RESÍDUOS DE FENTOATO E MALATION EM TOMATE (*Lycopersicon
esculentum* Mill) DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE
GASOSA

CARLOS GILBERTO RAETANO
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

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

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Julho - 1991

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Livros da
Divisão de Biblioteca e Documentação - PCAP/USP

Raetano, Carlos Gilberto

R135r   Resíduos de fentoato e malation em tomate (Lycopersicon esculentum Mill) determinados por cromatografia em fase gasosa.   Piracicaba, 1991.
85p.

Diss.(Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Cromatografia gasosa 2. Inseticida - Resíduo 3. To-
mate - Resíduo de inseticida - Cromatografia gasosa I.
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracica-
ba

CDD 635.642

RESÍDUOS DE FENTOATO E MALATION EM TOMATE (*Lycopersicon
esculentum* Mill) DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE
GASOSA

CARLOS GILBERTO RAETANO

Aprovada em: 20.09.1991

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista

ESALQ/USP

Prof. Dr. Keigo Minami

ESALQ/USP

Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti

ESALQ/USP

Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BATISTA
Orientador

A meu pais

OFEREÇO

À minha esposa,
pela paciência, amor
e dedicação

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista, pela orientação e apoio no preparo e execução deste trabalho;

Aos Professores do Departamento de Entomologia da ESALQ/USP, pelos ensinamentos transmitidos, sugestões e atenção dispensada;

Ao Sr. Ovidio Poletti, pelas condições proporcionadas no desenvolvimento deste trabalho;

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida durante a realização do curso;

Aos Professores do Departamento de Defesa Fitossanitária da Faculdade de Ciências Agrônômicas, "Campus" de Botucatu, UNESP, pelo apoio e colaboração;

Ao Sr. Edson Maciel pela colaboração prestada na execução das análises;

Aos funcionários da Biblioteca Central da ESALQ/USP, pela colaboração e obtenção das referências bibliográficas;

Aos Colegas do Curso de Pós-Graduação pela colaboração, sugestões e amizade;

A Sra. Rita de Cássia Colombara Gasparini pelos serviços de computação;

E a todos que, direta e indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

INDICE

	Página
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
RESUMO	xi
SUMMARY	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. Depósito, penetração e persistência de pesticidas.....	5
2.2. Remoção de resíduos por lavagem	14
2.3. Amostragem	20
2.4. Malation	22
2.4.1. Considerações gerais	22
2.4.2. Resíduos de malation em hortaliças e outras culturas	24
2.5. Fentoato	29
2.5.1. Considerações gerais	29
2.5.2. Resíduos de fentoato em hortaliças e outras culturas	31
3. MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1. Experimentos de campo	40
3.1.1. Experimento 1- Fentoato e malation	40

3.1.2. Experimento 2- Efeito da lavagem na determinação de resíduos de fentoato em tomate	42
3.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos de fentoato e malation em tomate	44
3.2.1. Reagentes	44
3.2.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais	45
3.2.3. Descrição do método de análise de resíduos de fentoato e malation em tomate	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1. Resíduos de fentoato e malation em tomate	50
4.2. Resíduos de fentoato em frutos lavados e não lavados	57
4.3. Limites de detecção e porcentagem de recuperação do método	61
5. CONCLUSÕES	66
6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	68

LISTA DE TABELAS

TABELA		Página
1	Resíduos médios de malation (ppm) em frutos tomate (ANAND et alii, 1984)	17
2	Efeito da lavagem sobre resíduos de malation (KOIVISTOINEN et alii, 1964)	19
3	Resíduos de fentoato nas amostras de tomate após única aplicação do inseticida em pulverização	52
4	Resíduos de malation nas amostras de tomate após única aplicação do inseticida em pulverização	53
5	Efeito da lavagem na determinação de resíduos de fentoato 3 dias após uma única aplicação em pulverização na dosagem de 1200 g i.a./ha	58
6	Temperaturas máximas e mínimas no período de 12 a 15 de maio de 1989 no Município de Capivari	60

TABELA

Página

7	Porcentagens (%) de recuperação de malation e fentoato pelo método de análise de resíduos em amostras de tomate fortificado	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
1	Curvas de degradação e persistência, idealizadas e ilustrativas, para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas de laranjas 'Valencia' (GUNTHER, 1969). O exemplo para malation (1,4 kg PM 25%/380 litros) foi extraído pelo autor de Gunther & Westlake (1968).....	10
2	Curvas de degradação e persistência de resíduos de metil paration e quinalfos em frutos de tomate provenientes de plantas pulverizadas com 75 e 90g de ingredientes ativo/100 litros de água, respectivamente (RIGITANO, 1982)	11
3	Fórmula estrutural plana do malation	22
4	Fórmula estrutural plana do fentoato	29
5	Curvas de degradação e persistência de resíduos de fentoato sobre e no interior de cascas de laranja 'Hamlin' provenientes de plantas tratadas com 200ml de Cidial 50E 100 litros de água (CAMARGO, 1980).....	35

FIGURA

Página

6	Curvas de degradação e persistência de resíduos de fentoato em frutos de tomate, provenientes de plantas pulverizadas com 600, 800 e 1600 g i.a./ha	54
7	Temperaturas máximas, mínimas e precipitação pluviométrica diárias nos meses de novembro e dezembro de 1988 e janeiro de 1989 no Município de Capivari, SP com os respectivos dias de colheita das amostras	56
8	Cromatogramas: a) amostra de tomate fortificada com fentoato (0,01 ppm); b) padrão analítico de fentoato (500 pg); c) amostra testemunha	64
9	Cromatogramas: a) amostra de tomate fortificada com malation (0,01 ppm); b) padrão analítico de malation (500 pg); c) amostra testemunha.....	65

RESÍDUOS DE FENTOATO E MALATION EM TOMATE (*Lycopersicon
esculentum* Mill) DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE
GASOSA

Autor: CARLOS GILBERTO RAETANO

Orientador: PROF. DR. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

RESUMO

No presente trabalho, procurou-se estudar o comportamento dos resíduos de fentoato (Elsan 50 CE) e malation (Malatol 100 CE) e verificar o efeito da lavagem com água corrente na remoção dos resíduos de fentoato em frutos de tomate.

O experimento foi instalado no Município de Mombuca, SP, em área de cultivo de tomate tutorado, 45 dias após o transplante das mudas.

Os produtos foram aplicados no início do período de maturação dos frutos, ambos nas dosagens de 600 (A), 800 (B), 1200 (C) e 1600 g de i.a./ha (D), correspondendo a 48; 64; 96 e 128 ml de Elsan 50 CE e 24; 32; 48 e 64 ml de Malatol 100 CE por 100 litros de água, com o auxílio de um pulverizador costal manual. Os frutos foram amostrados com 1, 4, 10, 20 e 40 dias após a aplicação.

O método de análise utilizado constou de

extração com acetona e purificação através de partição em diclorometano. O extrato foi concentrado e injetado em cromatógrafo a gás, equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA). Esta metodologia proporcionou limites de detecção de 0,01 ppm para ambos os produtos. As porcentagens de recuperação em amostras fortificadas, a diferentes concentrações, variaram de 73 a 118% para malation e de 60 a 81% para fentoato.

As análises em frutos de tomate revelaram que os resíduos de fentoato degradam-se mais lentamente, comparativamente aos de malation, onde, no primeiro dia após a aplicação, foram inferiores à tolerância estabelecida pela legislação em tomate (3 ppm), independente da dosagem usada.

Nas condições experimentais os resíduos de fentoato em frutos de tomate variaram de 0,01 - 0,75 ppm (A); 0,02 - 1,40 ppm (B); 0,06 - 1,20 ppm (C) e de 0,01 - 2,17 ppm (D).

Os valores de meia-vida de degradação e de persistência para fentoato foram de 1 - 2 e 3 - 6 dias, respectivamente para as dosagens estudadas.

Não se observou diferença significativa entre os níveis médios de resíduos de fentoato provenientes de frutos lavados e não lavados aos 3 dias após uma pulverização de 1200 g i.a./ha, demonstrando, dessa maneira, que uma maior parte dos resíduos já estava adsorvido à cutícula dos frutos submetidos à lavagem.

RESIDUE DETERMINATION OF PHENTHOATE AND MALATHION BY GAS
CHROMATOGRAPHY IN TOMATO FRUITS (*Lycopersicon esculentum*
Mill)

Author: CARLOS GILBERTO RAETANO

Adviser: Dr. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

SUMMARY

The objective of the present research was to study the behaviour of phenthoate (Elsan 50 CE) and malathion (Malatol 100 CE) residues as well as to verify the effect of washing tomato fruits with running tap water for removing phenthoate residues. The experiment was set in a tomato field located in Mombuca, State of São Paulo, Brazil, after 45 days from seedlings transplantation. Dosages of 600 (A), 800 (B), 1200 (C) and 1600 g a.i./ha (D) of both products, corresponding to 48; 64; 96 and 128 ml of Elsan 50 CE per 100 litre of water, and 24; 32; 48 and 64 ml of Malatol 100 CE, were sprayed at the beginning of the ripening period of fruits. Samples of 15 fruits each were collected 1, 4, 10, 20 and 40 days after products spraying.

The utilized procedure consisted of extraction with acetone and purification by partition with dichloromethane. The purified extract was concentrated and injected into a gas chromatograph equipped with alkaly flame ionization detector (AFID). The limits of detection

were of 0,01 ppm for both products. The recovery percentage from fortified samples varied from 73 to 118% for malathion and from 60 to 81% for phenthoate. According to the official tolerance limits established by "Portaria SNVS No. 10 de 1985 - Ministerio da Saude", malathion residues were below tolerance (3 ppm) from the first sampling date. Residue levels of phenthoate in tomatoes in different treatments ranged from 0,01 - 0,75 ppm (A); 0,02 - 1,40 ppm (B); 0,06 - 1,20 ppm (C) and 0,01 - 2,17 ppm (D). The fruit analysis showed that phenthoate residues are more persistent than those of malathion. The degradation and the persistence half-lives were 1 to 2 and 3 to 6 days for phenthoate, respectively. The difference between average residue levels of phenthoate in tomatoes washed and unwashed, 3 days after spraying with 1200 g a.i./ha, were not statistically significative, demonstrating that the great part of phenthoate residues were already adsorbed by the peel of tomato fruits submitted to washing.

1. INTRODUÇÃO

A crescente necessidade de combater as pragas das plantas cultivadas para assegurar a produção agrícola, fez com que os agricultores utilizassem estratégias de redução populacional, dinâmicas o bastante para possibilitar o emprego de diferentes alternativas de controle, mantendo-as em níveis abaixo do nível de dano econômico.

Das possíveis estratégias utilizadas na redução populacional das pragas, o controle químico sempre desempenhou um importante papel, sendo utilizado isoladamente ou associado a outros métodos de controle.

A rapidez de ação, facilidade de uso, economicidade e eficiência dos produtos químicos aparentemente constituíram-se na solução de inúmeros problemas agrícolas, fazendo com que houvesse um incremento substancial na produção e consumo de

pesticidas nas últimas décadas. Entretanto, o grande aumento da utilização, muitas vezes inadequada, trouxe problema de saúde pública com grande número de intoxicações, muitas vezes graves.

Os pesticidas podem deixar resíduos persistentes nos alimentos e no ambiente. Entretanto, a quantidade desses resíduos presentes nos alimentos pode representar um grave risco potencial à saúde dos consumidores e/ou constituir-se num fator limitante às exportações de produtos "in natura" ou industrializados, uma vez que podem apresentar níveis superiores aos limites internacionalmente aceitos.

Em nosso país, a quantidade máxima de cada pesticida tolerável em produtos destinados à alimentação (tolerância ou limite máximo de resíduo) é estabelecido com base na Portaria da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) No. 10 de 08 de março de 1985, do Ministério da Saúde (GELMINI & NOVO, 1987).

Assim, a condição ideal em relação aos resíduos de pesticidas seria, naturalmente, estarem dentro dos limites de tolerância estabelecidos, quando presentes. Mas isso nem sempre ocorre, pois muitas vezes o intervalo de tempo entre a última aplicação do pesticida e a colheita (período de carência ou intervalo de segurança) não é respeitado.

Das culturas olerícolas, o tomate é uma das principais hortaliças em importância econômica,

graças à ampla flexibilidade no seu uso culinário e aos expressivos teores de vitaminas e minerais presentes nos frutos (FILGUEIRA, 1982). Entretanto, por ser uma hortícola muito exigente em tratamentos fitossanitários, e, mais de um terço da produção nacional se destinar à industrialização, sendo grande parcela exportada em forma de suco, purê ou extrato, é fundamental que os níveis de resíduos de pesticidas encontrados nesses produtos obedeçam os limites de tolerância estabelecidos por lei e os internacionalmente aceitos.

A escassez de informações relativa à degradação e persistência de pesticidas, utilizados na cultura de tomate, e a existência de poucos inseticidas eficientes e de baixa toxicidade, usados no controle de pragas nessa cultura, são motivos suficientes para a realização deste estudo.

Assim, o presente trabalho teve por objetivos:

- a) Estudar a degradação e persistência de resíduos de fentoato e malation em frutos de tomate;
- b) Determinar os valores de meia-vida de degradação e de persistência desses dois produtos no referido substrato;
- c) Correlacionar os níveis de resíduos de malation com o limite de tolerância e o período de carência estabelecidos por lei;

d) Verificar o efeito da lavagem na diminuição dos
resíduos de fentoato nos frutos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Depósito, penetração e persistência de pesticidas

Alguns segmentos da sociedade estão convencidos de que o método de controle químico continuará a desempenhar um papel importante nos programas de controle de pragas e doenças nas próximas décadas. Entretanto, é inevitável a ocorrência de resíduos nas superfícies que receberam a aplicação de um pesticida por ocasião do tratamento fitossanitário.

Apesar de haver uma tendência em se designar o termo resíduo para a porção depositada de um pesticida aplicado sobre uma determinada superfície, é necessário diferenciar os termos "depósito" de "resíduo".

Segundo GALLO et alii (1978), depósito e resíduo de pesticidas não são termos sinônimos. O termo "depósito" deve-se referir ao pesticida inicialmente

depositado na superfície de uma planta ou animal por ocasião do tratamento, enquanto que o termo "resíduo" deve-se referir ao pesticida sobre ou dentro do substrato, com implicação de tempo e/ou alteração. O depósito torna-se resíduo tão logo ele seja afetado por lavagem, conversões metabólicas ou outros processos de alteração que causem atenuação e degradação.

A grandeza dos depósitos iniciais e consequentemente os níveis de resíduos finais são influenciados por muitos fatores. EBELING (1963) divide-os naqueles envolvidos no desaparecimento dos resíduos, em dois grupos. No primeiro, encontram-se aqueles comuns a todos os produtos: a planta tratada, a formulação do pesticida e os fatores que causem o desaparecimento rápido dos depósitos superficiais como chuva, umidade, vento, temperatura, luminosidade, etc. No segundo grupo estão os fatores que dependem da natureza do produto, incluindo volatilização e decomposição química, sendo que muitos pesticidas podem penetrar nos tecidos da planta e serem metabolizados ou quimicamente alterados, afetando a quantidade e persistência dos resíduos.

GUNTHER (1969) relata que além desses fatores citados anteriormente, o método e uniformidade de aplicação, diferenças ambientais e sazonais podem também influenciar as grandezas dos depósitos iniciais.

DUPUIS (1975) cita ainda que a presença de resíduos em uma determinada amostra depende do número de

aplicações e do tempo entre a última aplicação e colheita.

Embora existam inúmeros fatores envolvidos com a grandeza dos depósitos iniciais e os níveis de resíduos finais, pouco se conhece sobre a ação conjunta desses fatores sobre depósitos de pesticidas em produtos vegetais, principalmente em hortaliças.

A influência da formulação sobre o depósito inicial dos pesticidas em produtos vegetais foi estudada por SMITH et alii (1954); GUNTHER (1969); DUPUIS (1975).

Segundo SMITH et alii (1954), uma chuva pesada sobre a cultura de cebolinha, no segundo dia após a aplicação de malation, independentemente da formulação utilizada, foi suficiente para não se detectar resíduos nas folhas no terceiro dia consecutivo após aplicação do produto. Ainda, estes mesmos autores observaram que, o decréscimo do nível de resíduos de malation na cultura de alface é influenciado pela volatilização e transformação química do produto na planta como também pela idade e peso do vegetal.

A temperatura e umidade também influenciam os níveis de resíduos de pesticidas encontrados nos produtos agrícolas. EBELING (1963) diz que aumentos de umidade causam aumento nas taxas de volatilização dos produtos químicos em seus vários substratos.

NOVOZHILOV & PETROVA (1970), estudando a influência da temperatura na translocação do malation aplicado em pulverização sobre pepino, repolho, tomate e

outros vegetais, constataram que a taxa de decréscimo dos níveis de resíduos foi virtualmente a mesma em pepino e repolho e que, a conversão do malation a malaoxon (seu análogo oxigenado) foi mais rápida quando a pulverização foi feita sob altas temperaturas (25-28oC).

WHITE & NOWICKI (1985), verificando os efeitos da temperatura e tempo de armazenamento na degradação de resíduos de malation em sementes de colza (*Brassica napus* L.), constataram que com o aumento da temperatura e do teor de umidade da semente aumentava-se a taxa de degradação deste pesticida, provavelmente devido à ação enzimática na semente, consequentemente reduzindo o seu período de armazenamento.

Também GUNTHER et alii (1977) observaram aumento na dissipação de inseticidas organofosforados em condições quentes e úmidas.

Após a deposição do pesticida na superfície de uma planta, parte deste material perde-se rapidamente, sendo que a porção remanescente pode apresentar penetração no substrato. A Figura 1 ilustra este comportamento, de acordo com GUNTHER (1969). A curva B, denominada curva de degradação, representa o desaparecimento do produto inicialmente aplicado, ainda presente parcialmente na superfície, pelos processos de perda do depósito, ação de fatores atmosféricos e ataque metabólico; enquanto a curva C, denominada curva de persistência, representa o produto persistente, mas ainda vagarosamente degradado

através de ataque metabólico por agentes no interior dos tecidos, nesse caso, casca de laranja.

Ainda, o mesmo autor cita que os processos de degradação e de persistência geralmente seguem uma reação cinética de primeira ordem, permitindo, assim, que suas respectivas curvas sejam plotadas semilogaritmicamente como linhas retas do logaritmo do valor do resíduo (em ppm) contra intervalos de tempo decorridos desde o tratamento, como mostrado anteriormente na Figura 1, e exemplificado nas Figuras 1 e 2. Os resíduos na casca de frutas cítricas, geralmente exibem um comportamento curvilíneo não simétrico em escala aritmética e duas linhas retas que se intersectam em escala semilogarítmica (Figura 1). Em frutos de tomate, os resíduos de organofosforados parecem comportar-se de maneira semelhante, ou seja, apresentam curvas de degradação e de persistência (Figura 2).

Portanto, conclui-se que o comportamento dos resíduos de um determinado pesticida depende dos fatores anteriormente citados e da intensidade dos mesmos sobre o depósito inicial, sejam estes externos ou próprios de cada produto ou substrato.

De acordo com GUNTHER & BLINN (1955) parecem existir dois tipos principais de resíduos em plantas e em solos. Estes são designados de degradantes e

Figura 1. Curvas de degradação e persistência, idealizadas e ilustrativas, para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas de laranjas 'Valencia' (GUNTHER, 1969). O exemplo para malation (1,4 kg PM 25%/380 litros) foi extraído pelo autor de Gunther & Westlake (1968).

Figura 2. Curvas de degradação e persistência de resíduos de metil paration e quinalfós em frutos de tomate provenientes de plantas pulverizadas com 75 e 90g de ingredientes ativo/100 litros de água, respectivamente (RIGITANO, 1982).

persistentes. Resíduos degradantes, representados pelo segmento B da Figura 1, tendem a desaparecer ou degradar em diferentes níveis para cada composto e cada variedade, os quais são, aproximadamente, funções diretas das concentrações aplicadas. Porém, de acordo com GUNTHER (1969), a porcentagem ou decréscimo fracionais dos resíduos com o tempo são independentes, tanto da concentração inicial como das grandezas do depósito. Do mesmo modo, os resíduos persistentes, representados pelo segmento C da Figura 1, também desaparecem ou são degradados a taxas constantes, porém menores, variando entre substâncias e algumas vezes entre variedades.

Quanto a penetração dos produtos, GALLO *et alii* (1978) citam que os resíduos nas partes das plantas podem ser classificados em extra-cuticulares, cuticulares e sub-cuticulares se o pesticida está ainda aderente à cutícula cerosa, dissolvido nela ou penetrou na parte da planta abaixo das camadas cuticulares, respectivamente. Os depósitos podem ser facilmente removidos por lavagens. Já os resíduos cuticulares podem ser removidos por lavagem e raspagem. Resíduos sub-cuticulares não podem ser eliminados ou mesmo diminuídos por meios mecânicos, exceto em poucos casos como descascando laranjas ou bananas, onde a penetração é usualmente restrita, em sua maior parte, nas cascas das frutas.

Alguns pesquisadores como RIGITANO (1979); CAMARGO (1980); BERTOLOTI (1985); PIZANO (1988), visando

obter uma melhor avaliação da penetração dos pesticidas em frutas cítricas, analisaram separadamente a casca da polpa desses frutos.

Em tomate, a penetração dos pesticidas pela película dos frutos é pouco conhecida, dada talvez a dificuldade em separá-la da polpa por métodos que não envolvam altas temperaturas.

No estudo de resíduos de pesticidas, uma das determinações importantes é o valor de "meia-vida", definido por GUNTHER & BLINN (1955) como o tempo requerido para que a metade de uma dada quantidade de material reaja (ou dissipe). Segundo GUNTHER (1969), para um determinado composto em uma dada cultura, o valor de meia-vida de persistência representa uma característica constante e utilizada em comparações de persistência de vários pesticidas em uma cultura particular. Entretanto, este mesmo autor cita que meias-vida, baseadas na curva de persistência (C na Figura 1), são satisfatoriamente constantes, enquanto aquelas baseadas na curva de degradação (B na Figura 1) são notadamente afetadas pelas variações das condições climáticas; assim uma chuva no período de degradação irá deslocar para baixo tanto a curva B como a C, podendo alterar a inclinação de B mas não a de C.

2.2. Remoção de resíduos por lavagem

Os frutos e hortaliças estão sujeitos à lavagem, descascamento, branqueamento e outras operações durante seu preparo e preservação. Estas operações são essenciais para o seu consumo, além de contribuírem para a redução de resíduos, ou ainda tornar alguns produtos mais palatáveis (GEISMAN, 1975).

Embora a lavagem seja uma operação de grande importância no processamento de muitos frutos e hortaliças, é uma operação realizada com frequência pelos consumidores destes produtos vegetais antes de sua utilização final.

A literatura indica que os primeiros trabalhos, visando a remoção de resíduos de pesticidas pelo processo de lavagem, foram conhecidos por volta da década de 30¹ onde Smith et alii (1934) recomendavam a lavagem de maçãs com solução hidrocloreídrica diluída, visando a remoção do arsênico e outros resíduos inorgânicos (GEISMAN, 1975). Parâmetros físicos e químicos envolvidos na operação de lavagem comercial, em frutos de tomate, foram anos depois estudados por GOULD et alii (1959).

1

SMITH, E.; RYALL, A.L.; GROSS, C.R. The removal of lead, arsenic and fluorine residues from apples. Wash. State Hort. Assoc. Proc., New York, 29:86, 1934.

Neste mesmo trabalho os autores revelam que o tempo de contato do fruto com a água, a temperatura da água e o processo de agitação são parâmetros físicos relevantes na operação de lavagem em frutos de tomate. Essas informações serviram de estímulo para que outros pesquisadores investigassem a remoção de resíduos de pesticidas pela lavagem.

LAMB et alii (1968), estudando o comportamento de resíduos de DDT em batata, pelos métodos de preparo doméstico e comercial, relataram que a lavagem por este último removeu cerca de 20% dos resíduos totais do pesticida. ELKINS et alii (1968) constataram que a lavagem de vagens com água fria removeu 96% de resíduos de malation deste vegetal.

O efeito da lavagem em métodos de preparo doméstico e comercial na remoção de DDT, malation e carbaril em frutos de tomate foram estudados por FARROW et alii (1968). Estes pesquisadores constataram que o processo de lavagem, independentemente do método de preparo utilizado, foi significativo na remoção de resíduos de carbaril e DDT em frutos de tomate. Entretanto, a operação de lavagem pelo método de preparo doméstico não apresentou diferença significativa na remoção de resíduos de malation entre frutos lavados e não lavados; o mesmo não aconteceu quando frutos de tomate foram submetidos a lavagem pelo método comercial.

Também, FARROW et alii (1968) relataram que a

utilização de detergente na operação de lavagem não foi significativa na remoção de resíduos de DDT e malation presentes na superfície dos frutos. Entretanto, a utilização dele aumentou a remoção de resíduos de carbaril nos frutos lavados.

FERNANDEZ (1975), estudando o comportamento dos resíduos de Gusation (azinfos-metil) em frutos de tomate na Venezuela, após a aplicação do produto na dosagem 2,4 litros/ha, observou que a lavagem dos frutos após a colheita reduziu os níveis residuais em até 50%.

GEISMAN & GOULD (1970) estudaram o efeito da adição de detergentes, com capacidades variáveis em produção de espumas, na lavagem de frutos de tomate e constataram que aqueles que possuíam média e alta capacidade em formar espumas não deveriam ser usados na lavagem de frutos e hortaliças, uma vez que poderiam se tornar novos contaminantes desses alimentos. Aparentemente, a capacidade de um detergente em formar espumas está inversamente relacionada à sua eficiência de limpeza na remoção de resíduos em frutos de tomate (GEISMAN, 1975).

VETTORAZZI (1976) cita que a degradação do malation é bastante rápida, e que os resíduos são reduzidos de 85 a 95% quando os frutos de tomate são submetidos ao processo de lavagem comercial.

ANAND et alii (1984), verificando o efeito da lavagem na determinação dos resíduos em frutos de

tomate por cromatografia a gás, após 3 aplicações de malation nas concentrações de 0,1 e 0,2%, relataram que a lavagem dos frutos após as aplicações causaram uma redução de 46 e 52% nos depósitos iniciais, respectivamente. Porém, a lavagem dos frutos em amostras subsequentes não causaram uma apreciável redução nos níveis residuais (TABELA 1).

O efeito da lavagem na remoção de resíduos de malation no tratamento pós-colheita em ameixa, maçã e tomate também foi estudado por KOIVISTOINEN et alii (1964). Foi constatado que resíduos provenientes de

TABELA 1. Resíduos médios de malation (ppm) em frutos de tomate (ANAND et alii, 1984).

Dias após aplicação	Concentrações (%)	
	0,1	0,2
0	3,66 (1,96)	5,60 (2,68)
3	2,96 (2,68)	3,68 (2,68)
7	2,36 (1,44)	3,48 (1,04)
10	0,08 (N.D.)	0,80 (0,60)
15	* N.D.	N.D.

Os valores apresentados entre parênteses foram obtidos após a lavagem dos frutos.

* N.D. - resíduos não detectáveis.

aplicações com emulsões resistem consideravelmente mais a lavagem, quando comparados aqueles provenientes de aplicações com suspensões. A diferença no grau de desaparecimento dos resíduos, nesses frutos, indica a afinidade diferenciada do malation em relação aos diferentes frutos.

KOIVISTOINEN et alii (1964), ainda, relataram que o efeito da lavagem sobre resíduos provenientes do tratamento pós-colheita com suspensões em tomate diminuiu com o tempo, provavelmente pelo fato da porção remanescente estar dissolvida na cutícula destes frutos (TABELA 2).

Outros pesquisadores também verificaram o efeito da lavagem na remoção de resíduos em frutos e hortaliças. GUNTHER et alii (1957), GUNTHER et alii (1962), GUNTHER et alii (1963), ANDERSON et alii (1963), PRIMO et alii (1967), WESTLAKE et alii (1970,1971), WESTLAKE et alii (1972), IWATA et alii (1977) estudaram o efeito da lavagem na remoção de resíduos em frutas cítricas.

KOIVISTOINEN et alii (1965) constataram que resíduos de captan poderiam ser facilmente removidos de groselha, vagem, tomate, ameixa e maçã pela lavagem em água corrente (20°C). Os resíduos de captan removidos destes frutos por lavagem, imediatamente após a aplicação, variaram de 17% em maçãs a 85% em tomates. Entretanto, aos 7 dias, a remoção deste pela lavagem foi

significativamente menor, porém acima de 27%.

O efeito da lavagem na remoção de resíduos de isopropil N-fenilcarbamato e isopropil N-(3-clorofenil)-carbamato, em frutos de tomate, também foi estudado por KOIVISTOINEN & KARINPAA (1965). Após a colheita, os frutos foram imersos nestes produtos e posteriormente submetidos à lavagem por um minuto em água corrente. Constatou-se que, poucas horas após o tratamento, cerca de um quarto a um quinto dos resíduos foram removidos por lavagem. Já aos 7 dias, após o tratamento, praticamente não houve remoção de resíduos destes produtos nos frutos submetidos à lavagem.

TABELA 2. Efeito da lavagem sobre resíduos de malation (KOIVISTOINEN et alii, 1964).

Fruto	Emulsão/ suspensão	Dias após aplicação	Resíduos (ppm)		Perda (%)
			Antes da lavagem	Após a lavagem	
maçã	emulsão	1	32,7	33,8	0 (+3)
		7	12,4	12,7	0 (+2)
ameixa	emulsão suspensão	1/2	4,1	3,5	15
		1/2	29,3	10,4	64
tomate	emulsão	1/2	3,6	2,3	36
		7	1,4	0,9	36
tomate	suspensão	1/2	12,8	2,7	79
		7	5,8	2,8	52
		14	3,5	2,1	40

A lavagem parece ser a operação mais importante na redução ou remoção de resíduos extracuticulares. Porém, se resíduos são absorvidos pelos tecidos das plantas, outras operações devem ser utilizadas para removê-los (GEISMAN & GOULD, 1970).

Pelo exame da literatura científica pertinente, verifica-se que a lavagem pode remover um produto químico quando aplicado à cultura próximo a colheita. Entretanto, o grau de remoção vai depender do tempo em que o fruto é submetido a tal operação, após a aplicação, além da intensidade com que agem outros fatores envolvidos no desaparecimento dos resíduos, citados anteriormente.

2.3. Amostragem

Muitos pesquisadores estudaram aspectos gerais ou específicos, levados em consideração numa amostragem para a determinação de resíduos em produtos vegetais (LYKKEN, 1963). Com base na literatura pode-se constatar que, embora a maioria dos pesquisadores seja unânime em afirmar que uma amostra destinada à determinação de resíduos deva ser casual e representativa, apresentam grandes variações quanto ao tamanho da amostra a ser colhida para a determinação de resíduos em tomate.

Segundo KODAIRA (1974), o tamanho de uma

amostra de frutos de tomate usada na determinação de resíduos deve ser de 2Kg.

TSUKANO (1981) relata que no Japão as amostras de campo para cereais e hortaliças, usadas na determinação de resíduos de pesticidas, são usualmente de 2Kg, exceto para culturas onde a unidade a ser colhida é de maior peso, como repolho e melancia.

RIGITANO (1982), verificando a persistência de resíduos de metil paration e quinalfos em frutos de tomate, relatou que na operação de amostragem foram coletados 20 frutos ao acaso de cada parcela.

BATISTA et alii (1985), num trabalho de resíduos de fentoato em tomate, após o uso do inseticida num programa de controle da broca pequena do tomateiro, *Neoleucinodes elegantalis* (Gueneé, 1854) (Lepidoptera, Pyralidae), relataram que foram colhidos de cada parcela, aproximadamente, 2Kg de frutos, em estágio de maturação, procurando-se representar a distribuição deles nas plantas.

CABRAS et alii (1985), estudando o comportamento de alguns resíduos de pesticidas em frutos de tomate relataram que na operação de amostragem foram colhidos 0,5Kg de cada parcela.

NAVARRO GARCIA et alii (1988), verificando os níveis residuais de pesticidas organofosforados em produtos agrícolas da região de Murcia (Espanha), destinados à exportação, consideraram que, para frutos e

hortaliças, amostras de 1Kg foram suficientes para a formação de uma amostra homogênea.

De acordo com LYKKEN (1963), a relativa escassez ou abundância de uma determinada cultura, o tamanho da unidade a ser colhida, assim como o número de plantas existentes em uma parcela são fatores importantes a serem levados em consideração na determinação do tamanho de uma amostra.

2.4. Malation

2.4.1. Considerações gerais

É um composto químico organofosforado, com propriedades inseticidas e acaricidas, com ação de contato e ingestão, conhecido quimicamente por 0,0 - dimetil ditiofosfato dietil - mercaptosuccinato (Figura 3). A DL50 oral é 1375mg /Kg para o rato albino e a DL50 dérmica é de 4100mg /Kg para o coelho (NAKANO et alii, 1977).

Figura 3. Fórmula estrutural plana do malation.

Ainda segundo NAKANO *et alii* (1977) tem sido observada fitotoxicidade em macieiras, pereiras, cucurbitáceas, vagens e também o surgimento de manchas em frutos de nectarina com a aplicação deste produto.

COSTA & VIEIRA (1956) já, naquele ano, relataram que o malation tem vasta aplicação em horticultura, principalmente no controle de pulgões, obtendo-se excelente controle desta praga em jiló, beringela e tomate, usando-se tal produto na formulação pó molhável a 25%, mesmo na concentração de 0,1%, em pulverização.

Dado a vasta aplicação deste produto no controle de pragas em diversas culturas, em pesquisa de mercado realizada pela HOKKO DO BRASIL, 1989², constatou-se que este produto está entre os dez inseticidas mais utilizados na cultura de tomate.

O malation é um pesticida de estabilidade relativamente boa, embora seja resistente à ação da luz, sendo, ainda, sensível ao calor (GALLO *et alii*, 1978).

Vários pesquisadores como: ABBOTT & EGAN (1967); WATTS *et alii* (1969); ABBOTT *et alii* (1970); STORHERR *et alii* (1971); LASKI (1974) estudaram metodologias de análise de resíduos de malation em frutos e hortaliças por cromatografia gás-líquido.

A tolerância ou limite máximo de resíduos (LMR) assim como o período de carência de malation na cultura de tomate foram estabelecidos pela Portaria SNVS número 10 de 08 de março de 1985, do MINISTÉRIO DA SAÚDE (1985) em 3ppm e 3 dias, respectivamente (GELMINI & NOVO, 1987).

2.4.2. Resíduos de malation em hortaliças e outras culturas

Os benefícios proporcionados pelo uso do malation na produção e ou na conservação de alimentos são inúmeros, porém o fato de se tratar de uma substância tóxica é motivo de preocupação para a sociedade, como de resto os demais pesticidas, uma vez que pouco se conhece sobre os níveis de resíduos deles em muitos produtos agrícolas, especialmente no Brasil.

A falta de conhecimento sobre o comportamento residual desse pesticida, principalmente em frutas e hortaliças, levou a utilização de métodos biológicos até as modernas técnicas cromatográficas para melhor conhecer esse comportamento.

A degradação e persistência de resíduos de malation em cascas e polpas de laranjas 'Valência' foram estudadas por BLINN et alii (1959) em aplicação de 1,36Kg da formulação PM 25% por 380 litros de água e aplicados a alto volume. As análises de resíduos, realizadas por

método colorimétrico, determinaram valores de meia-vida na casca, de 7 e 32 dias para a degradação e persistência, respectivamente. Na polpa, os níveis de resíduos não ultrapassaram a 0,04ppm, durante o período de 62 dias em que foram realizadas as amostragens.

Também NIGG *et alii* (1979) estudaram a degradação e persistência de resíduos de malation em variedades de citros na Flórida. Foram feitas três aplicações com 1,5g i.a. /litro d'água, pulverizando-se 38 litros por planta em intervalos de três semanas entre elas. As amostras foram colhidas com 1, 3, 5, 7, 14 e 21 dias após a terceira aplicação. As meias-vida de degradação e de persistência foram de 8 e 13,9 dias, respectivamente em todas as variedades ("grapefruit", limão, tangerina, "temple" e Valência).

NOVOZHILOV & PETROVA (1970), estudando a dinâmica e o metabolismo dos depósitos de malation 30CE (Carbofos), aplicados de 0,1-0,3% em pulverização, na base de 500 litros/ha, nas culturas de repolho, ervilha, feijão, tomate, pepino, beterraba e algodão, observaram que os seus resíduos decresceram entre 24-48 horas após o tratamento. Também constataram, após 4-6 dias, uma redução de 50% do depósito inicial e, posteriormente, permanecendo inalterado por 1-2 semanas.

OLIVEIRA & BATISTA (1976) avaliaram quantitativamente resíduos de malation em couve (*Brassica oleracea* var. *acephala* L.), através de bio-análise

utilizando larvas de *Aedes aegypti* (L.,1762) (Diptera, Culicidae). Procederam-se três pulverizações com malation 50CE à 0,105%, espaçadas de 7 dias entre si. Os depósitos ou resíduos foram avaliados em amostras colhidas com 1, 3, 7, e 14 dias após a última pulverização. Depósitos iniciais de malation atingiram 18,3 e 10,6 ppm com 1 e 3 dias, respectivamente, mas no sétimo dia após a última pulverização resíduos de malation não foram detectados nesta hortaliça.

OLIVEIRA & BATISTA (1977) utilizaram a mesma metodologia adotada anteriormente para a determinação biológica de resíduos de malation em almeirão (*Chicorium intybus* L.). Depósitos iniciais deste inseticida variaram entre 7 - 24 ppm. Aos 7 dias após a última aplicação os resíduos foram da ordem de 3,4 ppm. Já aos 14 dias, seus resíduos não foram detectados nessa hortaliça.

A avaliação dos resíduos desse pesticida por cromatografia a gás, em café beneficiado, foi também realizada por DORIZZOTTO et alii (1983), após o uso do produto nas dosagens de 1500 e 3000g i.a. /1000 pés. As amostras foram colhidas aos 7, 15 e 30 dias; as de 15 e 30 dias após aplicação revelaram resíduos não detectáveis (ND) ou inferiores ao limite de detecção do método analítico (0,01ppm). As amostras colhidas aos 7 dias mostraram resíduos de $0,018 \pm 0,001$ e $0,028 \pm 0,015$ ppm para as dosagens menor e maior, respectivamente, mostrando

que, uma vez observado o período de carência de 30 dias, a presença de resíduos tóxicos nos grãos deve estar abaixo do limite tolerável estabelecido pela legislação (8ppm).

BATISTA *et alii* (1987) estudaram a persistência e degradação de resíduos de malation em repolho, após o uso do inseticida no controle de pulgões e lagartas. O inseticida foi aplicado em três ocasiões, em intervalos semanais, nas dosagens de 0,82; 1,23; 1,64 e 2,46Kg de i.a./ha e as amostras colhidas com 1, 3 e 7 dias após a última aplicação. Nas amostras de 1 dia os resíduos detectados foram: 0,015; 0,02 e 0,05ppm nas dosagens de 1,23; 1,64 e 2,46Kg de i.a./ha, respectivamente. Aos 3 dias os valores médios encontrados foram: 0,01ppm na dosagem 1,64Kg i.a./ha e 0,03ppm na dosagem 2,46Kg i.a./ha. Aos 7 dias foram detectados resíduos apenas nas amostras provenientes da dosagem 2,46Kg i.a./ha em valor de 0,01ppm (limite de detecção do método analítico). Os resíduos de malation, desde a primeira amostragem, sempre estiveram abaixo do limite máximo de resíduo (8ppm), estabelecido pela legislação brasileira para o repolho.

A degradação e persistência de resíduos em beringela também foram avaliados por BOSCARIOL *et alii* (1987) em aplicações de 1,1; 1,65; 2,2 e 3,3Kg i.a./ha no controle de pulgões e vaquinhas. Fizeram-se três aplicações, espaçadas em intervalos semanais, e as amostras colhidas de maneira semelhante à realizada por

BATISTA *et alii* (1987). Foram detectados resíduos em todas as amostras de tratamentos feitos em campo, reduzindo-se, no período de colheita (7 dias após a última aplicação), para cerca de 30% dos depósitos iniciais, em média, com meia-vida de degradação de, aproximadamente 4 dias.

BERBERT (1988), utilizando-se de técnicas de cromatografia a gás, determinou os níveis residuais de malation em amêndoas de cacau colhidas com 1, 8 e 15 dias após a aplicação do produto. O pesticida foi aplicado em polvilhamento (Malatol 2P) e em pulverização (Malatol 50CE), ambos nas dosagens de 300 e 600g i.a./ha. No primeiro dia após a aplicação, os níveis de resíduos alcançaram valores que variaram de 0,25 a 0,55ppm, quando fez-se o polvilhamento, e de 0,20 a 0,45ppm, em pulverização, respectivamente para a menor e maior dosagem. Aos 8 dias, independente do método de aplicação e dosagem usada, esses níveis caíram para menos da metade dos encontrados no primeiro dia após aplicação. Já aos 15 dias, os níveis residuais encontravam-se abaixo do limite de detecção do método analítico (0,1ppm).

A persistência e degradação de resíduos de malation em couve-flor foram estudados por BATISTA *et alii* (1989), após o uso do inseticida no controle de pulgões e lagartas em aplicações de 0,85; 1,275; 1,70 e 2,55Kg i.a./ha. Realizaram-se três aplicações em intervalos semanais e as amostras foram colhidas com 1, 3 e 7 dias após a última aplicação. Resíduos foram detectados em

todas as amostras de tratamentos feitos em campo, reduzindo-se, no período de colheita (7 dias após a última aplicação), para cerca de 10% dos depósitos iniciais, com meia-vida de degradação dos resíduos de, aproximadamente, 2 dias.

2.5. Fentoato

2.5.1. Considerações gerais

É um produto organofosforado conhecido quimicamente como 0,0 - dimetil S - etilfenilacetato ditiofosfato (Figura 4).

Figura 4. Fórmula estrutural plana do fentoato.

Este composto químico, originalmente desenvolvido na Itália, foi inicialmente comercializado com a denominação de Cidial. Posteriormente, na década de 60, surgiram novas formulações denominadas comercialmente por Cidofen, Tanone e Elsan.

Segundo NAKANO et alii (1977), este

composto possui propriedades inseticidas e acaricidas com ação de contato e ingestão, sendo utilizado em hortaliças, além de outras culturas no controle de lagartas, tripses, insetos minadores etc. Ainda de acordo com os autores, apresenta DL50 oral entre 200 - 2000mg/Kg e DL50 dérmica de 4000mg/Kg, ambas para ratos albinos.

IWATA *et alii* (1981) citam que o inseticida (Cidial, Elsan ou Tanone) possui um largo espectro acaricida e que tem sido usado por, aproximadamente, 18 anos no controle de pragas em citros nos países mediterrâneos.

No que tange às suas propriedades físico-químicas GALLO *et alii* (1978) citam que este pesticida é mais estável em meio ácido que alcalino, e que decompõe-se lentamente em presença de água.

Nos últimos anos, muitos trabalhos envolvendo o uso de fentoato foram feitos visando o controle de pragas na cultura de tomate, principalmente da traça do tomateiro *Scrobipalpula absoluta* (Meyrick, 1917). RIPA (1981); BARBOSA & SILVA NETO (1983) e HAJI (1991) obtiveram excelentes resultados no controle de *S. absoluta*, utilizando-se este pesticida na cultura do tomate.

BATISTA & NAKANO (1990) mencionam a existência de poucos inseticidas eficientes para o controle de *S. absoluta*, e recomendam o uso de fentoato 50% preventivamente, por tratar-se de uma praga de difícil

controle. Ainda estes autores recomendam o uso preventivo deste inseticida para o controle da traça da batatinha, *Phthorimaea operculella* (Zeller, 1873).

BAZZI (1976), KOSMATY & TRET'YAK (1972), ROMEIRO & BATISTA (1980) estudaram métodos de análise de resíduos de fentoato em frutos e hortaliças por cromatografia a gás.

Com base na Resolução No. 30/76, a antiga Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) estabeleceu em 0,01 ppm e 21 dias, respectivamente, a tolerância e o período de carência do fentoato para a cultura de tomate (STELLFELD *et alii*, 1981). Entretanto, a Portaria SNVS No. 10 de 08 de maio de 1985 (GELMINI & NOVO, 1987), em vigor, não autoriza o uso deste produto em tomate, por apresentar registro, vencido desde 1977 e não ter sido renovado no Ministério da Saúde até a publicação da referida Portaria.

2.5.2. Resíduos de fentoato em hortaliças e outras culturas

SANTI *et alii* (1966-67), estudando a degradação, metabolismo e resíduos de fentoato (Cidial) em maçã, pera e azeitona, verificaram que o produto degradou e penetrou nos frutos, definindo um processo metabólico que não diferiu substancialmente de um tecido para outro, e que constituiu-se de oxidação e hidrólise em

compostos mais simples, com os seguintes metabólitos sendo identificados: seu análogo oxigenado, ácidos dimetil e monometil fosfórico e ácido fosfórico.

O comportamento dos resíduos desse³² pesticida (Cidial-P) também foram estudados em maçãs, peras, azeitonas e óleo de oliva, por SANTI et alii (1968). Após a aplicação, o produto inicialmente sofreu decomposição e penetrou nos frutos formando os metabólitos já citados anteriormente. Aos 29 dias após o tratamento, com uma calda contendo 0,04% de i.a., os resíduos totais encontrados foram: 0,016 ppm em uma variedade de pera, 0,30 ppm em outra, 0,25 ppm em azeitonas e 0,14 ppm no óleo de oliva, enquanto que em maçãs eles não foram detectados.

OLIVEIRA (1973) estudou sua persistência em alface, couve e almeirão, através de bio-análise com larvas de *A. aegypti*. Os depósitos iniciais assumiram, em alface, 6,0 e 5,3 ppm, porém aos 14 dias, os resíduos decresceram para 0,7 ppm; persistência similar foi obtida em couve e, das três hortaliças estudadas, o fentoato degradou-se mais rapidamente em almeirão, atingindo 0,6ppm no terceiro dia.

A degradação e persistência de resíduos de fentoato em citros foram estudados por muitos pesquisadores, através da utilização de técnicas cromatográficas.

IWATA et alii (1977) estudaram o

comportamento dos depósitos e resíduos em laranjas 'Valência' e limões siciliano. O produto foi aplicado nas seguintes dosagens: 7,5 lb de i.a./acre (100 e 1500 gal/acre para laranjas, 100 e 1250 gal/acre para limões), 3,75 e 1,88 lb de i.a./acre (1500 gal/acre para laranjas e 1250 gal/acre para limões). As amostras foram colhidas aos 3, 10, 17, 31, 45 e 56 dias após a aplicação e analisadas por cromatografia gás-liquido. Quando o produto foi aplicado na dosagem de 7,5 lb de i.a./acre (4,0 lb i.a./gal) a baixo volume, os níveis de resíduos foram duas vezes maior do que quando aplicado a alto volume, durante as quatro primeiras semanas do período de colheita das amostras e 2,5 vezes maior durante as quatro últimas. A meia-vida de degradação nas cascas foi de 14 dias e a de persistência 50 dias. A dissipação em cascas de limões foi qualitativamente semelhante àquela em cascas de laranja, porém mais vagarosa, com valores de meias-vida de degradação e de persistência de 11-19 e 100 dias, respectivamente. Resíduos acima de 0,01 ppm não foram encontrados nas polpas de laranjas e limões.

A degradação e persistência dos resíduos desse pesticida em cascas e polpas de laranjas 'Hamlin' foi estudada por CAMARGO (1980). Procedeu-se uma única aplicação na dosagem de 200ml de Cidial 50 CE / 100 litros de água, no início da maturação dos frutos, gastando-se 1,7 litros por árvore, o que correspondeu a 1,7ml de i.a. por planta. As amostras foram colhidas aos 3, 10, 17, 24,

34, 45, 60, 104 e 147 dias, após a aplicação e analisadas por cromatografia em fase gasosa. Os valores de meias-vida de degradação e persistência nas cascas de laranjas, foram, respectivamente, de 9 e de 172 dias. Nas polpas dos frutos não foram detectados resíduos acima do limite do método analítico utilizado (0,01ppm). Baseado nos dados obtidos o autor construiu as curvas de degradação e persistência de resíduos de fentoato sobre e no interior de cascas de laranja 'Hamlin' (Figura 5).

Também, IWATA et alii (1981) avaliaram os níveis de resíduos de fentoato (Cidial) em folhas e frutos de três espécies de citros da Califórnia - EUA (laranja, limão e "grapefruit"). O produto foi aplicado nas dosagens de 7,5lb de i.a./acre (100 e 1500 gal/acre) e 3,75lb de i.a./ 1500 gal/acre. As amostras foram colhidas aos 10, 19 e 39 dias para laranjas e aos 10, 19 e 38 dias para limões e "grapefruit". A meia-vida para a dissipação do fentoato em cascas de laranjas, limão e "grapefruit" foram de 15 ± 1 , 20 ± 8 e 20 ± 5 dias, respectivamente. O nível máximo de resíduos de fentoato oxon (seu análogo oxigenado) em casca foi 0,09 ppm, encontrado na casca de laranja, que recebeu, no campo, a dosagem de 7,5lb de i.a./acre, independente do volume aplicado. Nas folhas houve uma rápida dissipação dos resíduos, sendo que os valores de meias-vida de dissipação do fentoato foram $3,6 \pm 0,3$ e $3,1 \pm 0,3$ dias, respectivamente, para laranjas e limões.

Figura 5. Curvas de degradação e persistência de resíduos de fentoato sobre e no interior de cascas de laranja 'Hamlin' provenientes de plantas tratadas com 200ml de Cidial 50E por 100 litros de água (Camargo, 1980).

MOYE et alii (1983), em trabalho semelhante ao realizado por IWATA et alii (1981) observaram que os resíduos em frutas cítricas exibiram um decréscimo típico de reação cinética de primeira ordem, após aplicação de 29,96 e 59,92g de i.a./100 litros em pulverização na base de 94,6 litros por planta. Os níveis de resíduos na casca após 7 dias foram

inferiores a 1 ppm; os níveis na polpa nunca excederam a 0,04 ppm (laranja, 7 dias).

Parece estar evidente que a grande diferença existente entre os valores de meias-vida de persistência do fentoato em citros, apresentados anteriormente, esteja relacionado com os fatores envolvidos no desaparecimento dos resíduos (EBELING, 1963; GUNTHER, 1969).

BATISTA et alii (1980) estudaram o comportamento de resíduos do pesticida em café cereja e beneficiado. Foi feita uma aplicação utilizando-se 750g de i.a./ha de Cidial E 50 (fentoato 50%) sob a forma de pulverização. As amostras de café, em estado cereja, foram colhidas aos 2, 9, 20, 35 e 70 dias e também aos 142 dias para café beneficiado. Para a determinação dos resíduos foi utilizado cromatógrafo a gás, equipado com detector de ionização de chama alcalina. O nível de contaminação deste produto em café cereja mostrou rápida degradação, decrescendo 126 vezes em 33 dias. Não foram encontrados resíduos detectáveis no café beneficiado (inferiores a 0,01 ppm).

A persistência de seus resíduos também foi avaliada em grãos de soja, por LLISTO et alii (1980b). O pesticida foi aplicado em três ocasiões, a intervalos de 30 dias entre as duas primeiras e 44 dias entre a segunda e terceira aplicação. As aplicações foram feitas na base de 500, 750 e 1000g de i.a./ha, na forma de pulverização.

Foram colhidas cinco amostras de grãos no intervalo de 10-30 dias após a última aplicação. Resíduos de fentoato foram detectados apenas nas amostras colhidas 10 dias após a última aplicação e provenientes do tratamento que recebeu a maior dosagem (1000g de i.a./ha). Em todas as demais amostras não foi detectada a presença deles (inferiores a 0,003 ppm).

LLISTO et alii (1981) estudaram a persistência dos resíduos desse pesticida em sementes de algodão por cromatografia em fase gasosa. Foram feitas dez aplicações do produto no campo (15-20 dias a 116-121 dias) em intervalos médios de 12 dias entre as aplicações, nas dosagens de 1,6 l/ha e 2,7 l/ha. As amostras foram colhidas aos 10, 20 e 30 dias após a última aplicação, e não se verificou a presença de resíduos detectáveis (inferiores a 0,01 ppm) em nenhuma das amostras analisadas.

Também LLISTO et alii (1980a) avaliaram a persistência dos resíduos em grãos de trigo, após o uso do inseticida para controle de pulgões e lagartas. Foram feitas três aplicações, sendo que a primeira realizou-se antes do perfilhamento, a segunda após o perfilhamento e a terceira 15 dias após a segunda aplicação, utilizando-se duas dosagens do inseticida. As amostras foram colhidas aos 14, 21 e 28 dias após a última aplicação. Não se verificou a presença de resíduos detectáveis de fentoato (inferiores a 0,01 ppm) em nenhuma das amostras

analisadas.

BATISTA et alii (1985) avaliaram a degradação dos resíduos de fentoato em tomate, após o uso do produto num programa de controle da broca pequena do tomateiro. O inseticida foi pulverizado em três ocasiões, espaçadas entre si por um período de 14 dias nas dosagens de 800 e 1600g de i.a./ha. As amostras foram colhidas aos 7, 14, 21 e 28 dias após a última aplicação. Foram detectados resíduos em todas as amostras tratadas no campo variando de 0,24 - 3,9 ppm, quando se utilizou 800g de i.a./ha e de 1,08 - 7,16 ppm, quando foi utilizada a dosagem de 1600g i.a./ha. A meia-vida de degradação dos resíduos foi de 7 - 8 dias. Os autores relataram ainda que nos substratos de superfícies cerosas (como frutas cítricas) os resíduos mostram ser mais persistentes do que nas lisas ou aquosas (como tomate).

3

Attri et alii (1978) encontraram resíduos de 0,14 ppm de fentoato em tomate, 10 dias após uma única aplicação na dosagem de 500g de i.a./ha. Esta diferença entre os níveis de resíduos em relação ao trabalho

-----

3

ATTRI, B.S.; SARUP, S.; AHMED, R.; LAL, R. - Efficacy and residues of phenthoate applied for the control of fruit borer, *Heliothis armigera* Hubner on tomato. *Entomologists Newsletter*, 8: 2-3, 1978 (original não consultado, extraído de *Rev. Appl. Entomol.*, Ser. A, 67(9): 478, 1979).

anterior, talvez possa ser explicada pela diversidade na dosagem, maior número de aplicações e pelas condições climáticas a que foi submetido aquele estudo citado anteriormente (BATISTA *et alii*, 1985).

3. MATERIAL E METODOS

3.1. Experimentos de campo

O estudo constou de dois experimentos que foram instalados em áreas de cultivo de tomate tutorado, localizadas no Sítio Santo Antônio, Município de Mombuca - SP. Utilizou-se a cultivar Angela-5100, aos 45 dias de idade do transplante das mudas, com espaçamento de 1,0 x 0,5m, sendo a unidade experimental (parcela) constituída de 2 linhas de 6 metros de comprimento cada uma.

3.1.1. Experimento 1 - Fentoato e malation

A instalação deu-se em 07.11.1988, ocasião em que os frutos estavam em fase inicial de maturação. As dosagens de fentoato (Elsan 50 CE) e malation (Malatol 100 CE), utilizadas foram: 600g i.a./ha (tratamento A), 800g i.a./ha (tratamento B), 1200g i.a./ha (tratamento C) e

1600g i.a./ha (tratamento D). As duas primeiras dosagens, para ambos inseticidas, em quantidades duas vezes menor que as demais, são frequentemente empregadas no controle de pragas na cultura do tomate.

Os motivos que levaram a utilização de fentoato e malation para a realização deste experimento foram a existência de poucos inseticidas eficientes no controle de traças na cultura de tomate (BATISTA & NAKANO, 1990), de toxicidade relativamente baixa para mamíferos (NAKANO *et alii*, 1977) e o desconhecimento sobre o comportamento dos resíduos destes inseticidas nesta olerícola.

O delineamento estatístico adotado no campo foi aquele de blocos casualizados, sendo que cada tratamento constituiu-se de quatro repetições, totalizando-se 36 parcelas com a testemunha (tratamento E). As diluições feitas foram: 48; 64; 96 e 128ml de Elsan 50 CE e 24; 32; 48 e 64ml de Malatol 100 CE, respectivamente, por 100 litros de água e aplicados numa única pulverização em 10.11.1988.

Para a aplicação dos produtos, foi utilizado um pulverizador costal manual marca Jacto equipado com bico de jato cônico, e procurou-se pulverizar uniformemente as plantas, até o início do escoamento, sendo gastos em média 3 litros de calda por parcela ou 12 litros por tratamento. Na preparação da calda utilizou-se o espalhante adesivo Extravon, na

quantidade de 10ml/100 litros de água.

As amostragens dos frutos foram realizadas com 1, 4, 10, 20 e 40 dias após a aplicação, através da colheita de 15 frutos de cada parcela, procurando-se representar a distribuição deles nas plantas. Paralelamente, às amostras de parcelas tratadas, foram também colhidas amostras testemunhas de parcelas não pulverizadas, a fim de se verificar a possível interferência das impurezas no cromatograma final.

Os frutos foram acondicionados em sacos de papel, devidamente marcados e enviados ao laboratório para a preparação das amostras. As sub-amostras, de 50 gramas, foram constituídas de fatias transversais, retiradas da parte central dos 15 frutos colhidos de cada parcela. Posteriormente, foram envoltas em papel alumínio, totalizando 180 sub-amostras devidamente marcadas e mantidas em "freezer" a -20°C, por um período nunca superior aos 5 dias do preparo até o momento da análise.

3.1.2. Experimento 2 - Efeito da lavagem na determinação de resíduos de fentoato em tomate

Este experimento foi instalado em 12.05.1989, ocasião em que os frutos da referida cultivar estavam em fase inicial de maturação. Foram utilizados dois tratamentos, com e sem pulverização, e quatro

repetições, totalizando 8 parcelas. As parcelas tiveram as mesmas dimensões do experimento anteriormente citado. A dosagem de fentoato utilizada foi de 1200g i.a./ha na diluição de 96ml de Elsan 50 CE / 100 litros de água, aplicado em uma única pulverização na mesma data da instalação do experimento.

O equipamento utilizado para aplicação, bem como o espalhante adesivo e sua dosagem, são os mesmos referidos no experimento anterior. O volume médio de aplicação também foi de três litros de calda por parcela ou 12 litros no tratamento, sendo aplicado até o início do escoamento.

Os frutos foram amostrados aos três dias após a aplicação do produto. Na operação de amostragem, de cada parcela tratada foram colhidos 30 frutos, procurando-se representar a distribuição deles nas plantas. Dos 30 frutos amostrados, 15 foram lavados em água corrente de torneira por 1 minuto, semelhante a realizada por KOIVISTOINEN *et alii* (1964). Dessa forma, para cada parcela tratada havia uma sub-amostra com 15 frutos lavados e outra com 15 frutos não lavados. Nas parcelas testemunhas foram colhidos 15 frutos, obtendo-se desta forma, no total, 12 sub-amostras para análise.

A metodologia utilizada no preparo das amostras foi a mesma adotada no experimento anterior, as quais, posteriormente, também, foram envoltas por papel alumínio e acondicionadas em "freezer" até o momento de

serem analisadas.

3.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos de fentoato e malation em tomate

A fim de se estabelecer o limite de detecção e a porcentagem de recuperação de fentoato e de malation em tomate, amostras de 50 gramas, preparadas de maneira idêntica àsquelas provenientes de plantas tratadas, foram fortificadas no sentido de se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005ppm dos pesticidas neste substrato. As determinações foram feitas em duplicata para cada nível de fortificação, obtendo-se, assim, 24 amostras a serem analisadas.

O método de análise de resíduo empregado constou da extração feita com acetona; em seguida as amostras foram purificadas por partição com diclorometano. Os solventes foram removidos por evaporação e os resíduos dissolvidos em acetona para a análise. A determinação quantitativa deu-se em cromatógrafo de gás equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA).

3.2.1. Reagentes

- acetona, destilada em destilador de vidro PA-ACS;

- diclorometano, destilado em destilador de vidro PA-ACS;
- sulfato de sódio, anidro, granulado;
- padrões analíticos de fentoato e malation.

3.2.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais

- cromatógrafo de gás, marca CG, modelo 3700, equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA);
- coluna cromatográfica - vidro, diâmetro de 1/8", comprimento de 1,8 m, empacotada com 5% de DC 200/Chromosorb W silanizado;
- evaporador rotativo à vácuo - marca Buchi;
- homogeneizador tipo "omni mixer";
- bomba pneumática - marca GE (1/4 HP);
- microseringa de 10 µl - marca Hamilton;
- balança analítica - marca Mettler - modelo H10;
- frascos redondos - 500 ml, $\bar{\$}$ 24/40;
- funis de Buchner - 100 mm de diâmetro;
- funis de separação - 500 ml, squib, torneira e tampa de teflon;
- funis de vidro;
- quitassatos - 500 ml;

- provetas graduadas - 100 e 200 ml;
- tubos de centrifuga graduados - 15 ml;
- pipetas graduadas - 1, 2, 5 e 10 ml;
- papel de filtro;
- vidros âmbar com tampa de rosca - 15 ml;
- rolha de borracha revestida com folha de alumínio, para tubo de centrifuga de 15 ml;
- bandejas de polietileno;
- facas;
- papel alumínio.

3.2.3. Descrição do método de análise de resíduos de fentoato e malation em tomate

A - Extração

- A.1. Transferir a amostra de 50 gramas de tomate para o copo do homogeneizador, adicionar 150 ml de acetona e homogeneizar por 3 minutos;
- A.2. Filtrar em funil de Buchner, através de papel de filtro, com auxílio de vácuo, recolhendo o filtrado em um quitassato;
- A.3. Lavar os conteúdos do funil de Buchner com mais 50 ml de acetona; medir o volume em proveta graduada, tomar uma

aliquota igual à metade do volume obtido e transferi-la para um funil de separação;

- A.4. Juntar ao funil 100 ml de diclorometano, agitar vigorosamente por 30 segundos e deixar em repouso até a separação das fases. Drenar a camada orgânica inferior filtrando-a em um pouco de Na SO_2 anidro, 2 4 suspenso num funil de vidro; recolher o eluado em um frasco redondo de 500 ml;
- A.5. Extrair a camada aquosa do funil de separação com mais duas vezes 25 ml de diclorometano, porém, essas vezes, apenas com leve agitação; drenar a camada orgânica inferior filtrando-a também em Na SO_2 anidro; 2 4
- A.6. Lavar os conteúdos do funil de vidro com 25 ml de diclorometano; recolher todos os eluados no frasco redondo;
- A.7. Evaporar em evaporador rotativo a vácuo em banho a 55-65°C até aproximadamente 2-5 ml; evaporar o remanescente do solvente com auxílio de vácuo.

B. Determinação quantitativa

B.1. Diluir os resíduos provenientes de A.7., lavando o frasco redondo com exatamente 5 ml de acetona e recolher a lavagem em vidros limpos de 15 ml;

B.2. Injetar aliquotas no cromatógrafo;

B.3. Condições de operação do cromatógrafo

- fluxo de nitrogênio (N)	30 ml/min.
2	
- fluxo de ar	210 ml/min.
- fluxo de hidrogênio (H)	40 ml/min.
2	
- temperatura da coluna	220 oC
- temperatura do vaporizador	260 oC
- temperatura do detector	290 oC
- atenuação	1 X -8
- compensador de corrente	10 A
- velocidade de registro	0,25 pol/min.

B.4. Cálculo dos resíduos: Os resíduos foram calculados por comparação direta com os padrões, baseados nas alturas dos picos dos padrões e das amostras.

$$\text{Resíduos em ppm} = \frac{h_a \times m_p}{h_p \times M_a}$$

onde:

h_a = altura do pico da substância na amostra em mm;

m_p = massa do padrão em ng;

h_p = altura do pico da substância no padrão em mm;

M_a = massa da amostra em mg.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resíduos de fentoato e malation em tomate

Os resultados obtidos nas análises de frutos provenientes de plantas tratadas no campo com fentoato e malation são apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Na Figura 6 são mostradas as curvas de degradação e persistência do fentoato em tomate, para dosagens de 600, 800 e 1600 g i.a./ha.

Da observação das Tabelas 3 e 4 verifica-se que, embora as dosagens empregadas dos pesticidas tenham sido as mesmas, os níveis de resíduos de fentoato foram superiores aos de malation já no primeiro dia após aplicação, mostrando assim uma degradação mais lenta deste produto comparativamente ao malation, no qual aos 4, 10, 20 e 40 dias após aplicação não tiveram seus resíduos detectados (inferiores ao limite de detecção - 0,01 ppm).

Os depósitos de fentoato nas amostras colhidas no dia seguinte após a aplicação, foram da ordem de $0,42 \pm 0,28$ a $1,34 \pm 0,63$ ppm, respectivamente, para a menor e maior dosagem estudada. Aos 4 dias, os resíduos reduziram-se para cerca de 20% dos depósitos iniciais, em média. A partir do quarto dia da aplicação os resíduos diminuíram gradativamente até a amostragem realizada 20 dias após aplicação. Nessas amostras, exceto para a dosagem de 1600 g i.a./ha, e aos 40 dias não foram detectados resíduos (inferiores a 0,01 ppm).

Ainda, de acordo com os resultados obtidos, ilustrados graficamente na Figura 6, pode-se observar que os valores de meias-vida de degradação e de persistência de fentoato foram de 1-2 e 3-6 dias, respectivamente, para as dosagens estudadas, mostrando-se, assim, não ser importante a dosagem utilizada (EBELING, 1963; GUNTHER, 1969). Isto pode ser comprovado pela semelhança entre as taxas de degradação dos resíduos de fentoato, principalmente, quando aplicado nas dosagens de 600 e 800 g i.a./ha.

A meia-vida de degradação obtida no presente trabalho foi inferior àquela encontrada por BATISTA *et alii* (1985) para fentoato em tomate (7-8 dias), provavelmente devido as diferenças climáticas prevalecentes durante a realização dos experimentos e o número de aplicações realizadas. Se fossem realizadas duas ou mais aplicações, teoricamente os níveis de resíduos nos

TABELA 3: Resíduos de fentoato nas amostras de tomate após
única aplicação do inseticida em pulverização.

DIAS APOS APLICAÇÃO/ TRATAMENTO		REPETIÇÕES (PPM)				MEDIA (ppm)	
		1	2	3	4		
1	A	0,75	0,18	0,55	0,20	0,42	± 0,28
	B	0,67	0,93	0,40	1,40	0,85	± 0,42
	C	0,52	0,58	1,20	0,62	0,73	± 0,32
	D	2,17	0,77	0,93	1,40	1,34	± 0,63
	E	ND	ND	ND	ND		ND
4	A	0,01	0,02	0,03	0,06	0,03	± 0,02
	B	0,06	0,07	0,02	0,09	0,06	± 0,03
	C	0,08	0,07	0,06	0,12	0,08	± 0,03
	D	0,27	0,08	0,15	1,60	0,52	± 0,72
	E	ND	ND	ND	ND		ND
10	A	0,02	ND	0,01	0,01		0,01
	B	ND	ND	ND	0,02		0,02
	C	ND	ND	ND	ND		ND
	D	ND	ND	ND	0,03		0,03
	E	ND	ND	ND	ND		ND
20	A	ND	ND	ND	ND		ND
	B	ND	ND	ND	ND		ND
	C	ND	ND	ND	ND		ND
	D	ND	ND	0,01	ND		0,01
	E	ND	ND	ND	ND		ND
40	A	ND	ND	ND	ND		ND
	B	ND	ND	ND	ND		ND
	C	ND	ND	ND	ND		ND
	D	ND	ND	ND	ND		ND
	E	ND	ND	ND	ND		ND

ND = não detectável, ou resíduos inferiores a 0,01 ppm.

TABELA 4: Resíduos de malation nas amostras de tomate após
única aplicação do inseticida em pulverização.

DIAS APOS APLICAÇÃO/ TRATAMENTO		REPETIÇÕES				MÉDIA (ppm)		
		1	2	3	4			
1	A	0,02	0,02	0,02	0,10	0,04	±	0,04
	B	0,05	0,04	0,03	0,02	0,03	±	0,01
	C	0,08	0,05	0,09	0,09	0,08	±	0,02
	D	0,30	0,15	0,25	0,20	0,22	±	0,06
	E	ND	ND	ND	ND			ND
4	A	ND	ND	ND	ND			ND
	B	ND	ND	ND	ND			ND
	C	ND	ND	ND	ND			ND
	D	ND	ND	ND	ND			ND
	E	ND	ND	ND	ND			ND
10	A	ND	ND	ND	ND			ND
	B	ND	ND	ND	ND			ND
	C	ND	ND	ND	ND			ND
	D	ND	ND	ND	ND			ND
	E	ND	ND	ND	ND			ND
20	A	ND	ND	ND	ND			ND
	B	ND	ND	ND	ND			ND
	C	ND	ND	ND	ND			ND
	D	ND	ND	ND	ND			ND
	E	ND	ND	ND	ND			ND
40	A	ND	ND	ND	ND			ND
	B	ND	ND	ND	ND			ND
	C	ND	ND	ND	ND			ND
	D	ND	ND	ND	ND			ND
	E	ND	ND	ND	ND			ND

ND = não detectável, ou resíduos inferiores a 0,01 ppm.

FIGURA 6: Curvas de degradação e persistência de resíduos de fentoato em frutos de tomate, provenientes de plantas pulverizadas com 600, 800 e 1600 g i.a./ha.

frutos seriam maiores pela soma dos resíduos parciais provenientes das diversas aplicações e o tempo decorrido após a última aplicação do inseticida.

Os dados meteorológicos por ocasião da instalação deste experimento são apresentados na Figura 7. A presença de temperaturas relativamente altas (36-37°C) e a ocorrência de chuvas, por ocasião da instalação do experimento, são fatores que podem ter contribuído para o decréscimo dos níveis de resíduos de fentoato e de malation nos frutos; particularmente deste último por se tratar de um produto bastante volátil (GALLO *et alii*, 1978).

No caso do malation, já na primeira amostragem (1 dia após a aplicação) os níveis de resíduos encontrados foram inferiores à tolerância estabelecida pela legislação para tomate (3 ppm), independentemente da dosagem utilizada, mostrando ser um produto de degradação rápida nas condições em que foi empregado. Desse modo, estes resultados concordam com os obtidos por BATISTA *et alii* (1987); BERBERT (1988) que, apesar de trabalhar com outras culturas constataram, também, que na primeira amostragem (1 dia após a aplicação) os resíduos de malation sempre estiveram abaixo do limite máximo de resíduos estabelecidos pela legislação, usando-se dosagens variando entre 0,82 - 2,46 kg i.a./ha e 300 - 600 g i.a./ha, respectivamente. Desse modo, enfatiza-se que o emprego da boa prática agrícola e a observação do período

FIGURA 7. Temperaturas máximas, mínimas e precipitação pluviométrica diárias nos meses de novembro e dezembro de 1988 e janeiro de 1989 no Município de Capivari, SP com os respectivos dias de colheita das amostras.

de carência, devem levar a resultados finais de resíduos de malation no fruto "in natura", perfeitamente compatíveis com a legislação em vigor.

4.2. Resíduos de fentoato em frutos lavados e não lavados

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos dos resíduos de fentoato em frutos de tomate lavados e não lavados, analisados três dias após única pulverização na dosagem de 1200 g i.a./ha.

Com base nos resultados observou-se que não houve diferença significativa entre os níveis médios de resíduos provenientes de frutos lavados em água corrente sem a adição de detergente ($1,06 \pm 0,90$ ppm) e não lavados ($1,50 \pm 0,52$ ppm), quando foi utilizado o teste de comparação entre médias (teste "t"). Resultado semelhante foi apresentado por FARROW et alii (1968) que, verificando o efeito da lavagem na remoção de resíduos de malation em tomate não constataram diferença significativa entre frutos lavados pelo método doméstico, sem a adição de detergente, e não lavados. Face aos resultados apresentados, conclui-se que a permanência dos resíduos de fentoato nos frutos após à lavagem deve-se ao fato deste tornar-se muito aderente por incrustar-se na película deles.

Assim, o tempo decorrido de três dias após a aplicação é, aparentemente, tempo suficiente para que uma parte dos resíduos já estivesse adsorvida à cutícula desses frutos. Tal fato também foi constatado por

TABELA 5. Efeito da lavagem na determinação de resíduos de fentoato 3 dias após uma única aplicação em pulverização na dosagem de 1200 g i.a./ha.

TRATAMENTO	REPETIÇÕES (ppm)				MÉDIA (ppm)
	1	2	3	4	
fruto lavado	0,06	1,25	2,20	0,75	1,06 ± 0,90
fruto não lavado	1,90	1,30	0,85	1,95	1,50 ± 0,52
testemunha	ND	ND	ND	ND	ND*

ND* = não detectável (< 0,01 ppm).

KOIVISTOINEN et alii (1964), verificando o efeito da lavagem sobre resíduos de malation no tratamento pós-colheita de tomate e outros frutos.

Da observação dos resultados obtidos nos Experimentos 1 e 2, mostrados, respectivamente, nas Tabelas 3 e 5, verifica-se que a temperatura atuou de

forma decisiva na degradação dos resíduos de fentoato em frutos provenientes de plantas tratadas com 1200 g i.a./ha e que não foram submetidos à lavagem. Examinando-se a Tabela 5, observa-se que, frutos que não foram lavados, analisados 3 dias após a aplicação apresentaram um nível médio de resíduos de $1,50 \pm 0,52$ ppm. Entretanto, os dados apresentados na Tabela 3 indicam que na mesma dosagem, no primeiro dia após a aplicação e em presença de altas temperaturas (Figura 7), o nível médio de resíduos detectado foi da ordem de $0,73 \pm 0,32$ ppm, sendo, praticamente, a metade dos resíduos encontrados no experimento em questão em condições de temperaturas mais amenas (Tabela 6), e na ausência de precipitação pluviométrica. Dessa maneira, altas temperaturas favorecem a volatilização relativamente rápida do pesticida, cuja perda pode, também, ser acelerada pela ocorrência de chuvas.

Assim, o fator clima desempenha papel fundamental no comportamento dos resíduos. Outros fatores, também contribuem concomitantemente para a degradação dos resíduos em frutos e vegetais (EBELING, 1963; GUNTHER, 1969) tais como, natureza da superfície e crescimento da planta, método e uniformidade de aplicação, formulação e outras características próprias de cada pesticida.

TABELA 6: Temperaturas máximas e mínimas no período de 12 a 15 de maio de 1989 no Município de Capivari, SP.

DIAS	TEMPERATURA (oC)	
	Máxima	Mínima
12	30	9
13	30	10
14	30	9
15	34	9

Dados fornecidos pela Cooperativa dos Produtores de Cana-de-Açúcar de Capivari, SP.

4.3. Limites de detecção e porcentagens de recuperação do método

Os resultados obtidos de porcentagens de recuperação, em amostras de tomate fortificados, são apresentados na Tabela 7. Os cromatogramas obtidos nas fortificações de 0,01 ppm de fentoato e malation nas amostras de tomate, bem como aqueles de amostras testemunhas, são mostrados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Pelos resultados obtidos, observa-se que as amostras fortificadas com malation revelaram porcentagens de recuperação variável de 73-118%. Quanto ao fentoato, as amostras tiveram variação, nas porcentagens de recuperação, de 60-81% no substrato.

Provavelmente, a baixa porcentagem de recuperação (< 75%) em algumas amostras fortificadas com fentoato, deve-se ao fato da utilização de amostras com apenas 50 g do substrato, ou ainda, por não ter sido feita a limpeza do extrato na análise deste pesticida.

Os limites de detecção de fentoato e malation em tomate foram, desse modo, estabelecidos em 0,01 ppm, pois abaixo deste valor a quantificação dos picos nos cromatogramas foi dificultada por impurezas interferentes.

Nas condições experimentais, os tempos de retenção para fentoato e malation foram de 4 minutos e 55

segundos e de 3 minutos e 40 segundos, respectivamente.

Apesar do método empregado ser simples, rápido e relativamente barato, este mostrou-se altamente satisfatório para a análise de malation em tomate. Valores semelhantes de recuperação deste produto e de seu análogo oxigenado (malaaxon) ao nível de fortificação de 0,05 ppm foram obtidos por STORHERR *et alii* (1971) em frutos e hortaliças. Já, em relação a fentoato, pode-se considerar que o referido método mostrou-se viável também para a análise de resíduos deste produto nesse substrato. Em tomate, BATISTA *et alii* (1985) obtiveram porcentagens de recuperação de fentoato de 83-101% para os níveis de fortificação de 0,01 e 1 ppm, respectivamente, utilizando na extração amostras de 100 gramas e fazendo-se a limpeza do extrato em coluna de carvão, antes da análise.

TABELA 7. Porcentagens (%) de recuperação de malation e fentoato pelo método de análise de resíduos em amostras de tomate fortificado.

Pesticidas	Repetições	Níveis de Fortificação (ppm)					
		1,0	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
malation	A	97	97	94	100	112	< LD*
	B	73	90	89	97	118	< LD
fentoato	A	81	80	65	60	75	< LD
	B	74	73	80	60	75	< LD

* LD = limite de detecção.

Condições de Operação

$$A_{tn} = 1x$$

$$Z = 0,25 \text{ pol/min.}^{-8}$$

$$C_c = 10 \text{ A}$$

FIGURA 8. Cromatogramas: a) amostra de tomate fortificada com fentoato (0,01 ppm); b) padrão analítico de fentoato (500 pg); c) amostra testemunha.

Condições de Operação

Atn = 1x

Z = 0,25 pol/min.

-8

Cc = 10 A

FIGURA 9. Cromatogramas: a) amostra de tomate fortificada com malation (0,01 ppm); b) padrão analítico de malation (500 pg); c) amostra testemunha.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nas condições experimentais utilizadas, conclui-se que:

1. o método de análise de resíduos empregado por ser simples, rápido e relativamente barato, mostra-se viável para análise de resíduos de fentoato e malation em frutos de tomate, permitindo a detecção de níveis de resíduos de até 0,01 ppm neste substrato;
2. os resíduos de fentoato apresentam degradação mais lenta que aqueles de malation em frutos de tomate, sendo, assim, mais persistentes;
3. os valores de meia-vida de degradação e de persistência de fentoato nos frutos são de 1 - 2 e 3 - 6 dias, respectivamente;

4. condições climáticas tais como temperaturas altas e ocorrência de chuvas interferem largamente no comportamento dos resíduos de fentoato e de malation, favorecendo a rápida degradação deles;
5. os resíduos de malation mostram-se inferiores à tolerância oficial (3 ppm) já no primeiro dia após a aplicação em todas as dosagens (600, 800, 1200 e 1600 g 1.a./ha).
6. a lavagem dos frutos de tomate, em água corrente, por 1 minuto, aos três dias após uma pulverização com 1200 g 1.a./ha de fentoato, não mostrou diferença significativa na remoção dos resíduos comparativamente aos frutos que não foram lavados, mostrando, desse modo, a forte aderência dos resíduos à película dos frutos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABBOTT, D.C. & EGAN, H. Determination of residues of organophosphorus pesticides in foods. **The Analyst**, London, 97(1097):475-92, 1967.

ABBOTT, D.C.; CRISP, S.; TARRANT, K.R.; TATTON, J.O.G. Pesticide residues in the total diet in England and Wales, 1966-1967. III. Organophosphorus pesticide residues in the total diet. **Pesticide Science**, Essex, 1:10-3, 1970.

ANAND, L.; SARODE, S.V.; KRISHNAMOORTHY, P.N. Residues of malathion, phorate and quinalphos on tomato. **Journal South Indian Horticulture**, 32(1):55-6, 1984.

ANDERSON, C.A.; MAC DOUGALL, C.; KESTERSON, J.E.;

HENDRICSON, T.; BROOKS, R.F. The effect of processing on Guthion residues in orange and orange products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 11(5):422-4, 1963.

BARBOSA, V. & SILVA NETO, J.M. Controle químico de

Scrobipalpula absoluta (Meyrick) em tomateiro destinado ao processamento industrial no Estado de São Paulo.

In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 8., Brasília, 1983. *Resumos*. Brasília, SEB, 1983. p.128.

BATISTA, G.C. de & NAKANO, O. *Inseticidas*. 4.7.

Culturas, pragas e inseticidas. Brasília, ABEAS, 1990. 62p. (Curso de Especialização por Tutoria a Distância: Defensivos Agrícolas).

BATISTA, G.C. de; BOSCARIOL, L.R.; SCHINCARIOL JUNIOR, U.

Resíduos de malation em repolho determinados por cromatografia gasosa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, 5.; SEMINARIO DO SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES TOXICO-FARMACOLOGICAS, 3., Salvador, 1987. *Resumos*. Salvador, SBT, 1987. p.75.

BATISTA, G.C. de; DORIZZOTTO, P.H.; HOJO, H. Resíduos de dimetoato e fentoato em café cereja e beneficiado determinados por cromatografia em fase gasosa. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 5., São Paulo, 1980. **Relatório.** São Paulo, Instituto Adolfo Lutz, 1980. p.110-21.

BATISTA, G.C. de; BOSCARIOL, L.R.; VENCOVSKY, N.P.; SCHINCARIOL JUNIOR, U. Resíduos de malation em couve-flor determinados por cromatografia gasosa. In: ENCONTRO NACIONAL DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS, 13., São Paulo, 1989. **Relatório.** São Paulo, Instituto Adolfo Lutz, 1989. p.79.

BATISTA, G.C. de; DORIZZOTTO, P.H.; LOUREIRO, P.E.A.V.; BOSCARIOL, L.R. Resíduos de fentoato em tomate determinados por cromatografia de gás. **Síntese**, Rio de Janeiro, 9:7-11, 1985.

BAZZI, B. Phenthoate. In: ZWEIG, G., ed. **Analytical methods for pesticides and growth regulators.** New York, Academic Press, 1976. v.8, p.159-70.

BERBERT, P.R.F. Resíduos de malathion em amêndoas de cacau colhidas a diferentes intervalos após a aplicação. **Revista Theobroma**, Itabuna, 18(2):115-21, 1988.

BERTOLOTI, L.M. Resíduos de dialifos e dimetoato em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia gasosa. Piracicaba, 1985. 64p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz"/USP).

BLINN, R.C.; CARMAN, G.E.; EWART, W.H.; GUNTHER, F.A. Residual behavior of various insecticides on and in lemons and oranges. *Journal of Economic Entomology*, College Park, **52**(1):42-4, 1959.

BOSCARIOL, L.R.; BATISTA, G.C. de; VENCovsky, N.P.; SCHINCARIOL JUNIOR, U. Resíduos de malathion em berinjela determinados por cromatografia gasosa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 11., Campinas, 1987. **Resumos**. Campinas, SEB, 1987. p.343.

CABRAS, P.; CABITZA, F.; MELONI, M.; PARISI, F.M. Behavior of some pesticide residues on greenhouse tomatoes. 2. fungicides, acaricides, and insecticides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, **33**:935-7, 1985.

- CAMARGO, J.L.G. de. Resíduos de carbophenotion e phenthoate em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1980. 78p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz"/USP).
- COSTA, A.D. & VIEIRA, M.A.S. Malathion: alta toxicidade para insetos, baixa toxicidade para os homens. **Boletim de Campo**, Rio de Janeiro, 12(85):3-9, jun. 1956.
- DORIZZOTTO, P.H.; BATISTA, G.C. de; HOJO, H.; LOUREIRO, P.E.A.V. Resíduos de malation em café beneficiado determinados por cromatografia a gás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 8., Brasília, 1983. **Resumos**. Brasília, SEB, 1983. p.162.
- DUPUIS, G. Pesticide residues in citrus. In: CIBA-GEIGY AGROCHEMICALS. **Citrus**. Berna, 1975. p.81-8. (Technical Monography, 4).
- EBELING, W. Analysis of the basic process involved in the deposition, degradation, persistence, and effectiveness of pesticides. **Residue Reviews**, New York, 3:35-163, 1963.

ELKINS, E.R.; LAMB, F.C.; FARROW, R.P.; COOK, R.W.; KAWAI, M.; KIMBALL, J.R. Removal of DDT, malathion, and carbaryl from green beans by commercial and home preparative procedures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 16(6):962-6, 1968.

FARROW, R.P.; LAMB, F.C.; COOK, R.W.; KIMBALL, J.R.; ELKIN, E.R. Removal of DDT, malathion, and carbaryl from tomatoes by commercial and home preparative methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 16(1):65-71, 1968.

FERNANDEZ, M.R. Determinación de la ultima fecha de aplicación de gusathion em tomates. *Revista de la Facultad de Agronomia de la Universidad Central de Venezuela*, Maracay, 8(3):5-60, 1975.

FILGUEIRA, F.A.R. A cultura do tomate. In:_____. *Manual de olericultura; cultura e comercialização de hortaliças*. São Paulo, Agronômica Ceres, 1982. v.2, p.223-300.

GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; CARVALHO, R.P.L.; BATISTA, G.C. de; BERTI FILHO, E.; PARRA, J.R.P.; ZUCCHI, R.A.; ALVES, S.B. *Manual de entomologia agricola*. São Paulo, Agronômica Ceres, 1978. 531p.

GEISMAN, J.R. Reduction of pesticide residues in food crops by processing. **Residue Reviews**, New York, 54:43-54, 1975.

GEISMAN, J.R. & GOULD, W.A. **Washing fruits and vegetables to remove residues**. Wooster, Ohio Agr. Res. Dev. Center, 1970. 27p. (Research Circular, 173).

GELMINI, G.A. & NOVO, J.P.S. **Defensivos agrícolas; informações básicas e legislação**. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 577p.

GOULD, W.A.; GEISMAN, J.R.; SLEESMAN, J.P. **A study of some of the physical and chemical factors affecting the efficiency of washing tomatoes**. Wooster, Ohio Agricultural Experimental Station, 1959. 20p. (Research Bulletin, 825).

GUNTHER, F.A. Insecticides residues in California citrus fruits and products. **Residue Reviews**, New York, 28:1-127, 1969.

GUNTHER, F.A. & BLINN, R.C. **Analysis of insecticides and acaricides**. New York, Interscience, 1955. 696p.

GUNTHER, F.A.; BLINN, R.C.; CARMAN, G.E. Residues of Sevin on and in lemons and oranges. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 10:222-3, 1962.

GUNTHER, F.A.; CARMAN, G.E.; BLINN, R.C.; BARKLEY, J.H. Persistence of residues of Guthion on and in mature lemons and oranges and in laboratory processed citrus "pulp" cattle feed. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 11:424-7, 1963.

GUNTHER, F.A.; IWATA, Y.; CARMAN, G.E.; SMITH, C.A. The citrus reentry problem: research on its causes and effects, and approaches to its minimization. *Residue Reviews*, New York, 67:139p. 1977.

GUNTHER, F.A.; BLINN, R.C.; JEPPSON, L.R.; BARKLEY, J.H.; FRISONE, G.J.; GARMUS, R.D. Field persistence of the acaricide 4,4-dichloro-alpha-(trichloromethyl)-benzhydrol (FW-293) on and in mature lemons and oranges. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, 5(8):595-8, 1957.

HAJI, F.N.P. Eficiência de inseticidas no controle de **Scrobipalpula absoluta** (Meyrick, 1917) (Lepidoptera, Gelechiidae), na cultura de tomate. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 13., Recife, 1991. **Resumos**. Recife, SEB, 1991. v.2, p.457.

IWATA, Y.; WESTLAKE, W.E.; BARKLEY, J.H.; CARMAN, G.E.; GUNTHER, F.A. Behavior of phenthoate (Cidial) deposits and residues on and in grapefruits, lemons and leaves, oranges and oranges leaves, and in the soil, beneath orange trees. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, 25(2):362-8, 1977.

IWATA, Y.; CARMAN, G.E.; O'NEAL, J.R.; BARKLEY, J.H.; DUSCH, M.E.; GUNTHER, F.A. Phenthoate applied to California citrus trees: residue levels on foliage and soil, in air, and on and in fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, 29:135-45, 1981.

KODAIRA, T. Guidelines for stating preparing documentation crop persistence of pesticides. **Japan Pesticide Information**, Tokyo, 19: 5-8, Apr. 1974.

KOIVISTOINEN, P. & KARINPAA, A. Stability of isopropyl N - phenyl-carbamate (ICP) and isopropyl N-(3-chlorophenyl)- carbamate (CIPC) residues on fruit treated after harvest. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, 13(5):459-62, 1965.

KOIVISTOINEN, P.; KARINPAA, A.; KONONEN, M.; ROINE, P. Magnitude and stability of captan residues in fresh and preserved plant products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, 13(5):468-73, Sept./Oct. 1965.

KOIVISTOINEN, P.; KONONEN, M.; KARINPAA, A.; ROINE, P. Stability of malathion residues in food processing and storage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, 12(6): 557-60, 1964.

KOSMATYI, E.S. & TRET'YAK, M.G. Chromatographic determination of residues of 0,0 - dimethyl S - (1 - carbethoxybenzyl) dithiophosphate (cidial) in apples. **Probl. Anal. Khim.**, 2: 66-70, 1972. Apud **Chemical Abstracts**, Columbus, 79(5): 130, 1973. (Resumo).

LAMB, F.C.; FARROW, R.P.; ELKINS, E.R.; COOK, R.W.;
KIMBALL, J.R. Behavior of DDT in potatoes during
commercial and home preparation. **Journal of
Agricultural and Food Chemistry**, Washington, **16**:272-5,
1968.

LASKI, R.R. Collaborative study of a method for
organophosphorus pesticide residues in apples and green
beans. **Journal of the Association Official Analytical
Chemistry**, Washington, **57**(4):930-3, 1974.

LLISTO, A.M.S.M.; PIGATTI, P.; SOUZA, L.G. de; MARCONDES,
D.A.S. Estudo da persistência de resíduos de dimetoato
e fentoato em sementes de algodão. In: CONGRESSO
BRASILEIRO DE CIENCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 5.,
Viçosa, 1981. **Anais**. Viçosa, SBTA, 1981. p.188.

LLISTO, A.M.S.M.; PIGATTI, P.; GUINDANI, C.M.; FERREIRA,
M.S.; UNGARO, M.T.S.; SOUZA, L.G. de; MARCONDES, D.A.S.
Estudo da persistência de fentoato (Cidial 50) e
dimetoato (Rogor - E 50) em grãos de trigo. In:
CONGRESSO BRASILEIRO DE CIENCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS, 4., Rio de Janeiro, 1980. **Anais**. Rio de
Janeiro, SBTA, 1980a. p.118.

LLISTO, A.M.S.M.; PIGATTI, P.; GUINDANI, C.M.; FERREIRA, M.S.; UNGARO, M.T.S.; SOUZA, L.G. de; MARCONDES, D.A.S. Estudo da persistência de resíduos de fentoato em grãos de soja. **O Biológico**, São Paulo, 46(516):107-10, 1980b.

LYKKEN, L. Important considerations in collecting and preparing crop samples for residue analysis. **Residue Reviews**, New York, 3: 19-34, 1963.

MOYE, H.A.; BROOKS, R.F.; SCHERER, S.J. Residues of phenthoate (Cidial) and its oxon on grapefruit, lemons, oranges, their fractioned products, and soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, 31, 122-7, 1983.

NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; BATISTA, G.C. de; YOKOYAMA, M.; DEGASPARI, N.; MARCHINI, L.C. **Manual de inseticidas: dicionário**. São Paulo, Agronômica Ceres, 1977. 272p.

NAVARRO GARCIA, S.; CAMARA, M.A.; BARBA, A.; NAVARRO, S. Resíduos de insecticidas organofosforados en productos agrícolas de la Región de Murcia destinados al mercado exterior. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, Valencia, 28(2): 211-20, 1988.

NIGG, H.N.; REINERT, J.A.; FITZPATRICK, G.E. Weather-dependent residues behavior of malathion in Florida citrus varieties. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, 21(4/5): 697-702, 1979.

NOVOZHILOV, K.V. & PETROVA, T.M. [The dynamics and metabolism of deposits of carbofos in treated plants]. **Byulleten' Vsesoyunzogo Nauchno - Issledovatel' Skogo Instituta Zashchity Rastenii**, Leningrad, (15): 42-6, 1970. Apud **Review of Applied Entomology**. Ser.A, Farnham Royal, 61(12):1265-6, Dec. 1973. (Resumo).

OLIVEIRA, J.V. de. Toxicidade de inseticidas organofosforados para larvas de *Aedes aegypti* (L.,1762) (Diptera: Culitidae) e avaliação dos seus resíduos em alface (*Lactuca sativa* L.), couve (*Brassica oleracea* var. *acephala* L.) e almeirão (*Chicorium intybus* L.). Piracicaba, 1973. 99p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" / USP).

- OLIVEIRA, J.V. de. & BATISTA, G.C. de. Avaliação quantitativa de resíduos de inseticidas organofosforados em couve (*Brassica oleracea* var. *acephala* L.) pela bio-análise com larvas de *Aedes aegypti* (L., 1762) (Diptera: Culicidae). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 3., Maceió, 1976. **Resumo.** Maceió, SEB, 1976. p.66-7.
- OLIVEIRA, J.V. de & BATISTA, G.C. de. Determinação biológica de resíduos de inseticidas organofosforados em almeirão (*Chicorium intybus* L.). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 4., Goiânia, 1977. **Resumo.** Goiânia, SEB, 1977. p.71.
- PIZANO, M.A. Resíduos de bromopropilato e clorobenzilato em cascas e polpas de laranjas 'Valencia' determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1988. 101p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz"/USP).
- PRIMO, E.; CARRASCO, J.M.; MARTINEZ, R.M. La contaminación de productos agrícolas. I. Contenido residual de Malathion, Ziram, Lebaycid, Keltano y Tedion en frutas y su evolución antes de la recolección. **Revista Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, Valencia, 7(1):98, 1967.

- RIGITANO, R.L.O. Resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1979. 64p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz"/USP).
- RIGITANO, R.L.O. Persistência de resíduos de methyl parathion e quinalphos em frutos de tomate (*Lycopersicon esculentum*). *Ciência Prática*, Lavras, 6(1):63-70, 1982.
- RIPA, R. Avances en el control de la polilla del tomate *Scrobipalpula absoluta* (Meyrick), II. Ensayos de control químico. *Agricultura Técnica*, Santiago del Chile, 41(3):113-9, 1981.
- ROMEIRO, C.F.M. & BATISTA, G.C. de. Método para análise de resíduos de fentoato em tomate. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 6., Campinas, 1980. **Resumo.** Campinas, SEB, 1980. p.42.
- SANTI, R.; RADICE, M.; MARTINOTTI, P. Degradation, ³² metabolism and residues of Cidial P in apples, pears, olives and olive oil. *Chimica e l' Industria*, Milano, 50(2):221-4, 1968. Apud *Chemical Abstracts*, Columbus, 68(25):10923, 1968. (Resumo).

- SANTI, R.; RADICE, P.; MARTINOTTI, P. Degradation, metabolism, and residues of phosphorus-32-labeled Cidial in the apple, pear, olive and olive oil. **Contributi Istituto di Ricerche Agrarie, Milano, 9:87-93, 1966/67. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 73(15):275, 1970. (Resumo).**
- SMITH, F.F.; GIANG, P.; FULTON, R.A. Residues of malathion on greenhouse lettuce and tomatoes and on green onions. **Journal of Economic Entomology, Lanham, 47(1):183-5, 1954.**
- STELLFELD, A.M.C.; GONÇALVES, A.L.; ROSS, J.R. da; ALMEIDA, M.E.W. de; LARA, W.H. **Resíduos de pesticidas em alimentos no Brasil. Campinas, CATI, 1981. 239p. (CATI. Documento Técnico, 32).**
- STORHERR, R.W.; OTT, P.; WATTS, R.R. A general method for organophosphorus pesticide residues in nonfatty foods. **Journal of the Association Official Analytical Chemistry, Washington, 54(3):513-6, 1971.**
- TSUKANO, Y. Analysis of pesticide residues in crops. In: **Chemical control of plant pests: with special reference to safe use of pesticides. Hyogo, Japan International Cooperation Agency, 1981. v.1, p.219-30.**

VETTORAZZI, G. State of the art of the toxicological evaluation carried out by the Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. II. Carbamate and organophosphorus pesticides used in agriculture and public health.

Residue Reviews, New York, 63:1-44, 1976.

WATTS, R.R.; STORHERR, R.W.; PARDUE, J.R.; OSGOOD, T.

Charcoal column cleanup method for many organophosphorus pesticide residues in crop extracts.

Journal of the Association Official Analytical Chemistry, Washington, 52(3):522-6, 1969.

WESTLAKE, W.E.; GUNTHER, F.A.; JEPPSON, L.R. Persistence of Azodrin residues on and in Valencia oranges and in laboratory - processed citrus pulp cattle feed.

Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 18(5):864-5, 1970.

WESTLAKE, W.E.; GUNTHER, F.A.; JEPPSON, L.R. Persistence of omite residues on and in Navel oranges and lemons and in laboratory - processed citrus pulp cattle feed.

Journal of Agricultural and Food Chemistry, Washington, 19(5):894-6, 1971.

WESTLAKE, W.E.; O'NEAL, J.R.; GUNTHER, F.A.; CARMAN, G.E.

Persistence of the insecticide acaricide phosalone on
and in oranges and in laboratory processed citrus pulp
cattle feed. **Journal of Agricultural and Food
Chemistry**, Washington, **20**(1):161-5, 1972.

WHITE, N.D.G. & NOWICKI, T.W. Effects of temperature and
duration of storage on the degradation of malathion
residues in dry rapeseed. **Journal of Stored Products
Research**, Oxford, **21**(3):111-4, 1985.