

# RESIDUOS, DEGRADACION Y PERSISTENCIA DEL FUNGICIDA MANEB EN PATATAS, EN COSTA RICA<sup>1</sup> /

VERA DIEZ\*  
MANUEL A. CONSTENLA\*\*

## Summary

*Residues of the fungicide maneb (manganese-1,2-ethylen-bisdithiocarbamate) were analyzed by the carbondisulfide evolution method in samples of potatoes, potato leaves and soil from a commercial crop located in Llano Grande de Cartago, Costa Rica. The residues were monitored during all the crop until harvesting.*

*The highest amount in the potato tubers was 0.25 ppm. In the soil the maximum amount was 14 ppm and the minimum was 0.8 ppm. The corresponding values in the leaf samples were 492 ppm and 22 ppm respectively.*

*The degradation of maneb in the soil (sandy-loam type) under outdoor conditions showed a pseudo-first order kinetics with a half life of 10.6 days. A similar study of the degradation of the pesticide in the potato tubers resulted in a half life of maneb of only 5.2 hours.*

*After photochemical irradiation of maneb suspended in water and in absence of oxygen, carbon disulfide and ethylenediamine were determined as decomposition products. All maneb disappeared within 1 h irradiation.*

*Recovery values for residues of maneb are in the order from 82 to 99%.*

## Introducción

**E**l maneb (1,2-etilenditiocarbamato de manganeso) es uno de los productos químicos más importantes que se han desarrollado para el combate de las enfermedades fungosas de las plantas (6), sobre todo en los cultivos que necesitan un mayor esfuerzo en el control de este tipo de enfermedades como patata, tomate, banano, frutales, tabaco, hortalizas y cereales.

Las enfermedades causadas por hongos producen graves daños en las cosechas, sobre todo en regiones de alta humedad.

El maneb es un fungicida de amplio espectro de acción y que actúa sobre más de 100 especies de hongos y se utiliza en más de 60 cultivos. Es preciso

- 1 Recibido para publicación el 13 de junio de 1982. Los autores desean agradecer al CONICIT por el financiamiento otorgado a este proyecto. Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica y a la Escuela de Química por el apoyo adicional recibido en la ejecución de este proyecto. Agradecemos al Ing. Agr. Carlos Ramírez, Centro Agrícola Regional de Cartago, por sus valiosas indicaciones y al Sr. Gonzalo Fernández T., dueño del cultivo, por su colaboración desinteresada. Agradecemos a la Cía. E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Inc.) por el estándar analítico de maneb.
- \* Centro Regional Universitario de Guanacaste, Universidad de Costa Rica, Liberia, Costa Rica.
- \*\* Centro de Investigación en Contaminación Ambiental (CICA) y Escuela de Química, Universidad de Costa Rica. Investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT), Costa Rica.

aplicarlo al cultivo de la patata muchas veces antes de que se produzca la cosecha. El hongo que más frecuentemente ataca a la patata es el tizón tardío (*Phytophthora infestans*) (2).

Aunque el maneb es un fungicida no sistémico, existe interés en conocer los niveles de residuos en el ambiente agrícola (16), ya que se han encontrado efectos tóxicos sobre los animales, tanto del mismo maneb, como de su metabolito o producto de degradación etilentiourea (15). Organismos internacionales como la FAO y la OMS, han insistido en que es preciso controlar los residuos de plaguicidas en los productos agrícolas que sirven para la alimentación (5).

En Costa Rica, la producción de patatas en el año de 1978 fue de 40 000 toneladas métricas\*. La patata se consume fresca, no hay ningún tipo de almacenamiento, ya que la producción nacional no supera el consumo, por lo que ésta es otra de las razones que hacen importante conocer el grado de contaminación del producto.

No existen datos sobre la acumulación y degradación del fungicida maneb, bajo las condiciones ambientales del país. El objetivo de este estudio consistió también en determinar cómo se transforma el maneb en la planta y en el suelo en condiciones de campo, donde factores abióticos normales como el efecto de la luz solar y factores bióticos como el efecto de los microorganismos del suelo, raíces y otros actúan en la degradación del fungicida.

### Materiales y métodos

#### Condiciones experimentales

El trabajo de campo se realizó en la finca del agricultor Sr. Gonzalo Fernández T., en Llano Grande de Cartago, Costa Rica. Este agricultor proporcionó un cultivo de 1,5 ha manejadas enteramente de acuerdo a su criterio y experiencia acumulada.

Esta área ofrece suelos profundos de dos tipos texturales: franco-arenoso (zona A) y franco arenolimoso (zonas B y C); el pH de los suelos oscila entre 5.65 y 6.10. Conforme a la topografía del terreno y a las características texturales de los suelos que lo componen, el área se dividió en tres zonas o lotes de muestreo (A, B y C). Cada zona se muestreó por

aparte y cada muestra está formada por submuestras tomadas de cada zona. Aparte del muestreo, cabe destacar que el trabajo de campo consistió en anotar las dosis y fechas de las aplicaciones de insecticidas, abonos, herbicidas y el fungicida.

#### Siembra

La siembra consistió en una sola variedad conocida como *Atzimba* (*Solanum tuberosum* var. *Atzimba*) y se efectuó del 6 al 8 de octubre de 1977.

#### Aplicaciones de agroquímicos

Para el combate de los insectos se aplicó 9.5 kg/ha del producto comercial DDT en formulación en polvo al 10% en el momento de la siembra. Asimismo se hicieron diez aplicaciones del insecticida organofosforado Tamaron 600E a razón de 0.75 l/ha del producto comercial, en cada aplicación. Para el combate de las enfermedades por hongos se utilizó exclusivamente maneb en forma del producto comercial Manzate® 80% polvo mojable, a razón de 2.5 kg/ha. Se efectuaron 16 aplicaciones durante el cultivo los días 25 y 29 de octubre, el 1, 5, 8, 12, 15, 18, 24 y 28 de noviembre y 2, 6, 10, 13, 21 y 31 de diciembre de 1977.

En el momento de la siembra se fertilizó con 1 000 kg/ha de la fórmula 10-30-10. A los 27 días después de la siembra y luego en tres ocasiones adicionales, se aplicó abono foliar de fórmula 10-4-7-2 en dosis de 1 kg/ha. En el momento de la aporca, es decir 49 días después de la siembra, se aplicó al suelo la fórmula 10-30-10, a razón de 500 kg/ha.

Las malezas se controlaron mediante dos aplicaciones de herbicidas. En el momento de la siembra se usó Dowpon M (84.5% polvo soluble) a razón de 13 kg/ha y 15 días después se aplicó Afalon (50% polvo mojable) a razón de 2 kg/ha.

#### Muestreo

A los 44 días después de la siembra se tomaron las primeras muestras de follaje. El muestreo se continuó durante toda la vida del cultivo y en las fechas que se muestran en los Cuadros 1 y 2 en el suelo y follaje respectivamente. Se recolectaron muestras inclusive el último día de la cosecha (25 de enero de 1978). Las muestras se empacaron en bolsas de polietileno y se guardaron en congelación a 15°C bajo cero. Los análisis químicos de residuos se efectuaron dentro de los 15 días siguientes al muestreo.

\* Ing. Agrón. Carlos Ramírez, Programa de la Papa del Centro Agrícola Regional de Cartago, comunicación personal.

Para dar tiempo al desarrollo de los tubérculos, las primeras muestras se tomaron a los 66 días después de la siembra. Al igual que el follaje, las muestras de patatas se mantuvieron en congelación (a  $-15^{\circ}\text{C}$ ) hasta el momento en que fueron sometidas al análisis químico.

Las muestras de suelo fueron tomadas a una profundidad de 0 a 10 cm y se secaron al aire a temperatura ambiente. En total se tomaron 96 muestras de follaje, 90 de tubérculo y 90 de suelo.

#### Cosecha comercial

El agricultor efectuó la cosecha comercial en los días comprendidos entre el 23 y 25 de enero de 1978, 107 a 109 días después de sembrado el cultivo.

#### Método de análisis

Los residuos del fungicida maneb se determinaron por el método modificado de formulación de disulfuro de carbono descrito por Keppel (11). Por medio de este método los residuos de maneb se descomponen directamente en la muestra, por calentamiento en medio ácido. El disulfuro de carbono que se forma se pasa a través de una torre de limpieza y luego es absorbido en otra torre por el reactivo de Viles con el cual forma el complejo de cobre del N,N-bis-(2-hidroxietil)ditiocarbamato. Este complejo produce un color amarillo cuya absorbancia se cuantifica a 435 nm.

#### Curvas patrón

Se determinaron curvas de calibración para tres diferentes ámbitos de concentraciones: 0-240 $\mu\text{g}$ , 300-500 $\mu\text{g}$  y 600-1 000 $\mu\text{g}$  de maneb. Se utilizó un estándar analítico proporcionado por E.I. Du Pont de Nemours & Co. (Inc.), USA.

#### Estudio de recuperación

Se evaluó el método analítico utilizando alícuotas de 1, 5, 10 y 25 ml de una disolución de 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  de maneb y alícuotas de 1, 2, 3 y 4 ml de una disolución de 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  de maneb. Cada una de las alícuotas se mezclaron con 100 g de tubérculo libre de residuos y se procedió a efectuar el análisis de maneb. Los resultados se encuentran en el Cuadro 3.

#### Estudio de degradación del maneb en el suelo

Se pesó 2.5 kg de suelo (areno-limoso) seco y pasado por una criba de 20 mallas. El suelo se analizó previamente y se encontró libre de residuos. Por el

método de dilución se incorporaron 100 ppm de maneb. El suelo tratado se mantuvo a la intemperie durante tres meses. Se tomaron once muestras que se analizaron según el método para residuos de maneb anteriormente descrito.

#### Estudio de la degradación del maneb en el tubérculo

Se inyectaron una serie de tubérculos con 100 ppm de maneb cada uno. Se guardaron en un lugar fresco y oscuro por espacio de 30 días. Los días 1, 2, 4, 13, 28 y 30 se tomaron muestras y se analizaron por el procedimiento ya mencionado.

#### Degradación fotoquímica del maneb

Una suspensión de 500 mg de maneb en 300 ml de agua destilada, libre de oxígeno, se irradió por medio de una lámpara de inmersión Phillips de 125 W durante una hora. Durante todo el experimento se hizo pasar una ligera corriente de nitrógeno libre de oxígeno.

#### Análisis químico y físico de los suelos

Para determinar el pH se utilizó un potenciómetro Coleman 28 C, según el método propuesto por Jackson (10). El contenido de materia orgánica se analizó por el método descrito por Walkley y Black (17). Los porcentajes de arena, limo y arcilla se determinaron por el método combinado del hidrómetro y tamizado, originalmente propuesto por Bouyucos (1) y adaptado por Forsythe (8).

### Resultados y discusión

#### Residuos de maneb en los suelos

Como se puede ver en el Cuadro 1, los residuos de maneb en los suelos son altos. La cantidad máxima encontrada fue de 14 ppm y la mínima de 0.8 ppm. Como las aplicaciones se hacen directamente sobre el follaje, los residuos encontrados en los suelos se deben a arrastres por las lluvias y a otros factores.

Después de la última aspersión los promedios de los residuos encontrados son: Zona A = 2.3 ppm; Zona B = 2.9 ppm; Zona C = 3.9 ppm. Las diferencias se deben posiblemente a la topografía del terreno. La Zona A está situada más en alto, luego sigue la Zona B. La Zona C es la más baja de la parcela y hacia ella corren las aguas de drenaje de las otras zonas.

#### Residuos de maneb en el follaje

En el Cuadro 2 se muestran los resultados de los estudios de residuos y de acumulación en el follaje.

Cuadro 1. Residuos de maneb en los suelos.

Fecha de muestreo	Zona A (ppm)	Zona B (ppm)	Zona C (ppm)
13.12.77	—	—	—
14.12.77	2.6	3.9	6.7
15.12.77	1.7	4.7	4.4
16.12.77	1.1	5.6	2.2
19.12.77	5.4	3.5	4.0
20.12.77	8.1	3.0	5.0
21.12.77	3.4	1.6	7.0
22.12.77	1.8	3.1	5.7
23.12.77	4.6	12.9	3.5
24.12.77	6.4	5.2	7.4
26.12.77	3.2	3.2	4.5
27.12.77	1.4	4.1	2.1
28.12.77	3.6	4.7	9.7
03.01.78	2.0	4.0	1.4
04.01.78	6.0	2.3	10.8
06.01.78	5.3	7.1	5.9
08.01.78	3.7	0.8	3.8
09.01.78	1.0	2.9	14.0
10.01.78	1.9	1.1	4.7
11.01.78	2.0	3.1	2.9
13.01.78	2.0	4.1	4.7
14.01.78	2.3	1.1	10.9
16.01.78	2.8	1.6	3.0
17.01.78	1.1	2.9	3.1
18.01.78	1.1	2.2	4.2
19.01.78	2.9	4.4	3.7
20.01.78	2.8	7.7	4.5
23.01.78	2.5	4.1	3.7
24.01.78	1.6	3.2	3.5
25.01.78	1.1	1.8	2.3

Aunque el follaje varía en cantidad con el crecimiento de la planta, éste recibe directamente el fungicida, por esta razón el día de la aplicación y 2 a 3 días después la cantidad de residuos de maneb es más alta. A partir de la última aspersión se observa una lenta disminución de los residuos. El valor máximo de residuos de maneb observado en el follaje fue de 492 ppm y el mínimo fue de 22 ppm.

#### Residuos de maneb en los tubérculos

Los residuos de maneb en los tubérculos son bajos, la mayoría son inferiores al límite de tolerancia aceptado que es de 0.1 ppm (7). El promedio para las treinta muestras de tubérculos tomadas durante toda la vida del cultivo es para cada Zona: 0.07 ppm para la Zona A, 0.07 ppm para la Zona B y 0.08 ppm para la Zona C. Se obtienen residuos mayores en los tubérculos de 2 a 6 días después de las aspersiones (en promedio 0.13 ppm en las zonas A y B, 0.14 ppm en la Zona C). Esto último sugiere una translocación del

maneb hacia el tubérculo en ese período de tiempo que sigue al momento de las aspersiones.

#### Estudio de recuperación

Como se muestra en el Cuadro 3 los resultados de recuperación prueban que el método analítico usado logra detectar entre el 82 y el 99% de los residuos presentes en los tubérculos.

#### Degradación del maneb en el suelo

La degradación del maneb en el suelo en estudio sigue una cinética de primer orden como se puede ver en la Figura 1. Según los resultados obtenidos, el maneb tiene una vida media ( $t_{1/2}$ ) de 10.6 días en el suelo. Este resultado concuerda con lo encontrado por Iley y Fiskell (9) para la degradación del zineb en suelos.

Cuadro 2. Residuos de maneb en follaje de patatas.

Fecha de muestreo	Zona A (ppm)	Zona B (ppm)	Zona C (ppm)
21.11.77	89	79	77
27.11.77	81	61	162
14.12.77	350	436	442
15.12.77	336	430	242
16.12.77	91	303	157
19.12.77	303	335	350
20.12.77	300	349	492
21.12.77	130	420	400
22.12.77	473	444	444
23.12.77	428	431	428
24.12.77	444	442	425
26.12.77	320	314	208
27.12.77	190	363	343
28.12.77	227	432	437
03.01.78	221	428	367
04.01.78	389	130	371
06.01.78	130	273	201
08.01.78	376	376	304
09.01.78	159	259	390
10.01.78	281	233	134
11.01.78	155	203	146
13.01.78	142	106	374
14.01.78	158	112	286
16.01.78	104	195	205
17.01.78	133	99	48
18.01.78	145	126	172
19.01.78	83	363	155
20.01.78	40	168	104
23.01.78*	31	87	110
24.01.78*	52	100	70
25.01.78*	22	85	60

\* Muestras de la cosecha comercial.

Cuadro 3. Recuperación del maneb por el método de evolución de disulfuro de carbono, en patatas.

Muestra	Microgramos de maneb añadidos	Microgramos de maneb recobrados	% de Recuperación
1	400.0	366.0	92
2	300.0	270.0	90
3	200.0	168.0	84
4	100.0	99.0	99
5	25.0	20.5	82
6	10.0	9.4	94
7	5.0	4.5	90
8	1.0	0.9	90

Respecto a la acumulación del maneb en el suelo, se concluye que tomando en cuenta los residuos máximos y mínimos encontrados (14 y 0.8 ppm)

y la rápida degradación del maneb, es difícil que mediante 2 a 3 meses de descanso entre cultivos, este fungicida se acumule de una cosecha a otra.

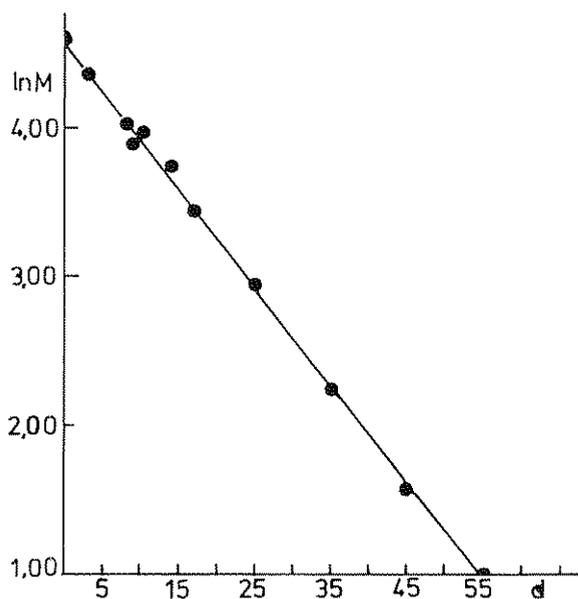


Fig 1 Relación de primer orden para la descomposición del maneb en el suelo. Logaritmo natural de la concentración en función del tiempo (días)

#### Estudio de la degradación del maneb en el tubérculo

Los resultados indican para el maneb una vida media ( $t_{1/2}$ ) de solamente 5.2 horas en el tubérculo. Esta vida media tan corta en el tubérculo puede sugerir dudas sobre el grado de carácter no sistémico del fungicida. Entre los productos de descomposición se encuentran la etilendiamina y la etilentiourea. Estos productos pueden formar N-nitrosaminas por interacción con los nitritos presentes (4, 12). Las nitrosaminas son productos potencialmente peligrosos para la salud (3, 13, 14).

#### Degradación fotoquímica del maneb

El estudio de la catálisis fotoquímica en la degradación del maneb, demostró que la irradiación de las suspensiones de maneb, con luz de hasta 300 nm de longitud de onda, produce su rápida descomposición. Aproximadamente en el término de una hora todo el maneb en suspensión se descompone.

Se pudieron identificar dos productos principales de su descomposición: el disulfuro de carbono (mediante el reactivo de Viles) y la etilendiamina (por medio de su espectro infrarrojo). No se produce sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). La descomposición fotoquímica del maneb que recubre el follaje debe seguir el mismo camino. La etilendiamina formada puede producir por reacciones de nitrosación, N-nitrosaminas potencialmente peligrosas (12).

#### Resumen

Se analizaron por el método de producción de disulfuro de carbono, los residuos del fungicida maneb en muestras de tubérculo, suelo y follaje de un cultivo de patatas situado en Llano Grande de Cartago, Costa Rica.

En el tubérculo la cantidad máxima de residuos encontrada fue de 0.25 ppm y la mínima de 0.01 ppm. En el suelo la cantidad máxima encontrada fue de 14 ppm y la mínima de 0.8 ppm. En el follaje se observó un máximo de 492 ppm y un mínimo de 22 ppm.

Se llevó a cabo un estudio de degradación del maneb en el suelo en condiciones semejantes a las naturales. La cinética de la degradación siguió una reacción de primer orden. El maneb en el suelo en estudio presenta una vida media de 10.6 días.

El estudio de la degradación del maneb en el tubérculo dio como resultado una vida media del fungicida de solamente 5.2 horas. La degradación fotoquímica del maneb dio como resultado la formación de disulfuro de carbono y etilendiamina, principalmente. Se observó que la luz ultravioleta degrada rápidamente el maneb.

Se evaluó el método analítico usado para la determinación de los residuos de maneb. Se obtuvieron porcentajes de recuperación entre el 82 y el 99%.

#### Literatura citada

1. BOUYUCOS, G. L. The hydrometer method for studying soils. *Soil Science* 25:265-269, 1928.
2. CALLBECK, L. C. Screening in potato fungicide. *Plant Reporter* 40:126-128. 1965.
3. DRUCKREY, H., PREUSSMANN R., IVANCOVIC S., SCHMAHL D. D. Organotropic carcinogenic effects of 65 different N-nitroso compounds on BD-rats. *Zeitschrift fuer Krebsforschung* 69(2):103-201. 1967.
4. EISENBRAND, G., UNGERER, O. y PREUSSMANN R. Rapid formation of carcinogenic N-nitrosamine by interaction of nitrite with fungicides derived from dithiocarbamic acid *in vitro* under simulation of gastric conditions and *in vivo* in the rat stomach. *Food and Cosmetic Toxicology* 12(2):229-232. 1974.

5. FAO/WHO, Estudios agropecuarios, Residuos de plaguicidas en los alimentos. No. 88, 61 p. 1972.
6. FARM CHEMICAL HANDBOOK, Editorial Director R. T. Meister, Meister Pub. Co., Will., USA. 1977.
7. FEDERAL REGISTER 23:2 179. 1958.
8. FORSYTHE, W. Manual de laboratorio de física de suelos. IICA, Costa Rica, 1975. 211 p.
9. ILEY, J. R. y FISKELL, J. G. A. Degradation of zineb by sunlight and in soil cultures. Soil Crop Science Society of Florida Proceedings 23:50-61. 1963.
10. JACKSON, M. L. Soil chemical analysis. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey. 1958. pp. 38-39.
11. KEPPEL, G. E. Collaborative study on the determination of dithiocarbamate residues by a modified carbon disulfide evolution method. Journal of the Association of Official Analytical Chemists 54(3):528-532. 1971.
12. KRUEGER, F. W. Estudio de la acción carcinogénica de compuestos simples nitrosados. Revista Universidad de Costa Rica. 26:7-18. 1969.
13. MAGGE, P. N. y BARNES, J. M. Production of malignant primary hepatic tumors in the rat by feeding dimethylnitrosamine. British Journal of Cancer 10:114. 1956.
14. SANDER, J. Bacterial synthesis of nitrosamines. Hoope-Seyler Zeitschrift fuer Physiologische Chemie 349(4):429-432. 1968.
15. SEIDLER, H. Toxicity of maneb to thyroid gland. Nahrung 19(8):725-726. 1975.
16. SILTANEN H. Residues of maneb in crop plants. Investigation of pesticide residues, Publication of the State Institute of Agricultural Chemistry Finland. 1974. 10 p.
17. WALKLEY, A. y BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science 37:29-38. 1938.

## Reseña de libros

ROYCHOWDHURY, M. L. *et al.* Laterization Processes. A. A. BALKEMA. Rotterdam, The Netherlands. 1981. 450 p. (\$ 48.50).

El Programa Internacional de Correlación en Geología organizó en Trivandrum, India en 1979 un Seminario sobre Procesos de Laterización. De los 82 trabajos presentados en la reunión, 51 fueron seleccionados y publicados en este volumen, 25 de los cuales representan cuatro continentes y 26 fueron contribuciones de la India. El hecho de que más del 50% de los trabajos representen estudios con lateritas de la India hace que la información tenga un sesgo que el lector debe tener en cuenta.

Los tópicos tratados en el texto son muy variados, cubriendo aspectos de geomorfología y génesis de lateritas, su distribución en el espacio y el tiempo, geoquímica, geofísica, técnica de explotación, muestreo y análisis y la relación entre las lateritas y la agricultura, geohidrología y geotectónica.

La mayoría de los trabajos se relacionan con aspectos geológicos de las lateritas, de manera que especialistas en pedología o ingeniería aplicada no encontrarán en este volumen información relevante a sus campos de trabajo. Por el contrario, desde el punto de vista geológico, el libro constituye una obra de referencia invaluable.

El texto incluye gran cantidad de datos; cabe mencionar que el concepto tradicional del análisis total se ve reforzado con el uso del microscopio electrónico, análisis térmico diferencial, rayos X, etc., presentándose datos que podrán servir como patrón de comparación en estudios futuros. Las descripciones micro-morfológicas logradas con el microscopio electrónico de barrido aclaran varios de los pasos genéticos entre fases minerales de las lateritas.

La edición del libro es excelente, no así la impresión, considerando lo variado de las escuelas representadas en este Seminario. Debe felicitarse al equipo de editores, quienes en un lapso relativamente corto, lograron sacar a la luz un texto que debe formar parte de las colecciones geológicas de todas las bibliotecas, en especial en regiones tropicales. El libro puede ser adquirido escribiendo a A. A. Balkema, P. O. Box 1675, Rotterdam, Netherlands.

ALFREDO ALVARADO  
FACULTAD DE AGRONOMIA  
UNIVERSIDAD DE COSTA RICA