RESÍDUOS DE FENITROTION EM FRUTOS, FOLHAS, SOLO E
ÁGUA DE IRRIGAÇÃO EM CULTURA ESTAQUEADA DE TOMATE
(*Lycopersicon esculentum* Mill).

MARCOS APARECIDO PIZANO

Engenheiro agrônomo

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

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

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Agosto - 1997

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - Campus "Luiz de Queiroz"/USP

Pizano, Marcos Aparecido

Resíduos de fenitrothion em frutos, folhas, solo e água de irrigação em cultura
estaqueada de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) / Marcos Aparecido Pizano. -
- Piracicaba, 1997.

115 p.

Tese (doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1997.
Bibliografia.

1. Água de irrigação (contaminação) 2. Resíduo de pesticida 3. Solo
(contaminação) 4. Tomate I. Título

CDD 635.642
628.7462

RESÍDUOS DE FENITROTION EM FRUTOS, FOLHAS, SOLO E
ÁGUA DE IRRIGAÇÃO EM CULTURA ESTAQUEADA DE TOMATE
(*Lycopersicon esculentum* Mill).

MARCOS APARECIDO PIZANO

Aprovada em: 08.10.1997

Comissão julgadora:

Prof. Dr. Gilberto Casadei de Baptista	ESALQ/USP
Prof. Dr. Celso Omoto	ESALQ/USP
Prof. Dr. Keigo Minami	ESALQ/USP
Prof. Dr. Célio Augusto Rugani	IBRC/UNESP
Prof. Dr. Joaquim Gonçalves Machado Neto	FMVAJ/UNESP

PROF. DR. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA
Orientador

À minha esposa VERA LÚCIA e
às minhas filhas JULIANA
e MARIANA,

DEDICO

Aos meus pais, FRANCISCO E IRENE,

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

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

- Às professoras: Dra. Maria José de O. Campos e Dra. Maria Chistina de M. Amorozo, pela revisão nos originais;

- À Sueli Aparecida Marangon, pela inestimável colaboração na digitação dos originais;

- Às secretárias do Depto. de Ecologia da UNESP-Rio Claro, Adriana e Marilene pela correção das citações bibliográficas.

- Ao Sr. Marcos Poletti, pela concessão de área para instalação do campo experimental;

- Aos funcionários e estagiários do Laboratório de Toxicologia de Inseticidas do Departamento de Entomologia-ESALQ/USP, pela colaboração na execução das análises;

- Aos professores do Departamento de Entomologia-ESALQ/USP, pelos ensinamentos e consideração;

- Aos colegas do Departamento de Ecologia da UNESP - Rio Claro, pelo incentivo e amizade;

- Ao colega de trabalho, Prof. Dr. Miguel Petrere, pelas análises estatísticas;

- À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de pessoal de ensino superior - CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pela concessão de bolsa de estudo.

- Às pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito desta jornada.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	xi
SUMMARY.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 Aspectos básicos no estudo de resíduos de agrotóxicos.....	4
2.2 Características do fenitrothion.....	14
2.3 Resíduos de fenitrothion em substratos vegetais.....	23
2.4 Resíduos de fenitrothion no solo.....	30
2.5 Resíduos de fenitrothion em ecossistemas aquáticos.....	38
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1 Limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em frutos de tomateiro.....	45
3.1.1 Reagentes.....	46
3.1.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais.....	46
3.1.3 Marcha analítica.....	47
3.2 Limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em folhas de tomateiro.....	49
3.2.1 Reagentes.....	50
3.2.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais.....	50
3.2.3 Marcha analítica.....	50
3.3 Limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em água.....	52

3.3.1 Reagentes.....	53
3.3.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais.....	53
3.3.3 Marcha analítica.....	53
3.4 Limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em solo.....	54
3.4.1 Reagentes.....	55
3.4.2 Aparelhos, vidrarias e outros materiais.....	55
3.4.3 Marcha analítica.....	56
3.5 Caracterização e condução do experimento de campo.....	57
3.6 Amostragens.....	58
3.7 Análise dos dados.....	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1 Limites de quantificação e porcentagens de recuperação dos métodos analíticos.....	63
4.2 Resíduos de fenitrothion em frutos.....	69
4.3 Resíduos de fenitrothion em folhas.....	78
4.4 Resíduos de fenitrothion no solo.....	86
4.5 Resíduos de fenitrothion na água.....	90
5. CONCLUSÕES.....	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

LISTA DE FIGURAS

Página

- 1 - Curvas de degradação (B) e persistência do malation (1,4 kg PM 25%/380 litros) sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência' (GUNTHER WESTLAKE, 1968 citado por GUNTHER, 1969).....08
- 2 - Curvas de degradação e persistência de resíduos de metil paration e quinalfós em frutos de tomate provenientes de plantas pulverizadas com 75 e 90g de ingrediente ativo/100 litros de água, respectivamente (RIGITANO, 1982).....10
- 3 - Curva teórica da dissipação de inseticidas no solo (EDWARDS, 1966).....13
- 4 - Cromatogramas da fortificação de 0,01 ppm de frutos.....65
- 5 - Cromatogramas da fortificação de 0,01 ppm de folhas.....66
- 6 - Cromatogramas da fortificação de 0,005 ppm de água.....67
- 7 - Cromatogramas da fortificação de 0,01 ppm de solo.....68

- 8 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrothion em frutos de tomateiro. Tratamento A (100 g i.a./100 litros - uma aplicação).....71
- 9 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrothion em frutos de tomateiro. Tratamento B (200 g i.a./100 litros - uma aplicação).....72
- 10 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrothion em frutos de tomateiro. Tratamento C (100 g i.a./100 litros - quatro aplicações).....73
- 11 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro. Tratamento A (100 g i.a./100 litros - uma aplicação).....80
- 12 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro. Tratamento B (200 g i.a./100 litros - uma aplicação).....81
- 13 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro. Tratamento C (100 g i.a./100 litros - quatro aplicações).....82

LISTA DE TABELAS

Página

1. Porcentagens de recuperação dos métodos de análises de resíduos de fenitrothion em fruto e folha de tomateiro, solo e água.....	64
2. Resíduos de fenitrothion em frutos de tomateiro.....	70
3. Equações de regressão obtidas para os diversos tratamentos em frutos, seus respectivos coeficientes de explicação (R^2) e os pontos de intersecção das retas (PIR).....	74
4. Dados de análise de covariância dos resíduos de fenitrothion em frutos de tomateiro.....	74
5. Resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro.....	79
6. Equações de regressão obtidas para os diversos tratamentos em folhas, seus respectivos coeficientes de explicação (R^2) e os pontos de intersecção das retas (PIR).....	83

7. Dados de análise de covariância dos resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro.....	83
8. Dados de análise de covariância dos resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro.....	83
9. Resíduos de fenitrothion no solo.....	87
10. Resíduos de fenitrothion na água de irrigação.....	91

RESÍDUOS DE FENITROTION EM FRUTOS, FOLHAS, SOLO E ÁGUA DE
IRRIGAÇÃO EM CULTURA ESTAQUEADA DE TOMATE (*Lycopersicon
esculentum* Mill).

Autor: MARCOS APARECIDO PIZANO

Orientador: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a degradação e persistência dos resíduos de fenitrotion (Sumithion 500 CE) em frutos e folhas de tomateiro estaqueado, bem como no solo e na água de irrigação por sulcos.

O experimento foi instalado em área representativa do Estado de São Paulo, localizada em Capivari-SP, quando as plantas tinham 90 dias após o transplante das mudas, e constou de quatro tratamentos (com três repetições): (1) uma aplicação de fenitrotion em dosagem simples, de 100 g i.a./100 litros de água, (2) uma aplicação em dosagem dobrada, de 200 g i.a./100 litros de

água, (3) quatro aplicações espaçadas de sete dias, na dosagem simples e (4) testemunha. A aplicação nos tratamentos com apenas uma aplicação foi realizada no mesmo dia da última aplicação do tratamento 3. As amostras de frutos e folhas foram colhidas um dia antes da aplicação conjunta (-1) e ao zero, um, dois, três, cinco, sete e 14 dias após. As amostras de solo foram colhidas ao -1, zero, dois, cinco e 14 dias após a aplicação (DAA) e as de água, ao -1, um, três e sete DAA.

Os valores de meia-vida de degradação de fenitrothion em frutos e folhas, foram: 1,6 a 1,9 e 0,7 a 0,8 dia, respectivamente, mostrando uma diminuição mais rápida dos resíduos em folhas, apesar do maior depósito ocorrido nestas. As meias-vida de persistência foram semelhantes para os dois substratos: 4,2 a 7,3 e 5,6 a 6,2 dias, respectivamente.

Os resíduos encontrados nos frutos logo após a aplicação, foram menores que a tolerância oficial (0,5 ppm) para os tratamentos que utilizaram 100 g i.a./100 litros, em uma, ou quatro pulverizações espaçadas de sete dias. Uma única aplicação de 200 g i.a./100 litros resultou em resíduos menores que 0,5 ppm, desde um dia após aplicação.

Foram detectados resíduos de fenitrothion no solo e água de irrigação por sulcos, mostrando que estes compartimentos do ambiente são contaminados, pela aplicação nas plantas.

FENITROTHION RESIDUES IN FRUITS, LEAVES, SOIL AND
IRRIGATION WATER OF THE STAKED TOMATOES (*Lycopersicon*
esculentum Mill) CROPS

Author: MARCOS APARECIDO PIZANO

Advisor: Prof. Dr. GILBERTO CASADEI DE BAPTISTA

SUMMARY

The objectives of this work were to study the fenitrothion residues (Sumithion 500 CE) behaviour in fruits and leaves of staked tomatoes as well in the soil and irrigation water in trenches.

The experiment was carried out in Capivari (SP) township, a traditional tomato production area, starting 90 days after transplantation and consisted of four treatments (with three replications each): (1) one application of fenitrothion in single dosage of 100 g a.i./100l of water, (2) one application of fenitrothion in double dosage of 200 g a.i./100l of water, (3) four applications of the simple dosage, spaced in time, each seven days and (4) the control. The application of treatments (1) and (2) was in the same day of the last application of treatment (3). Samples of fruits and leaves were collected one day before the concomitant application -1, zero, one, two, three,

five, seven and 14 days after. Soil samples were collected at -1, zero, two, five and 14 days after application (DAA) and water at -1, one, three and seven DAA.

The half-lives degradation values of fenitrothion in fruits and leaves, were: 1.6 to 1.9 and 0.7 to 0.8 day, respectively, showing a more rapid residual decrease in leaves despite of their higher deposit. The persistence half-lives were similar for both substrates: 4.2 to 7.3 and 5.6 to 6.2 days, respectively.

The residues found in fruits just after application, were lower than the adopted legal tolerance (0.5 ppm) for the treatments which utilized 100 g a.i./100l, in one, or four application spaced each seven days. One application of 200 g a.i./100l (treatment 2) resulted in residues lower than 0.5 ppm, one day after application.

Fenitrothion residues were detected in the soil and irrigation water, showing that these compartments are contaminated due to the application on the plants.

1. INTRODUÇÃO

A cultura do tomateiro (*Lycopersicon esculentum* Mill), é largamente difundida em todo o mundo, sendo no Brasil a hortaliça de maior interesse econômico e social pelas grandes áreas cultivadas, tanto para o consumo "in natura" como para o processamento industrial. Segundo Makishima (1991), em 1989 o Brasil foi o oitavo maior produtor mundial com 2,3 milhões de toneladas. Em geral, o produto para mercado é obtido de culturas estaqueadas com elevado rendimento por área (Leite et al., 1990).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (1996), a safra de 1995 apresentou área colhida de 61570 ha com produção de 2.700.197 toneladas e rendimento médio de 43.856 kg/ha, sendo o Estado de São Paulo responsável por 31% da produção nacional.

Quanto ao tomate para mercado, ainda segundo Makishima (1991), em 1991 as estimativas indicaram que os maiores Estados produtores são: São Paulo, Minas Gerais e Bahia com produções de 475.000, 294.000 e 130.000 toneladas, respectivamente.

Uma das premissas da agricultura moderna é a busca do maior retorno econômico e para tanto, todos os fatores de produção devem ser empregados racionalmente. Entre estes, encontra-se o manejo integrado de pragas,

sendo que o método de controle químico é um componente importante em muitos programas de manejo. Apesar dos benefícios trazidos pela utilização de inseticidas, sua aplicação resulta na contaminação das partes tratadas e do ambiente.

Para obtenção de produtividades econômicas, a cultura do tomateiro é muito exigente em tratamentos fitossanitários, visando o controle de diversas pragas que ocorrem desde a sementeira até a colheita dos frutos (Barbosa & França, 1980), além do controle de doenças.

Após a aplicação de um agrotóxico, seus resíduos podem ser encontrados nos vários compartimentos do agrossistema do tomateiro. Assim, deve-se conhecer o comportamento deles nos frutos para que estes não ultrapassem o seu valor máximo legalmente permitido (tolerância) por ocasião da colheita. Nas folhas os resíduos podem permanecer como fonte de contaminação ambiental pela sua lavagem, ou mesmo através da sua incorporação no solo ao término da exploração da cultura.

Uma parte do inseticida aplicado nas plantas pode atingir o solo e aí exercer efeitos tóxicos ou não em organismos não visados. Também a água, utilizada na irrigação por sulcos, pode apresentar resíduos dos produtos, principalmente através da lavagem da superfície do solo. Desta maneira, eles serão transportados para fora da área tratada, alcançando represas e/ou outros corpos de água, podendo causar efeitos adversos em organismos aquáticos.

A falta de informações a respeito do comportamento de agrotóxicos utilizados na cultura do tomateiro motivou o desenvolvimento da presente pesquisa, a qual teve por objetivos:

a: Estudar a viabilidade dos métodos de análise de resíduos de fenitrothion em frutos e folhas de tomateiro, solo e água;

b: Avaliar os níveis de resíduos de fenitrothion em frutos, folhas, solo sob as plantas e água de irrigação na cultura estaqueada de tomate;

c: Determinar os valores de meia-vida de degradação e persistência desse produto em frutos e folhas;

d: Relacionar seus níveis de resíduos no fruto com a tolerância e período de carência estabelecidos por lei.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aspectos básicos no estudo de resíduos de agrotóxicos

A utilização de controle químico de pragas é um componente da cultura tecnológica da humanidade atual. O uso de agrotóxicos tem trazido benefícios reais, tais como: aumento na produção de alimentos e fibras, proteção dos produtos armazenados e proteção de milhões de pessoas através da prevenção de certas doenças. Entretanto, estes benefícios são parcialmente comprometidos por importantes danos ambientais, como: efeito na vida selvagem e interferência em alguns processos ecológicos, entre outros (Freedman, 1989).

Alguns segmentos da sociedade estão convencidos de que o método de controle químico continuará a desempenhar papel importante nos programas de controle de pragas e doenças nas próximas décadas (Freedman, 1989; Raetano, 1991).

A decisão de emprego de determinado agrotóxico deve ser acompanhada de prévio conhecimento de seu comportamento no ambiente e no material tratado. Por outro lado, é inevitável a ocorrência de resíduos nas superfícies que receberam aplicação desse produto, mesmo que em quantidade pequenas. Deste modo, Rouchaud & Meyer (1982) citam que os agrotóxicos geralmente penetram nos tecidos da planta, mesmo que apenas nas camadas

subcuticulares. Também comentam, que os produtos que não penetram nos tecidos, permanecem na superfície da planta, sendo fotodecompostos, perdendo-se por volatilização e lavagem pelas chuvas.

Outro aspecto relevante refere-se a deposição dos produtos aplicados em locais não desejados, como áreas adjacentes e o próprio solo (Freedman, 1989). Neste sentido, a tecnologia de aplicação tem um papel fundamental na distribuição dos produtos dentro dos agrossistemas, (Ebeling, 1963; Matuo, 1990).

Os termos depósito e resíduo não são sinônimos e sim duas fases complementares por que passam os agrotóxicos após aplicados. Assim, Gunther (1969) que depósito é a quantidade do produto químico inicialmente colocada na superfície da planta, enquanto resíduo refere-se ao material sobre ou no interior do substrato após o início da atuação dos processos de penetração e degradação do composto. Neste sentido, Gallo et al. (1978) citam que um "depósito" torna-se um "resíduo" tão logo seja afetado por lavagem, conversões metabólicas ou outros processos de alteração que causam a diminuição na quantidade do composto.

A grandeza dos depósitos iniciais e consequentemente os níveis de resíduos finais são influenciados por vários fatores. Dupuis (1975) cita que 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 aplicação, incluindo época, número de aplicações, tempo entre última aplicação e amostragem, formulação usada, condições climáticas, morfologia e fisiologia da planta. Gunther et al. (1977) observaram aumento na dissipação de inseticidas

organofosforados em condições quentes e úmidas. Raetano & Batista (1995) citam que temperaturas altas e ocorrência de chuvas interferem largamente no comportamento dos resíduos de fentoato em cultura de tomate, favorecendo sua rápida degradação.

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

De acordo com Mulla et al. (1981), as propriedades físico-químicas dos agrotóxicos como hidro ou lipossolubilidade, coeficiente de partição, adsorção ou químio-sorção, pressão de vapor e volatilização determinam o destino final dos resíduos nas porções vivas e não-vivas dos sistemas.

Segundo Spencer et al. (1973), a volatilização e o transporte da fase de vapor são importantes na dissipação e movimento de muitos agrotóxicos no solo, planta e sistemas de água. A pressão de vapor é o parâmetro chave que controla o comportamento da volatilização do produto e sua interação com outras propriedades físicas básicas, tais como: solubilidade em água, adsorção e persistência, podendo ser usada para

estimar a taxa de volatilização relativa em condições ambientais.

Spencer & Cliath (1983) citam que a propensão de um resíduo de agrotóxico em volatilizar-se é diretamente dependente de sua solubilidade em água e pressão de vapor. A pressão de vapor de muitos produtos aumenta três a quatro vezes a cada 10° C de acréscimo na temperatura. Neste sentido, Ebeling (1963) diz que aumentos de umidade causam aumento nas taxas de volatilização dos produtos em seu vários substratos.

A quantidade de pesticida depositada e a uniformidade de sua distribuição dependem, em grande parte, do tipo de equipamento utilizado para a aplicação (Ebeling, 1963; Matuo, 1990).

A influência da formulação sobre o depósito inicial dos defensivos é discutida por Gunther (1969), que exemplifica a ocorrência de depósitos maiores na formulação concentrado emulsionável para alguns produtos e na de pó-molhável para outros.

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

Após a deposição do agrotóxico na superfície de uma planta, parte deste material perde-se rapidamente, sendo que a porção remanescente pode apresentar penetração no substrato. A Figura 1 ilustra este comportamento, de acordo com Gunther (1969). A segmento **B**, denominado curva

Figura 1 - Curvas de degradação (B) e persistência (C) do malation (1,4 kg PM 25%/380 litros) sobre e no interior de cascas de laranjas 'Valência' (GUNTHER & WESTLAKE, 1968 citado por GUNTHER, 1969).

de degradação, representa o desaparecimento do produto inicialmente aplicado (ainda presente parcialmente na superfície) pelos processos de perda do depósito, ação de fatores atmosféricos e ataque metabólico; enquanto o segmento **C**, denominado curva de persistência, representa o produto persistente, mas ainda vagarosamente degradado através de ataque metabólico por agentes no interior dos tecidos, nesse caso, casca de laranja. Ainda, o mesmo autor cita que os processos de degradação e de persistência geralmente seguem uma reação cinética de primeira ordem, permitindo assim, que suas respectivas curvas sejam plotadas semilogaritmicamente como linhas retas do logaritmo do valor do resíduo (em ppm) contra intervalos de tempo decorridos desde o tratamento, como exemplificado nas Figuras 1 e 2. Os resíduos na casca de frutas cítricas, geralmente exibem um comportamento curvilíneo não simétrico com escala aritmética e duas linhas retas que se interceptam em escala semilogarítmica (Figura 1). De acordo com os dados de Rigitano (1982), em frutos de tomate, os resíduos de organofosforados parecem comportar-se de maneira semelhante, ou seja, apresentam curvas de degradação e de persistência (Figura 2).

De acordo com Gunther & Blinn (1955) parecem existir dois tipos principais de resíduos em plantas e em solos. Estes são designados de degradantes e persistentes. Resíduos degradantes, representados pelo segmento **B** da Figura 1, tendem a desaparecer ou degradar em diferentes níveis para cada composto e cada cultivar, os quais são, aproximadamente, funções diretas das concentrações aplicadas. Porém, de acordo com Gunther (1969), as porcentagens ou decréscimos fracionais dos resíduos com o tempo são independentes, tanto da concentração inicial como

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

das grandezas do depósito. Do mesmo modo, os resíduos persistentes, representados pelo segmento C da Figura 1, também desaparecem ou são degradados a taxas constantes, porém menores, variando entre substâncias e algumas vezes entre cultivares.

Quanto à penetração dos produtos, Gunther & Jeppson (1954) e Gunther & Blinn (1955) distinguem três categorias de resíduos: extra-cuticulares, cuticulares e sub-cuticulares. Os primeiros são os resíduos aderentes à camada de cera (depósito superficial); os segundos são os resíduos incrustados ou dissolvidos nela e os últimos são aqueles presentes abaixo desta camada. Já Khan (1982) cita que os resíduos de pesticidas absorvidos e translocados nos tecidos de plantas podem estar presentes em três possíveis formas: resíduos facilmente extraíveis, conjugados à componentes naturais das plantas e não extraíveis, ou resíduos incorporados aos constituintes das plantas.

De acordo com Gallo et al. (1978), os depósitos podem ser facilmente removidos por lavagens. Já os resíduos cuticulares podem ser removidos por lavagem e raspagem. Resíduos sub-cuticulares não podem ser eliminados ou mesmo diminuídos por meios mecânicos, exceto em poucos casos como descascando laranjas ou bananas, onde a penetração é usualmente restrita, em sua maior parte, nas cascas das frutas.

A casca da laranja é uma eficiente barreira à penetração de resíduos de inseticidas na polpa do fruto (Rigitano, 1979; Camargo, 1980; Bertolotti, 1985 e Pizano, 1988). No entanto, Raetano (1991) verificou que a lavagem dos frutos de tomate aos três dias após uma pulverização com fentoato, não mostrou diferença na remoção dos resíduos, comparativamente aos frutos que não foram

lavados, mostrando, desse modo, a forte aderência dos resíduos à película dos frutos. Este mesmo autor cita que a penetração dos agrotóxicos pela película dos frutos é pouco conhecida, isto talvez pela dificuldade em separá-la da polpa por métodos que não envolvam altas temperaturas.

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

Os estudos sobre resíduos de agrotóxicos no solo tornam-se complexos em função das inúmeras variáveis existentes neste substrato, mas basicamente as curvas de desaparecimento de inseticidas no solo assemelham-se àquelas postuladas por Gunther & Blinn (1955) para o desaparecimento de inseticidas sobre e no interior de tecidos vegetais (Edwards, 1966). Na Figura 3 é apresentada a curva teórica de dissipação de inseticidas no solo.

Outros conceitos toxicológicos importantes do ponto de vista de resíduos são: tolerância e intervalo de

Figura 3 - Curva teórica da dissipação de inseticidas no solo (EDWARDS, 1966).

segurança. A tolerância ou limite máximo de resíduo é a quantidade máxima de resíduo de um agrotóxico tolerada no alimento, como decorrência de sua aplicação adequada, numa fase específica desde a sua produção até o consumo, expressa em partes (em peso) do produto e/ou seus derivados por um milhão de partes (em peso) do alimento (ppm). Como intervalo de segurança ou período de carência, entende-se "o intervalo de tempo, expresso em dias entre a última aplicação do produto 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" (Associação Nacional de Defensivos Agrícolas - ANDEF, 1984). Segundo Dupuis (1975), o estabelecimento do período de carência é benéfico para o agricultor, pois se este seguir as recomendações, muito provavelmente seus produtos não apresentarão problemas de resíduos para o consumidor.

2.2 Características do fenitrothion

Segundo Gelmini (1991), o inseticida fenitrothion apresenta as seguintes características:

a: Nome técnico ou comum: fenitrothion

b: Nome comercial: Sumithion (R), Folithion (R)

c: Nome químico: 0,0 di-metil-0-(3-metil-4-nitrofenil)-tiofosfato; ou fosfotioato de 0,0-dimetil-0(3-metil-4-nitrofenila); ou tionofosfato de 0,0-dimetil-0-4-nitro-m-tolila.

d: Fórmula bruta: $C_9H_{12}NO_5PS$

e: Classe: inseticida fito-zoosanitário organofosforado

f: Classificação toxicológica: para a formulação CE (concentrado emulsionável) = II (até 850 g/l).

g: Persistência e degradação no ambiente: o ingrediente ativo possui uma persistência curta no ambiente.

h: Deslocamento no ambiente: o produto apresenta um deslocamento pequeno para as regiões vizinhas.

i: Modalidade de emprego: aplicação em partes aéreas de alho, cebola, trigo, arroz, milho, frutos (exceto nozes), hortaliças, feijão, batata, algodão, amendoim, soja, cacau, café, pastagem, centeio, no tratamento de grãos armazenados e farelo de trigo.

Sua fórmula estrutural plana é:

Miyamoto (1974) cita que o ponto de fusão é $0,3^{\circ}\text{C}$, ponto de ebulição é 140°C e que é um produto insolúvel em água, solúvel em álcoois, ésteres, cetonas e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Também é estável em solução ácida fraca, mas é instável em condições alcalinas (meia-vida de 120 minutos a 40°C em hidróxido de sódio 0,01N) e decompõe-se em 3-metil-4-nitrofenol e 0,0-dimetilfosforotioato.

Sua pressão de vapor é de 5×10^{-5} mm Hg a 25° C (Barceló et al., 1991). A solubilidade em água é de 30 mg/l (Beltran et al., 1993; Barceló et al., 1994; Lacortes & Barceló, 1994). Segundo Suntio et al. (1988) o log K_{ow} de fenitrothion é 3,4 e a constante da lei de Henry (HCL) é 0,0036 Pa m^3/mol ; o autor menciona que as substâncias com valor de HCL menor que 1 são muito pouco voláteis quando em solução aquosa. Kawata et al. (1994) avaliaram os resíduos de fenitrothion presentes no ar em área de gramado que recebeu aplicação de 5 kg/ha do inseticida. A concentração máxima foi detectada no período de duas horas após a aplicação ($470 \text{ ng}/m^3$), sendo que a concentração do inseticida foi dependente do tempo transcorrido após aplicação e da temperatura do ar.

Inseticidas fosforotioatos, como o fenitrothion, após serem absorvidos pelo animal são convertidos por enzimas oxidativas do microsoma de tecidos em seu análogo oxigenado (fenitrooxon), o qual realmente exerce os efeitos tóxicos (Miyamoto, 1969). Enquanto a DL_{50} oral do fenitrothion para ratos é de 1250 mg/kg, a do fenitrooxon é de 120 mg/kg (Kaemmerer & Buntenkötter, 1973).

Apesar do fenitrothion ter uma estrutura química muito parecida com a do parathion metílico, ele tem uma toxicidade significativamente menor para animais de sangue quente, sendo necessária a administração de dose 10 vezes maior de fenitrooxon que paraoxon metílico em porcos para obtenção do mesmo resultado de inibição da colinesterase. Comparando a capacidade inibidora destes inseticidas, verifica-se que a atividade da colinesterase cerebral diminui quase linearmente quando a dosagem do parathion aumenta, ao passo que a enzima é mais resistente

ao fenitrotion e o aumento de suas dosagens não é tão efetivo em relação à inibição esperada. O mesmo comportamento ocorre com o paraoxon em relação ao fenitrooxon (Miyamoto, 1969). Segundo este autor, a baixa toxicidade do fenitrotion é atribuída à fraca penetração do fenitrooxon no cérebro. Entretanto, Kaemmerer & Bunrenkotter, (1973) citam que a destoxificação do fenitrooxon por homogeneizado de fígado é mais rápida que a do paration, sendo esta rapidez responsável pela sua menor toxicidade a mamíferos. Estes autores ainda mencionam que após aplicação de fenitrotion marcado, 75% do P^{32} foi recuperado na urina após 24 horas e 55% para uma dosagem bastante elevada (850 mg/kg). A excreção na urina e fezes juntas atingiu 90% em 72 horas após a aplicação.

A DL_{50} oral de fenitrotion para camundongos machos e fêmeas é 1300 mg/kg, enquanto para ratos é 570 e 740 mg/kg para machos e fêmeas, respectivamente. A DL_{50} intraperitoneal para ratos situa-se entre 130 e 160 mg/kg. Esta substância não é irritante de pele e os estudos com colinesterase humana mostram que o nível sub-agudo sem efeito é 0,2 mg/kg/dia (Miyamoto, 1974). Vettorazzi (1979) cita que os estudos da toxicidade aguda e de curto prazo do seu principal metabólito em plantas e animais (3-metil-4-nitrofenol), indicaram uma baixa toxicidade. Neste sentido, Spillner et al. (1979) citam que a DL_{50} deste metabólito por via oral para ratas é 1200 mg/kg, enquanto a do fenitrotion é 700 mg/kg.

Vettorazzi (1979) menciona que não foram observados efeitos mutagênicos nem cancerígenos do fenitrotion e que a sua IDA (ingestão diária aceitável) para o homem foi estabelecida em 0,005 mg/kg/dia.

A conversão de compostos $P=S$ para $P=O$ e a hidrólise de inseticidas organofosforados são realizadas tanto por organismos vivos como por agentes físicas (calor, luz, ar e umidade). Entre os fatores ambientais envolvidos na transformação química dos agrotóxicos, a influência da luz parece ser a mais importante e generalizada, pois sua exposição à luz solar ocorre durante e após a aplicação. A fotólise é um processo dinâmico que origina, em uma direção, a formação rápida de polímeros estáveis como ácidos húmicos; em outra direção os intermediários fotolíticos que podem ser dispersos pela volatilidade, reação e absorção e pelo metabolismo por plantas e microorganismos (Crosby, 1969). Este autor cita que o componente ultra violeta (UV) da luz do sol é o maior responsável pela fotólise de agrotóxicos no ambiente.

De acordo com Fettes et al. (1975) a fotodecomposição de fenitrothion pode contribuir significativamente no desaparecimento deste produto em águas naturais. A sua radiação com luz UV resulta na produção principalmente de: fenitrooxon, 3-metil-4-nitrofenol, 3-carboxi-4-nitrofenol, carboxifenitrothion e seu análogo oxon e S-metil fenitrothion.

Barceló et al. (1993) estudaram a formação de produtos resultantes da fotodegradação do fenitrothion e obtiveram os produtos: trimetil fosfato; 0,0,S trimetil fosforotioato, tetrametil pirofosfato e isômero S-metil de fenitrothion. Tanto estes autores como Greenhalg & Marshall (1976) confirmaram que a oxidação é a principal rota da decomposição fotolítica de fenitrothion em solução. Ivie & Casida (1971) citam que sua fotodecomposição é alterada por outras substâncias químicas e vários agrotóxicos têm atividade fotossensibilizadora

sobre ele. Também Abu-Zahw et al. (1988) estudaram o efeito da luz UV e do sol na degradação do fenitrothion e concluíram que sua perda, quando exposto a luz UV (2537Å) por 10 dias, foi de 35% e sua meia-vida quando exposto a luz do sol sob temperatura de 35 a 38° C foi de 2,45 horas. Outro mecanismo de degradação de fenitrothion é a hidrólise. Segundo Wan et al. (1994) o principal produto de hidrólise do fenitrothion é 3-metil-4-nitrofenol. Em estudos de laboratório, Fettes et al. (1975) verificaram que a hidrólise deste produto e subsequente formação de 3-metil-4-nitrofenol é altamente dependente do pH do meio e da temperatura.

Em ecossistemas aquáticos, além da hidrólise, a fotólise, as propriedades sortivas do fenitrothion e a biodegradação devem ser considerados como fatores envolvidos no rápido desaparecimento do inseticida (Fettes et al., 1975). Baarschers & Heitland (1986) verificaram que culturas puras dos fungos *Trichoderma viride*, *Mortierella isabellina* e *Sapro legnia parasitica* produziram 3-metil-4-nitrofenol quando desenvolveram-se em meio com presença de fenitrothion. A espécie *T. viride* promoveu a hidrólise do fenitrothion, produzindo o mesmo metabólito mas com maior eficiência. Também foi verificado que ela co-metaboliza o nitrofenol.

Yasuno et al. (1965) citados por Ware & Roan (1970) verificaram uma degradação rápida de fenitrothion em água poluída, sendo que dos microorganismos isolados, o *Bacillus subtilis* foi altamente ativo enquanto *Proteus vulgaris*, *Penicillium islandicum*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Candida albicans* não mostraram efeito na degradação. O estudo da degradação do fenitrothion por 16 espécies de

bactérias isoladas de águas poluídas indicou que as eficientes foram: *Paracolobactrum aerogenoides*, *Eicherichia coli*, *E. aurescens* e *Achromobacter eurydice* (Hirakoso et al., 1968 citados por Ware & Roan, 1970).

Segundo Ware & Roan (1970), a toxicidade é freqüentemente só considerada como um efeito letal da substância em um determinado organismo. No entanto, outros efeitos diretos ou indiretos podem ocorrer, caracterizando um efeito tóxico que pode interferir no funcionamento de um ecossistema. Os autores também questionam a extrapolação dos efeitos adversos de um produto sobre poucos organismos para todo o ecossistema.

Morgan & Kiceniuk (1990) citam que o fenitrothion tem potencial de produzir impacto significativo no comportamento de peixes. O impacto biológico vai depender da magnitude e duração da exposição.

Takimoto & Miyamoto (1976) verificaram que duas espécies de peixe (*Salmo gairdneri* e *Pseudoras bora*) expostas ao fenitrothion presente na água (0,1 e 0,02 ppm) apresentaram uma rápida absorção do inseticida. A maior concentração ocorreu após um a três dias de exposição, com taxas de bioacumulação de 200 a 250 vezes, dependendo da espécie, idade ou concentração do produto na água. Quando os peixes foram transferidos para água livre do produto, houve um rápido desaparecimento do inseticida neles, sendo a diminuição de 1/1000 em cinco dias. Também observaram que o fenitrothion em *S. gairdneri* é metabolizado para fenitrooxon, desmetilfenitrooxon, 3-metil-4-nitrofenol e seu glucoronídeo, e que tanto o fenitrothion como seus metabólitos são eliminados pelos peixes.

Outra espécie de salmão (*Salmo solar*) foi estudada em relação ao seu comportamento de forrageamento

por Morgan & Kiceniuk (1990), que verificaram efeito negativo da exposição ao fenitrothion, mesmo em baixas concentrações (0,005 a 0,01 $\mu\text{g/l}$) por sete dias. Também determinaram a LC_{50} (96h) do inseticida nesta espécie de peixe, que foi de 1,6 $\mu\text{g/l}$.

Quanto a toxicidade à *Daphnia magna*, Ernest et al., (1994) citam que a CL_{50} (48h.) é 10 $\mu\text{g/l}$.

Em embriões de *Cyprinos carpiu communis*, Pawar (1994) observou que o fenitrothion apresenta efeito tóxico e teratogênico, sendo que na concentração de 1,0 ppm, a eclosão de larvas foi de 60% e a ocorrência de anormalidades foi de 58%, enquanto a mortalidade foi de 10%. Na concentração de 0,1 ppm dos respectivos valores foram: 79%, 29% e 0% para exposição de 168 horas.

Segundo Kent & Caux (1995), dentre os organismos não visados que estão expostos aos impactos dos agrotóxicos, as algas constituem-se no principal grupo devido à sua posição estratégica na base de muitas cadeias alimentares aquáticas e ao seu papel essencial na ciclagem de nutrientes e produção de oxigênio em todos os ecossistemas. Assim, estudaram o efeito do fenitrothion em onze espécies de fitoplâncton nas concentrações de 0,1; 1 e 10 mg/l. Observaram que oito das onze espécies estudadas apresentaram redução significativa na taxa de crescimento quando expostas a concentrações de 1 ou 10 mg/l, sendo que *Ankistrodesmus falcatus* e *Staurostrum* sp apresentaram redução no crescimento na dosagem de 1 mg/l e *A. falcatus*, *Chlamydomonas segnis* e *Sienedesmus obliquos* apresentaram menor número de células nesta dosagem. Não observaram efeito da concentração de 0,1 mg/l (ppm).

Em estudos sobre a bioacumulação de fenitrothion, Kent & Caux (1995) verificaram que as algas apresentavam concentrações de fenitrothion acima das concentrações do ambiente. Os fatores de bioconcentração (FBC) para células viáveis de *Chlamydomonas reinhardtii* e *C. segnis* foram 293 e 124 vezes, respectivamente, enquanto que os FBC para células mortas, das mesmas espécies, foram 1261 e 1025, respectivamente. Os autores atribuem a maior bioconcentração em células mortas devido ao fato de o principal mecanismo de remoção de fenitrothion em células de algas ser processos de partição passiva e as células vivas serem eficientes na degradação de fenitrothion.

O fenitrothion, quando foi aplicado em *Azolla*, (10 µg/g de planta), aumentou seu teor de nitrogênio em relação às plantas testemunhas e conseqüentemente a atividade da nitrogenase, nas plantas tratadas, também foi maior (Doraisamy & Rajukkannu, 1990).

Suinaga et al. (1996) verificaram que o fenitrothion não apresentou seletividade à *Podisus nigrispinus*, quando em contato com folhas imersas em caldas contendo dosagens utilizadas para controle de lagartas desfolhadoras. Por outro lado, Santos & Andrade (1996) observaram que adultos do copépodo predador dos vetores da dengue, *Mesocyclops longisetus* não são suscetíveis na concentração de 8 ppm de fenitrothion na água.

O fenitrothion é um inseticida de largo espectro, com toxicidade aguda muito baixa para mamíferos em relação a inseticidas semelhantes. Seu uso ocorre em quase todo o mundo em culturas de arroz, frutas, hortaliças, algodão, cereais, soja, café e chá (Miyamoto, 1974; Vettorazzi, 1979).

No Brasil, o produto Sumithion 500CE, constituído por 500 g/l de fenitrothion é indicado para o controle de algumas pragas do tomateiro [broca pequena dos frutos (*Neoleucinodes elegantalis*), pulgão verde (*Myzus persicae*), tripses (*Frankliniella schulzei*), broca grande dos frutos (*Heliothis zea*) e vaquinha verde (*Diabrotica speciosa*)] na dosagem de 200 ml/100 litros de água (Andrei, 1993). Segundo Gelmini (1991), para tomate a tolerância e o intervalo de segurança deste inseticida são: 0,5 ppm e sete dias, respectivamente.

2.3 Resíduos de fenitrothion em substratos vegetais

Após aplicação de agrotóxicos em plantas, os resíduos resultantes serão distribuídos nas diversas partes utilizadas pelo homem. A importância primária dos estudos dos níveis residuais nas partes utilizadas pelo homem refere-se à saúde enquanto que o material remanescente pode servir de fonte para contaminação ambiental.

A absorção de inseticidas depende da polaridade da molécula, sendo que muitos inseticidas orgânicos são apolares e solúveis em lípidos e assim podem penetrar rapidamente na cutícula das folhas, hastes, frutos, raízes e sementes. Apesar da penetração nos frutos, a movimentação dos resíduos para outras partes da planta é muito limitada (Finlayson & MacCarthy 1965).

Linskens et al. (1965) citam que a cutícula das folhas consiste de várias camadas, sendo a distinção entre elas feita através de suas propriedades físicas e químicas. Estes autores mencionam que a adesão e absorção dos constituintes de uma pulverização dependem da

composição química e da estrutura da camada superficial da cutícula, bem como das propriedades físicas e químicas da pulverização, sendo que a composição química da cobertura cerosa varia bastante entre as espécies de plantas. Quanto a persistência dos resíduos de agrotóxicos, os autores informam que ela é menor em folhas e frutos vivos em relação a esses substratos mortos.

O grupo dos inseticidas organofosforados é o mais afetado pelo metabolismo nas plantas. Assim, alguns produtos inertes são ativados por oxidação e desativados por hidrólise. O resultado final do metabolismo é a produção de substâncias inócuas e talvez pequena quantidade de resíduos tóxicos (Spencer, 1965).

Quanto ao metabolismo de fenitrotion em plantas, Miyamoto & Sato (1965), citados por Fettes et al. (1975), verificaram que metade da quantidade aplicada em plantas de arroz tinha penetrado nos tecidos após 24 horas, sendo encontrado o metabólito fenitrooxon na lâmina e na bainha das folhas. Após uma semana, 80% da atividade total do P^{32} na lâmina foliar era devido aos metabólitos solúveis em água, identificados como: dimetilfenitrotion, ácido dimetilfosforotióico, ácido fosfórico e ácido fosfotióico; o fenitrooxon não foi detectado.

Doraismy & Rajukkannu (1990) avaliaram os resíduos de fenitrotion em plantas de *Azolla*, após aplicação de 10 µg/g da planta, e observaram que os resíduos (em ppm) foram: 8,845; 4,55; 1,35 e 0,6 a uma hora, cinco, 10 e 15 dias após aplicação, respectivamente.

Em plantas de arroz, Jinhe et al. (1993) verificaram que após pulverização com fenitrotion na dosagem de 1,5 kg i.a./ha, as folhas e hastes apresentaram

valores de 1,542 ppm um dia após aplicação, 0,08 ppm aos três dias e 0,004 ppm aos oito dias.

Leuck & Bowman (1969) estudaram o comportamento dos resíduos de fenitrothion em plantas de milho e capim Bermuda. As dosagens empregadas foram: 1,1; 2,2 e 3,3 kg i.a./ha e as amostras foram coletadas aos zero; 1; 7; 14; 21 e 28 dias após o tratamento. Também foram analisados os resíduos de fenitrothion nas duas culturas. Logo após a aplicação os resíduos em milho foram: 14,3; 33,3; e 46,2 ppm, respectivamente para as três dosagens e em capim foram: 48,3; 103 e 177 ppm, respectivamente. Foi observada uma rápida diminuição dos níveis residuais e um dia após a aplicação os respectivos valores obtidos para o milho foram: 3,14; 7,98 e 11,6 ppm e para o capim foram: 17,3; 31,5 e 58,2 ppm. O maior valor de resíduos do análogo oxigenado ocorreu em capim um dia após aplicação da maior dosagem (1,52 ppm), sendo que em geral, seus resíduos ficavam abaixo de 4% do valor dos resíduos de fenitrothion. Os autores também verificaram que os resíduos do inseticida apresentaram maior estabilidade quando o milho tratado foi utilizado para silagem, pois a silagem com 30 dias apresentou resíduos de 2,46; 6,94 e 9,52 ppm para as dosagens de 1,1; 2,2 e 3,3 kg i.a./ha, respectivamente.

De acordo com Yule & Varty (1975) a aplicação de 210 g i.a./ha de fenitrothion em floresta mista resultou em resíduos foliares de 2,27 a 5,39 ppm logo após a aplicação, sendo esta variação dependente da espécie de árvore e do tipo de folha amostrada. As maiores taxas de dissipação de resíduos ocorreram devido a diluição ocasionada pelo crescimento das folhas. Estes autores também pesquisaram a possibilidade dos resíduos foliares

serem responsáveis pela contaminação do solo e concluíram que não havia transferência significativa dos resíduos das folhas caídas para o solo, pois após a queda (cinco meses após aplicação) as folhas apresentavam resíduos menores que 0,01 ppm.

Em experimento de campo, Wan (1990) observou que a aplicação de 900 g i.a/ha de fenitrothion em cultura de chá resultou em resíduos de 9,46; 1,27; 0,20; 0,03 e 0,02 ppm aos zero, dois, cinco, oito e 15 dias após aplicação, respectivamente. O autor enfatiza que durante o processo de manufatura de chá ocorre grande perda dos resíduos do inseticida.

O fenitrothion é empregado em grãos armazenados; Abdel-Kader et al. (1982) verificaram que a temperatura de armazenamento é um fator importante na taxa de degradação de fenitrothion, pois em amostras de trigo tratadas com 8 ppm, os resíduos diminuíram com o aumento da temperatura e a duração da estocagem. Assim, após 72 semanas os resíduos encontrados foram 82, 65, 44, 10 e 4% do depósito inicial em amostras armazenadas a -5, 5, 10, 20 e 27° C, respectivamente. Hill et al. (1992) e Beasley et al. (1993) citam que os testes baseados em imunoenaios (ELISA) são eficientes na determinação dos resíduos de fenitrothion em grãos de trigo em níveis de 0,1 a 20 ppm. Os primeiros autores observaram que em grãos de trigo tratados com fenitrothion a presença de fenitrooxon e isômero S-do fenitrothion era menor que 2% dos metabólitos totais.

Nakamura et al. (1993) estudaram os resíduos de fenitrothion em grãos de arroz e verificaram que o inseticida não penetra no grão quando a aplicação é feita em arroz com casca ou com a película que origina o farelo. A lavagem do grão reduziu em 90% a quantidade dos resíduos,

sendo que após o cozimento apenas 5,6% iniciais permaneceram nos grãos.

Após aplicações semanais de 500 g i.a./ha de fenitrotion em repolho, desde quatro semanas após o transplântio até a colheita, Talekar et al. (1977) avaliaram os resíduos após a última aplicação e observaram que a taxa de desaparecimento do inseticida foi maior durante as 24 horas após o tratamento. Os resíduos encontrados foram: 7,06; 1,99; 0,81 e 0,22 ppm aos zero, um, três e sete dias após a última aplicação, respectivamente. Estudando a redução dos resíduos, verificaram que a lavagem das folhas de repolho com água de torneira, um dia após a aplicação resultou em decréscimo de 4% nos resíduos, enquanto que a fervura por 20 minutos promoveu a redução de 71%.

Bordia & Gupta (1992) avaliaram os resíduos em couve-flor quando aplicado uma única vez no início da formação das cabeças na concentração de 0,05% (gastando-se 500 litros de calda por hectare) o que resultou em 250 g i.a./ha. Logo após a aplicação os resíduos foram de 3,23 ppm e aos três dias após notou-se redução de 64% neste valor. Aos 10 dias foi encontrado 0,05 ppm, valor este abaixo da tolerância citada pelos autores (0,1 ppm).

Em citros, a eficiente barreira da casca à penetração dos resíduos de fenitrotion na polpa dos frutos foi verificada por Rigitano (1979) em laranja e por Garcia et al. (1987) em limão. O primeiro cita que a meia-vida do inseticida nas cascas foi de 89 dias e que a tolerância de 0,4 ppm na fruta toda foi atingida oito dias após aplicação. Garcia et al. (1987) encontraram resíduos de 1,12; 0,93; 0,72; 0,70 e 0,66 ppm aos um, sete; 14; 21 e 28

dias após aplicação de 4,5 kg i.a./ha em limão (baseado na fruta toda.

Coscola et al. (1988) acompanharam o desaparecimento de fenitrothion em uva de mesa, quando aplicado em videira na dose de 0,9 a 1,2 kg i.a./ha. utilizando 500 a 700 litros de calda por hectare. Foram realizados quatro experimentos em três anos consecutivos, sendo realizadas duas aplicações espaçadas de 45 dias entre si. Imediatamente antes da segunda aplicação e aos zero, dois, quatro, sete, 14 e 21 dias após esta aplicação, foram avaliados os resíduos em uvas. Foram observadas duas dinâmicas de dissipação em três dos quatro experimentos, a primeira de zero a 14 dias e a outra de 14 a 21 dias. Os valores de meia-vida (em dias) dos resíduos foram de: 2,0; 1,5; 2,9 e 3,8 para os quatro ensaios. Baseados na tolerância (0,5 ppm) e na curva de degradação os autores concluíram que um período de carência de seis a 12 dias era suficiente para não haver problemas legais de resíduos nas condições estudadas.

Em tomate, Camara et al. (1990) quantificaram os resíduos de fenitrothion provenientes de uma aplicação de 750 g i.a./ha, quando as plantas apresentavam grande massa vegetal, molhando as plantas até o início de escorrimento e gastando-se 4 litros de calda por 25 metros de linha de tomateiro. Os resíduos foram determinados após lavagem dos frutos com água de torneira e seus valores aos zero, três, seis e 12 dias após aplicação foram: 0,13; 0,04; 0,03 e 0,01 ppm, respectivamente. Baseados nestes dados, estabeleceram a meia-vida que foi de 4,3 dias. Os autores mencionam que os níveis de resíduos encontrados ficaram abaixo da tolerância estabelecida por vários países

européus e pelo Codex Alimentarius (0,5 ppm) mesmo logo após a aplicação.

No processamento de frutos e vegetais, várias operações são empregadas, dependendo da matéria-prima e do produto final. Entre aquelas que podem afetar os resíduos de agrotóxicos podem ser citados: inspeção, lavagem, branqueamento, descascamento, pasteurização e cozimento, sendo a eficiência de cada processo dependente principalmente do produto, incluindo o método de aplicação e do substrato. Assim, cada operação tem efeito acumulativo na redução dos resíduos presentes (Geisman, 1975). O mesmo autor cita que o consumidor pode contribuir para a redução dos resíduos através dos métodos domésticos de preparação dos alimentos, como lavagem e cozimento.

Sarode & Adsule (1989) além de avaliarem os resíduos de fenitrothion em tomate, estudaram o efeito do processamento na redução destes resíduos. Assim, após aplicação de 50 ou 100 g i.a./100 litros (0,5 ou 1,0 kg i.a./ha) os frutos foram colhidos aos: zero, três, sete e 10 dias. Para a dosagem de 50 g i.a./ha, os resíduos em ppm foram: 3,20; 1,28; 0,28 e não detectado aos zero, três, sete e 10 dias, respectivamente. Para a dosagem maior, os resíduos respectivos foram: 5,32; 2,12; 0,45 e 0,05 ppm. As reduções dos resíduos iniciais, em porcentagem, devido aos tratamentos: lavagem, cozimento, preparação de suco a frio e a quente, preparação de purê a frio e a quente, foram: 62,5; 70,3; 74,4; 81,9; 79,7 e 84,4, respectivamente, para a menor dosagem e 61,1; 66,2; 70,9; 75,9; 74,1 e 80,2 para a maior dosagem. Os autores citam que a tolerância estabelecida pela FAO/WHO (0,5 ppm) é atingida em 4,25 dias para a dosagem de 50 g i. a./100 litros e em 4,95 dias para aquela de 100 g i. a./100 litros e que também observaram

que a eficiência dos diferentes processamentos diminui a medida que o tempo passa.

2.4 Resíduos de fenitrothion no solo

Para que todas as partes da planta recebam a quantidade desejada do agrotóxico aplicado, normalmente emprega-se uma quantidade superior àquela que realmente atingirá o alvo pretendido (Linskens et al. 1965).

As pulverizações com agrotóxicos na cultura do tomate, normalmente são realizados com equipamentos que proporcionam gasto de 700 a 1000 litros de calda por hectare. Segundo Edwards (1966), Edwards & Thompson (1973), Spencer et al. (1973) e Sethunathan et al. (1983), grandes quantidades de agrotóxicos alcançam a superfície do solo devido ao deslocamento de parte das aplicações foliares que são perdidas dos locais alvos.

A molhabilidade das folhas é alterada de acordo com sua idade e difere em diferentes partes da folha. A corrugação da superfície foliar é fator importante na sua molhabilidade e assim, a retenção das pulverizações pelas folhas varia significativamente de acordo com o seu estágio de desenvolvimento (Linskens et al. 1965). Estima-se que cerca de 50% do volume aplicado nas pulverizações foliares podem atingir o solo através de escoamento, deriva e partes da planta que caem no solo (Edwards, 1966).

De acordo com Bailey & White (1970) os fatores que influenciam o destino e comportamento de agrotóxicos no solo são: decomposição química, fotoquímica e microbiológica, volatilização, movimento, absorção por plantas ou organismos e adsorção. O fenômeno de adsorção-

desorção, influencia direta ou indiretamente a grandeza do efeito dos outros fatores, sendo a adsorção um dos principais fatores que interferem na interação entre agrotóxicos e colóides do solo. Bailey & White 1964) citam que o tipo de solo ou colóide, características físico-químicas dos produtos e da formulação, reação do solo e temperatura afetam diretamente a adsorção-desorção no solo.

Wolcott (1970) cita que os teores de matéria orgânica e de argila influenciam o comportamento de agrotóxicos no solo e que sua adsorção, lixiviação, volatilização e bioatividade apresentam correlação com o teor de matéria orgânica. Sethunathan et al. (1983) citam que a matéria orgânica é o fator isolado mais importante na sorção de agrotóxicos no solo. Saltzman et al. (1972) observaram uma grande diferença entre as quantidades liberadas de paration dos colóides orgânicos e minerais, sendo que nos minerais a adsorção é fácil e totalmente reversível. Barceló et al. (1991) determinaram que a meia-vida do fenitrotion em solo de cultura de arroz foi de um a 1,5 dias e atribuíram esta baixa persistência ao alto teor de matéria orgânica (>3%) e temperatura $\pm 30^{\circ}\text{C}$), condições estas que favoreceram a atividade microbiana e a volatilização.

Adhikari et al. (1991) estudaram a sorção de fenitrotion por cinco solos, com diferentes características físico-químicas, e verificaram que o teor de matéria orgânica é importante na retenção do inseticida nele e que a adsorção é dependente da temperatura. A avaliação de parâmetros termodinâmicos indicou que o processo de adsorção é de natureza física. Também observaram que a desorção apresenta uma relação inversa com o teor de matéria orgânica do solo. Baarschers et al. (1983)

estudaram a adsorção de fenitrothion (F) e seu metabólito 3-metil-4-nitrofenol (M) em solos e sedimentos com diferentes teores de matéria orgânica. Verificaram que em sedimento com 2,9% de matéria orgânica (MO) e pH 7,1, as quantidades máximas adsorvidas de F e M foram de 740 e 100 µg/g, respectivamente; em solo com 5,5 de MO e pH 4,5 os valores foram: 913 e 347 µg/g, respectivamente, e em solo com 33,1% de MO e pH 5,3 foram: 1120 e 480 µg/g, respectivamente.

Takimoto et al. (1976) verificaram que o fenitrothion e seus metabólitos apresentam uma baixa lixiviação no solo. Somente em solo com 0,2% de matéria orgânica e com menos de 0,1% de argila, houve migração do inseticida e seus metabólitos para camadas inferiores do solo.

Durand & Barceló (1992) classificam a degradação dos agrotóxicos no solo em: física, química e biológica e mencionam que muitos estudos sobre persistência no solo são conduzidos com o objetivo de identificar produtos de degradação e obter as taxas de degradação através do cálculo do período de meia-vida. Os autores citam que apesar de importantes no conhecimento do comportamento dos agrotóxicos no solo, os resultados obtidos em laboratório podem, em muitos casos, dar apenas uma indicação da velocidade de degradação e diferir daqueles obtidos no campo. Wolcott (1970) também enfatiza a possibilidade de diferença entre os resultados de campo e de casa de vegetação.

A diminuição na quantidade de agrotóxicos da superfície do solo ocorre principalmente devido a volatilização, sendo que sua taxa é influenciada principalmente pela pressão de vapor do produto. Muitas

outras variáveis também afetam a taxa de volatilização, mas agem através dos seus efeitos na pressão de vapor, na movimentação do produto para fora da superfície de evaporação ou movimentação para a superfície do solo. A volatilização de agrotóxicos incorporados no solo é principalmente dependente da concentração do produto no solo, temperatura, conteúdo de água e grau de adsorção ou interação entre os materiais do solo e o agrotóxico (Spencer et al. 1973). Estes autores citam que o destino final dos agrotóxicos presentes no ar não é conhecido, mas muitos daqueles que não são alterados fotoquimicamente, provavelmente retornam à superfície da terra através da chuva. Edwards (1966) cita que os inseticidas volatilizam-se rapidamente logo após atingir o solo, mas após ligarem-se a ele a volatilização torna-se mais lenta e dependente do tipo de solo.

Outro mecanismo de degradação que ocorre no solo é a fotodegradação. Mikami et al. (1985) verificaram que a meia-vida de fenitrothion em solos mantidos no escuro foi de 12 dias, enquanto que os mesmos solos expostos à luz solar apresentaram meia-vida de um dia. Os dois metabólitos mais abundantes devido à fotólise foram: fenitrooxon com 3,6 e 9,4% (em dois solos diferentes) do produto aplicado, um dia após a aplicação e 3-metil-4-nitrofenol com 20,4 e 23,1% aos 12 dias após a aplicação. Os autores citam que as rotas de fotodegradação mais importantes foram: oxidação de P=S para P=O e clivagem da ligação P-O-aril.

Gan et al. (1990) avaliaram a fotodegradação de fenitrothion através da exposição dos substratos tratados à lâmpada ultravioleta, e verificaram que a degradação em papel filtro foi mais rápida que no solo e atribuíram esta diferença à adsorção do inseticida nele. Fazendo a

ponderação necessária, concluíram que a meia-vida foi de 160 horas de luz solar.

Os microorganismos exercem funções fundamentais na manutenção do equilíbrio do solo. Assim, Schüürmann (1992) cita que estudos sobre compostos organofosforados em diferentes solos revelaram que a degradação foi muito mais rápida em solos naturais que em solos esterilizados. Martin (1963) menciona que a degradação por microorganismos é responsável pelo baixo período residual dos inseticidas organofosforados no solo, além de que muitos microorganismos utilizam os agrotóxicos orgânicos como fonte de carbono e energia. Este autor verificou que o paration adicionado em solo esterilizado apresentou pequena decomposição após 3 semanas, mas em solo não esterilizado a decomposição foi de 90%. Sato (1992) cita que o principal fator de degradação de fenitrothion no solo são os microorganismos. Spillner et al. (1979) verificaram pequena degradação de fenitrothion em solo esterilizado, ao contrário do que ocorreu com solo natural de floresta. Assim, solos de floresta tratados com 7,4 ppm de fenitrothion e acondicionados no escuro por até 50 dias a 30°C, apresentaram 50% de degradação já aos três dias. Aos 50 dias de incubação foram detectados: 3 a 6% de fenitrothion; 5 a 7% de 3-metil-4-nitrofenol; 4% de 3-metil-4-nitroanisole; 35% de CO₂ e 45-50% de carbono radioativo ligado ao solo, estando esta última fração associada principalmente aos ácidos húmico e fúlvico.

Durand & Barceló (1992) verificaram a importância da degradação microbiana de fenitrothion em solo do delta do Ebro, na Espanha e citam que a incorporação dos restos da cultura do arroz aumenta a degradação do inseticida no solo, pois o aumento do teor de matéria

orgânica favorece a degradação microbiana. Desta maneira, a meia-vida no solo da referida área foi de dois dias.

Wolcott (1970) menciona que o aumento na diversidade de espécies de organismos no solo aumenta a probabilidade de aparecimento de enzimas constitucionais ou adaptativa, as quais são eficientes na degradação de moléculas orgânicas. De acordo com Schuurmann (1992) a hidrólise é a principal rota de desintoxicação de compostos organofosforados "in vivo", sendo muitas vezes catalisada pelas enzimas correspondentes.

As bactérias parecem ser o grupo mais eficiente na decomposição de xenobióticos, seguidos por fungos, leveduras, microalgas e protozoários. Diferentes espécies de bactérias podem estar envolvidas em diferentes etapas da degradação de um mesmo composto (Schuurmann, 1992).

Sato (1992) isolou espécies de bactérias de solos pertencentes a áreas previamente tratadas com fenitrotion e estudou sua capacidade de degradação do inseticida, bem como a produção de metabólitos. Verificou que duas espécies de bactérias do gênero *Bacillus* degradaram 50% do fenitrotion após cinco dias de incubação, sendo que 25 dias após a degradação foi de 74% e 84% para as duas espécies. Também observou que linhagens de bactérias da espécie *Pseudomonas fluorescens* não foram eficientes na degradação. Quanto aos metabólitos, foram identificados: acetilamino fenitrotion, 3-metil-4-nitrofenol e aminofenitrotion.

Takimoto et al. (1976) observaram que tanto o fungo (*Fusarium* sp) como a bactéria (*Bacillus* sp) metabolizaram rapidamente o fenitrotion, produzindo principalmente aminofenitrotion e em menor quantidade: 3-

metil-4-nitrofenol, desmetilfenitrocion, 3-metil-4-aminofenol, formilaminofenitrocion e acetilaminofenitrocion. Estes autores concluíram que a redução e a hidrólise são as principais rotas de degradação em solos e em microorganismos do solo. Também verificaram que a decomposição do fenitrocion em solo com umidade próxima à capacidade de campo e no escuro, resultou em meia-vida de 12 a 28 dias, dependendo do tipo de solo, e que em solo submerso a decomposição deste inseticida é mais rápida e produz principalmente o aminofenitrocion.

Misra et al. (1993) citam que os microorganismos estão envolvidos na aceleração da hidrólise de fenitrocion em solos aclimatados, ou seja, que foram pré-tratados com fenitrocion ou outro produto que estimule a população de microorganismos. Neste sentido, Sethunathan et al. (1983) citam que *Flavobacterium* sp, isolada de solos tratados com diazinon, promoveu a hidrólise dele em meio mineral.

Misra et al. (1992) observaram que a aplicação de paration metílico e p-nitrofenol no solo, condicionou-o a acelerar a hidrólise de fenitrocion e produzir como principal metabólito, 3-metil-4-nitrofenol, enquanto a aplicação do próprio fenitrocion não resultou em aumento da sua degradação. No entanto, Misra et al. (1993) verificaram que a suspensão de solo tratado com fenitrocion ou 3-metil-4-nitrofenol promoveu a aceleração da hidrólise em meio mineral. Estes autores também observaram que o solo tratado com p-nitrofenol foi mais eficiente na promoção da hidrólise de fenitrocion que aqueles tratados com fenitrocion ou 3-metil-4-nitrofenol, sugerindo que o p-nitrofenol é um substrato prontamente disponível para

crescimento e proliferação dos microorganismos que promovem a degradação do fenitrothion.

O efeito dos resíduos de inseticidas nos invertebrados que vivem no solo foi discutido por Edwards & Thompson (1973). Segundo estes autores, os inseticidas podem ter um efeito direto e ou indireto sobre a fauna do solo; indiretamente podem influenciar o número de predadores através da diminuição de suas presas e vice-versa. Também mencionam que muitos inseticidas organofosforados são tóxicos a ácaros predadores e conseqüentemente aumentam o número de outros ácaros e colêmbolas após o solo receber seus resíduos. Com relação ao fenitrothion, citam que ele não apresenta efeito aparente sobre o número de colêmbolas e que sua aplicação no solo em cultura de trigo na dosagem de 1,7 kg i.a./ha não evidenciou efeito no número de diplópodes, ácaros e colêmbolas, mas aumentou o número de ácaros predadores e de minhocas. De acordo com Edwards (1965) e Raw et al. (1965), citados pelos autores acima, a aplicação de 4,5 kg i.a./ha de fenitrothion causou diminuição significativa no número de ácaros predadores e um aumento significativo no número de ácaros oribatídeos.

Na determinação dos resíduos de agrotóxicos do solo, a fase de extração representa um entrave pela dificuldade em extrair o produto que se encontra aderido às partículas minerais e orgânicas do mesmo. Assim, a utilização do Soxhlet para produtos clorados é mencionado por Williams (1968), Lichtenstein et al. (1968) e Chiba (1969), o qual cita que este sistema apresenta a vantagem da facilidade de operação e limpeza, mas por outro lado tem como desvantagem a extração de grande quantidade de co-extrativos, sendo em alguns casos limitante, pois necessita

de limpeza rigorosa. Zweig & Devine (1969) citam que o aparelho de Soxhlet foi empregado para extração do inseticida organofosforado etion de amostras de sedimentos de lago. Para fenitrothion, o referido extrator foi utilizado por Durand & Barceló (1992), Spillner et al. (1979), Maguire (1980), Barceló et al. (1991), Jinhe et al. (1993).

2.5. Resíduos de fenitrothion em ecossistemas aquáticos

O extenso uso de inseticidas organofosforados pode deixar resíduos não somente nas culturas e no solo, mas também em águas superficiais provenientes dessas culturas. Consequentemente, o monitoramento desses resíduos no ambiente tem-se tornado prioritário (Martinez et al., 1992).

Os agrotóxicos são considerados poluentes quando eles, seus metabólitos ou seus produtos de degradação permanecem no ambiente após terminado o efeito desejado ou quando atingem alguma parte do ambiente diferente daquela pretendida (Walker, 1971). Kearney et al. (1969) citam que água contaminada com agrotóxico é uma das maiores fontes de contaminação ambiental, pela movimentação eficiente dos produtos através deste meio. Faust & Suffet (1966) e Lichtenstein et al. (1972) mencionam que lagos e rios podem ser contaminados devido a água proveniente de áreas agrícolas adjacentes.

Odanaka et al. (1994) estudaram o escoamento superficial de fenitrothion aplicado em campos de golfe e verificaram que após aplicação de 1,5 g/m² e precipitação de 10 a 20 mm o produto foi detectado em água superficial. Aos 3 dias após aplicação encontraram 3 e 2 ppm em 2 áreas

pesquisadas. Estes autores mencionam que após a água superficial deixar a área tratada, a concentração do inseticida nela dissolvido pode diminuir devido a adsorção em materiais vegetais e/ou superfície do solo. Murata & Takahashi (1991) analisaram água de lago formado pela drenagem de campos de golfe que receberam aplicação de fenitrothion para controle de insetos, encontraram resíduos de 120 ppb.

Eidt (1981) verificou que após a contaminação de água de rio por injeção de fenitrothion na proporção de 73 µg/l (ppb), os resíduos encontrados 343 metros à jusante do local de aplicação foram de 23 µg/l. O autor cita que a diminuição na concentração de fenitrothion à jusante do ponto de introdução foi devida principalmente à dispersão superficial, diluição e decomposição. Fairchild & Eidt (1993) citam que em água corrente, o efeito de um contaminante é transitório devido ao fluxo constante do sistema, ao passo que em água parada, especialmente se o local for raso, a capacidade de diluição é pequena e o fluxo é lento, favorecendo a persistência. Eidt et al. (1984) não verificaram diferenças nas concentrações de fenitrothion na água de diferentes profundidades de um córrego que recebeu aplicação do inseticida. Os autores mencionam que a incorporação do fenitrothion foi muito rápida devido à turbulência da água. Também observaram que uma grande parte do inseticida estava associada ao material suspenso na água. Neste sentido, Fettes et al. (1975) citam que o fenitrothion é prontamente adsorvido na superfície de sólidos suspensos na água.

Fairchild & Eidt (1993) avaliaram os resíduos de fenitrothion em água de pequenos lagos localizados em região florestal que receberam duas aplicações de

inseticida na dosagem de 210 g i.a./ha, espaçados de sete dias. Os resíduos na água superficial coletada de 0,5 a 5,0 horas após a 2ª aplicação variaram de 42 a 81 ppb, sendo que a 30 cm de profundidade variaram de 17 a 50 ppb. Em ambas as profundidades, as concentrações ficaram abaixo de 10 ppb após 3 dias e abaixo de 0,1 ppb após seis semanas. E em experimento semelhante, Ernst et al. (1994) avaliaram a quantidade de fenitrotion depositada em pequenos lagos localizados em área de floresta que receberam 210 g i.a./ha através de aplicação aérea. Os resultados obtidos mostraram uma grande variação na concentração do inseticida na água (10,3 ppb no lago 1 e 821 ppb no lago 2) e os autores citam que a concentração do lago 2 situava-se dentro da faixa de concentração conhecida como letal para várias espécies de peixes sob exposições agudas em laboratório.

Barceló et al. (1991) observaram que no mesmo dia da aplicação de 1 kg i.a./ha de fenitrotion em cultura de arroz irrigado, os resíduos na água variaram de 3 a 10 ppb. Um dia após, a concentração diminuiu para 0,6 ppb e uma semana após foi detectado 0,1 ppb em uma lagoa localizada entre os campos de arroz. Assim, determinaram que nestas condições a meia-vida do fenitrotion foi menor que um dia.

Beltran et al. (1993) não detectaram resíduos de fenitrotion ($<0,02$ ppb) em água subterrânea proveniente de áreas de citros que receberam aplicação de 6,6 kg i.a./ha. Os autores não mencionam o tempo decorrido desde a aplicação até as amostragens.

Bro-Rasmussen et al. (1994) recomendam que a concentração máxima de fenitrotion na água seja $0,01 \mu\text{g/l}$ (ppb), sendo que valores abaixo deste nível podem ser

considerados seguros, pois não interferem nos processos funcionais dos ecossistemas.

Quando o fenitrothion está presente na superfície de corpos d'água (rio, lagos, etc.), sua volatilização é rápida sendo que a parte remanescente é degradada em poucos dias, principalmente por mecanismos de fotólise e redução microbiológica (Maguire & Hale, 1980). Estes autores observaram que 40 minutos após aplicação de fenitrothion sobre pequenos lagos, sua concentração na água superficial era de 1,5 mg/l (ppm), diminuindo para 20 µg/l (ppb) num período de 3 horas e para 2 ppb, 49 horas após a aplicação. Mencionam que um gráfico do logaritmo da concentração de fenitrothion versus tempo, sugeria a ocorrência de duas fases exponenciais, sendo uma rápida e outra lenta.

Maguire (1991) estudou o efeito da volatilização no desaparecimento de fenitrothion presente na água e observou que esta é a principal rota de perda da água superficial, apresentando meia-vida de 0,7 horas, enquanto em água sub-superficial este processo é muito lento. Neste caso, a meia-vida do fenitrothion foi de 25 dias.

Segundo Greenhalgh et al. (1980), a fotólise e os processos microbiológicos são os principais responsáveis pela degradação de fenitrothion em sistemas aquáticos, pois verificaram que sua meia-vida em água natural a 23° C e pH 7,5, sob condições de escuro e no campo, foi de 49,5 e dois dias, respectivamente. Mikami et al. (1985) também mencionam a importância de fotólise e dos processos microbiológicos na degradação de fenitrothion, além de citar que a hidrólise deste inseticida em água com

pH entre 5 e 9 (normalmente encontrado em água naturais) é muito lenta.

Lacorte & Barceló (1994) estudaram a degradação de fenitrothion em água de canais de irrigação que receberam aplicação de 200 e 20 µg/l (ppb). Verificaram a formação dos seguintes produtos de degradação: 3-metil-4-nitrofenol, fenitrooxon e isômero S-metil de fenitrothion, sendo seus resíduos de aproximadamente 0,01 ppb. Os autores citam que a meia-vida do inseticida foi de 13 horas, sendo a fotólise a principal responsável pela degradação e que a oxidação e hidrólise são os principais mecanismos fotolíticos de degradação do inseticida. Durand et al. (1992) estudaram a fotodegradação do composto em água destilada contendo metanol (5 + 1) após sete horas de irradiação com ultra violeta e concluíram que a oxidação é a principal rota de decomposição do inseticida no meio estudado. Gan et al. (1990) verificaram que a degradação de 50% do fenitrothion, contido em água destilada, ocorreu em uma hora de exposição a uma fonte de luz artificial, o que equivaleria a três horas de luz natural.

Os resíduos de fenitrothion presentes em ecossistemas aquáticos podem ser tóxicos aos organismos que aí vivem. Assim, Barceló et al. (1991) citam que os resíduos encontrados na água da cultura de arroz irrigado, no mesmo dia da aplicação (0,01 ppm), indicam a existência de risco ecotoxicológico para os organismos mais sensíveis, como o crustáceo *Homarus americanus*, para a qual a CL₅₀ deste inseticida é 0,001 ppm.

Eidt (1981) verificou que o fenitrothion causou a morte de artrópodes bentônicos em locais onde a concentração do inseticida foi de 23 ppb. A recuperação da

população de bentos foi completa aos 50 dias após a aplicação.

Ernst et al. (1994) observaram que mesmo considerando a mistura rápida do inseticida na coluna d'água dos lagos estudados, a concentração final estimada (165 µg/l) era superior a CL₅₀ 48 horas em *Daphnia magna* (10 µg/l).

Fairchild & Eidt (1993) estudaram o efeito do fenitrothion em invertebrados aquáticos, após duas aplicações espaçadas de sete dias uma da outra com 210 g i.a./ha em pequenos lagos. Verificaram que houve uma profunda alteração no número relativo dos principais taxons presentes. Tanto Nematoda como Annelida apresentaram aumento nas suas populações após aplicação do inseticida. Os artrópodes, como um grupo, foram os organismos mais prejudicados pelo inseticida. A emergência de insetos diminuiu em 70-90% nos lagos tratados, voltando às condições normais entre seis e 12 semanas após aplicação.

Eidt et al. (1984) verificaram que plantas aquáticas possuem diferentes capacidades de acumular fenitrothion e que *Jungermannia* sp apresentou fator de bioacumulação de 128 e 118 vezes em duas situações diferentes. Os autores levantam a hipótese de efeitos adversos em organismos que se alimentam dessas plantas.

A extração dos resíduos de fenitrothion presentes na água pode ser feita através da partição com solventes orgânicos como n-hexano+acetona (Murata & Takahashi (1981), n-hexano e diclorometano (Alzaga et al. 1994) e diclorometano (Hernandez et al. 1993). A utilização de microextração empregando apenas 2 ml de n-hexano é citada por Burgeois et al. (1993). Também a extração em

discos com membranas extratoras foi empregada por Kwakman et al. (1992) e Barceló et al. (1993).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados estudos dos métodos analíticos para fenitrothion em frutos e folhas de tomateiro, bem como em solo e em água. Estes estudos e as análises das amostras de campo foram realizadas no Laboratório de Toxicologia de Inseticidas do Departamento de Entomologia da ESALQ-USP.

Após a avaliação dos métodos de extração e análise dos resíduos de fenitrothion nos diferentes substratos, foi instalado o experimento de campo.

3.1. Limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em frutos de tomateiro

Visando determinar o limite de quantificação e a porcentagem de recuperação de fenitrothion em frutos, amostras de 100 gramas de tomates, preparadas de maneira idênticas àquelas provenientes de plantas tratadas, foram fortificadas de modo a obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005 ppm do inseticida neste substrato. As determinações foram realizadas em duplicata para cada nível de fortificação.

O método de análise de resíduos foi adaptado daquele desenvolvido por Möllhoff (1967). Assim, as

amostras foram submetidas à extração com acetona; em seguida foi feita partição em clorofórmio. Os solventes foram removidos por evaporação e os resíduos ressuspensos em acetona para análise. A determinação quantitativa foi feita em cromatógrafo de gás equipado com detector fotométrico de chama. Este detector apresenta a vantagem de ser específico para compostos que contenham fósforo ou enxofre na molécula e dispensar geralmente a limpeza do extrato.

3.1.1. Reagentes

acetona-PA-ACS destilada em destilador de vidro

clorofórmio-PA-ACS destilado em destilador de vidro

Na₂SO₄ - anidro granulado

padrão analítico de fenitrothion

etileno glicol

3.1.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

Cromatógrafo CG-modelo 3700, equipado com detector fotométrico de chama, portando filtro específico para fósforo de 526 mμ, conectado a um registrador e integrador processador de área dos picos cromatográficos, marca VARIAN, modelo 4400;

Coluna cromatográfica - vidro, diâmetro de 1/8" com comprimento de 1,2 m e empacotada com 5% DC 200 em chromosorb WHP;

evaporador rotativo a vácuo;

lavador de gases contendo sílica gel;

homogeneizador tipo "ommi mixer";
bomba de vácuo - marca Primar, modelo 141;
microseringa (10 µl) - marca Hamilton;
balança analítica-marca Mettler-modelo H-10;
frascos redondos de fundo chato - 500 ml;
funil de Buchner - 100 mm de diâmetro;
funil de separação - 500 ml, com torneira e
tampa de teflon;
quitassato - 500 ml;
funil de vidro - 75 mm de diâmetro;
provetas graduadas - 50, 100, 200, e 250 ml;
pipetas - 1; 2,5 e 10 ml;
tubos de centrífuga graduados;
frascos de vidros - 2,5 e 15 ml;
papel de filtro;
papel alumínio.

3.1.3. Marcha Analítica

A - Extração

A-1. Transferir a amostra de 100 gramas de tomate, para o copo do homogeneizador, adicionar 150 ml de acetona e homogeneizar por três minutos em alta rotação.

A-2. Filtrar em funil de Buchner através de papel de filtro para o quitassato, com auxílio de vácuo.

A-3. Lavar o copo do homogeneizador com mais 20 ml de acetona e verter o conteúdo no funil de Buchner.

A-4. Medir o volume obtido no quitassato através de proveta graduada, tomar alíquota igual a metade deste volume, correspondente a 50 g da amostra e transferi-la para um funil de separação.

A-5. Juntar ao funil 100 ml de clorofórmio; agitar vigorosamente por 30 segundos e esperar a separação das fases. Drenar a camada orgânica inferior para um frasco redondo de 500 ml filtrando-a através de 50 g de Na_2SO_4 anidro suspenso em funil de vidro.

A-6. Repetir o passo A-5 duas vezes, agora utilizando 40 ml de clorofórmio, cada vez.

A-7. Lavar o conteúdo do funil de vidro com 10 ml de clorofórmio, recolhendo o filtrado no mesmo frasco redondo de 500 ml.

A-8. Juntar 2 gotas de etileno glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria à 50-55°C até aproximadamente 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

A-9. Recuperar o extrato em 10 ml de acetona, recolhendo-o em tubo de centrifuga graduado.

A-10. Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente, previamente seco em um lavador de gases contendo sílica-gel, até 1 ml; transferir o extrato para frascos de vidro de 5 ml e armazenar em "freezer" a - 20° C até o momento da análise.

B - Determinação quantitativa

B-1. Injetar alíquotas no cromatógrafo. Foram injetadas duas alíquotas de cada amostra e duas alíquotas do padrão analítico na sequência padrão-amostra-amostra padrão.

B-2. Condições de operação do cromatógrafo:
temperaturas:
coluna: 192° C

detector: 240° C

vaporizador: 240° C

fluxos de gases:

N₂: 52 ml/min

Ar sintético: 92 ml/min

H₂: 91 ml/min

B-3. Cálculo dos resíduos

Para quantificação dos resíduos foram utilizados os valores médios de massa obtidos no integrador processador de área referente aos picos das amostras e dos padrões analíticos.

Resíduo em ppm =

onde:

Aa = área do pico da substância na amostra;

mp = massa do padrão em ng;

Ap = área do pico da substância no padrão;

Ma = massa da amostra em mg.

3.2. Limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em folhas de tomateiro

A fim de se avaliar a eficiência do método analítico proposto, amostras de 50 gramas de folhas, preparadas de maneira idêntica àquelas provenientes de plantas tratadas, foram fortificadas de modo a se obter

concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 e 0,005 ppm. As determinações foram feitas em duplicata para cada nível de fortificação.

O método de análise também foi adaptado daquele desenvolvido por Möllhoff (1967) conforme já mencionado para frutos. Entretanto, para folhas foi realizada a limpeza do extrato em coluna de florisil, sendo a eluição procedida com benzeno.

3.2.1. Reagentes

Como descrito no item 3.1.1., além dos seguintes:

benzeno-PA-ACS

florisil-60-100 mesh, mantido em estufa a 140° C e no dia anterior ao da análise desativado com 10% de água destilada.

3.2.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

Como descrito no item 3.1.2., além de coluna cromatográfica 20x300 mm, provida com torneira de teflon e becker de 50 ml.

3.2.3. Marcha Analítica

A - Extração

A-1. Transferir amostra de 50 gramas de folhas picadas para o copo do homogeneizador, adicionar 150

ml de mistura contendo 120 ml de acetona + 30 ml de água e homogeneizar por três minutos em alta rotação.

A-2. Filtrar em funil de Buchner através de papel de filtro para o quitassato, com auxílio de vácuo.

A-3. Lavar o copo do homogeneizador com 20 ml de acetona e verter o conteúdo no funil de Buchner.

A-4. Medir o volume obtido no quitassato através de proveta graduada, tomar alíquota igual a metade deste volume, correspondente a 25 g da amostra e transferi-la para um funil de separação.

A-5. Juntar ao funil 100 ml de clorofórmio; agitar vigorosamente por 30 segundos e deixar em repouso para a separação das fases. Drenar a camada orgânica inferior para um frasco redondo de 500 ml, filtrando-a através de 50 g de Na_2SO_4 anidro suspenso em funil de vidro.

A-6. Repetir o passo A-5 mais duas vezes, agora utilizando 40 ml de clorofórmio cada vez.

A-7. Lavar o conteúdo do funil de vidro com 10 ml de clorofórmio, recolhendo o filtrado no mesmo frasco redondo.

A-8. Juntar 2 gotas de etileno glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria à 50-55°C até aproximadamente 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

B - Limpeza do extrato

B-1. Preparar coluna cromatográfica de 20 x 300 mm provida de torneira de teflon. Com a torneira fechada adicionar benzeno suficiente para alcançar 10 cm de altura na coluna; juntar 8 g de florisil (desativado com 10% de água destilada no dia anterior) e através de

vibração com auxílio de uma régua de madeira, eliminar bolhas de ar que possam ocorrer na camada de florissil; drenar o benzeno até o nível do florissil.

B-2. Dissolver os resíduos provenientes de A-8 em 10 ml de benzeno e introduzir na coluna.

B-3. Eluir a coluna com 100 ml de benzeno, usando duas porções iniciais de 10 ml para lavar o frasco redondo, introduzindo cada uma após a completa penetração da anterior na camada de florissil, colocar os 80 ml restantes diretamente na coluna, recolhendo todo o eluado em frasco redondo limpo. Regular a abertura da torneira para obtenção de velocidade de eluição de 80 a 100 gotas por minuto.

B-4. Juntar 2 gotas de etileno glicol e evaporar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 75-80° C, até aproximadamente 2 ml; evaporar o remanescente com auxílio de vácuo.

B-5 Ressuspender os resíduos provenientes de B-4 em 10 ml de acetona e recolhê-los em tubo de centrifuga graduado.

B-6. Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente previamente seco em um lavador de gases contendo sílica-gel, até 1 ml; transferir o extrato para frascos de vidro de 5 ml e armazenar em "freezer" a - 20° C até o momento da análise.

C- Determinação quantitativa

Como descrita no item 3.1.3

3.3 Limite de quantificação, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em água

A fim de se avaliar a eficiência do método analítico proposto, amostras de 100 ml de água, obtidas de maneira idêntica àsquelas provenientes da área experimental, foram fortificadas de modo a se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,005 e 0,002 ppm.

As determinações foram feitas em duplicata para cada nível de fortificação.

O método de análise de resíduos constou da extração feita com diclorometano; em seguida o solvente foi removido por evaporação e os resíduos dissolvidos em acetona para análise. A determinação quantitativa foi realizada de maneira semelhante à descrita para frutos e folhas.

3.3.1. Reagentes

diclorometano-PA-ACS

acetona-PA-ACS destilada em destilador de vidro

etileno glicol

3.3.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

Como descrito no item 3.1.2., com exceção de:
homogeneizador tipo "omni mixer"

funil de Buchner

quitassato

papel de filtro

3.3.3. Marcha Analítica

A- Extração

A-1. Transferir amostra de 100 ml de água para funil de separação, adicionar 100 ml de diclorometano e agitar por 30 segundos. Esperar a separação das fases.

A-2. Filtrar a fase orgânica inferior por funil de vidro contendo cerca de 50 g de Na_2SO_4 , recolhendo-a em frasco redondo de 500 ml.

A-3. Adicionar mais 100 ml de diclorometano na fase aquosa remanescente no funil de separação e repetir o passo A-2.

A-4. Lavar o conteúdo do funil de vidro com 10 ml de diclorometano.

A-5. Juntar 2 gotas de etileno glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 35-40° C até aproximadamente 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

A-6. Ressuspender os resíduos em 10 ml de acetona, recolhendo-os em tubo de centrifuga graduado.

A-7. Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente previamente seco em um lavador de gases contendo silica-gel, até 1 ml; transferir o extrato para frasco de vidro de 5 ml e armazenar em "freezer" a -20° C.

B- Determinação quantitativa

Como descrita no item 3.1.3.

3.4. Limite de quantificação, porcentagem de recuperação e descrição do método de análise de resíduos em solo

Para avaliação da eficiência do método analítico proposto, 2 kg de solo seco ao ar foram tratados com fenitrothion de modo a se obter concentrações de 1; 0,1; 0,05; 0,02 e 0,01 ppm. Para tanto, o inseticida foi dissolvido em 100 ml de água destilada visando atingir 5% de umidade.

Amostras de 25 gramas de solo, preparadas de maneira idêntica àsquelas provenientes da área experimental, foram acondicionadas em recipientes confeccionados com papel filtro e colocadas em extrator Soxhlet. Após período de 8 horas de extração em refluxo com clorofórmio, o solvente foi removido por evaporação e os resíduos dissolvidos em acetona para análise. A determinação quantitativa foi realizada de maneira semelhante à descrita para os outros substratos.

3.4.1. Reagentes

clorofórmio-PA-ACS destilado em destilador de vidro.

acetona-PA-ACS destilado em destilador de vidro.

3.4.2. Aparelhos, vidrarias e outros materiais

Como descrito no item 3.3.2, com exceção de funil de separação e acréscimo dos seguintes:

extrator Soxhlet

conjunto de chapas aquecedoras

papel de filtro

3.4.3. Marcha Analítica

A- Extração

A-1. Transferir 25 gramas de solo para recipiente de papel de filtro (saquinho).

A-2. Colocar o "saquinho" no berço do extrator Soxhlet e adicionar 140 ml de clorofórmio, sendo esta quantidade suficiente para que ocorra o refluxo e ainda a amostra fique coberta pelo solvente.

A-3. Ligar o conjunto de chapas aquecedoras de forma a se obter refluxos a cada 10 minutos e proceder extração por oito horas.

A-4. Após este período verter todo o solvente para o frasco redondo do extrator, lavando o berço com 20 ml de clorofórmio.

A-5. Juntar 2 gotas de etileno glicol ao extrato e concentrar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 55-60° C até aproximadamente 2 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

A-6. Ressuspender os resíduos em 10 ml de acetona, recolhendo-os em tubo de centrífuga graduado.

A-7. Concentrar em banho-maria com auxílio de ar movente seco em um lavador de gases contendo sílica-gel, até 1 ml; transferir o extrato para frasco de vidro de 5 ml e armazenar em "freezer" a -20° C até o momento da análise.

B- Determinação quantitativa

Como descrita no item 3.1.3.

3.5. Caracterização e condução do experimento de campo

O experimento foi instalado em cultura de tomate estaqueada, com 90 dias de idade do transplante de mudas, em propriedade pertencente ao produtor Sr. Marcos Poletti, localizada no município de Capivari-SP, em 28/04/95 (primeira aplicação do tratamento C).

O espaçamento da cultura foi de 1 m entre linhas duplas tutoradas; 1 m entre linha não tutoradas destinadas ao trânsito de trabalhadores e 0,70 m entre covas, com duas plantas por cova. A variedade cultivada foi a Santa Clara, sendo que os tratos culturais seguiram àqueles utilizados rotineiramente pelo produtor. A irrigação foi por sulcos de infiltração e a água utilizada apresentava pH 6,75. A análise física do solo mostrou as seguintes características: pH 5,3 (CaCl_2); 1,4% de matéria orgânica; 63% de areia; 18% de silte e 19% de argila. Para obtenção dos dados de temperatura e umidade do ar, foi instalado um termohigrógrafo próximo à área experimental, o qual indicou que as temperaturas máxima e mínima durante a condução do experimento, foram: 24 e 5° C, respectivamente. Apesar da precipitação ser de apenas 3 mm durante o período, a umidade relativa variou de 30 a 100%.

O delineamento experimental foi blocos ao acaso com 4 tratamentos e 3 repetições. Cada parcela constou de 3 linhas duplas de 30 m de comprimento separadas entre si por uma linha dupla como bordadura. A linha central da parcela foi considerada como útil para efeito das amostragens. O experimento foi alocado de forma que as parcelas se situaram uma ao lado da outra no sentido da declividade do terreno. A água de irrigação após percorrer

o sulco correspondente caia em um sulco comum e assim era levada para fora da área experimental. Desta maneira, a água de um sulco de irrigação não se misturava à de outro dentro do experimento.

O produto aplicado foi o Sumithion 500 CE, com 500 gramas de fenitrothion por litro.

Os tratamentos foram os seguintes:

A- Uma única aplicação na dosagem de 100 g i.a./100 litros de água.

B- Uma única aplicação na dosagem de 200 g i.a./100 litros de água.

C- Quatro aplicações na dosagem de 100g i.a./100 litros de água, com intervalos de sete dias entre elas.

D- Testemunha

Os tratamentos com uma única aplicação (A e B) foram pulverizados por ocasião da última pulverização do tratamento C (quatro aplicações).

A aplicação do inseticida foi realizada com um pulverizador tratorizado com tanque de 2000 litros e bomba estacionária marca Jacto, modelo JP-150, equipado com mangueiras em cujas extremidades foram acopladas hastes de pulverização contendo 2 bicos HV-3R YAMAHO. Na preparação da calda foi utilizado o espalhante adesivo Extravon, na quantidade de 10 ml/100 litros de água, consumindo-se cerca de 900 litros de calda/ha.

3.6. Amostragens

As amostragens foram iniciadas no dia imediatamente anterior à quarta aplicação no tratamento C e também aos zero, um, dois, três, cinco, sete e 14 dias após

a última aplicação, sendo amostrados frutos e folhas. Para solo, as amostragens foram no dia anterior à quarta aplicação no tratamento C (-1 dia) e aos um, três, cinco e 14 dias após a última aplicação. As amostras deste substrato foram retiradas no início e no final do sulco de irrigação localizado sob as linhas duplas da cultura, procurando avaliar possíveis efeitos acumulativos.

As amostragens da água nos sulcos de irrigação também foram feitas em dois pontos extremos e nos dias: -1; zero, dois e sete dias após a última aplicação. A água foi amostrada nos mesmos sulcos de onde foram retiradas as amostras de solo.

As amostragens de frutos foram realizadas colhendo-se de 10 a 15 frutos maduros ou em início de maturação por parcela, em ambos os lados da linha útil da parcela, sendo sua retirada da planta feita através do pedúnculo para evitar contato com as mãos. Foram acondicionados em sacos plásticos e enviados ao laboratório, onde, dentro de um período máximo de duas horas foram retiradas fatias transversais de cada fruto e após homogeneização foram constituídas 2 sub-amostras de 100 gramas cada uma. Estas foram envoltas em papel alumínio e mantidas em "freezer" a -20°C até o momento da preparação para as análises.

Para amostragem de folhas foi colhido aproximadamente 1 Kg de folhas em ambos os lados da linha útil, sendo retiradas através do pecíolo com auxílio de tesoura de poda, acondicionadas em saco plástico e enviadas ao laboratório. Num período máximo de duas horas as folhas foram picadas em pedaços de aproximadamente 1 cm^2 e o material homogeneizado. Foram retiradas 2 sub-amostras de 50 gramas cada uma e, de forma idêntica àquelas de frutos,

foram armazenadas em "freezer" a -20° C até o momento do processamento para as análises.

As amostragens da água de irrigação foram realizadas no início e no final do sulco de irrigação, localizado sob a linha dupla. Para efeito prático, o ponto inicial foi amostrado a 1,5 m do início do sulco enquanto o ponto final o foi a 1,5 m do final do sulco. As amostras foram obtidas colocando-se um recipiente de vidro com capacidade de 800 ml no leito do sulco até que seu conteúdo estivesse completo. Em seguida o mesmo foi lacrado e enviado ao laboratório onde procedeu-se a extração o mais rápido possível (tempo máximo de duas horas), ficando uma parte da amostra armazenada em "freezer" a -20° C para prevenir eventuais perdas.

Para o solo, as amostras também foram retiradas no início e no final dos sulcos de irrigação, procurando locais próximos àqueles da água. O solo amostrado foi àquele presente no leito do sulco e coletado com o auxílio de uma pá metálica de 15 x 15 cm, numa área de 25 x 25 cm a uma profundidade de 1 cm. Para evitar que os mesmos pontos fossem posteriormente amostrados, foi fixada uma estaca nos locais correspondentes. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e enviadas ao laboratório onde foram homogeneizadas. Duas sub-amostras de 25 gramas cada uma foram envoltas por papel alumínio e uma delas sofreu a extração do inseticida no mesmo dia da coleta, enquanto a outra ficou armazenada em "freezer" a -20° C, enquanto não era preparada a análise.

3.7 Análise dos dados

Empregou-se análise de covariância (ANCOVA), onde a variável dependente foi o logarítmo (base e) da quantidade de resíduos em ppm e a covariável foi o número de dias decorridos após a aplicação dos tratamentos. Os tratamentos foram doses do inseticida em 3 níveis: A; B; e C (conforme já explicitado anteriormente). O modelo básico foi:

$$\ln Y = \mu + t + d + \varepsilon, \text{ onde:}$$

μ = média geral

t = tratamento

d = dias decorridos

ε = erro experimental

Quando a transformação logarítmica linearizou os dados, foi testada a interação tratamento*dias para examinar se as retas referentes a cada nível do tratamento eram paralelas, a nível de 10%, a fim de que a análise de covariância tivesse sentido.

Quando as retas não são paralelas, a análise de covariância fica inconclusa.

O nível de 10% foi adotado para a interação, visando tornar a análise mais conservadora, pois a suposição de paralelismo é muito importante na ANCOVA.

Para o tratamento e a covariável, adotou-se o nível de significância usual de 5%.

Para o substrato água, o modelo de análise ANCOVA mais completo foi aquele que incluiu além do tratamento resíduos, também o efeito da posição de coleta no sulco de irrigação. Assim, temos uma ANCOVA com dupla

classificação, com covariável dias. O cálculo das retas de regressão, bem como a plotação dos dados médios e desvio padrão foram realizados através do programa Statistica. 1991. Stasoft, USA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Limites de quantificação e porcentagens de recuperação dos métodos analíticos

Na Tabela 1 são apresentados os dados das porcentagens de recuperação de fenitrotion em fruto e folha de tomateiro, bem como em solo e água. Nas figuras 4,5,6 e 7 são mostrados os cromatogramas obtidos nas fortificações de 0,01 ppm em fruto, 0,01 ppm em folha, 0,005 ppm em água e 0,01 ppm em solo, respectivamente.

Em fruto, verifica-se que as porcentagens de recuperação variaram de 79 a 104% no intervalo de 1 a 0,005 ppm, sendo estes valores considerados satisfatórios para análise de resíduos de agrotóxicos. Para a concentração de 0,002 ppm, as impurezas contidas no extrato interferiram na quantificação. Assim o limite de quantificação do método analítico empregado foi estabelecido em 0,005 ppm, o que representa um valor 100 vezes abaixo da tolerância dos resíduos do inseticida em tomate (0,5 ppm), de acordo com Gelmini (1991) e, portanto, um método analítico altamente apropriado.

As porcentagens de recuperação de fenitrotion em folhas variaram de 76 a 100% no intervalo de 1 a 0,01 ppm. Mesmo com a limpeza do extrato em coluna de florisil, conforme especificado anteriormente, a recuperação foi

prejudicada pela presença de impurezas, na concentração de 0,005 ppm e inferior. Desta maneira, o limite de quantificação do método analítico empregado para folhas foi considerado ser 0,01 ppm.

Tabela 1. Porcentagens de recuperação dos métodos de análise de fenitrothion em fruto e folha de tomateiro, solo e água.

Substrato	Repetição	Nível de fortificação (ppm)						
		1	0,1	0,05	0,02	0,01 ⁽¹⁾	0,005 ⁽²⁾	0,002 ⁽³⁾
fruto	A	82	90	89	84	101	103	<LQ*
	B	90	84	79	85	104	97	<LQ
folha	A	94	97	86	82	87	<LQ	-
	B	90	100	80	76	85	<LQ	-
solo	A	97	77	77	91	79	-	-
	B	94	87	84	80	88	-	-
água	A	88	82	87	72	91	91	101
	B	96	86	83	92	82	102	109

LQ* = limite de quantificação

(1) = limite de quantificação para folha e solo

(2) = limite de quantificação para fruto

(3) = limite de quantificação para água

Considerando a adsorção de inseticidas pelo solo, tanto pela matéria orgânica quanto pela argila (Bailey & White, 1970; Wolcott, 1970; Sethunathan, 1983; Adhikari et al., 1991), muitas vezes a extração dos resíduos requer um método mais rigoroso. O extrator Soxhlet realiza a extração a quente e desta forma, verificou-se neste trabalho que as porcentagens de recuperação variaram

Figura 4 - Cromatogramas da fortificação de 0,01 ppm de frutos.

Figura 5 - Cromatogramas da fortificação de 0,01 ppm de folhas.

Figura 6 - Cromatogramas da fortificação de 0,005 ppm de água.

Figura 7 - Cromatogramas da fortificação de 0,01 ppm de solo.

de 77 a 97% no intervalo de 1 a 0,01 ppm, sendo considerado como limite de quantificação do método o nível de 0,01 ppm.

Em água, as porcentagens de recuperação variaram de 72 a 109% no intervalo de 1 a 0,002 ppm e, portanto o limite de quantificação do método analítico foi estabelecido em 0,002 ppm (2 ppb). Este nível de quantificação é altamente satisfatório para determinação dos resíduos de fenitrothion em água de irrigação, pois como parte desta água pode retornar a rios e represas, após deixar a área da cultura, seus resíduos finais serão proporcionais ao fator de diluição resultante da mistura da água contaminada com aquela do recurso hídrico envolvido.

4.2 Resíduos de fenitrothion em frutos

Os resultados das análises de resíduos de fenitrothion em frutos são mostrados na Tabela 2 e nas Figuras 8, 9 e 10, nestas para os tratamentos que receberam aplicação do inseticida. As equações de regressão são apresentadas na Tabela 3. Para o cálculo do ponto de intersecção das retas (PIR), igualou-se as duas equações e obteve-se o valor de X em que os valores de Y são iguais. Assim, este valor representa o ponto em que termina a curva de degradação e inicia a curva de persistência.

A Tabela 4 mostra o esquema de análise de covariância dos resíduos do inseticida em fruto. Há dois graus de liberdade (GL) para os tratamentos (que têm três níveis), um GL devido à regressão e dois GL devido à interação. Como temos para o total $54-1=53$ GL, restarão 48 para o resíduo [$48=54-(2+1+2+1)$]. Como se observa, a interação dias*tratamento é significativa ao nível de 10%, implicando em que pelo menos duas das retas dos

Tabela 2. Resíduos de fenitrothion em frutos de tomateiro.

Dias após a aplicação	Tratamento	Repetições (ppm)			Média (ppm) (m ± dp)
		R ₁	R ₂	R ₃	
-1	100 g i. a./100 l	<LQ*	<LQ	<LQ	<LQ
	200 g i. a./100 l	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	4x100 g i. a./100 l	0,0374	0,0385	0,0497	0,042 ± 0,007
	Testemunha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0	100 g i. a./100 l	0,2294	0,1906	0,2249	0,215 ± 0,021
	200 g i. a./100 l	0,6613	0,3168	0,7508	0,576 ± 0,229
	4x100 g i. a./100 l	0,2030	0,3398	0,4039	0,316 ± 0,103
	Testemunha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
1	100 g i. a./100 l	0,1787	0,1012	0,1904	0,157 ± 0,048
	200 g i. a./100 l	0,2775	0,3280	0,2402	0,282 ± 0,044
	4x100 g i. a./100 l	0,1115	0,1675	0,1946	0,158 ± 0,042
	Testemunha	<LQ*	0,0067	0,0045	0,006 ± 0,002
2	100 g i. a./100 l	0,0391	0,0419	0,0595	0,047 ± 0,011
	200 g i. a./100 l	0,3179	0,1486	0,0386	0,168 ± 0,141
	4x100 g i. a./100 l	0,0553	0,0728	0,0866	0,072 ± 0,016
	Testemunha	<LQ	0,0047	<LQ	0,005 ± 0,000
3	100 g i. a./100 l	0,0447	0,0334	0,0198	0,033 ± 0,012
	200 g i. a./100 l	0,1268	0,1133	0,1033	0,114 ± 0,012
	4x100 g i. a./100 l	0,0608	0,1079	0,0339	0,067 ± 0,037
	Testemunha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
5	100 g i. a./100 l	0,0425	0,0091	0,0209	0,024 ± 0,017
	200 g i. a./100 l	0,0544	0,0640	0,0139	0,044 ± 0,026
	4x100 g i. a./100 l	0,0422	0,0542	0,0334	0,043 ± 0,010
	Testemunha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
7	100 g i. a./100 l	0,0059	0,0088	0,0143	0,010 ± 0,004
	200 g i. a./100 l	0,0093	0,0237	0,0317	0,022 ± 0,011
	4x100 g i. a./100 l	0,0122	0,0509	0,0414	0,035 ± 0,020
	Testemunha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
14	100 g i. a./100 l	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	200 g i. a./100 l	0,0050	0,0132	0,0050	0,008 ± 0,005
	4x100 g i. a./100 l	0,0063	0,0065	<LQ	0,006 ± 0,000
	Testemunha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

LQ* = (limite de quantificação) = 0,005 ppm

Figura 8 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrotion em frutos de tomateiro. Tratamento **A** (100 g i.a./100 litros - uma aplicação).

Figura 9 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrotion em frutos de tomateiro. Tratamento **B** (200 g i.a./100 litros - uma aplicação).

Figura 10 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrotion em frutos de tomateiro. Tratamento C (100 g i.a./100 litros - quatro aplicações).

tratamentos são concorrentes. Nota-se que o efeito dos tratamentos e dos dias decorridos é muito evidente ($P=0,004$ e $P=0,000$, respectivamente). Neste caso, não é aconselhável fazer um teste de comparação a posteriori para determinar quais as médias dos tratamentos são diferentes entre si, devido a esse não paralelismo.

Tabela 3. Equações de regressão obtidas para os diversos tratamentos em frutos, seus respectivos coeficientes de explicação (R^2) e os pontos de intersecção das retas (PIR).

Substrato	Tratamento	Degradação	Persistência	R^2	PIR (dias)
frutos	A	$Y = 0,215 - 0,0582X$	$Y = 0,058 - 0,0069X$	0,93	3,06
	B	$Y = 0,535 - 0,1705X$	$Y = 0,106 - 0,0080X$	0,81	2,64
	C	$Y = 0,282 - 0,0748X$	$Y = 0,072 - 0,0049X$	0,82	3,00

Tabela 4. Dados de análise de covariância dos resíduos de fenitrothion em frutos de tomateiro.

FV	SQ	GL	MQ	F	P
trat.	3,482	2	1,741	6,225	0,004
dias	50,741	1	50,746	181,446	0,000
dias*trat.	1,571	2	0,785	2,808	0,070
erro	13,424	48	0,280	-	-

$N=54$, $R=0,903$, $R^2=0,815$

Entretanto, observando-se os dados da Tabela 2 percebe-se que no dia (zero) os resíduos presentes nas amostras dos tratamentos A, B, C, representaram uma situação esperada, pois o tratamento B apresentou média próxima ao dobro do tratamento A e este, valor menor que o tratamento C, Os resíduos presentes nos frutos após três aplicações de 100 g i.a./100 litros, espaçadas de sete dias entre si, foram maiores que aqueles, provenientes de apenas uma aplicação, após sete dias (tratamento C, -1 dia e tratamento A, sete dias, respectivamente).

Também se verifica que a bordadura de uma linha dupla entre parcelas e mais uma linha dupla dentro da parcela, não foram suficientes para impedir a contaminação das parcelas testemunhas, pois em alguns casos detectou-se a presença de fenitrothion em frutos de parcelas não tratadas em níveis próximos ao limite de quantificação (0,005 ppm). Este fato não comprometeu os resultados do experimento devido ao baixo nível de resíduos encontrados nas parcelas testemunhas, mas indicou que maiores cuidados devem ser tomados para evitar a contaminação entre parcelas. No presente caso, não foram utilizados bordaduras maiores devido a limitação do local, pois necessitava-se de área uniforme em relação a declividade do terreno, visando estudar a água de irrigação.

Nas Figuras 6, 7 e 8 observa-se que logo após a aplicação, houve uma queda acentuada nos níveis residuais nos três tratamentos. Os valores determinados do ponto de intersecção das retas (PIR) da Tabela 3 mostram que nos tratamentos A e C as curvas de degradação alcançaram três dias após aplicação e no tratamento B valor bem próximo deste (2,6 dias).

A ocorrência de duas fases distintas no desaparecimento dos resíduos de fenitrothion em fruto de tomate, está de acordo com Gunther (1969) e também com Rigitano (1982) e Raetano & Batista (1995), que observaram o mesmo comportamento quando aplicaram outros inseticidas organofosforados em tomate. Coscola et al. (1988) verificaram que os resíduos do inseticida em uvas apresentavam estas duas fases de dissipação, a primeira de zero a 14 dias e a segunda, de 14 a 21 dias.

De acordo com as equações de regressão mostradas na Tabela 3, foram calculados os valores de meia-vida dos resíduos de fenitrothion em fruto de tomate. As meias-vida de degradação dos tratamentos: A, B e C foram: 1,85; 1,57 e 1,88 dias, respectivamente e aquelas referentes a persistência foram: 4,20; 6,62 e 7,35, respectivamente. Principalmente os valores referentes ao comportamento dos resíduos na fase de degradação, estão de acordo com Gunther (1961), segundo o qual, as taxas de desaparecimento dos resíduos com o tempo são independentes, tanto da concentração inicial, como das grandezas dos depósitos.

Os valores de meia-vida de degradação dos resíduos do inseticida em frutos de tomate, obtidos neste estudo, são menores que aqueles relatados por Camara et al. (1990), também em frutos de tomate, o qual foi de 4,85 dias. Por outro lado, Coscola et al. (1988) obtiveram meias-vida deste inseticida em uva que variaram de 1,5 dias a 3,8 dias em quatro experimentos.

Os resíduos encontrados no tratamento A, logo após a aplicação (0,215 ppm) diferem daqueles obtidos por Camara et al. (1990), também logo após a aplicação (0,13 ppm). Entretanto, estes autores lavaram os frutos antes da

extração dos resíduos e provavelmente esta operação contribuiu para a ocorrência desta diferença, pois os depósitos iniciais são facilmente removíveis por lavagem. Os resíduos detectados aos três e sete dias após a aplicação (DAA) (0,03 e 0,01 ppm, respectivamente) aproximam-se daqueles encontrados por esses autores aos 3 e 6 DAA (0,04 e 0,03 ppm, respectivamente), demonstrando assim que a lavagem perde a eficiência na remoção dos resíduos após estes se ligarem mais firmemente à película ou mesmo penetrá-la. Sarode & Adsule (1989) também observaram que os processamentos de frutos de tomate contaminados com fenitrothion apresentam eficiência menor na remoção dos resíduos com o transcorrer do tempo, após a aplicação do inseticida.

Os resultados obtidos por Sarode & Adsule (1989) logo após a aplicação de fenitrothion na dosagem de 100 g i. a./100 litros, indicaram resíduos de 5,32 ppm, valor este muito superior ao encontrado na presente pesquisa e por Camara et al. (1990). Os primeiros autores estudaram também o efeito do processamento na redução dos resíduos, e talvez tenham aplicado o inseticida de forma a maximiza-los, pois não foram especificadas as condições das plantas, diferentemente de Camara et al. (1990) que as utilizaram com grande massa vegetal, semelhantemente à presente pesquisa.

Quanto à tolerância e período de carência de fenitrothion em frutos de tomate no Brasil (0,5 ppm e sete dias, respectivamente, de acordo com Gelmini, 1991), os dados mostrados na Tabela 2 demonstram que a aplicação de 100 g i.a./100 litros em uma ou quatro aplicações, resultou em resíduos menores que 0,5 ppm, mesmo logo após a aplicação. Para a dosagem de 200 g i.a./100 litros em uma

única aplicação, os resíduos foram menores que 0,5 ppm desde um dia após a aplicação. Portanto, os resíduos encontrados em todos os tratamentos alcançaram o valor da tolerância oficial, em tempo menor que o período de carência estabelecido. Eles ainda podem ser diminuídos por lavagem e/ou cozimento, conforme obtido por Sarode & Adsule (1989), que conseguiram reduções nos resíduos iniciais deles acima de 60%.

4.3 Resíduos de fenitrothion em folhas

Os resultados das análises de resíduos de fenitrothion em folhas são mostrados na Tabela 5 e nas Figuras 11, 12 e 13, nestas para os tratamentos que receberam o inseticida. Na Tabela 6 são apresentadas as equações de regressão obtidas para as fases de degradação e persistência. O cálculo do ponto de intersecção das equações (PIR) foi realizado da mesma forma que para o fruto.

A Tabela 7 mostra os dados da análise de covariância dos resíduos de fenitrothion em folhas. Como pode ser observado, a interação dias*tratamento não é significativa ao nível de 10% e por isso ela é eliminada da análise, como consta na Tabela 8, ao se constatar que as três retas são paralelas.

Através da Tabela 8 verifica-se que os efeitos de dias e tratamento são altamente significativos. O teste de Tukey mostrou que as médias dos tratamentos A e B, B e C são diferentes entre si ($P < 0,01$, nos dois casos), enquanto que as médias dos tratamentos A e C são iguais entre si.

Tabela 5. Resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro.

Dias após a aplicação	Tratamento	Repetições (ppm)			Média (ppm) (m ± dp)
		R ₁	R ₂	R ₃	
-1	100 g i. a./100 l	<LQ*	0,0105	<LQ	0,01 ± 0,00
	200 g i. a./100 l	0,0242	<LQ	<LQ	0,02 ± 0,00
	4x100 g i. a./100 l	1,5275	0,9984	1,0658	1,20 ± 0,29
	Testemunha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0	100 g i. a./100 l	57,0971	45,4830	45,0873	49,22 ± 6,82
	200 g i. a./100 l	74,9569	91,0210	92,7029	86,23 ± 9,80
	4x100 g i. a./100 l	48,7218	38,9344	66,5999	51,42 ± 14,03
	Testemunha	0,0017	0,0182	1,5638	0,53 ± 0,90
1	100 g i. a./100 l	17,6541	10,1206	14,3282	14,03 ± 3,77
	200 g i. a./100 l	32,9400	38,6372	27,4259	33,00 ± 5,60
	4x100 g i. a./100 l	14,6722	14,4428	18,0133	15,71 ± 1,20
	Testemunha	0,0185	0,0720	0,1005	0,06 ± 0,04
2	100 g i. a./100 l	5,0348	5,3398	6,8922	5,76 ± 0,99
	200 g i. a./100 l	4,4458	17,7284	11,0150	11,06 ± 6,64
	4x100 g i. a./100 l	6,2237	5,400	6,8628	6,16 ± 0,73
	Testemunha	0,0186	0,0537	0,0213	0,03 ± 0,02
3	100 g i. a./100 l	2,0333	1,5559	1,5784	1,72 ± 0,27
	200 g i. a./100 l	8,0491	7,7788	4,4821	6,77 ± 1,98
	4x100 g i. a./100 l	2,9628	6,0115	4,7057	4,56 ± 1,53
	Testemunha	0,0318	0,0302	0,0347	0,03 ± 0,00
5	100 g i. a./100 l	0,7292	1,1791	1,5402	1,15 ± 0,41
	200 g i. a./100 l	2,6761	5,3610	3,9644	4,00 ± 1,34
	4x100 g i. a./100 l	1,8022	2,6522	1,7255	2,06 ± 0,51
	Testemunha	0,0383	<LQ	<LQ	0,04 ± 0,00
7	100 g i. a./100 l	0,4263	0,6176	0,4716	0,51 ± 0,10
	200 g i. a./100 l	1,3501	2,7171	1,2750	1,78 ± 0,81
	4x100 g i. a./100 l	0,6910	1,2138	1,1710	1,02 ± 0,29
	Testemunha	0,0149	0,0109	<LQ	0,01 ± 0,00
14	100 g i. a./100 l	0,0571	0,0895	0,0551	0,07 ± 0,02
	200 g i. a./100 l	0,3487	0,1872	0,2619	0,27 ± 0,08
	4x100 g i. a./100 l	0,0580	0,0865	0,1755	0,11 ± 0,06
	Testemunha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

LQ* = (limite de quantificação) = 0,01 ppm

Figura 11 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrotion em folhas de tomateiro. Tratamento **A** (100 g i.a./100 litros - uma aplicação).

Figura 12 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrotion em folhas de tomateiro. Tratamento **B** (200 g i.a./100 litros - uma aplicação).

Figura 13 - Representação gráfica dos resíduos de fenitrotion em folhas de tomateiro. Tratamento C (100 g i.a./100 litros - quatro aplicações).

Tabela 6. Equações de regressão obtidas para os diversos tratamentos em folhas, seus respectivos coeficientes de explicação (R^2) e os pontos de intersecção das retas (PIR).

Substrato	Tratamento	Degradação	Persistência	R^2	PIR (dias)
folha	A	$Y = 49,222 - 33,2314X$	$Y = 4,946 - 0,4400X$	0,97	1,35
	B	$Y = 86,227 - 53,2260X$	$Y = 9,517 - 0,7646X$	0,98	1,46
	C	$Y = 51,419 - 35,7093X$	$Y = 5,602 - 0,455X$	0,93	1,30

Tabela 7. Dados de análise de covariância dos resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro.

FV	SQ	GL	MQ	F	P
dias	225,106	1	225,106	572,862	0,000
trat.	3,080	2	1,540	3,919	0,025
dias*trat.	1,415	2	0,708	1,801	0,174
erro	22,398	57	0,393	-	-

$N=63$, $R=0,956$, $R^2=0,914$

Tabela 8. Dados de análise de covariância dos resíduos de fenitrothion em folhas de tomateiro.

FV	SQ	GL	MQ	F	P
dias	225,106	1	225,106	557,720	0,000
trat.	11,495	2	5,748	14,240	0,000
erro	23,814	59	0,414	-	-

$N=63$, $R=0,953$, $R^2=0,909$

Os dados da Tabela 5 mostram coerência na quantidade dos depósitos nas folhas devido aos diferentes tratamentos (A: uma aplicação de 100 g i.a./100 litros; B: uma aplicação de 200 g i.a./100 litros; C: quatro aplicações espaçadas de 7 dias, de 100 g i.a./100 litros). Assim, os resíduos no tratamento B foram praticamente o dobro daqueles no tratamento A e, neste foram um pouco menores que no tratamento C. Também se observa que devido a magnitude dos resíduos, torna-se clara a ineficiência da bordadura utilizada na prevenção da contaminação entre parcelas.

Comparando os dados da Tabela 5 com aqueles referentes ao fruto (Tabela 2), verifica-se que a quantidade de resíduos nas folhas foi muito maior que nos frutos. Este fato está de acordo com Dupuis (1975), que menciona a influência da morfologia e fisiologia da planta nos resíduos encontrados nas diversas partes da mesma. A maior exposição das folhas às pulverizações, bem como sua forma em relação aos frutos, foram determinantes para que as quantidades depositadas e, conseqüentemente, os resíduos presentes nas diversas épocas de amostragem, fossem diferentes nestes dois substratos. A capacidade de retenção da pulverização teve efeito significativo, pois de acordo com Linskens et al. (1965), existe uma variabilidade na composição química e na estrutura da camada superficial da cutícula das folhas de diferentes espécies de plantas. No caso do tomateiro, a película lisa do fruto é contrastante com a forma corrugada da folha. Também, Evaristo (1994) lembra que a superfície lisa e cerosa dos frutos favorece o escorrimento da calda de pulverização.

A folhagem de uma cultura tratada é relatada por Iwata et al. (1977) como fonte primária de resíduos

tóxicos para trabalhadores, sendo que na presente pesquisa, a grande quantidade dos resíduos presentes nas folhas, principalmente logo após a aplicação, poderia ser encarada como tendo potencial de intoxicação, especialmente de trabalhadores rurais que eventualmente retornam à área tratada.

Também, os resíduos presentes nas folhas podem ser transferidos para o solo através do escoamento por chuvas, ou mesmo como resultado de outras pulverizações, pois de acordo com Gravena (1991), é comum a utilização de pulverização a cada três dias desde a germinação até a colheita.

Valores altos de resíduos do inseticida também foram encontrados por Doraisamy & Rajukkannu (1990) em *Azolla* (8,84 ppm), Leuck & Bowman (1969) em plantas de milho (14,3-46,2 ppm) e capim (48,3-177 ppm). Estes ainda citam que os resíduos do análogo oxigenado (fenitrooxon) ficaram abaixo de 4% do valor obtido para fenitrotion.

Com relação à possibilidade de transferência dos resíduos foliares para o solo, após o término da exploração da cultura, verifica-se que aos 14 dias após a aplicação (Tabela 5), os resíduos encontrados no tratamento B eram de 0,27 ppm. Estes provavelmente seriam muito menores por ocasião da incorporação dos restos culturais no solo e assim, seriam insignificantes na contaminação dele. Yule & Varty (1975) concluíram que não havia transferência significativa dos resíduos de fenitrotion presentes em folhas de árvores caídas no solo, pois após a queda (5 meses após aplicação), as folhas apresentavam resíduos menores que 0,01 ppm.

Nas Figuras 11, 12 e 13 observa-se que os resíduos de fenitrotion nas folhas diminuíram rapidamente

após aplicação. Leuck & Bowman (1969) também verificaram uma rápida diminuição nos níveis residuais deste inseticida em plantas de milho e de capim, logo após a aplicação. A ocorrência de duas fases distintas na dissipação do inseticida nas folhas de tomateiro, está de acordo com Gunther (1969). Os valores dos pontos de intersecção das equações, mostradas na Tabela 6, indicam que entre 1,3 e 1,46 dias após a aplicação, termina a fase de degradação, onde, segundo Gunther (1969), atuam os processos de perda do depósito, ação dos fatores atmosféricos e ataque metabólico, e inicia-se a fase de persistência.

Através das equações de regressão, apresentadas na Tabela 6, foram calculados os valores de meias-vida de degradação e de persistência em folhas de tomateiro. Assim, as meias-vida de degradação para os tratamentos A, B e C foram: 0,74; 0,81 e 0,72 dias, respectivamente e a meias-vida de persistência para os respectivos tratamentos foram: 5,62; 6,22 e 6,15 dias, com valores muito próximos entre si, consideradas as fases, separadamente. Comparando estes resultados com aqueles obtidos em frutos, conclui-se que a dissipação inicial do fenitrothion em folha é mais rápida que naqueles, enquanto que na fase de persistência elas se assemelham.

As meias-vida obtidas neste trabalho são semelhantes às encontradas por Evaristo (1994) ao estudar os resíduos deslocáveis de metamidofós em folha de tomateiro, neste caso, variando de 0,7 a 2,4 dias.

4.4 Resíduos de fenitrothion no solo

Os dados referentes aos resíduos detectados no solo, são mostrados na Tabela 9. Devido à evidente falta

Tabela 9. Resíduos de Fenitrothion no solo.

Dias após a aplicação	Tratamento	Repetições (ppm)			Média (ppm) (m ± dp) X
		R ₁	R ₂	R ₃	
-1	100 g i.a.- in.**	-	-	-	-
	100 g i.a.- fin.***	-	-	-	-
	200 g i.a.- in.	-	-	-	-
	200 g i.a.- fin.	-	-	-	-
	4x100 g i.a.- in.	0,3984	0,1541	0,4349	0,33 ± 0,15
	4x100 g i.a.- fin.	0,4906	0,2834	0,4736	0,42 ± 0,11
	Test.- in.	-	-	-	-
	Test.- fin.	-	-	-	-
0	100 g i.a.- in.	0,7990	1,0352	1,0850	0,97 ± 0,15
	100 g i.a.- fin.	1,9641	0,9103	2,9070	1,93 ± 1,00
	200 g i.a.- in.	0,3062	0,4529	0,8827	0,55 ± 0,30
	200 g i.a.- fin.	2,3345	0,2333	0,7890	1,12 ± 1,09
	4x100 g i.a.- in.	1,5863	1,4905	2,0118	1,70 ± 0,28
	4x100 g i.a.- fin.	1,1140	1,6369	0,5704	1,11 ± 0,53
	Test.- in.	0,0252	0,0205	0,0173	0,02 ± 0,00
	Test.- fin.	0,0144	0,0252	0,0253	0,02 ± 0,01
2	100 g i.a.- in.	0,3219	0,6289	-	0,47 ± 0,22
	100 g i.a.- fin.	0,1623	0,1958	0,5741	0,31 ± 0,23
	200 g i.a.- in.	0,1544	0,2145	0,9248	0,43 ± 0,43
	200 g i.a.- fin.	0,2714	0,3291	0,2714	0,29 ± 0,03
	4x100 g i.a.- in.	0,2516	0,1691	1,0129	0,48 ± 0,46
	4x100 g i.a.- fin.	0,1316	0,3020	0,6730	0,37 ± 0,28
	Test.- in.	0,0174	0,0110	0,0164	0,01 ± 0,00
	Test.- fin.	0,0200	0,0431	0,0184	0,03 ± 0,01
5	100 g i.a.- in.	0,1421	0,0390	0,0499	0,08 ± 0,06
	100 g i.a.- fin.	0,1541	0,1081	0,0701	0,11 ± 0,04
	200 g i.a.- in.	0,0320	0,1333	0,5775	0,25 ± 0,29
	200 g i.a.- fin.	0,4027	0,0547	0,2477	0,23 ± 0,17
	4x100 g i.a.- in.	0,1824	0,0791	0,4889	0,25 ± 0,21
	4x100 g i.a.- fin.	0,2838	0,0588	0,0777	0,14 ± 0,12
	Test.- in.	<LQ*	<LQ	<LQ	<LQ
	Test.- fin.	<LQ	<LQ	0,0118	0,01 ± 0,00
14	100 g i.a.- in.	0,1820	0,1323	0,1277	0,15 ± 0,03
	100 g i.a.- fin.	0,1320	0,0947	0,1745	0,13 ± 0,04
	200 g i.a.- in.	0,2805	0,0776	0,1522	0,17 ± 0,10
	200 g i.a.- fin.	0,0802	0,1631	0,2788	0,17 ± 0,10
	4x100 g i.a.- in.	0,2812	0,1253	0,2726	0,23 ± 0,09
	4x100 g i.a.- fin.	0,2832	0,4523	0,1655	0,30 ± 0,14
	Test.- in.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Test.- fin.	<LQ	0,0073	0,0135	0,01 ± 0,00

LQ* = (limite de quantificação) = 0,01 ppm

de linearidade entre as quantidades de resíduos em função dos dias decorridos após a aplicação do inseticida nos diversos tratamentos, a transformação logarítmica não conseguiu linearizar os dados e, assim, a análise de covariância não pode ser aplicada. A grande variabilidade nos dados das repetições de um mesmo tratamento (Tabela 9) impossibilitou a obtenção de equações de regressão representativas do comportamento dos resíduos neste substrato. O solo amostrado para efeito das análises foi aquele do leito do sulco de irrigação e, portanto, sujeito a lavagem pela água. Também merece destaque o fato de que estes sulcos não eram uniformes em relação ao escoamento da água e, assim, a distribuição dos resíduos foi irregular, ocasionando a referida variabilidade.

Edwards (1966) cita que os resíduos de inseticidas no solo apresentam um comportamento semelhante àqueles em tecidos vegetais. Apesar de não ser possível a determinação das equações de regressão, observa-se através da Tabela 9 que houve uma rápida diminuição nos resíduos do inseticida no solo logo após a aplicação e uma queda menos acentuada nas amostragens seguintes.

A comparação dos dados obtidos logo após a aplicação e aos dois dias após, com exceção do tratamento B-no início do sulco, sugere que a meia-vida do fenitrothion no solo foi menor que dois dias. Em experimento de laboratório, Spillner et al. (1979) verificaram que em solos de floresta tratados com fenitrothion e mantidos no escuro, a meia-vida do inseticida foi de três dias. Em condições de campo Barceló et al. (1991) determinaram que a meia-vida do fenitrothion em solo de cultura de arroz, foi de 1 a 1,5 dias. Durand & Barceló (1992) também

determinaram a meia-vida dos resíduos de fenitrothion em solo de cultura de arroz e citam que esta foi de dois dias.

Os resíduos iniciais foram afetados pelos processos que são envolvidos de uma maneira geral na diminuição da quantidade de agrotóxicos na superfície do solo, como volatilização (Spencer et al. 1973) e fotodegradação (Mikami et al., 1985, Gan et al., 1990). Entretanto, um fator decisivo na remoção dos resíduos depositados no solo foi a água de irrigação, aplicada logo após a coleta de zero dia. Após esta remoção inicial, observou-se que os resíduos do inseticida no solo diminuíram com menor velocidade e portanto estavam adsorvidos ao solo, pois, segundo Takimoto et al. (1976), o fenitrothion é pouco lixiviável e de acordo com Edwards (1966), a volatilização torna-se mais lenta após o inseticida ligar-se ao solo.

Na última amostragem (14 dias) foram encontrados resíduos maiores que os obtidos aos cinco dias após aplicação nos tratamentos: A in.; A fin. e C fin. e, este fato pode ser atribuído à pequena dissipação deles neste período e principalmente à sua distribuição irregular no solo. Entre os fatores que determinaram a distribuição irregular dos resíduos no solo, deve ser ressaltada: a desuniformidade da superfície do sulco de irrigação e de acordo com Ebeling (1963) e Matuo (1990), a tecnologia de aplicação do inseticida.

A desuniformidade na distribuição dos resíduos no solo pode ser observada através dos dados da Tabela 9, onde se verifica uma grande diferença nos resíduos depositados no início e no final do sulco de irrigação logo após a aplicação, para um mesmo tratamento. Este fato comprometeu a análise dos resultados em relação

ao possível efeito de concentração dos resíduos no final do sulco.

Apesar de inconclusivos, os dados referentes aos resíduos de fenitrothion no solo mostram a realidade do que acontece na prática em relação à cultura estaqueada de tomate, pois o experimento foi conduzido em área de produtor representativo e tradicional nesta atividade, bem com empregando os equipamentos usuais na condução da lavoura.

4.5 Resíduos de fenitrothion na água

Os dados de resíduos em água são apresentados na Tabela 10.

O modelo de análise de ANCOVA mais completo foi aquele que incluiu além do tratamento aplicação de inseticida, também o efeito da posição de coleta no sulco de irrigação. Desta maneira obteve-se uma ANCOVA com dupla classificação com a covariável dias. Após análise dos dados, concluiu-se que não houve significância para os fatores: doses e posição no sulco, onde apenas a covariável foi altamente significativa ($P < 0,01$), O modelo final foi:

$$\ln y = -3,53 - 0,317 \text{ dias, com } r = 0,693^{**} \text{ e } n = 49$$

n = número de observações

Nota-se então, que a medida aumenta o número de dias, diminui a concentração de fenitrothion na água de irrigação.

Devido ao pequeno número de dados e a sua grande variabilidade, não foi possível a obtenção de equações de regressão que explicasse o fenômeno ocorrido.

Tabela 10. Resíduos de fenitrothion na água de irrigação.

Dias após a aplicação	Tratamento	Repetições (ppm)			Média (ppm) (m ± dp) X
		R ₁	R ₂	R ₃	
-1	100 g i.a.- in.**	-	-	-	-
	100 g i. a.- fin.***	-	-	-	-
	200 g i. a.- in.	-	-	-	-
	200 g i. a.- fin.	-	-	-	-
	4x100 g i. a.- in.	0,0022	<LQ*	<LQ	0,002 ± 0,000
	4x100 g i. a.- fin.	0,0020	0,0022	0,0035	0,002 ± 0,000
	Test.- in.	-	-	-	-
	Test.- fin.	-	-	-	-
1	100 g i.a.- in.	0,0062	0,0236	0,0289	0,020 ± 0,012
	100 g i. a.- fin.	0,0207	0,0290	0,0661	0,039 ± 0,024
	200 g i. a.- in.	0,0360	0,0047	0,0560	0,032 ± 0,026
	200 g i. a.- fin.	0,0224	0,0570	0,2017	0,094 ± 0,095
	4x100 g i. a.- in.	0,0070	0,0060	0,0258	0,013 ± 0,011
	4x100 g i. a.- fin.	0,0199	0,0141	0,0399	0,025 ± 0,013
	Test.- in.	<LQ	0,0018	0,0049	0,003 ± 0,002
	Test.- fin.	<LQ	0,0063	0,0034	0,005 ± 0,002
3	100 g i.a.- in.	0,0068	0,0053	0,0083	0,007 ± 0,002
	100 g i. a.- fin.	0,0102	0,0179	0,0169	0,015 ± 0,004
	200 g i. a.- in.	0,0028	0,0045	0,0052	0,004 ± 0,001
	200 g i. a.- fin.	0,0234	0,0158	0,0147	0,018 ± 0,005
	4x100 g i. a.- in.	0,0090	0,0082	0,0112	0,009 ± 0,001
	4x100 g i. a.- fin.	0,0039	0,0091	0,0066	0,006 ± 0,003
	Test.- in.	<LQ	0,0020	<LQ	0,002 ± 0,000
	Test.- fin.	-	0,0024	0,0016	0,002 ± 0,001
7	100 g i.a.- in.	<LQ	<LQ	0,0040	0,004 ± 0,000
	100 g i. a.- fin.	0,0024	0,0020	0,0043	0,003 ± 0,001
	200 g i. a.- in.	0,0048	<LQ	0,0070	0,006 ± 0,002
	200 g i. a.- fin.	0,0046	0,0029	0,0090	0,006 ± 0,003
	4x100 g i. a.- in.	<LQ	<LQ	0,0020	0,002 ± 0,000
	4x100 g i. a.- fin.	0,0021	0,0030	0,0022	0,002 ± 0,000
	Test.- in.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Test.- fin.	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

LQ* = (limite de quantificação) = 0,002 ppm

in.** = início do sulco; fin.*** = final do sulco

Uma das características da irrigação por sulcos de infiltração é a utilização de água suficiente para atingir o fim do sulco e muitas vezes ultrapassá-lo. Assim, o volume empregado varia consideravelmente entre os sulcos, sendo esta uma das principais fontes de variabilidade nos dados, bem como a desuniformidade na deposição no inseticida no solo, conforme constatado e discutido anteriormente, uma vez que os resíduos encontrados na água são provenientes daqueles presentes no solo do sulco de irrigação.

No entanto, na água de irrigação, um dia após a aplicação (Tabela 10), houve uma tendência de aumento na concentração dos resíduos no final do sulco, pois eles foram maiores neste local para os três tratamentos com o inseticida. Esta observação é válida, tanto para os dados médios, como para o maior valor de resíduo entre as três repetições. Este fato era esperado, pois a medida que a água percorre o sulco, ela lava a sua superfície e solubiliza o produto disponível. À medida que passa o tempo, os resíduos do solo diminuem por volatilização (Spencer et al., 1973), fotodegradação (Mikami et al., 1985) Gan et al., (1990) e biodegradação (Sato, 1992; Spillner et al., 1979; Durand & Barceló, 1992), além de tornarem-se menos disponíveis à solubilização devido à adsorção pelo solo (Bailey & White, 1970; Wolcott, 1970; Adhikari et al., 1991) e, desse modo, também neste estudo foi observada uma diminuição nos resíduos na água aos três dias após a aplicação.

Os resíduos detectados no final do sulco variaram de 0,025 a 0,094 ppm (25 a 94 ppb) quando a irrigação foi realizada um dia após a aplicação. Em situações muito diferentes das encontradas na presente

pesquisa. Odanaka et al. (1994) aos três dias após a aplicação, detectaram resíduos de 2 a 3 ppm em água superficial de chuva, proveniente de campo de golfe tratado. Murata & Takahashi (1991) encontraram 0,12 ppm em água de lago formado pela drenagem de campos de golfe. Em água de pequenos lagos localizados em área de floresta, logo após a aplicação, Fairchild & Eidt (1993) encontraram resíduos de 0,017 a 0,081 ppm e Ernst et al. (1994), de 0,01 a 0,82 ppm. Também, Barceló et al. (1991) relatam resíduos de 0,003 a 0,01 ppm em água de arroz irrigado, logo após a aplicação e mencionam ser a meia-vida do inseticida nessas condições menor do que um dia. Lacorte & Barceló (1994) verificaram que a meia-vida deste inseticida foi de 13 horas em água de canais de irrigação, sendo a fotólise, a principal responsável pela degradação. Conceito de meia-vida não é aplicado na presente pesquisa porque os resíduos detectados na sucessivas irrigações não relacionam-se entre si pela água e sim pelos resíduos que existiam no solo. Pode-se observar que os resíduos na irrigação aos três dias eram menores que a metade, com exceção no tratamento C in, daqueles obtidos na irrigação anterior. Assim, verifica-se que houve uma redução acima de 50% nos resíduos de fenitrothion na água entre duas irrigações consecutivas, utilizadas nos primeiros dias após a pulverização.

A importância ambiental dos resíduos presentes na água refere-se principalmente ao seu excedente, que após atingir o final do sulco de irrigação dirige-se para as partes mais baixas do terreno, muitas vezes retornando ao mesmo recurso hídrico de onde foi captada. Outras vezes pode ficar armazenada em pontos próximos à cultura. O potencial de contaminação ambiental

por águas provenientes de áreas agrícolas foi bem descrito por Lichtenstein et al. (1972) e Faust & Suffet (1996).

Barceló et al. (1991) citam que os resíduos de fenitrothion detectados por eles em água (0,01 ppm), indicavam a existência de risco ecotoxicológico para os organismos mais sensíveis, como *Homarus americanus* para o qual a CL_{50} é de 0,001 ppm, Eidt (1981) verificou a morte de artrópodes bentônicos em locais onde a concentração do inseticida foi de 0,023 ppm, Ernst et al. (1994) citam que sua CL_{50} (48 horas) em *Daphia magna* é 0,01 ppm e Morgan & Skiceniuk (1990) determinaram que sua CL_{50} (96 horas) em *Salmo solar* foi de 0,0016 ppm, com efeitos adversos, mesmo em concentrações sub-letais (0,005 a 0,01 ppb). Também, Eidt et al. (1984) levantam a hipótese de efeitos adversos em organismos que se alimentam de plantas aquáticas, as quais podem bioacumular o fenitrothion e Kents & Caux (1995) verificaram que algumas algas apresentam bioacumulação de 290 vezes deste inseticida. Assim, pelos dados obtidos (Tabela 10) verifica-se que, a priori, as contaminações mais altas do inseticida pode, eventualmente, apresentar certo potencial de toxicidade.

Entretanto, Odanaka et al. (1994) mencionam que após a água superficial deixar a área tratada, a concentração do inseticida nela dissolvido pode diminuir devido a adsorção em materiais vegetais e/ou superfície do solo. Eidt (1981) cita que a dispersão, diluição e decomposição foram responsáveis pela diminuição da concentração de fenitrothion em água de rio. Também, Fairchild & Eidt (1993) citam que em água corrente, o efeito de um contaminante é transitório devido ao fluxo constante do sistema, ao passo que em água parada,

especialmente se o local for raso, a capacidade de diluição é pequena e o fluxo é lento, favorecendo a persistência.

5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos nas condições experimentais utilizadas, permite concluir que:

1- Os métodos de análises de resíduos empregados são viáveis para determinação dos resíduos de fenitrothion em frutos e folhas de tomateiro, solo e água, permitindo a quantificação de níveis de resíduos de até 0,005; 0,01; 0,01 e 0.002 ppm, respectivamente, nestes substratos;

2- Os resíduos de fenitrothion em frutos de tomateiro decrescem rapidamente após a aplicação e apresentam valores de meia-vida de degradação e de persistência, de 1,6 a 1,9 dias e de 4,2 a 7,3 dias, respectivamente;

3- Os resíduos de fenitrothion em frutos são inferiores à tolerância oficial (0,5 ppm), mesmo logo após a pulverização de 100 g i.a./100 litros em uma ou quatro aplicações, espaçadas de sete dias e desde um dia após a aplicação para a dosagem de 200 g i.a./100 litros em uma única aplicação;

4- Os valores de meia-vida de degradação e de persistência de fenitrothion em folhas de tomateiro são de 0,7 a 0,8 dias, respectivamente, sendo portanto de dissipação mais rápida do que nos frutos;

5- O solo da cultura do tomateiro apresenta resíduos de fenitrothion após a sua aplicação e a meia-vida do inseticida neste substrato é menor que dois dias, sendo assim, igualmente, considerado de rápida degradação;

6- A água de irrigação é um meio de deslocamento dos resíduos de fenitrothion presentes no solo de cultura estaqueada de tomateiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-KADER, M.H.K.; WEBSTER, G.R.B.; LOSCHIAVO, S.R.
Effects of storage temperatures on rate of degradation of fenitrothion in stored wheat. **Bulletin of the Entomological Society of America**, v.75, n.3, p.422-424, 1982.
- ABU-ZAHW, M.M.; HEGAZI, M.E.A.; DOGHEIM, S.M.; et al.
Thermal and photo-decomposition of fenitrothion and esfenvalerate insecticides. **Bulletin of the Entomological Society of Egypt. Economic Series**, n.17, p.193-198, 1988.
- ADHIKARI, M.; MANDAL, A.K.; RAY, A. Sorption of sumithion by soil. **Journal of the Indian Society of Soil Science**, v.39, p.680-684, 1991.
- ALZAGA, R.; DURAND, G.; BARCELÓ, D.; et al. Comparison of supercritical fluid extraction and liquid-liquid extraction, for isolation of selected pesticides stored in freeze-dried water samples. **Chromatographia**, v.38, n.7/8, apr. 1994.

ANDREI, E. **Compêndio de defensivos agrícolas**. 5.ed. São Paulo: Organização Andrei, 1996. 506p.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS. Resíduos de defensivos em alimentos/Avaliação toxicologia/Estabelecimento de limites máximos permitidos de resíduos (tolerâncias): aditivos alimentares. In: CURSO SOBRE TOXICOLOGIA DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS, 3, São Paulo, 1984. São Paulo: 1984. p.83-103.

BAARSCHERS, W.; HEITLAND, H.S. Biodegradation of fenitrothion and fenitrooxon by the fungus *Trichoderma viride*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 34, p.709-715, 1986.

BAARSCHERS, W.H.; ELVISH, J.; RYAN, S.P. Adsorption of fenitrothion and 3-methyl-4-nitrophenol on soils and sediments. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.30, p.621-627, 1983.

BARBOSA, S.; FRANÇA, F.H. As pragas do tomateiro e seu controle. **Informe Agropecuário**, v.6, n.66, p.37-40, 1980.

BARCELÓ, D.; DURAND, G.; BERTRAND, N.; et al. Determination of aquatic photodegradation products of selected pesticides by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry. **Science of the Total Environment**, v.132, p.283-296, 1993 a.

BARCELÓ, D.; DURAND, G.; BOUVOT, V.; et al. Use of extraction disks for trace enrichment of various pesticides from river water and simulated seawater samples followed by liquid chromatography-rapid-scanning

- UV-visible and thermospry-mass spectrometry detection. **Environmental Science and Technology**, v.27, n.2, p.271-277, 1993 b.
- BARCELÓ, D.; HOUSE, W.A.; MAIER, E.A.; et al. Preparation, homogeneity and stability studies of freeze-dried water containing pesticides. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v.57, p.237-254, 1994.
- BARCELÓ, D.; SOLÉM N.; DURAND, G.; et al. Analysis and behaviour of organophosphorus pesticides in a rice crop field. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.339, n.9, p.676-683, 1991.
- BAYLEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil. **Residue Reviews**, v.32, p.29-92, 1970.
- BAYLEY, G.W.; WHITE, J.L. Review of a adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.12, p.324, 1964.
- BEASLEY, H.L.; SKERRITT, J.H.; HILL, A.S.; et al. Rapid field tests for the organophosphorus pesticides, fenitrothion and pirimiphos-methyl-reliable estimates of residues in stored grain. **Journal of Stored Products Research**, v.29, n.4, p.357-369, 1993.
- BELTRAN, J.; HERNANDEZ, F.; MORELL, I.; et. al. Analysis of several pesticides along the unsaturated zone. **Science of the Total Environmental**, v.132, p.243-257, 1993.

- BERTOLOTI, L.M. Resíduos de dialifos e dimetoato em cascas e polpas de laranja Hamlin determinados por cromatografia gasosa. Piracicaba, 1985. 64p. (Dissertação-Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- BORDIA, J.S.; GUPTA, H.C.L. Residues of monocrothophos, carbaryl, endosulfan and fenitrothion in cauliflower. **Indian Journal of Entomology**, v.54, n.2, p.230-232, 1992.
- BOURGEOIS, D.; GAUDET, J.; DEVEAU, P.; et al. Microextraction of organophosphorus pesticides from environmental water and analysis by gas chromatography. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.50, p.433-440, 1993.
- BRO-RASMUSSEN, F.; CALOW, P.; CANTON, J.H.; et al. EEC water quatity objectives for chemicals dangerous to aquatic environments (List1). **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.137, p.83-110, 1994.
- CAMARA, M.A.; BARBA, A.; ESCRIBANO, J.A. Resíduos de inseticidas organofosforados em tomates. **Boleltin de Sanidad Vegetal (Plagas)**, v.16, p.505-510, 1990.
- CAMARGO, J.L.G. de. Resíduos de carbophenotion e phentoate em cascas e polpas de laranja Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1980. 78p. (Dissertação-Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

- CHIBA, M. Factors affecting the extraction of organochlorine insecticides from soil. **Residue Reviews**, v. 30, p.63-113, 1969.
- COSCOLA, R.; RIPOLES, J.L.; GAMON, M.; et al. Resíduos de metil-paration, malation y fenitrothion en uva de mesa. **Boletín de Sanidad Vegetal (Plagas)**, v.14, p.425-438, 1988.
- CROSBY, D.G. Experimental approaches to pesticide photodecomposition. **Residue Reviews**, v.25, p.1-12, 1969.
- DORAISAMY, P.; RAJUKKANNU, K. Insecticide residues in Azolla and their influence on nitrogenase activity. **Madras Agricultural Journal**, v.77, n.5-6, p. 235-237, 1990.
- DUPUIS, G. Pesticide residues in citrus. In: CIBA-GEIGY AGROCHEMICALS. **Citrus**. Berna, 1975. p.91-8.
- DURAND, G.; BARCELÓ, D. Environmental degradation of atrazine, linuron and fenitrothion in soil samples. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v.36, n.3/4, p.225-234, 1992.
- DURAND, G.; MANSOUR, M.; BARCELÓ, D. Identification and determination of fenitrothion photolysis products in water-methanol by gas chromatography-mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v.262, p.167-178, 1992.
- EBELING, W. Analysis of the basic process involved in the deposition, degradation, persistence, and effectiveness of pesticides. **Residue Reviews**, v.3, p.35-163, 1963.

- EDWARDS, C.A. Insecticide residues in soils. **Residue Reviews**, v.13, p.83-133, 1966.
- EDWARDS, C.A.; THOMPSON, A.R. Pesticides and the soil fauna. **Residue Reviews**, v.45, p.1-79, 1973.
- EIDT, D.C. Recovery of aquatic arthropod populations in a woodland stream after depletion by fenitrothion treatment. **Canadian Entomologist**, v.113, p.303-313, 1981.
- EIDT, D.C.; SOSIAK, A.J.; MALLET, V.N. Partitioning and Short-term persistence of fenitrothion in New Brunswick (Canada) Head water streams. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.13, p.43-52, 1984.
- ERNST, W.; WADE, S.; HENNINGAR, P.; et al. Toxicity to aquatic organisms of pond water contaminated by fenitrothion during forest spraying. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.52, p.612-618, 1994.
- EVARISTO, A. Resíduos deslocáveis de metamidofos em cultura estaqueada de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill.). Piracicaba, 1994. 55p. (Dissertação-Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- FAIRCHILD, W.L.; EIDT, D. Perturbation of the aquatic invertebrate community of acidic bog ponds by the insecticide fenitrothion **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.25, n.2, p.170-183, 1993.

- FAUST, S.D.; SUFFET, I.H. Recovery, separation and identification of organic pesticides from natural and potable waters. **Residue Reviews**, v.15, p.44-111, 1966.
- FETTES, J.J. BUCKNER, C.H.; GREENHALGH, R.; et al. **Fenitrothion**: the effects of its use on environmental quality and its chemistry. Ottawa: National Research Council of Canada, 1975. p.83-85. (Publication, 1104).
- FINLAYSON, D.G.; MACCARTHY, H.R. The movement and persistence of insecticides in plant tissue. **Residue Reviews**, v.9, p.114-152, 1965.
- FREEDMAN, B. **Environmental ecology**: the impacts of pollution and other stresses on ecosystem structure and function. San Diego: Academic Press, 1989. 424p.]
- GALLO, D.; NAKANO, O.; SILVEIRA NETO, S.; et al. **Manual de entomologia agrícola**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1978. 531p.
- GAN, J.; HUSSAIN, M.; PERSCHKE, H.; et al. The effect of substituted benzophenones on the photochemical fate of fenitrothion insecticide. **Chemosphere**, v.21, n.4-5, p.589-596, 1990.
- GARCIA, S.N.; BARBA, A.; CAMARA, M.A.; et al. Evolución de residuos de fenitrothion en frutos cítricos: limon [*Citrus limon* (L.)]. **Boletín de Sanidad Vegetal (Plagas)**, v.13, p.63-68, 1987.
- GEISMAN, J.R. Reduction of pesticide residues in food crops by processing. **Residue Reviews**, v.54, p.43-54, 1975.

- GELMINI, G.A. **Agrotóxicos: legislação básica.** Campinas: Fundação Cargil, 1991. 2v.
- GRAVENA, S. Manejo integrado de pragas do tomateiro. In: ENCONTRO NACIONAL DE PRODUÇÃO E ABASTECIMENTO DE TOMATE, 2, Jaboticabal-SP, 1991. **Anais.** Jaboticabal-SP FUNEP, 1991. p.105-157.
- GREENHALGH, R.; DHAWAN, K.L.; WEINBERGER, P. Hydrolysis of fenitrothion in model and natural aquatic systems. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.28, n.1, p.102-105, 1980.
- GREENHALGH, R.; MARSHALL, W. Ultraviolet irradiation of fenitrothion and the synthesis of the photolytic oxidation products. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.24, n.4, p.708-713, 1976.
- GUNTHER, F.A. Insecticides residues in California citrus fruits and products. **Residue Reviews**, v.29, p.1-127, 1969.
- GUNTHER, F.A.; BLINN, R.C. **Analysis of insecticides and acaricides.** New York: Interscience, 1955. 696p.
- GUNTHER, F.A.; IWATA, Y.; CARMAN, G.E.; et al. The citrus reentry problem: research on its causes and effects, and approaches to its minimization. **Residue Reviews**, v.67, p.1-139, 1977.
- HERNANDEZ, F.; BELTRAN, J.; SANCHO, J.V. Study of multi-residue methods for the determination of selected

- pesticides in ground water. **Science of the Total Environmental**, v.132, p.297-312, 1993.
- HILL, A.S.; BEASLEY, H.L.; MCADAM, D.P.; et al. Mono-and polyclonal antibodies to the organophosphate fenitrothion. 2. Antibody specificity and assay performance, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.40, n.8, p.1471-1474, 1992.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Anuário estatístico do Brasil**. Rio de Janeiro: IBGE, 1996. 56v.
- IVIE, G.W.; CASIDA, J.E. Sensitized photodecomposition and photosensitizer activity of pesticide chemicals exposed to sun light on silica gel chromatophates. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.19, n.3, p.405-409, 1971.
- IWATA, Y.; KNAAK, J.B.; SPEAR, R.C.; et. al. Worker reentry into pesticide-treated crops. I. Procedure for the determination of dislodgeable pesticide residues on foliage. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.18, n.6, p.649-655, 1977.
- JINHE, S.; XINMING, L.; DEFU, C.; et al. Behavior of fenitrothion in a rice/fish/azolla ecosystem. **Journal of Zhejiana Agricultural University**, v.19, n.1, p.104-109, 1993.
- KAEMMERER, K.; BUNTENKÖTTER, S. The problem of residues in meat of edible domestic animals after application or intake of organophosphates esters. **Residue Reviews**, v.46, p.158-161, 1973.

KAWATA, K.; YASUHARA, A. Determination of fenitrothion and diazinon in air. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.52, p.419-424, 1994.

KEARNEY, P.C.; WOOD, E.A.; PLIMMER, J.R.; et al. Decontamination of pesticides in soils. **Residue Reviews**, v.29, p.137-149, 1969.

KENT, R.A.; CAUX, P.Y. Sub-lethal effects of the insecticide fenitrothion on freshwater phytoplankton. **Canadian Journal of Botany**, v.73, p.45-53, 1995.

KHAN, S.V. Bound pesticide residues in soil and plants. **Residue Reviews**, v.84, p.1-25, 1982.

KWAKMAN, P.J.M.; VREULS, J.J.; BRINKMAN, U.A. Th.; et al. Determination of organophosphorus pesticides in aqueous samples by on-line membrane disks extraction and capillary gas chromatography. **Chromatographia**, v.34, n.1/2, p.41-47, 1992.

LACORTE, S.; BARCELÓ, D. Rapid degradation of fenitrothion in estuarine waters. **Environmental Science and Technology**, v.28, p.1159-1163, 1994.

LEITE, D.; GROPPA, G.A.; BRESCIANI, A.F.; et al. Considerações preliminares do manejo integrado de pragas do tomateiro estaqueado na região de Capivari. IN: SIMPÓSIO DE MANEJO INTEGRADO DE PRAGAS, 1, Jaboticabal-SP, 1990. **Anais**. Jaboticabal-SP, FUNEP, 1990. p.221-236.

LEUCK, D.B.; BOWMAN, M.C. Persistence of O,O dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate, its oxygen analogue, and

its cresol in corn and grass forage. **Journal of Economic Entomology**, v.62, n.6, p.1282-1285, dec, 1969.

LICHTENSTEIN, E.P.; FUHREMANN, T.W.; SCHULZ, K.R. Use of carbon to reduce de uptake of insecticidal soil residues by crop plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.16, n.2, p. 348-355, 1968.

LICHTENSTEIN, E.P.; SCHULZ, K.R.; FUHREMANN, T.W. Movement and fate of dyfonate in soils under leaching and nonleaching conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.20, n.4, p.831-838, 1972.

LINSKENS, H.F.; HEINEN, W.; STOFFERS, A.L. Cuticula of leaves and the residue problem. **Residue Reviews**, v.8, p.136-179, 1965.

MAGUIRE, R. J. Kinetics of pesticide volatilization from the surface water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.39, n.9, p.1674-1678, 1991.

MAGUIRE, R. J.; HALE, E.J. Fenitrothion sprayed on a pond: kinetics of its distribution and transformation in water and sediment. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.28, n.2, p.372-378, 1980.

MAKISHIMA, N. Situação atual da produção de tomate no Brasil. In: ENCONTRO NACIONAL DE PRODUÇÃO E ABASTECIMENTO DE TOMATE, 2, Jaboticabal-SP, 1991. **Anais**. Jaboticabal-SP, FUNEP, 1991. p.1-19.

- MARTIN, J.P. Influence of pesticide residues on soil microbiological and chemical properties. **Residue Reviews**, v.4, p.96-129, 1963.
- MARTINEZ, R.C.; GONZALO, E.R.; MORAN, M.J.A.; et al. Sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in fruits and surface waters by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. **Journal of Chromatography**, v.607, n.1, p.37-45, 1992.
- MATUO, T. **Técnicas de aplicação de defensivos agrícolas**, Jaboticabal: FUNEP, 1990. 139p.
- MIKAMI, N.; YAMADA, H.; MIYAMOTO, J. Photodegradation of fenitrothion in water and on soil surface, and its hydrolysis in water. **Journal Pesticide Science**, v.10, p.263-272, 1985.
- MISRA, D.; SREEDHARAN, B.; BHUYAN, S.; et al. Accelerated degradation of methyl parathion, parathion and fenitrothion by suspensions from methyl parathion and p-nitrophenol treated soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v.24, n.10, p.1035-1042, 1992.
- MISRA, D.; SREEDHARAN, B.; BHUYAN, S.; et al. Accelerated degradation of fenitrothion in fenitrothion-or 3 methyl-4-nitrophenol acclimatized soil suspensions. **Chemosphere**, v.27, n.8, p.1529-1538, 1993.
- MIYAMOTO, J. Mechanism of low toxicity of Sumithion toward mammals. **Residue Reviews**, v.25, p.251-264, 1969.

MIYAMOTO, J. SUMITHION. In: GUNTHER, Z. **Analytical Methods for pesticides and plant growth regulators**. New York: Academic Press, 1974. v.7.

MÖLLHOFF, E. Determinación gas cromatografica de residuos en plantas y muestras de terrenos después de la aplicación de preparados de la serie E 605 y Agritox. **Pflanzenschutz-Nachrichten "Bayer"**. v.20, n.2, p.589-606, 1967.

MORGAN, M.J.; KICENIUK, J.W. Effect of fenitrothion on the foraging behavior of juvenile atlantic salmon. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9, p.489-495, 1990.

MULLA, M.S.; MIAN, L.S.; KAWECKI, J.A. Distribution, transport, and fate of the insecticides malathion and parathion in the environment. **Residue Reviews**, v.81, p.1-48, 1981.

MURATA, T.; TAKAHASHI, S. Identification of residual pesticides in water by GCIQPMs. **Environmental Monitoring and Assessment**, n.19, p.55-62, 1991.

NAKAMURA, Y.; SEKIGUCHI, Y.; HASEGAWA, S.; et al. Reductions in postharvest-applied dichlorvos, chlorpyrifos-methyl, malathion, fenitrothion and bromide in rice during storage and cooking processes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.41, p.1910-1915, 1993.

ODANAKA, Y.; TANIGUCHI, T.; SHIMAMURA, Y.; et al. Runoff and leaching of pesticides in golf course. **Journal Pesticide Science**, v.19, p.1-10, 1994.

PAWAR, K.R. Toxic and teratogenic effects of fenitrothion BHC and carbofuran on the embryonic development of *Cyprinus carpio communis*. **Environment and Ecology**, v.12, n.2, p.284-287, 1994.

PIZANO, M.A. Resíduos de bromopropilato e clorobenzilato em cascas e polpas de laranja "Valência" determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1988. 101p. (Dissertação-Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

RAETANO, C.G.; BATISTA, G.C. de. Resíduos de fentoato em tomate. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.30, n.1, p.31-36, 1995.

RAETANO, G.G. Resíduos de fentoato e malation em tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, 1991. 85p. (Dissertação-Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

RIGITANO, R.L.O. Persistência de resíduos de methyl parathion e quinalphos em frutos de tomate (*Lycopersicon esculentum*). **Ciência Prática**, v.6, n.1, p.63-70, 1982.

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. (Dissertação- Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

ROUCHAUD, J.; MEYER, J.A. New trends in the studies about the metabolism of pesticides in plants. **Residue Reviews**, v.82, p.1-35, 1982.

SALTZMAN, S.; KLIGER, L.; YARON, B. Adsorption - desorption of parathion as affected by soil, organic matter. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.20, n.6, p.1224-1226, 1972.

SANTOS, L.U.; ANDRADE, C.F.S. Suceptibilidade de *Mesocyclops longisetus*, copépodo predador dos vetores da dengue, aos organofosforados usados em seu controle. In: SIMPÓSIO DE CONTROLE BIOLÓGICO, 5., Foz de Iguaçu, 1996. Curitiba: PJ Com. & Eventos Editora, 1996. p.296.

SARODE, S.V.; ADSULE, P.G. Effect of different process on fenitrothion residues in tomato. **Indian Journal of Entomology**, v.51, n.4, p.475-477, 1989.

SATO, Y. Degradation of fenitrothion by bacteria isolated from forest soil. **Journal of the Japanese Forestry Society**, v.74, n.6, p.482-487, 1992.

SCHÜRMANN, G. Ecotoxicology and structure-activity studies of organophosphorus compounds. In: DRABER, W., FUJITA, T. **Rational aproaches to structure, activity, and ecotoxicology of agrochemicals**. Boca Eaton: CRC Press, 1992. cap. 20, p.485-541.

SETHUNATHAN, N.; RAO, V.R.; ADHYA, T.K.; et al. Microbiology of rice soils. **CRC Critical Reviews in Microbiology**, v.10, n.2, p.125-172, 1983.

- SPENCER, E.Y. The significance of plant metabolites of insecticide residues. **Residue Reviews**, v.9, p.153-168, 1965.
- SPENCER, W.F.; CLIATH, M.M. Measurement of pesticide vapor pressures. **Residue Reviews**, v.85, p.57-69, 1983.
- SPENCER, W.F.; FARMER, W.J.; CLIATH, M.M. Pesticide volatilization. **Residue Reviews**, v.49, p.1-47, 1973.
- SPIILLNER, C.J.; DEBAUN, J.R.; MENN, J.J. Degradation of fenitrothion in forest soil and effects on forest soil microbes. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.27, n.5, p.1054-1060, 1979.
- SUINAGA, F.A.; PICANÇO, M.; ZANUNCIO, J.C.; et al. Seletividade dos inseticidas deltametrina, fenitrothion, malation e permetrinia a *Podisus nigrispinus* (Heteroptera: Pentatomidae) predador de lagartas desfolhadoras de eucalipto. In: SIMPÓSIO DE CONTROLE BIOLÓGICO, 5. Foz do Iguaçu, 1996. Curitiba: PJ Com. & Eventos Editora, 1996. p.134.
- SUNTIO, L.R.; SHIU, W.Y.; MACKAY, D.; et al. Critical Review of Henry's Law Constants for pesticides. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.103, p.1-59, 1988.
- TAKIMOTO, Y.; HIROTA, M.; INVI, H.; et al. Decomposition and leaching of radioactive sumithion in 4 different soils under laboratory conditions. **Journal Pesticide Science**, v.1, p.131-143, 1976.

- TAKIMOTO, Y.; MIYAMOTO, J. Studies on accumulation and metabolism of sumithion in fish. **Journal Pesticide Science**, v.1, n.4, p.261-271, 1976.
- TALEKAR, N.S.; SUN, L.T.; LEE, E.M.; et al. Residual behavior of several insecticides on chinese cabbage. **Journal of Economic Entomology**, v.70, n.6, p.689-692, 1977.
- VETTORAZZI, G. **International regulatory aspects for pesticide chemicals: toxicity profiles**. Flórida: CRC Press, 1979. 216p.
- WALKER, K.C. The role of pesticides in pollution management. **Residue Reviews**, v.34, p.163-173, 1971.
- WAN, H. Small-scale method for the determination of organophosphorus insecticides in tea using sulphuric acids as clean-up reagent. **Journal of Chromatography**, v.516, p.446-449, 1990.
- WAN, H.B.; WONG, M.K.; MOK, C.Y. Mercury (II) ion-promoted hydrolysis of some organophosphorus pesticides. **Pesticide Science**, v. 42, p.93-99, 1994.
- WARE, G.; ROAN, C.C. Interaction of pesticides with aquatic microorganisms and plankton. **Residue Reviews**, n.3, p.15-45, 1970.
- WILLIAMS, I.H. Note on the effect of water on Soxhlet extraction of some organochlorine insecticides from soil and comparison of this method with three others. **Journal**