RESÍDUOS DE CLORPIRIFOS E FENITROTION EM CASCA E POLPA
DE PEPINO 'CAIPIRA' DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA
EM FASE GASOSA

JOÃO CEZAR FERST
Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BATISTA

Dissertação apresentada à Es-
cola Superior de Agricultura
"Luiz de Queiroz" da Universi-
dade de São Paulo, para obten-
ção do título de Mestre em
Ciências Biológicas. Área de
Concentração: Entomologia.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Março - 1991

* DE LINGUAGEM INTERPRETADA POR UM COMPUTADOR

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

Ferst, João Cezar

F399r Resíduos de clorpirifos e fenitrothion em casca
e polpa de pepino "Caipira" determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1991.
71p. ilus.

Diss. (Mestre) - ESALQ
Bibliografia.

1. Cromatografia gasosa 2. Pepino - Casca - Resíduo de pesticida 3. Pepino - Polpa - Resíduo de pesticida 4. Pepino - Resíduo de pesticida - Determinação 5. Pesticida I. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

CDD 635.63

RESÍDUOS DE CLORPIRIFOS E FENITROTION EM CASCA E POLPA
DE PEPINO 'CAIPIRA' DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA
EM FASE GASOSA

João Cezar Ferst

Aprovada em: 16/04/1991

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista	ESALQ/USP
Prof. Dr. Arquimedes Lavorenti	ESALQ/USP
Prof. Dr. Keigo Minami	ESALQ/USP

Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista
Orientador

À meus irmãos

José Carlos e Luiz Francisco

OFEREÇO.

À minha mãe Irede

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista, pela orientação, dedicação, amizade e estímulo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pela concessão das bolsas de estudo no decorrer do curso de pós-graduação.

Aos professores do Departamento de Entomologia pelos ensinamentos durante o curso.

Ao professor Keigo Minami do Departamento de Horticultura da ESALQ/USP pelas informações sobre a condução da cultura.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação em Entomologia, pela amizade e incentivo no decorrer do curso.

Às bibliotecárias Eliana e Kátia pela correção das referências bibliográficas e apoio durante o curso.

Ao amigo Vitoldo pela colaboração no experimento de campo.

Ao técnico de laboratório Edson Maciel pela colaboração nas análises laboratoriais.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xii
SUMMARY	xv
 1. INTRODUÇÃO	 01
 2. REVISÃO DE LITERATURA	 05
2.1. Aspectos básicos no estudo de resíduos de pesticidas	 05
2.2. Resíduos de inseticidas em hortaliças em outras culturas	 12
2.2.1. Resíduos de clorpirifos em algumas culturas	 12
2.2.2. Resíduos de fenitrothion em algumas culturas	 15
2.2.3. Amostragem para análise de resí- duos	 18
2.3. Características da cultura e problemas com pragas	 19
2.4. Clorpirifos	23
2.5. Fenitrothion	25
 3. MATERIAIS E MÉTODOS	 27
3.1. Experimento de campo	27
3.1.1. Semeadura e tratos culturais	28
3.1.2. Pulverizações dos inseticidas para análise de resíduos	 28

3.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos de clorpirifos e fenitro- tion em casca e polpa de pepino	30
3.2.1. Reagentes	31
3.2.2. Aparelhos, vidrarias e outros ma- teriais	31
3.2.3. Marcha analítica	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Limites de detecção e porcentagens de re- cuperação do método	36
4.2. Resíduos de clorpirifos em casca e polpa de pepino 'Caipira'	44
4.3. Resíduos de fenitro- tion em casca e polpa de pepino 'Caipira'	51
5. CONCLUSÕES	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA N°		Página
1	Curvas de degradação (A) e persistência (B) idealizadas e ilustrativas, para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior de casca de laranja (GUNTHER, 1969)	7
2	Fórmula estrutural do clorpirifos	23
3	Fórmula estrutural do fenitrothion	25
4	Foto mostrando o experimento onde foi realizado o presente trabalho	27
5	Cromatogramas do padrão e da amostra de casca fortificada com 0,02 ppm de clorpirifos	38
6	Cromatogramas do padrão e da amostra de polpa fortificada com 0,02 ppm de clorpirifos	39
7	Cromatogramas de amostras testemunhas de casca e polpa. As setas indicam o "tempo de eluição" de clorpirifos	40
8	Cromatogramas do padrão e da amostra de casca fortificada em 0,02 ppm de fenitrothion	41

FIGURA N.º

Página

9	Cromatogramas do padrão e da amostra de polpa fortificada com 0,02 ppm de fenitrotion	42
10	Cromatogramas de amostras testemunhas de casca e polpa. As setas indicam o "tempo de eluição" do fenitrotion	43
11	Curvas de degradação de resíduos de clorpirifos em casca de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 77 g i.a./100 litros de água. 1a. pulverização (curva A), 2a. pulverização (curva B)	47
12	Curvas de degradação de resíduos de clorpirifos em casca de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 144 g i.a./100 litros de água. 1a. pulverização (curva A), 2a. pulverização (curva B)	48
13	Curvas de degradação de resíduos de fenitrotion em casca de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 150 g i.a./100 litros de água. 1a. pulverização (curva A), 2a. pulverização (curva B)	56

FIGURA N.º

Página

- 14 Curvas de degradação de resíduos de
fenitrothion em casca de pepino 'Caipira'
provenientes de plantas tratadas com 300
g i.a./100 litros de água. 1a. pulveri-
zação (curva A), 2a. pulverização (curva
B)

57

LISTA DE TABELAS

TABELA N.º		Página
1	Porcentagens de recuperação de clorpirifos pelo método analítico empregado em casca e polpa de pepino 'Caipira' fortificadas	37
2	Porcentagens de recuperação de fenitrothion pelo método analítico empregado em casca e polpa de pepino 'Caipira' fortificadas	37
3	Resíduos de clorpirifos em casca e polpa de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 77 g i.a./100 litros de água (tratamento A) e 144 g i.a./100 litros de água (tratamento B). 1a. pulverização	45
4	Resíduos de clorpirifos em casca e polpa de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 77 g i.a./100 litros de água (tratamento A) e 144 g i.a./100 litros de água (tratamento B). 2a. pulverização	46
5	Avaliações da espessura das cascas de pepino (mm)	52
6	Peso das cascas e polpas de pepino (g).	53

TABELA N.º

Página

7	Resíduos de fenitrothion em casca e polpa de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 150 g i.a./100 litros de água (tratamento A) e 300 g i.a./100 litros de água (tratamento B). 1a. pulverização	54
8	Resíduos de fenitrothion em casca e polpa de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 150 g i.a./100 litros de água (tratamento A) e 300 g i.a./100 litros de água (tratamento B). 2a. pulverização	55

RESÍDUOS DE CLORPIRIFOS E FENITROTION EM CASCA E POLPA
DE PEPINO 'CAIPIRA' DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA
EM FASE GASOSA

Autor: João Cezar Ferst

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento dos resíduos de clorpirifos (Lorsban 480 Br) e fenitrotion (Sumithion 500 CE) em casca e polpa de pepino.

O experimento foi conduzido em campo experimental do Departamento de Entomologia da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, em Piracicaba-SP.

Os inseticidas foram pulverizados por ocasião da frutificação nas dosagens de 77 e 144 g i.a./100 litros de água, de clorpirifos, 150 e 300 g i.a./100 litros de água, de fenitrotion até a saturação e escoamento.

As pulverizações foram realizadas através de um pulverizador costal manual com um volume de aplicação de aproximadamente 500 litros/ha. As amostragens foram realizadas aos 0, 3, e 8 dias após a primeira aplicação e aos 0, 8 e 14 dias após a segunda, sendo que, as cascas e polpas foram analisadas separadamente.

O método analítico empregado, para a análise dos resíduos dos dois inseticidas em ambos os substratos, constou de extração com acetona, seguida de partição com diclorometano e concentração dos extratos. A determinação quantitativa foi realizada em cromatógrafo de gás, equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA).

Os limites de detecção obtidos para o método foram de 0,02 ppm para os dois inseticidas em ambos substratos. As porcentagens de recuperação variaram de 75 a 115% para clorpirifos e de 88 a 125% para fenitrothion.

Os resíduos dos dois inseticidas nas cascas apresentaram uma rápida degradação, pois aos 8 dias após a aplicação os resíduos de fenitrothion não foram detectados e, quando foram, ocorreram em níveis muito baixos, mas os resíduos de clorpirifos foram detectados, ainda, aos 14 dias após a aplicação.

Os inseticidas apresentaram comportamento típico de curva de degradação, sendo que os valores de meia-vida de degradação de clorpirifos nas cascas variaram de 3-4 dias em ambas dosagens e nas duas aplicações e as de fenitrothion foram de um dia nas duas dosagens e nas duas aplicações.

Não foram detectados resíduos de clorpirifos na polpa, e os de fenitrothion, o foram em algumas amostras colhidas logo após a primeira aplicação em níveis de até 0,04 ppm.

Como os limites de tolerância para pesticidas em pepino são estabelecidos com base na fruta toda, sendo a tolerância do fenitrothion de 0,5 ppm e sua carência de 14 dias, os resíduos não foram superiores à tolerância para a dosagem menor, ainda que logo após a aplicação, e na dosagem maior, 3 dias após a aplicação.

CHLORPYRIFOS AND FENITROTHION RESIDUES IN 'CAIPIRA' CUCUMBER
RIND AND PULP DETERMINED BY GAS CHROMATOGRAPHY

Author: João Cezar Ferst

Adviser: Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista

SUMMARY

Chlorpyrifos (Lorsban 480 Br) and fenitrothion (Sumithion 500 CE) residues behaviour in cucumber rind and pulp were reported.

The experiment was conducted in a field of the Department of Entomology at Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", University of São Paulo, in Piracicaba, SP, Brazil.

The insecticides were sprayed during fruiting period at dosages of chlorpirifos 77 and 144 g a.i./100 l of water of and fenitrothion 150 and 300 g a.i./100 l of to saturation run-off.

The sprayings were carried out by means of a manual back pack sprayer with an application volume of approximately 500 liters/ha. The samples were taken 0, 3 and 8 days after the first application and 0, 8, and 14 days after the second application, with rinds and pulps being analyzed separately.

The analytical method employed for residue analysis of the insecticides, in both substrates involved extraction with acetone, followed by partition with dichloromethane and the extract concentration. The quantitative determination was carried out in a gas chromatograph apparatus, equipped with an alkaline flame ionization detector (AFID).

The detection limit obtained was 0.02 ppm for both insecticides in both substrates. The recovery percentages ranged from 75 to 115% for chlorpyrifos and from 88 to 125% for fenitrothion.

Both insecticides residues on the rind presented fast degradation; 8 days after application fenitrothion residues were not detected and, when they were, they occurred in very low levels; however, chlorpyrifos residues could still be detected 14 days after application.

Chlorpyrifos residues were not detected in to the pulp and fenitrothion residues were found in some of the samples collected immediately after the first application in levels of up to 0.04 ppm.

Since the tolerance limits for pesticides in cucumber are established in basis of the whole fruit, at 14 days after last application (safety interval) fenitrothion residues were below legal tolerance level (0.5 ppm).

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da agricultura, a ampliação das fronteiras agrícolas e, principalmente, a exigência dos mercados para produtos de altíssima qualidade visual, tem exigido um uso maciço de pesticidas, muito embora as produtividades não acompanhem na mesma proporção esse crescimento.

Na produção intensiva de hortaliças é onde ocorrem principalmente grandes abusos quanto ao uso incorreto e intensivo desses insumos.

A gravidade do problema acentua-se devido ao fato de que muitas hortaliças são consumidas "in natura", sendo que a maior parte dos produtores desconhecem e/ou não respeitam os períodos de carência, realizando pulverizações até a colheita.

Problemas de resíduos de pesticidas, relacionados com a contaminação de alimentos e do meio ambiente, trouxeram preocupações à entidades governamentais e à saúde pública, sobre o futuro no controle de pragas e doenças.

O controle químico será ainda importante nas próximas décadas como um componente nos programas de controle de pragas, doenças e plantas daninhas, mesmo que apresentem riscos de contaminação ambiental e dos alimentos (GALLO *et alii*, 1988).

Ainda que necessários, os pesticidas são também tóxicos e podem deixar resíduos persistentes no alimento e no meio ambiente, podendo causar problemas à saúde pública.

Segundo COBBE (1983), o Brasil exporta aproximadamente, 11.600 toneladas anuais de hortaliças (morango, pepino, quiabo, tomate, etc.), rendendo em torno de US\$ 5.500.000,00/ano (média de 9 anos). As exportações podem aumentar se os produtos apresentarem boas qualidades no aspecto visual, bem como a presença de resíduos de pesticidas a níveis aceitáveis.

Em algumas oportunidades a imprensa tem noticiado a recusa de países importadores em aceitar partilhas de nossos produtos exportados por conterem resíduos de pesticidas acima das tolerâncias internacionalmente aceitáveis, como ocorreu com uma partilha de carne e outra de fumo, anos atrás, contaminadas com inseticidas organoclorados. Um outro fato ocorreu com laranjas contaminadas com carbofenotion, recusadas pela Holanda.

No Brasil, freqüentemente a imprensa tem noticiado o problema de resíduos nos alimentos, como ocorreu

com morango no Rio Grande do Sul, maçã no Paraná e batata em São Paulo.

"A realização de pesquisas de persistência de resíduos de agrotóxicos em alimentos, tornou-se necessária a fim de se conhecer os verdadeiros níveis de contaminação e, assim, fornecer subsídios para orientação de ações governamentais na área de saúde e prevenção dos possíveis problemas que poderiam advir desta contaminação" (FUNDAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA - CIENTEC, 1986).

Este trabalho, vem procurar preencher uma lacuna na pesquisa com pesticidas no Brasil em plantas olerícolas. Trabalhos similares já foram realizados em citros, fornecendo informações importantes no que se refere ao uso e aspectos toxicológicos de determinados produtos na cultura em questão.

Dessa maneira, o presente trabalho tem como objetivos:

a) Estudar a degradação e persistência de resíduos dos inseticidas clorpirifos e fenitrothion em casca de pepino;

b) Avaliar a possibilidade de penetração desses inseticidas para o interior da polpa dos frutos;

c) Determinar as curvas de degradação e/ou persistência dos dois produtos nas cascas e suas respectivas meias-vidas;

d) Correlacionar os níveis de resíduos encontrados com os limites de tolerância e os períodos de carência estabelecidos pela legislação.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Aspectos básicos no estudo de resíduos de pesticidas

Para que um pesticida seja recomendado, não basta que ele seja eficiente no controle de pragas, doenças ou plantas daninhas; ele deve ser seguro para os aplicadores em suas várias formulações e não deve deixar resíduos prejudiciais nas partes comestíveis das plantas. Dessa maneira, devem ser encontrados meios de se usar esse pesticida de maneira que os resíduos resultantes do tratamento não excedam à tolerância estabelecida pelos órgãos públicos competentes. Infelizmente, dados de resíduos não podem ser extrapolados de uma cultura ou dosagem para outra, sendo que os dados detalhados de resíduos são necessários para cada cultura, pesticida, formulação e dosagem (EBELING, 1963).

Segundo GIANNOTTI (1971), o resíduo poderia ser interpretado, a primeira vista, como uma simples camada de pesticida que recobre as folhas, frutos, raízes, etc.,

das plantas depois da aplicação dos mesmos; tal camada, entretanto, deve ser considerada como depósito do material. Desde que esta camada venha a sofrer a ação dos fatores climáticos como chuva, sol, vento, etc., e o que fica absorvido em maior ou menor quantidade nas plantas é que deve ser considerado como resíduo.

GUNTHER (1969) cita que os processos de degradação e persistência geralmente seguem uma reação cinética de primeira ordem, permitindo dessa maneira, estabelecer uma relação linear entre o logaritmo do valor do resíduo (em ppm) e os intervalos de tempo decorridos desde o tratamento.

De acordo com GUNTHER & BLINN (1955), o período requerido para o desaparecimento de uma certa porcentagem de resíduos é independente da quantidade do depósito inicial; assim, a magnitude do depósito a uma certa data futura pode ser antecipada de acordo com a inclinação da curva ao tempo em que a extrapolação é feita. Isso é de grande importância, pois possibilita o conhecimento da data aproximada em que os resíduos alcançarão o nível de tolerância.

Em geral, quando o tratamento é realizado com um inseticida em aplicação convencional de pulverização ou polvilhamento, uma parte do depósito inicial perde-se de maneira mais rápida do que o restante. Nesse caso, o logaritmo da quantidade de resíduos, em função do período de

exposição, produz uma curva do tipo da Figura 1 (GUNTHER, 1969).

Figura 1. Curvas de degradação (A) e persistência (B) idealizadas e ilustrativas, para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior de cascas de laranjas (GUNTHER, 1969).

Os segmentos de retas designados por A e B foram chamados pelo autor como curvas de degradação e de persistência, respectivamente. A porção A da curva acusa uma rápida perda do depósito inicial dentro dos primeiros dias, como resultado da remoção do material não bem aderido à superfície vegetal principalmente pela ação dos ventos e

das chuvas. A porção B da curva mostra uma maior dificuldade na remoção dos resíduos remanescentes, mais aderidos ao substrato vegetal; nesse caso a perda do resíduo é quase, exclusivamente, dependente dos fatores da planta, principalmente enzimas que promovem o metabolismo do produto, especialmente através de hidrólise, reação com grupos SH, oxidação e outros (GUNTHER, 1969).

Devido ao envolvimento de reações de primeira ordem, o período de "meia-vida", RL_{50} , que é o tempo necessário para que haja desaparecimento da metade do resíduo, é independente da concentração inicial, e assim representa a característica de cada produto sobre ou dentro de um substrato particular. Para cada segmento (A e B) da Figura 1, tem-se uma meia-vida; estas são chamadas de meia-vida de degradação, ou depósito para a porção A (curva de degradação) e meia-vida de persistência ou de resíduo para a porção B (curva de persistência) (GUNTHER, 1969).

Este mesmo autor cita que para um determinado produto e cultura, o valor de meia-vida de persistência é uma característica constante e utilizada em comparação de persistência (longevidade) de vários produtos e que as meias-vida, baseadas nas curvas de degradação, são muito afetadas pelas variações das condições climáticas; assim, uma chuva no período de degradação irá deslocar para baixo ambas as curvas, podendo alterar a inclinação da curva de degradação, mas não a de persistência.

EBELING (1963) cita que alguns inseticidas em certas plantas atingem a tolerância durante a fase de degradação, enquanto que em outras plantas, os mesmos produtos atingem a tolerância na fase de persistência.

DUPUIS (1975) afirma que a formulação pode afetar a taxa e o grau de penetração do produto ou a tenacidade do depósito superficial, sendo que a penetração do produto pode aumentar a degradação se o composto atingir o tecido sub-cuticular com alta atividade metabólica. Porém, se o mesmo permanecer na cutícula mais ou menos inerte na folha ou fruto, pode persistir por um longo período protegido das influências externas.

- Alguns fatores que envolvem a degradação dos resíduos, são a taxa de crescimento da planta, tipo de planta, penetração, translocação, oxidação, temperatura, volatilização e hidrólise. Em plantas que apresentam um rápido crescimento, este é o fator mais importante na dissipação dos resíduos; os inseticidas do tipo p-nitrofenil-tionofosfatos não apresentam, ou apresentam pouca penetração e a hidrólise de seus oxons são muito mais rápidas do que seus respectivos tionofosfatos e, isto, talvez, seja a razão pela qual é difícil se encontrar oxons dos tionofosfatos (COFFIN, 1964).

ROUCHAUD & MEYER (1982) relatam que os pesticidas geralmente penetram nos tecidos da planta, mesmo que fracamente, sendo que os produtos que não penetram neles,

permanecem na superfície da planta, sendo fotodecompostos, perdendo-se por volatilização e lavagem pelas chuvas.

Quanto a penetração dos produtos, GUNTHER & JEPPSON (1954) e GUNTHER & BLINN (1955), distinguem três categorias de resíduos: extracuticulares, cuticulares e subcuticulares. Os primeiros são aderentes à camada de cera; os segundos são os resíduos incrustados ou dissolvidos nela e os últimos são aqueles presentes abaixo desta camada.

SPENCER (1965) afirma que a formulação é um dos fatores que mais afeta a taxa de degradação dos pesticidas, pois concentrados emulsionáveis penetram rapidamente nos tecidos das plantas e apresentam uma curva de resíduos persistentes, enquanto que o pó molhável possui uma curva de degradação e outra de persistência.

A World Health Organization¹, citada por PIZANO (1988), considera que altas dosagens ou múltiplas aplicações geralmente produzem altos níveis de resíduos, isto é, a quantidade de resíduos logo após a aplicação é proporcional a quantidade de ingrediente ativo aplicado.

— A presença de resíduos em uma determinada amostra depende do tipo de produto utilizado, da estrutura e propriedades físico-químicas de cada produto, do tipo de pulverização, época da pulverização, número de aplicações,

¹ WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Bromopropylate in: WHO evaluation of some pesticide residue in food. Geneva, 1974. p.62-91. (WHO Pesticide Residue Series, 3).

período de carência, formulação do produto, condições climáticas, morfologia e fisiologia da planta (DUPUIS, 1975).

Outros conceitos toxicológicos importantes do ponto de vista de resíduos são: tolerância, intervalo de segurança e ingestão diária aceitável.

A tolerância ou limite máximo de resíduos é a quantidade máxima de resíduos de um pesticida tolerada em um alimento, como decorrência de sua aplicação adequada, numa fase específica desde a sua produção até o consumo, expressa em partes (em peso) do pesticida e/ou seus metabólitos por um milhão de partes (em peso) do alimento (ppm). Por intervalo de segurança ou período de carência, entende-se "o intervalo de tempo, expresso em dias, entre a última aplicação do pesticida e a colheita ou comercialização do vegetal, abate ou ordenha do animal, conforme o caso, a fim de que os resíduos estejam de acordo com os limites máximos permitidos". A ingestão diária aceitável "é a quantidade máxima de ingrediente ativo e/ou seus metabólitos que, ingerida diariamente durante toda a vida, parece não oferecer riscos apreciáveis à saúde, à luz dos conhecimentos atuais, e é expressa em mg do pesticida por kg de peso corpóreo (mg/kg)" (RESÍDUOS de defensivos..., 1984, citando a resolução nº 12/1974 do Ministério da Saúde).

2.2. Resíduos de inseticidas em hortaliças e outras culturas

As pesquisas sobre resíduos de pesticidas no Brasil ainda são poucas, ficando limitadas a algumas análises de monitoramento coletadas em centrais de abastecimento como CEAGESP-SP, CEASA-RS, além de pesquisas realizadas principalmente na ESALQ/USP-Piracicaba e ESAL-Lavras relacionadas com a degradação e persistência deles. Os resultados indicam que as contaminações são baixas, sendo que as mais importantes, são por pesticidas que não apresentam registro para as respectivas culturas (CIENTEC, 1986; UNGARO *et alii*, 1980; UNGARO *et alii*, 1987).

2.2.1. Resíduos de clorpirifos em algumas culturas

LEUCK *et alii* (1968) estudaram a dissipação de clorpirifos em capim bermuda e milho forrageiro. O inseticida foi aplicado na dosagem de 1120 g i.a./ha. As amostragens foram realizadas aos 0, 1, 2, 4, 7, 14 e 21 dias, após a aplicação, e os depósitos encontrados na primeira amostragem foram de 13,2 e 5,60 ppm para o capim bermuda e o milho, respectivamente; na segunda amostragem houve uma redução dos resíduos para 7,38 e 3,46 ppm nas respectivas culturas e, com dois dias após a aplicação, os níveis encontrados foram de 4,30 e 2,42 ppm. Os autores detectaram,

ainda, resíduos até 24 dias, após a aplicação, de 0,18 ppm em capim bermuda e de 0,42 ppm, aos 14 dias no milho.

Análises de resíduos de clorpirifos em alface foram realizados por MAINI *et alii* (1972). As dosagens utilizadas na pulverização foram de 100 e 500 g i.a./ha. As amostragens foram realizadas na ocasião da colheita, aos 14 dias após o tratamento. Os estudos de recuperação em amostras fortificadas com 0,02 ppm de clorpirifos indicaram recuperação de cerca de 65%, fazendo-se extração com acetônitrilo, partição com água/éter de petróleo, limpeza em coluna de florisil e determinação em cromatógrafo de gás equipado com detector termoiônico. Os níveis de resíduos encontrados nas amostras, foram de 0,07 e 0,046 ppm para as dosagens de 100 e 500 g i.a./ha, respectivamente. As análises foram realizadas para se determinar apenas clorpirifos e não seus produtos de degradação (análogos oxigenados), devido ao não aparecimento de nenhum pico nos cromatogramas que acusassem a presença destes outros componentes.

BRAUN *et alii* (1975) analisaram os resíduos de clorpirifos em alface, cebola e cenoura, sendo que foram realizadas três aplicações, utilizando-se as dosagens de 144, 288 e 432 g i.a./ha. A primeira aplicação foi realizada antes da semeadura, a segunda logo após a emergência e a terceira 15 dias após a segunda. O volume de aplicação foi de 675 l/ha. As análises foram realizadas por cromatografia

gasosa com detector fotométrico de chama. A porcentagem média de recuperação foi de 92, 87 e 93% para alface, cebola e cenoura, respectivamente, utilizando-se acetoneitrilo para extração e partição com hexano. As colheitas foram realizadas 39, 104 e 131 dias após a última aplicação para as respectivas culturas. Os mais altos valores de resíduos encontrados foram de 0,019 ppm para alface; 0,01 ppm para cebola e 0,032 ppm para cenoura, todos referentes à dosagem de 432 g i.a./ha. Os autores analisaram, também, o análogo oxigenado, o qual não foi detectado em nenhuma amostra.

IWATA *et alii* (1985) estudaram a degradação e persistência de clorpirifos em laranjas, onde realizaram uma aplicação de 1.680 g i.a./ha com um volume de aplicação de 936 litros/ha; 32 dias após realizaram outra aplicação na dosagem de 6.720 g i.a./ha. As frutas maduras foram amostradas 31, 35, 38, 41 e 45 dias após a última aplicação e foram encontrados os seguintes níveis de resíduos, respectivamente: 3,1; 2,0; 1,3; 1,2 e 1,1 ppm; quando plotados em escala semilogarítmica o inseticida apresentou curvas de degradação e de persistência e os valores de meia-vida de degradação e de persistência foram de 2,5 e 64 dias, respectivamente.

No período compreendido entre 1982 e 1986 LUKE *et alii* (1988) analisaram 19.851 amostras de alimentos produzidos nos Estados Unidos ou importados; os resultados mostram que os inseticidas metamidofos e clorpirifos são os

que tiveram maior incidência, pois foram detectados em 4.764 e 1.969 amostras, respectivamente. Fenitrothion e seu análogo oxigenado não foram detectados em nenhuma amostra. Os autores informam ainda que 75% das amostras que violaram a legislação são aquelas que apresentam produtos não registrados para a respectiva cultura. Os mesmos autores analisaram 1.326 amostras de pepino para salada e conserva e encontraram 320 amostras com resíduos de clorpirifos, sendo que 54 foram consideradas contaminadas, pois estavam com o nível de resíduo acima da tolerância permitida pela legislação americana.

2.2.2. Resíduos de fenitrothion em algumas culturas

LEUCK *et alii* (1971) estudaram os resíduos de fenitrothion bem como seus metabólitos fenitrooxon e 4-nitro-m-cresol em silagem de milho. As dosagens utilizadas foram de 1.120, 2.240 e 3.360 g i.a./ha. Após 128 dias de ensilagem, houve uma redução dos depósitos de 4,47; 11,4 e 16,6 ppm dos respectivos tratamentos para 3,41; 6,49 e 9,50 ppm e não foram detectados resíduos de fenitrooxon, mas o de 4-nitro-m-cresol foi encontrado.

JOIA & KALRA (1974) estudaram a persistência de endossulfan, fenitrothion, fention e malation em quiabo, pulverizados em ultra-baixo-volume nas dosagens de 150; 150; 100 e 250 g i.a./ha, respectivamente. Os depósitos iniciais

foram de 0,16; 0,14; 0,22 e 0,22 ppm para os respectivos inseticidas. Os autores observaram que a taxa de desaparecimento dos inseticidas foram elevadas, pois 44% de endossulfan, 71% de fenitrothion, 32% de fention e 64% de malation dissiparam-se em 1 dia; no segundo dia a dissipação foi de 56, 90, 68 e 91% para os respectivos inseticidas. A recuperação dos inseticidas endossulfan, fenitrothion, fention e malation em fortificações de 0,1 ppm foram de 89,5; 84,3; 70,7 e 85,4%, respectivamente. A extração foi realizada com acetonitrilo, sendo, depois, realizada uma partição com éter de petróleo e determinação quantitativa através de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

RIGITANO (1979) estudou a penetração de fenitrothion na polpa através da casca de laranjas e observou que não houve penetração a nível de 0,05 ppm (limite de detecção do método analítico) na dosagem utilizada de 75 g i.a./100 litros de água e os resíduos persistiram na casca até 104 dias após a aplicação a nível de 0,45 ppm. O método utilizado foi modificado daquele de MÖLLHOFF (1967) que consiste em extração com acetona e partição com clorofórmio, e limpeza em coluna de florisil. A análise quantitativa foi realizada em cromatógrafo de gás equipado com detector de ionização de chama alcalina.

Estudos com fenitrothion em couve-flor e repolhos foram conduzidos por HANDA *et alii* (1989). Os autores

aplicaram as dosagens de 500 e 1000 g i.a./ha. As amostras foram colhidas aos 0, 7, 15 e 20 dias depois do tratamento. A extração foi feita com clorofórmio e a determinação por colorimetria. Os estudos de recuperação foram feitos nos níveis de 5 e 10 ppm, obtendo-se uma recuperação de 85 e 90% para couve-flor e repolho, respectivamente. Os depósitos iniciais em couve-flor foram de 4,0 e 11,20 ppm para as duas dosagens, respectivamente; 7 dias após houve uma redução de 60,1 e 54,1% nos resíduos nas respectivas dosagens e aos 15 dias após a aplicação a dissipação dos resíduos foram da ordem de 98,75 e 99,01%. Os valores de meias-vida foram de 2,2 e 2,8 dias para 500 e 1.000 g.i.a/ha, respectivamente. Em repolho, os níveis iniciais foram de 3,6 ppm para a dosagem mais baixa e 8,0 ppm para a mais alta. A redução dos resíduos aos 7 dias foi da ordem de 69,4 e 67,5% e aos 15 dias de 99,4 e 97,5%. Os autores ainda comentam que uma lavagem e fervura reduzem os níveis de fenitrotion em 80 e 86% dos depósitos, logo após a aplicação das duas dosagens estudadas.

AL-SAMARRAIE *et alii* (1989) estudaram resíduos de clorpirifos e fenitrotion em tâmaras. A formulação comercial foi pó na concentração de 20 e 10 g i.a./kg dos respectivos produtos. Os produtos foram diluídos em farinha de trigo a uma concentração de 5 ppm para serem polvilhados. As colheitas foram realizadas aos 0, 10 e 90 dias após a aplicação. Os estudos de recuperação com amos-

tras fortificadas com 0,01 e 0,05 ppm apresentaram recuperação acima de 84%. Os depósitos iniciais de clorpirifos e fenitrothion foram de 1,9 e 3,9 ppm, sendo que, após 10 dias esses níveis foram reduzidos para 0,4 e 0,2 ppm, respectivamente, ou seja uma redução de 79 e 95% nos resíduos de clorpirifos e fenitrothion. Aos 90 dias os resíduos encontrados foram de 0,005 e 0,006 ppm.

2.2.3. Amostragem para análise de resíduos de pesticidas

A resolução nº 12/74 da antiga Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentação (CNNPA) do Ministério da Saúde, estabeleceu as normas sobre a quantidade e condições das amostras para análise de resíduos de pesticidas. Para pepino, que é classificado como hortaliça, não folhosa, a quantidade mínima é de 2,0 kg sem o pedúnculo, mas permanecendo as sementes e casca, ainda, as amostras devem ser acondicionadas em vidros revestidos internamente com papel alumínio, sacos de papel novos e fortes e papel alumínio, sendo que não se deve usar plástico para o acondicionamento (RESÍDUOS de defensivos..., 1984).

AMBRUS (1983) sugere que a quantidade mínima para amostragem de produtos agrícolas de tamanhos relativamente grandes como pepino, melão e repolho, destinados à análise de resíduos, seja de pelo menos 5 unidades e no mínimo de 2,0 kg de peso.

2.3. Características da cultura e problemas com pragas

O pepino, *Cucumis sativus* L., é originário da Índia, sendo cultivado há mais de 4.000 anos e apreciado em todo o mundo. É uma cultura de clima quente, tolerando temperaturas amenas. Em localidades de baixa altitude pode-se semear ao longo do ano todo; em altitudes maiores, semeia-se de agosto a abril e é exigente em adubação para se obter boas produtividades (FILGUEIRA, 1987).

No ano de 1989 foram comercializadas no CEA-GEESP-SP mais de 1.700.000 caixas (24 kg) de pepino, totalizando-se um valor de mais de Cr\$ 870.000.000,00, o que coloca a cultura em 4º lugar entre as hortaliças de maior importância econômica naquele estabelecimento (BOLETIM ANUAL CEAGESP, 1989).

COSTA *et alii* (1961) em observações de oito anos na região de Campinas-SP, dos danos causados pelas moscas minadoras de folhas nas culturas, comprovaram efeitos mais expressivos em batatinha, pepino, beterraba, acelga e couve-chinesa. Ainda, a importância desses dípteros tem aumentado de ano para ano. Das espécies presentes na região, duas são mais freqüentes, *Liriomyza strigata* e *Liriomyza* sp. (Diptera, Agromyzidae).

O minador *L. sativae* Blanchard, 1938, nos últimos 10 anos, tem-se tornado a principal praga do pepino e de outras olerícolas. Os seus danos caracterizam-se pela

formação de galerias no mesófilo foliar, causando redução na área fotossintética, murcha e secamento das folhas (SHARMA *et alii*, 1980), pelas picadas alimentares e na oviposição pela introdução do ovipositor nas folhas (JOHNSON *et alii*, 1980; MORAES *et alii*, 1981; OATMAN & MICHELbacher, 1959; POE *et alii*, 1978; TRYON *et alii*, 1980).

GROPPO (1981) relata que a praga *L. sativae* se encontra disseminada por todo o Estado do Rio de Janeiro, Espírito Santo e São Paulo, atacando várias olerícolas, causando sérios prejuízos.

O minador *L. sativae* é praga das culturas de feijão, batata, ervilha, tomate, repolho, melancia, pepino, entre outras, e os inseticidas triclorfon, metamidofos e azinfos etil apresentam bom controle sobre a praga (GROPPO, 1981).

CAMPOS & TAKEMATSU (1982) citam, em seus estudos, que a ocorrência de *L. huidobrensis* Blanchard, 1926, sobre diversas culturas no Estado de São Paulo, é responsável por prejuízos ocasionados em cucurbitáceas, solanáceas, leguminosas e crucíferas.

BARBOSA (1984) cita que o controle de pragas com piretróides sintéticos apresentam ótimos resultados contra algumas pragas de hortaliças como lagarta rosca, vaquinhas, traças e broca das frutas, mas não apresentam bom controle de insetos sugadores e minadores de folhas, sendo necessário o uso de organofosforados ou carbamatos.

Os produtos organofosforados como etion, malathion, fenitrothion, diazinon, acefato, parathion, fentoato e muitos outros são os produtos mais largamente utilizados na produção de hortaliças no Brasil (BARBOSA, 1984).

FRANÇA *et alii* (1985) estudaram o controle da broca das cucurbitáceas *Diaphania nitidalis* (Cramer, 1782) (Lepidoptera, Pyralidae) e *D. hyalinata* (L., 1758) em pepino com avermectin 1,8 CE, Arrivo 20 CE, Sumition 50 CE, Thiobel 50 PS, Sumicidin 20 CE, Dipterex 50 CE, Naled-8E 86 CE, Pounce 38,4 CE, Orthene 75 PS, Thiodan 35 CE, Malatol 50 CE, Dipel PM, Sevin 85 PM, FMC 65318 5.6 CE, Baythroid 5 CE, Decis 2,5 CE, HOE 522 15 CE, não sendo encontradas diferenças significativas entre os produtos testados.

SASSAKI & KIMOTO (1986) testaram os inseticidas piretróides esfenvalerate nas dosagens de 50, 100, 150 e 200 ml/100 litros de água, além de deltametrina na dosagem de 30 ml/100 litros de água e fenvalerate com 75 ml/100 litros de água, para controle da broca dos frutos, *Diaphania* spp., do pulgão *Aphis gossypii* Glover, 1877 (Hemiptera: Aphididae) e do ácaro *Tetranychus* spp. (Acari: Tetranychidae) na cultura do pepino; os resultados não apresentaram diferenças significativas entre si, todos mostrando um bom controle.

Para o controle de *D. nitidalis*, na cultura do pepino, LORINI & FOERSTER (1987) testaram os seguintes inseticidas e respectivas dosagens em g i.a./100 litros de

água: permetrina 10 (Ambush 50 CE); permetrina 10 (Pounce 384 CE); acefato 56,25 (Orthene 75 PS); cartap 75 (Thiobel 50 PS); etion 50 (Ethion 50 CE); deltametrina 1,0 (Decis 2,5 CE); metomil 43 (Lannate); clorpirifos 48 (Lorsban 480 Br) e aldicarb (Temik 10 G) 1000 g i.a./ha, aplicado no solo. Os inseticidas acefato, clorpirifos e metomil foram os que apresentaram os melhores resultados para o controle da broca; citam ainda que a broca é a principal praga da cultura do pepino na atualidade, pois ataca diretamente os frutos.

Segundo GALLO *et alii* (1988) a cultura do pepino, juntamente com outras cucurbitáceas, são atacadas por diversas pragas como *Diabrotica speciosa* (Germ., 1822) (Coleoptera, Chrysomelidae), *D. nitidalis* (Cramer, 1782), *D. hyalinata* (L., 1758), *A. gossypii* Glover, 1877 e *Anastrepha grandis* (Macquart, 1845) (Diptera, Tephritidae) e, para o controle, recomendam o uso de inseticidas organofosforados, carbamatos e piretróides.

SCARPELLINI (1989) afirma que os cultivos de pepino no outono sofrem redução de 44% na produção, quando a desfolha atinge 25% aos 45 dias após a germinação e, aos 15 dias após a germinação, mesmo com desfolhamento inferior à 25%, a redução na produção é de 51%.

VILLAS BOAS (1989) comenta que o controle das pragas através de produtos químicos é atualmente o método de controle mais usado em hortaliças, sendo muito difícil o

cultivo destas na forma intensiva, sem o uso destas substâncias, ainda que tenham sido desenvolvidos grandes esforços na última década buscando-se métodos alternativos.

Os frutos de pepino, apresentam um rápido desenvolvimento, como mostra DEMATTÊ (1978) que estudou várias cultivares de pepino e, em média geral, observou que em apenas 3 dias, os frutos podem dobrar de peso, dependendo da época do ano, condições climáticas, nutrição das plantas e seu estágio de desenvolvimento.

2.4. Clorpirifos

É um inseticida organofosforado com modo de ação de contato, ingestão, fumigação e profundidade cujo nome químico é 0,0-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridila tionofosfato.

Fórmula bruta: $C_{10}H_{11}Cl_3O_3NPS$

Figura 2. Fórmula estrutural do clorpirifos.

O produto técnico tem a forma de cristais brancos; é solúvel em acetona, benzeno e clorofórmio, den-

tre outros solventes orgânicos; é insolúvel em água, sendo estável em condições normais de armazenamento. Para ratos albinos, sua DL₅₀ oral é de 170 a 220 mg/kg e a dérmica de 225 mg/kg de peso corpóreo; em camundongos, sua absorção pela pele é insignificante (MARICONI, 1988). A pressão de vapor é de $1,87 \times 10^{-5}$ mmHg a 25°C e $8,15 \times 10^{-5}$ mmHg a 35°C (GRAY, 1965) e sua ingestão diária aceitável de 0,01 mg/kg de peso corpóreo/dia (FAO/WHO citado por GARTRELL *et alii*, 1986).

CAVERO (1985) cita que clorpirifos é um bom produto para controle de ácaros, cigarrinhas, pulgões, lagartas, percevejos, coleópteros, carrapatos e moscas.

GELMINI & NOVO (1987) citam a Portaria da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) nº 10 de 8 de março de 1985, que estabelece o limite máximo de seus resíduos de clorpirifos para a cultura do tomate em 0,5 ppm e para couve em 1,0 ppm e um período de carência de 21 dias para ambas as hortaliças.

SMITH (1966) estudou a degradação de clorpirifos em vegetais e observou que 75 a 80% do produto desaparece da superfície das folhas em 48 horas e que menos de 1% do produto é absorvido e translocado pela planta. Em estudos sobre a degradação por luz ultra-violeta o autor acrescenta que em condições de campo, há uma degradação total do inseticida clorpirifos e de seus metabólitos e que o produto é mais estável à radiação ultra-violeta, quando

estiver em meio seco e, embora tenha uma pressão de vapor baixa, o composto desaparece rapidamente, pois em solução de acetona sobre papel filtro, houve volatilização de 83% do produto em apenas três dias.

MEIKLE *et alii* (1983) estudaram a fotodecomposição de clorpirifos em solução aquosa e sobre superfície de papel filtro revestido por cera, e concluíram que em solução aquosa, a degradação do produto dá-se através de reações combinadas de fotólise e hidrólise, e que o desaparecimento de clorpirifos segue como uma reação cinética de primeira ordem em diferentes valores de pH. Nos estudos sobre a decomposição em papel de filtro, a degradação também seguiu uma reação cinética de primeira ordem e a meia-vida foi de 3,1 dias nos estudos de fotodecomposição e 7,8 horas para volatilização a 25°C.

2.5. Fenitrothion

É um inseticida organofosforado com modo de ação de contato, ingestão e profundidade, cujo nome químico é O,O-dimetil O-(4-nitro-m-tolil) tionofosfato.

Fórmula bruta: C₉H₁₂O₅NPS

Figura 3. Fórmula estrutural do fenitrothion.

O produto técnico é um líquido amarelo com tonalidade marrom; sua solubilidade em água a 30°C é de 14 mg/litro; apresenta alta solubilidade em diclorometano, metanol e xileno; é hidrolizado em condições alcalinas, possuindo uma meia-vida de 4,5 horas em uma solução 10M de NaOH. Sua DL₅₀ oral para ratos albinos fêmeas é de 800 mg/kg, sendo de baixa toxicidade para mamíferos (JAPAN PESTICIDE INFORMATION, 1987). Sua pressão de vapor é de $5,4 \times 10^{-5}$ mmHg a 20°C (HASSAL, 1982), e a ingestão diária aceitável é de 0,001 mg/kg de peso corpóreo/dia (FAO/WHO citado por GARTRELL et alii, 1986).

CAVERO (1985) cita que fenitrothion é utilizado para controle de aleirodídeos, cochonilhas, cigarrinhas, coleópteros, lagartas, pulgões, tripses e ácaros.

A mesma Portaria que regulamentou o uso de clorpirifos para tomate e couve, regulamentou, também, o fenitrothion para cucurbitáceas estabelecendo o limite máximo de resíduos de 0,5 ppm e um período de carência de 14 dias.

GREENHALGH & MARSHALL (1976) estudaram a degradação de fenitrothion por irradiação ultravioleta e a meia-vida em hexano foi de 85 minutos e de 7 minutos em água e encontraram, como principal metabólito, o fenitrooxon. Citam também que a taxa de decomposição varia com o solvente.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1. Experimento de campo

O experimento foi conduzido no campo experimental do Departamento de Entomologia da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, em Piracicaba-SP (Figura 4).

Figura 4. Foto mostrando o experimento onde foi realizado o presente trabalho.

3.1.1. Semeadura e tratos culturais

A semeadura foi realizada dia 31 de janeiro de 1990 em covas com espaçamento de 1,0x0,5m. Foi utilizado a cultivar de pepino 'Caipira' e conduzido no sistema tutorado. O experimento contou com 15 parcelas de 25m² cada uma e uma população de 50 a 60 plantas/parcela.

Foram realizadas adubações na cova de plantio com 100g da fórmula 4-16-8 de NPK e duas aplicações em cobertura com sulfato de amônio (10g/planta) no raleamento e no início da formação dos frutos.

Para o controle das doenças fúngicas, como o míldio (*Pseudoperonospora cubensis*), foram realizadas aplicações dos seguintes fungicidas: Benomil a 70 g p.c./ha e Ridomil + Mancozeb a 300g de p.c./100 litros de água, a cada três dias, a partir do aparecimento dos sintomas.

Não houve ataque de pragas durante a fase vegetativa, mas na fase reprodutiva, houve um pequeno ataque de *Diaphania* spp.

3.1.2. Pulverização dos inseticidas para análise de resíduos

Foram aplicadas 2 dosagens de cada inseticida com 3 repetições para cada tratamento (dosagem), a saber: clorpirifos (Lorsban 480 Br) 77 e 144 g i.a./100 litros de

água e fenitrothion (Sumithion 500 CE) 150 e 300 g i.a./100 litros de água. O volume de calda aplicado foi cerca de 500 l/ha (até o início de escoamento).

Realizou-se duas aplicações: a primeira dia 26 de março de 1990 e a segunda 10 dias após a primeira. As pulverizações foram realizadas através de pulverizador costal manual marca Jacto, com capacidade para 20 litros, utilizando-se, bico cônico vazão D2-23.

As colheitas foram realizadas 0, 3 e 8 dias após a primeira aplicação e 0, 8 e 14 dias após a segunda, totalizando-se 6 colheitas. O total de amostras analisadas foram de 180, a saber: 2 inseticidas x 2 dosagens x 3 repetições x 2 substratos (casca e polpa) x 6 colheitas = 144 amostras, além de 36 amostras testemunhas = 180 amostras.

Cada amostra foi constituída por 15 frutos com um peso entre 2,5 e 4,0 kg (AMBRUS, 1983; RESÍDUOS de defensivos..., 1984). Em seguida à colheita, procedeu-se o descascamento dos frutos com uma faca comum e separadas as cascas das polpas; em seguida ambos os substratos foram cortados em pequenos pedaços, homogeneizados e pesadas sub-amostras de 100g que foram acondicionadas em papel alumínio, identificadas e colocadas em "freezer" a -18°C até o momento de serem preparadas para a análise.

Avaliou-se também a espessura da casca e para tanto, foi utilizado um paquímetro, tomando-se 100 amostras ao acaso para se obter a espessura média.

Como as tolerâncias em pepino são estabelecidas com base na fruta toda, foi realizado também a pesagem das cascas e polpas, em separado, para se obter a porcentagem de cada um desses substratos, nos frutos.

Quanto as condições climáticas, houve uma precipitação pluviométrica de 7,2 mm um dia após a primeira aplicação. As temperaturas nos horários das aplicações foram de 27 e 28°C na primeira e segunda aplicação, respectivamente. A temperatura máxima ocorrida após ambas as aplicações foram 33°C, mínima de 15°C e a temperatura média em torno dos 25°C.

Com relação a insolação, com exceção do dia posterior à primeira aplicação em que o sol permaneceu encoberto, nos dias restantes, a presença do sol foi constante.

3.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos de clorpirifos e fenitrothion em casca e polpa de pepino

A fim de se estudar os limites de detecção e as porcentagens de recuperação de clorpirifos e fenitrothion em casca e polpa de pepino 'Caipira', pelo método analítico empregado, amostras preparadas identicamente àquelas provenientes das plantas tratadas foram fortificadas a fim de se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005

ppm para clorpirifos e fenitrothion em ambos os substratos, sendo que as determinações foram feitas em duplicata para cada nível de fortificação. O método analítico basicamente consta de extração com acetona; em seguida é feita uma partição com diclorometano e concentração. Segue-se a determinação quantitativa feita em cromatógrafo de gás equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA).

3.2.1. Reagentes

- . acetona - PA - ACS, destilada em destilador de vidro;
- . diclorometano - PA - ACS, destilado em destilador de vidro;
- . padrões analíticos de clorpirifos e fenitrothion;
- . sulfato de sódio anidro.

3.2.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

- . cromatógrafo de gás CG-modelo 3700, equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA);
- . coluna cromatográfica - vidro, diâmetro de 1/8", com comprimento de 1,8m e empacotada com 5% DC 200/chrom. W, AW-DMCS;

- . evaporador rotativo a vácuo - marca Büchi;
- . homogeneizador (desintegrador) de alta rotação;
- . bomba pneumática - marca GE (1/4 HP);
- . micro-seringa (10 μ l) - marca Hamilton;
- . frascos redondos 500 ml, S 24/40;
- . funil de separação, Squib, de 500 ml com torneira de teflon;
- . funil de Büchner - 100 mm de diâmetro;
- . quitassato, 500 ml de capacidade;
- . adaptador de borracha para funil Büchner - quitassato, 500 ml;
- . provetas graduadas - 100, 250 e 500 ml;
- . pipetas graduadas: 1, 2, 5 e 10 ml;
- . tubos de centrífuga graduados - 15 ml;
- . papel de filtro Whatman nº 5;
- . rolhas de borracha;
- . papel alumínio.

3.2.3. Marcha analítica

a) Extração

- a.1) pesar 100g do material a ser analisado (cascas ou polpas), juntar 200ml de acetona e homogeneizar por três minutos;

- a.2) filtrar em funil de Büchner através de papel de filtro com auxílio de vácuo;
- a.3) lavar os conteúdos do copo do homogeneizador e os do funil de Büchner, mais duas vezes, com alíquotas de 50 ml de acetona;
- a.4) tomar metade do filtrado como alíquota, correspondente a 50 g de material e transferi-la para um funil de separação de 500 ml, juntar 100 ml de diclorometano, agitar vigorosamente por 30 segundos e deixar em repouso até a separação das fases. Repetir mais duas vezes esta operação, com 30 ml de diclorometano cada vez. Receber a fase orgânica inferior em balão de fundo chato de 500 ml, limpo, através de um funil com cerca de 50g de sulfato de sódio anidro para reter a água que o extrato possa conter;
- a.5) evaporar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 55-65°C até aproximadamente, 2 a 5 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

b) Determinação quantitativa

b.1) diluir os resíduos provenientes de a.5, lavando o frasco redondo com exatamente 5 ml de acetona e recolher em tubo de centrífuga graduado;

b.2) injetar alíquotas no cromatógrafo;

b.3) condições de operação do cromatógrafo:

coluna: vidro, comprimento 1,8m, diâmetro 1/8", fase líquida DC 200-5%, suporte chromosorb W, AW-DMCS;

temperaturas: coluna (t_c) = 220°C

vaporizador(t_v) = 250°C

detector (t_d) = 290°C

fluxos de gases: N₂ = 35 ml/min

ar = 210 ml/min

H₂ = 30 ml/min

atenuação: 1, 3 ou 10x

compensador de corrente: 10^{-8} A

velocidade de registro: 0,25 pol/min

tempos de retenção:

clorpirifos = 4 min e 50 seg

fenitrothion = 4 min e 10 seg

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.

$$\text{resíduos em ppm} = \frac{m_p \times H_a}{H_p \times 10V_i}$$

onde:

m_p = massa injetada do padrão em ng;

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

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

V_i = volume da injeção da amostra em μl .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Limites de detecção e porcentagens de recuperação do método

Os resultados referentes a recuperação e limites de detecção de clorpirifos e fenitrotion em casca e polpa de pepino fortificadas são apresentados nas Tabelas 1 e 2. Os cromatogramas referentes às fortificações de 0,02 ppm de ambos os inseticidas, bem como as das testemunhas são mostrados nas Figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10.

As análises das amostras fortificadas com clorpirifos apresentaram porcentagens de recuperação variáveis de 88 a 115% na casca e de 75 a 99% na polpa. O limite de detecção destes produtos nesses substratos ficou estabelecido em 0,02 ppm; abaixo deste valor as impurezas interferentes, nas condições em que as análises foram executadas, dificultam a quantificação dos picos nos cromatogramas.

Tabela 1. Porcentagens de recuperação de clorpirifos pelo método analítico empregado em casca e polpa de pepino 'Caipira' fortificadas.

Substrato	Níveis de fortificações (ppm)					
	1,0	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Casca	88	92	93	115	<LD	<LD
	90	104	95	99		
Polpa	87	95	75	80	<LD	<LD
	87	99	77	86		

LD = limite de detecção do método

Tabela 2. Porcentagem de recuperação de fenitrothion pelo método analítico empregado em casca e polpa de pepino 'Caipira' fortificadas.

Substrato	Níveis de fortificações (ppm)					
	1,0	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Casca	88	95	99	125	<LD	<LD
	96	95	93	117		
Polpa	98	94	96	103	<LD	<LD
	106	95	96	101		

LD = limite de detecção do método

Figura 5. Cromatogramas do padrão e da amostra de casca fortificada com 0,02 ppm de clorpirifos.

Figura 6. Cromatogramas do padrão e da amostra de polpa fortificada com 0,02 ppm de clorpirifos

Figura 7. Cromatogramas de amostras testemunhas de casca e polpa. As setas indicam o "tempo de eluição" de clorpirifos.

Figura 8. Cromatogramas do padrão e da amostra de casca fortificada com 0,02 ppm de fenitrothion.

Figura 9. Cromatogramas do padrão e da amostra de polpa fortificada com 0,02 ppm de fenitrothion.

Figura 10. Cromatogramas de amostras testemunhas de casca e polpa. As setas indicam o "tempo de eluição" de fenitrothion.

A recuperação de fenitrothion variou de 88 a 125% na casca e de 94 a 106% na polpa. O limite de detecção deste inseticida para os dois substratos ficou estabelecido, também, em 0,02 ppm; em concentrações menores, a quantificação torna-se difícil pela ocorrência de impurezas nos extratos.

Com os resultados obtidos nos estudos de recuperação dos inseticidas, pode-se considerar que o método analítico é altamente satisfatório para a análise desses dois inseticidas nos citados substratos.

4.2. Resíduos de clorpirifos em casca e polpa de pepino 'Caipira'

Os resultados referentes aos resíduos de clorpirifos em cascas e polpas de pepino são apresentados nas Tabelas 3 e 4 e nas Figuras 11 e 12.

Os valores dos depósitos de clorpirifos em casca, logo após a primeira aplicação foram de 0,78 e 1,68 ppm para as dosagens de 77 e 144 g i.a./ha/100 litros de água respectivamente; na segunda aplicação foi de 1,17 e 2,36 ppm para as mesmas dosagens, o que dá uma proporção entre os dois tratamentos, na primeira aplicação de 2,15 e na segunda de 2,02, confirmando-se a idéia de que logo após a aplicação a quantidade de resíduos esperada é proporcional a quantidade de ingrediente ativo aplicado (WHO, 1974 citado por PIZANO, 1988).

Tabela 3. Resíduos de clorpirifos em casca e polpa de pepino "Capira" provenientes de plantas tratadas com 77 g i.a./100 litros de água (tratamento A) e 144g i.a/100 litros de água (tratamento B). 1a. pulverização.

Dias após a aplicação	Tratamento	Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm) (m ± dp)
			1	2	3	
0	A	Casca	0,90	0,82	0,63	0,78 ± 0,11
		Polpa	ND ^a	ND	ND	ND
	B	Casca	0,78	2,06	2,21	1,68 ± 0,64
		Polpa	ND	ND	ND	ND
3	A	Casca	0,50	0,59	0,30	0,46 ± 0,12
		Polpa	ND	ND	ND	ND
	B	Casca	0,99	0,82	1,11	0,97 ± 0,12
		Polpa	ND	ND	ND	ND
8	A	Casca	0,20	0,10	0,08	0,13 ± 0,05
		Polpa	ND	ND	ND	ND
	B	Casca	0,24	0,29	0,21	0,25 ± 0,03
		Polpa	ND	ND	ND	ND

(a) ND = Não detectável, ou resíduos inferiores a 0,02 ppm.

Tabela 4. Resíduos de clorpirifos em casca e polpa de pepino "Caipira" provenientes de plantas tratadas com 77 g i.a./100 litros de água (tratamento A) e 144 g i.a./100 litros de água (tratamento B). 2a. pulverização.

Dias após a aplicação	Tratamento	Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm) (m ± dp)
			1	2	3	
0	A	Casca	1,38	1,39	0,74	1,17 ± 0,30
		Polpa	ND ^a	ND	ND	ND
	B	Casca	2,73	2,04	2,30	2,36 ± 0,28
		Polpa	ND	ND	ND	ND
8	A	Casca	0,21	0,19	0,06	0,15 ± 0,07
		Polpa	ND	ND	ND	ND
	B	Casca	0,53	0,59	0,47	0,53 ± 0,05
		Polpa	ND	ND	ND	ND
14	A	Casca	0,04	0,04	0,05	0,04
		Polpa	ND	ND	ND	ND
	B	Casca	0,11	0,32	0,14	0,19 ± 0,09
		Polpa	ND	ND	ND	ND

(a) ND = Não detectável, ou resíduos inferiores a 0,02 ppm

Figura 11. Curvas de degradação de resíduos de clorpirifos em casca de pepino 'Caipira' proveniente de plantas tratadas com 77g i.a./100 litros de água. 1a. pulverização (curva A), 2a. pulverização (curva B).

Figura 12. Curvas de degradação de resíduos de clorpirifos em casca de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 144g i.a./100 litros de água. 1a. pulverização (curva A). 2a. pulverização (curva B).

Com os resultados obtidos da amostragem aos 3 dias após a primeira aplicação observa-se que houve uma redução de 42% nos níveis de resíduos de clorpirifos da casca, na dose maior e 41% na dose menor; aos 8 dias, houve uma redução de 85 e 83% nos resíduos nas dosagens maior e menor, respectivamente; com referência à segunda aplicação, 8 dias após esta, os resíduos tiveram redução da ordem de 77 e 87% nas dosagens maior e menor, respectivamente. Estes resultados são semelhantes aos de LEUCK *et alii* (1968) em capim bermuda e milho forrageiro, MAINI *et alii* (1972) em alface e aos de AL-SAMARRAIE *et alii* (1989) em tâmaras, que também constataram uma rápida dissipação dos resíduos desse inseticida.

A redução dos níveis de resíduos em função do tempo decorrido após a aplicação (Figuras 11 e 12) mostra que não é possível a distinção dos dois tipos de curvas (de degradação e de persistência), e, sim, a presença única de uma curva de degradação, devido a rápida dissipação dos resíduos correspondendo a curva A da Figura 1 de GUNTHER (1969).

Com os resultados mostrados nas Figuras 11 e 12, os valores de meia-vida de degradação de clorpirifos foram de 3,7 e 3,6 dias para as dosagens de 77 e 144 g i.a./100 litros de água, respectivamente, na primeira aplicação. Na segunda aplicação, os valores de meia-vida foram de 3,1 e 4,0 dias para as respectivas dosagens de 77 e 144 g i.a./100

litros de água. Assim, pode-se observar que os valores de meia-vida foram semelhantes para as duas dosagens nas duas aplicações, podendo serem estabelecidos em 3-4 dias, o que confirma que a velocidade de desaparecimento dos resíduos é independente dos depósitos iniciais, concordando com GUNTHER & BLINN (1955), sendo que os resultados são semelhantes aos de IWATA *et alii* (1985) em laranjas.

Ambos os tratamentos, na primeira aplicação, tiveram quocientes de redução dos resíduos semelhantes entre as duas amostragens consecutivas, indicando que a quantidade de depósito inicial de clorpirifos em, cascas de pepino não é importante em velocidade de desaparecimento dos seus resíduos, concordando com GUNTHER (1969), no que se refere ao desaparecimento dos resíduos seguirem uma reação cinética de primeira ordem.

Baseando-se nas informações de COFFIN (1964), SMITH (1966) e MEIKLE *et alii* (1983) a rápida diminuição nos níveis de resíduos de clorpirifos deve-se principalmente a fatores atmosféricos, como altas temperaturas causando volatilização, bem como: fotodecomposição e ao rápido crescimento dos frutos.

Na polpa, não foram detectados resíduos sequer ao nível de detecção do método (0,02 ppm) em ambas dosagens estudadas, verificando-se, dessa forma, que a casca (espessura média de $2,68 \pm 1,90$ (Tabela 5), funciona como uma eficiente barreira contra a penetração do inseticida e

que essa, é, assim, improvável, pelo menos ao nível do limite de detecção do método (0,02 ppm).

Como as tolerâncias para os pesticidas em pepino são estabelecidas com base no fruto todo (RESÍDUOS de defensivos..., 1984), os resíduos podem ser calculados a partir da porcentagem da casca nos frutos que é de 20% (Tabela 6) e, assim, compor os seus níveis a partir da participação porcentual de casca e da polpa, multiplicando-se os níveis de resíduos da casca por 0,20.

4.3. Resíduos de fenitrothion em casca e polpa de pepino 'Caipira'

Os resultados referentes aos resíduos de fenitrothion são apresentados nas Tabelas 7 e 8 e nas Figuras 13 e 14.

Os valores dos depósitos de fenitrothion em casca logo após a primeira pulverização foram de 2,05 e 4,70 ppm para as dosagens de 150 e 300 g i.a./100 litros de água, respectivamente, e na segunda pulverização foi de 1,78 e 4,61 ppm para as mesmas dosagens, o que dá uma proporção entre os dois tratamentos de 2,29 na primeira aplicação e na segunda de 2,59, concordando com a observação da WHO citada por PIZANO (1988), já discutida anteriormente para clorpirifos.

Tabela 5. Avaliações da espessura das cascas de pepino (mm).

Espessura das cascas (mm) (100 amostras)			
1,7	1,5	2,6	2,2
6,0	2,4	2,0	1,6
1,9	1,9	1,9	2,7
1,4	2,2	2,9	1,4
2,6	2,4	1,3	2,2
8,0	2,3	6,0	2,6
1,8	1,2	9,0	1,7
2,6	6,0	6,0	2,3
4,0	1,7	1,8	1,2
1,2	2,2	1,3	6,0
1,5	9,0	2,4	1,8
1,7	1,8	8,0	9,0
1,1	2,0	1,8	2,4
1,7	2,5	1,3	1,3
6,0	2,5	2,5	1,6
6,0	1,5	2,2	1,0
2,2	1,9	1,6	1,6
1,6	2,9	1,0	3,3
1,7	2,9	2,8	2,0
3,0	2,9	1,0	1,7
2,3	1,0	1,8	1,5
1,5	3,8	1,6	3,0
1,1	3,3	1,8	1,5
2,0	2,2	8,0	1,1
1,7	4,0	1,8	2,8
Média	2,68 ± 1,90 mm		

Tabela 6. Peso das cascas e polpas de pepino.

Casca	Polpa
39	156
51	157
45	320
32	356
48	153
50	131
51	174
32	133
48	198
43	349
47	136
45	134
57	290
61	318
61	138
47	237
33	232
50	127
64	151
61	260
56	179
54	193
57	214
62	118
62	169
51	115
54	181
48	111
46	231
57	222
Média 50,40±8,68g	196,1±70,66g

Tabela 7. Resíduos de fenitrothion em casca e polpa de pepino "Caipira" provenientes de plantas tratadas com 150 g i.a./100 litros de água (tratamento A) e 300 g i.a./100 litros de água (tratamento B). 1a. pulverização.

Dias após a aplicação	Tratamento	Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm) (m ± dp)
			1	2	3	
0	A	Casca	2,44	1,67	2,04	2,05 ± 0,31
		Polpa	ND ^a	0,02	ND	0,02
	B	Casca	5,09	4,30	4,71	4,70 ± 0,32
		Polpa	0,02	0,04	ND	0,03 ± 0,01
3	A	Casca	0,10	0,12	0,06	0,09 ± 0,02
		Polpa	ND	ND	ND	ND
	B	Casca	0,53	0,53	0,42	0,49 ± 0,05
		Polpa	ND	ND	ND	ND
8	A	Casca	ND	ND	ND	ND
		Polpa	ND	ND	ND	ND
	B	Casca	ND	ND	ND	ND
		Polpa	ND	ND	ND	ND

(a) ND = Não detectável, ou resíduos inferiores a 0,02 ppm

Tabela 8. Resíduos de fenitrothion em casca e polpa de pepino "Caipira" provenientes de plantas tratadas com 150 g i.a./100 litros de água (tratamento A) e 300 g i.a./100 litros de água (tratamento B). 2a. pulverização.

Dias após a aplicação	Tratamento	Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm) (m ± dp)
			1	2	3	
0	A	Casca	1,61	1,68	2,06	1,78 ± 0,20
		Polpa	ND ^a	ND	ND	ND
	B	Casca	5,42	2,70	5,71	4,61 ± 1,35
		Polpa	ND	ND	ND	ND
8	A	Casca	ND	0,04	ND	0,04
		Polpa	ND	ND	ND	ND
	B	Casca	0,02	0,02	ND	0,02
		Polpa	ND	ND	ND	ND
14	A	Casca	ND	ND	ND	ND
		Polpa	ND	ND	ND	ND
	B	Casca	ND	ND	ND	ND
		Polpa	ND	ND	ND	ND

(a) ND = Não detectável, ou resíduos inferiores a 0,02 ppm.

Figura 13. Curvas de degradação de fenitrotion em casca de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 150 g i.a./100 litros de água. 1a. pulverização (curva A). 2a. pulverização (curva B).

Figura 14. Curvas de degradação de fenitrotion em casca de pepino 'Caipira' provenientes de plantas tratadas com 300 g i.a./100 litros de água. 1a. pulverização (curva A). 2a. pulverização (curva B).

Os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8 mostram que houve uma redução dos níveis de resíduos na casca em 90 e 96% para as dosagens maior e menor, respectivamente, aos 3 dias após a primeira pulverização; aos 8 dias os resíduos foram detectados em apenas 3 amostras de casca. Estes resultados são semelhantes aos de JOIA & KALRA (1974) em quiabo, AL-SAMARRAIE *et alii* (1989) em tâmaras e HANDA *et alii* (1989) em couve-flor e repolho, que também apresentaram uma rápida degradação do inseticida.

Da mesma maneira que ocorreu com clorpirifos, a rápida diminuição dos níveis de resíduos (Figura 13 e 14) mostram que não é possível a distinção dos dois tipos de curvas (de degradação e de persistência) e sim a presença única de uma curva de degradação, correspondendo a curva A da Figura 1 de GUNTHER (1969).

Com base nas Figuras 13 e 14 os valores de meia-vida de degradação de fenitrothion foram de um dia para ambas as dosagens nas duas aplicações, confirmando, da mesma maneira, como o clorpirifos, que a velocidade de desaparecimento dos resíduos é independente dos depósitos iniciais, de acordo com GUNTHER & BLINN (1955), e sendo semelhante aos resultados de HANDA *et alii* (1989) em couve-flor.

Ambos os tratamentos, nas duas pulverizações, tiveram quocientes de redução semelhantes entre duas amostragens consecutivas, indicando que a quantidade de depósito inicial de fenitrothion em cascas de pepino não é importante

na velocidade de desaparecimento de resíduos, como da mesma maneira que o clorpirifos segue uma reação cinética de primeira ordem, como explicado por GUNTHER (1969).

O desaparecimento dos resíduos dos dois inseticidas foram rápidos mas os de fenitrothion foram menos persistentes, o que é comentado por CAVERO (1985). Embora as pressões de vapor de ambos inseticidas sejam baixas, SMITH (1966) explica que clorpirifos desaparece rapidamente por volatilização; a radiação ultravioleta da luz solar como cita GREENHALGH & MARSHALL (1976) e SMITH (1966), bem como o rápido crescimento dos frutos, COFFIN (1964), podem também ser responsáveis pela dissipação dos resíduos.

Como pode ser observado, (Tabela 5), houve detecção de resíduos de fenitrothion na polpa de algumas amostras da colheita realizada logo após a primeira aplicação, indicando uma rápida penetração e em níveis variáveis de 0,02 a 0,04 ppm. Isso significa que houve penetração do inseticida através das cascas dos frutos, e que embora essa penetração seja um fato, ela o é em níveis muito baixos, muito provavelmente, com efeitos toxicológicos insignificantes.

Da mesma maneira que foi discutida para clorpirifos, os resíduos de fenitrothion também podem ser calculados a partir da porcentagem da casca nos frutos que é de 20% e assim estimar os resíduos para a fruta toda, multiplicando-se os valores por 0,20. Desta maneira, verifica-se

que a dosagem de 150 g i.a./100 litros de água apresentou níveis de resíduos inferiores a tolerância estabelecida pela legislação que é de 0,5 ppm (GELMINI & NOVO, 1987), mesmo logo após a aplicação, já para a dosagem de 300 g i.a./100 litros de água, os resíduos estimados para a fruta toda atinge a tolerância estabelecida em 0,5 ppm três dias após a aplicação. Certamente a observação do período de carência de 14 dias (GELMINI & NOVO, 1987) resultará na ocorrência de níveis de resíduos tóxicos perfeitamente dentro dos limites estabelecidos pela legislação, o que ressalta a importância da observação da boa prática agrícola.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos na presente pesquisa, concluiu-se que:

a. O método analítico empregado para análise dos resíduos de clorpirifos e fenitrothion em casca e polpa de pepino revela-se adequado, permitindo detecção de 0,02 ppm de resíduos dos dois inseticidas, em ambos os substratos;

b. Os valores de meia-vida de clorpirifos variam de 3 - 4 dias, considerando-se as duas aplicações e ambas as dosagens; o de fenitrothion, é de um dia, também nas duas aplicações e em ambas as dosagens, indicando que os resíduos de clorpirifos são um pouco mais persistentes que os de fenitrothion;

c. Os resíduos dos dois inseticidas na casca, apresentam uma rápida degradação; o fenitrothion 8 dias

após as aplicações e clorpirifos aos 14 dias, apresentam resíduos abaixo do limite de detecção do método (0,02 ppm);

d. Os resíduos de clorpirifos na polpa dos frutos, após as aplicações são inferiores aos limites de detecção do método analítico empregado, indicando que a casca funciona como uma barreira eficiente contra a penetração do inseticida;

e. São detectados resíduos de fenitrothion na polpa logo após a primeira aplicação, indicando que o inseticida possui a capacidade de penetrar rapidamente na casca; entretanto, essa penetração se dá em níveis muito baixos e, provavelmente, de significado toxicológico insignificante, reduzindo-se para abaixo do limite de detecção do método nos levantamentos seguintes;

f. No fruto, os resíduos de fenitrothion, aos três dias após a aplicação, apresentam-se abaixo da tolerância de 0,5 ppm estabelecida pela legislação, para as cucurbitáceas;

g. Tendo sido a presente pesquisa feita com pepino tipo salada, fica evidenciado que o descascamento é uma forma de se eliminar a contaminação dos pesticidas estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SAMARRAIE, A.I.; AL-HAFDH, E.; ABDUL-MAJED, K.; BASUMY, M.A. The chemical control of the lesser date moth, *Batrachedra amydraula* Meyr., and residue levels of organophosphate insecticides in dates. **Pesticide Science**, Oxford, **25**: 227-30, 1989.
- AMBRUS, A. Sampling for the determination of pesticide residues. In: JOINT FAO/WHO COURSE ON PESTICIDE RESIDUE ANALYSIS, Eger, 1983. **Pesticide residue analysis; proceedings**. Copenhagen, WHO; Rome, FAO, 1984. p.9-44.
- BARBOSA, A. A proteção das hortaliças com piretróides sintéticos. **Horticultura Brasileira**, Brasília, **2**(1): 3-5, 1984.
- BOLETIM ANUAL CEAGESP - 1989. São Paulo, CEAGESP, 1989. 114p.
- BRAUN, H.E.; McEWEN, F.L.; FRANK, R. Residues of clorpirifos and leptophos in three field-treated vegetable crops. **Canadian Journal of Plant Science**, Ottawa, **55**: 133-7, Jan. 1975.

- CAMPOS, T.B. & TAKEMATSU, A.P. Ocorrência do díptero minador em diversas culturas no Estado de São Paulo, *Liriomyza huidobrensis* Blanchard, 1926 (Diptera, Agromyzidae). *O Biológico*, São Paulo, 48(2): 39-41, 1982.
- CAVERO, E.S. *Inseticidas e acaricidas: toxicologia; receituário agrônomo*. 2. ed. Piracicaba, Livroceres, 1985. 412p.
- COBBE, R.V. Reavaliando as hortaliças. *Horticultura Brasileira*, Brasília, 1(2): 10-7, nov. 1983.
- COFFIN, D.E. Residues of parathion, methyl parathion, EPN, and their oxons in Canadian fruits and vegetables. *Residue Reviews*, Berlin, 7: 61-73, 1964.
- COSTA, A.S.; CARVALHO, A.M.; SILVA, D.M. da. Dípteros minadores de folhas como importantes pragas de plantas econômicas em São Paulo. *Bragantia*, Campinas, 20(22): 101-5, 1961.
- DEMATTE, M.E.S.P. Comportamento de cultivares de pepino (*Cucumis sativus* L.) em duas épocas de semeadura. Piracicaba, 1978. 109p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).
- DUPUIS, G. Pesticide residues in citrus. In: CIBA GEIGY AGROCHEMICALS. *Citrus*. Basle, 1975. p.81-8 (Technical Monographs, 4).
- EBELING, W. Analysis of the basic processes in the deposition, degradation, persistence, and effectiveness of pesticides. *Residue Reviews*, Berlin, 3: 35-163, 1963.

- FILGUEIRA, F.A.R. **ABC da olericultura: guia da pequena horta.** São Paulo, Ceres, 1987. 164p.
- FRANÇA, H.F.; CORDEIRO, C.M.T.; GIORDANO, L.B. Controle da broca das cucurbitáceas em pepino. **Horticultura Brasileira**, Brasília, 3(2): 47-53, 1985.
- FUNDAÇÃO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Def - Global II; resíduos de defensivos agrícolas em frutas, hortaliças, arroz, trigo, soja e grãos importados.** Porto Alegre, 1986. 66p.
- 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.; VENDRAMIM, J.D. **Manual de entomologia agrícola.** 2.ed. São Paulo, Agronômica Ceres, 1988. 639p.
- GARTRELL, M.J.; CRAUN, J.C.; PODREBARAC, D.S.; GUDERSON, E. Pesticides, selected elements and other chemicals in infant and toddler diet samples, October 1980 - March 1982. **Journal of Association Official Analytical Chemistry**, Arlington, 69(1): 123-61, Jan/Feb. 1986.
- GELMINI, G.A. & NOVO, J.P.S. **Defensivos agrícolas, informações básicas e legislação.** Campinas, Fundação Cargill, 1987. 577p.
- GIANNOTI, O. O problema do controle químico e os resíduos de inseticidas. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE ENTOMOLOGIA, 1., Cuzco, 1971. **Anais.** p.47-54.
- GRAY, H.E. DURSBAN... A new organo-phosphorus insecticide. **Dow to Earth**, Midland, 21(3): 2, 1965.

- GREENHALGH, R. & MARSHALL, W.D. Ultraviolet irradiation of fenitrothion and the synthesis of the photolytic oxidation products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, **24**(4): 708-13, 1976.
- GROPPD, G.A. O controle do "minador das folhas" no Rio e em São Paulo. *Correio Agrícola*, São Paulo (1): 248-9, 1981.
- GUNTHER, F.A. & JEPPSON, L.R. Residues of p-chlorophenyl-p-chlorobenzene-sulfonate (compound k-6451) on and in lemons and oranges. *Journal of Economic Entomology*, College Park, **47**: 1027-32, 1954.
- GUNTHER, F.A. & BLINN, R.C. *Analysis of insecticides and acaricides*. New York, Interscience, 1955. 696p.
- GUNTHER, F.A. Insecticides residues in California citrus fruits and products. *Residue Reviews*, Berlin, **28**: 1-127, 1969.
- HANDA, S.K.; DIKSHIT, A.K.; VERMA, S. Residues of fenitrothion on cauliflower (*Brassica oleraceae* convar *botrytis* var. *botrytis*) and cabbage (*B. oleracea* convar *capitata* var. *capitata*). *Indian Journal of Agricultural Sciences*, New Delhi, **59**(1): 25-7, Jan. 1989.
- HASSAL, K.A. *The chemistry of pesticides: their metabolism, mode of action and uses in crop protection*. London, Macmillan, 1982. 372p.

- IWATA, Y.; WALKER, G.P.; O'NEAL, J.R.; BARKLEY, J.H. Residues of acephate, amitraz, chlorpyrifos and formetanate hydrochloride on and in fruits after low - volume applications to orange trees. *Pesticides Science*, Oxford, 16(2): 172-8, Apr. 1985.
- JAPAN PESTICIDE INFORMATION. Sumithion. In: _____ . *Japanese pesticides guide*. Tokyo, Japan Protection Association, 1987. p.21.
- JOHNSON, M.W.; OATMAN, E.R.; WYMAN, S.A. Effects of insecticides on populations of the vegetable leafminer and associated parasites on fall pole tomatoes. *Journal of Economic Entomology*, College Park, 73(1): 67-72, 1980.
- JOIA, B.S. & KALRA, R.L. Note on the dissipation of ultra-low-volume formulations of endossulfan, fenitrothion, fenthion and malathion on okra. *Indian Journal of Agricultural Sciences*, New Delhi, 44(12): 897-8, Dec. 1974.
- LEUCK, D.B.; BOWMAN, M.C.; BECK, E.W. Durshan insecticide persistence in grass and corn forage. *Journal of Economic Entomology*, College Park, 61(3): 681-90, 1968.
- LEUCK, D.B.; JOHNSON Jr., J.C.; BOWMAN, M.C.; KNOX, F.E.; BEROZA, M. Fenitrothion residues in corn silage and their effects on dairy cows. *Journal of Economic Entomology*, College Park, 64(6): 1934-99, Dec. 1971.
- LORINI, I. & FOERSTER, L.A. Ocorrência e efeito de inseticidas sobre a broca dos frutos (*Diaphania nitidalis*, Stoll) (Lepidoptera: Pyralidae) na cultura do pepino (*Cucumis sativus* L.). *Anais da Sociedade Entomológica do Brasil*, Porto Alegre, 16(1): 145-53, 1987.

LUKE, M.A.; MASUMOTO, H.T.; CAIRNS, T.; HUNDLEY, H.K. Levels and incidence of pesticides residues in various foods and animal feeds analysed by the Luke multiresidue methodology for fiscal years 1982-1986. **Journal of Association Official Analytical Chemistry**, Arlington, 71 (2): 415-33, Mar/Apr. 1988.

MAINI, P.; COLLINA, A.; PASSARINI, I. Residues of chlorpyrifos in various crops II. Residues after field treatment. **Pesticide Science**, Oxford, 3: 533-8, 1972.

MARICONI, F.A.M. **Inseticidas e seu emprego no combate as pragas**. 7.ed. São Paulo, Nobel, 1988. v.1, 305p.

MEIKLE, R.W.; KURIHARA, N.H.; DeVRIES, D.H. Chlorpyrifos: the photodecomposition rates in dilute aqueous solution and on a surface, and the volatilization rate from a surface. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, 12: 189-93, 1983.

MÖLLHOFF, E. Determinación gas cromatográfica de residuos en plantas y muestras de terrenos después de la aplicación de preparados de la série E605 y Agritox®. **Pflanzenschutz - Nachrichten "Bayer"**, Leverkusen, 20(2): 589-606, 1967.

MORAES, G.J.; MAGALHÃES, A.A.; OLIVEIRA, C.A.V. Resistência de variedades de *Vigna unguiculata* no ataque de *Liriomyza sativae* (Diptera: Agromyzidae). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, 16(2): 219-21, 1981.

- OATMAN, E.R. & MICHELBACHER, A.E. The melon leafminer *Liriomyza pictella* (Thomson) (Diptera: Agromyzidae): II Ecological studies. *Annals of the Entomological Society of America*, College Park, 52(1): 83-9,, 1959.
- 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 Queiroz"/USP).
- POE, S.L.; EVERETT, P.H.; SCHUSTER, D.J.; MUSGRAVE, C.A. Insecticidal effects on *Liriomyza sativae* larval and their parasites on tomato. *Journal of the Georgia Entomological Society*, Atlanta, 13(4): 322-7, 1978.
- RESÍDUOS de defensivos em alimentos / avaliação toxicológica / estabelecimento de limites máximos permitidos de resíduos (tolerâncias); aditivos alimentares. In: CURSO SOBRE TOXICOLOGIA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS, 3., São Paulo, 1984. São Paulo, ANDEF, 1984. p.83-103.
- 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 Queiroz"/USP).
- ROUCHAUD, J. & MEYER, J.A. New trends in the studies about the metabolism of pesticides in plants. *Residue Reviews*, Berlin, 82: 1-35, 1982.

- SASSAKI, H.M. & KIMOTO, T. Teste de inseticidas em cultura de pepino (*Cucumis sativus* L.). **Horticultura Brasileira**, Brasília, 4(1): 70, 1986.
- SCARPELLINI, J.R. Seleção hospedeira, danos simulados e controle da mosca minadora de folhas *Liriomyza huidobrensis* (Blanchard, 1926) com produtos químicos fisiológicos na cultura do pepino *Cucumis sativus* L. Piracicaba, 1989. 102p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).
- SHARMA, R.K.; DURAZO, A.; MAYBERRY, K.S. Leafminer control increases summer squash yields. **California Agriculture**, Berkeley, 30(6): 21-2, 1980.
- SMITH, G.N. Basic studies on Dursban insecticide. **Dow to Earth**, Middland, 3: 3-7, 1966.
- SPENCER, E.Y. The significance of plant metabolites of insecticide residues. **Residue Reviews**, Berlin, 9: 153-68, 1965.
- TRYON, E.H.; POE, S.L.; CROMROY, H.L. Dispersal of vegetable leafminer onto a transplant production range. **Florida Entomologist**, Gainesville, 63(3): 292-6, 1980.
- UNGARO, M.T.S.; GUINDANI, C.M.A.; FERREIRA, M.S.; PIGATI, P.; TAKEMATSU, A.P.; KASTRUP, L.F.C., ISHIZAKI, T. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças. **O Biológico**, São Paulo, 46(7): 129-34, 1980.

UNGARO, M.T.S.; GUINDANI, C.M.A.; FERREIRA, M. da S.; BAGDONAS, M. Resíduos de inseticidas clorados e fosforados em frutas e hortaliças (III). *O Biológico*, São Paulo, 53(7/12): 51-6, jul./dez. 1987.

VILLAS BOAS, G.L. Métodos de controle de pragas em hortaliças. *Horticultura Brasileira*, Brasília, 7(1): 3-6, 1989.