

## Residuos de Metil-paration, Malation y Fenitroton en uva de mesa

R. COSCOLLA, J. L. RIPOLLES, M. GAMON, E. MONTEAGUDO y V. BELTRAN

Se estudian las curvas de disipación de los insecticidas metilparation, malation y fenitroton, empleados en la protección de la uva de mesa contra la polilla del racimo (*Lobesia botrana*). Esta disipación ha sido muy rápida, de forma que, en general, pocos días después de la aplicación sus residuos eran inferiores a los "límites máximos de residuos" de los países europeos, aunque varían según plaguicida y condiciones de campo. Se determinan unos plazos entre tratamiento y recolección en función de los LMRs establecidas.

R. COSCOLLA, J. L. RIPOLLES, M. GAMON, E. MONTEAGUDO y V. BELTRAN. Sanidad Vegetal. Apartado 61. Castellón.

**Palabras clave:** Residuos, uva, *Lobesia botrana*, malation, metil-paration, fenitroton.

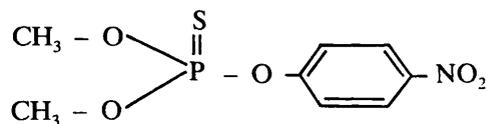
### INTRODUCCION

La polilla del racimo de la vid o "cuc del raim" (*Lobesia botrana* Den. y Schiff.) es la principal plaga, y en ocasiones la única, que requiere intervenciones limitantes en los viñedos valencianos. Una idea de la importancia de la plaga nos la da el hecho de que las pérdidas que ocasiona, aunque son muy variables según años y comarcas, en ocasiones han superado el 40% del valor de la producción. Es plaga particularmente importante en uva de mesa, pues a las pérdidas cuantitativas hay que añadir las cualitativas, que deprecian considerablemente el producto, y sobre todo porque las heridas que produce el insecto favorecen los ataques de las podredumbres (daños indirectos).

En consecuencia, la protección contra esta plaga es, normalmente, necesaria. Aunque están en estudio procedimientos de lucha no contaminantes, actualmente la defensa contra la plaga se basa en la lucha química. Son numerosos los insecticidas que se muestran eficaces contra esta plaga. Los Servicios de Protección de los Vegetales recomiendan: acefato, carbaril, clorpirifos, diazinon, etil-azinfos (espolvoreo y en pulverización sólo en parral y

1.<sup>a</sup> generación), etrimfos, fenitroton, fosalone, malation, metidation, metil-azinfos (sólo en parral) metil-paration (sólo en uva de mesa), tetraclorvinfos, tiodicarb y triclorfon, así como el *Bacillus thuringiensis* como alternativa biológica. De todos ellos, los más utilizados en los viñedos valencianos son metil-paration, malation y fenitroton y por ello, los hemos elegido como objeto de nuestro estudio.

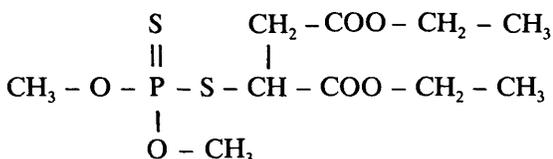
El metil-paration es un insecticida fosforado, de fórmula:



y de elevada toxicidad aguda (DL<sub>50</sub> oral en conejo 67 mg/kg). En nuestro país está clasificado toxicológicamente como C-C-C, y el período legal de seguridad mínimo entre tratamiento y recolección está fijado en 21 días. No está expresamente autorizado en viñedo (salvo la formulación microencapsulada), donde además presenta dificultades legales de uso al ser producto de categoría C para la fauna terrestre (Orden de 9-XII-1975, BOE 19-XII-1975); sin embargo, en la práctica es el insecticida de

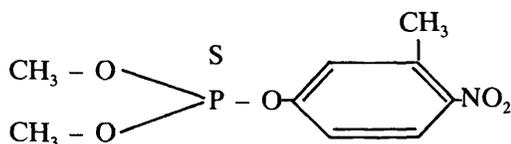
mayor uso, no sólo en Valencia, sino en el resto de España y en Europa, por motivos de eficacia y precio, y por ello hemos considerado necesario estudiarlo.

El malation es otro fosforado, de estructura química:



Es mucho menos tóxico que el anterior (DL<sub>50</sub> oral en rata: 2800 mg/kg, y dermal en conejo 4000 mg/kg), que en nuestro país está clasificado toxicológicamente como A-A-B, está autorizado en viñedo y tiene un período legal entre tratamiento y recolección de 7 días.

Por último el fenitrotrion es otro fosforado cuya estructura es:



Su toxicidad aguda es intermedia entre los anteriores (DL<sub>50</sub> oral en rata: 250-673 mg/kg y dermal en conejo: 1500 mg/kg). En nuestro país su clasificación toxicológica es B-B-B y está autorizado en viñedo, con un período legal de seguridad de 15 días.

Cualquiera que sea el plaguicida empleado es fundamental, para conseguir una buena eficacia, la oportunidad en el momento de aplicación. El tratamiento se ha de efectuar tras la puesta del insecto, cuando se inician las eclosiones de huevos y antes de que se produzca el daño. De las tres generaciones anuales que suele tener el insecto, la primera produce poco daño, por lo que normalmente no se trata y la lucha química se concentra en los momentos oportunos para la 2.<sup>a</sup> generación (normalmente a principios de julio) y para la

3.<sup>a</sup> generación (generalmente a mediados de agosto).

La finalidad de este trabajo consiste en determinar los residuos de estos plaguicidas tras su aplicación en viñedo según los criterios de la "buena práctica fitosanitaria", estudiando su curva de disipación tras la última aplicación. De esta forma, se pretende ver el tiempo real que ha de esperar el viticultor entre tratamiento y recolección de uva de mesa, con el fin de respetar la legislación vigente en diversos países sobre "límites máximos de residuos".

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### Trabajo de campo

Se efectuaron cuatro ensayos durante tres años consecutivos: 1984 (var. Cardinal en Poble del Duc, Valencia), 1985 (var. Rosetti en Poble del Duc, Valencia y var. Moscatel en Gata de Gorgos, Alicante) y 1986 (var. Rosetti en Poble del Duc, Valencia), todos ellos en cepas sanas, adultas y en plena producción.

Cada parcela elemental constaba de 25 cepas (dispuestas 5 × 5). La aplicación se efectuó con pulverizador manual de presión continua, mojando hasta goteo; el gasto de caldo fue de 500-700 l./Ha.

Las características de los productos empleados fueron:

Plaguicida	Formulación	Riqueza	Dosis	Nombre comercial	Casa comercial
metil-paration	1.e.	35%	0,15%	Mepatox	Agrocros
malation	1.e.	50%	0,30%	Malafin-50	Agrocros
fenitrotrion	1.e.	50%	0,35%	Sumithion-50	Massó

En todos los casos, se efectuaron las dos aplicaciones oportunas (primeros de julio y mediados de agosto) y se tomaron muestras inmediatamente antes de la última aplicación (T-O), inmediatamente después (T+O) así como a los 2, 4 ó 5, 7, 14 y 21 días tras dicha aplicación.

Cada muestra constaba de unos 2 kg de uva aproximadamente, de todas las cepas, orientaciones y posiciones de la parcela elemental, procurando que fuera lo más representativa posible, según las normas del Comité del Codex sobre Residuos de Plaguicidas (*Bol. Fitos. FAO, 1981*).

Dado el interés que el clima tiene en este tipo de estudios, reflejamos de forma resumida, las condiciones climáticas que se dieron en los campos experimentales desde el día de la última aplicación hasta la fecha del último muestreo.

Variable	1984	1985-1	1985-2	1986
Temperatura media	23,3	25,5	36,5	25,3
Temper. máx. absol.	40,8	37,0	41,4	44,5
Temper. mín. absol.	13,0	16,5	13,0	16,0
Precipitac. 7 mm.	(a T+16)	Nulas	Nulas	7,5 mm.
10 mm.	(a T+18)			(a T+10)
N.º de medio de horas de sol diarias	8,8	11,1	10,5	7,1

### Trabajo de laboratorio: método analítico

**Principio.**-Dadas las características de estos tres plaguicidas, pertenecientes al grupo de los organo-fosforados, se ha empleado el mismo método de extracción de los residuos para los tres, utilizando para su determinación la cromatografía de gases con detector selectivo de fósforo sin variar las condiciones cromatográficas.

### Reactivos.-

- acetona para análisis.
- hexano para análisis.
- sulfato sódico anhídrido para análisis.
- papel de filtro Watman nº4.
- metil-paration, fenitrothion y malation, standard analíticos o en su defecto productos técnicos de riqueza garantizada.
- silicona OV-101.
- gas Chrom Q 80/100 mallas.

### Instrumentos.-

- agitador mecánico giratorio.
- agitador magnético.
- bomba de vacío.
- embudo Buchner y quitasatos.
- rotavapor con baño de agua.
- cromatógrafo de gases Varian, modelo 6000 equipado con detector fotométrico de llama (FPD) selectivo de fósforo o azufre, según el filtro utilizado.

### Preparación de la muestra:

Los granos de uva de la totalidad de la muestra sin lavar se cortan en pequeños trozos, mezclándolos bien, y una vez homogeneizada la muestra se toman 50 gramos.

### Extracción y purificación:

A los 50 gramos de muestra colocados en un frasco de 500 ml. se añaden 150 ml. de acetona y se procede a su agitación mecánica durante 15 minutos, terminada ésta, se filtra a través de papel en embudo Buchner con ayuda de vacío.

El extracto filtrado se pasa a un embudo de decantación de 1000 ml. al que se añaden 200 ml. de solución acuosa de sulfato sódico al 2%. Sobre esta fase se procede a hacer una partición con 50 ml. de hexano por tres veces. La totalidad del hexano deshidratado con sulfato sódico es evaporado a sequedad con un rotavapor a 40° C, diluyéndose después con hexano a un volumen conocido.

La purificación del extracto o "Clean-up" ha podido ser evitada por ser utilizado el detector fotométrico de llama, dada su selectividad para los compuestos que contienen P.

### Determinación de los residuos por cromatografía gaseosa:

Se ha utilizado una columna de vidrio de 2 m. de longitud y 1/4 de pulgada de diámetro interno, empaquetada con un 5% de Silicona OV-101 sobre Gas Chrom Q 80/1000 mallas. La columna ha sido acondicionada a 300° C durante 24 horas.

**Condiciones:**

- gas portador 30 ml/min. de nitrógeno.
- hidrógeno 140 ml/min.
- aire 150 ml/min.

**Temperaturas:**

- columna 190° C
- inyector 240° C
- detector 250° C
- atenuación 2, rango 10
- rango del registrador 1 mv
- velocidad del registrador 10 mm./min.

En estas condiciones se han obtenido los siguientes tiempos de retención:

metil-paration .....	8,6 minutos.
fenitrotion .....	10,4 „
malation .....	11,2 „

La cuantificación se ha realizado mediante la medida de la altura de los picos e interpolación en un curva de calibrado construida con los patrones.

La recuperación de los tres productos para concentraciones de 0,2 ppm ha sido del 93 al 99%.

La sensibilidad para el metil-paration y fenitrotion es de 0,25 ng y 0,5 ng para el malation, lo que referido a la muestra supone llegar a 0,002 ppm.

La figura 1 muestra los cromatogramas de la determinación de los residuos de estos plaguicidas en uvas.

**RESULTADOS**

En los cuadros 1, 2 y 3 se exponen los resultados analíticos de las cantidades de residuos encontrados, expresados en mg. de plaguicida por kilogramo de uva, tanto antes de la segunda y última aplicación (T-O), como inmediatamente después (T+O) así como a los 2, 4 ó 5, 7, 14 y 21 días tras dicha aplicación.

Las figuras 2, 3 y 4 permiten visualizar gráficamente dichos resultados:

**Cuadro 1.—Residuos metil-paration.**

Fecha muestreo	1984	1985-1	1985-2	1986
T - 0				
T + 0	0,64	1,50	0,46	1,45
T + 2	0,08	0,20	0,01	0,05
T + 4	0,04	0,16		
T + 5				0,01
T + 7	0,02	0,02		
T + 14	0,01	0,02		
T + 21		0,01		

**Cuadro 2.—Residuos de malation.**

Fecha muestreo	1984	1985-1	1985-2	1986
T - 0				
T + 0	2,90	10,9	13,50	3,60
T + 2	0,73	2,82	1,30	0,50
T + 4	0,18	0,38	1,00	
T + 5				0,05
T + 7	0,03	0,01	0,31	0,03
T + 14	0,02		0,01	
T + 21	0,01			

**Cuadro 3.—Residuos de fenitrotion.**

Fecha muestreo	1984	1985-1	1985-2	1986
T - 0				
T + 0	6,20	7,40	8,12	2,40
T + 2	1,48	5,60	6,40	0,23
T + 4	1,30	0,66	3,28	
T + 5				0,06
T + 7	0,25	0,10	1,64	0,07
T + 14	0,04	0,02	0,31	0,03
T + 21	0,02	0,01	0,25	0,02

**Estudio estadístico: rectas de regresión****Metodología****Modelo**

Se ha considerado que el fenómeno de disipación de un pesticida se ajusta a una función exponencial decreciente del tipo  $y = c.e^{-bx}$ , donde  $b < 0$ .

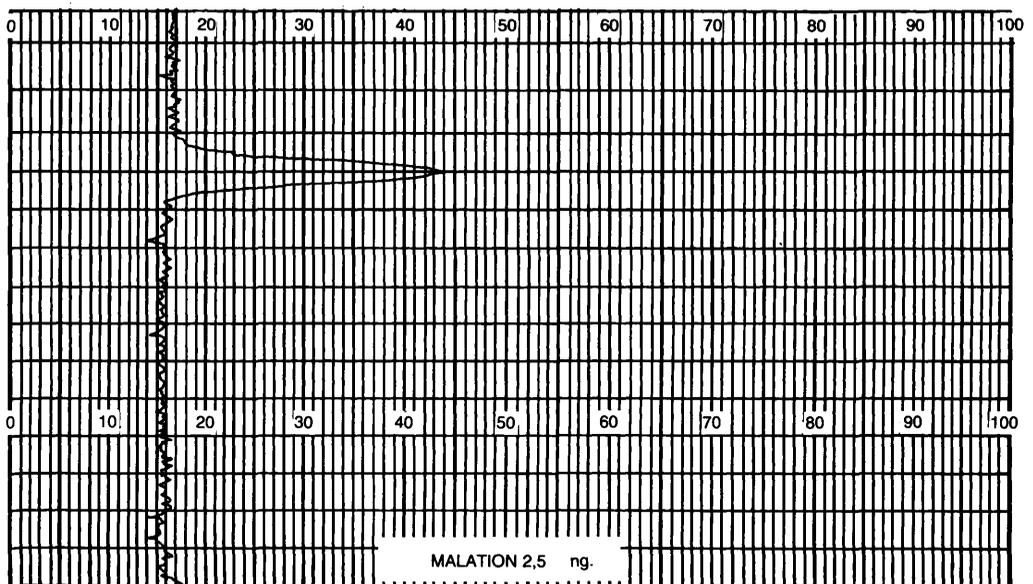
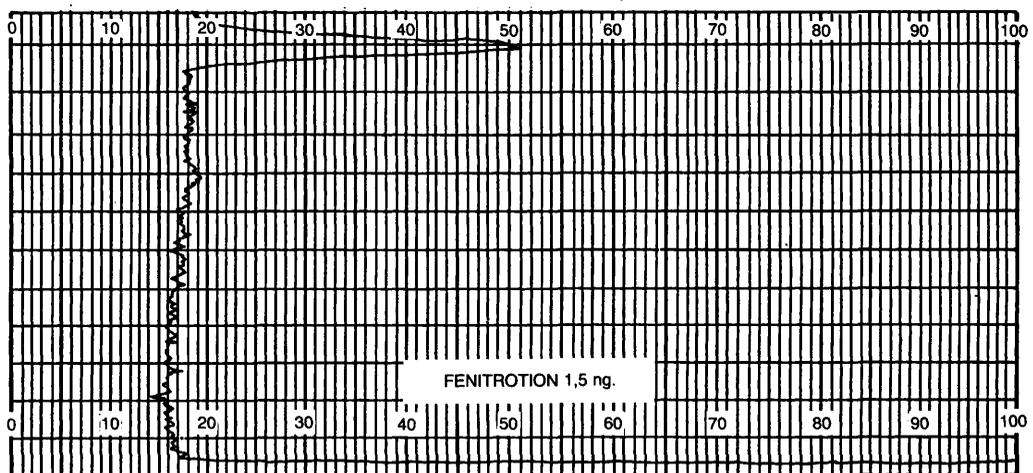
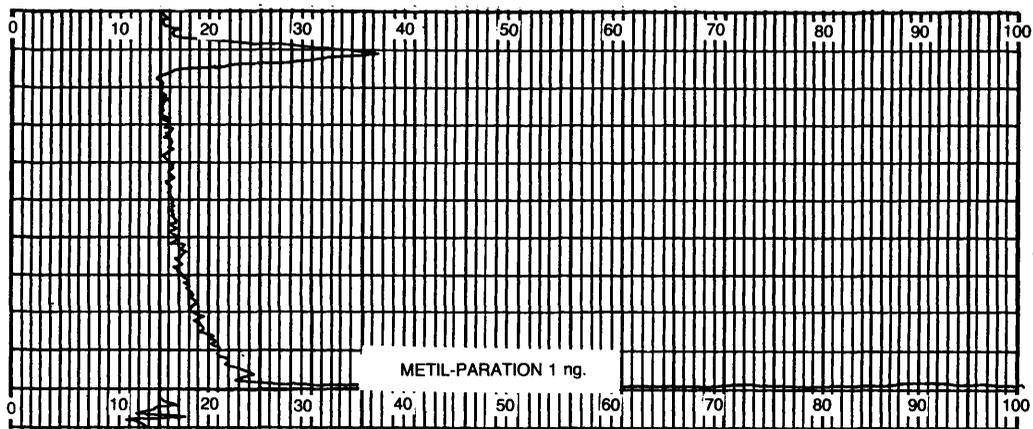


Fig. 1: Cromatogramas de los tres compuestos órgano-fosforados. Atenuación 2 y rango 10, con un detector fotométrico de llama (FDP).

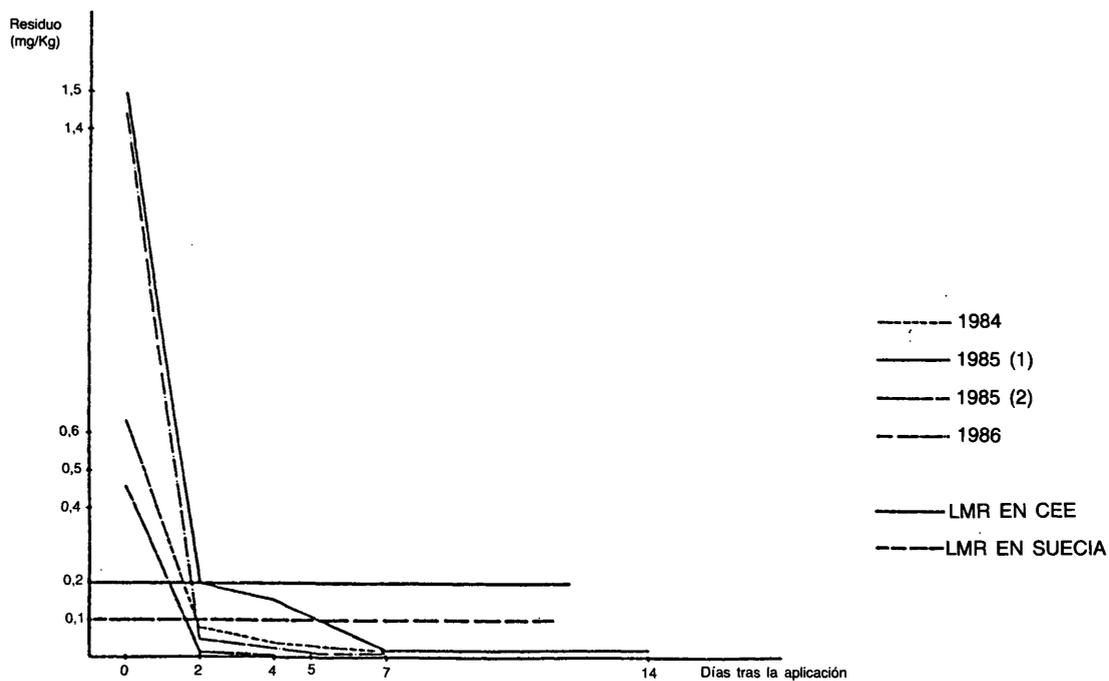


Fig. 2.—Metil-paration en uva de mesa.

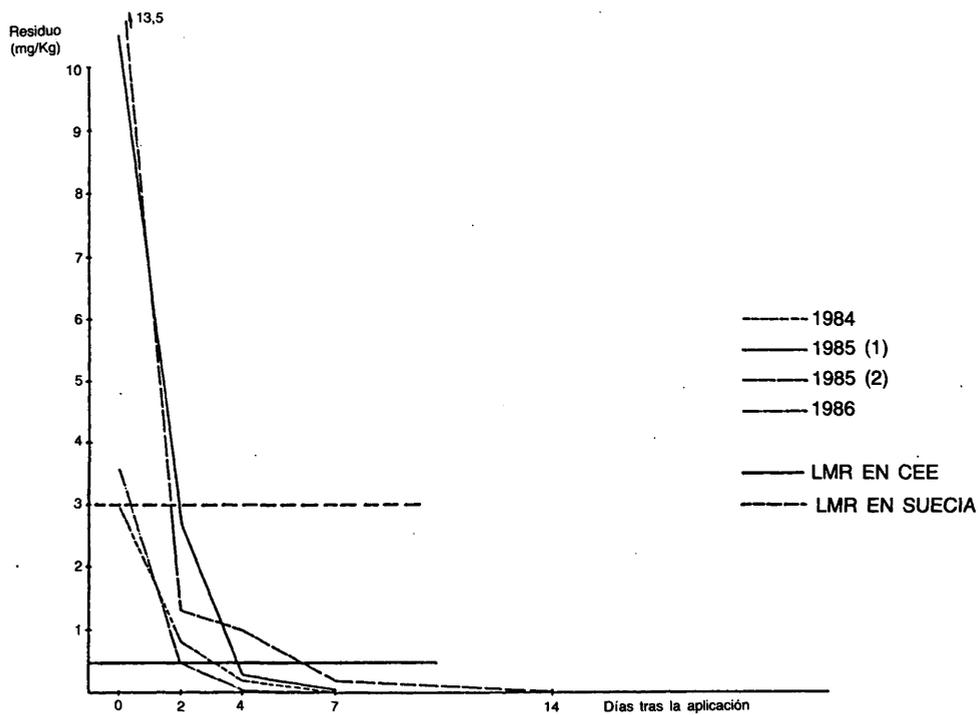


Fig. 3.—Malation en uva de mesa.

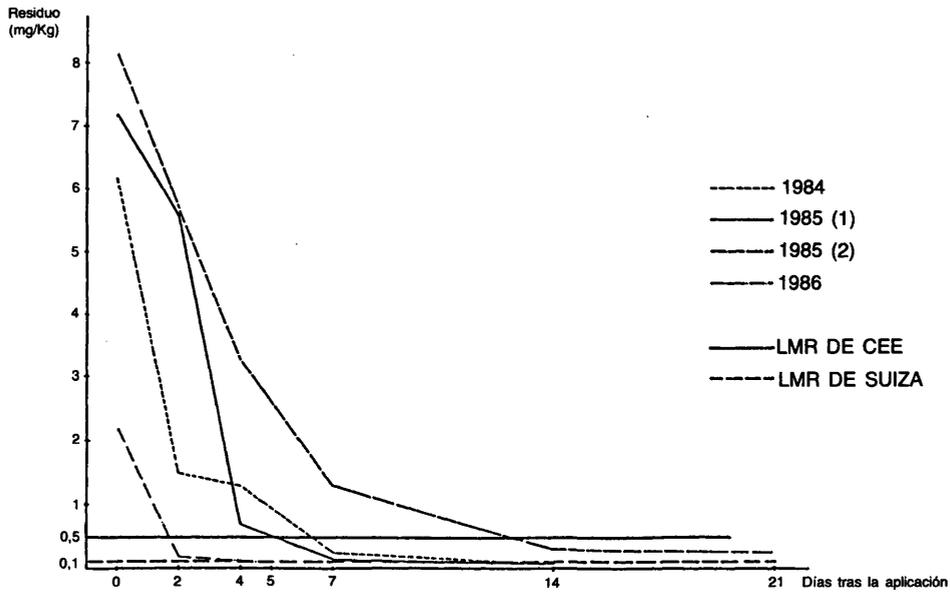


Fig. 4.—Fenitroton en uva de mesa.

Los estudios estadísticos se han efectuado haciendo un cambio de variable, es decir reemplazando los valores observados de  $y_i$  por su logaritmo decimal, con lo cual nos encontramos con la recta:

$lg y = lg c + b.x lg e$ , que se puede asimilar a:

$$y_i = a+k.x$$

Para estimar la bondad del modelo se han tenido en cuenta los siguientes parámetros:

Coefficiente de correlación

t calculada

Error típico de la estimación

Número de observaciones

Por último se calculan los límites de confianza al 95%, tanto de la ordenada en el origen, como de la pendiente y de la vida media.

#### Dinámicas de disipación

Como en algunas ocasiones es posible que puedan presentarse más de una dinámica de disipación, para determinar este hecho se han tenido en cuenta los siguientes criterios:

Si gráficamente se observa más de una dinámica, se estudia la recta de regresión conjunta y las correspondientes a estas dinámicas. Una vez comprobado mediante el test de Hartley que las varianzas residuales son iguales, se realiza el test de igualdad de los coeficientes de regresión, es decir de las pendientes mediante un análisis de varianza. Si se rechaza la hipótesis de igualdad de los coeficientes (pendientes), se admiten las tendencias estudiadas.

En el caso de igualdad de los coeficientes de regresión, se admite una tendencia o más de una dependiendo del tramo donde se sitúan los L.M.R. y de la bondad del modelo en dicho tramo.

#### Análisis de resultados

##### Metil-paration

En las condiciones de esta experiencia, los datos correspondientes a 1984 y 1986 no se ajustan a un modelo de regresión lineal. Asimismo, los datos correspondientes a 1985 (2),

al ser sólo dos puntos, no pueden considerarse tampoco un modelo de regresión, sin una recta fija. A pesar de la dificultad para el análisis de la disipación del plaguicida según modelos de regresión, se observa claramente su rápida disipación dentro de los dos primeros días tras su aplicación.

En 1985 (1), gráficamente se ven dos dinámicas de disipación, una que va de 0-7 días y otra de 7-21 días. Aplicando el test de Hartley, las varianzas residuales son iguales y aplicando el análisis de varianza, los coeficientes de regresión de la recta 0-21 días y de la recta 0-7 días son distintos, por lo que se aceptan dos dinámicas de disipación (0-7 días) (7-21 días). En el Cuadro n.º 4 se exponen los resultados obtenidos.

Cuadro 4.—Metil-paration.

	1985-1 0-7 días	1985-1 7-21 días
Ordenada en el origen	1,1364	—
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	0,1901-6,7941	—
Pendiente ( $-K$ )	0,24922	—
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	0,43639-0,06205	—
Vida media (días)	1,208	—
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	0,301-2,115	—
Coef. de correlación ( $-r$ )	0,96923	—
T. calculada ( $-t$ )	5,7294	—
Error típ. de estimación	0,2248	—
N.º de observaciones	4	3

Nota: No se dan los valores de 1985 (1) (7-21 días) por no resultar ser modelo de regresión lineal.

### Malation

Gráficamente sólo se pueden ver en el modelo correspondiente a 1984 dos dinámicas de disipación, una que va de 0-7 días y la otra de 7-21.

Estudiados los modelos correspondientes a estas dinámicas y comparándolos con el modelo que contempla una sola, se considera que el fenómeno queda mejor explicado tomando dos dinámicas, es decir una que va de 0-7 días y otra de 7-21. Las razones son las siguientes:

- Al aplicar el test de igualdad de las varianzas residuales, este nos indica que son distintas; si fueran iguales los coeficientes de regresión también resultan distintos en el análisis de varianza.
- El modelo que resulta al tener en cuenta este hecho, explica mejor el fenómeno como se puede apreciar según los datos obtenidos.

Dinámica	Coef. de correlación ( $-r$ )	T. calculada ( $-t$ )	Error típico	N.º Obser.
1984 (0-21 días)	0,8886	3,8967	0,4941	6
1984 (0-7 días)	0,9971	34,9037	0,0426	4
1984 (7-21 días)	—	—	—	3

Nota: Los datos correspondientes a 1984 (7-21 días) no se dan pues al estudiar la recta de regresión su pendiente resulta igual a cero al 95%, es decir, la pendiente es estadísticamente nula.

En los demás modelos se toman en todos ellos una sola dinámica.

En el Cuadro n.º 5 se exponen los resultados obtenidos.

### Fenitrothion

Gráficamente se pueden observar dos dinámicas de disipación en tres de las cuatro experiencias (1984-1985-1 1985-2), una que va de 0-14 días y otra de 14-21 días.

Estudiando los modelos correspondientes a estas dinámicas y comparándolos en cada caso con el que contempla una sola, se considera que el fenómeno queda mejor explicado tomando dos dinámicas de disipación una que va de 0-14 días y otra de 14-21 días. Las razones son las siguientes:

Cuadro 5.—Malation.

	1984 (0-7 días)	1984 (7-21 días)	1985-1	1985-2	1986
Ordenada en el origen (p.p.m.)	2,7419	—	15,6455	7,1987	2,6131
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	1,9606-3,8344	—	3,2802-74,6244	2,096-24,723	0,4030-16,942
Pendiente ( $-K$ )	0,28416	—	0,43924	0,20558	0,30266
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	0,31919-0,24913	—	0,60264-0,27584	0,27911-0,13204	0,48641-0,118916
Vida media (días)	1,059	—	0,685	1,464	0,995
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	0,929-1,190	—	0,430-0,940	0,941-1,988	0,281-1,598
Coef. de correlación ( $-r$ )	0,9971	—	0,9913	0,9805	0,9778
T. calculada ( $-t$ )	34,9037	—	11,5671	8,8956	7,0878
Error típ. de estimación	0,042162	—	0,196403	0,252913	0,230171
N.º de observaciones	4	3	4	5	4

Nota: No se dan los datos correspondientes a 1984 (7-21 días) pues  $-K = 0$  al 95%.

- a) Al aplicar el test de Hartley para comparar varianzas residuales, nos encontramos que son diferentes en el caso de 1985-2 e iguales en los casos de 1984 y 1985-1. Aplicando a estos últimos casos el análisis de la varianza, los coeficientes de regresión son distintos.
- b) El modelo que resulta de contemplar este hecho, explica mejor el fenómeno como podemos apreciar en los datos obtenidos:

Experiencia	Coef. de correlación ( $-r$ )	T. calculada ( $-t$ )	Error típico	N.º Obser.
1984(0-21)	0,9652	7,4909	0,2804	6
1984(0-14)	0,9817	9,1771	0,1795	5
1984(14-21)	—	—	—	2
1985-1(0-21)	0,9350	5,3676	0,4770	6
1985-1(0-14)	0,9558	5,8108	0,3657	5
1985-1(14-21)	—	—	—	2
1985-2(0-21)	0,9675	7,8241	0,1802	6
1985-2(0-14)	0,9955	25,2064	0,0452	5
1985-2(14-21)	—	—	—	2

Nota: No se dan los datos correspondientes a la tendencia 14-21 días pues se trata de una recta fija y no de un modelo de regresión.

En el caso de 1986, estudiando la tendencia 0-14 días no resulta modelo de regresión aunque para aportar más datos se toma el modelo de una sola tendencia, es decir, de 0-21 días que sí lo es, aunque débil.

En el Cuadro 6 se exponen los resultados obtenidos.

## DISCUSION

### “Límites máximos de residuos” (LMR)

Las distintas legislaciones nacionales de los diversos países han determinado distintas LMRs para estos insecticidas fosforados.

Así para el metil-paration la comisión Codex Alimentarius de la FAO/OMS le ha considerado una IDA (ingestión diaria admisible) de 0,002 mg/Kg de peso vivo, y en consecuencia recomienda un LMR de 0,2 mg/Kg para la mayor parte de las frutas. La directiva promulgada al respecto por la CEE, así como la legislación de nuestro país y las legislaciones de la mayoría de los países europeos impor-

Cuadro 6.—Fenitroton.

	1984 0-14 días	1985-1 0-14 días	1985-2 0-14 días	1986 0-21 días
Ordenada en el origen (p.p.m.)	4,2745	6,2868	8,9033	0,4602
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	1,7805-10,2622	1,0555-37,4464	7,1408-11,1009	0,0652-3,0772
Pendiente ( $-K$ )	0,15103	0,194599	0,10407	0,07826
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	0,200339-0,09866	0,30116-0,08803	0,11721-0,0909	0,15397-0,002549
Vida media (días)	1,993	1,547	2,892	3,846
Límites ( $\alpha = 0,05$ )	1,302-2,684	0,699-2,394	2,527-3,257	0,125-7,567
Coef. de correlación ( $-r$ )	0,9817	0,9558	0,9955	0,8189
T. calculada ( $-t$ )	9,1771	5,8108	25,2064	2,8694
Error típ. de estimación	0,179518	0,365776	0,045218	0,484123
N.º de observaciones	5	5	5	6

tantes, han aceptado dicho LMR, es decir, lo tienen fijado en 0,2 mg/Kg (comprendiendo generalmente los residuos de metil paraoxon). Sin embargo la legislación en Suecia es más restrictiva, disminuyéndolo a 0,1 mg/Kg (Cuadro 7).

Cuadro 7.—LMRs de metil-paration en vid.

País	LMR (ppm)
Alemania Federal	0,2
Dinamarca	0,2
España	0,2
Finlandia	0,2
Francia	0,2
Holanda	0,2
Irlanda	0,2
Italia	0,2
Suecia	0,1
CEE	0,2
FAO/OMS	0,2

En el caso del malation la Comisión Codex Alimentarius de la FAO/OMS le considera una IDA (ingestion diaria admisible) de 0,02 mg/Kg de peso vivo, adjudicándose un LMR

de 8 mg por Kg de uva (comprendiendo el malaaxon). Sin embargo, las legislaciones tanto de nuestro país, como la de la mayor parte de países europeos importadores y la directiva de la CEE son más restrictivas, rebajándolo a 0,5 mg/Kg. Hay algunos países más tolerantes como Dinamarca o Suecia y sobre todo Irlanda. En el Cuadro 8 pueden verse estas tolerancias por países. Para nuestro análisis retenemos las tolerancias de 0,5 mg/Kg y 3 mg/Kg, ya que son las de mayor interés en nuestro caso.

Cuadro 8.—LMRs de malation en uva.

País	LMR (ppm)
Alemania Federal	0,5
Dinamarca	2
España	0,5
Finlandia	0,5
Francia	0,5
Holanda	0,5
Irlanda	8
Italia	0,5
Suecia	3
CEE	0,5
FAO/OMS	8

Por último en el caso del fenitrothion, la citada Comisión del Codex Alimentarius le ha considerado una IDA temporal de 0,003 mg/Kg peso vivo, recomendando para el caso de uva un LMR de 0,5 mg/Kg. Tanto la normativa española, como la directiva comunitaria y las legislaciones de la mayoría de los países europeos importadores fijan su tolerancia en dichos mg/Kg aunque la normativa de Suiza es más restrictiva, rebajándola a 0,1 mg/Kg (Cuadro 9).

#### Aplicación de los LMRs y las rectas de regresión

A la vista de los LMRs y las rectas de regresión correspondientes a la disipación de cada plaguicida, tiene interés conocer las fechas en que se alcanza un determinado LMR y sus límites de confianza. Para ello y aún teniendo en cuenta que la variable independiente  $(x)$  no es aleatoria, se ha estimado según las

Cuadro 9.—LMRs de fenitrothion en uva.

País	LMR (ppm)
Alemania Federal	0,5
Dinamarca	0,5
España	0,5
Finlandia	0,5
Francia	0,5
Holanda	0,5
Irlanda	0,5
Italia	0,5
Suecia	0,5
Suiza	0,1
CEE	0,5
FAO/OMS	0,5

rectas el valor de  $(x)$  días que corresponde a dichos LMRs (valores de  $y$ ). Con el valor de  $(x)$  días obtenido se han determinado los límites de confianza al 95% de la media condicional de  $y$  (mg/Kg), calculado posteriormente los valores correspondientes de la variable independiente  $x$  (días) con lo cual estimamos el intervalo que nos interesa.

Cuadro 10.—Plazos de espera en días para metil-paration

Experiencia	LMR ppm	Valor de $x$ (días)	Lím. inferior (días)	Lím. superior (días)
1985-1	0,1	4,2	0,8	7,7
0-7 días	0,2	3,0	1,0	5,1

Cuadro 11.—Plazos de espera en días para malation

Experiencia	LMR ppm	Valor de $x$ (días)	Lím. inferior (días)	Lím. superior (días)
1984	0,5	2,6	2,3	2,9
0-7 días	3,0	0	0	0,4
1985-1	0,5	3,4	2,4	4,4
0-7 días	3,0	1,6	0,5	2,8
1985-2	0,5	5,6	3,9	7,4
0-14 días	3,0	1,8	0	4,0
1986	0,5	2,4	0,6	4,1
	3,0	0	0	2,6

Cuadro 12.—Plazos de espera en días para fenitroton

Experiencia	LMR ppm	Valor de x (días)	Lím. inferior (días)	Lím. superior (días)
1984 0-14 días	0,1	10,8	8,3	13,3
	0,5	6,2	4,5	7,9
1985-1 0-14 días	0,1	9,2	5,8	12,6
	0,5	5,6	3,0	8,3
1985-2 0-14 días	0,1	18,7	16,9	20,5
	0,5	12,0	11,0	13,1
1986	0,1	8,5	1,5	15,5
	0,5	0	0	10,4

### Conclusiones

En los tres plaguicidas estudiados y en todas las experiencias realizadas es de destacar que la disipación de los residuos sobre uva es muy rápida. Este hecho, que se observa de forma notable en las gráficas, especialmente en los primeros días tras la aplicación, queda numéricamente reflejado en las pendientes de las rectas de regresión.

En consecuencia la vida media del residuo es muy corta, siempre inferior a 2 días en el caso del malation y metil-paration y en el peor de los casos del fenitroton hasta unos 4 días.

Observamos, no obstante, algunas irregularidades de difícil explicación, que queremos hacer constar. Así, en primer lugar, observamos una gran variación del depósito inicial de unas aplicaciones a otras. La variación va de 1 a 3 en el metil-paration, de más de 1 a 3 para el fenitroton y de más de 1 a 4 el malation. Esto se refleja también al efectuar el estudio estadístico en los amplios intervalos de confianza de las ordenadas en el origen. La causa puede ser irregularidades en la distribución de la aplicación o problemas de muestreo.

Otro hecho también sorprendente es que sólo una pequeña parte del total de la materia

activa aplicada va a parar sobre el racimo, a pesar de que el tratamiento se dirige especialmente a él. Esta proporción de materia activa que incidió directamente sobre el racimo, según se desprende del análisis inicial, varió del 3 al 9% en el caso del metil-paration, del 5 al 27% en el caso del malation y del 10 al 32% en el del fenitroton. Sin embargo estos resultados no son muy discrepantes de los obtenidos por McDONALD *et al.* (1983) para el malation y clorpirifos.

Sin embargo, el resultado más interesante del ensayo es la comparación de los resultados obtenidos con los LMRs fijados en las legislaciones.

Así, en el caso del metil-paration, hubiera bastado en el peor de los casos, un plazo de espera entre tratamiento y recolección de 3 días (de 1 a 5) para que no hubiera problemas legales de residuos en los países considerados, excepto si su destino hubiera sido Suecia, donde hubiera hecho falta poco más, unos 4 días (1 a 7 días). Esto considerando el único caso en que estadísticamente se ha obtenido un modelo de regresión válido. En las otras experiencias, la disipación fue aun más rápida.

En el caso del malation hubiera sido necesario esperar entre tratamiento y recolección

un periodo de sólo 2 a 6 días (de 1 a 7 en valores extremos) para no sobrepasar las tolerancias legales de la mayor parte de los países, aunque si su destino hubiera sido Suecia este intervalo hubiera sido de sólo 0 a 2 días (de 0 a 4 en valores extremos).

Por último en el caso del fenitrotion, el período de tiempo a transcurrir para no tener problemas legales de residuos entre tratamiento y recolección, hubiera variado entre 6 y 12 días (de 3 a 13 días en valores extremos) para uva con destino a la mayor parte de los países, excepto para el caso de Suiza, que al ser más restrictiva en este plaguicida hubiera sido necesario esperar unos 9-19 días (de 5 a 21 en valores extremos). No se ha considerado la experiencia de 1986 porque el modelo utilizado no explica bien el fenómeno y sus resultados difieren notablemente de las otras experiencias.

En definitiva, consideramos que, teniendo en cuenta las legislaciones actualmente vigentes en la mayoría de los países europeos la utilización del metil-paration y malation en uva

de mesa, en las condiciones experimentales aquí indicadas, no hubiera presentado problemas en ningún país con sólo esperar unos 7 días entre tratamiento y recolección. Este hecho es altamente interesante.

También el fenitrotion tiene una disipación rápida, aunque no tanto como los anteriores y hubiera sido necesario esperar algo más, siendo normalmente suficiente con unas dos semanas.

El resultado más interesante de este trabajo es la constatación de la rápida disipación de los residuos de estos plaguicidas sobre uva de mesa, resultado que por otra parte es coincidente con algunas observaciones parciales efectuadas anteriormente (BARBÉ, 1983) y que determina que, en general, poco días después de la aplicación sus residuos sean inferiores a las "tolerancias" de los países europeos, aunque lógicamente varían según plaguicida y condiciones de campo.

Consideramos que este resultado es muy positivo y tranquilizador, tanto para el viticultor que realiza sus aplicaciones, como para el consumidor de uva de mesa.

#### ABSTRACT

COSCOLLA, R., RIPOLLES, J. L., GAMON, M., MONTEAGUDO, E. y BELTRAN, V., 1988: Residuos de Metil-paration, Malation y Fenitrotion en uva de mesa. *Bol. San. Veg. Plagas* 14 (3): 425-438.

Studies were carried out on the dissipation of parathion methyl, malathion and fenitrothion in table grapes after practical control treatment against grape moth *Lobesia botrana*. Insecticides decay was great, and generally a few days after the application the residue were less than European countries Maximum Residue Levels, although depending on the pesticide and the field conditions. Time lag between application and harvesting were determined in terms of LMRs established.

**Key words:** Grape, *Lobesia botrana*, malathion, parathion methyl, fenitrothion.

#### REFERENCIAS

- ANDERSSON, A., OHLIN, B., 1986: Materials and Methods Used for Pesticides Residue. *Var Föda*. Vol. 38 supplement 2.
- BARBÉ, L., 1983: Étude de résidus de quelques pesticides sur les raisins. *Arboric. Fruit*. 348, 46-47.
- COSCOLLA, R., 1980: *Estudio poblacional, ecológico y económico de la polilla del racimo de la vid, Lobesia botrana* Don. y *Schiff*. Tesis doctoral, ETSIA Valencia.
- GELOSI, A., 1983: *Fitofarmaci*. Edagricole, Bologna.
- M.A.P.A., 1985: *Manual de productos fitosanitarios*. Madrid.
- MCDONAL, G., et al. 1983: Insecticide application and degradation in sultana grapes grown for drying. *Pest. Science*, 14 (5), 528-536.
- U.S. Department of health education and welfare. Food and Drug Administration. *Pesticide Analytical Manual*. Vol. I. Secc. 211-253.
- ZWEIG, G., SHERMA, J., 1972: *Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulator*. Vol. VI. 418-431 pp.
- ZWEIG, G., SHERMA, J., 1973: *Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulator*. Vol. VII. 459-469 pp.

## FUENTES LEGALES CONSULTADAS

- ALEMANIA FEDERAL: "Verordnung über Höchstmengen an Pflanzenschutz- und sonstigen Mitteln sowie anderen Schädlingsbekämpfungsmitteln in oder auf Lebensmitteln und Tabakerzeugnissen vom 24 juni 1982". Bundesgesetzblatt. Teil I. Ausgabe zu Bonn am 29 juni 1982.  
"Erste Verordnung zur Änderung der Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung. Vom 18 april 1984". Bundesgesetzblatt. Teil I. Ausgegeben zu Bonn am 28 april 1984.
- DINAMARCA: "Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om maksimalgrænseværdier for indhold af bekaempelsesmidler i levnedsmidler". Statens levnedsmiddelinstutus bekendtgørelse nr. 553 a 9 november 1984.
- ESPAÑA: Orden de 11 de marzo de 1987 por la que se fijan los límites máximos de residuos de plaguicidas en productos vegetales. B.O.E. n.º 69, 21-marzo-1987.
- FINLANDIA: Asetus elintarvikkeiden vieraista aineista. Anettu Helsingissä 3 päivänä huhtikuuta 1987.
- FRANCIA: "Arrêté du 7 mars 1985 relatif aux teneurs maximales en résidus de pesticides admissibles dans et sur les fruits et légumes". Journal Officiel de la République Française 14 mars 1985.  
"Arrêté du 7 mars 1985 relatif aux teneurs maximales en résidus de pesticides admissibles dans et sur les fruit et légumes (rectificatif)". J.O.R.F. 3 avril 1985.
- HOLANDA: Bijlage II, zoals laatstelijk gewijzigd bij besluit van 18 april 1986, Stcrt. 109. Staatscourant nr. 55 van 3-6-86.
- IRLANDA: European Communities (Pesticide Residues) (Fruit and Vegetables) Regulations, 1985. S.I. n.º 67, 1985.
- ITALIA: Ordinanza Ministeriale 6 giugno 1985. Quantita massime di residui delle sostanze attive dei presidi sanitari tollerate nei prodotti destinati all'alimentazione. G.U. n.º 250, 23 ottobre 1985.
- SUECIA: "The National Food administration's Ordinance Amending the Ordinance (SLV FS 1983:1) on Foreign Substances in Food. SLV FS 1984:13". Swedish Food Regulations. Foreign Substances in Food.
- SUIZA: Produits Phytosanitaires. Index 1986/87.
- CEE: "Directive du Conseil du 23 novembre 1976 concernant la fixation de teneurs maximales pour les résidus de pesticides sur et dans fruits et légumes".  
"Dir. (80/428/CEE), Dir (81/36/CEE), Dir (82/528/CEE)", que modifigan el anejo II de la Dir (76/895/CEE). Journal Officiel des Communautés européennes.
- FAO/OMS: Codex Alimentarius Commission CAC/PR 2-1986. Maximum Limits for Pesticide Residues.