**RESÍDUOS DE CARBOSULFAN E DE SEUS METABÓLITOS
CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN EM FRUTOS E
FOLHAS DE LARANJEIRA [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck],
DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA**

MARCOS JOSÉ TREVISAN

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área de Concentração:
Entomologia.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Novembro - 2002

**RESÍDUOS DE CARBOSULFAN E DE SEUS METABÓLITOS
CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN EM FRUTOS E
FOLHAS DE LARANJEIRA [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck],
DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA**

MARCOS JOSÉ TREVISAN
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA**

Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências, Área de Concentração:
Entomologia.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Novembro - 2002

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Trevisan, Marcos José

Resíduos de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran em frutos e folhas de laranjeiras [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck], determinados por cromatografia em fase gasosa / Marcos José Trevisan. - Piracicaba, 2002.

91 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2002.

Bibliografia.

1. Cromatografia gasosa 2. Folha 3. Fruto 4. Laranja 5. Resíduo de pesticida em planta I. Título

CDD 634.31

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

Aos meus pais, Lázaro e Helena e minha irmã Elisabeth,

Ofereço

À Karin Cristina Milanez Trevisan,

Dedico

AGRADECIMENTOS

- A Deus, porque sem Ele nada seria possível;
- Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista, pela orientação e apoio durante todo o desenvolvimento do projeto;
- Aos Professores do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola pelos ensinamentos e consideração;
- Ao colega Eng^o Agr^o Luiz Roberto Pimentel Trevizan, pelas orientações no laboratório durante todo o desenvolvimento dos trabalhos;
- Ao Prof. Dr. Joaquim Teófilo Sobrinho, Diretor do Centro de Citricultura Sylvio Moreira/IAC, pela concessão da área para implantação da 1^a fase do projeto de pesquisa;
- Ao Sr. Lázaro Luiz Bosquero, proprietário da Fazenda São José em São Pedro - SP, pela concessão da área para a 2^a fase do projeto;
- Aos funcionários do Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola, pelo apoio na realização das análises;
- À FAPESP, Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão de bolsa de estudo;
- Ao Laticínio Leite do Campo Ltda., pelo fornecimento dos dados de temperatura;
- As pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito desta jornada.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiv
SUMMARY	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 A IMPORTÂNCIA DA CITRICULTURA NO BRASIL E NO MUNDO..	4
2.2 TOXICIDADE DOS PESTICIDAS E ASPECTOS DA LEGISLAÇÃOBRASILEIRA	5
2.3 USO DE PESTICIDAS NA CITRICULTURA	6
2.4 RESÍDUOS DE PESTICIDAS	7
2.4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE RESÍDUOS DE PESTICIDAS	7
2.4.2 RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM PRODUTOS E SUBSTRATOS CÍTRICOS	9
2.5 METABOLISMO DOS CARBAMATOS	13

2.6 CARBOSULFAN, CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN	14
2.6.1 CARBOSULFAN	14
2.6.2 CARBOFURAN	15
2.6.3 3-HIDROXI-CARBOFURAN	17
2.7 METABOLISMO DO CARBOSULFAN EM SEUS METABOLITOS CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN EM FRUTOS, FOLHAS E SOLO	18
3 MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1 LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO, PORCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO E DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISES DE RESÍDUOS EM FRUTOS E FOLHAS DE LARANJEIRA	24
3.1.1 MÉTODO DE ANÁLISES DE RESÍDUOS DE CARBOSULFAN E SEUS METABÓLITOS CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN EM FRUTOS E FOLHAS DE LARANJEIRA	25
3.1.1.1 Reagentes	25
3.1.1.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais	26
3.1.1.3 Marcha analítica	27
3.2 EXPERIMENTO 1/1ª ÉPOCA	32
3.3 EXPERIMENTO 2/2ª ÉPOCA	37
3.4 AMOSTRAGEMS	41
3.5 ANÁLISE DE DADOS	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

4.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA CARBOSULFAN, CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN	43
4.2 LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO E PORCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	45
4.3 EXPERIMENTO 1/1ª ÉPOCA	50
4.4 EXPERIMENTO 2/2ª ÉPOCA	63
5 CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Desenvolvimento esquemático do fruto de laranja em três estágios de crescimento (DUPUIS, 1975)	10
2 Curvas de degradação e persistência de resíduos de bromopropilato sobre e no interior de cascas de laranjas Valência, provenientes de plantas pulverizadas com 1000 g i. a./ha (PIZANO, 1988)	11
3 Fórmula estrutural do carbosulfan	14
4 Fórmula estrutural do carbofuran	15
5 Fórmula estrutural do 3-hidroxi-carbofuran (I), 3-hidroxi-N-hidroximetil-carbofuran (II) e 3-ceto-carbofuran (III)	17
6 Climograma de temperatura e pluviosidade no Centro de Citricultura Sylvio Moreira (Cordeirópolis - SP), no mês de agosto de 2001	35
7 Climograma de temperatura e pluviosidade no Centro de Citricultura Sylvio Moreira (Cordeirópolis - SP), no mês de setembro de 2001	36

8	Climograma de temperatura (Laticínio Leite do Campo Ltda.) e pluviosidade na Fazenda São José (São Pedro - SP), no mês de março de 2002	39
9	Climograma de temperatura (Laticínio Leite do Campo Ltda.) e pluviosidade na Fazenda São José (São Pedro - SP), no mês de abril de 2002	40
10	Curva de calibração de carbosulfan	43
11	Curva de calibração de carbofuran	44
12	Curva de calibração de 3-hidroxi-carbofuran	44
13	Cromatograma do padrão de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 0,5 ng	47
14	Cromatograma da testemunha de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 2,0 mg, no fruto	48
15	Cromatograma da fortificação de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 0,05 mg.kg ⁻¹ ; 1 μ L - 2,0 mg, no fruto	48
16	Cromatograma da testemunha de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 1,0 mg, na folha	49
17	Cromatograma da fortificação de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 0,05 mg.kg ⁻¹ ; 1 μ L - 1,0 mg, na folha	49
18	Cromatograma da dosagem X (tratamento A) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran,	

1μL - 1,0 mg, no fruto, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP ..	57
19 Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 1,0 mg, no fruto, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP ..	58
20 Cromatograma da dosagem X(4x) (tratamento C) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 1,0 mg, no fruto, 1 dia após a última aplicação, Cordeirópolis - SP	58
21 Cromatograma da testemunha (tratamento D) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 1,0 mg, no fruto, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP ..	59
22 Cromatograma da dosagem X (tratamento A) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP ..	59
23 Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP ..	60
24 Cromatograma da dosagem X(4x) (tratamento C) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a última aplicação, Cordeirópolis - SP	60
25 Cromatograma da testemunha (tratamento D) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP ..	61
26 Cromatograma da dosagem X (tratamento A) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 1,0 mg, na casca, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP	73
27 Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran,	

1μL - 1,0 mg, na casca, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP	74
28 Cromatograma da dosagem X(4x) (tratamento C) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 1,0 mg, na casca, 1 dia após a última aplicação, São Pedro - SP	74
29 Cromatograma da testemunha (tratamento D) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 1,0 mg, na casca, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP	75
30 Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 1,0 mg, no suco, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP	75
31 Cromatograma da dosagem X (tratamento A) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP	76
32 Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP	76
33 Cromatograma da dosagem X(4x) (tratamento C) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a última aplicação, São Pedro - SP	77
34 Cromatograma da testemunha (tratamento D) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP	77
35 Curva de dissipação do resíduo de carbofuran na casca, provenientes de plantas pulverizadas com 119 g i. a./ha (tratamento A - dosagem X); $r^2 = 87,7\%$	78
36 Curva de dissipação do resíduo de carbofuran na folha, provenientes de plantas pulverizadas com 119 g i. a./ha	

(tratamento A - dosagem X); $r^2 = 84,1\%$ 70

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Temperatura média (máxima e mínima) e pluviosidade no Centro de Citricultura Sylvio Moreira/IAC (Cordeirópolis - SP)	34
2 Temperatura média (máxima e mínima), fornecida por Laticínio Leite do Campo Ltda. e pluviosidade na Fazenda São José (São Pedro - SP)	38
3 Porcentagens (%) de recuperação de carbosulfan, carbofuran e 3- hidroxí-carbofuran, pelo método de análise de resíduos em amostras de fruto	45
4 Porcentagens (%) de recuperação de carbosulfan, carbofuran e 3-hidroxí-carbofuran, pelo método de análise de resíduos em amostras de folha	46
5 Resíduos de carbosulfan no fruto, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001	51
6 Resíduos de carbofuran no fruto, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001	52
7 Resíduos de 3-hidroxí-carbofuran no fruto, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001	53

8	Resíduos de carbosulfan na folha, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001	54
9	Resíduos de carbofuran na folha, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001	55
10	Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran na folha, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001	56
11	Resíduos de carbosulfan na casca, São Pedro - SP, março - abril/2002	64
12	Resíduos de carbofuran na casca, São Pedro - SP, março - abril/2002	65
13	Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran na casca, São Pedro - SP, março - abril/2002	66
14	Resíduos de carbosulfan no suco, São Pedro - SP, março - abril/2002	67
15	Resíduos de carbofuran no suco, São Pedro - SP, março - abril/2002	68
16	Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran no suco, São Pedro - SP, março - abril/2002	69
17	Resíduos de carbosulfan na folha, São Pedro - SP, março - abril/2002	70
18	Resíduos de carbofuran na folha, São Pedro - SP, março - abril/2002	71
19	Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran na folha, São Pedro - SP, março - abril/2002	72

**RESÍDUOS DE CARBOSULFAN E DE SEUS METABÓLITOS
CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN EM FRUTOS E
FOLHAS DE LARANJEIRA [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck],
DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA**

Autor: MARCOS JOSÉ TREVISAN

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

RESUMO

Este estudo teve como principal objetivo avaliar o inseticida/acaricida carbamato carbosulfan e seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, de modo a estudar este metabolismo em condições de campo, abrangendo a sua ocorrência como resíduos em frutos, cascas e suco, bem como o potencial de contaminação do agroecossistema (resíduos em folhas). A degradação/persistência desses resíduos nos substratos foi monitorada durante certo período de tempo de tomada de amostras, e comparada com o limite

máximo de resíduo (LMR) e o intervalo de segurança, estabelecidos pela legislação Brasileira para frutos. O trabalho consistiu de dois experimentos: o Experimento 1, realizado no município de Cordeirópolis-SP com o cultivar Valência, e o Experimento 2 com o cultivar Pêra Rio, em São Pedro-SP, ambos com 4 tratamentos (3 repetições), que foram os seguintes: A - uma única aplicação na dosagem $X = 50 \text{ mL p. c./100 L de água}$ (10 g i. a./ 100 L de água) de Marshal 200 SC (recomendada na bula); B - uma única aplicação na dosagem $2X = 100 \text{ mL p. c./100 L de água}$ (20 g i. a./ 100 L de água) de Marshal 200 SC; C - quatro aplicações na dosagem $X(4x) = 50 \text{ mL p. c./100 L de água}$ (10 g i. a./ 100 L de água) de Marshal 200 SC; D - Testemunha. O método analítico consistiu na extração dos resíduos com acetato de etila, limpeza dos extratos em cromatografia de permeação em gel (GPC), e determinação quantitativa em cromatógrafo de gás equipado com detector de nitrogênio - fósforo (NPD). As amostras de frutos e de folhas foram colhidas um dia antes da aplicação parcelada (-1 dia), e aos zero, 1, 3, 7, 14, 21 e 28 dias após. No Experimento 2, os frutos foram separados em casca e suco, com o propósito de se estudar a ocorrência de seus resíduos nestes substratos, e, desse modo a possibilidade de penetração na polpa (suco). Os limites de quantificação (LOQs), determinados por estudos de fortificação e recuperação, foram iguais para ambos os substratos ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$, ppm) (fruto e folha) e para os três analitos (carbosulfan, carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran). Em ambos os experimentos, o metabolismo do carbosulfan em carbofuran foi em geral rápido, tanto no fruto como na folha, e mais lento deste para 3-hidroxi-carbofuran, sendo os resíduos nas folhas sempre maiores do que nos frutos. Para o fruto, no Experimento 1, os valores do LMR e do período de carência mostraram-se de acordo com a legislação vigente, com

resíduos totais de carbosulfan (carbosulfan + carbofuran + 3-hidroxi-carbofuran) abaixo do LMR ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) ao cabo do intervalo de segurança (7 dias). No Experimento 2 os resultados permitiram a determinação dos valores de $\frac{1}{2}$ vida para carbofuran de 9,4 e 3,0 dias, respectivamente para casca e folha, para o tratamento A (dosagem recomendada). A análise do suco revelou níveis inferiores ao LOQ ($< 0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) em todas as amostras de qualquer tratamento.

**RESIDUES OF CARBOSULFAN AND ITS METABOLITES
CARBOFURAN AND 3-HYDROXY-CARBOFURAN IN FRUITS
AND LEAVES OF CITRUS [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck],
DETERMINATED BY GAS CHROMATOGRAPHY**

Author: MARCOS JOSÉ TREVISAN

Adviser: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

SUMMARY

The objective of this study was to evaluate the insecticide/acaricide carbamate carbosulfan and its metabolites carbofuran and 3-hydroxy-carbofuran, in order to study the metabolism in field conditions, including its occurrence as residues in fruits, peel and juice, as well as the potential for agroecosystem contamination (residues in leaves). The degradation/persistence of these residues in/on these substrates was monitored through of time of

sample collecting, and comparing with the Maximum Residue Level (MRL) and the safety interval, established by the Brazilian legislation. This research consisted of two experiments: Experiment 1 was carried out in Cordeirópolis - SP County, using Valência variety, and Experiment 2 with Pêra Rio variety, in São Pedro - SP County, both with four treatments (3 repetitions): A - only one application of dosage $X = 50 \text{ mL c. p./100 L of water}$ (10 g a. i./100 L of water) of Marshal 200 CS (recommended dosage); B - only one application of dosage $2X = 100 \text{ mL c. p./100 L of water}$ (20 g a. i./100 L of water) of Marshal 200 CS; C - four applications of dosage $X(4x) = 50 \text{ mL c. p./100 L of water}$ (10 g a. i./100 L of water) of Marshal 200 CS; D - control. The analytical method consisted in a extraction of residues with ethyl acetate, clean-up of extracts in gel permeation chromatography (GPC), and quantitative determination in gas chromatography equipped with nitrogen and phosphorus detector (NPD). Fruit and leaf samples were collected one day before the treatment (-1 day) and zero, 1, 3, 7, 14, 21 and 28 days after the combined application. In Experiment 2, fruits were separated in peel and juice, with the purpose of studying the occurrence of residues in these substrates, and the possibility of their penetration in the pulp (juice). The limits of quantification (LOQs) determinated by studies of fortification and recovery, were equal to both substrates ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$, ppm) (fruit and leaf) and to the three analyts (carbosulfan, carbofuran and 3-hydroxy-carbofuran). In both experiments, the metabolism of carbosulfan to carbofuran was in general quick, in fruit as well in leaf, and slower to 3-hydroxy-carbofuran, being the residues in leaves always higher than in fruits. In Experiment 1, MRL and safety interval values were according to the legislation, with carbosulfan total residues (carbosulfan + carbofuran + 3-hydroxy-carbofuran) lower than the MRL ($0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) at the

end of the safety interval (7 days). In Experiment 2, the results showed carbofuran half-lives values of 9,4 and 3,0 days, respectively to peel and leaf, to the treatment A (recommended dosage). The analysis of juice showed levels below LOQ ($< 0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) in all samples and treatments.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da agricultura, a ampliação das fronteiras agrícolas, a modernização dos meios da produção agropecuária e, principalmente, a demanda dos mercados de produtos em quantidade e em qualidade, tem sido praticada com o uso de agrotóxicos (ou pesticidas, ou produtos fitossanitários) para a garantia de sua produtividade.

No esforço de minimizar os danos causados por insetos pragas nas lavouras, tem-se adotado vários métodos que, isoladamente ou associados, na forma de controle integrado (manejo integrado), buscam reduzir a baixos níveis os prejuízos causados por eles.

A cultura dos citros tem grande importância na economia brasileira, onde o Estado de São Paulo figura como principal produtor. Grande parte desta produção é destinada à obtenção de suco concentrado e congelado para exportação.

Atualmente, os pomares mais produtivos estão nas regiões de clima tropical e subtropical, destacando-se o Brasil, Estados Unidos, México, China e África do Sul (Associação Brasileira dos Exportadores de Cítricos, 2002).

Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), mostraram que a safra colhida em 2000 foi de 850.875 hectares e a de 2001 estava estimada em 820.169 (IBGE, 2002).

A cultura da laranja apresenta problemas fitossanitários importantes entre os quais destacam-se os ácaros da leprose, *Brevipalpus phoenicis* (Geijskes, 1939) (Acari, Tenuipalpidae) e o da falsa ferrugem, *Phyllocoptruta oleivora* (Ashmead, 1879) (Acari, Eriophyidae); para o controle de tais pragas são usados acaricidas/inseticidas que podem deixar resíduos tóxicos nos diversos substratos da cultura.

Os pesticidas necessitam ter ação fisiológica contra os organismos para os quais se destinam (inseticidas, fungicidas, herbicidas, etc.) e, assim, a importância de seu uso deve ser equilibrada pela informação dos efeitos que os mesmos podem causar em pessoas que os manipulam nas fábricas e nos campos, nos consumidores de alimentos, eventualmente contaminados com seus resíduos, nos animais domésticos e silvestres, além dos organismos aquáticos e do meio ambiente.

O controle oficial de resíduos de pesticidas em alimentos é geralmente baseado nos limites máximos de resíduos (LMRs) ou tolerâncias e intervalos de segurança (períodos de carência), estabelecidos caso a caso. Alguns estudos sobre a ocorrência de resíduos nas frutas em cultura de campo já são conhecidos entre nós. Entretanto, quase nada se sabe a respeito da ocorrência deles associados a seus metabólitos, também tóxicos e que algumas vezes são incluídos nas monografias da ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, mas que, em outras, não.

Este estudo teve por objetivos determinar resíduos do inseticida/acaricida carbo-sulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran em frutos inteiros, casca, suco e folhas, de modo a abranger:

- a) o estudo do metabolismo de carbosulfan em carbofuran e em 3-hidroxi-carbofuran, na forma de seus resíduos nas condições de condução da cultura no campo;
- b) a alteração (diminuição ou aumento) da contaminação pelos citados resíduos nos diversos substratos/compartimentos de tal sistema de cultivo (frutos e folhas), durante certo período de tempo de tomada de amostras, correlacionadas com as condições meteorológicas;
- c) comparação entre os níveis residuais encontrados nos frutos em relação aos LMRs e os intervalos de segurança estabelecidos pela legislação Brasileira.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A IMPORTÂNCIA DA CITRICULTURA NO BRASIL E NO MUNDO

Entre as atividades agrícolas de maior importância no mundo, está a citricultura, que se destaca das diversas outras frutíferas, superando, de acordo com FAO (1988) as culturas da banana, uva e maçã (Mentem, 1991).

Hoje a importância da citricultura brasileira pode ser medida pelo aumento de 150 milhões de plantas em 1981 (Rodriguez & Viegas, 1981) para 210 milhões hoje, distribuídas por todos os Estados do Brasil. A área cultivada com citros é de cerca de 1 milhão de hectares (Neves et al, 2001).

A safra 2001/2002 no Estado de São Paulo e Triângulo Mineiro deve ficar próxima a 286 milhões de caixas de frutos (40,8 kg), o que limitará as exportações do período a no máximo 1.050 milhões de toneladas de suco concentrado, ou seja, o mais baixo desde 1995 (FNP, 2002)

Segundo Souza (2001), os números da Secretaria de Comércio Exterior indicaram que em 2000 houve uma queda de 15,5 % nos valores obtidos nas exportações de suco de frutas, em comparação com o ano anterior, influenciados pela baixa nas cotações no mercado internacional de suco de laranja, o qual responde por 94,8 % do total das receitas deste segmento.

Pode-se dizer que cerca de 70% da produção cítrica paulista se destina ao processamento industrial, ficando o restante para o consumo “in natura” (Negri, 1996).

A grande participação da laranja na alimentação brasileira, principalmente o consumo de frutas frescas é fato incontestável; daí a necessidade de se conhecer níveis tóxicos de resíduos de pesticidas, eventualmente presentes nesse produto agrícola (Batista et al., 1985).

2.2 TOXICIDADE DOS PESTICIDAS E ASPECTOS DA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

O papel dos pesticidas na preservação dos alimentos é determinada não somente pela sua eficiência em prevenir ou destruir pragas, mas também pelo potencial de contaminação para a saúde humana (Stevens, 1977).

Se usados de acordo com as recomendações técnicas, os problemas potenciais decorrentes dos resíduos de pesticidas nos alimentos, são inesperados ou minimizados (Franco, 2000).

Apesar dos efeitos adversos à saúde do trabalhador rural e ao meio ambiente, estes decorrem, na maioria das vezes, devido à desinformação e descuido no seu uso (Plimmer, 1982).

Eles podem permanecer nos alimentos por via direta, como resultado da aplicação numa das fases de sua produção, armazenamento ou transporte, ou indireta, como no caso dos animais tratados com ração composta de vegetais contaminados, na rotação de culturas, em águas contaminadas, etc. (Lara, 1986).

Vasconcelos et al. (1983) relataram que os pesticidas são em sua maioria, substâncias químicas das quais, muitas são tóxicas a organismos não alvos, incluindo o homem. Assim, anteriormente ao seu registro, eles são criteriosamente estudados quanto à sua toxicologia e seus resíduos em alimentos e no meio ambiente.

A legislação sobre resíduos de pesticidas no Brasil, é de responsabilidade e competência do Ministério da Saúde, através da ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, sendo o controle oficial desses resíduos (ou limites máximos de resíduos - LMRs) e períodos de carência (intervalos de segurança), estabelecidos caso a caso (Trevizan, 1998).

Assim torna-se necessário estabelecer LMRs para resíduos de pesticidas específicos em alimentos específicos, bem como sua ingestão diária aceitável (IDA), baseado nas avaliações toxicológicas (Baron & Tweedy, 1979).

2.3. USO DE PESTICIDAS NA CITRICULTURA

O mercado brasileiro de pesticidas foi da ordem de US\$ 2.346 bilhões de dólares no ano de 1999 (Brioschi, 2001).

Noventa milhões de dólares são gastos com acaricidas na citricultura brasileira, o que significa 20% dos custos de produção (Salvo Filho, 1997).

O uso de acaricidas no Brasil, é destinado, quase que exclusivamente à citricultura, com cerca de 85 - 90 % desse uso (Neves et al., 2001).

Nesse particular, os de ação sistêmica, tem importante participação em razão de sua eficiência, facilidade na aplicação, e translocação para outras partes das plantas.

2.4 RESÍDUOS DE PESTICIDAS

2.4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE RESÍDUOS DE PESTICIDAS

O modo principal de contaminação ambiental por agrotóxicos são os depósitos resultantes das aplicações destas substâncias químicas usadas para se controlar pragas, doenças, ervas daninhas e insetos de importância em saúde pública.

Seus resíduos, podem estar presentes nos alimentos e meio ambiente, causando problemas de saúde pública, além de dificultar produtos de exportação, que podem ser devolvidos caso os níveis estejam acima de limites internacionalmente aceitos, constituindo-se eles, portanto, importante barreira não tarifária no comércio externo mundial (Gallo et al., 2002).

Por definição, resíduo é a substância ou mistura de substâncias remanescente ou existente nos alimentos ou meio ambiente, decorrente do uso ou da presença de agrotóxicos e afins, inclusive quaisquer derivados específicos, tais como produtos de conversão e de degradação, metabólitos, produtos de reação e impurezas, consideradas tóxicas e ambientalmente importantes. Tolerância ou limite máximo de resíduo (LMR), é a quantidade máxima de resíduos de pesticida tolerada no alimento como decorrência de sua aplicação adequada, numa fase específica desde sua produção até o consumo, expressa em partes (em peso) do agrotóxico ou seus derivados por um milhão de partes do alimento (em peso) (ppm ou mg.kg^{-1}). Intervalo de segurança ou período de carência é o intervalo de tempo entre a última aplicação e a colheita ou comercialização; para os casos de tratamento de pós-colheita, será o intervalo de tempo entre a última aplicação e a comercialização; para as

pastagens será o intervalo de tempo entre a última aplicação e a reentrada dos animais no pasto (BRASIL, 2002).

A distribuição de resíduos de pesticidas num campo tratado é influenciada por diversos fatores e, entre eles, citam-se os seguintes: fatores de aplicação, do meio ambiente, da cultura e de degradação (Pereira, 1987).

Bayer & Lumb (1973) relataram que a eficiência da deposição de um pesticida numa superfície foliar depende da quantidade do ingrediente ativo depositado na mesma, da extensão do alvo coberto pelo produto e da persistência do agrotóxico.

Já Nakamura (1987) relatou que os fatores que alteram a retenção e absorção de produtos químicos aplicados à planta são: a própria superfície da folha que por ser coberta de pêlos ou cera repele a água, temperaturas elevadas, tensão superficial, densidade, viscosidade, volatilidade e solubilidade dos produtos químicos que influem no espalhamento e absorção dos produtos pela superfície vegetal.

Ebeling (1963) mostrou que a superfície que sofre degradação, penetração e translocação é, “in loco”, estável e daí decorre a persistência que influencia na duração dos resíduos tóxicos.

Jeppson & Gunther (1970) assinalam que o decréscimo de toxicidade de um acaricida efetivo é uma propriedade essencial, embora também outros aspectos são requeridos, entre eles, fitotoxicidade, penetração na planta, translocação, concentração e resistência por parte dos insetos alvos.

Os resíduos foram classificados por Gunther et al. (1950), citados por Gunther & Blinn (1956), como extra-cuticular, cuticular e sub-cuticular, dependendo se o pesticida é aderente à camada de cera, ou acha-se adsorvido a

ela, ou ainda se tem penetração na parte da planta abaixo das camadas cuticulares.

Resíduos de pesticidas tendem a desaparecer ou por outro lado diminuir, numa taxa constante a qual é função da concentração; a porcentagem ou fração decrescente, entretanto, é independente da concentração inicial ou magnitude do depósito (Gunther & Blinn, 1955).

A longevidade dos depósitos e resíduos é importante com respeito ao consumo de risco igual para o controle de insetos. Frequentemente o depósito inicial na parte externa da fruta ou outra parte da planta pode migrar ou penetrar rapidamente para abaixo das superfícies originalmente em contato (Gunther & Blinn, 1955).

2.4.2 RESÍDUOS DE PESTICIDAS EM PRODUTOS E SUBSTRATOS CÍTRICOS

As tolerâncias para pesticidas em frutas cítricas, tanto no mercado interno quanto no externo, são baseadas na fruta toda (Rigitano, 1979).

Iwata et al. (1977) encontraram valores indicativos (0,13 ppm na casca e 0,05 ppm na polpa em média nos 3 tratamentos) da presença de resíduos de aldicarb em laranja cultivar Valência.

Figura 1 - Desenvolvimento esquemático do fruto de laranja em três estágios de crescimento (DUPUIS, 1975).

Dupuis (1975) descreve a polpa da laranja como constituída de uma série de segmentos (carpelos), cada um contendo uma massa compacta e alongada com paredes finas chamadas de vesículas (Figura 1). Este tipo de estrutura oferece excelente proteção da polpa à penetração de pesticidas. Estes compostos são geralmente apolares e serão preferencialmente retidos nas camadas lipofílicas ou em sacos de óleo.

Gunther (1969) considera que o inseticida quando encontrado na fruta lavada, descascada e livre do albedo, pode ser considerado como penetrado no suco, enquanto a fruta estava intacta.

Figura 2 - Curvas de degradação e persistência de resíduos de bromoprilato sobre e no interior de cascas de laranjas Valência, provenientes de plantas pulverizadas com 1000 g i. a./ha (Pizano, 1988).

Ainda com laranjas, um estudo feito por Gunther & Blinn (1955) mostrou que aproximadamente 85% do depósito inicial pode perder sua identidade analítica dentro de três semanas após a aplicação, baseado em análises em frutas. A figura 2 ilustra o que foi mencionado acima, mostrando curvas de degradação e persistência de resíduos (bromoprilato) em casca de laranja.

Rigitano (1979) mencionou que sucos preparados por meio de prensas mecânicas, rolos conjugados, etc. poderão conter um pouco do óleo

presente na fruta, e que isso é fator de concentração de resíduos, visto que muitos inseticidas são solúveis nesses óleos presentes em “bolsas”, na casca.

Assim, como comercialmente o suco de laranja concentrado e enlatado deve conter por volta de 0,03% de óleo (Ting & Rouseff, 1986), isto torna importante a avaliação dos pesticidas nele.

Laranjeiras em produção foram pulverizadas com uma mistura de pesticidas (azinfós-metil, carbofenotion, etion, paration, malation, dioxation, dimetoato, dicofol e clorobenzilato) e os frutos colhidos em 1, 7 e 21 dias após a aplicação. Amostras de cada colheita foram analisadas para resíduos: (1) sem lavar; (2) após lavagem por processo comum e (3) após ser lavada e processada, formando um purê da fruta. Com a lavagem eliminou-se de 8 a 35% dos resíduos presentes nas frutas não lavadas. O purê da fruta teve um nível residual de 71 a 95% menor que as não lavadas (Alback & Lime, 1976).

Quanto ao fator potencial de concentração de resíduos na industrialização da laranja, desde a extração da casca até a ração pronta (“pellets”), Gunther (1969) menciona o valor de 8 vezes, enquanto que Dupuis (1975) afirma ser de 6 vezes.

Com relação à sobra da moagem da laranja pelas indústrias, que é aproveitada para outros fins, como, por exemplo, produção de ração animal, poderá haver, eventualmente, redução nos resíduos, uma vez que o processo envolve tratamento com cal, o que deve acelerar a degradação de ésteres carbamatos como estes, como também mencionado por Gunther (1969), para outros compostos estudados.

2.5 METABOLISMO DOS CARBAMATOS

Os inseticidas carbamatos apresentam predominantemente, metabolismo de degradação, uma vez que são inibidores diretos da colinesterase, não necessitando de ativação. O mais importante passo no metabolismo de carbamatos é feito por ação de enzimas chamadas carbamatases, produzidas pelo sistema microsomal do fígado. Elas hidrolisam o éster carbamato ao nível da ligação R-O-C, formando derivados fenólicos e o ácido carbâmico correspondente. Este mecanismo é mais ou menos geral para vertebrados, insetos e plantas (Gallo et al., 2002).

Kuhr & Dorough (1976) afirmaram que as reações mais comuns envolvendo o metabolismo de metilcarbamatos são: hidrólise, oxidação e conjugação.

Scheunert (1992) mencionou que os processos de oxidação são mais freqüentes em plantas. Os tecidos das plantas são ricos em peroxidase, e a abundância de produtos fenólicos nelas sugere geralmente alta atividade de oxidase. A combinação de pesticidas ou seus metabólitos nas plantas é muito freqüente.

O carbofuran mostrou-se relativamente persistente no solo, especialmente os secos, ácidos e de baixa temperatura (Ahmad et al., 1979; Caro et al., 1973; Fuhremann & Lichtenstein, 1980; Gorder et al., 1982; Greenhangh, 1981; Ou et al., 1982 citados por Montgomery, 1997).

Metcalf et al. (1968) relataram que carbofuran é submetido à hidroxilação e hidrólise em plantas, insetos e ratos. Hidroxilação com benzil carbono resultou em 3-hidroxi-carbofuran o qual é subsequente oxidado para 3-ceto-carbofuran.

2.6 CARBOSULFAN, CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN

2.6.1 CARBOSULFAN

O carbosulfan é um inseticida carbamato sistêmico, quimicamente conhecido como 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-[(dibutilamino)tio] metilcarbamato (Andrei, 1999), cuja fórmula estrutural é: (Tomlin, 1995) (Figura 3).

Figura 3 - Fórmula estrutural do carbosulfan.

O ingrediente ativo possui DL_{50} aguda oral de 250 mg.kg^{-1} para machos de ratos albinos e 185 mg.kg^{-1} para fêmeas; DL_{50} dérmica aguda $> 2000 \text{ mg.kg}^{-1}$ para ratos albinos; é levemente irritante aos olhos e moderadamente à pele; por inalação, CL_{50} (1 hora) $1,53 \text{ mg.L}^{-1}$ de ar, e $0,61 \text{ mg.L}^{-1}$ de ar, para machos e fêmeas de ratos albinos, respectivamente; sua ingestão diária aceitável (JMPR) é de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (Tomlin, 1995).

Tem propriedades físico-químicas tais como, pressão de vapor $0,041 \text{ mPa}$ (25° C); $K_{ow} \log P = 3,3$; solubilidade em água $0,3 \text{ ppm}$ (25° C), sendo miscível com muitos solventes orgânicos, tais como: xileno, hexano, clorofórmio, diclorometano, metanol, etanol e acetona (Tomlin, 1995). No

meio ambiente é metabolizado a carbofuran e a 3-hidroxi-carbofuran (Tomlin, 1995).

No Brasil é comercializado com os nomes de Marshal 50 G (formulação granulada, 50 g carbosulfan.kg⁻¹ do produto comercial) para aplicação no solo e Marshal 200 SC (formulação suspensão concentrada, 200 g i. a./L para aplicação em pulverização foliar (Andrei, 1999), estando registrado para uso em 7 culturas, especialmente cereais; em citros, tem LMR de 0,05 mg.kg⁻¹ (ppm) e intervalo de segurança de 7 dias (BRASIL, 2002), não estando prevista na correspondente monografia da ANVISA, a soma dos seus metabólitos na composição final dos resíduos tóxicos totais de carbosulfan nestes LMRs, fato que deveria ser devidamente considerado.

2.6.2 CARBOFURAN

O carbofuran é também um inseticida/nematicida carbamato sistêmico, quimicamente conhecido como 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metil carbamato (Andrei, 1999), cuja fórmula estrutural é: (Tomlin, 1995) (Figura 4).

Figura 4 - Fórmula estrutural do carbofuran.

O ingrediente ativo possui DL_{50} aguda oral de 8 mg.kg^{-1} para ratos albinos, 15 mg.kg^{-1} para cães, 14 mg.kg^{-1} para camundongos, sendo portanto consideravelmente mais tóxico do que o carbosulfan por esta via de exposição; DL_{50} dérmica $> 3000 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Farm Chemicals Handbook, 1998), é ainda levemente irritante à pele e aos olhos do coelho; por inalação, CL_{50} (4 horas) $0,075 \text{ mg.L}^{-1}$ de ar para machos e fêmeas de ratos albinos; sua ingestão diária aceitável (JMPR) é de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ (Tomlin, 1995).

Algumas de suas propriedades físico-químicas são: pressão de vapor de $0,031 \text{ mPa}$ (20°C) e $0,072 \text{ mPa}$ (25°C); $K_{ow} \log P = 1,52$ (20°C); solubilidade em água 320 mg.L^{-1} (20°C); em diclorometano > 200 , isopropanol 20 - 50, tolueno 10 - 20 (todos em g.L^{-1} , 20°C) (Tomlin, 1995). No meio ambiente, em animais e plantas, é metabolizado, por hidroxilação a 3-hidroxi-carbofuran e, este, a 3-ceto-carbofuran (Tomlin, 1995).

No Brasil é comercializado segundo várias denominações de Furadan, entre outras, formulações granuladas (Furadan 50 G, Furadan 100 G), suspensão concentrada (Furadan 350 SC) e para tratamento de sementes (Furadan 350 TS) (Andrei, 1999), estando registrado para uso em 14 culturas entre cereais, hortaliças, frutas, raízes e tubérculos (BRASIL, 2002), especialmente para controle de nematóides do solo; o inseticida não tem registro para citros. A monografia correspondente, editada pela ANVISA, dispõe sobre os LMRs que compreendem a soma dos resíduos de carbofuran e seus metabólicos 3-hidroxi-carbofuran e 3-ceto-carbofuran.

O limite máximo de resíduos recomendado pela Organização Mundial de Saúde para resíduos de carbofuran em vegetais comestíveis é de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. No Brasil, o LMR de carbofuran para batata é de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Zanella et al., 1996) e $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ a nível mundial (FAO, 2002).

2.6.3 3-HIDROXI-CARBOFURAN

O 3-hidroxi-carbofuran (Figura 5I), assim como o 3-ceto-carbofuran (Figura 5III) e o 3-hidroxi-N-hidroximetil-carbofuran (Figura 5II), são metabólitos do carbofuran, sendo o primeiro deles o mais importante e também objeto do estudo em questão, quimicamente conhecido como 2,3-dihidro-3-hidroxi-2,2-dimetil-7-benzofuranil metilcarbamato (Kuhr & Dorough, 1976).

Parreira et al. (2001) citam que não há na legislação brasileira e americana um limite estabelecido para o 3-hidroxi-carbofuran em água, sendo encontrado na européia o valor de $0,1\mu\text{g.mL}^{-1}$ para pesticidas em geral.

Figura 5 - Fórmula estrutural do 3-hidroxi-carbofuran (I), 3-hidroxi-N-hidroximetil-carbofuran (II) e 3-ceto-carbofuran (III).

2.7 METABOLISMO DO CARBOSULFAN EM SEUS METABÓLITOS CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN EM FRUTOS, FOLHAS E SOLO

A ação tóxica do carbosulfan em insetos e ácaros é devida à sua transformação em carbofuran, que é, assim, em consequência, quem, na verdade, controla, em grande parte, essas pragas.

O metabolismo do carbosulfan em carbofuran é pois fator determinante da autorização do uso do primeiro em pulverização nas partes aéreas nas culturas, uma vez que ele é menos tóxico do que o carbofuran e, desse modo, mais seguro aos aplicadores ocupacionalmente expostos.

Os resíduos de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran são assim freqüentes (carbofuran) e possivelmente (3-hidroxi-carbofuran) encontrados nos substratos vegetais em que o carbosulfan tenha sido aplicado.

Na Flórida, um estudo foi conduzido por Nigg et al (1984), em pomares de laranja, para avaliação de resíduos superficiais (resíduos deslocáveis) de carbosulfan e seus metabólitos carbofuran, 3-hidroxi-carbofuran e até mesmo 3-ceto-carbofuran em folha, fruto e solo, nas estações de outono e de inverno. A dissipação foi rápida nos frutos e nas folhas em cada experimento, porém foi significativamente mais rápida no outono do que no inverno. A persistência no solo foi superior àquela no fruto e na folha em ambos os experimentos. O metabólito mais importante de carbosulfan foi o carbofuran. Nos dois experimentos o carbofuran foi mais persistente em folhas do que o composto original. Também foram feitas estimativas de períodos de reentrada nos pomares após a aplicação de carbosulfan.

Um estudo acerca da cinética do desaparecimento de resíduos de carbosulfan em pêssago, foi realizado na Espanha por Barba et al (1995), sendo o inseticida carbamato aplicado na formulação comercial de concentrado emulsionável (Marshal 250 EC). A degradação, mostrou, tipicamente, o clássico comportamento de ocorrer segundo duas etapas: uma correspondente à fase de degradação propriamente dita (0 - 28 dias), com $\frac{1}{2}$ vida de 7,4 dias e outra à fase de persistência (28 - 57 dias), com $\frac{1}{2}$ vida de 17,5 dias. Os resíduos, decorridos 57 dias da aplicação, não excederam a 0,2 mg. kg⁻¹, eles variaram de 0,122 mg.kg⁻¹ até 0,4 mg.kg⁻¹ durante o período de colheita das amostras. O metabólito principal, o carbofuran, não foi detectado acima do limite de determinação do método (0,004 mg.kg⁻¹), durante todo o período de estudo.

A aplicação repetida de carbofuran no solo, para controle de nematóides que atacam o pessegueiro, segundo Sharma et al (1992), em estudo realizado na Índia, resultou, após 61 dias decorridos da última aplicação, em resíduos inferiores a 0,05 mg.kg⁻¹, tanto para carbofuran como para seu metabólito 3-hidroxi-carbofuran, abaixo do LMR local de 0,1 mg.kg⁻¹, estabelecido para a soma de ambos.

Ainda, de aplicação no solo, resíduos de carbofuran aplicado na dose de 4 e 6 kg i. a./ ha, em videira, de acordo com Rao et al (1990), foram inferiores ao LMR, na Índia; não há menção de resíduos de metabólitos do inseticida.

Já Salama (1998), estudando o comportamento (translocação e metabolismo) dos inseticidas carbamatos carbofuran e oxamil aplicados no solo, em tomateiros cultivados em estufa, verificou que ambos os inseticidas translocaram-se para os frutos; após 1, 9 e 21 dias decorridos da aplicação, os

resíduos de carbofuran nestes foram de 0,3; 1,0 e 0,1 mg.kg⁻¹, respectivamente. O carbofuran foi levemente metabolizado a 3-hidroxi-carbofuran e 3-ceto-carbofuran, sendo os níveis do primeiro metabólito sempre maiores do que àqueles de 3-ceto-carbofuran, durante todo período de colheita das amostras. Os resultados ainda indicaram que a translocação e persistência de carbofuran foram maiores do que as de oxamil.

Um estudo sobre o efeito do tratamento combinado de carbofuran e metalaxil nos seus resíduos e persistência no solo e em tomate, foi conduzido por Mohapatra et al. (1998). A pesquisa mostrou que a persistência do carbofuran nos frutos e no solo aumentou quando da aplicação combinada, comparada com a de carbofuran apenas. A $\frac{1}{2}$ vida dos resíduos do inseticida carbamato nos frutos foi de 10 dias, quando aplicado sozinho e de 14 dias, quando em combinação com metalaxil; no solo, 19 dias e 23,8 dias, respectivamente.

Estudo realizado com plantas de tomate em hidroponia foi feito por Ling et al. (1993). Elas foram irrigadas 3 vezes em dias alternados, com solução de nutrientes e fortificada com carbofuran nos níveis de 36, 111 e 222 mg.kg⁻¹, sendo os resíduos analisados nos frutos de tomate. Os resíduos encontrados estavam abaixo do aceito pelo Codex Alimentarius Mundi da FAO/OMS (0,1 mg.kg⁻¹), 6, 11 e 18 dias após a 3ª irrigação com nutrientes mais o carbofuran.

A absorção, translocação e degradação dos inseticidas sistêmicos carbofuran (Furadan), carbosulfan (Marshal) e furatiocarb (Deltanet) foi estudada por Balinov et al. (1997) em experimentos de casa de vegetação depois da aplicação no solo, na zona das raízes de plantas de tomate. As concentrações de resíduos das substâncias ativas e seus produtos de

degradação em diferentes partes das plantas foram determinados usando método cromatográfico de multiresíduos. A rápida degradação do carbosulfan e furatiocarb para carbofuran foi estabelecida. Grandes concentrações de carbosulfan e o metabólito 3-hidroxi-carbofuran, 4 a 5 semanas depois do tratamento foram observados, fornecendo ainda, até esse período, efeito de proteção. Os resíduos na fruta madura não excederam $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$ e estiveram abaixo do determinado pela FAO e OMS. Resíduos em camada de solo superior a 25 cm não excederam $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ até o final do período vegetativo, 60 dias após o tratamento.

Os resultados de campos de estudos conduzidos em Zhejiang, na China, por Qiming et al. (1996), mostraram que populações de pulgões em citros têm dois picos ao ano. Os principais predadores deles foram Coccinellidae, *Chrysopa* spp. (Neuroptera, Chrysopidae), Syrphidae, *Aphidoletes abietis* (Diptera, Cecidomyiidae) e aranhas, sendo os coccinelídeos os mais abundantes. Os inseticidas Marshal (carbosulfan), NI25 (acetamiprid), Lannate (metomil) e ometoato deram 85-100% de controle, e seu efeito residual foi persistente por 5-10 dias. No laboratório, Marshal, foi o inseticida mais tóxico para os pulgões, mas foi seguro para a maioria dos inimigos naturais. A $\frac{1}{2}$ vida do Marshal e Lannate foi 8,4 e 5,4 dias respectivamente, no solo e 13,1 e 5,2 dias em frutas. A aplicação de Marshal e de Lannate 40-50 e 160-240 mg i. a./kg, respectivamente, proporcionaram um controle adequado.

A dissipação de pesticidas em cultura de arroz juntamente com a criação de peixes foi investigada por Varca et al, 1998. Carbosulfan foi rapidamente convertido a carbofuran em todos os componentes do ecossistema de arroz, exceto nas folhas onde permaneceu por 7 dias como o

composto original. O principal metabólito (carbofuran) permaneceu por cerca de 30 dias no solo.

Estudos de campo, executados em Bihar, Índia, no ano de 1992, mostraram que resíduos de carbofuran, aplicado no solo 20 e 40 kg i. a./ha estiveram abaixo de níveis detectáveis em milho com palha e grão, 55 dias após aplicação e na colheita (Singh & Mukherjee, 1995).

Os níveis residuais de carbofuran, forate e fenamifós em uvas colhidas a 123 e 151 dias depois da aplicação no solo de 2 kg de i. a./ha estavam abaixo do limite detectável. Entretanto, com 4 kg i. a./ha, os resíduos foram de 0,21, 0,13 e 0,18 mg.kg⁻¹ respectivamente (Patil et al., 1997).

Estudos feitos em cana-de-açúcar e solo após aplicações de 1 e 2 kg.ha⁻¹ de carbofuran, não mostraram resíduos na garapa (suco), sendo que o metabólito 3-hidroxi-carbofuran permaneceu nas plantas em concentrações altas, persistindo mais tempo que o composto original. Em amostras de solo, onde encontrou-se somente carbofuran, este declinou numa taxa muito rápida (Battu et al., 2000).

Trevizan et al. 2002 realizaram recente estudo acerca dos resíduos de carbofuran e de seu metabólito 3-hidroxi-carbofuran em água de um ecossistema com arroz irrigado. Os de carbofuran foram encontrados na água de inundação das parcelas a partir das amostras tomadas 6 horas após a aplicação até as de 10 dias, e foram maiores naquelas de 1 dia após a aplicação, com valores variáveis de 0,05 a 0,2 mg.L⁻¹. Em amostras tomadas dos canais de irrigação, os resíduos apareceram apenas a partir do 3º dia de amostragem e persistiram, também, até 10 dias decorridos da aplicação, e variaram de 0,01 a 0,8 mg.L⁻¹. Quanto aos resíduos de 3-hidroxi-carbofuran, estes foram encontrados em amostras de 6 horas, 1, 2, 3 e 5 dias, mas foram

quantitativamente muito menores; nas águas dos canais eles não foram encontrados ($< 0,001 \text{ mg.L}^{-1}$).

3 MATERIAL E MÉTODOS

As análises cromatográficas das amostras de campo, bem como os testes preliminares para validação do método analítico, através de fortificações e recuperação, foram realizadas no Laboratório de Resíduos de Pesticidas, do Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola, da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, ESALQ/USP.

Foram analisadas 525 amostras (1.575 análises), incluindo-se as de estudos de fortificação, estes para comprovação da validade do método analítico.

3.1 LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO, PORCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO E DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISES DE RESÍDUOS EM FRUTOS E FOLHAS DE LARANJEIRA

Para o estudo dos limites de quantificação e porcentagens de recuperação dos resíduos dos pesticidas em frutos e folhas de laranja, amostras foram fortificadas, de modo a se obter concentrações nos níveis de 1,0; 0,5; 0,1; 0,05; 0,02 e 0,01 mg.kg⁻¹ (ppm) para frutos e 5,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02 e 0,01 mg.kg⁻¹ (ppm) para folhas, ambos em triplicata, e preparadas para análises da mesma maneira às amostras destinadas aos estudos

de resíduos no fruto inteiro, casca, suco e na folha de laranjeira (estudos de degradação e de persistência).

Foram assim analisadas 45 amostras (18 de frutos e 27 de folhas), sendo realizadas 135 análises (54 de frutos e 81 de folhas).

3.1.1 MÉTODO DE ANÁLISES DE RESÍDUOS DE CARBOSULFAN E SEUS METABÓLITOS CARBOFURAN E 3HIDROXI-CARBOFURAN EM FRUTOS E FOLHAS DE LARANJEIRA

O método aplicado foi adaptado de Andersson & Palsheden (1998). Ele consta da extração dos resíduos das amostras com acetato de etila em presença de Na_2SO_4 . A limpeza do extrato é feita inicialmente em filtro de membrana Millex 0,20 μ , seguida de cromatografia de permeação em gel (GPC), sendo a eluição procedida com uma mistura de ciclohexano + acetato de etila (1/1, v/v); segue-se determinação quantitativa em cromatógrafo de gás equipado com detector de nitrogênio - fósforo (NPD).

3.1.1.1 Reagentes

- acetato de etila - AR, Mallinckrodt, 2440, destilado em destilador de vidro;
- ciclohexano - PA Merck 17, destilado em destilador de vidro;
- Na_2SO_4 - PA Merck;
- padrões analíticos de carbosulfan, carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran
- nujol;
- etileno glicol.

3.1.1.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais

- cromatógrafo a gás, ThermoQuest, modelo Trace 2000, equipado com detector de nitrogênio - fósforo (NPD) e sistema automático de injeção;
- software Workstation, HP, modelo Kayak XA;
- coluna cromatográfica BPX 5, megabore, 40 metros de comprimento, 0,53 mm de diâmetro e 1 µm de espessura de filme;
- bomba binária, Gilson, modelo 321;
- injetor/coletor de frações, Gilson 215, para cromatografia de permeação em gel;
- colunas (duas, ligadas em série) PL Gel, para cromatografia de permeação em gel, 300 x 7,5 mm Ø;
- triturador/homogenizador Ultraturrax, Heidolph, modelo DIA 900, com ponteiros/coroas de 20 mm e 25 mm;
- evaporador/concentrador TurboVap, Zymark, modelo TurboVap II;
- evaporador/concentrador TurboVap, Zymark, modelo LV;
- moinho elétrico Sire Cutter;
- mesa agitadora orbital, Marconi, modelo FVR C9S;
- pipetador automático, Brand, modelo Handy - Step, 0,5 -50 mL;
- agitador/homogenizador, modelo MS1-Minishaker ;
- balança analítica, Mettler, modelo H10;
- balança analítica, Sartorius, modelo Basic;
- centrífuga Revan, modelo Ciclo C-1;
- ultra-som, Ultrasonic/Cleaner, Modelo USC - 1400;

- frascos com tampa rosqueável de 100 mL, Duran-Schott;
- seringas hipodérmicas plásticas, 5 mL, B-D;
- pipetas graduadas, 1, 2, 5 e 10 mL;
- EM-dispenser, Hirschmann 5-50 mL;
- beakers, 50, 100, 150 mL, Pyrex 1000;
- espátulas;
- vidros âmbar, 30 mL com tampa rosqueável;
- vidros transparentes, 15 mL com tampa rosqueável;
- vidros transparentes, 4 mL com tampa rosqueável para fracionamento em GPC;
- vidros transparentes, 2 mL com tampa rosqueável para cromatógrafo;
- tubos de centrifuga, 10 e 15 mL;
- suportes de madeira para tubos de ensaio;
- septos de borracha para fechamento dos vidros, de 2 e 4 mL;
- filtros de membrana millipore 0,20 μ (Millex FG);
- pipetas de Pasteur;
- espremedor de frutas industrial marca Fênix.

3.1.13 Marcha Analítica

A. Preparação das soluções padrão

Inicialmente, foram preparadas soluções estoque de carbosulfan e seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, sendo, para isso, os padrões analíticos pesados em balança analítica de precisão, e solubilizado em

acetona, de modo a fornecer as concentrações exatas de 1mg.mL^{-1} cada um deles. A partir destas soluções foram diluídos os citados analitos para os estudos de fortificação e elaboração das curvas de calibração.

B. Fortificações

Com o objetivo de validação do método analítico, foram realizados os estudos de fortificação e recuperação nas concentrações já mencionadas anteriormente.

As porcentagens de recuperação aceitáveis, para se considerar o método exeqüível, foram estabelecidas entre 70 e 120%.

C. Extração

C.1 - Pesar 20 g da amostra de laranja inteira (Experimento 1); casca ou suco (Experimento 2) ou 10g de folhas, colocar em tubo Duran-Schott e adicionar 20 ou 10 g , respectivamente, de Na_2SO_4 .

C.2 - Fortificar as amostras de frutos com 2 mL dos padrões diluídos em acetona e previamente preparados, e de folhas com 1 mL, afim de se obter as concentrações desejadas.

C.3 - Adicionar 50 mL de acetato de etila e triturar em aparelho Ultraturrax por cerca de 2 minutos a 26.000 rpm.

C.4 - Centrifugar a 2.100 rpm por 5 minutos para melhor separação do material em suspensão.

C.5 - Transferir para tubo do TurboVap II uma alíquota de 10 mL do sobrenadante (equivalente a 4 g de frutos ou 2 g de folhas) e pingar 1 gota de nujol.

C.6 - Evaporar o extrato contido no tubo com auxílio de ar movente em banho - maria a 40 °C até secar.

D. Limpeza

D.1 - Ressuspender os resíduos totais de carbosulfan em 2 mL de ciclohexano + acetato de etila (1/1), lavando muito bem as paredes internas do frasco do TurboVap II, recolhendo a lavagem em tubo de centrífuga de 15 mL.

D.2 - Agitar em aparelho agitador/homogenizador, modelo MS1-Minishaker por cerca de 1 minuto, e deixar em ultrassom também por cerca de 1 minuto.

D.3 - Filtrar o extrato em filtro de membrana Millipore de malha de 0,20 µ, com auxílio de uma seringa hipodérmica de 5 mL, transferindo o extrato para vidros de 4 mL de uso no GPC;

D.4 - Proceder a limpeza do extrato em cromatografia de permeação em gel (GPC), injetando-se 500 µl do extrato, usando-se como fase móvel uma mistura de ciclohexano/acetato de etila (1/1, v/v), em fluxo 1 mL/minuto, desprezando-se as primeiras frações por 13 minutos, coletando as seguintes por 2,5 minutos.

D.5 - Transferir o extrato limpo para tubo de centrífuga de 15 mL, pingar 1 gota de etileno glicol e concentrar em TurboVap LV a 40°C até secar.

E. Determinação quantitativa

E.1 - Ressuspender os resíduos provenientes de D.5. em 1 mL de ciclohexano + acetato de etila (1/1).

E.2 - Transferir os eluados com auxílio de pipetas de Pasteur para vidros de 2 mL próprios para acomodação no carroussel do injetor automático do cromatógrafo de gás.

E.3 - Injetar alíquotas no cromatógrafo, em programação linear de temperatura

E.4 - Condições de operação do cromatógrafo:

- Temperatura:

injetor	220 °C (splitless);
coluna (rampa)	100 °C por 1 minuto; 280 °C @ 30 °C/minuto, por 5 minutos;
detetor	300 °C;

- Fluxo de gases:

He (arraste)	5 mL/min.;
N ₂ (make up)	20 mL/min.;
H ₂	3 mL/min.;
ar	60 mL/min.

- Tempos de retenção:

carbofuran   6 minutos 35 segundos;

3-hidroxi-carbofuran   7 minutos 20 segundos;

carbosulfan   11 minutos.

E.5 - Cálculo das porcentagens de recuperação e dos resíduos nas amostras de campo

Os valores e parâmetros usados nas avaliações das porcentagens de recuperação e dos resíduos nas amostras de campo foram calculados diretamente das respectivas curvas de calibração, construídas a partir da injeção dos três analitos no sistema cromatográfico descrito, calculados como a seguir:

1. para as recuperações em fruta e folha:

$$\% \text{ rec.} = \frac{\text{massa do analito em ng (calculada dos cromatogramas)}}{\text{massa teórica injetada do analito em ng}} \times 100$$

2. para as amostras de fruta do campo (mg.kg^{-1}):

$$\text{resíduo} = \frac{\text{altura do pico na amostra x massa do padrão (pg)}}{\text{altura do pico no padrão x } 1000 \mu\text{g}}$$

3. para as amostras de folha do campo (mg.kg^{-1}):

$$\text{resíduo} = \frac{\text{altura do pico na amostra} \times \text{massa do padrão (pg)}}{\text{altura do pico no padrão} \times 500 \mu\text{g}}$$

3.2 EXPERIMENTO 1/1ª ÉPOCA

O Experimento 1 foi instalado no Centro de Citricultura Sylvio Moreira, do Instituto Agronômico de Campinas, em Cordeirópolis - SP, no dia 13/agosto/2001 (1ª época).

O delineamento experimental utilizado foi em blocos ao acaso, com 4 tratamentos e 3 repetições, sendo cada parcela separada por 2 plantas utilizadas como bordadura. A unidade experimental (parcela) foi constituída por 2 plantas em bom estado vegetativo e sadias. O espaçamento é de 8 m entre linhas x 5 m entre plantas, sendo usado o cultivar Valência e plantas com 8 anos de idade, aplicando-se cerca de 10 L de calda inseticida por planta.

O inseticida aplicado foi o Marshal 200 SC (200 g do ingrediente ativo carbosulfan/L do produto comercial) em formulação comercial de solução concentrada, nos seguintes tratamentos:

A - uma única aplicação na dosagem $X = 50 \text{ mL p. c./100 L de água}$ (10 g i. a./ 100 L de água) de Marshal 200 SC (recomendação da bula);

B - uma única aplicação na dosagem $2X = 100 \text{ mL p. c./100 L de água}$ (20 g i. a./ 100 L de água) de Marshal 200 SC;

C - quatro aplicações na dosagem $X(4x) = 50 \text{ mL p. c./100 L de água}$ (10 g i. a./ 100 L de água) de Marshal 200 SC;

D - Testemunha.

As aplicações foram realizadas com o auxílio de um pulverizador - atomizador costal motorizado marca Stihl, modelo SR 420, com volume de calda de 10 L por planta, como recomendado, e suficiente para saturação da parte aérea.

A primeira aplicação do tratamento C ocorreu na frutificação/maturação dos frutos, no dia 13/08/2001, e as demais em intervalos subseqüentes de 7 dias, sendo que na última ocasião também foram feitos os tratamentos com uma única aplicação (A e B).

Durante os meses de agosto e setembro/2001, período de realização do experimento, foram tomados dados das condições climáticas (temperatura e precipitação atmosférica), obtidos no próprio Centro de Citricultura Sylvio Moreira, de sua Estação Meteorológica, para correlação com os níveis de resíduos, e com o metabolismo de carbosulfan em seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran (Tabela 1 e Figuras 6 e 7).

Tabela 1. Temperatura média (máxima e mínima) e pluviosidade no Centro de Citricultura Sylvio Moreira/IAC (Cordeirópolis - SP).

Mês/2001	TMMáx. (°C)	TMMín. (°C)	Chuva (mm)
Agosto	27,1	12,9	62,0
Setembro	27,2	14,4	73,0

Figura 6 - Climograma de temperatura e pluviosidade no Centro de Citricultura Sylvio Moreira (Cordeirópolis - SP), no mês de agosto de 2001.

Figura 7 - Climograma de temperatura e pluviosidade no Centro de Citricultura Sylvio Moreira (Cordeirópolis - SP), no mês de setembro de 2001.

3.3 EXPERIMENTO 2/2ª ÉPOCA

O Experimento 2 foi instalado na Fazenda São José, em São Pedro - SP, no dia 26/fevereiro/2002.

O delineamento experimental utilizado foi o mesmo já mencionado no item 3.2., assim como os demais procedimentos, sendo, porém, a unidade experimental (parcela) constituída por 8 plantas, e a bordadura por 4, por serem, neste caso, menores, em bom estado vegetativo e sadias, do cultivar Pêra Rio, com espaçamento de 7 m entre linhas x 3 m entre plantas e com 2,5 anos de idade, onde utilizou-se 10 L de calda para cada 4 plantas, o que resultou em uso quantitativamente muito semelhante ao experimento anterior.

A primeira aplicação do tratamento C ocorreu na frutificação/maturação dos frutos, no dia 26/02/2002, e as demais, como mencionado no item 3.2.

Durante os meses de março e abril/2002, período de realização do experimento, foram tomados dados das condições climáticas (temperatura e precipitação atmosférica); a temperatura fornecida pela Indústria de Laticínios Leite do Campo Ltda., a aproximadamente 10 km do local, e a precipitação obtida no próprio local do experimento, com a instalação de um pluviômetro comum (Tabela 2 e Figuras 8 e 9).

Tabela 2. Temperatura média (máxima e mínima), fornecida por Laticínio Leite do Campo Ltda. e pluviosidade na Fazenda São José (São Pedro - SP).

Mês/2002	TMMáx. (°C)	TMMín. (°C)	Chuva (mm)
Março	28,7	18,2	134,0
Abril	29,1	17,2	52,0

Figura 8 - Climograma de temperatura (Laticínio Leite do Campo Ltda.) e pluviosidade na Fazenda São José (São Pedro - SP), no mês de março de 2002.

Figura 9 - Climograma de temperatura (Laticínio Leite do Campo Ltda.) e pluviosidade na Fazenda São José (São Pedro - SP), no mês de abril de 2002.

3.4 AMOSTRAGENS

As amostras do Experimento 1 (Cordeirópolis - SP) foram colhidas com -1 (03/09/2001), zero, 1, 3, 7, 14, 21 e 28 dias após a última (ou única) aplicação (04/09/2001). A coleta no dia -1 teve como finalidade, verificar se haviam contaminações nas parcelas que não receberam o pesticida e o nível naquelas que já haviam recebido três aplicações até então. As amostras de frutos e de folhas foram coletadas ao acaso, nos quatro lados das plantas, de várias profundidades e alturas, como citado por Batista et al. (1986), cortados com tesoura apropriada para colher laranjas, para evitar contato com frutos e folhas, sendo as unidades amostradas constituídas de 20 frutos e cerca de 200 g de folhas. Foram analisadas 96 amostras (288 análises) de fruta e a mesma quantidade de amostras e análises de folhas provenientes dos tratamentos no campo (total de 576 análises).

As amostras do Experimento 2 (São Pedro - SP) passaram por um processo diferente das primeiras, ou seja, o fruto foi separado em casca e suco, para melhor avaliar a possibilidade de penetração dos resíduos para o interior dele, contaminando, eventualmente, o suco.

Foram analisadas 96 amostras (576 análises) do fruto (casca e suco em separado) e 96 de folhas (288 análises) provenientes dos tratamentos no campo (total 864 análises).

Todas as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas em isopor contendo gelo até o Laboratório. Foram então processadas as folhas em multiprocessador Walitta Megamaster e os frutos inteiros (Experimento 1) e cascas (Experimento 2) em processador industrial Sire Cutter, sendo o suco, neste último caso, extraído com um extrator de suco

industrial marca Fênix. Obteve-se amostras de 100 g de folhas, 200 g de frutos (inteiro ou casca) e 200 mL de suco, acondicionados em potes plásticos e mantidos à temperatura de -20°C em freezer até serem analisadas.

3.5 ANÁLISE DE DADOS

Os resultados foram obtidos através da análise por parâmetros estatísticos simples, tais como, média, desvio padrão da média, coeficiente de variação, e ainda, estes dados forneceram subsídios para elaboração de curvas de dissipação dos resíduos, através do uso de regressão linear simples e coeficiente de correlação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA CARBOSULFAN, CARBOFURAN E 3-HIDROXI-CARBOFURAN

As curvas de calibração obtidas, estão mostradas nas figuras 10, 11 e 12.

Figura 10 - Curva de calibração de carbosulfan

Figura 11 - Curva de calibração de carbofuran

Figura 12 - Curva de calibração de 3-hidroxi-carbofuran

4.2 LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO E PORCENTAGENS DE RECUPERAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

Os resultados obtidos nos estudos de fortificação e recuperação de carbosulfan, carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran em amostras de frutos e folhas de laranjeira são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Porcentagens (%) de recuperação de carbosulfan, carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, pelo método de análise de resíduos em amostras de fruto.

Níveis de fortificação (mg.kg ⁻¹)	Recuperação (%) (média de 3 repetições)		
	carbosulfan	carbofuran	3-hidroxi-carbofuran
0,01	<LOQ	<LOQ	<LOQ
0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ
0,05	85	115	91
0,10	98	110	70
0,50	80	119	117
1,00	77	101	110

* **LOQ** = LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO, QUANDO O NÍVEL DE FORTIFICAÇÃO APRESENTA RECUPERAÇÃO FORA DO INTERVALO DE 70 A 120 %.

Tabela 4. Porcentagens (%) de recuperação de carbosulfan, carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, pelo método de análise de resíduos em amostras de folha.

Níveis de fortificação (mg.kg ⁻¹)	Recuperação (%) (média de 3 repetições)		
	carbosulfan	carbofuran	3-hidroxi-carbofuran
0,01	<LOQ	<LOQ	<LOQ
0,02	<LOQ	<LOQ	<LOQ
0,05	78	101	108
0,10	80	74	102
0,20	103	105	89
0,50	93	73	71
1,00	114	86	79
2,00	116	96	88
5,00	105	81	75

* **LOQ** = LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO, QUANDO O NÍVEL DE FORTIFICAÇÃO APRESENTA RECUPERAÇÃO FORA DO INTERVALO DE 70 A 120 %.

Alguns cromatogramas relativos a esses estudos podem ser vistos nas Figuras 13 a 17.

Figura 13 - Cromatograma do padrão de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 0,5 ng.

Figura 14 - Cromatograma da testemunha de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, $1\mu\text{L}$ - 2,0 mg, no fruto.

Figura 15 - Cromatograma da fortificação de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, $0,05\text{ mg.kg}^{-1}$; $1\mu\text{L}$ - 2,0 mg, no fruto.

Figura 16 - Cromatograma da testemunha de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 1,0 mg, na folha.

Figura 17 - Cromatograma da fortificação de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 0,05 mg.kg⁻¹; 1 μ L - 1,0 mg, na folha.

Como pode ser observado, as recuperações dos 3 analitos nos substratos estudados foram variáveis nos frutos de: carbosulfan 77 a 98%; carbofuran 101 a 119%; 3-hidroxi-carbofuran 70 a 117%, no intervalo de 0,05 a 1,0 mg.kg⁻¹; folhas: carbosulfan 78 a 116%; carbofuran 73 a 105%; 3-hidroxi-carbofuran 71 a 108%, no intervalo de 0,05 a 5,0 mg.kg⁻¹; todos acima de 70%, de acordo com ANVISA (2002), até o limite de 120%.

Desse modo, os LOQs estabelecidos foram de 0,05 mg.kg⁻¹ (ppm), para os três analitos em ambos os substratos. Abaixo deste valor, os materiais interferentes presentes prejudicam sobremaneira a resolução dos cromatogramas. Entretanto, para efeito prático, foi considerado LOQ de 0,5 mg.kg⁻¹ para folhas, uma vez que, abaixo disso, a interferência de clorofila dos extratos nos cromatogramas foi ainda muito significativa, e sua eliminação exigiria limpeza ainda mais rigorosa o que demandaria esforços adicionais, com resultados práticos sem maior importância.

Assim, o método multi-resíduo de Andersson & Palsheden (1998), mostrou-se aplicável às análises desse carbamato e seus metabólitos nos substratos, como o é para dezenas de outros pesticidas em matrizes semelhantes de frutas e verduras.

4.3 EXPERIMENTO 1/1ª ÉPOCA

Os resultados obtidos nos estudos de campo, na cidade de Cordeirópolis - SP, em frutos e folhas de laranjeira são apresentados nas Tabelas 5 a 10.

Tabela 5. Resíduos de carbosulfan no fruto, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001.

Dias após aplicação	Tratamentos carbosulfan (Fr)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	0,12	0,10	0,28	0,17 ± 0,10
	Dosagem X (4x)	<0,05	0,05	<0,05	0,05
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	0,05	<0,05	0,05
	Dosagem 2X	0,06	0,05	<0,05	0,06 ± 0,01
	Dosagem X (4x)	0,05	0,05	<0,05	0,05
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	0,05	<0,05	<0,05	0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 6. Resíduos de carbofuran no fruto, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001.

Dias após aplicação	Tratamentos carbofuran (Fr)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	0,05	0,06	0,05	0,05 ± 0,01
	Dosagem X	0,07	<0,05	0,05	0,06 ± 0,01
	Dosagem 2X	0,06	0,06	0,05	0,06 ± 0,01
	Dosagem X (4x)	<0,05	0,07	0,06	0,07 ± 0,01
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	0,06	<0,05	0,06
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	0,11	0,11
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	0,06	0,06
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	0,05	<0,05	0,05	0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	0,05	<0,05	0,05	0,05
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 7. Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran no fruto, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001.

Dias após aplicação	Tratamentos 3-hidroxi (Fr)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	0,05	0,08	<0,05	0,07 ± 0,02
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	0,10	0,09	0,05	0,08 ± 0,02
	Dosagem X (4x)	0,05	0,05	0,05	0,05
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 8. Resíduos de carbosulfan na folha, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001.

Dias após aplicação	Tratamentos carbosulfan (FI)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	0,91	3,16	3,02	2,36 ± 1,26
	Dosagem 2X	8,09	6,75	6,60	7,15 ± 0,82
	Dosagem X (4x)	5,07	4,93	4,70	4,90 ± 0,19
1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	4,02	2,68	2,95	3,22 ± 0,71
	Dosagem X (4x)	0,53	0,50	0,52	0,52 ± 0,02
3	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	1,99	0,86	1,05	1,30 ± 0,61
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
7	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
14	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
21	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
28	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 9. Resíduos de carbofuran na folha, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001.

Dias após aplicação	Tratamentos carbofuran (FI)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	2,00	3,63	3,79	3,14 ± 0,99
	Dosagem 2X	4,36	4,72	<0,50	4,54 ± 0,25
	Dosagem X (4x)	3,07	4,21	4,41	3,90 ± 0,72
1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	0,90	2,00	2,13	1,68 ± 0,68
	Dosagem 2X	4,12	4,24	4,55	4,30 ± 0,22
	Dosagem X (4x)	2,12	2,04	2,39	2,18 ± 0,18
3	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	0,50	1,89	1,96	1,45 ± 0,82
	Dosagem 2X	2,27	3,96	2,36	2,86 ± 0,95
	Dosagem X (4x)	1,05	1,82	1,97	1,61 ± 0,49
7	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
14	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
21	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
28	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

***LOQ** = limite de quantificação < 0,5 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 10. Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran na folha, Cordeirópolis - SP, agosto - setembro/2001.

Dias após aplicação	Tratamentos 3-hidroxi (FI)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	0,50	<0,50	0,50
	Dosagem 2X	1,43	1,49	1,44	1,45 ± 0,03
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
3	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	1,57	1,57
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
7	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	1,14	1,14
	Dosagem 2X	1,70	0,73	<0,50	1,22 ± 0,69
	Dosagem X (4x)	0,57	0,55	1,47	0,86 ± 0,53
14	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
21	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
28	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

***LOQ** = limite de quantificação < 0,5 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Os cromatogramas das amostras de campo de frutos e folhas de laranjeira (1 dia) de uma das repetições dos diversos tratamentos, são mostrados nas Figuras 18 a 25.

Figura 18 - Cromatograma da dosagem X (tratamento A) de carbofuran e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1μL - 1,0 mg, no fruto, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP.

Figura 19 - Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, $1\mu\text{L}$ - 1,0 mg, no fruto, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP.

Figura 20 - Cromatograma da dosagem X(4x) (tratamento C) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, $1\mu\text{L}$ - 1,0 mg, no fruto, 1 dia após a última aplicação, Cordeirópolis - SP.

Figura 21 - Cromatograma da testemunha (tratamento D) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μL - 1,0 mg, no fruto, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP.

Figura 22 - Cromatograma da dosagem X (tratamento A) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μL - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP.

Figura 23 - Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, $1\mu\text{L}$ - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, Cordeirópolis - SP.

Figura 24 - Cromatograma da dosagem X(4x) (tratamento C) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, $1\mu\text{L}$ - 0,5 mg, na folha, 1 dias após a última aplicação, Cordeirópolis - SP.

Figura 25 - Cromatograma da testemunha (tratamento D) de carbofuran e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 0,5 mg, na folha, 1 dias após a aplicação, Cordeirópolis - SP.

De acordo com os resultados dispostos nas tabelas 5 a 10, pode-se observar que a degradação do carbofuran a carbofuran e deste para 3-hidroxi-carbofuran, é rápida, também mencionada por Nigg et al (1984), tanto no fruto como na folha, pois, logo a partir da amostragem de 7 dias após a aplicação, eles foram apenas encontrados na forma do metabólito 3-hidroxi-carbofuran nos tratamentos B (dosagem 2X) e C [dosagem X(4x)] no fruto e em A, B e C na folha; nas coletas subsequentes, eles sempre estiveram abaixo dos respectivos LOQs.

A velocidade com que o carbofuran se transforma em carbofuran é mais rápida do que deste para 3-hidroxi-carbofuran, o que é desejável do ponto de vista de controle das pragas, porém menos interessante em relação ao meio ambiente e à saúde humana.

Os resíduos encontrados nas folhas foram bem maiores do que os nos frutos, o que está coerente com o fato de que as folhas estão mais expostas, durante as aplicações.

Nigg et al (1979) relataram algo semelhante, onde o maior potencial de exposição ao paration em laranja Valência, foi nas folhas e no solo, sendo o metabólito paraoxon mais representativo nas folhas.

Mesmo no tratamento A (dosagem X), os resíduos do metabólito 3-hidroxi-carbofuran estavam aos 7 dias com valor superior ao LOQ para folha, estabelecido neste trabalho em $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, estando também acima deste nos demais tratamentos. Quanto aos frutos, estes mostraram resíduos totais de carbosulfan (carbosulfan + carbofuran + 3-hidroxi-carbofuran) inferiores ao limite máximo de resíduo ($< 0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) ao término do período de carência (7 dias), para o tratamento A (dosagem X) que é a recomendação de uso do inseticida na cultura do citros (Andrei, 1999), e na grandeza do LMR para o tratamento C [dosagem X(4x)]. Resíduos acima do LMR (carbosulfan total = $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$) foram encontrados nos frutos amostrados do tratamento B (dosagem 2X) mesmo ao término do período de carência.

Neste experimento, a falta de dados numéricos impossibilitou a obtenção das curvas de degradação e dos valores de $\frac{1}{2}$ vida nos tratamentos aplicados.

É importante salientar, que mesmo sendo o citros uma cultura de folhas permanentes, aquelas que vierem a cair no solo neste período, poderão contaminar o mesmo, uma vez que este inseticida é prejudicial à minhocas, e na água, para alguns organismos, como por exemplo, pequenos moluscos.

4.4 EXPERIMENTO 2/2ª ÉPOCA

Os resultados obtidos nos estudos de campo, na cidade de São Pedro - SP, em frutos (casca e suco) e folhas de laranjeira são apresentados nas Tabelas 11 a 19.

Tabela 11. Resíduos de carbosulfan na casca, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos carbosulfan (Fr/casca)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,45	0,35	0,31	0,37 ± 0,07
	Dosagem 2X	0,66	1,18	0,64	0,83 ± 0,31
	Dosagem X (4x)	0,37	0,61	0,42	0,47 ± 0,13
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,17	0,22	0,11	0,16 ± 0,06
	Dosagem 2X	0,45	0,37	0,45	0,42 ± 0,05
	Dosagem X (4x)	0,28	0,32	0,23	0,28 ± 0,05
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,42	0,29	0,36	0,35 ± 0,07
	Dosagem 2X	0,43	0,44	0,40	0,42 ± 0,02
	Dosagem X (4x)	0,45	0,49	0,40	0,45 ± 0,05
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,08	0,06	<0,05	0,07 ± 0,01
	Dosagem 2X	0,11	0,09	0,07	0,09 ± 0,02
	Dosagem X (4x)	0,06	0,07	0,09	0,07 ± 0,02
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 12. Resíduos de carbofuran na casca, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos carbofuran (Fr/casca)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	0,50	0,50	0,40	0,46 ± 0,06
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,24	0,22	0,16	0,21 ± 0,04
	Dosagem 2X	0,31	0,41	0,33	0,35 ± 0,05
	Dosagem X (4x)	1,10	1,49	0,95	1,18 ± 0,28
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,08	0,11	0,08	0,09 ± 0,02
	Dosagem 2X	0,30	0,26	0,28	0,28 ± 0,02
	Dosagem X (4x)	0,46	0,87	0,51	0,61 ± 0,22
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,20	0,19	0,25	0,21 ± 0,03
	Dosagem 2X	0,30	0,28	0,26	0,28 ± 0,02
	Dosagem X (4x)	1,07	1,14	1,05	1,09 ± 0,05
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,27	0,16	0,18	0,20 ± 0,06
	Dosagem 2X	0,27	0,22	0,20	0,23 ± 0,04
	Dosagem X (4x)	0,90	0,75	0,94	0,86 ± 0,10
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,10	0,07	0,10	0,09 ± 0,02
	Dosagem 2X	0,09	0,15	0,15	0,13 ± 0,03
	Dosagem X (4x)	0,64	0,38	0,54	0,51 ± 0,13
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	0,05	0,05
	Dosagem 2X	0,07	0,07	0,10	0,08 ± 0,02
	Dosagem X (4x)	0,10	0,21	0,60	0,23 ± 0,26
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,07	0,05	0,06	0,06 ± 0,01
	Dosagem 2X	0,25	0,21	0,22	0,23 ± 0,02
	Dosagem X (4x)	0,56	0,84	0,65	0,67 ± 0,14

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 13. Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran na casca, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos 3-hidroxi (Fr/casca)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	0,05	<0,05	0,05
	Dosagem X (4x)	0,05	0,07	0,06	0,06 ± 0,01
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	0,17	<0,05	<0,05	0,17
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	0,13	0,13
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	0,11	0,15	0,08	0,11 ± 0,04
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	0,10	0,08	0,09 ± 0,01
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 14. Resíduos de carbosulfan no suco, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos carbosulfan (Fr/suco)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m±s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	0,45	<0,05	<0,05	0,45
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	0,10	<0,05	<0,05	0,10
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 15. Resíduos de carbofuran no suco, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos carbofuran (Fr/suco)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m±s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 16. Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran no suco, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos 3-hidroxi (Fr/suco)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m±s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
0	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
1	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
3	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
7	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
14	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
21	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
28	Testemunha	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem 2X	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
	Dosagem X (4x)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

***LOQ** = limite de quantificação < 0,05 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 17. Resíduos de carbosulfan na folha, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos carbosulfan (FI)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	12,14	10,33	16,12	12,86 ± 2,96
	Dosagem 2X	22,33	22,43	29,63	24,80 ± 4,19
	Dosagem X (4x)	11,49	16,69	12,79	13,66 ± 2,71
1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	3,89	3,61	5,01	4,13 ± 0,74
	Dosagem 2X	8,64	8,24	10,23	9,04 ± 1,05
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
3	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	1,62	1,64	1,96	1,73 ± 0,19
	Dosagem 2X	7,47	4,17	5,10	5,58 ± 1,70
	Dosagem X (4x)	2,55	4,10	1,89	2,70 ± 1,13
7	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	0,59	0,56	0,66	0,60 ± 0,05
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
14	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
21	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
28	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

***LOQ** = limite de quantificação < 0,5 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 18. Resíduos de carbofuran na folha, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos carbofuran (FI)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	0,70	1,00	0,70	0,79 ± 0,17
0	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	3,15	3,16	4,02	3,44 ± 0,50
	Dosagem 2X	5,69	6,93	7,06	6,56 ± 0,76
	Dosagem X (4x)	3,71	4,59	4,05	4,12 ± 0,44
1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	1,60	1,08	1,86	1,51 ± 0,40
	Dosagem 2X	2,30	3,04	3,25	2,86 ± 0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
3	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	0,86	0,79	1,02	0,89 ± 0,12
	Dosagem 2X	2,23	1,68	1,59	1,83 ± 0,85
	Dosagem X (4x)	1,53	2,12	1,31	1,65 ± 0,42
7	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	0,55	<0,50	<0,50	0,55
	Dosagem 2X	0,62	0,61	0,77	0,66 ± 0,09
	Dosagem X (4x)	0,59	1,23	0,56	0,74 ± 0,38
14	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
21	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
28	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

***LOQ** = limite de quantificação < 0,5 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Tabela 19. Resíduos de 3-hidroxi-carbofuran na folha, São Pedro - SP, março - abril/2002.

Dias após aplicação	Tratamentos 3-hidroxi (FI)	Resíduo mg.kg ⁻¹ (ppm)			m ± s (mg.kg ⁻¹)
		R1	R2	R3	
-1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
0	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	0,58	0,71	0,75	0,68 ± 0,09
	Dosagem 2X	0,95	1,23	1,03	0,99 ± 0,06
	Dosagem X (4x)	0,77	0,86	0,92	0,85 ± 0,08
1	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	0,58	0,59	0,58 ± 0,01
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
3	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
7	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
14	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
21	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
28	Testemunha	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem 2X	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50
	Dosagem X (4x)	<0,50	<0,50	<0,50	<0,50

*LOQ = limite de quantificação < 0,5 mg.kg⁻¹; **m** = média; **s** = desvio padrão da média

Os cromatogramas das amostras de frutos (casca e suco) e folhas de laranjeira (1 dia) de uma das repetições dos diversos tratamentos, são mostrados nas Figuras 26 a 34.

Figura 26 - Cromatograma da dosagem X (tratamento A) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 1,0 mg, na casca, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP.

Figura 27 - Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 1,0 mg, na casca, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP.

Figura 28 - Cromatograma da dosagem X(4x) (tratamento C) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 1,0 mg, na casca, 1 dia após a última aplicação, São Pedro - SP.

Figura 29 - Cromatograma da testemunha (tratamento D) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 1,0 mg, na casca, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP.

Figura 30 - Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 1,0 mg, no suco, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP.

Figura 31 - Cromatograma da dosagem X (tratamento A) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP.

Figura 32 - Cromatograma da dosagem 2X (tratamento B) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP.

Figura 33 - Cromatograma da dosagem X(4x) (tratamento C) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a última aplicação, São Pedro - SP.

Figura 34 - Cromatograma da testemunha (tratamento D) de carbosulfan e de seus metabólitos carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, 1 μ L - 0,5 mg, na folha, 1 dia após a aplicação, São Pedro - SP.

As curvas de dissipação (linear: $y = a + bx$) das médias do principal metabólito (carbofuran) no Experimento 2, em casca e folha do tratamento A (dosagem X - recomendada), com intervalo de segurança de 90%, são mostradas nas figuras 35 e 36.

Figura 35 - Curva de dissipação do resíduo de carbofuran na casca, provenientes de plantas pulverizadas com 119 g i. a./ha (tratamento A - dosagem X); $r^2 = 87,7 \%$.

Figura 36 - Curva de dissipação do resíduo de carbofuran na folha, provenientes de plantas pulverizadas com 119 g i. a./ha (tratamento A - dosagem X); $r^2 = 84,1 \%$.

O Experimento 2, como mostram as tabelas 11 a 19 e os cromatogramas 26 a 34, não apresentou resíduos de carbofuran nas amostras colhidas 1 dia antes da última ou única aplicação, a não ser o tratamento C, dosagem X(4x), onde encontrou-se, na média, $0,46 \text{ mg.kg}^{-1}$ para casca e $0,79 \text{ mg.kg}^{-1}$ para folhas, e ausentes no suco, estando o primeiro quase 10 vezes maior que o LOQ, e o segundo mais que 1,5 vezes o LOQ estabelecido neste trabalho para folha ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Os valores de $\frac{1}{2}$ vida encontrados para carbofuran na casca e folha do tratamento A (dosagem recomendada), foram de 9,4 e 3,0 dias respectivamente.

Nakano et al (1977) relataram que a $\frac{1}{2}$ vida do carbofuran em plantas é de 5 dias e, de 30 a 60 dias no solo.

É importante notar a ausência de resíduos no suco em todos os tratamentos após a aplicação, mesmo na dosagem 2X. Houve porém, um tratamento (dose 2X, repetição 1) no dia zero que apresentou resíduo de carbosulfan ($0,45 \text{ mg.kg}^{-1}$) no suco, não mais sendo encontrado nos dias 1 e 3, voltando a apresentar aos 7 dias, na concentração de $0,10 \text{ mg.kg}^{-1}$, levando-se a crer que seja contaminação cruzada na extração e preparação da amostra e não pela penetração no suco, apesar da coincidência de tratamento e repetição.

Por outro lado, as quantidades de carbosulfan na casca para os tratamentos A, B e C, foram de $0,07$; $0,09$ e $0,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente, aos 7 dias; $0,20$; $0,23$ e $0,86 \text{ mg.kg}^{-1}$ para carbofuran e $0,11$; $<0,05$ e $0,09 \text{ mg.kg}^{-1}$ para 3-hidroxi-carbofuran, ambos aos 7 dias também, sendo que para o carbofuran, principal metabólito, elas sempre estiveram elevadas até aos 28 dias inclusive, principalmente nas dosagens 2X e X(4x), que triplicaram em relação aos 21 dias.

O que se pode ver em geral, é que a degradação foi muito rápida do dia zero para o dia 1 após as aplicações, chegando em breve tempo a níveis abaixo do LOQ, principalmente o carbosulfan que é metabolizado a carbofuran. As figuras 35 e 36 mostram as curvas de dissipação dos resíduos de carbofuran na casca e na folha respectivamente, no tratamento A, onde aplicou-se a dosagem recomendada, enfatizando-se então a maior contaminação por este metabólito nestes substratos. Houve aumento no 3º dia, em alguns casos, principalmente na casca, com exceção do metabólito 3-hidroxi-carbofuran (dosagem 2X), que teve seu nível elevado já no 1º dia, em uma das repetições.

Quanto às temperaturas observadas, as máximas foram praticamente iguais nos dois experimentos, sendo que as mínimas foram um pouco mais elevadas no Experimento 2, em São Pedro - SP. Com relação à pluviosidade total de cada período, no mês de março/2002 (verão-outono), onde foram feitas as aplicações, choveu mais que o dobro que o mês de agosto/2001 (inverno), onde elas também ocorreram. Assim, se comparadas a degradação nas folhas nos dois experimentos, ela se deu mais rapidamente no Experimento 1 (inverno), em Cordeirópolis - SP, tanto para carbosulfan (até aos 3 dias, tratamento B) quanto para carbofuran (até aos 3 dias, tratamentos A, B e C), em comparação ao Experimento 2 (até aos 7 dias), e mais lentamente para o metabólito 3-hidroxi-carbofuran.

Nigg et al. (1984) observaram que a dissipação dos resíduos de carbosulfan em laranja, cultivar Valência, foi mais rápida no outono que no inverno; 2 vezes maior em frutos, e por volta de 1,5 vezes para folhas e solo.

Sontakke & Senapati (1998) relataram grande persistência de carbofuran em temperaturas elevadas (35 a 40°C), e mínima em torno de 23°C.

A comparação dos níveis residuais dos três analitos encontrados na fruta inteira (Experimento 1) e na casca (Experimento 2) revela, como esperado e já mencionado por Dupuis (1975), maior ocorrência na segunda situação devido à retenção do inseticida pela casca, porquanto eles estão, certamente, mais diluídos quando se considera a fruta toda, estando, inclusive inferiores ao LMR ($< 0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$) ao término do período de carência.

5 CONCLUSÕES

Nas condições experimentais pode-se concluir que:

- 1 - O método analítico, adaptado de Andersson & Palsheden (1998), mostrou-se bastante convincente para a determinação de resíduos de carbosulfan, carbofuran e 3-hidroxi-carbofuran, com LOQs de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ (ppm) para o fruto e para a folha;
- 2 - Os resíduos de carbosulfan e seus metabólitos foram maiores em folhas do que em frutos, tanto no Experimento 1 quanto no 2, sendo que em frutos inteiros, estiveram abaixo do LMR do carbosulfan (resíduos totais: carbosulfan + carbofuran + 3-hidroxi-carbofuran), e quando separados em casca e suco, eles foram encontrados na casca até 28 dias mas não no suco;
- 3 - O metabolismo deu-se rapidamente no fruto e na folha, principalmente de carbosulfan a carbofuran; se comparadas a degradação nas folhas nos dois experimentos, ela ocorreu mais rapidamente no Experimento 1 (inverno), de carbosulfan a carbofuran e menor deste a 3-hidroxi-carbofuran;
- 4 - A degradação foi mais rápida na folha do que na casca (Experimento 2). A separação do fruto em casca e suco, permitiu a observação de que os resíduos acumulam-se na casca e, em especial nas “glândulas de óleo”;
- 5 - Os valores de $\frac{1}{2}$ vida para o carbofuran na casca e na folha foram de 9,4 e 3,0 dias respectivamente (Experimento 2, dosagem recomendada);

6 - O suco, mesmo nos tratamentos com dosagens maiores (B e C), esteve livre de contaminação com resíduos de carbosulfan e seus metabólitos, indicando pouca ou nenhuma penetração deles para a polpa, evidenciando-se, assim, que a casca se constitui em barreira eficiente contra essa possibilidade de penetração;

7 - Os resíduos totais de carbosulfan estiveram abaixo de seu LMR em citros ($< 0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$, ppm), ao término do período de carência (7 dias), mostrando a importância da observação da boa prática agrícola na obtenção de frutos saudáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA.
<http://www.anvisa.gov.br> (24 abr. 2002)

ALBACH, R. F.; LIME, B. J. Pesticide residue reduction by the process of preparing whole oranges puree. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 1217-1220, 1976.

ANDERSSON, A.; PALSHEDEN, H. Multi-residue method for analysis of pesticides in fruit and vegetables using ethyl acetate extraction, GPC clean-up and GC determination. **National Food Administration**, v. 17, p. 9-41, 1998.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. 6.ed. São Paulo: Organização Andrei, 1999. 672 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPORTADORES DE CÍTRICOS.
<http://www.abecitrus.com.br> (16 mar. 2002)

BALINOV, I.; BALINOVA, A.; NACHKOVA, V. Behaviour of some systemic soil applied N-methylcarbamate insecticides in greenhouse tomato plants. **Bulgarian Journal of Agricultural Science**, v. 3, n. 5, p. 551-555, 1997.

BARBA, A.; NAVARRO-GARCIA, S.; CAMARA, M. A.; MOLINA, BUENDIA, J. Disappearance of carbosulfan residues in peaches. **Pesticide Science**, v. 43, n. 4, p. 317-320, 1995.

BARON, H. M. Le; TWEEDY, B. G. Pesticide residues. In: CIBA-GEIGY AGROCHEMICALS. **Maize**. Basle, 1979. p. 97-105.

- BATISTA, G. C. de; BOSCARIOL, L. R.; MACIEL, E.; SOBRINHO, J. T.; TAVARES, S. Resíduos de aldicarb em folhas de laranjeira e em laranjas lima determinados por cromatografia de gás. **O Solo**, v. 77, n. 1/2, p. 1-10, jan-dez. 1985.
- BATISTA, G. C. de; DORIZOTTO, P. H.; BOSCARIOL, L. R.; MARICONI, F. A. M.; FRANCO, J. F. Resíduos de aldicarb em laranja Valência e Natal, determinados por cromatografia de gás. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 21, n. 6, p. 593-596, jun. 1986.
- BATTU, R. S.; KALRA, R. L.; DHILLON, R. S. Estimation of residues of carbofuran and its metabolites in sugarcane and soil by derivatization with 1-fluoro-2,4 dinitrobenzene and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. **Journal of AOAC International**, v. 83, n. 3, p. 569-578, May/June 2000.
- BAYER, D. E.; LUMB, J. M. Penetration and translocation of herbicides. In: VALKENBURG, W. (Ed.). **Pesticide formulation**. New York: Marcel Dekker, 1973. p. 387-439.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal. **Legislação federal de agrotóxicos e afins**. www.anvisa.gov.br (10 jun. 2002)
- BRIOSCKI, D. Resíduos de clorotalonil em frutos e folhas de tomate de cultura estaqueada (*L. esculentum* Mill). Piracicaba, 2001. 57 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- DUPUIS, G. Pesticides residues in citros. In: CIBA-GEIGY AGROCHEMICALS. **Citros**. Berna, 1975. v. 1, p. 91-98.
- EBELING, W. Analysis of the basic process involved in the deposition, degradation, persistence, and effectiveness of pesticides. **Residue Reviews**, v. 3, p. 35-163, 1963.
- FAO. <http://www.fao.org.br> (03 maio 2002)

- FARM CHEMICALS HANDBOOK. **Pesticide dictionary**. Willoughby: Meister, 1998. 446 p.
- FNP - CONSULTORIA & COMÉRCIO. **Agrianual 2002**: anuário da agricultura Brasileira. São Paulo, 2002. 536 p.
- FRANCO, A. A. Dissipação do inseticida metamidofós em plantas de alface (*Lactuca sativa* L.). Minas Gerais, 2000. 45 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras.
- GALLO, D.; NAKANO, O.; NETO, S. S.; CARVALHO, R. P. L.; BAPTISTA, G. C.; BERTI FILHO, E.; PARRA, J. R. P.; ZUCCHI, R. A.; ALVES, S. B.; VENDRAMIN, J. D.; MARCHINI, L. C.; LOPES, J. R. S.; OMOTO, C. **Entomologia agrícola**. Piracicaba: FEALQ, 2002. 920 p.
- GUNTHER, F. A. Insecticides residues in California citrus fruits and products. **Residue Reviews**, v. 28, p. 1-127, 1969.
- GUNTHER, F. A.; BLINN, R. C. **Analysis of insecticides and acaricides**. London: Interscience, 1955. v. 6, 696 p.
- GUNTHER, F. A.; BLINN, R. C. Persisting residues in plant materials. **Annual Review of Entomology**, v. 1, p. 167-180, 1956.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA.
<http://www.ibge.gov.br> (10 abr. 2002)
- IWATA, Y.; WESTLAKE, W. E.; BARKLEY, J. H.; CARMAN, G. E.; GUNTHER, F. A. Aldicarb residues in oranges, citrus by-products, orange leaves, and soil after an aldicarb soil application in an orange grove. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 25, n. 4, p. 933-945, 1977.
- JEPPSON, L. R.; GUNTHER, F. A. Acaricide residues on citrus foliage and fruits and their biological significance. **Residue Reviews**, v. 33, p. 101-136, 1970.

- KUHR, R. J.; DOROUGH, H. W. **Carbamate insecticides**: chemistry, biochemistry and toxicology. Cleveland: CRC Press, 1976. 301 p.
- LARA, W. A tolerância tem limites. **Ciência Hoje**, v. 4, n. 22, p. 63-64, jan-fev. 1986.
- LING, C. F.; MELIAN, G. P.; JIMINEZCONDE, F.; REVILLA, E. High-performance liquid-chromatographic analysis of carbofuran residues in tomatoes grown in hidroponics. **Journal of Chromatography**, v. 643, n. 1/2, p. 351-355, July 1993.
- MENTEM, J. O. M. **Curso intensivo de citricultura**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1991. 206 p.
- METCALF, R. L.; FUKUTO, T. R.; COLLINS, C.; BORCK, K.; BURK, J.; REYNOLDS, H. T.; OSMAN, M. F. Metabolism of 2,2 - dimethyl - 2,3 - dihidro-7 - benzofuranyl- N- methylcarbamate (Furadan) in Plants, Insects and Mammals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 300-311, 1968.
- MOHAPATRA, S.; AWASTHI, M. D.; SHARMA, D. Effect of combination treatment of carbofuran and metalaxyl on their residue persistence in soil and tomato fruit. **Pesticide Research Journal**, v. 10, n. 1, p. 49-53, 1998. /Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1998 - 2000/
- MONTGOMERY, J. H. **Agrochemicals**: desk reference. 2.ed. New York: Lewis, 1997. 656 p.
- NAKAMURA, S. H. Efeito dos adjuvantes da pulverização nas propriedades físicas do líquido. Jaboticabal, 1987. 59 p. Trabalho (Graduação) - Faculdade de Ciências Agronômicas e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".
- NAKANO, O.; NETO, S. S.; BAPTISTA, G. C. de; YOKOYAMA, M.; DEGÁSPARI, N.; MARCHINI, L. C. **Manual de inseticidas**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1977. 272 p.
- NEGRI, J. D. de. **Cultura dos citros**. Campinas: CATI, 1996. 35 p. (CATI. Boletim Técnico, 228)

- NEVES, E. M.; DRAGONE, D. S.; DAYOUB, M. Demanda por defensivos na agricultura: análise comparativa com outras culturas comerciais. **Laranja**, v. 22, n. 2, p. 285-297, 2001.
- NIGG, H. N.; ALLEN, J. C.; KING, R. W. Behavior of parathion residues in the Flórida "Valência" orange agroecosystem. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 27, n. 3, p. 578-582, 1979.
- NIGG, H. N.; STAMPER, J. H.; KNAACK, J. B. Leaf, fruit, and soil surface residues of carbosulfan and its metabolites in Florida citrus groves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 80-85, 1984.
- PARREIRA, F. V.; PAMAGO, E. B.; CARVALHO, C. R. de; AFONSO, R. J. de C. F. Avaliação da presença de N-metilcarbamatos e seus produtos de degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil. **Pesticides**, v. 11, p. 77-92, jan/dez. 2001.
- PATIL, C. S.; JAGTAP, R. A.; DETHE, M. D.; REDDY, P. P. Evaluation of nematicides for residues in grapes. In: NATIONAL SYMPOSIUM ON PEST MANAGEMENT IN HORTICULTURAL CROPS: ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS AND THRUSTS, 1., Bangalore, 1998. **Proceedings**. Bangalore: Indian Institute of Horticultural Research, 1997. p. 241-242. /Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1998/
- PEREIRA, D. E. D. **Coleta de amostras para análise de resíduos de pesticidas**. Vitória: EMCAPA, 45 p. (EMCAPA. Documentos, 39).
- PIZANO, M. A. Resíduos de bromopropilato e clorobenzilato em cascas e polpas de laranjas "Valência" determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1988. 101 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- PLIMMER, J. R. **Trends in chemical residues including reentry considerations**. Washington: American Chemical Society, 1982. 213 p. (ACS Symposium Series, 182).

- QIMING, Y.; HUANYU, B.; YAHONG, Z.; XINGXIANG, Y.; LIFEN, J.; YE, Z.; YE, Q. M.; BAO, H. Y.; LI, Z.; ZHU, Y. H.; YE, X. X.; JIN, L. F.; ZHENG, Y. Population dynamics na chemical control of citrus aphids in Zhejiang. **Acta Agriculturae Zhejiangensis**, v. 8, n. 5, p. 281-286, 1996.
- RAO, B. N.; SULTAM, M. Z.; REDDY, K. N. Residues of dimethoate, oxydimeton methyl and carbofuran in grape berries, *Vitis vinifera*. **Journal of Insect Science**, v. 3, n. 2, p. 192-193, 1990. /Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1992/
- RIGITANO, R. L. O. Resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1979. 64 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- RODRIGUEZ, O.; VIEGAS, F. **História da citricultura no Brasil**. Campinas: Fundação Cargill, 1981. v. 1, 383 p.
- SALAMA, A. K. Translocation and metabolism of oxamyl and carbofuran in tomato plants grown in greenhouses. **Journal of Environmental Science and Health**. Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, v. 33, n. 5, p. 569-579, 1998.
- SALVO FILHO, A. Notas sobre o tratamento fitossanitário em citros. **Laranja**, v. 18, p. 155-163, 1997.
- SCHEUNERT, I. Fate of pesticides in plants and in soil fauna. In: CHEMISTRY OF PLANT PROTECTION. **Terrestrial behavior of pesticides**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. v. 8, p. 77-103.
- SHARMA, S. K.; SINGH, I.; SINGH, B.; SINGH, G. Estimations of carbosulfan residues in peach (*Prunus persica* Batsch) fruit. **Journal of Insect Science**, v. 5, n. 1, p. 105, 1992. /Resumo em **CAB Abstracts on CD-ROM**, 1993 - 1994/
- SINGH, I. P.; MUKHERJEE, U. Dissipation of carbofuran in soil and maize (*Zea mays* Linn.). **Journal of Research**, v. 7, n. 2, p. 167-169, 1995.

- SONTAKKE, B. K.; SENAPATI, B. Effect of ecological conditions on the persistence of carbofuran in rice plants. **Indian Journal of Environmente and Toxicology**, v. 8, n. 1, p. 27-29, 1998.
- SOUZA, A. C. de. Frutas cítricas: singularidades do mercado. **Preços Agrícolas**, n. 173, p. 8-10, maio/jul. 2001.
- STEVENS, R. W. **Pesticides in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1977. v. 3, 366 p.
- TING, S. V.; ROUSEFF, R. L. **Citrus fruits and their products**: analysis and technology. New York: Marcel Dekker, 1986. 293 p.
- TOMLIN, C. **The pesticide manual**. 10.ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995. 1341 p.
- TREVIZAN, L. R. P. Resíduos de deltametrina em grãos de trigo, milho e milho de pipoca e em seus produtos processados, determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1998. 74 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- TREVIZAN, L. R. P.; MATTOS, M. L.; MARTINS, J. F. S.; BAPTISTA, G. C. de; MELLO, M.; DIAS, R. A. Carbofuran and 3-hydroxy-carbofuran residues in irrigation water of a rice ecosystem in Southern Brazil. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CROP PROTECTION, 10., Basel, 2002. **Book of abstracts**. Basel: Convention Center, 2002. v. 2, p. 62.
- VARCA, L. M.; TEJADA, A. W.; KENNEDY, I. R.; SKERRIT, J. H.; HIGHLEY, E. Dissipation of pesticides in rice paddy in the Philippines. **ACIAR: Proceedings Series**, v. 85, n. 17-19, p. 140-148, Feb. 1998.
- VASCONCELOS, H. O. de; FERREIRA, M. S.; CRUZ, C. A. da; OLIVRIRA, A. M. de; UNGARO, M. T. S.; GUINDAN, C. M. A. Níveis residuais de inseticidas sistêmicos granulados de solo em frutos de laranja natal [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck]. **Anais da Sociedade Entomológica Brasileira**, v. 12, n. 1, p. 11-15, 1983.

ZANELLA, R.; DALLAGO, R. M.; PRESTE, C. V. Determinação de resíduos de carbofuran em vegetais por cromatografia líquida de alta eficiência. **Pesticidas**, v. 6, p. 87-98, 1996.