

**RESÍDUOS DE DIALIFOS E DIMETOATO EM CASCAS E
POLPAS DE LARANJAS HAMLIN DETERMINADOS
POR CROMATOGRAFIA GASOSA**

LUZIA MARTINS BERTOLOTI

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas. Área de concentração: Entomologia.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Junho - 1985

Aos meus pais

Sylvio e Izabel

"In memoriam"

As minhas irmãs

Leila e Marisa,

Ofereço

Ao Tatão,

meu marido,

e ao nosso filho

Dedico

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista pela orientação segura no decorrer da pesquisa, sugestões apresentadas e revisão dos originais.

- Ao Dr. Joaquim Teófilo Sobrinho, Chefe da Estação Experimental de Citricultura do Instituto agrônomo de Campinas, pelas condições proporcionadas no desenvolvimento deste trabalho.

- À Coordenação do Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão de bolsa de estudos.

- Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Entomologia da ESALQ-USP, pelos valiosos ensinamentos recebidos.

- A Sra. Margaret P. Wagner, pela versão do resumo para o inglês.

- Ao amigo Pedro Henrique Dorizoto pela colaboração recebida.

- Ao meu marido Silvio Gilberto Bertoloti pelo incentivo e colaboração.

- À SONAR - Serviços de Datilografia S/C Ltda. pelos serviços de datilografia e impressão.

ÍNDICE

	<u>página</u>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. Depósito, penetração e persistência de pesti- cidas	5
2.2. Resíduos de pesticidas em frutas cítricas ..	13
2.3. Resíduos de pesticidas em produtos cítricos.	24
2.3.1. Sucos de frutas cítricas	24
2.3.2. Rações para gado	25
2.4. Dialifos	30
2.5. Dimetoato	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. Instalação do experimento	33
3.2. Limites de detecção, porcentagens de recupe- ração e descrição do método de análise de re- síduos	35
3.2.1. Reagentes	35
3.2.2. Aparelhos, vidrarias e outros mate- riais	36
3.2.3. Marcha analítica	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Limites de detecção e porcentagens de recupe- ração do método	42
4.2. Resíduos de dialifos e dimetoato nas cascas e polpas dos frutos	48

página

5. CONCLUSÕES	56
6. LITERATURA CITADA	58

RESÍDUOS DE DIALIFOS E DIMETOATO EM CASCAS E POLPAS DE
LARANJAS HAMLIN DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Autora: LUZIA MARTINS BERTOLOTI

Orientador: GILBERTO CASADEI DE BATISTA

RESUMO

Objetivou-se no presente trabalho estudar a persistência dos resíduos de dialifos (Torak E 48) e dimetoato (Rogor E 50) em cascas e polpas de laranjas.

O experimento foi instalado em pomar da variedade Hamlin, com nove anos de idade, localizado na Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agronômico de Campinas, em Cordeirópolis, SP.

No início do período de maturação dos frutos, foram aplicados os produtos no campo, nas dosagens: 230 ml de Torak E 48 e 200 ml de Rogor E 50 por 100 litros de água, o que correspondeu a 1500 g i.a. de dialifos e 1400 g i.a. de dimetoato por hectare. As amostragens dos frutos deram-se aos 3, 7, 14, 25, 40, 66 e 105 dias após a aplicação, sendo as cascas e as polpas analisadas separadamente.

O método empregado nas análises dos resíduos foi adaptado de STORRHER *et alii* (1971), constou de extração com acetona, purificação através de partição em diclorometano. A limpeza do extrato foi efetuada em coluna cromatográfica de carvão, efetuando-se a eluição com mistura de acetona e diclorometano. O extrato purificado foi injetado em cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA).

A metodologia empregada proporcionou limites de detecção de 0,01 ppm em cascas e polpas para ambos os inseticidas. As porcentagens de recuperação em amostras fortificadas com dialifos variaram de 70 a 124%, e com dimetoato de 72 a 128%.

Os valores de meia-vida de degradação e de persistência encontrados de dialifos nas cascas de laranja foram 28 e 75 dias e os de dimetoato 7 e 19 dias, respectivamente, sendo os resíduos de dialifos mais persistentes.

Foram detectados resíduos de ambos os inseticidas nas polpas dos frutos, mostrando ocorrer penetração de les através da casca e do albedo das frutas, porém essa penetração é feita a níveis muito baixos.

Com base nos resultados obtidos e nas tolerâncias para citrus estabelecidos pela Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985, do Ministério da Saúde, os resíduos de

dialifos e os de dimetoato, com base na fruta toda, estiveram abaixo da tolerância desde a primeira amostragem realizada 3 dias após a aplicação.

DIALIFOS AND DIMETOATO RESIDUES IN RIND AND PULP OF HAMLIN
ORANGES DETERMINED BY GAS CHROMATOGRAPHY

Author: LUZIA MARTINS BERTOLTI

Adviser: GILBERTO CASADEI DE BATISTA

SUMMARY

The objective of this work was to study the persistence of dialifos and dimetoato residues in orange rind and pulp.

The experiment was set up in a nine-year old orange (Hamlin variety) orchard, located at the Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agronômico de Campinas, in Cordeirópolis, State of São Paulo, Brazil.

Early in the fruit maturation period, the products were applied at dosages of: 230 ml of Torak E 48 and 200 ml of Rogor E 50 per 100 liters of water, corresponding to 1,500 a.i. of dialifos and 1,400 a.i. of dimethoate per hectare. Fruit samplings were made at 3, 7, 14, 25, 40, 66 and 105 days after application, and the rinds and pulps were analysed separately.

The method employed in the residue analyses was adapted from STORRHER *et alii* (1971) and consisted of extraction with acetone, purification through partition in dichloromethane. Extract clean-up was effected in charcoal chromatographic column, and the elution was effected with an acetone dichloromethane mixture. The purified extract was injected in a gas chromatograph equipped with alkali flame ionization detector (AFID).

The methodology employed provided detection limits of 0.01 ppm in rinds and pulps for both insecticides. The percentages of recoveries in samples fortified with dialifos ranged from 70 to 124%, and with dimethoate from 72 to 128%.

The degradation and persistence half-life values found of dialifos in orange rinds were 28 and 75 days and those of dimethoate 7 and 19 days, respectively, the dimethoate residues being more persistent.

Residues of both insecticides were detected in fruit pulp, which shows that there is penetration through the fruit rind and albedo, however this penetration occurs at very low levels.

Based on the results obtained and on tolerances for citrus established in Ordinance SNVS n° 10 of March 8, 1985, of the Ministry of Health, the dialifos and dime-

thoate residues (based on whole fruit) were below tolerance since the first sampling effected 3 days after application.

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial e consequente diminuição do contingente rural, houve necessidade de uma mudança nas técnicas agrícolas, com objetivo de se produzir alimentos em quantidades suficientes para se suprir as necessidades básicas da população humana.

Com essa inovação tecnológica, a luta contra as pragas das plantas cultivadas tornou-se importante, adotando-se vários métodos bastante eficazes que, individualmente ou associados no controle integrado, conseguem reduzir a baixos níveis os prejuízos causados à indústria agrícola. No entanto, o uso isolado dos chamados defensivos agrícolas, ou agrotóxicos, ou pesticidas tem sido o principal recurso utilizado pelos lavradores de todo o mundo para lhes assegurar o rendimento de suas lavouras. As autoridades mundiais estão convencidas de que os métodos de controle químico con-

tinuarão a desempenhar papel significativo nos programas de controle de pragas e doenças nas próximas décadas.

O uso de substâncias químicas concorre para aumentar a produção agrícola, mas, por outro lado, torna possível a ocorrência e a persistência de resíduos tóxicos nas partes tratadas, cujo consumo, mesmo em pequenas doses sub-letais, representa um grave risco potencial à saúde dos consumidores.

Sendo o Brasil um país no qual parcela significativa de sua receita cambial advém das exportações de produtos agrícolas (café, soja, cacau, produtos cítricos, etc.), o problema de resíduos nestes produtos é particular e potencialmente importantíssimo, uma vez que poderão ser criadas dificuldades às nossas exportações, devido à presença de resíduos acima das tolerâncias internacionalmente aceitas, como aconteceu em 1971, com partilhas de carne e fumo, exportados pelo Brasil, que foram recusadas pelos Estados Unidos e Alemanha Ocidental, com altos teores de lindane e BHC, respectivamente.

As geadas ocorridas na Flórida foram um dos fatores que contribuíram para um incremento nas exportações brasileiras de suco concentrado de frutas cítricas, mostrando

um aumento na demanda mundial e, conseqüentemente, uma fonte bastante promissora de divisas para o nosso país.

No processamento industrial para a obtenção de sucos concentrados de frutas cítricas, tem-se como subprodutos as cascas e bagaços dos frutos que, após algum processamento, são também utilizados como ração para gado. Assim, é de suma importância o conhecimento sobre o comportamento de resíduos de defensivos agrícolas tanto na polpa (parte comestível) como nas cascas de frutas cítricas.

No Brasil, o limite de tolerância e período de carência estabelecidos para resíduos de pesticidas, de acordo com a cultura são, na grande maioria dos casos, baseados em trabalhos realizados no exterior. Uma vez que as condições climáticas, diferenças varietais, tipo de formulação empregada, etc. são fatores que afetam grandemente o comportamento de resíduos de pesticidas em frutas cítricas (GUNTHER, 1969), estudos desse tipo são necessários para as nossas condições.

Os objetivos desse trabalho foram os seguintes:

- a. estudar a persistência de resíduos de dialifos e dimetoato em cascas e polpas de laranja;
- b. estabelecer curvas de degradação desses pesticidas na-

queles substratos;

- c. correlacionar os níveis de resíduos encontrados com os limites máximos de resíduos e os períodos de carência estabelecidos pela legislação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Depósito, penetração e persistência de pesticidas

Segundo GALLO *et alii* (1978), depósitos e resíduos de defensivos agrícolas não são termos sinônimos. O termo "depósito" deve ser referido ao defensivo inicialmente depositado na superfície de uma planta ou animal pelo tratamento feito, enquanto que o termo "resíduo" deve referir-se ao defensivo sobre ou dentro do substrato com a implicação de tempo, alteração, ou ambos. Logo, segue-se que um depósito torna-se um resíduo tão logo ele seja afetado por lavagem, conversões metabólicas ou outros processos de alterações que causam atenuação e degradação.

As grandezas dos depósitos iniciais são influenciadas por muitos fatores, dentre eles a natureza e dosagem do produto, composição da formulação, método e unifor-

midade de aplicação, diferenças varietais entre as árvores, diferenças ambientais, diferenças sazonais e outras (GUNTHER, 1969).

A influência da diluição de um produto no depósito sobre as frutas cítricas, é verificada no trabalho de WESTLAKE *et alii* (1973a) com dioxathion em laranja Valência, aplicado na dosagem de cinco libras de i.a. diluídas em 100, 250, 1250 galões de água por acre (Figuras 1, 2 e 3). Os resultados mostram que, quanto menor a diluição do produto maior é o depósito deste na planta.

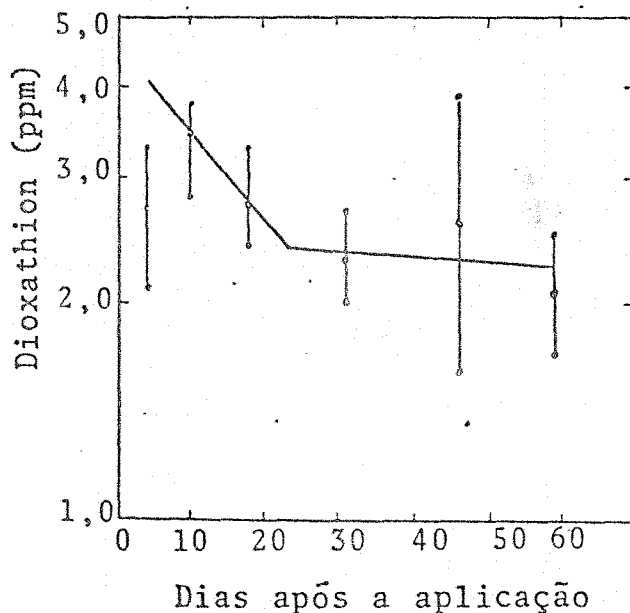


FIGURA 1. Resíduos de dioxathion em cascas de laranjas Valência, após o tratamento com 5 lb i.a./100 gal/acre (WESTLAKE *et alii*, 1973a).

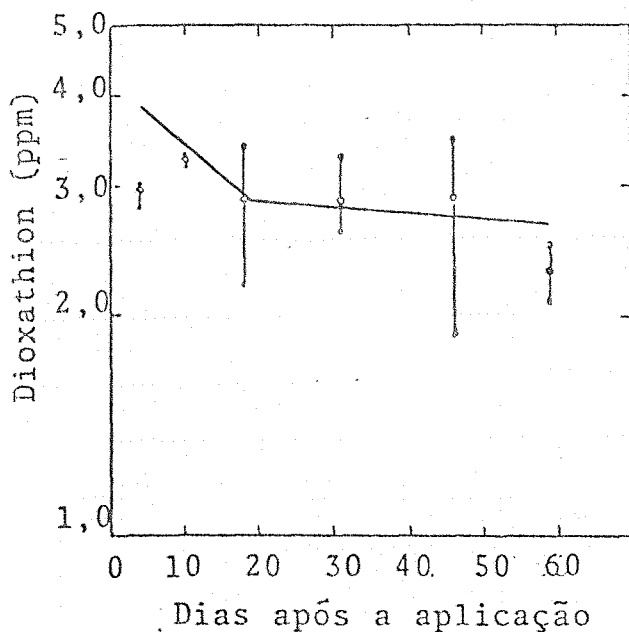


FIGURA 2. Resíduos de dioxathion em cascas de laranja Valência, após tratamento com 5 lb i.a./250 gal/acre (WESTLAKE *et alii*, 1973a).

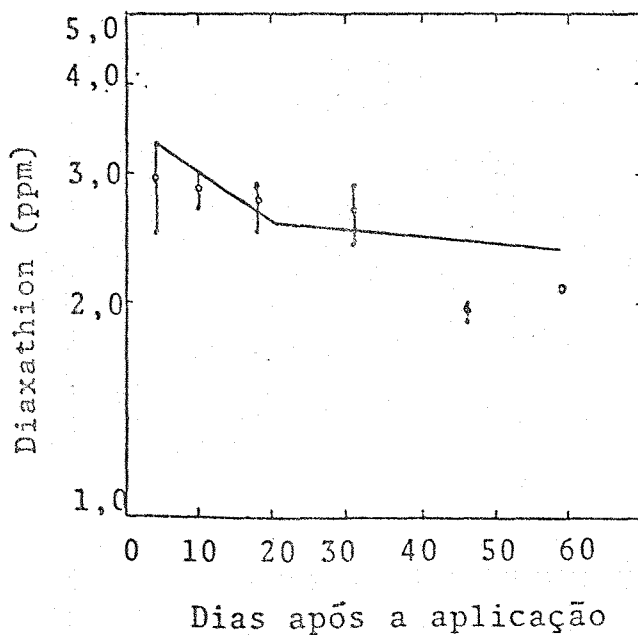


FIGURA 3. Resíduos de dioxathion em cascas de laranja Valência, após tratamento com 5 lb i.a./1250 gal / acre (WESTLAKE *et alii*, 1973a).

De acordo com GUNTHER e BLINN (1956), assim que o material depositado não aderido firmemente à superfície do fruto (ou folha) se desprende, a porção remanescente do depósito inicial torna-se uma porção estabilizada de um depósito efetivo (em termos de eficiência biológica para o controle de pragas), seguindo-se um resíduo efetivo conforme se inicia a penetração na casca ou ainda, um resíduo penetrado, pela extensa migração no interior (e talvez através) da casca, como ilustrado esquematicamente na Figura 4. A parte da curva designada como x representa fisicamente o produto deslocado pelo desprendimento das camadas superiores fracamente ligadas do depósito inicial, principalmente pela ação dos ventos; y representa uma curva de degradação típica de ações combinadas de desprendimento, codestilação associada com o processo de respiração da planta, volatilização, fotodecomposição, hidrólise, oxidação e penetração; z representa uma curva de persistência do material penetrado, o qual é agora sujeito somente ao ataque metabólico e hidrolítico. Tais curvas idealizadas obviamente representam somas desses e talvez outros processos atuando simultaneamente com transições graduais de um estágio para outro.

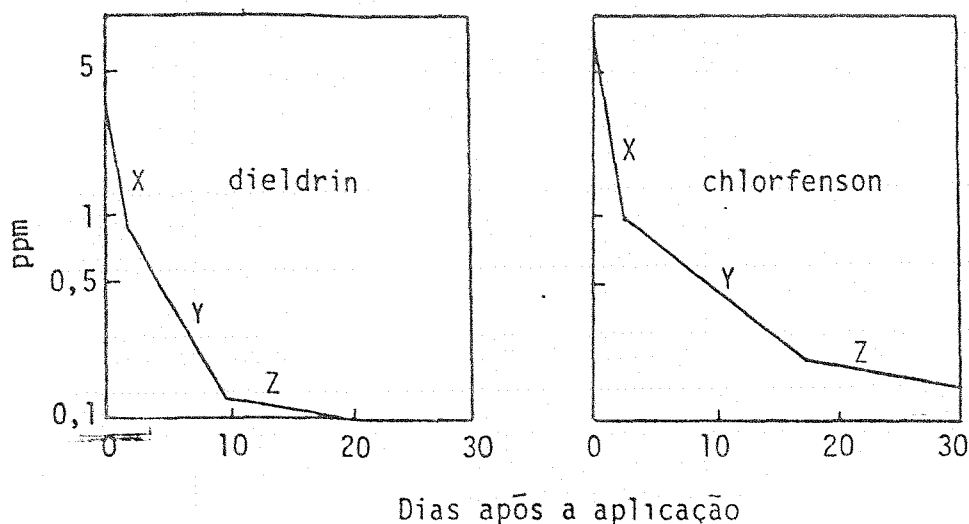


FIGURA 4. Demonstração gráfica do comportamento idealizado dos resíduos de dieldrin e chlorfenson em frutas cítricas (GUNTHER e BLINN, 1956).

Desde que frutas cítricas têm essencialmente superfícies cerosas descontínuas, produtos solúveis podem se dissolver nos componentes cerosos e oleosos da casca, onde eles podem ficar imutáveis por longos períodos (GUNTHER, 1969).

Resíduos penetrantes e degradantes (Y na Figura 4) tendem a desaparecer ou degradar em taxas, para cada composto e cada variedade, as quais são, aproximadamente, funções diretas das concentrações aplicadas dos produtos. Entretanto, a porcentagem ou decréscimos fracionais dos resíduos, com o tempo, são independentes, tanto da concentração inicial como das grandezas do depósito. Do mesmo modo, os resí

duos persistentes (z) também desaparecem ou são degradados a uma taxa constante, porém, mais vagarosa para cada composto e algumas vezes para cada variedade (GUNTHER e BLINN, 1955).

Segundo GUNTHER (1969), os processos de degradação e persistência geralmente seguem uma reação cinética de primeira ordem. Assim, curvas de degradação e persistência para um composto específico podem ser plotadas semilogaritmicamente como linhas retas do logaritmo do valor do resíduo (em ppm), contra o tempo decorrido desde o tratamento, como mostrado anteriormente na Figura 4, e exemplificado na Figura 5. Os resíduos na casca de frutas cítricas, geralmente exibem um comportamento curvilíneo não simétrico em escala aritmética e duas interessantes curvas (B e C) em escala semilogaritmica. A curva B é a curva de degradação e a C, a de persistência. A curva B representa o desaparecimento do produto inicialmente aplicado, ainda parcialmente na superfície, pelos processos de perda do depósito, ação de fatores atmosféricos e ataque metabólico; enquanto que a curva C representa o produto persistente, mas ainda vagarosamente degradado, que penetrou internamente às camadas cuticulares mais externas e é afetado apenas por ataque metabólico por agentes no interior dos tecidos da casca.

Segundo Ebeling (1963), citado por RIBAS (1976), os fatores envolvidos no desaparecimento dos resíduos de pesticidas podem ser divididos em dois grupos. No pri

meiro estão aqueles comuns a todos os pesticidas e são a natureza da planta tratada - as características de sua superfície e seu grau de desenvolvimento; a natureza da formulação do pesticida - grau e intensidade de penetração ou a tenacidade de seu depósito inicial; fatores que provocam a remoção dos depósitos superficiais, tais como chuva, vento, luz, umidade e ação mecânica. Esses fatores possuem grande influência nas fases de resíduo indicadas graficamente como x e y na Figura 4. Suas influências decrescem rapidamente após a eliminação dos depósitos iniciais embora alguns fatores como a temperatura e a luz continuem agindo durante todo o tempo. No segundo grupo, estão os fatores dependentes da natureza do produto, incluindo volatilização e decomposição química. Esses fatores afetam o desaparecimento dos resíduos nas fases x, y e z. Muitos pesticidas podem penetrar no tecido da planta e serem metabolizados ou então quimicamente alterados, afetando a quantidade e persistência dos resíduos.

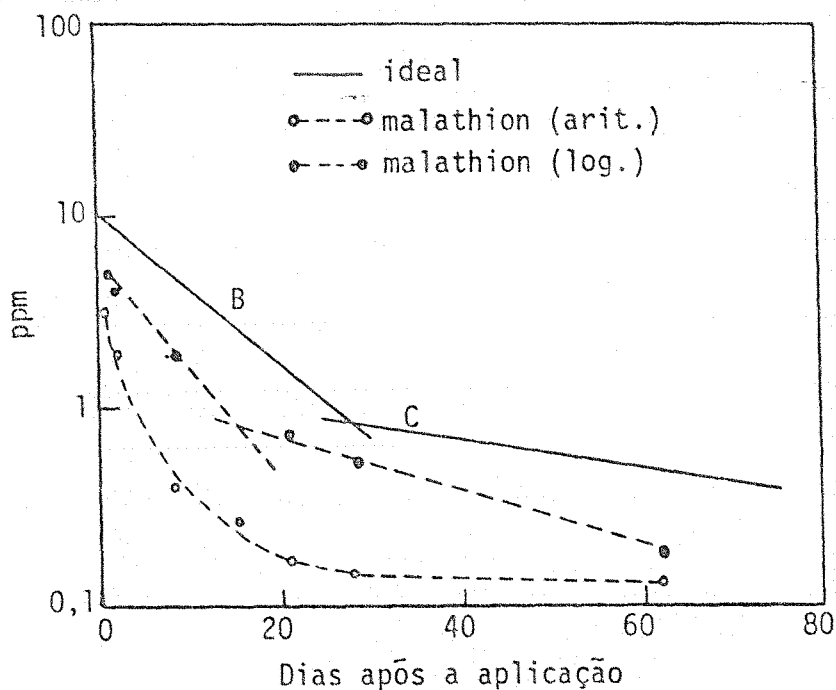


FIGURA 5. Curvas de degradação e persistência, idealizadas e ilustrativas, para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas de laranjas Valência (GUNTHER, 1969). O exemplo para malathion (dosa-gem: 3 lb PM 25%/100 gal) foi extraído pelo autor de GUNTHER e WESTLAKE (1968).

Uma das determinações importantes no estudo de resíduos de pesticidas é sem dúvida o valor da meia-vida de persistência dos mesmos. Segundo GUNTHER e BLINN (1955), meia-vida é usualmente definido como o tempo requerido para a metade de uma dada quantidade de material reagir (ou dissipa-r). Para um determinado composto em uma dada cultura, a meia-vida de persistência representa uma característica surpreendentemente constante e um valor útil em comparações da

persistência (longevidade) de vários pesticidas em uma cultura particular.

Para ilustrar a persistência comumente encontrado, na Tabela 1 estão listados alguns valores de meia-vida de persistência, em dias, de alguns inseticidas em cascas de frutas cítricas.

O assunto referente à penetração foi estudado também por GUNTHER e JEPPSON (1954) e por GUNTHER e BLINN (1955) que distinguiram três categorias de resíduos assim designados: extracuticular, cuticular e subcuticular. O primeiro é o resíduo aderente à camada de cera (deposito superficial); o segundo é o resíduo incrustado ou dissolvido nela e o terceiro é aquele presente abaixo desta camada.

2.2. Resíduos de pesticidas em frutas cítricas

No Brasil, somente agora estão surgindo trabalhos a esse respeito enquanto que nos Estados Unidos isso já vem acontecendo de longa data sendo a maioria deles realizado pela equipe de pesquisadores do Departamento de Entomologia da Universidade da Califórnia em Riverside.

O estudo pioneiro no Brasil sobre o comportamento de resíduos em frutas cítricas, foi realizado por RIGITANO (1979) que estudou a persistência de resíduos de ethion

TABELA 1. Valores de meia-vida de persistência, em dias, de alguns pesticidas sobre e no interior de cascas de frutas cítricas tratadas no campo.

Pesticida	Laranjas	Limões	Referência
azínphos methyl	355	38	Gunther <i>et alii</i> (1963) citados por GUNTHER (1969)
carbophenothion	42	22	GUNTHER <i>et alii</i> (1959)
chlordané	-	19	BLINN <i>et alii</i> (1959)
clorobenzilato	-	70	GUNTHER <i>et alii</i> (1955)
diazinon	17	13	Gunther <i>et alii</i> (1958) citados por GUNTHER (1969)
dicofol	200	125	GUNTHER <i>et alii</i> (1957)
dicrotophos	15	-	MURPHY <i>et alii</i> (1965) citados por GUNTHER (1969)
dieldrin	-	60	BLINN <i>et alii</i> (1959)
dimetoato	19	-	Gunther <i>et alii</i> (1965) citados por GUNTHER (1969)
ethion	42	30	GUNTHER <i>et alii</i> (1962a)
heptacloro	-	23	BLINN <i>et alii</i> (1959)
malathion	32	-	BLINN <i>et alii</i> (1959)
monocrotophos	13	-	WESTLAKE <i>et alii</i> (1970)
phenthoato	50	100	IWATA <i>et alii</i> (1977)
propargite	80	50	WESTLAKE <i>et alii</i> (1971a)

e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin, provenientes de plantas tratadas no campo com 400 ml de Ethiol 100 e 150 ml de Folithion 50 CE por 100 litros de água, gastando-se 1,7 litros de calda por planta. Os frutos foram amostrados e analisados aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias após a aplicação. O método de extração empregado foi adaptado do método de MÖLLHOFF (1967). Os valores de meia-vida de persistência obtidos para fenitrothion e ethion foram 89 e 50 dias, respectivamente. Não foram detectados resíduos nas polpas acima do limite de detecção do método.

Outro trabalho realizado no Brasil por CAMARGO (1980) estudou a degradação e persistência dos resíduos de carbophenothion e plentoate em cascas e polpas de laranjas Hamlin, oriundas de plantas tratadas no campo com 120 ml de Trithion 40 E e 200 ml de Cidial 50 E por 100 litros de água. Os frutos foram amostrados e analisados aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias para carbophenothion e ainda aos 147 dias para phenthoate. O método de análise dos resíduos foi adaptado de MÖLLHOFF (1967). Os valores de meia-vida de degradação e persistência de carbophenothion foram 13 e 36 dias e de phenthoate 9 e 172 dias respectivamente. Nas polpas dos frutos não foram detectados resíduos acima dos limites detectáveis, mostrando ocorrer uma penetração insignificante ou ausente nas partes comestíveis dos frutos.

A degradação e a persistência de carbopheno-

thion foram pesquisadas em cascas de laranjas baianinhas e limões siciliano por GUNTHER *et alii* (1959). O inseticida foi aplicado em dosagens variadas nas formulações pó molhável (1, 3 e 6 lb PM 25% por 100 galões) e concentrado emulsionável (0,6 lb de i.a. por 100 galões), sendo usados aproximadamente 1500 e 2500 gal/acre para limões e laranjas, respectivamente. As amostras de laranjas foram colhidas aos 1, 3, 7, 14, 21, 35, 42, 56 e 70 dias após a aplicação e as de limões aos 1, 6, 9, 15, 23, 29, 43 e 58 dias, as quais foram analisadas por dois métodos diferentes - método colorimétrico e cloro total. A análise de polpas revelou que o resíduo não excedeu a 0,02 ppm durante o período de estudo.

O comportamento dos depósitos e resíduos de phenthoate foi estudado por IWATA *et alii* (1977) em laranjas Valência e limões siciliano. O produto na formulação concentrado emulsionável foi aplicado na base de 7,5 lb de i.a./acre (100 e 1500 gal/acre para laranjas, 100 e 1250 gal/acre para limões). Outras dosagens utilizadas foram: 3,75 e 1,88 lb de i.a./acre com somente aplicações a alto volume. As amostras foram coletadas aos 3, 10, 17, 31, 45 e 56 dias após a aplicação e aos 10, 24 e 45 dias foram coletadas amostras que foram submetidas a lavagem no laboratório para simular a prática em "packing house". As amostras foram analisadas por cromatografia gás-líquido usando detector fotométrico de chama e detector de ionização de chama alcalina.

Esses autores observaram que:

a. os resíduos de phenthoate sobre e no interior das cascas de laranjas dissiparam rapidamente durante um período de quatro semanas após a aplicação;

b. os valores de meia-vida de persistência encontrados foram 50 e 100 dias, para cascas de laranjas e limões, respectivamente;

c. a dissipação em cascas de limões foi qualitativamente semelhante àquela em cascas de laranjas, porém, mais vagarosa;

d. a aplicação a baixo volume deixou mais resíduos nas cascas de limões e laranjas em comparação à aplicação correspondente mais diluída;

e. resíduos de phenthoate acima de 0,01 ppm não foram encontrados nas polpas de laranjas e limões;

f. o aumento nos níveis de resíduos devido à remoção de água no processamento de obtenção de ração para gado foi menor do que o esperado, mostrando uma perda aproximada de 44 a 58% durante o processamento;

g. a análise de frutas submetidas ao tratamento em "packing house" simulado, mostrou pequena redução nos níveis de resíduos.

GUNTHER *et alii* (1962a) estudaram a degradação e persistência de resíduos de ethion em cascas de limões sicilianos e de laranjas Valência. As análises das amostras foram feitas pelo método de absorção no infra-vermelho. A meia-vida de persistência encontrada em limões foi de 30 dias para a formulação pó molhável e 44 dias para a formulação concentrado emulsionável; em laranjas esses valores foram 42 e 25 dias, respectivamente. A lavagem dos frutos com detergentes, antes das análises não alterou, praticamente, os níveis de resíduos, demonstrando rápida penetração do produto.

A persistência de clorobenzilato em limões sicilianos foi pesquisada por GUNTHER *et alii* (1955), aplicando a formulação PM 25%, na base de 1 a 3 lb por 100 galões, gastando-se 1000 galões por acre. Os resultados obtidos para persistência mostram que a meia vida do produto foi de 60 a 80 dias sob condições de campo na casca de limões e que o acaricida não penetra em quantidades significativas na polpa dos frutos.

GUNTHER *et alii* (1957), estudaram a persistência de dicofol em laranja Valência e limões sicilianos, e encontraram os valores de meia-vida de 170 a 350 dias para laranjas e 120 e 150 dias para limões. Quantidades inexpressivas do produto foram encontradas na polpa dos frutos. O acaricida foi aplicado no campo na razão de 1,6 lb do PM 25% e

0,4 gal do CE 25% por 100 galões de água, gastando-se 1500 galões por acre. Os estudos incluíram determinações em laranjas lavadas e não lavadas colhidas aos 1, 5, 11, 15, 24, 43, 78 e 104 dias após a aplicação. A lavagem foi feita com detergente e os resultados mostraram que até os 40 dias após o tratamento os resíduos oriundos das duas formulações eram reduzidas através desta operação.

WESTLAKE *et alii* (1971b) estudaram a persistência dos resíduos de dialifos (Torak) sobre e no interior de laranjas Valência e limões siciliano. A meia vida de persistência obtida foi 40-60 dias nas laranjas e 60-80 dias em limões. Foram realizados à baixo volume na base de 5 e 10 lb/50 gal/acre e tratamentos a alto volume na razão de 40 e 80 g/800 gal/acre. As coletas de amostras foram feitas 3, 7, 14, 28, 42, 56, 79, 84, 104 e 125 dias após pulverização. As análises mostraram que os depósitos foram proporcionais à quantidade aplicada nos dois tipos de aplicação, sendo que a aplicação a baixo volume resultou num depósito igual ao do bro daquele correspondente a alto volume. A lavagem realizada em algumas amostras não alterou a taxa de resíduos, mostrando uma rápida penetração do produto na casca, mas não na polpa.

Os dados de análise de resíduos de cascas de laranja processados, em ração para gado, mostrou uma redução de 50% nos níveis de resíduos de dialifos quando as laranjas

eram amostradas 28 dias após a aplicação (WESTLAKE *et alii*, 1971b).

BLINN *et alii* (1959) estudaram a degradação e a persistência de resíduos de malathion em cascas e polpas de laranja Valência, após a aplicação do inseticida na razão de 3 lb da formulação PM 25% por 100 gal em aplicação a alto volume. A análise das amostras foi feita por método colorimétrico. A meia-vida da degradação e persistência obtidos foram 7 e 32 dias, respectivamente. Os níveis de resíduo na polpa dos frutos durante os 62 dias de amostragens nunca excederam a 0,04 ppm.

NIGG *et alii* (1979) também estudaram a degradação e persistência de malathion aplicado em variedades de citros na Flórida. O produto foi aplicado na base de 1,5 g i.a./l de água, pulverizando-se 38 litros por árvore. Foram realizadas três aplicações em intervalos de três semanas e as amostras colhidas 1, 3, 5, 7, 14 e 21 dias após a terceira aplicação. A meia-vida da degradação foi de 8 dias em todas as variedades ("grapefruit", limão, tangerina, "temple", e Valência) o que concorda com a meia-vida de 7 dias encontrado por BLINN *et alii* (1959), porém a meia-vida de persistência obtida na Flórida foi de 13,9 dias, o que indicaria que o malathion é duas vezes mais persistente na Califórnia.

O comportamento dos resíduos de alguns inseticidas em laranja Valência foi estudado por ATKINS Jr. *et*

alii (1961). Os valores de meia-vida de persistência encontrados foram de 50, 54, 42 e 2 dias para DDT, parathion, TDE e mevinphos, respectivamente e os de meia-vida de degradação foram 15 e 23 dias para parathion e TDE, respectivamente.

Resíduos de carbaryl foram determinados em cascas e polpas de limões e laranjas Valência por GUNTHER *et alii* (1962b), baseados nos resultados obtidos, eles determinaram os valores de meia-vida de persistência do produto nas cascas dos limões e das laranjas que foram 28 e 42 dias, respectivamente. As análises após a lavagem dos frutos mostram que os resíduos sobre as laranjas são largamente cuticulares. O produto foi aplicado no campo na base de 1 e 2 lb de Sevin PM 50%/100 gal, utilizando 1500 galões nos limoeiros e 2500 nas laranjeiras por acre. As análises dos resíduos foram feitas por colorimetria, não tendo sido estes, detectados na polpa.

GUNTHER *et alii* (1963) obtiveram uma meia vida de persistência para Guthion em casca de limões sob condições de campo de 30 a 38 dias e de 340 a 400 dias em laranja Valência. O inseticida foi aplicado na base de 4 lb de um PM 25% por 100 galões, utilizando-se 2500 gal/acre. A lavagem dos frutos provocou uma grande redução nos níveis de resíduo.

WESTLAKE *et alii* (1970) estudaram a persistên

cia de resíduos de monocrotophos em laranja Valência. A meia-vida de persistência nas cascas dos frutos para tratamentos a alto e baixo volume foram 13 e 16 dias, respectivamente. Na aplicação a alto volume utilizou-se 0,5 lb de Azodrin ("technical grade") em 100 gal, pulverizando-se 2000 gal/acre, enquanto que na aplicação a baixo volume empregou-se 1 lb/100 gal/acre. A lavagem dos frutos após a aplicação, indicou uma rápida penetração do inseticida no interior da casca. Na polpa dos frutos foram detectados apenas traços do pesticida.

A persistência de propargite em laranjas baianinha e limões siciliano foi estudada por WESTLAKE *et alii* (1971a). Os autores determinaram uma meia-idade de persistência da ordem de 80 a 50 dias em laranjas e limões, respectivamente. A lavagem das laranjas reduziu de 12 a 20% os níveis de resíduos em amostras de laranja colhidas aos 7 e 28 dias após a aplicação e não houve efeito em amostras colhidas aos 75 dias, enquanto que em limões não houve redução através das lavagens. O produto foi aplicado na base de 0,6 lb i.a./100 gal de água.

Resíduos de phosalone foram determinados em laranjas Valência por WESTLAKE *et alii* (1972), que encontraram uma meia-vida de persistência de 40-45 dias. Cerca de metade dos resíduos da casca foram removidos por lavagem indicando baixa penetração do produto mesmo após 35 dias da

aplicação. O produto foi aplicado na dosagem de 0,5 e 1,0 "pint" de um phosalone 3 lb/gal CE (6 e 3 oz de phosalone técnico) em 100 gal, aplicando-se 25 gal de calda por árvore.

O comportamento dos resíduos de phosphamidon sobre e no interior de laranjas, limões e "grapefruit", foi estudado por WESTLAKE *et alii* (1973b), que obtiveram através das análises, uma meia-vida de degradação de 3-5 dias e 10-12 dias de meia-vida de persistência. Os autores utilizaram no trabalho as dosagens de 0,5 a 1,5 lb i.a./acre.

ALBACH e LIME (1976) aplicaram uma mistura de inseticidas e acaricidas (azinfos metil, carbofenothion, ethion, parathion, malathion, dioxation, dimetoato, dicofol e chlorobenzilato) em laranjas "Marrs" e analisaram os resíduos por cromatografia gas-líquido usando detector de captura eletrônica para dicofol e chlorobenzilato e para os demais o detector de ionização de chama alcalina. As amostras foram feitas 1, 7 e 21 dias após a aplicação dos produtos, e, foram analisados, frutos que não sofreram lavagem, frutos que foram lavados, e um purê produzido da fruta toda. Os resultados mostraram que a laranja reduziu os níveis de resíduo em taxas que variavam de 8 a 35% e o processamento do purê reduziu os níveis em 71 a 95% em relação aos frutos não lavados.

IWATA *et alii* (1979) estudando o comportamento de methidathion (Supracide) aplicado em laranjeiras, na

Califórnia, encontraram os valores de 4 e 9 dias para a meia-vida da degradação e persistência, respectivamente.

2.3. Resíduos de pesticidas em produtos cítricos

2.3.1. Sucos de frutas cítricas

As tolerâncias para defensivos agrícolas em frutas cítricas, tanto no mercado interno como no externo, são baseadas na fruta toda. Porém, devido ao interesse dos pesquisadores em avaliar o grau de penetração deles nas frutas, as cascas e polpas são separadas e analisadas separadamente.

Segundo GUNTHER (1969), o resíduo encontrado na polpa lavada livre de albedo, pode ser considerado como penetrado no suco, enquanto a fruta estava intacta. Os sucos preparados por meio de prensas mecânicas, rolos conjugados, etc., conterá um pouco dos óleos de citros, que é um fator concentrador de resíduos. Desde que muitos inseticidas são muito solúveis em óleos de citros e uma vez que os resíduos penetrados desses pesticidas são grandemente encontrados nas bolsas de óleo da casca, torna-se claro que sucos preparados no laboratório, apenas separando-se a polpa da casca, devam ser mais isentos de resíduos de pesticidas do

que aqueles preparados por prensas mecânicas. Os dados da Tabela 2, demonstram esta diferença de "contaminação". Os resíduos de DDT e parathion em sucos obtidos por prensas indubitavelmente originam-se de óleo, enquanto que o de chlorfenson pode ter penetrado na polpa de frutas tratadas.

Porém, segundo Swisher (1969) citado por GUNTHER (1969), os extratores de sucos modernos incorporam muito pouco do óleo das cascas e além disso, métodos recentes de processamento de sucos podem envolver (se for o caso) a remoção do óleo por centrifugação a alta velocidade.

Os efeitos da concentração a vácuo (acima de 72^o Brix) sobre resíduos de pesticidas que podem estar presentes em sucos comerciais não são conhecidos, exceto para parathion (Tabela 2). Pode ser suposto, todavia, que esse processo de destilação a vapor possa remover um pouco dos resíduos presentes (GUNTHER, 1969).

2.3.2. Rações para gado

Os resíduos de pesticidas encontrados em rações para gado feitas no laboratório a partir de cascas e bagaço de frutas cítricas são testados na Tabela 3.

A casca toda, como extraída dos frutos normalmente possui um teor de 70 a 85% de umidade e fornece o resi

TABELA 2. Resíduos de alguns inseticidas em sucos de frutas cítricas (GUNTHER, 1969).

Inseticida	Fruta	Nº de amostras	Modo de preparação ^a	Resíduo máximo (ppm)	
				Casca ^b	Suco ^b
aldrin	laranjas	2	Com.	-	< 0,1
aramite	laranjas	4	Com.	-	< 0,1
azinphos methyl	limões	15	Lab.	14	< 0,1
	laranjas	30	Lab.	19	< 0,1
carbaryl	limões	7	Lab.	21	< 0,2 ^c
	laranjas	7	Lab.	19	< 0,2 ^c
carbophenothion	limões	36	Lab.	23	0,02
	laranjas	36	Lab.	21	0,02
clordane	limões	21	Lab.	9,0	< 0,1
clorfenson	limões	11	Lab.	6,4	0,4
	laranjas	12	Lab.	2,3	< 0,1
	laranjas	3	Com.	-	0,4
clorobenzilato	limões	36	Lab.	20	< 0,2
DDT	laranjas	26	Lab.	10	< 0,1
	laranjas	26	Com.	-	< 5
diazinon	limões	11	Lab.	12	< 0,1
	laranjas	14	Lab.	4,4	< 0,1
dicofol	limões	19	Lab.	16	0,05
	laranjas	56	Lab.	11	0,15
dicrotophos	laranjas	63	Lab.	7,2	< 0,1

- continua -

TABELA 2. continuação

Inseticida	Fruta	Nº de amos- tras	Modo de prepa- ração ^a	Resíduo máximo (ppm)	
				Casca ^b	Suco ^b
dieldrin	limões	5	Lab.	6,8	< 0,1
	laranjas	33	Lab.	0,8	< 0,1
	laranjas	6	Com.	-	< 0,1
dimetoato	laranjas	60	Lab.	16	< 0,1
dioxathion	limões	40	Lab.	25	0,03
	laranjas	40	Lab.	9,7	0,03
EPN	laranjas	2	Lab.	3,1	< 0,1
	laranjas	9	Comb.	-	< 0,1
ethion	limões	15	Lab.	10	< 0,2
	laranjas	16	Lab.	32	< 0,2
heptachlor	limões	12	Lab.	10	< 0,2
malathion	limões	6	Lab.	4,8	0,03
	laranjas	77	Lab.	4,1	0,1
parathion	limões	8	Lab.	3,8	< 0,05
	laranjas	54	Lab.	6,0	< 0,05
	laranjas	116	Comb.	-	0,4 ^d
	laranjas	16	Comb. ^e	-	2,0
propargite	laranjas	10	Lab.	9,0	< 0,2
tetradifon	limões	27	Lab.	11	< 0,03
	laranjas	21	Lab.	11	< 0,03

a - Lab. = Laboratório, Com. = Comercial

b. - preparada no laboratório, os valores para casca e suco são das mesmas frutas, aproximadamente 30 dias após o tratamento.

c - também, < 0,1 ppm de α - naftol

d - média 0,1 ppm

e - concentrado congelado comercial

TABELA 3. Resíduos de pesticidas em rações para gado, preparadas no laboratório, a partir de cascas e bagaço de frutas-cítricas provenientes de plantas que receberam tratamentos comerciais (GUNTHER, 1969).

Inseticida	Fruta	Resíduos (ppm)		
		casca (nº de amostras)	ração úmida (nº de amostras)	ração seca (nº de amostras)
azinphos methyl	limões	9,4 ± 0,4(6) ^a	3,5 ± 0,3(6)	5,6 ± 0,7(4)
	laranjas	4,3 ± 0,1(3) ^a	0,7 ± 0,1(3)	1,4 ± 0,3(3)
	laranjas	1,7 ^b	-	-
carbaryl	laranjas	15,9 ± 2,2(6) ^a	1,6 ± 0,2(6)	2,0 ± 0,7(5)
	laranjas	3 - 13(6) ^{c,d}	-	1 - 10(6)
	limões	4 - 12(4) ^c	-	7 - 14(8)
	laranjas	5 - 9(11) ^c	-	8 - 17(11)
	laranjas	1,3 ± 0,1(6) ^a	0,5 ± 0,0(6)	1,3 ± 0,1(6)
dicrotophos	laranjas	8,6 ± 0,6(6) ^b	7,3 ± 0,1(6)	2,4 ± 0,2(6)
	laranjas	3,9 ± 0,7(3) ^a	-	4,2 ± 0,3(3)
	laranjas	4,7 ± 0,5(4) ^a	2,6 ± 0,4(4)	2,9 ± 0,6(6)
dimetoato	limões	7,6 ± 0,4(6) ^a	-	41,6 ± 2,6(4)
	laranjas	2,6 ± 0,3(6) ^b	-	2,1 ± 0,1(6)
DN-111	laranjas	1,6 ± 0,3(10) ^a	1,1 ± 0,2(6)	0,9 ± 0,2(3)
	laranjas	4,8 ± 0,4(3) ^a	-	1,1 ± 0,2(3)
ethion	laranjas	7,0 ± 0,2(5) ^a	< 0,2(5)	< 0,2(5)
	laranjas	3,8 ± 0,2(4) ^a	1,0 ± 0,3(6)	1,0 ± 0,2(6)
malathion	limões	1 - 5(6) ^{c,d}	-	1 - 6(6)
	laranjas	1 - 6(18) ^{c,d}	-	1 - 10(30)
morestan	laranjas	4,5 ± 0,3(6) ^a	2,5 ± 0,2(6)	3,4 ± 0,1(6)
	limões	16,6 ± 0,4(2) ^a	-	0,5 ± 0,0(3)
parathion	laranjas	10,7 ± 0,2(13) ^a	0,8 ± 0,2(10)	0,8 ± 0,3(10)

a - aproximadamente 30 dias após o tratamento

b - aproximadamente 15 dias após o tratamento

c - após muitos anos, várias datas de coletas após a aplicação

d - várias datas de coletas após a aplicação.

duo na "casca"; a casca submetida a um tratamento com cal e prensada, com mais ou menos 40% de umidade fornece o resíduo na "ração úmida" e um fator de concentração de quatro vezes deste estágio para produto final; dessa maneira, o fator potencial de concentração de resíduos de cascas frescas para a ração pronta é de 8 vezes. Assim, os resíduos na casca multiplicado por 8, aproximaria o resíduo máximo que pode ocorrer no produto final seco. Desde que a casca representa de 1/3 a 1/5 o peso da fruta fresca, multiplicando-se o resíduo da fruta toda por 32 seria obtido uma estimativa do resíduo máximo que poderia ser encontrado na ração feita a partir dessas frutas (GUNTHER, 1969).

Entretanto, como pode ser visto na Tabela 3, essa previsão de resíduo total final nunca aconteceu com os inseticidas avaliados. Ao contrário, há usualmente grandes perdas durante a preparação desse produto, durante as operações de tratamento com cal e secagem. Um exemplo extremo dessa Tabela é o malathion que é praticamente perdido totalmente durante a operação de tratamento com cal. Dos dados apresentados, outros inseticidas que não toleram o tratamento com cal são: azinphos methyl, carbaryl e dicofol. Esse processamento destrói grande parte do DDT, ethion, propargite e parathion. Os resíduos de dioxathion suportam todo o procedimento sem maiores perdas (GUNTHER, 1969).

As informações a respeito da diminuição dos

níveis de resíduos pelas operações de processamento podem ser muito úteis no estabelecimento de tolerâncias em alimentos processados e não processados, além de servirem na avaliação das possibilidades de alimentos contaminados com níveis de resíduos acima da tolerância, mas que podem ser reduzidos a níveis aceitáveis pelo processamento (LISKA e STADELMAN, 1969).

2.4. Dialifos

Dialifos é um produto clorofosforado, cujo nome químico é 0,0-dietil 5-(2-cloro-1-ftalimidoetil) ditiofosfato (Figura 8). Segundo NAKANO *et alii* (1977), possui valores de DL₅₀ oral de 43 a 53 mg/kg para ratos albinos e DL₅₀ dérmica de 145 mg/kg para coelhos.

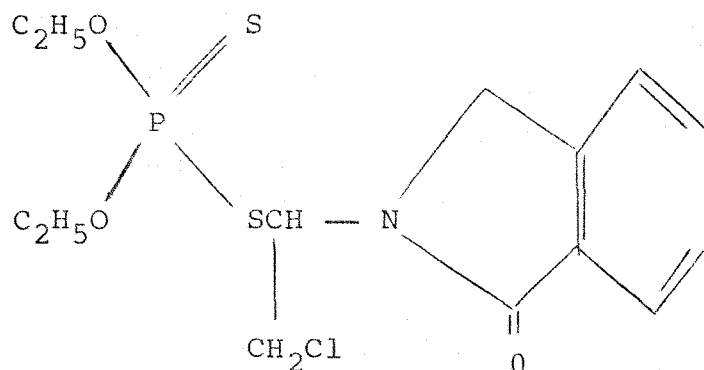


FIGURA 6. Fórmula plana de dialifos.

A Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985, do MINISTÉRIO DA SAÚDE (1985) estabelece em 3 ppm o limite de tolerância de dialifos em citrus e um período de carência de 28 dias.

2.5. Dimetoato

O dimetoato é um pesticida organofosforado cujo nome químico é 0,0 - dimetil S - (N-metilcarbomoilmetil) ditiofosfato (Figura 7).

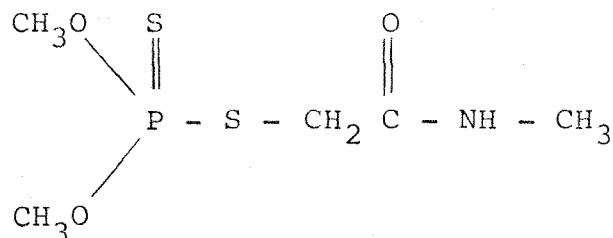


FIGURA 7. Fórmula plana do dimetoato

Segundo NAKANO *et alii* (1977) é um produto inseticida e acaricida com modo de ação por contacto e sistêmica. A toxicidade expressa em valores de DL₅₀ é de 250 a 500 mg/kg (oral, ratos albinos) e 150 a 1150 mg/ka (dermica, ratos albinos).

De acordo com CAVERO *et alii* (1976), para o

controle de cochonilhas e pulgões na citricultura, o produto deve ser usado na concentração de 75-100 ml da formulação CE 50% por 100 l de água e no controle de ácaros, moscas das frutas e trips, deve ser usado na concentração de 50-75 ml da mesma formulação CE 50% por 100 l de água.

A Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985, do MINISTÉRIO DA SAÚDE (1985) estabelece em 2 ppm o limite de tolerância de dimetoato em citrus e um período de carência de 3 dias.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instalação do experimento

O presente experimento foi instalado no município de Cordeirópolis, SP, na Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, com o uso da variedade Hamlin em pomar de nove anos de idade em espaçamento 7 x 7 m, constando de 2 tratamentos e 3 repetições, para um total de 6 parcelas. Cada parcela constou de 3 plantas.

A instalação deu-se em 06.03.1981, ocasião em que os frutos da variedade de laranja em referência estavam em fase inicial de maturação. Os produtos empregados e suas dosagens foram: dialifos (Torak E 48) 1500 g p.a./ha e dimetoato (Rogor E 50) 1400 g p.a./ha. As diluições feitas foram 230 ml de Torak E 480 e 200 ml de Rogor E 50 por 100 litros de água.

Utilizou-se um pulverizador costal motorizado marca Jacto e procurou-se molhar cada planta uniformemente até o início do escorrimento, para o que foram gastos em média 3,4 litros de calda por planta. Na preparação da calda utilizou-se o espalhante adesivo Colombina na quantidade de 4 ml/10 litros de água.

Os frutos foram amostrados aos 3, 7, 14, 25, 40, 66 e 105 dias após a aplicação. Na operação de amostragem foram coletados 32 frutos ao acaso de cada parcela, os quais foram acondicionados em sacos de papel. No laboratório as cascas foram separadas das polpas com auxílio de um descascador de alumínio (GUNTHER, 1969). Com auxílio de um vazador de metal de 2 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento, foi retirado um cilindro de polpa de cada laranja.

As cascas foram moídas em moedor marca Lico e o material obtido foi homogeneizado. Em seguida, procedeu-se à pesagem de 50 g de cascas e 100 g de polpas, em duplicata. As amostras foram, então, acondicionadas em sacos de polietileno e mantidas em congelador a -20°C , até o momento de serem analisadas (no máximo 1 semana).

A preparação das amostras dessa maneira, seguiu basicamente àquela proposta por GUNTHER (1969).

3.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos

A fim de se estabelecer o limite de detecção e a porcentagem de recuperação de dialifos e dimetoato em cascas e polpas de laranjas pelos métodos analíticos empregados, amostras de 50 g de cascas e 100 g de polpas preparadas de maneira idêntica àquelas provenientes de plantas tratadas, foram fortificadas de modo a se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005 ppm para ambos materiais. As determinações foram feitas em duplicata.

O método de análise de resíduos foi adaptado daquele desenvolvido por STORHERR *et alii* (1971). As amostras (cascas ou polpas), são submetidas à extração com acetona; em seguida é feita partição em diclorometano. A limpeza do extrato é efetuada em coluna de carvão, sendo a eluição procedida com uma mistura de acetona + diclorometano. Segue-se a determinação quantitativa feita em cromatógrafo à gás equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA).

3.2.1. Reagentes

- Acetona - PA - ACS, destilada em destilador de vidro;
- diclorometano - PA - ACS, destilado em destilador de vidro;

- carvão ativado - Riedel de Haen AG18 003;
- terra de silícia - Merck 10601;
- Seasorb S-120 - Fisher Scientific;
- padrões analíticos de dialifos e dimetoato.

3.2.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

- cromatógrafo CG - modelo 3700, equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA);
- coluna cromatográfica - vidro, diâmetro de 1/8", com comprimento de 1,8 m e empacotada com 2,5% SE 30/ chromosorb WHP;
- coluna cromatográfica - vidro, diâmetro de 1/8", com comprimento de 1,8 m e empacotada com 10% DC 200/chrom.W, AW-DMCS;
- evaporador rotativo a vácuo - marca Büchi;
- liquidificador - marca Walita;
- bomba pneumática - marca GE (1/4 HP);
- micro-seringa (10 µl) - marca Hamilton;
- coluna cromatográfica - vidro 20 x 300 mm, porosidade grossa, provida com torneira de Teflon;
- frascos redondos 500 ml, \$24/40;
- funil de separação - 500 ml;
- funil de Buchner - 100 mm de diâmetro;
- quitassato - 500 ml de capacidade;

- adaptador de vácuo - Kontes K-205 000, \$ 24/40;
- provetas graduadas - 100 e 250 ml;
- erlenmeyers - 250 ml;
- pipetas: 1, 2, 5 e 10 ml;
- tubos de centrifuga graduados - 15 ml;
- papel de filtro Wahtman nº 5;
- rolha de cortiça.

3.2.3. Marcha analítica

A - Extração

A.1. Cascas

- A.1.1. Pesar 50 g do material a ser analisado, juntar 150 ml de uma solução de acetona + água (120 + 30) e homogeneizar por três minutos.
- A.1.2. Filtrar em funil de Büchner através de papel de filtro com auxílio de vácuo.
- A.1.3. Lavar os conteúdos do copo do liquidificador e os do funil de Büchner com acetona suficiente para 200 ml no quitassato.
- A.1.4. Tomar metade do filtrado como alíquota, correspondente a 25 g de material e transferi-la para um funil de

separação de 500 ml, juntar 100 ml de diclorometano , agitar vigorosamente por 30 segundos e deixar em repouso até a separação das fases.

A.2. Polpas

A.2.2. Pesar 100 g de material a ser analisado, juntar 150 ml de acetona e homogeneizar por três minutos.

A.2.2. Medir em proveta graduada o volume total e anotar.

A.2.3. Filtrar em funil de Büchner, através de papel de filtro com auxílio de vácuo.

A.2.4. Tomar uma alíquota correspondente à metade do volume total medido em proveta e transferi-la para um funil de separação de 500 ml, juntar 100 ml de diclorometano, agitar vigorosamente por 30 segundos e deixar em repouso até a separação das fases.

B. Limpeza do extrato

B.1. Preparar uma coluna cromatográfica de 20 x 300 mm da seguinte maneira: conectando-se a coluna a um adaptador de vácuo, através de uma rolha furada, e este a um balão de 500 ml, colocar 1 g de celite 545 (terra de sílica Merck, 10601), ligar à linha de vácuo e fazer acomo

dação com leves batidas de uma régua de madeira, fechar o vácuo; 6 g da mistura adsorvente que tem a proporção de 2:1:2, respectivamente carvão ativado Riedel de Haen AG 18003, Seasorb S-120 e celite 545, ligar à linha de vácuo e fazer nova acomodação com outras batidas leves, e 1,0 cm de areia lavada de construção.

- B.2. Pré-umidecer a coluna com 25 ml de uma solução acetona + diclorometano (1 + 1), eluir com auxílio de vácuo e descartar.
- B.3. Transferir a camada orgânica inferior proveniente do funil de separação para a coluna cromatográfica, como acima preparada, e eluir na velocidade de 80 - 120 gotas por minuto.
- B.4. Extrair a camada aquosa do funil de separação com mais 2 x 10 ml de diclorometano, porém essas vezes apenas com leve agitação, transferindo cada fração para a coluna de limpeza, ao tempo em que a fração anterior tenha penetrado o nível da areia na coluna.
- B.5. Finalmente, eluir a coluna com mais 120 ml da mistura acetona + ciclorometano (1 + 1), recolhendo todos os eluados em um frasco redondo de 500 ml de capacidade.
- B.6. Evaporar em evaporador rotativo a vácuo em banho maria a 55-65°C até aproximadamente 2 a 5 ml; evaporar o rema

nescente do solvente com auxílio de vácuo.

C. Determinação Quantitativa

C.1. Diluir os resíduos provenientes de B.6 lavando o frasco redondo com exatamente 5 ml de acetona e recolher a lavagem em tubo de centrifuga graduado.

C.2. Injetar alíquotas no cromatógrafo.

C.3. Condições de operação do cromatógrafo.

C.3.1. Para análise de resíduos de diálifos:

Coluna: vidro, comprimento 1,8 m, diâmetro 1/8", fase líquida SE 30 - 2,5%, suporte chromosorb WHP.

Temperaturas: coluna (t_c) = 240°C

vaporizador (t_v) = 250°C

detector (t_d) = 290°C

Fluxos dos gases: N₂ = 35 ml/min

ar = 210 ml/min

H₂ = 30 ml/min

Tempo de retenção: 5 minutos e 50 segundos.

C.3.2. Para análise de resíduos de dimetoato:

Coluna: vidro, comprimento 1,8 m, diâmetro 1/8", fase líquida DC 200 - 10%, suporte chromosorb W, AW-DMCS.

Temperaturas: coluna (t_c) = 215°C

vaporizador (t_v) = 220°C

detector (t_d) = 280°C

Fluxos dos gases: N₂ = 35 ml/min

ar = 210 ml/min

H₂ = 30 ml/min

Tempo de retenção: 3 minutos e 45 segundos.

C.4. Cálculo dos resíduos

C.4.1. Resíduos em cascas

$$\text{resíduos em ppm} = \frac{m_p \times A_a}{5 \times A_p \times V_i} \alpha$$

onde:

m_p = massa injetada ao padrão em ng;

A_a = área do pico da substância na amostra em mm²;

A_p = área do pico da substância no padrão em mm²;

V_i = volume da injeção da amostra em µl.

C.4.2. Resíduos em polpas

$$\text{resíduos em ppm} = \frac{m_p \times A_a}{10 \times A_p \times V_i}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Limites de detecção e porcentagens de recuperação do método

Os resultados obtidos de porcentagens de recuperação em amostras de cascas e polpas fortificadas são mostrados na Tabela 4.

Como pode ser observado pelos resultados obtidos, em todos os níveis de fortificação efetuados com dialifos, houve porcentagem de recuperação variável de 70 - 124%. Ficou estabelecido o limite de detecção de 0,01 ppm em cascas e polpas; abaixo deste valor as impurezas, interferentes, nas condições de análises efetuadas, dificultam a quantificação dos picos nos cromatogramas.

As análises das fortificações efetuadas com dimetoato revelaram porcentagens de recuperação variável de

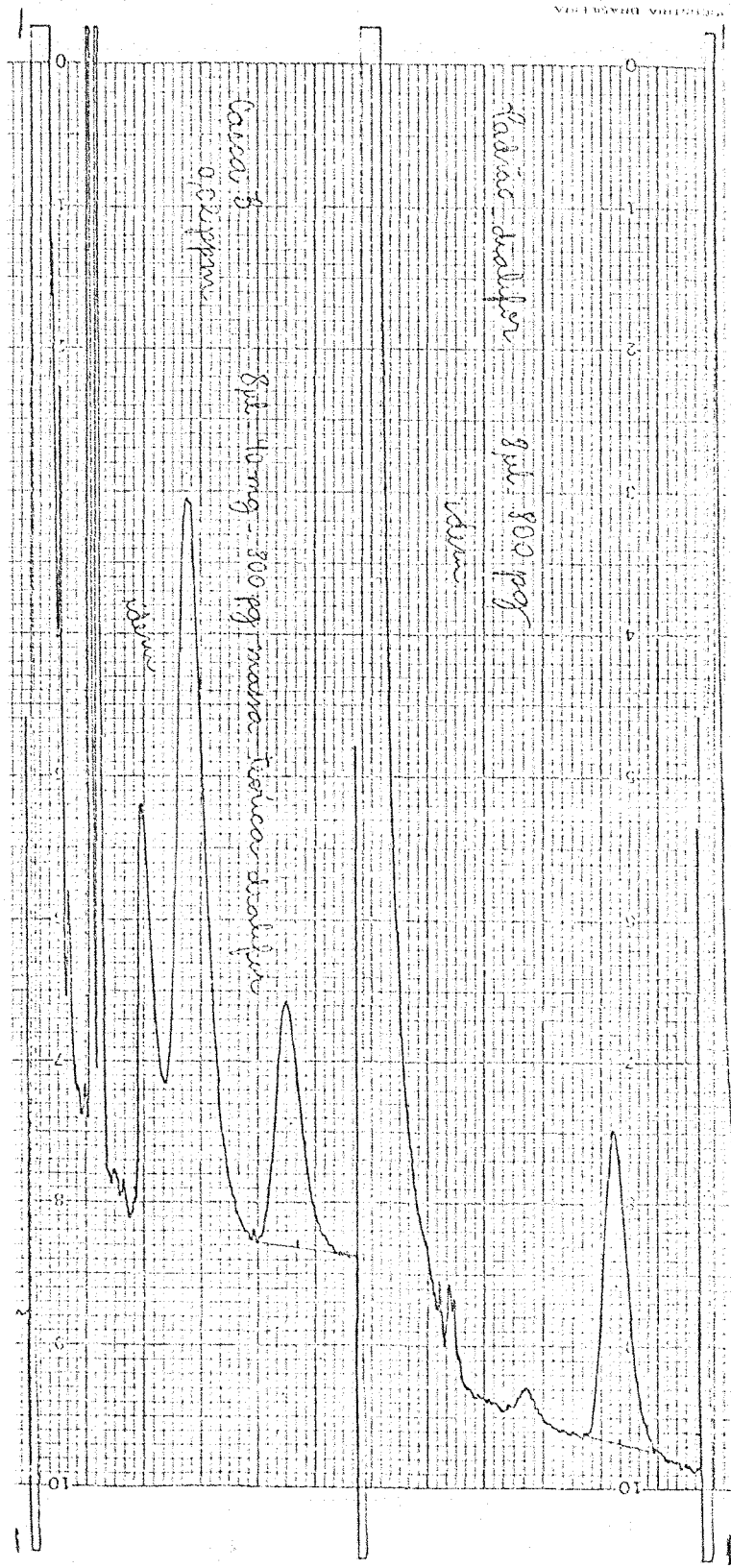
72-128%. O limite de detecção desse inseticida em cascas e polpas ficou estabelecido em 0,01 ppm, porque abaixo deste valor as impurezas interferentes nas condições de análises executadas dificultam a quantificação dos picos nos cromatogramas. Cromatogramas típicos de amostras fortificadas são apresentadas nas figuras 8, 9, 10 e 11.

TABELA 4. Porcentagens de recuperação de dialifos e dimetoato, pelo método de STORHERR *et alii* (1971), em cascas e polpas de laranjas fortificadas.

Material	Inseticida	Nível de fortificação (ppm)					
		1	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Casca	dialifos	96	116	87	70	122	< LD*
		124	107	78	81	74	< LD
	dimetoato	102	105	77	95	91	< LD
		128	116	123	90	98	< LD
Polpa	dialifos	117	99	76	88	97	< LD
		86	92	88	75	71	< LD
	dimetoato	103	85	115	91	72	< LD
		89	119	123	72	78	< LD

(*) LD = limite de detecção

Assim, o método de STORHERR *et alii* (1971) modificado mostrou-se altamente satisfatório para análise desses dois fosforados em cascas e polpas de laranjas.



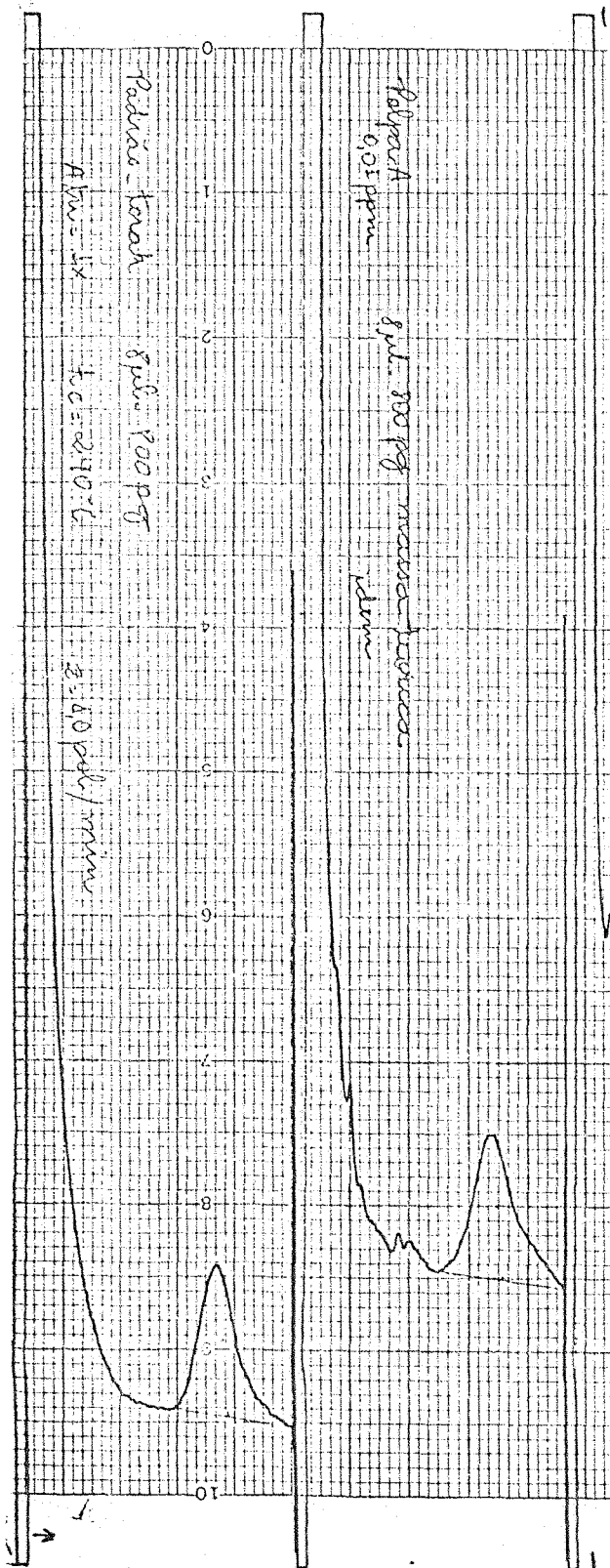
Condições de
operação

Atn = 1 X

Z = 0,5 pol/min

CC = 10^{-8} A

FIGURA 8. Cromatogramas típicos da amostra de casca fortificada com 0,02 pp de dialifos e padrão (800 pg).



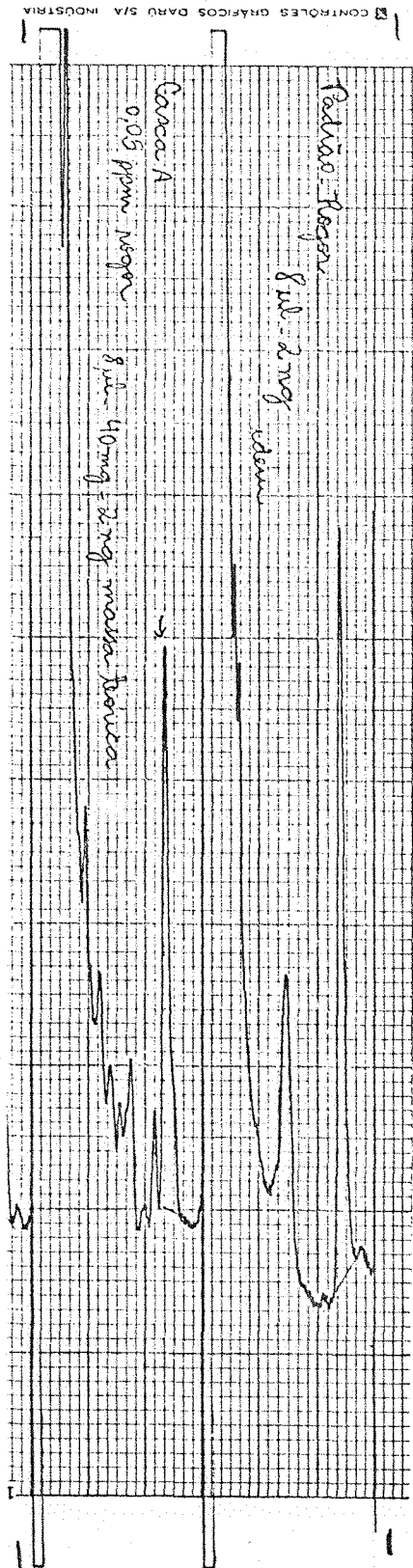
Condições de
operação

Atn = 1 X

z = 1,0 pol/min

CC = 10^{-8} A

FIGURA 9. Cromatogramas típicos da amostra de polpa fortificada com 0,01 ppm de dialifos e padrão (800 pg).



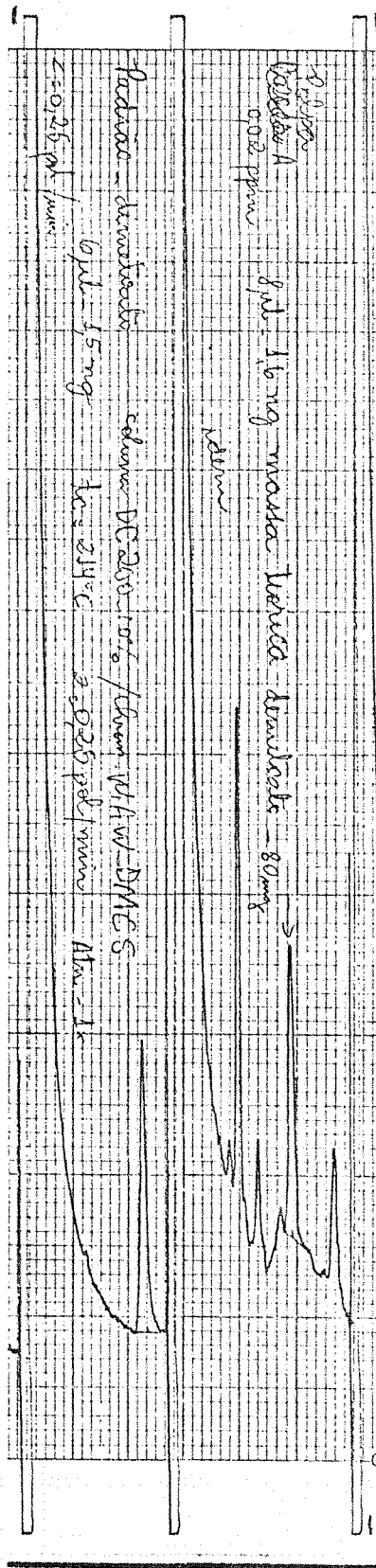
Condições de
operação

Atn = 1 X

z = 0,25 pol/min

CC = 10^{-8} A

FIGURA 10. Cromatogramas típicos da amostra de casca fortifi-
cada com 0,05 ppm de dimetoato e padrão (2 ng).



Condições de
operação

z = 0,25 pol/min

CC = 10^{-8} A

FIGURA 11. Cromatogramas típicos da amostra de polpa fortificada com 0,02 ppm de dimetoato e padrão (1,5 ng).

4.2. Resíduos de dialifos e dimetoato nas cascas e polpas dos frutos

Os resultados obtidos nas análises de frutos provenientes de plantas tratadas no campo são apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Pelas observações das Tabelas 5 e 6, verifica-se que os níveis de resíduo de dialifos nas cascas foram sempre superiores aos de dimetoato, cerca de 1,3 vezes na primeira colheita das amostras (depósito), porém aumentando para 35 vezes na última, mostrando sempre uma tendência de persistência crescente a cada coleta. Isso significa que os resíduos de dialifos são mais persistentes do que os de dimetoato nas cascas das frutas, o que pode ser devido a maior afinidade daqueles com os componentes da casca e glândulas de óleo, ou maior degradação seja por fatores climáticos ou enzimáticos da planta dos resíduos de dimetoato.

Como pode ser observado houve detecção de resíduos na parte comestível das frutas até a coleta, realizada aos 66 dias para os de dialifos e até a de 40 dias para os de dimetoato, indicando limites variáveis de 0,010 a 0,029 ppm para os resíduos do primeiro e de 0,010 a 0,062 ppm para os do segundo. Isso significa que houve penetração dos residuos através da casca e do albedo das frutas, e que embora essa penetração seja um fato ela é feita a níveis muito baixos, o que indica ser a casca, funcionalmente, uma grande

TABELA 5. Resíduos de dialifos, expressos em ppm, na casca e na polpa de laranjas provenientes de plantas pulverizadas com 230 ml de Torak E 48 por 100 litros de água.

Dias após a aplicação		Repetições			Média
		A	B	C	
3	casca	5,25 5,87	5,73 5,49	4,44 5,47	5,37 ± 0,507
	polpa	0,021 0,013	0,019 0,029	0,020 0,022	0,021 ± 0,005
7	casca	4,77 5,66	1,91 4,16	3,28 5,38	4,19 ± 1,41
	polpa	N.D.* 0,010	0,010 0,014	0,018 0,027	0,016 ± 0,007
14	casca	4,45 4,84	7,69 5,28	4,97 4,84	5,34 ± 1,179
	polpa	0,018 N.D.	N.D. N.D.	0,016 0,013	0,016 ± 0,003
25	casca	5,46 4,69	4,94 4,54	4,15 4,21	4,67 ± 1,09
	polpa	0,011 0,017	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0,014 ± 0,004
40	casca	5,43 3,52	3,73 2,94	1,95 1,64	3,206 ± 1,37
	polpa	0,014 N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	0,014
66	casca	3,23 2,28	2,91 3,33	2,76 2,32	2,805 ± 0,19
	polpa	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. 0,014	0,014
105	casca	1,80 2,19	1,75 1,94	1,67 1,94	1,88 ± 0,033
	polpa	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D.

* N.D. = Não detectável, ou resíduos inferiores a 0,01 ppm.

TABELA 6. Resíduos de dimetoato, expressos em ppm, na casca e na polpa de laranjas provenientes de plantas pulverizadas com 200 ml de Rogor E 50 por 100 litros de água.

Dias após a aplicação		Repetições			Média
		A	B	C	
3	casca	3,06 4,01	4,54 3,97	4,66 4,20	4,07 ± 0,568
	polpa	0,043 0,040	0,058 0,057	0,033 0,028	0,043 ± 0,026
7	casca	2,78 2,53	3,47 3,36	3,64 3,14	3,15 ± 0,27
	polpa	0,051 0,052	0,036 0,035	0,039 0,062	0,046 ± 0,011
14	casca	1,73 1,49	1,34 1,61	1,42 1,49	1,51 ± 0,139
	polpa	0,022 0,029	0,018 0,029	0,020 N.D. *	0,024 ± 0,005
25	casca	1,89 2,18	1,18 1,64	1,16 0,84	1,48 ± 0,506
	polpa	0,021 0,038	0,016 0,015	0,014 0,014	0,019 ± 0,009
40	casca	0,70 0,49	0,06 0,59	0,51 0,37	0,45 ± 0,22
	polpa	N.D. 0,010	N.D. 0,016	N.D. N.D.	0,013 ± 0,004
66	casca	0,041 0,077	0,32 0,36	0,21 0,27	0,21 ± 0,13
	polpa	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D.
105	casca	0,048 0,052	0,057 0,083	0,025 0,062	0,054 ± 0,018
	polpa	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D. N.D.	N.D.

* N.D. = Não detectável ou resíduos inferiores a 0,01 ppm.

barreira contra a penetração dos resíduos, conforme cita GUNTHER (1969).

As Figuras 12 e 13 mostram as curvas de degradação e persistência de dialifos e dimetoato, respectivamente, sobre e no interior das cascas de laranjas Hamlin.

Observa-se para ambos os pesticidas uma diminuição dos resíduos de maneira mais acentuada na fase inicial do experimento (curva de degradação), o que está de acordo com resultados obtidos por outros autores em estudos sobre o comportamento de resíduos de pesticidas organofosforados em frutas cítricas (BLINN *et alii*, 1959; GUNTHER *et alii*, 1962; IWATA *et alii*, 1977).

Baseado nas Figuras 12 e 13, os valores determinados de meia vida de degradação e de persistência foram de 28 e 75 e 7 e 19 dias, respectivamente para dialifos e dimetoato, mostrando ser o primeiro mais persistente que o último na casca.

WESTLAKE *et alii* (1971b) estudando a persistência de dialifos sobre e no interior de laranjas Valência e limões sicilianos, encontraram uma meia vida de persistência de 40-60 dias nas laranjas (comparada com 75 dias neste estudo) com tratamentos feitos abaixo volume (1200 e 2400 g/100 l) e alto volume (37 e 74 g/100 l). Possivelmente essa diferença tenha sido devido a diferentes condições climáti-

resíduo
(em ppm)

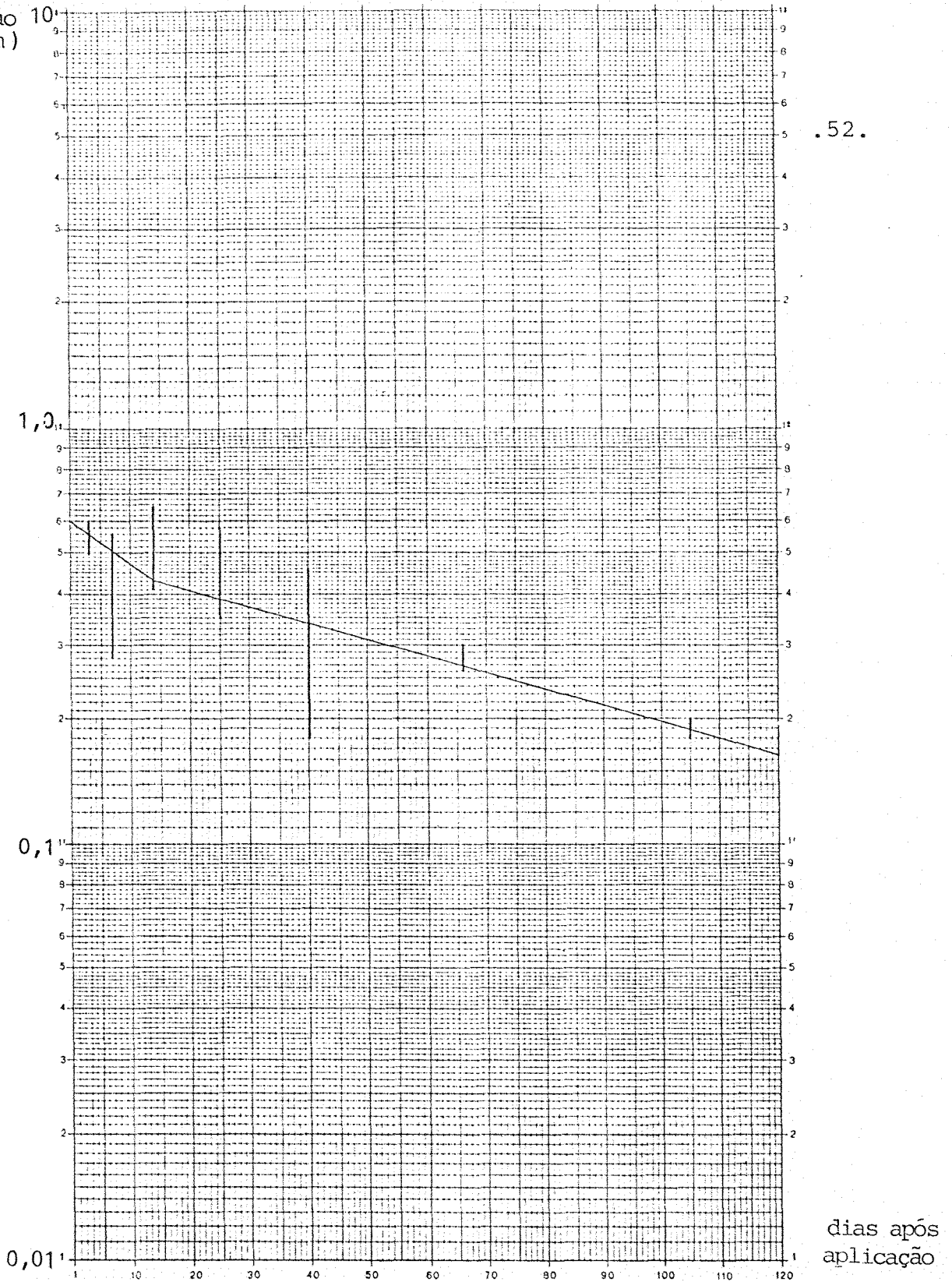
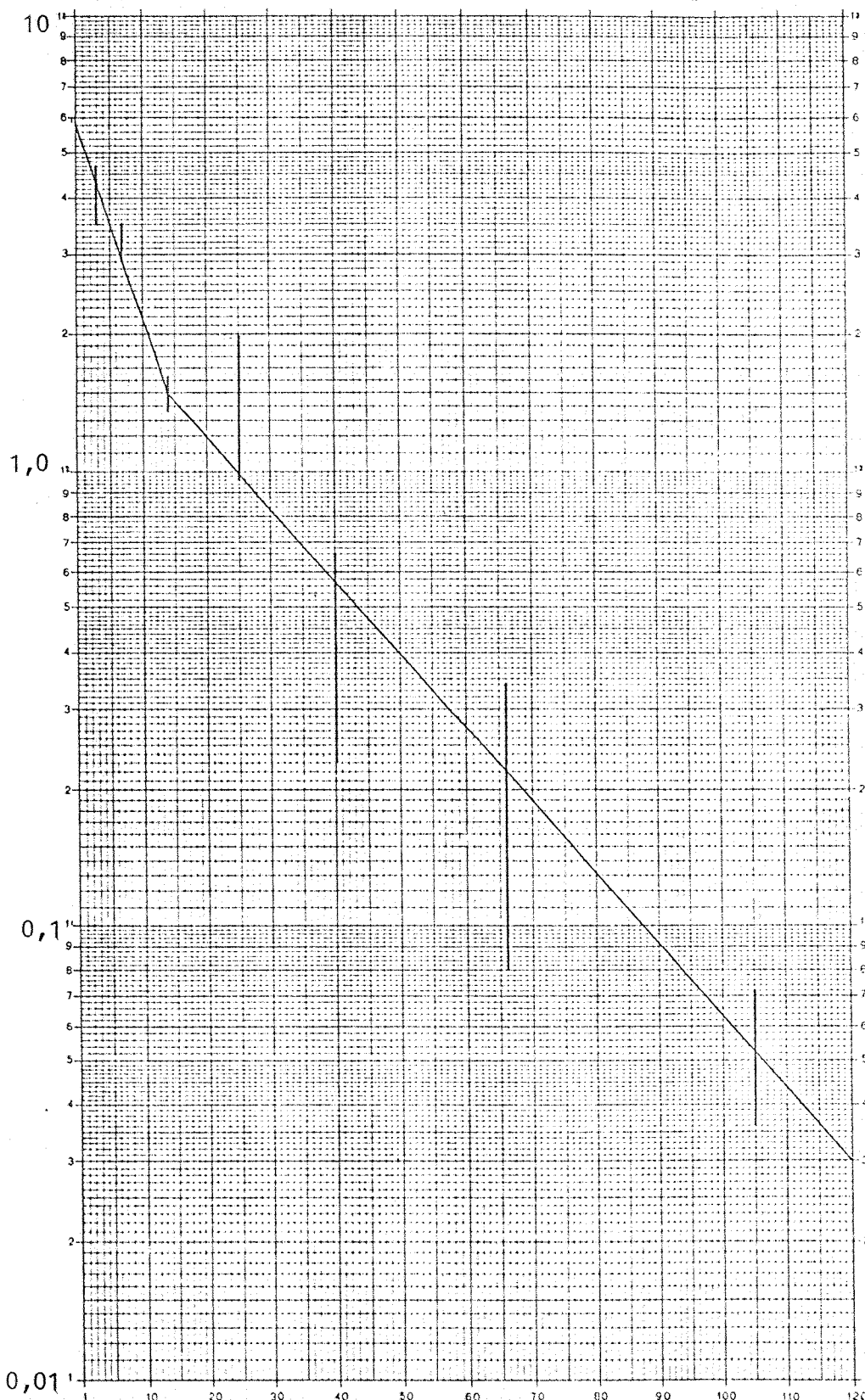


FIGURA 12. Curvas de degradação e de persistência de resíduos de dialifos sobre e no interior de cascas de laranjas Hamlin provenientes de plantas pulverizadas com 230 ml de Torak E 480 por 100 litros de água.

resíduos
(em ppm)



.53.

FIGURA 13. Curvas de degradação e de persistência de resíduos de dimetoato sobre e no interior de cascas de laranja Hamlin provenientes de plantas pulverizadas com 200 ml de Rogor E 50 por 100 litros de água.

dias após
aplicação

cas nos dois locais e às variedades de laranja.

Os valores de meia vida de persistência para dimetoato em cascas de laranjas Valência encontrados por GUN^UTHER *et alii* (1965) foram 22 dias (25 g i.a./100 l de água de dimetoato CE 50%) e 25 dias (50 g i.a./100 l de água de dimetoato CE 50%). Assim, o valor de meia vida de persistên^Ucia obtido no presente trabalho, no qual foi usada formulação semelhante, foi bastante próximo daquele. Provavelmente as diferenças de clima e de variedades sejam responsáveis pe^Ulas leves diferenças obtidas neste estudo, o que, segundo GUN^UTHER (1969) são fatores que afetam o comportamento dos re^Usíduos de pesticidas em frutas cítricas.

Visto que os limites de tolerância para pesti^Ucidas em frutas cítricas são estabelecidos com base na fruta toda (GUN^UTHER, 1969) e que a variedade Hamlin apresenta 26% de casca e, obviamente, 74% de polpa (RIGITANO, 1979), os resi^Uduos da fruta toda, para fins de comparação com as tolerân^Ucias oficiais podem ser obtidos compondo-se-lhes a partir dos valores obtidos para cascas e polpas. A Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985 do Ministério da Saúde estabele^Uceu tolerâncias de 3 ppm e 2 ppm na fruta toda, para os resi^Uduos de dialifos e de dimetoato, respectivamente, após a última aplicação. Assim, pois, comparando-se os dados obtidos na presente pesquisa, fazendo-se a composição dos resíduos, em qualquer época de colheita das amostras, verifica-se que

a boa prática agrícola aliada a observação dos períodos de carência conduz a níveis de resíduos satisfatórios e perfeitamente dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

6. CONCLUSÕES

Nas condições em que as investigações foram desenvolvidas, a análise dos resultados obtidos permite concluir que:

- a. O método de análise de resíduos, desenvolvido por STORHERR *et alii* (1971) modificado, mostrou-se altamente satisfatório para a análise de resíduos de dialifos e de dimetoato em cascas e polpas de laranjas Hamlin, permitindo a detecção de níveis de resíduo de dialifos e dimetoato até 0,01 ppm em ambos os substratos.
- b. Houve detecção de resíduos na parte comestível dos frutos até a coleta, realizada aos 66 dias para os de dialifos e até a de 40 dias para os de dimetoato, significando que houve penetração dos resíduos através da casca e do albedo das frutas, embora a níveis muito baixos, o que indica

ser a casca, uma grande barreira contra a penetração dos resíduos.

- c. Os valores de meia vida de degradação e de persistência desses produtos nas cascas dos frutos foram de 28 e 75 e de 7 e 19 dias para dialifos e dimetoato, respectivamente, indicando que os resíduos de dialifos são mais persistentes.
- d. Com base nos resultados obtidos e nas tolerâncias para citrus estabelecidas pela Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985, do Ministério da Saúde, os resíduos de dialifos e os de dimetoato, com base na fruta toda, estiveram abaixo da tolerância desde a amostragem realizada 3 dias após a aplicação.

7. LITERATURA CITADA

ALBACH, R.F. e B.L. LIME, 1976. Pesticide residue reduction by the process of preparing whole orange pure. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 24(6): 1217-1220.

ATKINS Jr., E.L., R.C. BLINN, T.R. FUKUTO e F.A. GUNTHER, 1961. Residues on oranges resulting from the use of DDT, parathion, Phosdrin and TDE for the control of orange worms. *J. Econ. Entomol.*, College Park, 54(3): 455-456.

BLINN, R.C., G.E. CARMAN, W.E. EWART e F.A. GUNTHER, 1959. Residual behavior of various insecticides on and in lemons and oranges. *J. Econ. Entomol.*, College Park, 52(1): 42-44.

- CAMARGO, J.L.G. de, 1980. Resíduos de carbophenothion e phenthoate em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografias em fase gasosa. Piracicaba, ESALQ-USP, 78 p. (Dissertação de Mestrado).
- CAVERO, E.S., M.S. da S. GUERRA e C.P.D. da SILVEIRA, 1976. *Manual de Inseticidas e Acaricidas*. Pelotas, Editora Aimara Ltda., 345 p.
- GALLO, D., O. NAKANO, S. SILVEIRA NETO, R.P.L. CARVALHO, G. C. DE BATISTA, E. BERTI Fº, J.R.P. PARRA, R.A. ZUCCHI e S.B. ALVES, 1978. *Manual de Entomologia Agrícola*, São Paulo, Agronômica Ceres Ltda., 531 p.
- GUNTHER, F.A., 1969. Insecticides residues in California citrus fruits and products. *Residue Reviews*. 28: 1-127.
- GUNTHER, F.A. e L.R. JEPPSON, 1954. Residues of p-chlorophenyl-p-chlorobenzene-sulfonate (Compound K-6451) on and in lemons and oranges. *J. Econ. Entomol.*, College Park, 47: 1027-1032.
- GUNTHER, F.A. e R.C. BLINN, 1955. *Analysis of insecticides and acaricides*. New York, London. Interscience, 696 p.

- GUNTHER, F.A., L.R. JEPPSON e G.B. WACKER, 1955. Persistence of chlorobenzilate residues in mature lemon fruits. *J. Econ. Entomol.*, College Park, 48(4): 372-374.
- GUNTHER, F.A. e R.C. BLINN, 1956. Persisting residues in plant materials. *Ann. Rev. Entomol.* Stanford, 1: 167-180.
- GUNTHER, F.A., R.C. BLINN, L.R. JEPPSON, J.H. BARKLEY, 1957. Field persistence of the acaricide 4,4'-dichloro-alpha-(trichloro-methyl)-benzhydrol (F.W.293) on and in mature lemons and oranges. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 5(8): 595-598.
- GUNTHER, F.A., G.E. CARMAN, L.R. JEPPSON, J.H. BARKLEY e R. C. BLINN, 1959. Residual behavior of S-(p-chlorophenylthion) methyl 0,0-diethyl phosphorodithioate (Trithion) on and in mature lemons and oranges. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 7(1): 28-30.
- GUNTHER, F.A., R.C. BLINN e G.E. CARMAN, 1962a. Residues of ethion on and in lemons and oranges as determined by an infrared spectrophotometric procedure. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 10(3): 224-226.
- GUNTHER, F.A., R.C. BLINN e G.E. CARMAN, 1962b. Residues of Sevin on and in lemons and oranges. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 10(3): 222-223.

- GUNTHER, F.A., G.E., R.C. BLINN e J.H. BARKLEY, 1963. Persistence of residues of Guthion on and in mature lemons and orange and in processed citrus "pulp" cattle feed. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 10(5): 424-427.
- GUNTHER, F.A., W.H. EWART, J.H. BARKLEY e R.T. MURPHY, 1965. Persistence of residues of dimethoate on and mature Valencia oranges and in laboratory processed citrus pulp cattle feed. *J. Agr., Food Chem.*, 13, 548.
- IWATA, Y., W.E. WESTLAKE, J.H. BARKLEY, G.E. CARMAN e F.A. GUNTHER, 1977. Behavior of phentoate (Cidial) deposits and residues on and in grapefruits, lemons and lemon leaves, orange and orange leaves, and in the soil beneath orange trees. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 25(2): 362-368.
- IWATA, Y., G.E. CARMAN e F.A. GUNTHER, 1979. Worker environment research: methidathion applied to orange trees. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 27(1): 119-129.
- LISKA, B.J. e N.J. STADELMAN, 1969. Effects of processing on pesticides in food. *Residue Reviews*, 29: 61-72.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, 1985. Portaria SNVS nº 10 de 08 de março de 1985. Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. *D.O. União*, 14.03.1985, p. 4591-4641.

MÖLLHOFF, E., 1967. Determinación gascromatográfica de residuos en plantas y muestras de terrenos después de la aplicación de preparados de la serie E 605 y Agritox. *Pflanzenschutz - Nachrichten "Bayer"*. 20(2): 589-606.

NAKANO, O., S.SILVEIRA NETO, G.C. de BATISTA, M. YOKOYAMA, N. DEGASPARI e L.C. MARCHINI, 1977. *Manual de Inseticidas - Dicionário*. São Paulo, Agronômica Ceres Ltda., 272 p.

NIGG, H.N., J.A. REINERT e G.E. FITZPATRICK, 1979. Weather-dependent residues behavior of malathion in Florida citrus varieties. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 21(4/5): 697-702.

RIBAS, C., 1976. Estudo da persistência de resíduos de lindane e endosulfan através de cromatografia à gás em grãos de café. Piracicaba, ESALQ-USP, 95 p. (Dissertação de Mestrado).

RIGITANO, R.L. de O., 1979. Resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, ESALQ-USP, 64 p. (Dissertação de Mestrado).

- STORHERR, R.W., P. OTT e R.R. WATTS, 1971. A general method for organophosphorus pesticide residues in nonfatty foods. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 54(3): 513-524.
- WESTLAKE, W.E., F.A. GUNTHER e L.R. JEPPSON, 1970. Persistence of Azodrin residues on and in Valencia oranges and in laboratory - processed citrus pulp cattle feed. *J. Agr. Food. Chem.*, Washington, 18(5): 864-865.
- WESTLAKE, W.E., F.A. GUNTHER e L.R. JEPPSON, 1971a. Persistence of omite residues on and in Navel oranges and lemons and in laboratory - processed citrus pulp cattle feed. *J. Agr. Food. Chem.*, Washington, 19(5): 894-896.
- WESTLAKE, W.E., M.E. DÜSCH, F.A. GUNTHER e J.R. JEPPSON, 1971b. Persistence of 0,0 - Diethyl S - (2-Chloro-1-phthalimidoethyl) phosphorodithioate (Torak) on and in lemons and dried citrus pulp cattle feed, and toxicity of the residues to mites. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 19(6): 1191-1195.
- WESTLAKE, W.E., J.R. O'NEAL, F.A. GUNTHER e G.E. CARMAN, 1972. Persistence of the insecticide/acaricide phosalone on and in oranges and in laboratory processed citrus pulp cattle feed. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 20(1): 161-165.

WESTLAKE, W.E., F.A. GUNTHER e G.E. CARMAN, 1973a. Worker environment research: dioxathion (Delnav) residues on and in orange fruits and leaves, in dislodgable particulate matter, and in the soil beneath sprayed trees. *Arch. environ. Contam. toxicol.* 1(1): 60-80.

WESTLAKE, W.E., M. ITTIG, D.E. OTT e F.A. GUNTHER, 1973b. Persistence of residues of the insecticide phosphamidon on and in orange, lemons and grapefruit, and on and in orange leaves and in dried citrus pulp cattle feed. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 21(5): 846-850.