**RESÍDUOS DESLOCÁVEIS DE METAMIDOFÓS EM CULTURA
ESTAQUEADA DE TOMATE (*Lycopersicon esculentum* Mill).**

ARLINDA EVARISTO

Engenheira Agrônoma

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

**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

Outubro - 1994

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

Evaristo, Arlinda

Resíduos deslocáveis de metamidofós em cultura esta-
queada de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.).
Piracicaba, 1974.

55p.

Diss.(Mestre) - ESALQ

Bibliografia.

1. Pesticida em tomate - Efeito residual 2. Toma-
te - Praga - Controle químico I. Escola Superior de
Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

CDD 635.642
632.95

**RESÍDUOS DESLOCÁVEIS DE METAMIDOFÓS EM CULTURA
ESTAQUEADA DE TOMATE (*Lycopersicon esculentum* Mill).**

ARLINDA EVARISTO

Aprovada em:

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista

Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto

Prof. Dr. Keigo Minami

ESALQ/USP

FCAVJ/UNESP

ESALQ/USP

Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista
Orientador

À meus pais
José e Arlinda *in memoriam*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista pela orientação, dedicação e apoio durante todo desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Renê Luis de Oliveira Rigitano, da Escola Superior de Agricultura de Lavras, pela colaboração em parte deste trabalho;

Ao Dr. Herbet H. Nigg, da Universidade da Flórida, pelas sugestões e colaboração;

Ao Eng^o Agr^o Eduardo Bearzoti, pela colaboração nas análises estatísticas;

Aos funcionários e estagiários do Laboratório de Toxicologia de Inseticidas do Departamento de Entomologia - ESALQ/USP, pelo apoio e colaboração;

Ao Departamento de Entomologia da ESALQ/USP, professores, funcionários e colegas, pelo acolhimento, apoio e incentivo recebidos;

Ao Sr. Marcos Poleti, pela concessão de área para montagem do campo experimental;

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior - CAPES, pela concessão de bolsa de estudos;

Às Sr^{as} Eliana Maria Garcia Sabino e Katia Maria de Andrade Ferraz, pela correção das citações bibliográficas.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO	vii
SUMMARY	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Exposição ocupacional	4
2.2. Comportamento de resíduos deslocáveis em algumas culturas.....	8
2.3. Fatores que determinam exposição aos pesticidas	11
2.4. Metodologia de análise de resíduo deslocável	12
3. MATERIAL E MÉTODOS	14
3.1. Caracterização e condução do experimento	14
3.2. Amostragem.....	16
3.3. Método para análise de resíduos deslocáveis e testes de recuperação	
em folha	17
3.3.1. Reagentes.....	18
3.3.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais	18
3.3.3. Marcha analítica	19
3.4. Método para análise de resíduos deslocáveis e testes de recuperação	
em frutos.....	21
3.4.1. Reagentes.....	21
3.4.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais	21
3.4.3. Marcha analítica	22

3.5. Método para análise de resíduos deslocáveis e testes de recuperação	
em solos	23
3.5.1. Reagentes	23
3.5.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais	23
3.5.3. Marcha analítica	24
3.6. Análise estatística dos dados de resíduos deslocáveis	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1. Limites de detecção e percentagem de recuperação do método analítico	26
4.2. Resíduos deslocáveis de metamidofós em folhas e solo	30
4.3. Resíduos deslocáveis de metamidofós em frutos	38
5. CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
APÊNDICE 1 - Dados climatológicos relativos ao período de duração do	
experimento	51
APÊNDICE 2. - Resíduos deslocáveis de metamidofós em folha	53
- Resíduos deslocáveis de metamidofós em solo	55

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1	Fórmula estrutural do inseticida metamidofós 15
2	Cromatogramas das fortificações de 0,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de folhas e frutos 28
3	Cromatograma da fortificação de 1 ppm de solo 29
4	Resíduo deslocável de metamidofós em folhas de tomate, para dosagem simples (60 g de i.a./100 l de água) com uma aplicação. ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 32
5	Resíduo deslocável de metamidofós em folhas de tomate, para dosagem dupla (120 g de i.a./100 l de água) com uma aplicação. ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 33
6	Resíduo deslocável de metamidofós em folhas de tomate, para dosagem simples (60 g de i.a./100 l de água) com quatro aplicações. ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 34
7	Resíduo deslocável de metamidofós em solo, para dosa- gem simples (60 g de i.a./100 l de água) com uma aplicação 36
8	Resíduo deslocável de metamidofós em solo, para dosa- gem dupla (120 g de i.a./100 l de água) com uma aplicação 37
9	Resíduo deslocável de metamidofós em solo, para dosa- gem simples (60 g de i.a./100 l de água) com quatro aplicações 38

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
1 Limite de detecção e percentagem de recuperação do método analítico	26
2 Valores de depósito inicial (Q_0), constante do tempo (K) e coeficiente de correlação (R^2), estima- dos pela equação de regressão não linear, para cada dosagem nas amostras de folhas	30
3 Valores de meia-vida de resíduos deslocáveis obti- dos pela equação não linear para amostras de folhas e solo	31
4 Valores de depósito inicial (Q_0), constante do tempo (K) e coeficiente de correlação (R^2), estima- dos pela equação de regressão não linear, para cada dosagem nas amostras de solo	35
5 Resíduos deslocáveis de metamidofós em fruto de to- mate	40

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento de resíduos deslocáveis de metamidofós em folhas, frutos e solo em cultura estaqueada de tomate.

O experimento foi realizado em área representativa do Estado de São Paulo, e constou de quatro tratamentos (com quatro repetições): (1) uma aplicação de metamidofós (Tamaron BR) em dosagem simples de 60 g i.a./100 l de água, (2) uma aplicação em dosagem dobrada de 120 g de i.a./100 l de água, (3) quatro aplicações na dosagem simples, (4) testemunha.

A primeira aplicação, no tratamento com quatro aplicações, foi feita no início do período de maturação dos frutos, e as seguintes em intervalos de 6 dias. A aplicação nos tratamentos com apenas uma aplicação foi feita juntamente com a última aplicação no tratamento com quatro aplicações. As amostras de folhas, frutos e solo foram colhidas um dia antes da aplicação conjunta, e depois ao 0, 1, 2, 3, 5, 7 e 14 dias após.

Os resíduos deslocáveis de metamidofós foram extraídos com solução aquosa de Sur-ten (sódio dioctilsulfocinato - 70%), os extraídos foram levados à partição em mistura de 15% metanol em acetato de etila e quantificados por cromatografia de gás, usando-se detector fotométrico de chama.

Os resíduos deslocáveis nas folhas nos tratamentos com quatro aplicações na dosagem simples e uma aplicação com dupla tiveram degradações semelhantes com meias-vida de 0,7 e 0,9 dia, respectivamente.

No tratamento com uma aplicação na dosagem simples, a meia-vida foi de 2,4 dias.

O comportamento dos resíduos deslocáveis no solo nos tratamentos de metamidofós na dosagem simples (uma e quatro aplicações) foi semelhante, com meias-vida de 2,9 e 2,7 dias respectivamente. A meia-vida no tratamento com a dosagem dupla foi de 1,3 dia. Isto evidencia que os resíduos no solo são mais persistentes do que aqueles das folhas.

Os níveis de resíduos deslocáveis nos frutos foram detectados apenas nas amostras de 0 e 1 dia, e eles decresceram de 0,19 a 0,05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; 0,27 a 0,06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 0,11 a 0,05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente nos tratamentos com uma aplicação na dosagem simples, uma na dupla e quatro na simples. Esses resultados mostram que a degradação dos resíduos é relativamente muito rápida.

SUMMARY

The objective of this study was to understand the behavior of dislodgeable residues of methamidophos on leaves, fruits and soil of tutored tomato crops.

The experiment was conducted in representative region in the State of São Paulo, Brazil. It consisted of four treatments (with four replicates): (1) one application of methamidophos (Tamaron BR) at single rate of 60 g a.i/100 l of water, (2) one application at double rate of 120 g a.i/100 l of water, (3) four applications at single rate, and (4) control.

The first application in the treatment with four applications, was made at the onset of fruit maturation stage, and the following ones in a 6-days schedule. The application in the treatments with only one application was made at the time of the last application in the treatment with four applications. The leaf, fruit and soil samples were taken one day before the combined application, and then at 0, 1, 2, 3, 5, 7 and 14 days after that one.

Methamidophos dislodgeable residues were extracted with Surten aqueous solution (sodium dioctilsulfocinate -70%); the extracts were partitioned in a mixture of 15% methanol in ethyl acetate and quantified by gas chromatography, using a flame photometric detector.

Foliar dislodgeable residues in the treatments with four applications at single rate and one application at double one had similar degradation with half-life of 0.7 and 0.9 day, respectively. In the treatment of one application at single rate, the half-life was 2.4 days.

The behavior of the dislodgeable residues in the soil in the treatments of methamidophos at single rate (one and four applications) was similar, with half-life of 2.9 and 2.7 days, respectively. The half-life in the

treatment with double rate was 1.3 days. This makes evident that residues in the soil are more persistent than those in the leaves.

The levels of dislodgeable residues on fruits were detected only on 0 and 1-day old samples, and they decreased from 0.19 to 0.05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 0.27 to 0.06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, and 0.11 to 0.05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectively in the treatments with one application at single rate, one application at double rate, and four applications at single rate. These results show that residue degradation in fruit is relatively very fast.

1. INTRODUÇÃO

Há cerca de duas décadas os países de agricultura desenvolvida iniciaram estudos para garantir aos que trabalham com pesticidas, defensivos agrícolas ou agrotóxicos condições seguras contra a exposição a resíduos prejudiciais à saúde.

O perigo potencial que representam os resíduos de pesticidas organofosforados para o trabalhador do campo é um problema clássico de saúde ocupacional (POPENDORF & LEFFINGWELL, 1982).

É vasta a literatura que registra casos de intoxicações causadas por exposição a inseticidas de diversos grupos. Muitos destes são provocados pela reentrada de trabalhadores em áreas tratadas com pesticidas, principalmente com organofosforados.

O estudo da exposição aos pesticidas pela reentrada de trabalhadores em área tratada, tem importância peculiar àquelas culturas em que é frequente o contato do trabalhador com a cultura para realização da colheita e ou tratos culturais como é caso da cultura de tomate.

A cultura de tomate tem função expressiva na economia brasileira, ocupando uma área de aproximadamente 52.000 ha, com produção média anual de 2 milhões de toneladas, sendo que, o Estado de São Paulo contribui com aproximadamente 740.000 toneladas (ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL, 1993).

Os efeitos da exposição aos agrotóxicos, segundo HAYES (1975), são intoxicações agudas e crônicas, além de riscos de efeitos teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos.

Em levantamento da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul, relatado por GOELLNER (1988), no período

de 1984- 1986, os inseticidas organofosforados foram os responsáveis pelo maior volume de intoxicações, totalizando 37% dos casos, seguido pelos herbicidas com 19%.

Com relação aos defensivos agrícolas, de modo geral, o Centro de Intoxicações de Ribeirão Preto, São Paulo registrou no período de 1983-1987, 906 casos de intoxicações, sendo 250 delas decorrentes de intoxicações ocupacionais.

Embora sintomas clínicos de toxicidade aguda muitas vezes não sejam observados, PLIMMER (1982) cita que é importante monitorar os níveis de exposição, pois esses dados são de especial relevância para estudos epidemiológicos, devido a interação que pode haver com outros fatores que afetam a saúde.

Apesar dos efeitos adversos à saúde do trabalhador rural e ao meio ambiente, estes decorrem, na maioria das vezes, devido à desinformação e descuido no seu uso. Há que considerar, também, que o uso de produtos químicos na agricultura não pode ser abandonado por atender as necessidades imediatas de controle de pragas, doenças e plantas daninhas.

Em face a relevância dos pesticidas e a questão da saúde do trabalhador, é importante monitorar os níveis de resíduos destes produtos, como potencial de riscos às pessoas ocupacionalmente expostas.

Há várias maneiras de estimar a exposição a pesticidas: NIGG & STAMPER (1989) citam os monitoramentos ambiental e biológico. O primeiro envolve a medição do pesticida no ambiente de trabalho, através da dosimetria passiva, para quantificar o pesticida que entra em contato com o trabalhador, utilizando-se de amostradores fixados sobre sua pele ou roupa. O monitoramento biológico abrange a medição dos resíduos dos compostos originais, bem assim seus metabólitos, através de indicadores biológicos, geralmente aferição de níveis de colinesterase no sangue, além de resíduos em outros fluidos biológicos como urina e suor.

Outra forma de se estimar a exposição no ambiente de trabalho agrícola é a avaliação de resíduos deslocáveis, que consiste em medi-los na superfície de folhas, frutos e solo de culturas tratadas com um determinado pesticida.

A folhagem de uma cultura tratada é relatada por IWATA et al (1977) como fonte primária de resíduos tóxicos para trabalhadores e o conhecimento da identidade, nível e comportamento do resíduo foliar deslocável é uma primeira etapa a ser seguida, visando a segurança do trabalhador.

O objetivo do presente trabalho foi estudar o comportamento de resíduos deslocáveis do inseticida metamidofós em folhas, frutos e solo em cultura estaqueada de tomate (*Lycopersicon esculentum* MILL).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Exposição ocupacional

Na agricultura a exposição aos pesticidas, pode ocorrer durante diferentes atividades como aplicação, mistura e carregamento e reentrada nas áreas tratadas. Entre estas destacam-se a aplicação, mistura e carregamento como aquelas que mais expõem os trabalhadores pelo manuseio direto com o pesticida. Na reentrada, a exposição se dá durante atividades de intenso contato com a cultura como colheita de frutos, hortaliças e flores (HEMMEN, 1991).

As principais vias de exposição aos pesticidas são a dérmica e a respiratória, sendo a dérmica muito mais relevante (DURHAM & WOLFE, 1962; DAVIES et al 1982).

A exposição dérmica pode ser real ou potencial. TURNBULL et al (1985) citam que a exposição dérmica pode ser potencial, ou seja, é uma quantidade do agrotóxico coletada sobre a pele exposta, sobre as roupas, luvas protetoras, etc, que teóricamente atingirá a pele na ausência de vestimentas ou completa penetração através delas.

BONSAL (1985) cita que a exposição dérmica real, é a quantidade absoluta de um pesticida qualquer, que entra em contato com a pele (sem a proteção da roupa), e portanto, disponível para absorção.

GUY et al (1985) citam que a exposição da pele a compostos químicos tóxicos, como inseticidas, representa significativo perigo ocupacional à saúde.

O risco de intoxicação é definido por BONSAL (1985) como função de duas variáveis: toxicidade e exposição, sendo que, a exposição, por sua vez, é uma função da concentração e do tempo de exposição.

De acordo com NIGG & STAMPER (1982), alguns inseticidas organofosforados tem provocado incidentes de reentrada em período de 0 - 120 dias após a aplicação. Baseados nestes fatos os autores dividem em duas classes os incidentes de reentrada. A primeira ocorre logo após a aplicação, quando então os trabalhadores estão expostos ao composto original aplicado. A segunda envolve incidentes que ocorrem após um período de tempo geralmente considerado seguro, ou seja, 5 - 120 dias após a aplicação. Nesta segunda classe os principais causadores são aqueles organofosforados, que em seu processo de metabolismo, originam compostos tóxicos (análogos oxigenados).

A identificação do problema de intoxicação ocupacional iniciou-se em 1949, logo após a introdução do inseticida paration nos Estados Unidos (INGRAN, 1951).

Posteriormente, QUINBY & LEMMON (1958), registraram 11 casos de intoxicações em grupos de 70 trabalhadores envolvidos na colheita, cultivo e irrigação de culturas como maçã, uva, citros e cevada, 8 a 34 dias após aplicação de paration. Atribuiu-se as causas o contato com a folhagem contaminada. Estudos semelhantes foram realizados por MILBY et al (1964), sugerindo que casos de intoxicações de trabalhadores eram decorrentes de resíduos acumulados de pulverizações, mas que provavelmente outro composto estaria envolvido, que não somente o paration. Este composto foi posteriormente identificado como paraoxon, seu análogo oxigenado.

A partir dessas constatações, envolvendo trabalhadores que se tornavam intoxicados, e também registros de casos de morte, passou-se a estudar medidas visando o controle da exposição ocupacional. Uma estratégia foi estudar o período de reentrada. O procedimento permite que os resíduos tóxicos foliares dissipem antes da entrada de trabalhadores na cultura para colheita ou outras práticas culturais, que o coloquem em contato com a folhagem (KNAACK, 1980).

KNAAK (1980) cita que o primeiro estudo de reentrada foi realizado na Califórnia com os pesticidas azinfosmetil, etion, fosalone e naled em cultura de uvas.

WICKER et al (1979a) observaram que trabalhadores, colhendo milho doce em culturas tratadas com paration, apresentavam níveis reduzidos de colinesterase.

WICKER et al (1979b) estudaram a exposição de trabalhadores, que inspecionavam culturas de algodão para avaliar infestação e danos causados por insetos, tratadas com metil paration, monocrotofós e azinfosmetil. Os autores relataram que, embora não ocorressem intoxicações, muitos destes apresentaram redução dos níveis da atividade de colinesterase em 50%.

KNAAK et al (1980) relatam um procedimento para estabelecimento de nível de segurança do pesticida na folhagem ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$), empregando valores de dose dérmica, curva-resposta de colinesterase obtidos com animais em laboratório em teste com pesticidas inibidores de colinesterase como os organofosforados e carbamatos, e dados de reentrada.

Para determinação do índice de segurança, os autores estabelecem um conceito de toxicidade dérmica relativa, que é determinada dividindo-se o valor de ED50 (dose dérmica que produz 50% de inibição de colinesterase) de um pesticida em estudo pela ED50 de outro considerado padrão, ou seja, um pesticida que já tenha sido estudado em condições similares àquele que se está estudando.

O índice de segurança é então determinado multiplicando-se a toxicidade dérmica relativa pelo nível seguro do pesticida padrão.

Segundo os autores, níveis seguros podem ser estabelecidos para todos os resíduos de pesticidas deslocáveis dermalmente tóxicos, e seus análogos oxigenados.

POPENDORF (1980) estabeleceu um modelo unificado para quantificar a exposição dérmica. O modelo proposto resume sequencialmente aspectos qualitativos de aplicação, decréscimo de resíduos, ambiente, mecanismo de exposição, dose depositada sobre a pele, mecanismos de

toxicidade e resposta do organismo. Esses aspectos são traduzidos para uma série de equações usando princípios básicos e relações empíricas.

POPENDORF & LEFFINGWELL (1982) definem em quatro estágios os mecanismos de um modelo matemático para determinação de reentrada, os quais são: a quantidade do pesticida aplicado, o resíduo foliar, a dose depositada ou absorvida e a inibição de colinesterase. POPENDORF et al (1979) e POPENDORF & LEFFINGWELL (1982) verificaram que há correlação positiva entre resíduo foliar deslocável e concentração dérmica dos pesticidas.

WICKER & GUTHRIE (1980) estudaram exposição dérmica em trabalhadores através de câmera de vídeo, com tempos padronizados para cada região anatômica do corpo em contato com folhas e frutos de fumo, algodão, pera e milho doce. Os autores constataram que é bastante variável o contato de várias partes do corpo em diferentes culturas, e que essas variáveis assim como a toxicidade dérmica do inseticida devem ser consideradas nos estudos de reentrada.

Para determinação de níveis seguros, torna-se necessário colher muitas informações relacionadas a resíduo foliar deslocável com resíduo transferido para a roupa e também para a pele do trabalhador (KNAAK 1980). Segundo o autor o conceito de nível de segurança também deve considerar fatores como doses de aplicação na cultura, depósito inicial de resíduo deslocável, meia-vida em dias e intervalo de reentrada.

No Brasil, existem poucos trabalhos relacionados à exposição do trabalhador de campo. MACHADO NETO (1990) avaliou a exposição de aplicadores de agrotóxicos em cultura de tomate, e a eficiência de equipamentos de proteção individual e de coletiva. Segundo o autor, a distribuição da exposição dérmica está concentrada nos membros inferiores. Essa exposição pode ser reduzida com utilização de equipamentos de proteção individual e coletiva. O risco de intoxicação estimado em termos da percentagem de dose tóxica por hora, com o inseticida metamidofós foi de 12% ao ser aplicado com equipamento convencional para a cultura.

2.2. Comportamento de resíduos deslocáveis de pesticidas em algumas culturas

Resíduo deslocável é uma porção de um resíduo de pesticida numa vegetação tratada que é prontamente removida e pode constituir-se em risco para os trabalhadores rurais. É geralmente determinado pelo resíduo removido quando discos de folhas de plantas são agitadas por curto período em água ou em solvente fraco. (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 1992).

Para o estudo de resíduo deslocável é importante o estabelecimento de técnicas específicas, que possam ser seguidas em trabalhos com diversas culturas tratadas com pesticida, nas quais são frequentes o contato dos trabalhadores com a folhagem, como morango, fumo, algodão, alface, tomate, videira e maioria das frutíferas arbóreas (GUNTHER et al 1973).

NIGG et al (1979) mediram resíduos de paration na superfície de folhas, frutos e solo, e no ar em cultura de laranja 'Valencia' na Flórida. Obsevaram que o maior potencial de exposição ao paration foi representado por folhas e solo, sendo que para o paraoxon a superfície foliar foi mais representativa. Os autores sugerem que superfícies de folhas e solo podem ser suficientes para avaliar níveis de resíduos de pesticida para proteção de trabalhadores, em condições de reentrada na cultura em estudo.

De acordo com POPENDORF (1980), os resíduos deslocáveis representam uma aproximação apropriada para estudo de exposição, por quantificar somente aqueles resíduos que contribuem para a exposição.

Conforme relatam NIGG et al (1984a), as partículas aderidas na folha tem sido críticas para o transporte do pesticida da superfície foliar para o trabalhador, e destacam que diferenças no ambiente podem fazer diferir regionalmente a exposição do trabalhador no campo.

NIGG et al (1984b) estudaram a dissipação dos resíduos deslocáveis de carbosulfan em pomares de laranja e observaram que ela ocorre rapidamente, tanto na folha quanto no fruto, sendo significativamente mais rápida no outono, em comparação com o inverno.

Resíduos deslocáveis de carbofenotion e seu análogo oxigenado foram estudados por BATISTA et al (1985), em folhas e solo de cultura de laranja na Flórida. Foram observados baixos níveis do análogo oxigenado, bem como uma degradação uniforme. A dissipação de carbofenotion nas folhas e solo tiveram comportamento semelhante.

WINTERLIN et al (1984) estudaram o comportamento dos resíduos deslocáveis dos fungicidas captan e seu metabólito tetrahydroftalimida (THPI) em folhas e frutos de morangueiro durante 14 dias, e observaram que eles se mostraram bastante estáveis nos frutos, mas que parte deles poderiam ser originados das folhas. Os resíduos de THPI também decresceram lentamente e, na folhagem, eram cerca de 1% da quantidade real aplicada.

GILES & BLEWET (1991), baseados em uma série de trabalhos anteriores, citam que a exposição dérmica é fortemente correlacionada com níveis de resíduos foliares deslocáveis, e que esta relação leva ao desenvolvimento de um fator de transferência empírico desenvolvido por POPENDORF & LEFFINGWELL (1982), citados anteriormente. A validade prática do fator de transferência, é que ele permite uma estimativa da exposição baseada no nível de resíduo foliar deslocável.

Os mesmos autores realizaram estudo de exposição e resíduo foliar deslocável em cultura de morango, e indicaram que técnicas de aplicação com volumes reduzidos diminuem em 50% o volume do fungicida captan, e mesmo aplicações contínuas a cada 14 dias, não aumentam os resíduos foliares deslocáveis. Entretanto, se não houver redução na dose de ingrediente ativo, o uso da técnica pode elevar a exposição potencial do trabalhador em 70%.

ZWEIG et al (1983) estudaram a relação existente entre dois pesticidas com resíduo foliar deslocável na cultura de morango e o depósito dérmico, e constataram que a taxa média de resíduos foliares deslocáveis dos fungicidas captan e benomil são similares à taxa média de exposição dérmica. Isto sugere que os resíduos foliares deslocáveis são transferidos na mesma proporção para a superfície da pele do trabalhador.

Alguns trabalhos têm procurado determinar um coeficiente de transferência (cm^2/h) entre o resíduo foliar deslocável ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) e exposição dérmica ($\mu\text{g}/\text{h}$) (STAMPER et al, 1987; NIGG et al, 1984a; ZWEIG et al, 1983 e GILES & BLEWET, 1991). O coeficiente determinado em alguns destes trabalhos foram baseados em estudos anteriores sobre resíduo foliar deslocável e exposição dérmica.

KRIEGER et al (1990) citam que dados de exposição potencial de colhedores e estudos para fixação de fator de transferência (cm^2/h), para que se possa fazer estimativa de exposição diária (fator de transferência x resíduo foliar deslocável x hora), são importantes esforços para estabelecer intervalos de reentrada, e proteger o trabalhador de intoxicação aguda e crônica.

De acordo com STAMPER et al (1986), o estabelecimento de um intervalo racional de reentrada para o colhedor em área tratada, requer estimativa de um coeficiente de transferência (cm^2/h) entre o nível de resíduo foliar deslocável ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) e taxa de acúmulo de resíduo no corpo do colhedor ($\mu\text{g}/\text{hr}$).

SPEAR et al (1977a) relatam que níveis de resíduo foliar de paraoxon, correlacionam-se com a taxa de decréscimo de colinesterase em trabalhadores expostos.

SPEAR et al (1977b) realizaram estudos para avaliação de exposição de trabalhadores a paration, analisando resíduos em folha e solo, dose dérmica e níveis de colinesterase. Conforme relatam os autores, o resíduo foliar é o fator no meio ambiente que mais se correlaciona com a exposição do trabalhador. Esta correlação é refletida pelo decréscimo observado da colinesterase.

Resíduos deslocáveis também podem estar presentes na superfície do solo. Pesticidas que atingem a superfície do solo, devido ao excesso da deposição na planta, são relatados por SPENCER et al (1975) como fonte de substâncias tóxicas para o trabalhador em campos tratados com pesticidas.

Os autores citam que o inseticida paration no solo, provindo de pulverização na cultura ou pulverizado diretamente no solo por ocasião da

aplicação, pode persistir por longo período e ser ativado ao seu análogo paraoxon, altamente tóxico.

Segundo SPENCER et al (1977), a importância dos resíduos de pesticidas no solo está no fato da poeira ser mobilizada e carregada para a superfície da folhagem, com as quais o trabalhador entra em contato, e também por contato direto com o solo, através dos pés.

GUNTHER et al (1977) e NIGG (1979) citam que partículas de pesticida, carregadas da superfície da folha, resultam em exposição dérmica, e que alta percentagem de partículas menores que 50 micras dessas substâncias presentes no solo são facilmente transferidas para o trabalhador.

2.3. Fatores que determinam exposição aos pesticidas

Segundo POPENDORF & LEFFINGWELL (1982), a aplicação de um pesticida numa cultura resulta em um depósito inicial, que se transforma em resíduo de grandeza reduzida e forma alterada. A entrada do trabalhador para colheita e outras atividades na área tratada, coloca-o em contato com o produto depositado sobre a superfície de folhas e frutos, de modo a ocorrer a transferência desses resíduos para a pele do trabalhador. O decréscimo desses resíduos é uma função do tempo e de outros importantes fatores adicionais como pesticida, cultura e condições climáticas.

Como fatores que afetam a exposição têm-se o tipo de cultura, a taxa de trabalho do colhedor (está relacionado com a quantidade de contato com a planta), método de trabalho, dose aplicada e condições climáticas (NIGG & STAMPER, 1989 e HEMMEN, 1991).

De acordo com BROUWER et al (1990), a exposição dérmica durante a colheita de cravos depende da quantidade de pesticida presente na parte externa das folhas, denominada resíduo foliar deslocável, e que mais de 65% da variação da exposição dérmica pode ser atribuída a esses resíduos. Esses autores relatam que não há influência do tipo do pesticida e método de aplicação.

Segundo HEMMEN (1991), a exposição é menos dependente da natureza química do pesticida. Deste modo, a exposição à um pesticida, pode

ser extrapolada para outros, baseado no conhecimento de vários fatores como equipamento, condições climáticas, método de trabalho e dose aplicada, os quais determinam a exposição.

HAYES (1975) relata que a exposição dérmica a um composto pode ser afetada pelo tipo de formulação, concentração do ingrediente ativo nela, método e duração da aplicação e conduta do trabalhador no campo.

Uma variável importante que afeta a exposição é a taxa de trabalho. Conforme relata ZWEIG et al (1983), o trabalhador que colhe grande quantidade de frutos, tem maior contato com a folhagem, e consequentemente com resíduos deslocáveis dos pesticidas.

Um grupo de colhedores de morangos foram monitorados por ZWEIG et al (1985) para avaliação da exposição dérmica a carbaril e níveis de resíduo foliar deslocável. De acordo com o autores, o principal local de exposição dérmica são as mãos e os braços.

NIGG et al (1983) relatam que condições de umidade podem reduzir a exposição ocupacional. FOWLER (1981)¹, citado por NIGG et al (1983), observou que condições de umidade relativa de 54%, reduz a poeira que poderia se tornar disponível para respiração do trabalhador, diminuindo assim, a sua exposição.

McCARTHY (1982) cita que fatores climáticos afetam a exposição como temperatura, luminosidade, umidade e condições atmosféricas, além da formulação do pesticida, dosagem e o tipo de cultura.

POPENDORF (1985) relata que mecanismos como vento, deposição foliar, dosagem, evaporação e absorção foliar, podem reduzir o resíduo inicial.

2.4. Metodologia de análise de resíduo deslocável

SPENCER et al (1975) e SPENCER et al (1977) relatam um procedimento para análise de resíduos deslocáveis no solo, e sugerem dois

¹FOWLER, D.P. Adhesion of particles to leaf surfaces -implications for exposure of farmworkers to pesticides. Berkeley, 1981, (Ph.d. Thesis - University of California).

tipos de amostragem. Uma maneira é coletar a poeira da superfície do solo através de um aspirador de pó; o outro é coletar um "plug" na superfície do solo de 1 cm de espessura. O modelo de amostragem, número de amostras e local de coleta, depende da cultura, práticas culturais, se a cultura é irrigada ou não, tipo de irrigação, sistema de irrigação e outras variáveis do campo. As amostras devem ser tomadas em locais que recebem contato substancial com o trabalhador, devendo serem evitados os canais de irrigação. Se uma proporção significativa da superfície do solo não é molhada pela água de irrigação ou de chuva entre aplicações e amostragem, as amostras devem ser tomadas em áreas que permanecem secas.

A extração dos resíduos é feita no laboratório com solvente apropriado, e analisado quantitativamente por cromatografia em fase gasosa.

Conforme relatam POPENDORF & LEFFINGWELL (1982), embora alguns métodos de extração de resíduo foliar deslocável empregando solvente orgânico tenham sido propostos, apresentam o inconveniente de retirar resíduo penetrado na estrutura foliar, os quais não contribuem para exposição do colhedor.

POPENDORF et al (1975) propõem a colheita de partículas contaminadas na superfície da folha. O método consiste em aspirar a poeira da superfície foliar, utilizando-se de um dispositivo com filtro a vácuo. Embora seja um método apropriado, é um procedimento complexo a nível de campo.

GUNTHER et al (1973) e IWATA et al (1977) propuseram o método de extração aquosa com agente surfactante, seguida por partição em solvente orgânico. Este método é o mais empregado para análise de resíduo foliar deslocável, e constitui um guia para todos trabalhos de exposição de colhedores em culturas tratadas com inseticidas, nas quais é frequente o contato com a folhagem.

GUNTHER et al (1973) destacam que técnicas de análise de resíduo foliar requerem representatividade em campo, que sejam estatisticamente apropriadas, e simples, de modo que possibilitem reprodução e padronização, e que sejam adaptáveis para uma variedade de pesticidas e tipos de folhas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Caracterização e condução do experimento

O presente trabalho foi realizado em cultura de tomate tutorada, no município de Capivari, Estado de São Paulo, no período de Julho a Outubro de 1993.

O espaçamento da cultura foi de 1 m entre linhas duplas tutorada; 1m entre linhas não tutorada destinadas ao trânsito de trabalhadores, e 0,70 m entre plantas. A variedade plantada foi a Santa Clara, que teve os tratos culturais normais para a cultura, sendo que, o tipo de irrigação empregado foi o por sulco. O solo do local é o Latossolo Vermelho Escuro.

O experimento teve delineamento em blocos ao acaso com 4 tratamentos e igual número de repetições; cada parcela ocupou uma área de 30 x 23 m com quatro linhas duplas, separadas entre si por duas outras, também duplas, utilizadas como bordaduras. A área total do experimento foi, pois, de 2760 m².

O produto aplicado foi o Tamaron BR (600g de ingrediente ativo/litro), cujo princípio ativo é o metamidofós.

O inseticida metamidofós pertence ao grupo dos organofosforados, cujo nome químico é O,S dimetil fosforamidotioato. Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 1.

Figura 1. Fórmula estrutural do inseticida metamidofós.

O produto é um inseticida acaricida com ação de contato e sistêmico, com poder residual de 15 dias (NAKANO et al, 1977). Entre outras culturas é empregado para controles de pragas do tomateiro, como pulgões, (*Myzus persicae* e *Macrosiphum euphorbiae*), vaquinhas (*Diabrotica speciosa* e *Epicauta atomaria*), broca-grande-do-fruto (*Helicoverpa zea*) e broca-pequena-do-fruto (*Neoleucinodes elegantalis*) na dosagem de 100 ml/100 litros de água (ANDREI, 1993).

Sua toxicidade aguda oral (DL50 oral) é de 20 mg/kg para o rato albino e a aguda dérmica (DL50 dérmica) de 118 mg/kg para coelho (FARM CHEMICALS HANDBOOK, 1993).

Os produtos comerciais no Brasil com o ingrediente ativo são o Tamaron BR, produzido pela BAYER DO BRASIL S.A, e Hamidop 600 produzido pela HOKKO DO BRASIL INDÚSTRIA QUÍMICA E AGROPECUÁRIA Ltda. Ambos apresentam-se na concentração de 600g i.a/litro, na formulação concentrado solúvel.

Os tratamentos foram os seguintes:

A - uma única aplicação na dosagem de 60g i.a/100 litros de água;

B - uma única aplicação na dosagem de 120g de i.a/100 litros de água;

C. quatro aplicações na dosagem de 60g de i.a/100 litros de água, com intervalo de 6 dias entre elas;

D - testemunha (sem aplicação).

A aplicação foi realizada com um pulverizador tratorizado com tanque de 2000 litros, com mangueira, que possuem em sua extremidade bicos HV - 3R YAMAHO.

O volume de calda gasto foi de 660 litros/ha, aproximadamente, em todos os tratamentos.

A primeira aplicação foi realizada na ocasião em que a cultura estava em estágio de frutificação, contendo frutos em desenvolvimento e em estágio inicial de maturação; a segunda, terceira e quarta aplicações foram feitas com intervalos de 6 dias entre elas (tratamento C), sendo que na última ocasião também foram pulverizados os tratamentos com uma única aplicação (A e B).

3.2. Amostragem

As amostragens foram iniciadas no dia imediatamente anterior à quarta aplicação. Esta primeira amostragem teve o objetivo de verificar ocorrência de resíduos deslocáveis nas parcelas que até esse dia tinham recebido três pulverizações, bem como possíveis contaminações nas outras parcelas. As demais amostragens foram realizadas aos dias 0, 1, 2, 3, 5, 7 e 14 após última aplicação, sendo amostrados folhas, frutos e solo para análise de resíduos deslocáveis. Foram, assim, colhidas 384 amostras de campo, a saber: 4 tratamentos, 4 repetições, 3 substratos em 8 colheitas.

As amostras de folhas constituíram-se de 40 discos de 2,2 cm de diâmetro cada um, colhidos ao longo de uma linha dupla, em ambos os lados da mesma, e nas partes inferior, média e superior da planta. Para coleta dos discos foliares foi utilizado um vazador mecânico equipado com um recipiente (tubo de filme fotográfico) abaixo colocado para recolher os discos. As amostras foram processadas no mesmo dia, seguindo sugestão IWATA et al (1977) e GUNTHER et al (1973).

Para amostragem de frutos, foram colhidos dez deles ao acaso, ao longo de uma linha dupla, em ambos os lados desta. Para evitar que resíduos da superfície fossem transferidos para as mãos do amostrador, os frutos foram colhidos pelo seu pedúnculo, acondicionados em sacos plásticos com capacidade para 5 kg, e levados ao laboratório. Também para frutos, as amostras foram processadas no mesmo dia.

Na operação de amostragem do solo, foi usado o método de SPENCER et al (1977), adaptado às condições do local do experimento. Assim, a colheita das amostras foi realizada em pontos localizados também ao longo de uma linha dupla em ambos os lados, na região do escoamento da calda pela copa do tomateiro, onde os trabalhadores pisam para realizar a colheita e outros tratos culturais. Utilizou-se de uma amostrador de 20x20 cm, adaptada para este fim, de modo que somente a superfície do solo (aproximadamente 1 cm) fosse amostrada.

Para evitar que os mesmos pontos fossem posteriormente amostrados, uma estaca foi fixada em cada um dos pontos anteriormente amostrados. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos com capacidade de 1 kg e enviadas ao laboratório.

•Elas foram homogeneizadas em liquidificador comum; do material resultante foram tomadas 25g, em seguida as amostras foram acondicionadas em papel alumínio para armazenagem em "freezer" a -20°C, até serem preparadas para as análises, o que ocorreu em período nunca superior a 15 dias.

3.3. Método para análise de resíduos deslocáveis e testes de recuperação em folhas

O método empregado para remoção dos resíduos deslocáveis foi adaptado de IWATA et al (1977), utilizando-se solução aquosa de Sur-ten (sódio dioctilsulfocinato-70%), como solvente extrator, na diluição 1:25.000, conforme sugerido por NIGG et al (1979). O uso deste surfactante deriva do fato de que devem ser evitados solventes orgânicos que possam extrair resíduos penetrados ou ainda carrear resíduos externos para o interior da folha ou fruto.

Os resíduos da solução de Sur-Ten foram extraídos por método adaptado de HOLT & PEASE (1976). As amostras foram submetidas à partição em mistura de 15% metanol em acetato de etila. Após concentração, seguiu-se a determinação quantitativa em cromatógrafo de gás equipado com detector fotométrico de chama.

Para avaliação da eficiência do método analítico empregado, amostras de 40 discos foliares foram fortificadas de modo a se obter concentrações de 0,1; 0,02 e 0,01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, em duas repetições cada uma.

3.3.1. Reagentes

Sur-ten (sódio dioctilsulfocinato- 70%);

acetato de etila, PA-ACS;

metanol, PA-ACS;

hexano, PA-ACS;

Na_2SO_4 - anidro, granulado;

NaCl - PA;

padrão analítico de metamidofós.

3.3.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais

cromatógrafo CG - modelo 3700, equipado com detector fotométrico de chama, portando filtro específico para fósforo de 526 nm;

coluna cromatográfica - vidro, diâmetro de 1/8", com comprimento de 1,2 m, empacotada com 3% Carbowax 20 M/Chromosorb W, AW - DMCS;

mesa agitadora mecânica;

evaporador rotativo a vácuo, marca Büchi;

bomba de vácuo - marca Primar, modelo 141;

microseringa (10 μl) - marca Hamilton;

frascos redondos de fundo chato- 500 ml, $\overline{\$}$ 24/40;

funil de separação - 250 ml, squibb;

funil de vidro - 75 mm de diâmetro;

erlenmeyer - 250 ml com tampa esmerilhada;

erlenmeyer - 250 ml;

provetas graduadas - 100 e 500 ml;

pipetas - 1,2,5, e 10 ml;

tubos de centrifuga graduados;

frascos de vidro - 15 ml.

3.3.3. Marcha analítica

A- Extração

A.1- Transferir a amostra de 40 discos foliares para um erlenmeyer de 250ml com tampa e juntar 45ml da solução de Sur-ten diluída.

A.2- Agitar em mesa agitadora mecânica na velocidade de 150 ciclos por minuto durante 20 minutos.

A.3- Transferir o extrato, assim obtido, para um funil de separação de 250ml (ou frasco temporário).

A.4- Repetir o passo A.2 com mais 45 ml de solução de Sur-ten.

A.5- Juntar os dois extratos obtidos e tomar alíquota de 30 ml para um funil de separação de 250ml.

A.6- Adicionar 30 ml de hexano e cerca de 2 g de NaCl; agitar vigorosamente por 1 minuto e deixar em repouso para a separação das fases;

A.7- Recolher a camada aquosa inferior em um erlenmeyer e descartar a superior (hexano).

A.8- Retornar a fase aquosa inferior ao funil de separação e adicionar 30 ml da mistura 15% de metanol em acetato de etila; agitar por 30 segundos e, novamente, deixar em repouso para a separação das fases.

A.9- Recolher a fase aquosa inferior em um erlenmeyer e drenar a fase orgânica superior, filtrando-a através de um funil contendo cerca de 20 g de Na_2SO_4 , suspenso em um funil de vidro, colocado no topo de um balão redondo de fundo chato.

A.10- Retornar a fase aquosa para o funil de separação e repetir os passos A.8 e A.9 por mais 2 vezes.

A.11- Lavar o funil de Na_2SO_4 com cerca de 10 ml da mistura dos solventes.

A.12- Juntar 4 gotas de etileno glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo (ERV) em banho-maria à 75°C, até aproximadamente 1-2ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

A.13- Recuperar o extrato em 10 ml de acetona, recolhendo-o em tubo de centrifuga graduado.

A.14- Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente seco em um lavador de gases contendo silica-gel, até 1 ml; transferir o extrato para frascos de vidro de 15 ml, adicionar cerca de 0,2g de Na_2SO_4 e armazenar em "freezer" a -20°C.

B - Determinação quantitativa

B.1 - Injetar alíquotas no cromatógrafo.

B.2 - Condições de operação do cromatógrafo:

temperaturas :

coluna: 170 °C

detector: 230 °C

vaporizador: 230 °C

fluxos de gases:

N_2 : 35 ml/min

Ar: 150 ml/min

H_2 : 75 ml/min

B.3 - Cálculos dos resíduos

Para quantificação dos resíduos foi adotada a sugestão de CIOLA (1973), segundo a qual a determinação quantitativa de picos poucos separados, pode ser feita traçando-se uma perpendicular do mínimo do pico à linha básica.

Os resíduos foram expressos em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, conforme sugerido por IWATA et al (1977) e calculados pela seguinte equação:

$$\mu\text{g}/\text{cm}^2 = \frac{H_a \cdot m_p}{H_p \cdot V \cdot 100}$$

onde:

H_a = altura do pico da substância na amostra (mm);

H_p = altura do pico da substância no padrão (mm);

m_p = massa do padrão injetada em ng;

V = volume da injeção da amostra em μl .

3.4. Método para análise de resíduos deslocáveis e testes de recuperação em frutos.

A fim de se avaliar a eficiência do método analítico empregado, amostras de 10 frutos foram fortificadas de modo a se obter concentrações de 0,1; 0,05 e 0,02 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, também em duas repetições cada uma.

3.4.1. Reagentes

Como descrito no item 3.3.1., com exceção do reagente hexano.

3.4.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais

Como descrito no item 3.3.2, além dos seguintes:

agitador rotativo vertical;

funil de separação - 500 ml, squibb;

recipiente de vidro para conserva, de 10 litros de capacidade.

3.4.3. Marcha analítica

A- Extração

A.1- Tomar amostras de 10 frutos em recipiente de vidro para conserva, juntar 300 ml da solução Sur-ten diluída.

A.2- Agitar em agitador rotativo vertical durante 15 minutos na velocidade de 35 ciclos por minuto.

A.3- Tomar alíquota de 50 ml do extrato obtido, transferir para funil de separação de 500 ml e adicionar cerca de 2 g de NaCl.

A.4- Juntar 50 ml da mistura 15% metanol em acetato de etila; agitar manualmente com vigor por 30 segundos e deixar em repouso para a separação das fases.

Os demais procedimentos foram os mesmos descritos para folhas no item 3.3.3., com modificações nos passos A.13 e A.14, os quais passarão a ser os seguintes:

A.13.- Recuperar o extrato em 5 ml de acetona, recolhendo-o em tubo de centrifuga graduado.

A.14. - Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente seco em um lavador de gases contendo sílica-gel, até 2 ml, e armazenar em "freezer" a -20°C.

B - Determinação quantitativa

Como descrita no item 3.3.3

B.1- Cálculos dos resíduos

Para cálculo da superfície do fruto de tomate, considerou-se o mesmo como sendo uma esfera, conforme proposto por NIGG et al (1979). Foram medidos os diâmetros equatorial e polar, empregando-se, portanto o cálculo de área de uma esfera regular, conforme equação a seguir:

$$S = 4 \cdot \pi \cdot R^2$$

Os resíduos foram expressos em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e calculados pela seguinte equação.

$$\mu\text{g}/\text{cm}^2 = \frac{H_a \cdot m_p}{H_p \cdot V \cdot 100}$$

onde:

H_a = altura do pico da substância na amostra (mm);

H_p = altura do pico da substância no padrão (mm);

m_p = massa do padrão injetada em ng;

V = volume da injeção da amostra em μl .

3.5. Método para análise de resíduos deslocáveis e testes de recuperação em solos.

A fim de se avaliar a eficiência do método analítico empregado foram tomadas amostras de solo, as quais foram fortificadas de modo a se obter as concentrações de 1, 0,2 e 0,1 ppm, também em duas repetições cada uma.

3.5.1. Reagentes

Como descrito no item 3.3.1., com exceção do hexano.

3.5.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais

Como descrito no item 3.3.2., acrescentando-se os seguintes:

erlenmeyer - 500 ml;

líquidificador - marca Wallita;
funil de vidro - 95 mm de diâmetro;
papel de filtro Watman nº 3

3.5.3. Marcha analítica

A - Extração

A.1- Tomar amostras de 25 g de solo homogeneizado e transferir para erlenmeyer de 250 ml com tampa; e juntar 100 ml de solução de Sur-ten diluída.

A.2- Agitar em mesa agitadora mecânica na velocidade de 150 ciclos por minuto durante 10 minutos.

A.3- Filtrar o extrato através de funil de vidro forrado internamente pelo papel de filtro.

A.4- Tomar alíquota de 40 ml do extrato, transferir para funil de separação de 250 ml, e juntar cerca de 0,5 g de NaCl.

A.5 - Adicionar 40 ml da mistura 15% metanol em acetato de etila; agitar por 30 segundos e deixar em repouso para a separação das fases.

Os demais procedimentos foram os mesmos descritos para folhas no item 3.3.3., com modificação no passo A.13, o qual foi o seguinte:

A.13 - Recuperar o extrato em 5 ml de acetona, recolhendo-o em tubo de centrífuga graduado.

B- Determinação quantitativa

Como descrita no item 3.3.3

B.1 - Cálculo dos resíduos

Os resíduos foram expressos em ppm, e calculados pela equação a seguir:

$$ppm = \frac{H_a \cdot m_p}{H_p \cdot V \cdot 10}$$

onde:

H_a = altura do pico da substância na amostra (mm);

H_p = altura do pico da substância no padrão (mm);

m_p = massa do padrão injetada em ng;

V = volume da injeção da amostra em μ l.

3.6. Análise estatística dos dados de resíduos deslocáveis

Os valores dos resíduos deslocáveis expressos em μ g/cm² para folha e em ppm para solo foram ajustados estatisticamente por regressão não linear, conforme modelo matemático proposto por GILES & BLEWET (1991), apresentado a seguir:

$$Q_t = Q_0 \cdot e^{(-t/k)}$$

onde:

Q_t = quantidade de resíduo deslocável no tempo t ;

Q_0 = quantidade inicial de resíduo deslocável no tempo (t_0);

t = tempo (dias)

k = constante do tempo.

Para frutos não foi possível a aplicação do modelo matemático acima, pela insuficiência de dados numéricos, uma vez que, os resíduos foram detectados apenas nas colheitas de zero e um dia após a aplicação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Limites de detecção e percentagem de recuperação do método analítico

Os resultados obtidos nos testes de recuperação em amostras de folhas, frutos e solo fortificados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Limite de detecção e percentagem de recuperação do método analítico pelo método de HOLT & PEASE (1976).

Substrato	Níveis de fortificação					
	1	0,2	0,1 (3)	0,05 (2)	0,02 (1)	0,01
folha	-	-	72%	-	76%	ND*
fruto	-	-	117%	106%	ND*	
solo	93%	96%	112%	-	-	-

* Não detectável

(1) Limite de detecção para folhas ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

(2) Limite de detecção para frutos ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

(3) Limite de detecção para solo (ppm)

Como pode ser observado pelos resultados obtidos em todos os níveis de fortificação efetuados em folhas, frutos e solo, as percentagens de recuperação foram superiores à 72% e inferiores a 117%. O nível de fortificação de $0,02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ foi estabelecido como limite de detecção de metamidofós em folhas; abaixo dele, ocorre muita interferência de impurezas no cromatograma, dificultando sobremaneira a quantificação.

Os resultados das fortificações efetuadas em frutos foram satisfatórias nas concentrações de $0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ou acima; porém, à concentrações abaixo dessa, não foi possível a quantificação, devido à presença de impurezas interferentes nas condições cromatográficas empregadas.

Deste modo, ficou estabelecido o limite de detecção de $0,05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ para o inseticida em fruto.

O menor nível de fortificação para o solo ($0,1 \text{ ppm}$) apresentou alta percentagem de recuperação, não houve interferência de impurezas que pudessem dificultar a quantificação; e assim, o limite de detecção ficou estabelecido neste valor.

Com base nestes resultados o método de HOLT & PEASE (1976), com poucas alterações, mostrou-se viável para análises de resíduos deslocáveis de metamidofós para amostras de folhas e frutos de tomate, bem como para as de solo.

Os cromatogramas obtidos nas fortificações de $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ para folhas e frutos e 1 ppm para solo são mostrados nas Figuras 2 e 3.

Condições de operação:
 Atenuação (At): 64 X
 Tempo de retenção: 1'03"
 Velocidade de registro (Z): 0,25 pol/min.

Figura 2. Cromatogramas das fortificações de $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ de folhas e frutos.

Condições de operação:
Atenuação(At): 128 X
Tempo de retenção: 1'03"
Z: 0,25 pol/min

Figura 3. Cromatograma da fortificação de 1 ppm de solo.

4.2. Resíduos deslocáveis de metamidofós em folhas e solo

Os parâmetros Q_0 e K estimados pelo modelo matemático e que representam a curva de degradação para cada tratamento, bem como os valores de R^2 para equação ajustada são apresentados nas Tabelas 2, para folhas, e 4, para solo.

Não foram detectados resíduos no tratamento correspondente a testemunha em nenhum dos parâmetros analisados.

Tabela 2. Valores de depósito inicial (Q_0), constante do tempo (K) e coeficiente de correlação (R^2), estimados pela regressão não linear, para cada dosagem nas amostras de folhas¹.

Tratamento	Q_0	K	R^2
A(1)	0,1562($\pm 0,026$)	3,4879($\pm 1,249$)	91,7%
B(2)	0,9456($\pm 0,038$)	1,3197($\pm 0,109$)	99,3%
C(3)	0,3772($\pm 0,068$)	1,0675($\pm 0,421$)	87,6%

¹ valores entre parênteses correspondem aos erros padrões das estimativas

(1) 60 g i.a./100 l de água (uma aplicação)

(2) 120 g i.a./100 l de água (uma aplicação)

(3) 60 g i.a./100 l de água (quatro aplicações)

Os resultados obtidos e ajustados nas análises de resíduos deslocáveis em folha e solo, provenientes da cultura tratada com o inseticida, são apresentados nas Figuras 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

Os dados de resíduos deslocáveis em folha e solo foram bem representados pelas curvas de degradação, como indicam os altos valores de R^2 .

Da observação das Figuras 5 e 6 verifica-se que os níveis de resíduos deslocáveis de metamidofós nas folhas decrescem rapidamente após a aplicação, tanto no tratamento referente a quatro aplicações na dosagem simples (60 g de i.a./100 l de água), como naquele com uma única aplicação com dosagem dupla (120g de i.a./100 l de água). Nota-se que este decréscimo ocorre de maneira acentuada um dia após aplicação, o que também é representado pelos baixos valores de meia-vida (0,7 e 0,9 dias respectivamente), apresentados na Tabela 3.

Com base nos valores de K (constante do tempo), apresentados na Tabela 2, para os tratamentos referidos acima, pode-se constatar que os resíduos deslocáveis de metamidofós nas folhas, nesses dois tratamentos seguem uma taxa semelhante de degradação.

Tabela 3. Valores de meia vida de resíduos deslocáveis obtidos pela equação não linear para amostra de folhas e solo.

Tratamento	meia vida (dias)	
	folhas	solo
A(1)	2,4	2,9
B(2)	0,9	1,3
C(3)	0,7	2,7

(1) 60 g i. a./100 l de água (uma aplicação)
 (2) 120 g i.a./100 l de água (uma aplicação)
 (3) 60 g i.a./100 l de água (quatro aplicações)

Como pode ser observado no Apêndice 1, houve ocorrência de chuvas no período entre a 1ª e a 4ª aplicação, o que, possivelmente, tenha provocado a perda dos resíduos da folhagem no tratamento correspondente a quatro aplicações com dosagem simples, e deste modo levou-o a se comportar semelhantemente ao de única aplicação, permitindo, portanto, compará-lo a este.

Para o tratamento referente à uma única aplicação com dosagem simples (60 g de i.a./100 l de água), representado graficamente na Figura 4, os níveis de resíduos deslocáveis nas folhas decresceram mais lentamente apresentando portanto maior valor de meia-vida (2,4 dias), conforme pode ser observado na Tabela 3.

Considerando os dados climatológicos levantados no local do experimento durante as amostragens, e apresentados no Apêndice 1, observa-se que os resíduos deslocáveis do inseticida nas folhas, no período de até 14 dias após aplicação, foram provavelmente removidos por ação de calor, o que favorece a volatilização, pois foram observadas temperaturas máximas de 30 -

35 °C, não havendo chuvas neste período. Esta observação está de acordo com NIGG & STAMPER (1984) e STAMPER et al (1987), trabalhando com outros pesticidas.

Figura 4. Resíduo deslocável de metamidofós em folhas de tomate, para dosagem simples (60 g de i.a./100 l de água) com uma aplicação. ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Equação: $Q_t = 0,1562 \cdot e^{(-t/3,4879)}$

Figura 5. Resíduo deslocável de metamidofós em folhas de tomate, para dosagem dupla (120 g de i.a./100 l de água) com uma aplicação. ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Equação: $Q_t = 0,9456 \cdot e^{(-t/1,3197)}$

Figura 6. Resíduo deslocável de metamidofós em folhas de tomate, para dosagem simples (60 g de i.a./100 l de água) com quatro aplicações ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$). Equação: $Q_t = 0,3772 \cdot e^{(-t/1,0675)}$

Com respeito aos resíduos deslocáveis de metamidofós no solo, observa-se, pela comparação das meias-vida apresentadas na Tabela 3 que a dissipação destes ocorre mais lentamente e apresentam níveis bem superiores às folhas.

Observando-se, ainda estes parâmetros, verifica-se que ambos os tratamentos com dosagem simples com uma ou quatro aplicações comportam-se de maneira semelhante (2,9 e 2,7 dias respectivamente).

Ainda, observando os dados climatológicos do Apêndice 1, a ocorrência de chuvas durante o período entre a 1ª e a 4ª aplicação pode ter sido o fator determinante na redução dos resíduos deslocáveis no solo naqueles tratamentos, e, assim como nas folhas, este fator propiciou condição para que os resíduos em ambos os tratamentos fossem semelhantes, o que também pode ser observado pelas constantes do tempo que representam a degradação apresentadas na Tabela 4. Compreende-se portanto que a chuva, e por consequência a alta umidade do solo, são fatores que possivelmente determinaram a menor persistência dos resíduos nele.

Tabela 4. Valores de depósito inicial (Q_0), constante do tempo (K) e coeficiente de correlação (R^2) estimados pela equação não linear, para cada dosagem nas amostras de solo¹.

Tratamento	Q_0	K	R^2
A ⁽¹⁾	2,4952(±0,457)	4,3158(±1,757)	90,8%
B ⁽²⁾	8,7072(±0,494)	1,9718(±0,223)	98,8%
C ⁽³⁾	3,1732(±0,615)	3,8720(±1,624)	89,6%

¹ valores entre parênteses correspondem aos erros padrões das estimativas

(1) 60 g i. a./100 l de água (uma aplicação)

(2) 120 g i.a./100 l de água (uma aplicação)

(3) 60 g i.a./100 l de água (quatro aplicações)

Visto que não houve chuva no período de amostragem após realizadas todas pulverizações e considerando as temperaturas relativamente altas neste período (30 - 35 °C) constata-se que o calor, ou seja as temperaturas máximas tem menor importância na remoção dos resíduos no solo, pois que entre as determinações dos dias 7 e 14, quando as temperaturas máximas alcançaram 35 °C, os níveis deles praticamente não se alteraram.

Os resultados do tratamento com dosagem dupla mostram que os resíduos no solo dissiparam-se mais rapidamente em relação aos tratamentos com dosagem simples apresentando valor de meia-vida de 1,3 dia (Tabela 3).

Com base nos valores dos resíduos em folhas e solo, verifica-se que neste eles representam maior potencial de exposição ao trabalhador, visto que eles tendem a persistir por um período mais longo.

A influência das condições metereológicas como chuva, umidade relativa e temperatura indicam que pode haver diferenças regionais no comportamento desses resíduos, como também sugerido por NIGG & STAMPER (1982). Desta forma, estudos de resíduos deslocáveis com o inseticida, também em lavoura de tomate, devem ser realizados em diferentes locais e regiões geográficas.

Figura 7. Resíduo deslocável de metamidofós em solo, para dosagem simples (60 g de i.a./100 l de água) com uma aplicação. (ppm)

$$\text{Equação: } Q_t = 2,4952 \cdot e^{(-t/4,3158)}$$

Figura 8. Resíduo deslocável de metamidofós em solo, para dosagem dupla (120 g de i.a./100 l de água) com uma aplicação. (ppm)

$$\text{Equação: } Q_t = 8,7072 \cdot e^{(-t/1,9718)}$$

Figura 9. Resíduo deslocável de metamidofós em solo, para dosagem simples (60 g de i.a./100 l de água) com quatro aplicações. (ppm)

$$\text{Equação: } Q_t = 3,1732 \cdot e^{(-t/3,8720)}$$

4.3. Resíduos deslocáveis de metamidofós em frutos

Os resultados das análises de resíduos deslocáveis em frutos expressos em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ não foram ajustados pelo modelo matemático, pois somente foram encontrados em níveis detectáveis nas amostragens feita do zero ao um dia e estão apresentados na Tabela 5.

Observando-se estes valores verifica-se que eles se assemelham aos resíduos foliares somente na colheita realizada no dia da pulverização ($0,19 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) para o tratamento com dosagem simples com uma única aplicação (60 g de i.a./100 l de água). Na colheita realizada um dia após a

pulverização eles decresceram rapidamente ($0,05\mu\text{g}/\text{cm}^2$) e não foram detectados (ou inferiores a $0,05\mu\text{g}/\text{cm}^2$) dois dias após.

Os demais tratamentos (120 g de i. a./100 l com uma aplicação e 60 g de i. a./100 l de água com quatro aplicações) tiveram níveis baixos (0,27 e $0,11\mu\text{g}/\text{cm}^2$, respectivamente) e após dois dias também não foram detectados (ou inferiores a $0,05\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

A dissipação rápida dos resíduos nos frutos pode ter sido devida ao fato de que eles apresentam superfície bastante lisa, e cerosa o que favorece o escorrimento da calda de pulverização e, assim, pequenas quantidades do produto ativo ficam aderidas à superfície.

Tabela 5. Resíduos deslocáveis de metamidofós em fruto de tomate.

Trata- mento	Dias após aplicação	Repetições				Média ± d.p.**
		I	II	III	IV	
A(1)	-1	ND*	ND	ND	ND	ND
	0	0,31	0,17	0,12	0,17	0,19±0,08
	1	0,05	0,04	0,06	0,04	0,05±0,00
	2	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND	ND	ND
	7	ND	ND	ND	ND	ND
	14	ND	ND	ND	ND	ND
B(2)	-1	ND	ND	ND	ND	ND
	0	0,23	0,29	0,26	0,33	0,27±0,04
	1	0,05	0,10	0,05	0,06	0,06±0,02
	2	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND	ND	ND
	7	ND	ND	ND	ND	ND
	14	ND	ND	ND	ND	ND
C(3)	-1	ND	ND	ND	ND	ND
	0	0,18	0,14	0,05	0,06	0,11±0,06
	1	0,04	0,06	0,06	0,03	0,05±0,01
	2	ND	ND	ND	ND	ND
	3	ND	ND	ND	ND	ND
	5	ND	ND	ND	ND	ND
	7	ND	ND	ND	ND	ND
	14	ND	ND	ND	ND	ND

*Não detectável ou inferiores a 0,05 µg/cm²

**Desvio Padrão

(1) 60 g de i.a./100 l de água (uma aplicação)

(2) 120 g de i.a./100 l de água (uma aplicação)

(3) 60 g de i.a./100 l de água (quatro aplicações)

5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos, nas condições em que foram investigados, permite concluir que:

- o método desenvolvido por HOLT & PEASE (1976), para análise de resíduos, mostra-se viável também para análise de resíduo deslocável de metamidofós em amostras de folhas e frutos de tomate, bem como para as de solo, permitindo detecção de níveis de resíduos de até 0,02 e 0,05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e 0,1 ppm para folhas, frutos e solo, respectivamente;

- os resíduos deslocáveis de metamidofós nas folhas de tomate decresceram rapidamente após a aplicação e apresentaram valores de meia-vida de 2,4, 0,9 e 0,7 dia para os tratamentos 60 g de i.a./100 l de água com uma aplicação (A); 120 g de i.a./100 l de água com uma aplicação (B); e 60 g de i.a./100 l de água com quatro aplicações (C) respectivamente;

- os resíduos deslocáveis no solo tendem a persistir por um período mais longo em relação à folha, e portanto, representam um potencial maior de exposição ao trabalhador. Os valores de meias-vida correspondem a 2,9, 1,3 e 2,7 dias para os tratamentos 60 g de i.a./100 l de água com uma aplicação (A); 120 g de i.a./100 l de água com uma aplicação (B); e 60 g de i.a./100 l de água com quatro aplicações (C) respectivamente; e

- os resíduos deslocáveis nos frutos somente foram detectados nas amostragens feitas de zero a um dia após a aplicação, decrescendo de 0,19 a 0,05; 0,27 a 0,06 e 0,11 a 0,05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ nos tratamentos 60 g de i.a./100 l de água com uma aplicação (A); 120 g de i.a./100 l de água com

uma aplicação (B); e 60 g de i.a./100 l de água com quatro aplicações (C) respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. 4.ed. São Paulo, Organização Andrei, 1993. 448p.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL - 1993, Rio de Janeiro, **53**, 3.38, 1993.
- BATISTA, G.C. de; STAMPER, J.H.; NIGG, H.N.; KNAPP, J.L. Dislodgeable residues of carbophenotion in Florida Citrus: Implications for safe worker reentry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, **35**: 213-21, 1985.
- BONSAL, J.L. Measurement of occupational exposure to pesticides. In: GRAHAN, J.T., ed. **Occupational hazards of pesticide use**. London, Taylor & Francis, 1985. p.13-33.
- BROUWER, R.; BROUWER, D.H.; MARQUAT, J.; TIJSEN, S.C.H.A.; VREEDE, J.A.F.; MIK, G. de; HEMMEN, J.J. Dermal exposure to pesticide during reentry in the flower culture in greenhouses. In: TNO MEDICAL BIOLOGICAL LABORATORY. **Annual Report - 1990**. s.l., 1990. p.181-4.
- CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**. São Paulo, Edgard Blucher, 1973. 231p.
- DAVIES, J.E.; ENOS, H.F.; BARQUET, A.; MORGADE, C.; PETERS, L.J.; DANAUSKAS, J.X. Protective clotting studies in the field. In: PLIMMER, J.R., ed. **Pesticide residues and exposure**. Washington,

- American Chemical Society, 1982. p.169-82. (ACS Symposium Series,182).
- DURHAM, W.F. & WOLFE, H.R. Measurement of the exposure of workers to pesticides. **Bulletin of the World Health Organization**, Geneva, **26**: 75-91, 1962.
- FARM CHEMICALS HANDBOOK '93. 79.ed. Willoughby, Meister Publ., 1993. v.79.
- GILES, D.K. & BLEWETT, T.C. Effects of conventional and reduced-volume, charged-spray application techniques on dislodgeable foliar residue of captan on strawberries. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, **39**: 1646-51, 1991.
- GOELLNER, C. Análise do volume de intoxicação por defensivos agrícolas no Brasil. **Boletim Técnico -Universidade de Passo Fundo**. Séries em Toxicologia, Passo Fundo, **1(1)** : 1-56, mar. 1988.
- GUNTHER, F.A.; WESTLAKE, W.E.; BARKLEY, J.H. Establishing dislodgeable pesticide residues on leaf surfaces. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, **9(4)**: 243-a, 1973.
- 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**: 1-139, 1977.
- GUY, R.H.; HADGRAFT, J.; MAIBACH, H.I. Transdermal absorption kinetics; a physicochemical approach. In: HONEYCUTT, R. C.; ZWEIG, G.; RAGSDALE, N.N., ed. **Dermal exposure related to pesticide use**, discussion of risk assessment. Washington, American Chemical Society, 1985. p.19-31. (ACS Symposium Series, 273).
- HAYES, J.W. Recognized and possible exposure to pesticides. In: -----
Toxicology of pesticides. Baltimore, Williams & Wilkins, 1975. p.265-310.

- HEMMEN, J.J.van. Modelling in exposure assessment of pesticides for registration purposes. In: TNO MEDICAL BIOLOGICAL LABORATORY. **Annual Report- 1991**. s.l., 1991. p.124-5.
- HOLT, R.F. & PEASE, H.L. Gas chromatographic determination of Monitor (O,S-dimethyl phosphoramidothioate) residues in crops. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, **24** (2): 263-6, 1976.
- INGRAN, F. R. Health hazards associated with use of airplanes for dusting crops with parathion. **American Industrial Hygiene Association Quartely**, Chicago, **12**: 165-70, 1951.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Glossary of terms relating to the chemistry of agrochemicals**. (IUPAC). s.l., 1992. (in press). Recommendations 1993.
- IWATA, Y.; KNAAK, J. B.; SPEAR, R.C.; FOSTER, R. J. Worker reentry into pesticide-treated crops. I.-Procedure for the determination of dislodgeable pesticide residues on foliage. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, **18**(6): 649-55, 1977.
- KNAAK, J.B. Minimizing occupational exposure to pesticides: Techniques for establishing safe levels of foliar residues. **Residue Reviews**, New York, **75**: 81-96, 1980.
- KNAAK, J.B.; SCHLOCKER, P.; ACKERMAN, C.R; SEIBER, J.N. Reentry research: establishment of safe pesticide levels on foliage. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, **24**: 796-804, 1980.
- KRIEGER, R.; BLEWET, C.; EDMISTON, S.; FONG, H.; GIBBONS, D. MEINDERS, D.; O CONNELL, L.; ROSS, J.; SCHNEIDER, F.; SPENCER, J.; THONGSINTHUSAK, T. Gauging pesticide exposure of handlers (mixer/loaders/applicators) and harvesters in California agriculture. **Medicina-del-Lavoro**, Milano, **81** (6): 474-9, 1990.

- MACHADO NETO, J.G. Quantificação e controle da exposição dérmica de aplicadores de agrotóxicos em cultura estaqueada de tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill), na região de Cravinhos - SP. Jaboticabal, 1990. 112p. (Doutorado - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária/UNESP).
- McCATTHY, J.F. Reentry: an industrial viewpoint. In: PLIMMER, J.R., ed. **Pesticide residues and exposure**. Washington, American Chemical Society, 1982. 183-7. (ACS Symposium Series, 182).
- MILBY, T. H.; OTTOBONI, F.; MITCHELL, H.W. Parathion residue poisoning among orchard workers. **Journal of the American Medical Association**, Chicago, **189** (5): 351-6, 1964.
- 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.
- NIGG, H.N. & STAMPER, J.H. Regional considerations in worker reentry. In: PLIMMER, J.R., ed. **Pesticide residues and exposure**. Washington, American Chemical Society, 1982. p.69-73. (ACS Symposium Series, 182).
- NIGG, H.N. & STAMPER, J.H. Dislodgeable residues of chlorobenzilate in Flórida citrus: workers reentry implications. **Chemosphere, London**, **13**(10): 1143-56, 1984.
- NIGG, H.N. & STAMPER, J.H. Biological monitoring for pesticide dose determination. Historical perspectives, current practices, and new approaches. In: WANG, R.G.M.; FRANKLIN, C.A.; HONEYCUTT, R.C.; REINERT, J. C., ed. **Biological monitoring for pesticide exposure; measurement, estimation, and risk reduction**. Washington, American Chemical Society, 1989. p.6-27. (ACS Symposium Series, 382).

- NIGG, H.N.; ALLEN, J.C.; KING, R.W. Behavior of parathion residues in the Florida 'Valencia' orange agroecosystem. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, **27**(3): 578-82, 1979.
- NIGG, H.N.; HENRY, J.A.; STAMPER, J.H. Regional behavior of pesticide residues in the United States. **Residue Reviews**, New York, **85**: 257-76, 1983.
- NIGG, H.N.; STAMPER, J.H.; QUEEN, R.M. The development and use of a universal model to predict tree crop harvester pesticide exposure. **American Industrial Hygiene Association**, Chicago, **45** (3): 182-6, 1984a.
- NIGG, H.N.; STAMPER, J.H.; KNAAK, J.B. Leaf, fruit, and soil surface residues of carbosulfan and its metabolites in Florida citrus groves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, **32**: 80-5, 1984b.
- PLIMMER, J.R. Trends in chemical residues including reentry considerations. In: -----, ed. **Pesticide residues and exposure**. Washington, American Chemical Society, 1982. p.1-8. (ACS Symposium Series, 182).
- POPENDORF, W.J. Exploring citrus harvesters exposure to pesticide contaminated foliar dust. **American Industrial Hygiene Association**, Chicago, **41** (9): 652-9, 1980.
- POPENDORF, W.J. Advances in the unified field model for reentry hazards. In: HONEYCUTT, R. C.; ZWEIG, G.; RAGSDALE, N.N., ed. **Dermal exposure related to pesticide use; discussion of risk assesement**. Washington, American Chemical Society, 1985. p.32440. (ACS Symposium Series, 273).
- POPENDORF, W.J. & LEFFINGWELL, J. T. Regulation OP pesticide residues for farmworker protection. **Residue Reviews**, New York, **82**: 125-201, 1982.

POPENDORF, W.J.; SPEAR, R.C.; SELVIN, S. Collecting foliar pesticide residues related to potential airborne exposure of workers. **Environmental Science & Technology**, Washington, 9(6): 583-5, 1975.

POPENDORF, W.J.; SPEAR, R.C.; LEFFINGWELL, J.T.; YAGER, J.; KAHN, E. Harvester exposure to zolone (phosolone) residues in peach orchards. **Journal of Occupational Medicine**, Chicago, 21(3): 189-94, 1979.

QUINBY, G.E. & LEMMON, A.B. Parathion residues as a cause of poisoning in crop workers. **Journal of the American Medical Association**, Chicago, 166: 740-6, 1958.

SPEAR, R.C.; POPENDORF, W.J.; SPENCER, W.F.; MILBY, T.H. Worker poisonings due to paraoxon residues. **Journal of Occupational Medicine**, Chicago, 19 (6): 411-4, 1977a.

SPEAR, R.C.; POPENDORF, W.J.; LEFFINGWELL, J.T. MILBY, T.H.; DAVIES, J.E.; SPENCER, W.F. Fieldworkers' response to weathered residues of parathion. **Journal of Occupational Medicine**, Chicago, 19 (6): 406-10, 1977b.

SPENCER, W.F.; KILGORE, W.W.; IWATA, J.; KNAAK, J.B. Worker reentry into pesticide-treated crops. II. Procedures for the determination of pesticide residues on the soil surface. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, 18: 656-62, 1977.

SPENCER, W.F. CLATH, M.M.; DAVIS, K.R.; SPEAR, R.C.; POPENDORF, W.J. Persistence of parathion and its oxidation to paraoxon on the soil surfaces as related to worker reentry into treated crops. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, 14 (3): 265-72, 1975.

STAMPER, J.H.; NIGG, H.N.; QUEEN, R.M. Prediction of pesticide dermal exposure and urinary metabolite level of tree crop harvesters from field

- residues. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, **36**: 693-700, 1986.
- STAMPER, J.H.; NIGG, H.N.; QUEEN, R.M. Dislodgeable captan residues at strawberry farms. **Chemosphere**, Oxford, **16** (6): 1257-71, 1987.
- TURNBULL, G.J.; SANDERSON, D.M.; CIROME, S.J. Exposure to pesticides during application. In: TURNBULL, G.J. **Occupational hazards of pesticide use**. London, Taylor & Francis, 1985. p.35-49.
- WICKER, G.W. & GUTHRIE, F.E. Worker crop contact analysis as a means of evaluating reentry hazards. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, **24**: 161-7, 1980.
- WICKER, G.W.; WILLIAMS, W.A.; GUTHRIE, F.E. Exposure of field workers to organophosphorus insecticides: sweet corn and peaches. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, **8**: 175-82, 1979a.
- WICKER, G.W.; WILLIAMS, W.A.; BRADLEY Jr, J.R.; GUTHRIE, F.E. Exposure of field workers to organophosphorus insecticides: Cotton. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, **8**: 433-40, 1979b.
- WINTERLIN, W.L.; KILGORE, W.W.; MOURER, C.R.; SCHOEN, S.R. Worker reentry studies for captan applied to strawberries in California. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, **32**: 664-72, 1984.
- ZWEIG, G.; GAO, R.; POPENDORF, W. Simultaneous dermal exposure to captan and benomyl by strawberry harvesters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, **31**: 1109-13, 1983.

ZWEIG, G.; GAO, RU-YU,; WITT, J.M.; POPENDORF, W.J. Exposure of strawberry harvesters to carbaryl. In: HONEYCUTT, R. C.; ZWEIG, G.; RAGSDALE, N.N., ed. **Dermal exposure related to pesticide use; discussion of risk assessment.** Washington, American Chemical Society, 1985. p.124-38. (ACS Symposium Series, 273).

APÊNDICE 1

Dados climatológicos relativos ao período de duração de experimento.

Pulverização	Data (1993)	dias após aplicação	temperatura (°C)		Umidade Relativa (%)	Pluviometria (mm)
			max.	min		
1ª	18/09		28	11	53	-
	19/09		29	12	71	-
	20/09		33	15	80	-
	21/09		33	11	80	-
	22/09		30	11	89	26,5
	23/09		34	11	80	9,5
	24/09		22	12	100	29,0
2ª	25/09		32	14	69	20,0
	26/09		28	14	65	-
	27/09		28	14	90	50,5
	28/09		28	15	80	12,5
	29/09		27	15	73	-
	30/09		28	15	77	-
	01/10		28	17	81	-
3ª	02/10		29	17	100	-
	03/10		32	17	77	2,5
	04/10		32	18	95	6,0
	05/10	-1	32	18	75	5,0
	06/10	0	32	09	89	7,0
	07/10	1	31	12	89	-
	08/10	2	34	14	88	-
4ª	09/10	3	33	14	83	-
	10/10		34	14	83	-
	11/10	5	34	15	84	-
	12/10		34	16	89	-
	13/10	7	35	18	65	-
	14/10		35	18	84	-
	15/10		35	18	83	-
	16/10		35	18	61	-
	17/10		35	18	64	-
	18/10		30	18	68	-
	19/10		35	18	78	-
	20/10	14	35	20	81	30,0

APÊNDICE 2

Tabela 1. Resíduos deslocáveis de metamidofós em folha ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

Trata- mento	Dias após aplicação	Repetições				Média $\pm$ d.p.**
		I	II	III	IV	
A(1)	-1	ND*	ND	ND	ND	ND
	0	0,16	0,08	0,22	0,25	0,17 $\pm$ 0,07
	1	0,14	0,08	0,13	0,12	0,12 $\pm$ 0,02
	2	0,06	0,05	0,06	0,06	0,05 $\pm$ 0,00
	3	-	0,06	0,06	0,04	0,05 $\pm$ 0,01
	5	-	0,10	0,11	0,07	0,05 $\pm$ 0,02
	7	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02 $\pm$ 0,00
	14	ND	ND	ND	ND	ND
B(2)	-1	ND	ND	ND	ND	ND
	0	0,82	1,61	0,75	0,68	0,96 $\pm$ 0,43
	1	0,53	0,38	0,26	-	0,39 $\pm$ 0,13
	2	0,33	0,30	0,30	0,11	0,25 $\pm$ 0,09
	3	0,11	0,05	0,15	0,10	0,10 $\pm$ 0,04
	5	0,06	0,08	0,08	0,05	0,06 $\pm$ 0,01
	7	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04 $\pm$ 0,00
	14	ND	ND	ND	ND	ND
C(3)	-1	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03 $\pm$ 0,00
	0	0,27	0,44	0,46	0,39	0,39 $\pm$ 0,08
	1	0,07	0,11	0,12	0,12	0,10 $\pm$ 0,02
	2	0,05	0,06	0,07	0,11	0,07 $\pm$ 0,02
	3	0,07	0,06	-	0,10	0,07 $\pm$ 0,02
	5	-	0,12	0,18	0,14	0,14 $\pm$ 0,03
	7	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02 $\pm$ 0,00
	14	ND	ND	ND	ND	ND

*Não detectável ou inferiores a 0,02 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

**Desvio Padrão

(1) 60 g de i.a./100 l de água (uma aplicação)

(2) 120 g de i.a./100 l de água (uma aplicação)

(3) 60 g de i.a./100 l de água (quatro aplicações)

Tabela 2. Resíduos deslocáveis de metamidofós em solo (ppm).

Trata- mento	Dias após aplicação	Repetições				Média ± d.p.**
		I	II	III	IV	
A(1)	-1	ND*	ND	ND	ND	ND
	0	1,72	2,29	3,28	1,13	2,10±0,91
	1	1,38	3,96	3,01	3,56	2,27±1,13
	2	1,58	0,89	0,77	1,07	1,07±0,35
	3	0,76	2,14	0,68	0,92	1,12±0,68
	5	0,78	0,86	0,70	0,58	0,73±0,11
	7	0,37	0,67	0,27	0,48	0,44±0,17
	14	0,32	0,55	0,42	0,50	0,44±0,10
B(2)	-1	ND	ND	ND	ND	ND
	0	14,58	5,97	9,26	4,62	8,60±4,43
	1	1,84	6,76	12,43	1,55	5,64±5,11
	2	0,71	1,16	1,00	3,08	3,08±5,95
	3	0,57	-	1,59	1,35	1,17±0,53
	5	1,08	0,77	1,03	2,44	1,33±0,75
	7	0,30	-	0,71	0,31	0,44±0,23
	14	0,63	0,48	0,59	0,19	0,47±0,19
C(3)	-1	ND	ND	ND	ND	ND
	0	2,09	2,37	4,11	3,16	2,93±0,90
	1	3,87	3,28	3,79	3,09	3,50±0,38
	2	-	0,77	0,89	0,62	0,76±0,13
	3	1,86	1,77	1,35	1,26	1,56±0,29
	5	0,65	1,06	1,63	0,98	1,08±0,40
	7	0,52	0,69	0,35	0,47	0,50±0,14
	14	0,83	0,44	0,29	0,34	0,47±0,24

*Não detectável ou inferiores a 0,1ppm

**Desvio Padrão

(1) 60 g de i.a./100 l de água (uma aplicação)

(2) 120 g de i.a./100 l de água (uma aplicação)

(3) 60 g de i.a./100 l de água (quatro aplicações)