima, los momentos y frecuencia de aplicación y los intervalos precosechas, entre otros [Codex Alimentarius, 1984] [Codex Alimentarius, 1994].

El intervalo precosecha es el tiempo que debe transcurrir entre la última aplicación de un plaguicida y el momento de la cosecha para que los residuos en los frutos no sobrepasen los límites máximos de residuos permisibles (LMR).

Es precisamente el objetivo de este trabajo establecer los intervalos precosechas o términos de carencia a un

grupo de insecticidas y fungicidas usados en el cultivo del tomate.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos relacionados con ciflutrin e imidacloprid se realizaron en campos de producción de la provincia de Ciego de Ávila, mientras que el resto se llevó a cabo en campos de la provincia de La Habana, en todos los casos sobre suelo ferralítico rojo, en un área de 800 m² dividida en cuatro réplicas de 200 m² cada una, sembradas de tomate en etapa de producción.

Las atenciones culturales y fitosanitarias tendientes al desarrollo y protección del tomate fueron las normadas nacionalmente mediante el instructivo técnico establecido para el cultivo [Minag, 1985].

Las aplicaciones se realizaron con aspersores manuales que originan un tamaño de gota de 150 micrones como promedio. Previo a la aplicación se realizó la calibración de cada aspersor (volumen de agua asperjada y área cubierta bajo las condiciones de trabajo del técnico que realizó la aplicación). Esto permitió calcular con buena aproximación el volumen de agua requerido para cada parcela que se va a tratar. A ese volumen de agua contenido en el aspersor se le añadió la cantidad pesada o medida, según el tipo de formulado, requerida acorde con las dosis de uso. En la *Tabla 1* se presentan los plaguicidas utilizados, así como las dosis de aplicación respectivas recomendadas [CNSV, 2006].

Tabla 1. Plaguicidas y dosis investigados en el cultivo del tomate

<i>Ingrediente activo</i>	<i>Dosis de aplicación (i.a.)</i>
Clorfenapir	0,15 kg/ha
Tiodicarb	0,4 kg/ha
Fentoato	1,0 kg/ha
Butocarboxim	0,75 kg/ha
Deltametrin	12,5 g/ha
Tetraconazol	0,1 kg/ha
Folpet	3,0 kg/ha
Ciflutrin	12,5 g/ha
Imidacloprid	37,5 g/ha
Iprovalicarb	0,2 kg/ha

Después de realizar las aplicaciones fitosanitarias con los plaguicidas objeto de investigación, se ejecutaron los muestreos de material vegetal de plantas correspondientes, el primero de los cuales se hizo el mismo día de la aplicación y los restantes a los 5, 10, 15 y 21 días posteriores al tratamiento. Los muestreos para los análisis de residuos se realizaron por un método validado internacionalmente [Codex Alimentarius, 1996]. Las muestras se prepararon y conservaron en congelación a menos del 20°C [Codex Alimentarius, 1992]. Los análisis de residuos se realizaron por métodos cuyos principios se relacionan a continuación.

Clorfenapir. El ingrediente activo se extrae de la muestra mediante maceración en un homogeneizador vertical de alta velocidad con el sistema de solvente metanol-agua bidestilada 85:15, durante 5 min. Seguidamente se toma una alícuota equivalente a la cuarta parte de la muestra, se filtra a través de papel de filtro y se diluye con agua bidestilada, para posteriormente realizar una purificación por extracción en fase sólida (SPE) mediante la utilización de minicolumnas RP-18 de 500 mg. Finalmente se lleva a cabo la determinación en un cromatógrafo de gases provisto de columna capilar y detector de captura electrónica. El límite de determinación es 0,01 mg/kg [American Cyanamid Company, 1994].

Tiodicarb. Las muestras se extraen por maceración con el sistema de solventes acetona-metanol en presencia de sulfato de sodio anhidro. Después de filtrar el extracto se concentra en evaporador rotatorio. Seguidamente se realiza una purificación por partición líquido-líquido. La determinación final se lleva a cabo por HPLC con detector UV. El límite de determinación es 0,08 mg/kg [Pesticide Analytical Manual, 1994] [Ricardo, 2000].

Fentoato. El ingrediente activo se extrae de las muestras mediante maceración con acetato de etilo en licuadora y en presencia de sulfato de sodio anhidro. Después de filtrado, el extracto se evapora hasta sequedad en evaporador rotatorio en un baño de agua a 40°C. Finalmente el residuo se disuelve en un volumen conocido de acetona para realizar la determinación final en un cromatógrafo de gases provisto de un detector fotométrico de llamas en la modalidad de fósforo. El límite de determinación es 0,05 mg/kg [Ricardo, 2000] [Ministry of Public Health, 1996].

Butocarboxim. Las muestras se extraen con metanol y a continuación se realiza una purificación por

cromatografía de columna de florisil. Por último estos compuestos se hacen reaccionar con NaOH metabólico para obtener el éster metílico del ácido N-metil carbámico, que se determina por cromatografía gaseosa con detector termoiónico. El límite de determinación es de 0,2 mg/kg [Ricardo, 2000].

Deltametrin. El ingrediente activo se extrae con acetonitrilo en licuadora, se decanta y se toma una alícuota que se particiona hacia éter de petróleo. Seguidamente se purifica por cromatografía de columna de florisil. Finalmente se determina por cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica. El límite de determinación es 0,01 mg/kg [Ricardo, 2000].

Tetraconazol. El ingrediente activo se extrae de la muestra con acetona en presencia de celite. La solución acetónica se concentra hasta residuo acuoso. Se satura ese residuo con cloruro de sodio y se aísla el tetraconazol con diclorometano para su determinación final por cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica. El límite de determinación es 0,05 mg/kg [Ricardo, 2000].

Folpet. A una porción de la muestra se le adiciona sulfato de sodio anhidro y se macera con hexano en licuadora. Los extractos se pasan a través de lana de vidrio y se realiza una purificación con solución de sulfato de sodio al 2%. Los residuos se determinan por cromatografía gaseosa con detector de captura electrónica. El límite de determinación del método es de 0,01 mg/kg [Pesticide Analytical Manual, 1994] [Ricardo, 2000].

Ciflutrin. Las muestras se extraen con acetonitrilo en licuadora. Se decanta y se toma una alícuota que se purifica por partición líquido-líquido con hexano. El extracto purificado se diluye con agua y el ingrediente activo se aísla de la fase acuosa con hexano. Seguidamente se lleva a cabo una purificación adicional por cromatografía de columna de florisil y se realiza la determinación final en un cromatógrafo de gases provisto de un detector de captura electrónica. El límite de determinación es 0,01 mg/kg [Ricardo, 2000].

Imidacloprid. Este insecticida se extrae de la muestra con una mezcla de metanol-agua acidificada con ácido sulfúrico diluido. A continuación se toma una alícuota que se concentra hasta residuo acuoso. El residuo se disuelve en cloroformo y se realiza una purificación por cromatografía de columna de florisil. Finalmente se lleva a cabo la determinación cualitativa y cuantitativa por HPLC con detector UV. El límite de determinación es 0,05 mg/kg [Ricardo, 2000] [Placke y Weber 1993].

Iprovalicarb. Las muestras se maceran con acetonitrilo en presencia de celite. Se remaceran con acetonitrilo-agua, se filtra y se toma una alícuota del filtrado a la cual se le realiza una purificación por partición líquido-líquido con hexano-acetato de etilo. El solvente se concentra y se lleva a cabo una purificación por columna de extracción en fase sólida (SPE) mediante minicolumnas de sílica gel-carbón activado. El extracto obtenido se evapora a sequedad en corriente de aire seco, y la determinación final se realiza por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con detector UV. El límite de determinación es 0,1 mg/kg [Ricardo, 2000] [Bayer, 1998].

Los análisis de residuos se correlacionaron con los tiempos respectivos de realización de los muestreos en cada

caso para obtener las cinéticas de desaparición del plaguicida en la parte comestible del cultivo del tomate, y por interpolación hasta el valor del límite máximo de residuos (LMR) se determinaron los términos de carencia correspondientes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Lo primero que se observa de la *Tabla 2* es el hecho de que en ningún momento posterior a la aplicación fitosanitaria se presentan residuos de ciflutrin, imidacloprid, deltametrin e iprovalicarb por encima de los límites de determinación de los respectivos métodos analíticos. Esto evidentemente está condicionado por sus dosis de aplicación (*Tabla 1*), pues son estos plaguicidas precisamente los que se aplican a las dosis más bajas.

Tabla 2. Residuos de insecticidas y fungicidas detectados en tomate (mg/kg)

Plaguicidas	Días					LMR (mg/kg)
	0	5	10	15	21	
Clorfenapir	0,05	0,02	–	ND	–	0,5
Tiodicarb	3,4	–	0,86	0,21	–	0,3
Ciflutrin	ND	ND	–	ND	–	0,1
Imidacloprid	ND	ND	–	ND	–	0,2
Fentoato	0,70	ND	ND	ND	–	0,5
Butocarboxim	1,8	–	ND	ND	ND	0,5
Deltametrin	ND	–	ND	ND	ND	0,1
Iprovalicarb	ND	ND	ND	ND	–	0,5
Tetraconazol	0,12	0,05	–	0,02	–	0,1
Folpet	0,17	0,13	0,04	–	–	1,0

LMRN: Límites máximos de residuos nacionales [CNSV, 2006].

ND: No detectable.

La aplicación de clorfenapir deja residuos por encima del límite de determinación (LD) del método analítico; pero aun el mismo día de la aplicación estos son inferiores al LMRN (0,5 mg/kg), y por lo tanto sus aplicaciones sobre el cultivo del tomate no ofrecen riesgos toxicológicos a los consumidores del alimento.

Fentoato deja un depósito inicial por encima del LMRN (0,5 mg/kg); pero al transcurrir cinco días del tratamiento estos ya son inferiores al límite de determinación del método analítico. Se trata de un insecticida-acaricida

organofosforado, que cuando se encuentra en tejido vegetal es susceptible de sufrir reacciones de oxidación a fosfortioato, seguida de hidrólisis. Entre los metabolitos identificados de este compuesto se encuentran ácido fosfórico, dimetil y monometil fosfato (*The Pesticide Manual*, 2003).

Algo similar ocurre con butocarboxim. Los depósitos iniciales son relativamente altos, casi cuatro veces el valor correspondiente al LMRN; sin embargo, a los 10 días los residuos eran inferiores al LD, a pesar de que el insecticida, cuando se encuentra en tejido vegetal, su-

fre reacciones de oxidación que lo transforman en sulfóxido y sulfota, que presentan también efecto biocida y se detectan en el análisis [*The Pesticide Manual*, 2003].

Tetraconazol deja residuos, aunque relativamente bajos, superiores al LD hasta los 15 días; pero solo se sobrepasa el LMRN (0,1 mg/kg) el mismo día de la aplicación. En un estudio realizado en Europa con marcaje isotópico, sobre el cultivo del tomate y con dosis de aplicación similares a las utilizadas en el presente trabajo, se obtuvieron residuos similares en los frutos. De 30 muestras analizadas, solamente dos presentaron residuos por encima del LMR de Cuba (0,1 mg/kg), una el mismo día de la aplicación y la otra a los siete días [Isagro, 1997].

Los residuos de folpet no sobrepasan el LMRN (1 mg/kg), en ningún momento posterior al tratamiento fitosanitario. Este compuesto es lentamente hidrolizado por

la humedad a la temperatura ambiente. Sus principales metabolitos en tejido vegetal son ftalimida y los ácidos ftálico y ftalámico [*The Pesticide Manual*, 2003].

De los plaguicidas ensayados, es tiodicarb el que mayores tenores de residuos deja. Después de un depósito inicial bastante alto (3,4 mg/kg), los residuos se mantienen por encima del LD hasta los 15 días de aplicado. Para este tiempo esos residuos son ligeramente inferiores al LMRN (0,3 mg/kg). Se sabe que este compuesto se hidroliza ligeramente en medio ácido. Sus principales metabolitos son metomilo, acetónitrilo y CO₂ [*The Pesticide Manual*, 2003].

CONCLUSIONES

- Se establecieron los siguientes términos de carencia para los plaguicidas investigados en el cultivo del tomate:

Plaguicida	Término de carencia (días)
Clorfenapir	5
Tiodicarb	15
Ciflutrin	5
Imidacloprid	5
Fentoato	4

SL: Sin límite de espera.

Plaguicida	Término de carencia (días)
Butocarboxim	10
Deltametrin	SL
Iprovalicarb	4
Tetraconazol	4
Folpet	5

REFERENCIAS

- American Cyanamid Company: «Agricultural Research Division. Human and Environmental Safety. GC Method for the Determination of CL 303,630 Residues in Potatoes, Lettuce, Cabbage and Various Tomato Commodities. M 2413». Dossier para el Registro en Cuba del clorfenapir. Registro Central de Plaguicidas, CNSV, Cuba, 1994.
- Bayer AG: «PF-E/MR no. 00425 (adaptada en el Laboratorio de Residuos de Plaguicidas y Contaminación Ambiental del Inisav. Dossier para el Registro en Cuba del iprovalicarb, Registro Central de Plaguicidas, CNSV, Cuba, 1998.
- CNSV: *Lista oficial de plaguicidas autorizados*, Registro Central de Plaguicidas, Minag, La Habana, 2006.
- Codex Alimentarius: «Guía de recomendaciones del Codex sobre residuos de plaguicidas», Comisión del Codex Alimentarius, Parte 1, Notas Generales. CAC/PR, 1984.
- : «Portion of Commodities to which Codex MRLS Apply and which is Analyzed», Comisión del Codex Alimentarius, *Codex Alimentarius* Vol. 2, Section 4.1, Roma, 1992.
- : *Residuos de plaguicidas en los alimentos*, Comisión del Codex Alimentarius, Vol. 2, 2.ª ed., 1994.

- Codex Alimentarius: «Revisión de los métodos recomendados de muestreo para la determinación de residuos de plaguicidas», Comisión del Codex Alimentarius, CX/PR 96/7, 1996.
- FAO/UNEP: «Panel of Experts on Integrated Pest Control in Agriculture», Roma, 1994.
- Minag: «Instructivo técnico del cultivo del tomate», Ministerio de la Agricultura, La Habana, 1985.
- Ministry of Public Health: *Analytical Methods for Pesticide Residues in Foodstuffs*, Welfare and Sport, Part I. Multi-Residue Methods. Sixth Edition. Holanda, 1996, pp 1-21.
- Pesticide Analytical Manual: *Gas Chromatographic Determination of Thiodicarb Residues in Soybean Seed*, FDA, Vol. II. 3rd Edition, 1994, pp. 2640-2647.
- Placke, F. J.; E. Weber: «Method of Determining Imidacloprid Residues in Plant Material», *Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer* 46(2):109-182, 1993.
- Ricardo, Caridad: *Métodos de análisis de residuos de plaguicidas*, Instituto de Investigaciones de Sanidad Vegetal, Ed. Cidisav, La Habana, 2000.
- The Pesticide Manual: *A World Compendium*, 12th Edition, Version 2.2, British Crop Protection Council, C.D.S., Inglaterra, 2003.