**RESÍDUOS DE CARBOPHENOTHION E PHENTHOATE EM
CASCAS E POLPAS DE LARANJAS HAMLIN DETERMINADOS
POR CROMATOGRÁFIA EM FASE GASOSA**

JOSÉ LUIZ GAIAD DE CAMARGO

Orientador: GILBERTO CASADEI DE BATISTA

**Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura “Luiz de Queiroz”, da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Entomologia.**

P I R A C I C A B A
Estado de São Paulo - Brasil
Janeiro, 1980

.ii.

A Marisa, minha esposa e
a meus filhos Felipe e Aline

OFEREÇO

A meus pais Luiz e
Elza

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista, pela orientação da pesquisa e revisão dos originais.

Ao Dr. Joaquim Teófilo Sobrinho, Chefe da Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agrônomo de Campinas, pelas condições proporcionadas no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Engº Agrº Clovis Ribas, da Estação Experimental de Manduri do Instituto Florestal de São Paulo, pelas sugestões apresentadas.

À Coordenação do Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior - CAPES, pela concessão de bolsa de estudos.

À Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, através do Programa Integrado de Pesquisa em Parasitologia Agrícola, pelos inestimáveis apoios financeiros concedidos, sem os quais não seria possível a consecução deste trabalho.

Ao Prof. Evôneo Berti Filho pela correção do "summary".

Aos professores do Departamento de Entomologia

da ESALQ-USP, funcionários e colegas pelo incentivo e apoio recebidos.

Ao colega Renê Luiz de Oliveira Rigitano, pela amizade e colaboração recebida.

Ao Prof. Dr. Octávio Nakano, pela orientação nos primeiros passos dentro da entomologia, incentivo e amizade.

À Montedison do Brasil Ltda pela concessão de recursos para a impressão do presente trabalho.

À Sra. Sônia Novaes Rasera, pelos serviços de da tilografia.

ÍNDICE

	Página
1. Resumo	1
2. Introdução	4
3. Revisão de Literatura	8
3.1. Depósito, penetração e persistência de pestici- das	8
3.2. Resíduos de pesticidas em frutas cítricas	17
3.3. Resíduos de pesticidas em produtos cítricos	27
3.3.1. Sucos de frutas cítricas	28
3.3.2. Ração para gado	31
3.4. Carbophenothion	35
3.5. Phenthoate	36
4. Materiais e Métodos	39
4.1. Instalação do experimento	39
4.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos ...	41
4.2.1. Reagentes	42
4.2.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais ..	43
4.2.3. Marcha analítica	44
5. Resultados e Discussão	48
5.1. Limites de detecção e porcentagens de recupera- ção do método	48

5.2. Resíduos de Carbophenothion e phenthoate nas cascas e polpas dos frutos	55
6. Conclusões	66
7. Summary	68
8 Literatura Citada	70

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Valores de meia-vida de persistência, em dias, de alguns pesticidas em cascas de frutas cítricas (<i>RIGITANO, 1979</i>)	16
Tabela 2. Resíduos de alguns produtos em sucos de frutas cítricas (<i>GUNTHER, 1969</i>)	29
Tabela 3. Resíduos de pesticidas em rações para gado, separadas no laboratório, a partir de cascas e bagaço de frutas cítricas provenientes de plantas que receberam tratamentos comerciais (<i>GUNTHER, 1969</i>) citado por <i>RIGITANO (1979)</i>	33
Tabela 4. Porcentagens de recuperação de carbophenothion e phenthoate em cascas e polpas de laranja Hamlin fortificadas pelo método de <i>MÖLLHOFF (1967)</i>	49
Tabela 5. Resíduos de carbophenothion expresso em ppm, encontrados nas cascas e polpas, nas diferentes épocas de amostragens	61
Tabela 6. Resíduos de phenthoate, expressos em ppm, encontrados nas cascas e polpas dos frutos, nas diferentes épocas de amostragens	63

Tabela 7. Peso de cascas e polpas de amostras de laran-	
jas Hamlin em estágio de maturação	65

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Resíduos de dioxathion em cascas de laranja Valência, após o tratamento com 5 lb i.a./100 gal/acre (<i>WESTLAKE et alii</i> , 1973a).	9
Figura 2. Resíduos de dioxathion em cascas de laranja Valência, após o tratamento com 5 lb i.a./250 gal/acre (<i>WESTLAKE et alii</i> , 1973a).	10
Figura 3. Resíduos de dioxathion em cascas de laranja Valência, após o tratamento com 5 lb i.a./1250 gal/acre (<i>WESTLAKE et alii</i> , 1973a).	10
Figura 4. Demonstração gráfica do comportamento dos resíduos de dieldrin e chlorfenson em frutas cítricas (<i>GUNTHER e BLINN</i> , 1956).	11
Figura 5. Curvas de degradação e persistência idealizadas e ilustrativas para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas de laranja Valência (<i>GUNTHER</i> , 1969).	13
Figura 6. Comportamento do resíduo de carbophenothion sobre e no interior das cascas de laranja baianinha e limões siciliano; dosagem 0,6 lb de i.a. (CE, 4 lb/gal)/100 gal, 1500 gal/acre para limões e 2500 gal/acre para laranjas (<i>GUNTHER et alii</i> , 1959).	20

Figura 7. Dissipação de resíduos de phenthoate sobre e no interior das cascas de laranja; tratamentos A, B e C foram tratadas com 7,5; 3,75 e 1,88 lb de i.a./1500 gal/acre respectivamente e D com 7,5 lb/100 gal/acre (<i>IWATA et alii, 1977</i>)	27
Figura 8. Fórmula plana do carbophenothion	36
Figura 9. Fórmula plana do phenthoate	37
Figura 10. Foto mostrando as árvores de laranja utilizadas no presente trabalho	41
Figura 11. Cromatograma de fortificação de 0,02 ppm de carbophenothion em cascas	51
Figura 12. Cromatograma de fortificação de 0,02 ppm de carbophenothion em polpas	52
Figura 13. Cromatograma de fortificação de 0,05 ppm de phenthoate em cascas	53
Figura 14. Cromatograma de fortificação de 0,01 ppm de phenthoate em polpas	54
Figura 15. Curvas de degradação e persistência de resíduos de carbophenothion sobre e no interior de cascas de laranjas Hamlin oriundas de plantas tratadas com 120 ml de Trithion 4E por 100 litros de água	59

Figura 16. Curvas de degradação e persistência de resíduos

de phenthoate sobre e no interior de cascas de
laranjas Hamlin oriundas de plantas pulveriza-
das com 200 ml de Cidial 50E por 100 litros de

água

1. RESUMO

Neste trabalho, procurou-se estudar a degradação e a persistência dos resíduos de carbophenothion (Trithion 4E) e phenthoate (Cidial 50E) em cascas e polpas de frutas cítricas.

O experimento foi instalado em pomar de laranjas da variedade Hamlin, com sete anos de idade, localizado no município de Cordeirópolis - SP.

No início do período de maturação dos frutos, foram aplicados os produtos no campo, nas dosagens: 120 ml de Trithion 4E e 200 ml de Cidial 50E por 100 litros de água, o que correspondeu a 1,17 ml i.a. de carbophenothion e 1,7 ml i.a. de phenthoate por planta. As amostragens dos frutos deram-se aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias para carbophenothion e ainda aos 147 dias para phenthoate, após a aplicação

dos produtos, sendo as cascas e polpas analisadas separadamente.

O método de análise dos resíduos foi adaptado de MÖLLHOFF (1967), constando de extração com acetona, partição em clorofórmio e limpeza em coluna de florisil, efetuando-se a eluição com benzeno. O extrato purificado foi concentrado e injetado em cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA).

Os limites de detecção obtidos para o método foram de 0,02 ppm para carbophenothion em cascas e polpas e 0,05 ppm para phenthoate em cascas e 0,01 ppm em polpas. As porcentagens de recuperação em amostras fortificadas com carbophenothion variaram de 85 a 113% e com phenthoate de 69 a 110%.

Os valores encontrados de meia-vida de degradação e persistência de carbophenothion nas cascas de laranja foram 13 e 36 dias e de phenthoate 9 e 172 dias, respectivamente.

Nas polpas dos frutos não foram detectados resíduos, acima dos limites detectáveis, mostrando ocorrer uma penetração insignificante ou ausente nas partes comestíveis dos frutos.

Carbophenothion, nas condições em que foi utilizado, apresentou resíduos que desde a primeira amostragem esti

.3.

veram abaixo do limite de tolerância (2 ppm), estabelecidos com base na fruta toda, pelo grupo de trabalho - GT₂, da antiga Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde, enquanto que os resíduos de phenthoate, estiveram sempre acima do limite de tolerância estabelecido (0,01 ppm) durante o período de coleta das amostras.

2. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial e a diminuição do contingente rural, obrigou a uma rápida mudança nas técnicas agrícolas, na tentativa de se produzir alimentos em quantidades suficientes para se suprir as necessidades básicas da população humana.

O desenvolvimento obtido, permitiu, em algumas regiões do globo um certo equilíbrio entre o crescimento populacional e a produção de alimentos, porém, para que esta harmonia se faça sentir em todas as áreas habitadas da Terra, muito ainda há que se produzir. Os defensivos agrícolas são indubitavelmente necessários para uma agricultura moderna, sendo um insumo importante para que os agricultores consigam aumentar e assegurar a sua produção agrícola. As autoridades mundiais estão convencidas de que os métodos de controle químico continuarão a desempenhar papel significativo nos programas de con-

trole de pragas e doenças nas próximas décadas.

Todavia, mesmo usados de modo adequado os pesti
cidas deixam resíduos nos substratos alimentares, cujo signifi
cado depende evidentemente do quanto estão presentes no alimen
to com possibilidades de implicação na saúde, ou até mesmo im-
plicações econômicas como nas exportações, pois sendo o Brasil
extremamente dependente da receita cambial produzida pelos nos
nos produtos agrícolas, a perda de credibilidade destes junto
aos países importadores, provocaria um grande golpe em nossa
economia.

Uma crescente atenção moral científica esta sen
do devotada para estudar os tipos e as quantidades destes de
fensivos e seus produtos transformados, persistindo como resí
duo nos alimentos. Estes estudos envolvem avaliação detalha-
das das naturezas, magnitudes, os locais de resíduos persisten
te, níveis de tolerância e estabelecimentos de intervalos míni
mos entre as aplicações e a colheita.

Dentre as culturas mais importantes de nossa
agricultura encontra-se a citricultura, cujos produtos são con
sumidos em grande quantidade no Brasil na forma natural, e ex-
portados em grande volume na forma de suco congelado concentra
do.

No processamento industrial para a obtenção de
suco de frutas cítricas, as cascas e bagaços dos frutos são

subprodutos, que processados, são utilizados como ração para gado. Assim, um estudo sobre o comportamento de resíduos em frutas cítricas revela-se importante que este se faça tanto na casca como na polpa.

Uma análise de monitoramento de resíduos de pesticidas em frutas cítricas importadas pela Suécia, revelou que de 330 amostras analisadas, 50% delas continham pesticida na casca e 3% na polpa. Em toda investigação 25 diferentes pesticidas organofosforados foram encontrados, em alguns casos ultrapassando, os níveis de tolerância estabelecidos por aquele país (RENVALL, 1975).

Pelo quase total desconhecimento do comportamento de resíduos de pesticidas em nossas condições em frutas cítricas, visto que, dados obtidos em outros países não podem ser extrapolados para as nossas condições, pois as condições climáticas, diferenças varietais etc., são fatores que afetam largamente o comportamento destes (GUNTHER, 1969), idealizou-se o presente trabalho, cujos objetivos foram:

a. estudar a persistência de resíduos carbophenothion e phenthoate em cascas e polpas de laranjas Hamlin;

b. estabelecer curvas de degradação desses pesticidas naqueles substratos;

c. correlacionar os níveis de resíduos encontra

dos com os limites de tolerância e os períodos de carência estabelecidos por lei.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Depósito, penetração e persistência de pesticidas.

Depósitos e resíduos de defensivos não são termos sinônimos. O termo "depósito" deve ser referido ao defensivo inicialmente depositado na superfície de uma planta ou animal pelo tratamento feito, enquanto que o termo "resíduo" deve referir-se ao defensivo sobre ou dentro do substrato com a implicação de tempo, alteração ou ambos. Logo, segue-se que um depósito torna-se um resíduo tão logo ele seja afetado por lavagem conversões metabólicas ou outros processos de alterações que causam atenuação e degradação (*GALLO et alii, 1978*).

Segundo *GUNTHER (1969)*, as grandezas dos depósitos iniciais são influenciadas por muitos fatores, dentre eles a natureza e dosagem do produto, composição da formulação, método e uniformidade de aplicação, diferenças varietais entre as árvores, diferenças ambientais, diferenças sazonais e ou-

tras.

A influência da diluição de um produto no depósito sobre as frutas cítricas, é verificada no trabalho de *WESTLAKE et alii*, (1973a) com dioxathion em laranja Valência, aplicado na dosagem de cinco libras de i.a. diluídas em 100, 250, 1250 galões de água por acre (Figuras 1, 2 e 3). Os resultados mostram que, quanto menor a diluição do produto maior é o depósito deste na planta.

Figura 1. Resíduos de dioxathion em cascas de laranjas Valência, após o tratamento com 5 lb i.a./100 gal/acre (*WESTLAKE, et alii*, 1973a).

Figura 2. Resíduos de dioxathion em cascas de laranja Valência, após tratamento com 5 lb i.a./250 gal/acre (WESTLAKE *et alii*, 1973a).

Figura 3. Resíduos de dioxathion em cascas de laranja Valência, após tratamento com 5 lb i.a./125 gal/acre (WESTLAKE *et alii*, 1973a).

De acordo com *GALLO et alii (1978)* tão logo o material depositado não tenazmente à planta é retirado, a porção remanescente do depósito inicial torna-se um resíduo que pode até mesmo penetrar por migração no substrato como ilustra do graficamente na Figura 4. As porções da curva designada como X e Y foram chamadas de curva de degradação e a porção designada como Z foi chamada de curva de persistência. A porção X da curva acusa uma perda rápida do depósito original dentro dos primeiros dois dias ou menos, como resultado da remoção do material não bem aderido à superfície vegetal. A parte da curva Y representa uma perda da porção aderente, mais prolongada, porém, menos rápida, e a porção Z uma perda mais vagarosa.

Figura 4. Demonstração gráfica do comportamento dos resíduos de dieldrin e chlorfenson em frutas cítricas (*GUNTHER e BLINN, 1956*).

A parte da curva designada com X representa fisicamente o produto deslocado pelo desprendimento das camadas superiores fracamente ligadas do depósito inicial, principalmente pela ação dos ventos; Y representa uma curva de degradação típica de ações combinadas de desprendimento, codestillação associada com o processo de respiração da planta, volatilização, fotodecomposição, hidrólise, oxidação e penetração; Z representa uma curva de persistência do material penetrado, o qual é agora sujeito somente ao ataque metabólico e hidrolítico. Tais curvas idealizadas, obviamente, representam somas desses e talvez outros processos atuando simultaneamente com transições graduais de um estágio para outro (GUNTHER e BLINN, 1956).

Segundo GALLO *et alii* (1978), os processos de degradação e persistência de resíduos geralmente seguem o caminho resultante de uma reação cinética de primeira ordem, que os permite serem locados semilogaritmicamente como linhas retas do log do resíduo contra intervalos de tempo passados desde o tratamento (Figura 4).

Segundo GUNTHER (1969), os resíduos na casca de frutas cítricas geralmente exibem um comportamento curvilíneo não simétrico em escala aritmética (Figura 5), e duas curvas (B e C) em escala semilogaritmica. A curva B é uma curva de degradação e a C a de persistência. A curva B representa o desaparecimento do produto inicialmente aplicado, ainda parcial-

mente na superfície, pelos processos de perda de depósito, ação de fatores atmosféricos e ataque metabólico; enquanto a curva C representa o produto persistente, mas ainda vagarosamente degradado, que penetrou internamente às camadas cuticulares mais externas e é afetado apenas por ataque metabólico, por agentes no interior dos tecidos da casca.

Figura 5. Curvas de degradação e persistência, idealizadas e ilustrativas, para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas de laranjas Valência (GUNTHER, 1969).

Segundo *EBELING (1963)*, citado por *RIBAS (1976)*, os fatores envolvidos no desaparecimento dos resíduos de pesticidas podem ser separados em dois grupos. No primeiro estão aqueles comuns a todos os pesticidas e são a natureza da planta tratada, as características físicas de sua superfície e seu estágio de desenvolvimento; a natureza da formulação do pesticida-grau e intensidade de penetração ou a tenacidade de seu depósito inicial; fatores que causam a remoção dos depósitos superficiais, tais como, chuva, vento, luz, umidade e ação mecânica. Esses fatores possuem maior influência nas fases de resíduo indicadas graficamente como X e Y na Figura 4. Suas influências decrescem rapidamente após a eliminação dos depósitos iniciais, embora alguns fatores como a temperatura e a luz continuem agindo durante todo o tempo. No segundo grupo estão os fatores dependentes da natureza do produto, incluindo volatilização e decomposição química. Esses fatores afetam o desaparecimento dos resíduos nas fases X, Y e Z. Muitos pesticidas podem penetrar no tecido da planta e serem metabolizados ou então quimicamente alterados, afetando a quantidade e a persistência dos resíduos.

De acordo com *GUNTHER e BLINN (1955)*, já que estão envolvidas reações de primeira ordem, então pode-se aplicar o conceito de "meia-vida" (RL_{50}), que é o tempo necessário para que haja desaparecimento da metade do resíduo. Resíduos penetrantes e degradantes (Y na Figura 4) tendem a desaparecer

ou degradar em taxas para cada composto e cada variedade, as quais são, aproximadamente, funções diretas das concentrações aplicadas dos produtos. Entretanto as porcentagens ou decréscimos fracionais dos resíduos com o tempo, são independentes, tanto da concentração inicial como das grandezas dos depósitos (Figuras 1, 2 e 3). Do mesmo modo os resíduos persistentes (Z) também desaparecem ou são degradados a uma taxa constante, porém mais vagarosa para cada composto e algumas vezes para cada variedade. Para um determinado composto em uma dada cultura, a meia-vida de persistência representa uma característica surpreendentemente constante e um valor útil em comparações da persistência de vários pesticidas em uma cultura particular.

Na Tabela 1 são apresentados alguns valores de meia-vida de inseticidas e acaricidas encontrados em cascas de frutas cítricas (*RIGITANO 1979*).

Os resíduos nas partes das plantas podem ser classificadas em extracuticulares, cuticulares e subcuticulares. Se o defensivo está ainda aderente a cutícula cerosa, dissolvido nela ou penetrou na parte da planta abaixo das camadas cuticulares. Os depósitos podem ser facilmente removidos por lavagem, já os resíduos cuticulares podem ser removidos por lavagem e raspagem. Resíduos subcuticulares 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 (GALLO *et alii*, 1978).

Tabela 1. Valores de meia-vida de persistência, em dias, de alguns pesticidas em cascas de frutas cítricas (RIGI TANO, 1979).

Pesticidas	Laranjas	Limões
azinphos methyl	355	38
carbophenothion	42	22
chlordan	-	19
chlorobenzilate	-	70
diazinon	17	13
dicofol	200	125
dicrotophos	15	-
dieldrin	-	60
dimethoate	19	-
ethion	42	30
heptachlor	-	23
malathion	32	-
monocrotophos	13	-
phenthoate	50	100
propargite	80	50

3.2. Resíduos de pesticidas em frutas cítricas

Nos Estados Unidos muitos trabalhos tem sido realizados, de longa data, sobre o comportamento de resíduos de pesticidas em frutas cítricas, e a equipe de pesquisadores do Departamento de Entomologia da Universidade da Califórnia em Riverside é quem mais tem se destacado nos estudos sobre o assunto, enquanto que, no Brasil somente agora estão surgindo trabalhos a esse respeito.

O estudo pioneiro no Brasil sobre o comportamento de resíduos em frutas cítricas, foi realizado por *RIGITANO (1979)* que estudou a persistência de resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin, provenientes de plantas tratadas no campo com 400 ml de Ethiol 100 e 150 ml de Folithion 50 CE por 100 litros de água, gastando-se 1,7 litros de calda por planta. Os frutos foram amostrados e analisados aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias após a aplicação. O método de extração empregado foi adaptado do método de *MÖLLOFF (1967)*. Os valores de meia-vida de persistência obtidos para fenitrothion e ethion foram 89 e 50 dias, respectivamente. Não foram detectados resíduos nas polpas acima do limite de detecção do método.

GUNTHER et alii (1962) estudaram a degradação e persistência de resíduos de ethion em cascas de limões sicilianos e de laranjas Valência. As análises das amostras foram

feitas pelo método de absorção no infra-vermelho. A meia-vida de persistência encontrada em limões foi de 30 dias para a formulação pó molhável e 44 dias para a formulação concentrado emulsionável; em laranjas esses valores foram 42 e 25 dias, respectivamente. A lavagem com detergentes dos frutos antes das análises não alterou, praticamente, os níveis de resíduos, demonstrando rápida penetração do produto.

A persistência de chlorobenzilate em limões sicilianos foi pesquisada por *GUNTHER et alii* (1955), aplicando a formulação PM 25%, na base de 1 e 3 lb por 100 galões, gastando-se 1000 galões por acre. Os resultados obtidos para persistência mostram que a meia-vida do produto foi de 60 a 80 dias sob condições de campo na casca de limões e que o acaricida não penetra em quantidades significativas na polpa dos frutos.

GUNTHER et alii (1957), estudaram a persistência de dicofol em laranja Valência e limões sicilianos, e encontraram os valores de meia-vida de 170 a 350 dias para laranjas e 120 a 150 dias para limões. Quantidades inexpressivas do produto foram encontradas na polpa dos frutos. O acaricida foi aplicado no campo na razão de 1,6 lb do PM 25% e 0,4 gal do CE 25% por 100 galões de água, gastando-se 1500 galões por acre. Os estudos incluíram determinações em laranjas lavadas e não lavadas colhidas aos 1, 5, 11, 15, 24, 43, 78 e 104 dias após a aplicação. A lavagem foi feita com detergente e os re-

sultados mostraram que até os 40 dias após o tratamento os resíduos oriundos das duas formulações eram reduzidos através desta operação.

A degradação e a persistência de carbophenothion foram estudadas em cascas de laranjas baianinha e limões siciliano por *GUNTHER et alii* (1959). Os autores utilizaram-se de dois procedimentos analíticos neste estudo; o método colorimétrico e o do cloro total. Os dados obtidos mostraram que o comportamento residual determinado pelo cloro total são mais persistentes do que pelo método colorimétrico. As plantas foram pulverizadas com 1, 3 e 6 lb de Trithion PM 25% por 100 gal e 0,6 lb de i.a. por 100 gal do CE, sendo pulverizados cerca de 1500 gal/acre nos limoeiros e 2500 nas laranjeiras. As amostras de limão foram colhidas 1, 6, 9, 15, 23, 29, 43 e 58 dias após o tratamento e as de laranja após 1, 3, 7, 14, 21, 35, 42, 56 e 70 dias. A quantidade de resíduos na polpa nunca excedeu a 0,02 ppm (limite de detecção do método colorimétrico). A meia-vida da degradação em limões pelo método colorimétrico foi de 6 a 8 dias para a formulação pó-molhável (PM) e 9 dias para o concentrado emulsionável (CE), em laranjas esses valores foram 16 e 21 dias, respectivamente. A meia-vida da persistência encontrada em limões foi 21 dias para o CE e 21 a 23 para o PM; em laranjas encontrou-se 37 a 41 dias para a formulação PM e 37 dias para o CE. Baseado nos resultados das análises, pelo método colorimétrico, os autores construíram as

curvas de degradação e persistência do carbophenothion CE em cascas de limões e laranjas (Figura 6).

Figura 6. Comportamento do resíduo de carbophenothion sobre e no interior de cascas de laranja baianinha (A) e limões (B); dosagens: 0,6 lb de i.a. (CE 4 lb/gal)/100 gal, 1500 gal/acre para limões e 2500 gal/acre para laranjas (GUNTHER *et alii*, 1959).

BLINN *et alii* (1959) estudaram a degradação e a persistência de resíduos de malathion em cascas e polpas de laranja Valência, após a aplicação do inseticida na razão de 3 lb da formulação PM 25% por 100 gal em aplicação a alto volume. A análise das amostras foi feita por método colorimétrico. A meia-vida da degradação e persistência obtidos foram 7 e 32 dias, respectivamente. Os níveis de resíduo na polpa dos frutos durante os 62 dias de amostragens nunca excederam a 0,04 ppm.

NIGG et alii (1979) também estudaram a degradação e persistência de malathion aplicado em variedades de citros na Flórida. O produto foi aplicado na base de 1,5 g i. a./l de água, pulverizando-se 38 litros por árvore. Foram realizadas três aplicações em intervalos de três semanas e as amostras colhidas 1, 3, 5, 7, 14 e 21 dias após a terceira aplicação. A meia-vida da degradação foi de 8 dias em todas as variedades ("grapefruit", limão, tangerina, "temple" e Valência) o que concorda com a meia-vida de 7 dias encontrada por *BLINN et alii* (1959), porém a meia-vida de persistência obtida na Flórida foi de 13,9 dias, o que indicaria que o malathion é duas vezes mais persistente na Califórnia.

O comportamento dos resíduos de alguns inseticidas em laranja Valência foi estudado por *ATKINS JR. et alii* (1961). Os valores de meia-vida de persistência encontrados foram de 50, 54, 42 e 2 dias para DDT, parathion, TDE e mevinphos, respectivamente e os de meia-vida de degradação foram 15 e 23 dias para parathion e TDE, respectivamente.

Resíduos de carbaryl foram determinados em cascas e polpas de limões e laranjas Valência por *GUNTHER et alii* (1962); baseados nos resultados obtidos, eles determinaram os valores de meia-vida de persistência do produto nas cascas dos limões e das laranjas que foram 28 e 42 dias, respectivamente. As análises após a lavagem dos frutos mostram que os resíduos sobre as laranjas são largamente cuticulares. O produto foi

aplicado no campo na base de 1 e 2 lb de Sevin PM 50%/100 gal, utilizando 1500 galões nos limoeiros e 2500 nas laranjeiras por acre. As análises dos resíduos foram feitas por colorimetria, não tendo sido estes, detectados na polpa.

VAN DYK (1975) estudando o comportamento de resíduos de parathion, dimethoate, endosulfan e methidathion, na África do Sul, obteve, quando estes produtos eram aplicados no início do crescimento dos frutos, meias-vidas de persistência da ordem de 1,4; 2,3; 3,9 e 7,3 dias, respectivamente; quando eram aplicados no final do desenvolvimento dos frutos (final de verão) as meias-vidas foram 5,1; 8,1; 54,5 e 52,2 dias, e explicou que isto ocorreu devido a diluição dos resíduos em função do crescimento dos frutos.

GUNTHER et alii (1963) obtiveram uma RL_{50} de persistência para Guthion em casca de limões sob condições de campo de 30 a 38 dias e de 340 a 400 dias em laranja Valência. O inseticida foi aplicado na base de 4 lb de um PM 25% por 100 galões, utilizando-se 2500 gal/acre. A lavagem dos frutos provocou uma grande redução nos níveis de resíduo.

WESTLAKE et alii (1970) estudaram a persistência de resíduos de monocrotophos em laranja Valência. A meia-vida de persistência nas cascas dos frutos para tratamentos a alto e baixo volume foram 13 e 16 dias, respectivamente. Na aplicação a alto volume utilizou-se 0,5 lb de Azodrin ("techi-

nical grade") em 100 gal, pulverizando-se 2000 gal/acre, enquanto que na aplicação a baixo volume empregou-se 1 lb/100 gal/acre. A lavagem dos frutos após a aplicação, indicou uma rápida penetração do inseticida no interior da casca. Na polpa dos frutos foram detectados apenas traços do pesticida.

A persistência de propargite em laranjas baiani nha e limões siciliano foi estudada por *WESTLAKE et alii* (1971a). Os autores determinaram uma meia-vida de persistência da ordem de 80 e 50 dias em laranjas e limões, respectivamente. A lavagem das laranjas reduziu de 12 a 20% os níveis de resíduos em amostras de laranja colhidas aos 7 e 28 dias após a aplicação e não houve efeito em amostras colhidas aos 75 dias, enquanto que em limões não houve redução através das lavagens. O produto foi aplicado na base de 0,6 lb i.a./100 gal de água.

WESTLAKE et alii (1971b) estudaram a persistência dos resíduos de dialifor (Torak) sobre e no interior de laranjas Valência e limões siciliano. A meia-vida de persistência obtida foi 40-60 dias nas laranjas e 60-80 em limões. Foram realizados â baixo volume na base de 5 e 10 lb/50 gal/acre e tratamentos a alto volume na razão de 40 e 80 oz/800 gal/acre. A coleta de amostras foram feitas 3, 7, 14, 28, 42, 56, 70, 84, 104 e 125 dias após a pulverização. As análises mostraram que os depósitos foram proporcionais â quantidade aplicada nos dois tipos de aplicação, sendo que a aplicação a baixo volume

resultou num depósito igual ao dobro daquele correspondente a alto volume. A lavagem realizada em algumas amostras não alterou a taxa de resíduos, mostrando uma rápida penetração do produto na casca, mas não na polpa.

Resíduos de phosalone foram determinados em laranjas Valência por *WESTLAKE et alii* (1972), que encontraram uma meia-vida de persistência de 40-45 dias. Cerca de metade dos resíduos da casca foram removidos por lavagem indicando baixa penetração do produto mesmo após 35 dias da aplicação. O produto foi aplicado na dosagem de 0,5 e 1,0 pint de um phosalone 3 lb/gal CE (6 e 3 oz de phosalone técnico) em 100 gal, aplicando-se 25 gal de calda por árvore.

O comportamento dos resíduos de phosphamidon sobre e no interior de laranjas, limões e "grapefruit", foi estudado por *WESTLAKE et alii* (1973b), que obtiveram através das análises, uma meia-vida de degradação de 3-5 dias e 10-12 dias de meia-vida de persistência. Os autores utilizaram no trabalho as dosagens de 0,5 a 1,5 lb i.a./acre.

ALBACH e LIME (1976) aplicaram uma mistura de inseticidas e acaricidas (azinphos methyl, carbophenothion, ethion, parathion, malathion, dioxathion, dimethoate, dicofol e chlorobenzilate) em laranjas "Marrs" e analisaram os resíduos por cromatografia gás-liquido usando detector de captura eletrônica para dicofol e chlorobenzilate e para os demais o

detector de ionização de chama alcalina. As amostragens foram feitas 1, 7 e 21 dias após a aplicação dos produtos, e foram analisados frutos que não sofreram lavagem, frutos que foram lavados, e um pure produzido da fruta toda. Os resultados mostraram que a laranja reduziu os níveis de resíduo em taxas que variaram de 8 a 35% e o processamento do pure reduziu os níveis em 71 a 95% em relação aos frutos não lavados.

IWATA et alii (1977) realizaram vários estudos a respeito do comportamento dos depósitos e resíduos de phenothoate em "grapefruits", limões siciliano e laranjas Valência. Foram realizados 4 tratamentos com a finalidade de se estudar a degradação e a persistência do produto, que nos tratamentos A e D (Figura 7) foi aplicado na base de 7,5 lb de i.a./acre de um concentrado emulsionável, diluído em 100 e 1500 gal. Os resultados obtidos mostram que os níveis do resíduo no tratamento a baixo volume foram duas vezes maiores do que no tratamento a alto volume durante as quatro primeiras semanas de análises e 2,5 vezes maior durante as quatro últimas. No tratamento C, foi aplicado 1,88 lb de i.a./acre diluído em 1500 galões, sendo realizada uma reaplicação aos 56 dias após a primeira. O tratamento B recebeu uma quantidade equivalente a C (3,75 lb i.a./acre), somente que aplicado em uma única vez. Os resultados mostram que o tratamento C apresentou um resíduo de 0,53 ppm, 31 dias após a reaplicação e B apresentou 0,47 ppm após o mesmo tempo, e os resíduos parecem decrescer com a

mesma atenuação nos dois tratamentos. Phenthoate não foi detectado na polpa dos frutos. As amostras foram colhidas aos 3, 10, 17, 31, 45 e 56 dias após a aplicação e analisadas por cromatografia a gás-líquido usando detector fotométrico de chama e detector de chama alcalina e aos 10, 24 e 45 dias foram coletadas amostras, que foram submetidas a lavagem no laboratório para simular a prática em "packing house", a qual mostrou pequena eficiência na redução dos níveis do resíduo. A meia-vida de degradação obtida nas cascas de laranja foi cerca de 14 dias e a meia-vida de persistência cerca de 50 dias. A dissipação nas cascas de limão foi quantitativamente similar, porém, mais vagarosa, com valores de meia-vida de degradação e persistência de 11, 19 e cerca de 100 dias, respectivamente. Baseado nos dados obtidos os autores construíram as curvas de degradação e persistência nas cascas de laranja (Figura 7).

IWATA et alii (1979) estudando o comportamento de methidathion (Supracide) aplicado em laranjeiras, na Califórnia, encontraram os valores de 4 e 9 dias para a meia-vida da degradação e persistência, respectivamente.

Figura 7. Dissipação de resíduos de phenthoate sobre e no interior das cascas de laranjas; tratamentos A, B e C foram tratados com 7,5; 3,75 e 1,88 lb de i.a./1500 gal/acre respectivamente e D com 7,5 lb/100 gal/acre (IWATA *et alii*, 1977).

3.3. Resíduos de pesticidas em produtos cítricos

Segundo GUNTHER (1969) as tolerâncias estabelecidas são baseadas na quantidade de inseticida na fruta toda como ela seria comprada no comércio, e portanto, reflete a quantidade em mg de pesticida/kg de fruta total, incluindo casca, polpa (suco mais bagaço) e sementes. Tolerâncias específicas para produtos cítricos como: ração para gado, óleo de limão e laranja, suco congelado etc., não tem sido geralmente

estabelecidas. Tolerâncias equivalentes para estes produtos, se necessário, são extrapolados com base na fruta toda, com o suco da fruta representando cerca de meio a três quartos do peso da fruta toda e as rações secas para gado de um quarto a meio, com um eventual fator de dessecação de 8 vezes, ou para cerca de 85% de umidade até cerca de 10%.

3.3.1. Sucos de frutas cítricas

Segundo *GUNTHER (1969)*, o resíduo encontrado na polpa lavada, livre de albedo, pode ser considerado como penetrado no suco enquanto a fruta estava intacta. Os sucos preparados através de prensas mecânicas, rolos conjugados etc. conterá um pouco dos óleos de citros, que é um fator concentrador de resíduos. Desde que muitos inseticidas são muito solúveis em óleo de citros e uma vez que os resíduos penetrados desses pesticidas são largamente encontrados nas bolsas de óleo da casca, torna-se evidente que sucos preparados em laboratório, apenas separando-se a polpa da casca, devam conter menos resíduos do que aqueles preparados por prensas mecânicas. Os dados da Tabela 2, mostram esta diferença de "contaminação". Os resíduos de DDT e parathion em sucos obtidos por prensas sem dúvida originam-se do óleo.

Entretanto, segundo *SWISHER (1969)* citado por *GUNTHER (1969)*, os extratores modernos de sucos incorporam muito pouco óleo da casca, e ainda, métodos recentes de processa-

Tabela 2. Resíduos de alguns produtos em sucos de frutas cítricas (GUNTHER, 1969).

Produto	Fruta	Nº de amostras	Modo e preparo ^a	Resíduo máximo (ppm)	
				casca ^b	suco ^b
aldrin	laranjas	2	Com.	-	< 0,1
azinphos methyl	limões	15	Lab.	14	< 0,1
	laranjas	30	Lab.	19	< 0,1
carbaryl	limões	7	Lab.	21	< 0,2 ^c
	laranjas	7	Lab.	19	< 0,2 ^c
carbophenothion	limões	36	Lab.	23	< 0,2
	laranjas	36	Lab.	21	< 0,2
chlorfenson	limões	11	Lab.	6,4	0,4
	laranjas	12	Lab.	2,3	< 0,1
	laranjas	3	Lab.	-	0,4
chlorobenzilate	limões	36	Lab.	20	< 0,2
DDT	laranjas	26	Lab.	10	< 0,1
	laranjas	26	Com.	-	≈ 5
diazinon	limões	11	Lab.	12	< 0,1
	laranjas	14	Lab.	4,4	< 0,1
dicofol	limões	19	Lab.	16	0,05
	laranjas	56	Lab.	11	0,15
dimethoate	laranjas	60	Lab.	16	< 0,1

continua

Tabela 2. (continuação)

Produto	Fruta	Nº de amostras	Modo de preparo ^a	Resíduo máximo (ppm)	
				casca ^b	suco ^b
dioxathion	limões	40	Lab.	25	0,03
	laranjas	40	Lab.	9,7	0,03
EPN	laranjas	2	Lab.	3,1	< 0,1
	laranjas	9	Com.	-	< 0,1
ethion	limões	15	Lab.	10	< 0,2
	laranjas	16	Lab.	32	< 0,2
heptachlor	limões	12	Lab.	10	< 0,2
malathion	limões	6	Lab.	4,8	0,03
	laranjas	77	Lab.	4,1	0,1
	limões	8	Lab.	3,8	< 0,05
parathion	laranjas	54	Lab.	6,0	< 0,05
	laranjas	116	Com.	-	0,4 ^d
	laranjas	16	Com ^e	-	2,0
propargite	laranjas	10	Lab.	9,0	0,2
tetradifon	limões	27	Lab.	11	< 0,03
	laranjas	21	Lab.	11	< 0,03

a- Lab. = Laboratório; Com. = Comercial

b- preparada no laboratório; os valores para casca e suco são das mesmas frutas, aproximadamente 30 dias após o tratamento.

c- também < 0,1 ppm de α - naftol

d- média 0,1 ppm

e- concentrado congelado comercial

mento de suco podem se necessário envolver a remoção do óleo por centrifugação a alta velocidade.

3.3.2. Rações para gado

Segundo *GUNTHER (1979)* citado por *RIGITANO (1979)* a casca toda, como extraída dos frutos, normalmente possui um teor de 70 a 85% de umidade e fornece o resíduo na "casca"; a casca submetida a um tratamento com cal e prensada, com mais ou menos 40% de umidade fornece o resíduo na "ração úmida", e o produto final tem em média 4% de umidade e fornece o resíduo na "ração seca". Dessa maneira, há um fator potencial de concentração correspondente a duas vezes de "casca" para "ração úmida", e um fator de concentração de quatro vezes deste estágio para o produto final; desse modo, o fator potencial de concentração de resíduos de cascas frescas para a ração pronta é de 8 vezes. Assim os resíduos na casca multiplicado por 8, aproximaria o resíduo máximo que pode ocorrer no produto final seco. Desde que a casca representa de $1/3$ a $1/5$ do peso da fruta fresca, multiplicando-se o resíduo da fruta toda por 32 seria obtido uma estimativa do resíduo máximo que poderia ser encontrado na ração feita a partir dessas frutas. Entretanto como pode ser visto na Tabela 3 essa previsão do resíduo total final nunca aconteceu com os inseticidas avaliados. Ao contrário, ocorre comumente grandes perdas durante a preparação desse produto, durante as operações de tratamento com

cal e secagem. Um exemplo extremo dessa tabela é o malathion, que é praticamente todo perdido durante a operação de tratamento com cal. Dos dados apresentados, outros inseticidas que não toleram o tratamento com cal são: azinphos methyl e dico-fol. Esse processamento destrói grande parte do DDT, ethion, propargite e parathion. Os resíduos de dioxathion suportam todo o procedimento sem maiores perdas.

O aumento nos níveis de resíduo de phenthoate devido a remoção de água no processamento de obtenção de ração para gado foi menor do que o esperado, mostrando uma perda de aproximadamente 44 a 58% (*IWATA et alii, 1977*).

WESTLAKE et alii (1971b) estudaram o comporta-mento de propargite em rações para gado processadas em labora-tório, concluindo que cerca de 50% do resíduo nas cascas foi perdido durante o processamento, a partir de frutas colhidas 28 dias após o tratamento.

Os resíduos de phosphamidon foram perdidos em cerca de 90% durante o processamento em ração para gado de cas-cas de laranjas colhidas 14 dias após a aplicação do produto (*WESTLAKE et alii, 1973b*).

No processamento de cascas de laranjas em ração para gado, resíduos de phosalone foram reduzidos em 50%, a par-tir de amostras colhidas 35 dias após a aplicação do produto (*WESTLAKE, et alii, 1972*).

Tabela 3. Resíduos de pesticidas em rações para gado, separadas no laboratório, a partir de cascas e bagaço de frutas cítricas provenientes de plantas que receberam tratamentos comerciais (GUNTHER, 1969) citado por RIGITANO (1979).

Inseticida	Fruta	Resíduos (ppm)		
		casca	ração úmida	ração seca
		(nº de amostras)	(nº de amostras)	(nº de amostras)
azinphos				
methyl	limões	9,4 ± 0,4(6) ^a	3,5 ± 0,3(6)	5,6 ± 0,7(4)
	laranjas	4,3 ± 0,1(3) ^a	0,7 ± 0,1(3)	1,4 ± 0,3(3)
	laranjas	1,7 ^b	-	1,5
carbaryl	laranjas	15,9 ± 2,2(6) ^a	1,6 ± 0,2(6)	2,0 ± 0,7(5)
DDT	laranjas	3 - 13(6) ^{c,d}	-	1 - 10(6)
dicofol	limões	4 - 12(4) ^c	-	7 - 14(8)
	laranjas	5 - 9(11) ^c	-	8 - 17(11)
	laranjas	1,3 ± 0,1(6) ^a	0,5 ± 0,0(6)	1,3 ± 0,1(6)
dicrothophos	laranjas	8,6 ± 0,6(6) ^b	7,3 ± 0,1(6)	2,4 ± 0,2(6)
	laranjas	3,9 ± 0,7(3) ^a	-	4,2 ± 0,3(3)
dimethoate	laranjas	4,7 ± 0,5(4) ^a	2,6 ± 0,4(4)	2,9 ± 0,6(6)
dioxation	limões	7,6 ± 0,4(6) ^a	-	41,6 ± 2,6(4)
	laranjas	2,6 ± 0,3(6) ^b	-	2,1 ± 0,2(6)

Continua ...

Continuação da Tabela 3.

Inseticida	Fruta	Resíduos (ppm)		
		casca	ração úmida	ração seca
		(nº de amostras)	(nº de amostras)	(nº de amostras)
DN-111	laranjas	$1,6 \pm 0,3(10)^a$	$1,1 \pm 0,2(6)$	$0,9 \pm 0,1(6)$
ethion	laranjas	$4,8 \pm 0,4(3)^b$	-	$1,1 \pm 0,2(3)$
malathion	laranjas	$7,0 \pm 0,2(5)^a$	$< 0,2(5)$	$< 0,2(5)$
morestan	laranjas	$3,8 \pm 0,2(4)^a$	$1,0 \pm 0,3(6)$	$1,0 \pm 0,2(6)$
parathion	limões	$1 - 5(6)^{c,d}$	-	$1 - 6(6)$
	laranjas	$1 - 6(18)^{c,d}$	-	$1 - 10(3)$
propargite	laranjas	$4,5 \pm 0,3(6)^a$	$2,5 \pm 0,2(6)$	$3,4 \pm 0,1(6)$
tetradifon	limões	$16,6 \pm 0,4(2)^a$	-	$0,5 \pm 0,0(3)$
	laranjas	$10,7 \pm 0,2(10)^a$	$0,8 \pm 0,2(10)$	$0,8 \pm 0,3(10)$

a - aproximadamente 30 dias após o tratamento

b - aproximadamente 15 dias após o tratamento

c - após muitos anos, várias datas de coletas após a aplicação

d - várias datas de coletas após a aplicação

Os dados de análise de resíduos de cascas de laranja processados, em ração para gado, mostrou uma redução de 50% nos níveis de resíduos de dialifor quando as laranjas eram amostradas 28 dias após a aplicação (*WESTLAKE et alii*, 1971b).

As informações a respeito das alterações ocorridas nos níveis de resíduo de um produto, devido ao processamento, podem ser úteis no estabelecimento de tolerância em alimentos processados e não processados (*LISKA e STADELMAN*, 1969).

3.4. Carbophenothion

Carbophenothion é um composto químico, com propriedades inseticidas e acaricidas, organo-sintético do grupo clorofosforado, com ação de contato, ingestão, fumigação, profundidade e ainda ação ovicida. A DL_{50} oral do produto é de 27 a 119 mg/kg de peso vivo e a DL_{50} dérmica de 22-66 mg/kg de peso vivo. Sendo conhecido quimicamente como 0,0 - dietil - S - [(p - clorofeniltio) metil] ditiofosfato (Figura 8) (*NAKANO et alii*, 1977).

Segundo *NAKANO et alii* (1977) o carbophenothion é largamente utilizado em fruticultura, principalmente no controle de cochonilhas nos citros, sendo ainda bastante empregado no controle de ácaros e pulgões.

De acordo com *CAMPOS* (1976) contra cochonilhas e ácaros dos citros, o produto deve ser aplicado na base de 55

ml de i.a. por 100 litros de água.

O grupo de trabalho GT-2 da antiga Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (C.N.N.P.A.) estabelece 2 ppm como limite de tolerância (com base na fruta toda) de carbophenothion em citros e um período de carência de 14 dias (GALVÃO e PIRES, *sd.*).

Vários autores estudaram métodos de análise de carbophenothion em frutas e vegetais por cromatografia a gás como: NELSON (1964, 1965, 1967); PARDUE (1971); STORHERR *et alii* (1971); RIPLEY *et alii* (1974); LASKI (1974); LUKE (1975); RANDALL (1969); WESSEL (1967).

Figura 8. Fórmula plana do carbophenothion.

Segundo JO-YUN e DOROTY (1967), os possíveis metabólitos do carbophenothion são: seu sulfóxido e sulfona, e o análogo oxigenado com seu sulfóxido e sulfona.

3.5. Phenthoate

É um composto químico organo-sintético do grupo dos fosforados conhecido quimicamente como 0,0 - dimetil - S - etilfenilacetato ditiofosfato (Figura 9).

Figura 9. Fórmula plana do phenthoate.

Segundo *NAKANO et alii* (1977) este composto possui propriedades inseticida e acaricida com ação de contato e ingestão, sendo utilizado em frutíferas além de outras culturas no controle de lagartas, pulgões, cochonilhas, etc. A DL_{50} oral é 200 - 2000 mg/kg e DL_{50} dérmica igual a 4000 mg/kg.

De acordo com *CAVERO et alii* (1976) em frutíferas o produto deve ser utilizado na dosagem de 100 ml de i.a. por 100 l de água.

A tolerância a este produto em citros estabelecida pelo Grupo de trabalho GT-2 da C.N.N.P.A. do Ministério da Saúde é de 0,01 ppm (com base na fruta total) e o período de carência de 21 dias (*GALVÃO e PIRES, sd.*).

BAZZI (1976), *GUNTHER* (1972) citado por *BAZZI* (1976); *KOSMATY e TRET'YAK* (1972) estudaram métodos de análise de resíduos de phenthoate em frutas e vegetais por cromatografia a gás.

SANTI et alii (1968) estudaram o comportamento de resíduos de phenthoate em maçãs, peras, azeitonas e óleo de oliva e encontraram após 24 dias do tratamento com uma calda contendo 0,04% de i.a., 0,016 ppm de resíduos em uma variedade de pera, 0,4 em uma outra, 0,25 em olivas e 0,14 no óleo de oliva, enquanto que em maçãs os resíduos não foram detectados.

SANTI et alii (1966-67) estudando a degradação, metabolismo e resíduos de phenthoate em maçãs, peras, olivas e óleo de olivas, concluíram que o produto degradou e penetrou nas frutas definindo um processo metabólico que não diferiu substancialmente de um tecido para outro e que constitui de oxidação e hidrólise em compostos mais simples, com os seguintes metabólitos sendo identificados: análogo oxigenado, ácidos demetil e monometil fosfórico e ácido fosfórico.

OLIVEIRA (1973) estudou a persistência de phenthoate em alface, couve e almeirão, através de bio-análise e encontrou que os depósitos iniciais assumiram em alface 6,0 e 5,3 ppm, porém aos 14 dias, os resíduos decresceram para 0,7 ppm; persistência similar foi obtida em couve, e das três hortaliças, estudadas phenthoate degradou-se mais rapidamente em almeirão, atingindo 0,6 ppm no terceiro dia.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instalação do experimento

O experimento foi instalado em pomar de laranjas da variedade Hamlin, com sete anos de idade, localizado no município de Cordeirópolis, S. Paulo, na Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agrônomo de Campinas.

Os produtos utilizados e suas respectivas dosagens foram: 120 ml de carbophenothion 4E (57,48 ml de i.a.) e 200 ml de phenthoate 50E (100 ml de i.a.) por 100 litros de água.

Na data de 6 de março de 1979, quando os frutos encontravam-se em fase inicial de maturação, fez-se a aplicação dos produtos nas plantas, utilizando-se um pulverizador costal motorizado marca Hatsuta, que proporcionou uma pulverização uniforme, sendo interrompida quando se atingiu o início

do escoimento da calda na planta, gastando-se 1,7 litros por árvore, o que corresponde a 1,17 ml i.a. de carbophenothion e 1,7 ml i.a. de phenthoate por planta. Na calda de cada produto foi colocado o espalhante adesivo Extravon 200 na base de 20 ml/100 litros de calda.

O tamanho das laranjeiras utilizadas e o estágio de maturação dos frutos, 45 dias após a aplicação dos produtos podem ser vistos na Figura 10.

O experimento contou com 3 repetições, e uma planta por parcela, sendo o delineamento estatístico adotado inteiramente casualizado.

Aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias para carbophenothion e ainda aos 147 dias para phenthoate, depois da aplicação dos produtos, foram realizadas as amostragem dos frutos, sendo que, esta seguiu similarmente a sequência utilizada por *IWATA et alii* (1977).

As amostras foram preparadas, basicamente, de acordo com o método proposto por *GUNTHER* (1969) como segue:

De cada repetição tomou-se, a cada amostragem, 16 frutos, que eram levados ao laboratório de resíduos do Departamento de Entomologia da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", onde eram retiradas as cascas, através de um descascador de alumínio, (*GUNTHER*, 1969), e um cilindro de

polpa de cada fruto, com o auxílio de um vazador de metal de 2 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento. As cascas eram trituradas com o auxílio de um moedor marca Lico e o material obtido, homogeneizado. Tomava-se então 2 amostras de casca e de polpa de 100 gramas que eram acondicionados em sacos de polietileno e armazenadas à temperatura de -20°C , até o momento de serem analisadas.

Figura 10. Foto mostrando as árvores de laranja utilizadas no trabalho.

4.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise dos resíduos.

Com a finalidade de se estabelecer o limite de detecção e a porcentagem de recuperação do método empregado para os produtos utilizados, amostras de 100 g de cascas e pol-

pas de laranjas Hamlin foram preparadas de maneira idêntica às aquelas vindas de plantas tratadas e fortificadas de maneira a se obter as concentrações apresentadas na Tabela 4, tendo sido realizadas 2 análises por concentração.

O método de análise de resíduos foi adaptado da aquele descrito por *MÖLLHOFF (1967)* e utilizado por *RIGITANO (1979)*. Consiste em extração com acetona; seguida de parti-ção em clorofórmio. A limpeza do extrato é feita em coluna de florisil, sendo a eluição efetuada com benzeno e a determinação quantitativa realizada em cromatógrafo equipado com detector de ionização de chama alcalina (DICA).

4.2.1. Reagentes

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

clorofórmio - PA - ACS destilado em destilador de vidro;

benzeno - PA - ACS destilado em destilador de vidro;

florisil - 60 - 100 mesh - mantido em estufa a 140°C e desativado com 5% de água des-tilada 24 horas antes do início da análise;

Na_2SO_4 - anidro granulado;
padrões analíticos de carbophenothion e phen-
thoate.

4.2.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais.

Cromatógrafo CG - modelo 3700, equipado com de-
tector de ionização de chama alcalina (DICA);

Coluna cromatográfica - vidro, diâmetro de 1/8",
com comprimento de 1,8 m e empacotada com 10% DC 200/chromosorb
W silanizado;

Balança eletrônica marca Mettler Pb300;

Evaporador rotativo a vácuo - marca Büchi;

Liquidificador - marca Waring Blindor;

Bomba pneumática - marca G.E. (1/4 Hp);

Microseringa (10 ml) - marca Hamilton;

Coluna cromatográfica - vidro 20 x 300 mm, poro-
sidade grosseira, provida com torneira de Teflon;

Frascos redondos - 500 ml;

Funil de Buchner - 100 mm de diâmetro;

Funil de separação - 500 ml;

Quitassato - 500 ml;

Provetas graduadas - 100 e 200 ml;

Funil de vidro;

Pipetas - 1, 2, 5 e 10 ml;

Tubos de centrífuga graduados de 15 ml;

Papel de filtro - Whatman nº 5.

4.2.3. Marcha analítica

I. Extração

I1. Colocou-se a amostra de 100 g (cascas ou polpas) no copo do liquidificador, juntou-se 150 ml de acetona e homogenizou-se por 3 minutos.

I2. Filtrou-se em funil de Buchner através de papel de filtro para o quitassato com auxílio de vácuo fornecido, pela bomba pneumática.

I3. Para análise de polpa, tomou-se uma alíquota de 115 ml do filtrado, transferindo-a para o funil de separação. Para análise de casca, lavou-se os conteúdos do funil de Buchner com 50 ml de acetona; tomou-se uma alíquota igual à metade do volume obtido no quitassato, transferindo-a para o funil de separação.

I4. Juntou-se 100 ml de clorofórmio ao funil,

agitou-se vigorosamente por 30 segundos e esperou-se a separação das fases. Drenou-se a camada inferior para um frasco redondo, filtrando-a através de 50 g de Na_2SO_4 , suspenso em um funil de vidro.

I5. Repetiu-se a operação com mais 100 ml de clorofórmio.

I6. Evaporou-se o obtido em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a $55-60^\circ\text{C}$, até mais ou menos 2-5 ml; evaporou-se o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

II. Limpeza do extrato

II.1. Preparou-se uma coluna cromatográfica de 20 x 300 mm provida de torneira de Teflon. Com a torneira fechada colocou-se benzeno até atingir ± 10 cm da coluna; em seguida colocou-se cuidadosamente 8 g de florisil tratado com 5% de água destilada no dia anterior pelo topo da coluna e com o auxílio de um vibrador retirou-se, caso ocorressem as bolhas de ar da camada do florisil; drenou-se o benzeno até o nível do florisil.

II.2. Lavou-se o frasco de I6 com 10 ml de benzeno, introduzindo-o na coluna.

II.3. Lavou-se o frasco de I6 novamente com 2 x 10 ml de benzeno introduzindo-o na coluna.

II.4. Após todo o benzeno das lavagens ter pene

II.5. Evaporou-se o eluado em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 55-60^oC até mais ou menos 2-6 ml; evaporou-se o solvente restante com o auxílio de vácuo.

III. Determinação quantitativa

III.1. Pipetou-se 5 ml de acetona e lavou-se o frasco redondo proveniente de II.5., recolhendo-a a seguir em tubo de centrífuga graduado.

III.2. Injetou-se a alíquota no cromatôgrafo.

III.3. Condições de operação do cromatôgrafo.

Coluna - vidro de $\phi = 1/8''$; com 1,8 m de comprimento, contendo a fase líquida DC 200 - 10% em chromosorb W si-lanizado.

Temperatura da coluna - 230^oC.

Temperatura do detector - 260^oC

Temperatura do vaporizador - 240^oC

Fluxos dos gases

N₂ = 30 ml/min.

ar = 210 ml/min.

H₂ = 40 ml/min.

Tempos de retenção:

phenthoate = 5'05"

carbophenothion = 10'40"

III.4. Cálculo da quantidade de resíduos nas amostras:

$$\text{Resíduos em ppm} = \frac{\text{mp} \times \text{ha}}{10 \times \text{hp} \times \text{vi}}$$

mp = massa injetada do padrão em ng;

ha = altura ou área do pico correspondente a amostra (mm ou mm²);

hp = altura ou área do pico correspondente ao padrão (mm ou mm²);

vi = volume da injeção da amostra em µl.

Para quantificação dos resíduos tomou-se no caso do phenthoate, que apresenta menor tempo de retenção, o método da altura e para carbophenothion, que apresenta eluição tardia o método da altura vezes a largura da base tomada na metade da altura conforme sugestão de THOMPSON (1977).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Limites de detecção e porcentagem de recuperação do método.

Os resultados encontrados na recuperação em amostras de cascas e polpas fortificadas são apresentadas na Tabela 4.

A porcentagem de recuperação média para o produto carbophenothion foi cerca de 94% em cascas, com um nível sempre superior a 85% e 103% em polpas com um nível mínimo de 97%. O limite de detecção encontrado para este produto nas condições de trabalho foi 0,02 ppm para cascas e polpas, com uma massa teórica injetada no cromatógrafo de 7 ng (injeção de 7 µl da amostra concentrada cinco vezes).

Tabela 4. Porcentagens de recuperação de carbophenothion e phenthoate em cascas e polpas de laranja Hamlin fortificadas pelo método de MÖLLHOFF (1967).

Carbophenothion	Níveis de fortificação (ppm)					
	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Casca	85	100	97	95	< LD ^a	-
	87	88	97	105	< LD	-
Polpa	99	-	106	101	< LD	-
	103	-	113	97	< LD	-
Phenthoate	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005
Casca	91	79	73	< LD	< LD	-
	99	76	69	< LD	< LD	-
Polpa	110	91	98	-	90	< LD
	108	84	94	-	94	< LD

LD - Limite de detecção.

A porcentagem média de recuperação de phenthoate em cascas foi cerca de 81%, com um nível sempre superior a 69%; em polpa a recuperação média foi cerca de 96%, com um mínimo de 84%. O limite de detecção do método encontrado para este produto, no caso de cascas, foi 0,05 ppm e explica-se esse fato pela presença de impurezas interferentes nas condições da análise cromatográfica efetuada. Nas análises de polpas não ocorreu esta interferência e o limite de detecção, que foi de

0,01 ppm, ficou restrito a sensibilidade do aparelho.

Portanto o método de *MÖLLHOFF (1967)* é viável para análises de carbophenothion e phenthoate em cascas e polpas de laranjas.

Os cromatogramas obtidos nas fortificações de carbophenothion (0,02 ppm em cascas e polpas) e phenthoate (0,05 ppm em cascas e 0,01 ppm em polpas) são mostrados nas figuras 11, 12, 13 e 14.

Condições de operação

Atenuação (Atn) : 1x

Velocidade de registro (z) : pol/min.

Compensador de corrente (C.C.) : 10^{-8} A.

Figura 11. Cromatograma da fortificação de 0,02 ppm de carbophe
nothion em cascas.

Condições de operação

Atn 1x

Z : pol/min.

C.C. 10^{-8} A

Figura 12. Cromatograma da fortificação de 0,02 ppm de carbophe
nothion em polpas.

Condições de operação

Atn : 3x

Z = 0,25 pol/min.

C.C. : 10^{-8} A

Figura 13. Cromatograma da fortificação de 0,05 ppm de phen-thoate em cascas.

Condições de operação

Atn : 1x

Z : 0,25 pol/min.

C.C. : 10^{-8} A

Figura 14. Cromatograma da fortificação de 0,01 ppm de phen-
thoate em polpas.

5.2. Resíduos de carbophenothion e phenthoate em cascas e polpas das frutas

Os resíduos de carbophenothion e phenthoate em cascas e polpas de laranja Hamlin, determinados pelas análises estão contidos nas Tabelas 5 e 6. Nas Figuras 15 e 16 são apresentadas as curvas de degradação e persistência dos produtos nas cascas dos frutos, locados com base nos resultados obtidos. Através dos gráficos pode-se observar que durante as quatro primeiras semanas após a aplicação dos produtos ocorre uma diminuição mais acentuada nos níveis de resíduo (curva de degradação), enquanto que nas semanas subsequentes, tem-se uma fase em que o produto é degradado mais vagarosamente (curva de persistência) o que concorda com GUNTHER (1969), com relação ao comportamento de resíduos em cascas de frutas cítricas.

Da observação dos dados colhidos verifica-se que os níveis de resíduos de carbophenothion foram superiores aos de phenthoate até pouco mais de 60 dias após o tratamento, em bora a quantidade aplicada deste (1,7 ml i.a./planta) fosse superior a de carbophenothion (1,17 ml i.a./planta).

Verifica-se ainda a partir dos resultados, uma perda inicial mais rápida de resíduos de phenthoate, tendo sido obtida uma meia-vida de degradação de 9 dias para o produto, enquanto que para carbophenothion o valor encontrado foi de 13 dias, porém, finda esta fase de degradação, a situação inver-

te-se e os resíduos de carbophenothion é que são agora, metabolizados mais rapidamente, demonstrando que realmente ocorre uma mudança nos fatores envolvidos no desaparecimento dos residuos como mencionado por *EBELING (1963)* citado por *RIBAS (1976)*. Os valores de meia-vida da degradação obtidos no presente trabalho são inferiores aqueles encontrados por *IWATA et alii (1977)* e *GUNTHER et alii (1959)* na Califórnia para phenthoate (14 d) e carbophenothion (21 d), respectivamente, provavelmente devido as diferenças climáticas existentes entre os locais dos experimentos, porém estes resultados concordam com o fato de phenthoate possuir uma menor meia-vida de degradação.

Os resultados obtidos mostraram que carbophenothion possui uma meia-vida de persistência de 36 dias, resultado este compatível com aquele de 37 dias, obtido por *GUNTHER et alii (1959)* com laranja baianinha.

Os resíduos de phenthoate apresentaram uma meia-vida de persistência de 172 dias, enquanto que *IWATA et alii (1977)* em laranjas Valência obteve 50 dias, e em limões 100 dias, o que demonstra que, quando o produto é aplicado em diferentes condições climáticas e variedades, ele mostra um comportamento diferente. Principalmente o fator clima esta atuando de forma decisiva na persistência dos resíduos visto que a frutificação da variedade Hamlin se dá num período de temperatura e umidade menores do que o período em que se dá a frutificação da laranja Valência.

Não foram detectados resíduos na parte comestível dos frutos em qualquer das análises efetuadas, indicando uma penetração na polpa insignificante ou inexistente, com a casca funcionando como uma barreira intransponível contra a penetração dos resíduos. Este resultado ratifica aqueles obtidos por *IWATA et alii* (1977) e *GUNTHER et alii* (1959) para phenthoate e carbophenothion, respectivamente.

Nas amostras dos frutos realizadas aos 17, 24, 34 e 45 dias foram tomados o peso total dos frutos e das cascas com a finalidade de se conhecer a porcentagem de casca nas laranjas da variedade Hamlin. Os resultados podem ser vistos na Tabela 7, e mostram que a porcentagem de casca é de aproximadamente 26%. Este dado permite a extrapolação dos resíduos da casca em termos de fruta toda, que é como são expressas as tolerâncias, bastando para tanto que se multiplique o teor de resíduo da casca pelo fator 0,26.

Os resíduos de carbophenothion, nas condições em que foi empregado, nunca ultrapassou o limite de tolerância estabelecido para o produto (2 ppm com base na fruta toda) pelo Grupo de Trabalho GT-2 da C.N.N.P.A., mesmo 3 dias após a aplicação. Os resíduos de phenthoate mantiveram-se sempre em níveis acima do limite de tolerância (0,01 ppm com base na fruta toda) e ao se analisar a sua persistência verifica-se, por extrapolação, com base no valor meia-vida, que este valor somente será atingido aos 489 dias após o tratamento dos frutos, va

lor esse teórico porque o fruto não permanece por todo esse tempo na planta. Mas, baseado no trabalho de *VAN DYK (1975)*, podemos concluir que, quanto mais precoce é o fruto na época de aplicação de um produto, menor é a sua meia-vida, e isto implica que, no caso de phenthoate o valor de 489 dias pode ser menor quando se aplica o inseticida na fase de crescimento do fruto. Entretanto, este período em dias, é resultado apenas de uma aplicação, se forem realizadas duas ou mais aplicações, teoricamente os níveis de resíduos persistentes nas cascas dos frutos seriam maiores pela soma dos resíduos parciais provenientes das diversas aplicações, e o tempo requerido para o limite de tolerância ser atingido seria maior.

Baseado nas curvas apresentadas verifica-se que os resíduos de carbophenothion, 14 dias após a aplicação, ou seja no período de carência estabelecido para o produto, encontram-se abaixo do limite de tolerância, enquanto que os resíduos de phenthoate aos 21 dias, estão acima do limite de tolerância, num nível aproximadamente dez vezes maior que o estabelecido.

Dias após a aplicação

Figura 15. Curvas de degradação e persistência de resíduos de carbophenothion sobre e no interior de cascas de laranjas Hamlin oriundas de plantas tratadas com 120 ml de Trithion 4L por 100 litros de água.

Figura 16. Curvas de degradação e persistência de resíduos de phenthoate sobre e no interior de cascas de laranja Hamlin oriundas de plantas tratadas com 200 ml de Cidial 50E por 100 litros de água.

Tabela 5. Resíduos de carbophenothion expresso em ppm, encontrado nas cascas e polpas, nas diferentes épocas de amostragens.

Dias após a aplicação		Repetições			Média
		A	B	C	
3	casca	3,28	2,77	3,65	3,37 ± 0,45
		3,50	2,91	4,10	
	polpa	ND ^a	ND	ND	
		ND	ND	ND	
10	casca	1,92	1,60	3,03	2,15 ± 0,65
		1,70	1,63	3,03	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
17	casca	1,08	1,33	2,48	1,56 ± 0,54
		0,99	1,36	2,48	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
24	casca	0,69	1,15	1,68	1,24 ± 0,44
		0,82	1,15	1,93	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
34	casca	0,64	0,53	0,83	0,68 ± 0,10
		0,69	0,62	0,68	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	

continua

Tabela 5. (continuação)

Dias após a aplicação		Repetições			Média
		A	B	C	
45	casca	0,40	0,53	1,10	0,66 ± 0,30
		0,38	0,49	1,06	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
60	casca	0,25	0,31	0,70	0,40 ± 0,18
		0,22	0,33	0,58	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
104	casca	0,12	0,12	0,27	0,17 ± 0,08
		0,09	0,12	0,29	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	

ND - Não detectável (< 0,02 ppm)

Tabela 6. Resíduos de phenthoate, expressos em ppm, encontrados nas cascas e polpas dos frutos, nas diferentes épocas de amostragens.

Dias após a aplicação		Repetições			Médias
		A	B	C	
3	casca	1,35	1,27	1,59	1,38 ± 0,15
		1,27	1,22	1,60	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
10	casca	0,73	0,78	0,76	0,79 ± 0,04
		0,79	0,83	0,84	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
17	casca	0,46	0,47	0,65	0,50 ± 0,08
		0,44	0,40	0,55	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
24	casca	0,26	0,35	0,34	0,33 ± 0,05
		0,28	0,40	0,34	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
34	casca	0,21	0,20	0,25	0,23 ± 0,02
		0,23	0,20	0,26	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	

continua

Tabela 6. (continuação)

Dias após a aplicação		Repetições			Médias
		B	B	C	
45	casca	0,20	0,21	0,28	0,22 ± 0,03
		0,18	0,21	0,25	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
60	casca	0,28	0,19	0,19	0,22 ± 0,04
		0,28	0,19	0,19	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
104	casca	0,27	0,23	0,24	0,23 ± 0,02
		0,20	0,24	0,21	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	
147	casca	0,15	0,11	0,11	0,12 ± 0,02
		0,12	0,12	0,08	
	polpa	ND	ND	ND	
		ND	ND	ND	

ND - Não detectável (< 0,01 ppm)

Tabela 7. Peso de cascas e polpas de amostras de laranjas Hamlin em estágio de maturação.

Amostras (16 frutos)	Peso dos frutos (gramas)	Peso de cascas (gramas)	Porcentagem de casca
1	2175	475	26,4
2	2547	658	25,8
3	2125	538	25,3
4	2205	605	27,4
5	2336	655	28,0
6	2460	595	24,1
7	2569	629	24,5
8	2237	547	24,5
9	2123	560	26,4
10	2279	625	27,4
11	2491	586	23,5
12	2462	674	27,4
13	1917	504	26,3
14	2518	595	23,6
15	2225	592	26,6
16	1924	517	26,9
17	2499	591	23,6
18	2052	565	27,5
19	1927	518	26,9
20	2637	693	26,3
21	2092	502	24,0
22	2229	284	26,2
23	2480	671	27,1

Média = 25,9 ± 1,46

6. CONCLUSÕES

Nas condições em que foi realizado o presente trabalho, e/ou baseado nos resultados obtidos, pode-se concluir o seguinte:

a. Os resíduos de phenthoate são mais persistentes do que os resíduos de carbophenothion em cascas de laranja Hamlin.

b. Não ocorre penetração de resíduos de phenthoate e carbophenothion na parte comestível dos frutos (polpa), em níveis que possam ser detectados, com a casca funcionando como uma barreira eficiente contra a migração dos resíduos.

c. Condições climáticas e variedades de citros interferem largamente no comportamento dos resíduos de phenthoate.

d. Os resíduos de carbophenothion mesmo 3 dias após a aplicação do produto no campo situam-se em níveis abaixo do limite de tolerância estabelecido pelo Grupo de Trabalho Gt-2, da antiga Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos C.N.N.P.A., do Ministério da Saúde.

e. O período de carência de 21 dias é insuficiente para que os resíduos de phenthoate atinjam o limite de tolerância estabelecido pelo Grupo de Trabalho - GT-2 da C.N.N.P.A.

7. SUMMARY

The persistence of carbophenothion (Trithion 4E) and phenthoate (Cidial 50E) on and in citrus fruit was studied.

The experiment was set in a 7-year old orange orchard of the variety Hamlin at the "Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agronômico de Campinas" - in Cordeirópolis, state of São Paulo, Brazil.

Hamlin orange trees were sprayed at the rate of 120 ml of trithion 4E in 100 l of water, or approximately 1.17 ml of a.i. per tree and 200 ml of Cidial 50E in 100 l or approximately 1.7 ml of a.i. per tree. Samples of 16 full-sized fruits each were collected at 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 and 104 day intervals after sprayng for carbophenothion and yet 147 for phenthoate. Residues in the rind and in the pulp (edible portion) were determined separately.

The procedure used was adapted from MÜLLHOFF (1967). The residues were extracted with acetone and purified by solvent partition with chloroform, clean-up was performed in a florisil column and the elution proceeded with benzene. The purified extract was concentrated and injected in a CG gas chromatograph equipped with alkali flame phosphorus detector (AFID).

The methodology used could detect residues of carbophenothion as low as .02 in the rind and pulp, and residues of phenthoate as low as .05 ppm in the rind and .01 ppm in the pulp. The recovery from pulp and rind fortified extracts were 85 to 113% for carbophenothion and 69 to 110% for phenthoate.

Carbophenothion and phenthoate residues were not detected in the pulp of the fruits. The rind analysis showed that phenthoate residues are more persistent than carbophenothion, and the degradation half-lives were 9 and 13 days for phenthoate and carbophenothion, respectively, and the persistence were 172 and 36 days, respectively.

According to the official tolerances established by "Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - Ministério da Saúde", Carbophenothion residues (in the whole fruit) were below tolerance (2 ppm) since the first sampling. Phenthoate residues (in the whole fruit) were above the tolerance (.01 ppm) during the entire period of sampling collect.

8. LITERATURA CITADA

ALBACH, R.F. e B.L. LIME, 1976. Pesticide residue reduction by the process of preparing whole orange pure. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 24(6): 1217-1220.

ATKINS Jr., E.L.; R.C. BLINN; T.R. FUKUTO e F.A. GUNTHER, 1961. Residues on oranges resulting from the use of DDT, parathion, Phosdrin and TDE for the control of orange worms. *J. Econ. Entomol.*, College Park, 54(3): 455-456.

BAZZI, B., 1976. Phenthoate. In: ZWEIG, G., ed. *Analytical methods for pesticides and growth regulators*. New York, Academic Press, v. 8, p. 159-170.

BLINN, R.C.; G.E. CARMAN; W.E. EWART e F.A. GUNTHER, 1959. Residual behavior of various insecticides on and in lemons and oranges. *J. Econ. Entomol.*, College Park, 52(1):42-44.

- CAMPOS, J.S. de, 1976. Cultura dos Citros. CATI, São Paulo, Boletim técnico 88, 100 p.
- CAVERO, E.S.; M. DA S. GUERRA e C.P.D. DA SILVA, 1976. *Manual de Inseticidas e Acaricidas*. Pelotas, Editora Aimara Ltda, 345 p.
- GALLO, D.; O. NAKANO; S. SILVEIRA NETO; R.P.L. CARVALHO; G.C. DE BATISTA; E. BERTI Fº; J.R.P. PARRA; R.A. ZUCCHI e S.B. ALVES, 1978. *Manual de Entomologia Agrícola*, São Paulo, Agronômica Ceres Ltda, 531 p.
- GALVÃO, D.M. e E.A. PIRES coord., s.d. Tolerâncias e prazos de carência. In: Catálogo dos defensivos agrícolas. Brasília. Ministério da Agricultura. Cap. IX, p. 63-98.
- GUNTHER, F.A. e R.C. BLINN, 1955. *Analysis of insecticides and acaricides*. New York, London. Interscience, 696 p.
- GUNTHER, F.A.; L.R. JEPPSON e G.B. WACKER, 1955. Persistence of chlorobenzilate residues in mature lemon fruits. *J. Econ. Entomol.*, College Park, 48(4): 372-374.
- GUNTHER, F.A. e R.C. BLINN, 1956. Persisting residues in plant materials. *Ann. Rev. Entomol.*, Stanford, 1:167-180.

GUNTHER, F.A.; R.C. BLINN; L.R. JEPPSON; J.H. BARKLEY, 1957.

Field persistence of the acaricide 4,4' - dichloro-alpha-(trichloro-methyl)-benzhydrol (F.W. 293) on and in mature lemons and oranges. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 5(8): 595-598.

GUNTHER, F.A.; G.E. CARMAN; L.R. JEPPSON; J.H. BARKLEY e R.C.

BLINN, 1959. Residual behavior of S - (p-chloro-pehnylthio) methyl 0,0 - diethyl phosphorodithioate (Trithion) on and in mature lemons and oranges, *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 7(1): 28-30.

GUNTHER, F.A.; R.C. BLINN e G.E. CARMAN, 1962. Residues of ethion on and in lemons and oranges as determined by an infrared spectrophotometric procedure. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 10(3): 224-226.

GUNTHER, F.A.; R.C. BLINN e G.E. CARMAN, 1962. Residues of Sevin on and in lemons and oranges. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 10(3): 222-223.

GUNTHER, F.A., G.E.; R.C. BLINN e J.H. BARKLEY, 1963.

Persistence of residues of Guthion on and in mature lemons and orange and in processed citrus "pulp" cattle feed. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 10(5): 424-427.

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

IWATA, Y.; W.E. WESTLAKE; J.H. BARKLEY; G.E. CARMAN e F.A.

GUNTHER, 1977. Behavior of phenthoate (Cidial) deposits and residues on and in grapefruits, lemons and lemon leaves, orange and orange leaves and in the soil beneath orange trees. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 25(2): 362-368.

IWATA, Y.; G.E. CARMAN e F.A. GUNTHER, 1979. Worker environment research: methidathion applied to orange trees. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 27(1): 119-129.

JO-YUN, T.C. e R.W. DORITY, 1967. Infrared spectra of carbophenothion (Trithion) and some of its possible metabolic products. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 50(2): 426-429.

KOSMATYI, E.S. e M.G. TRET'YAK, 1972. Chromatographic determination of residues of 0,0 - dimethyl S - (1 - carbethoxybenzyl) dithiophosphate (Cidial) in apples. *Probl. Anal. Khim.*, Russia 2:66-70. Appud. *Chemical Abstracts*, Columbus, 79(5): 130, 1973. [Ref. 28216].

LASKI, R.R., 1974. Collaborative study of a method for organophosphorus pesticide residues in apples and green beans. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 57(4):930-933.

LISKA, B.J. e N.T. STADELMAN, 1979. Effects of processing on pesticides in food. *Residue Reviews*, 29: 61-72.

LUKE, M.A.; J.E. FROBERG e H.T. MASUMOTU, 1975. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen and hidrocarbon pesticides in produce for determination by gas-liquid chromatography. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 58(6): 1020-1026.

MÖLLHOFF, E., 1967. Determinación gascromatográfica de residuos en plantas y muestras de terrenos después de la aplicación de preparados de la serie E 605 y Agritox. *Pflanzenschutz-Nachrichten "Bayer"*. 20(2): 589-606.

NAKANO, O.; S. SILVEIRA NETO; G.C. DE BATISTA; M. YOKOYAMA; N. DEGÁSPARI e L.C. MARCHINI, 1977. *Manual de Inseticidas - Dicionário* - São Paulo, Agronômica Ceres Ltda, 272 p.

NELSON, R.C., 1964. Screening procedure for organophosphate pesticide residues on fruits and vegetables by microcoulmetric gas chromatography. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 47(2): 289-292.

NELSON, R.C., 1965. Screening procedure for organophosphate pesticide residues on fruits and vegetables by microcoulometric gas chromatography. *J. Ass. Off. Anal. Chem.* Washington, 48(4): 752-759.

- NELSON, R.C., 1967. Procedure for nine organophosphate pesticide residue on fruits and vegetables, using microcoulometric gas chromatography. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 50(4): 922-926.
- NIGG, H.N.; J.A. REINERT e G.E. FITZPATRICK, 1979. Weather-dependent residues behavior of malathion in Florida citrus varieties. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 21(4/5):697-702.
- OLIVEIRA, J.V., 1973. Toxicidade de inseticidas organo-fosforados para larvas de *Aedes aegypti* (L. 1762) (Diptera:Culicidae) e avaliação dos seus resíduos em alface (*Lactuca sativa* L.), Couve (*Brassica oleracea* var. *acephala* L.) e almeirão (*Chicorium intybus* L.). Piracicaba, ESALQ/USP, 99 p. (Dissertação de Mestrado).
- PARDUE, R.J., 1971. Recovery of organophosphorus compounds using the AOAC multiresidue method. *J. Ass. Off. Anal. Chem.* Washington, 54(2): 359-360.
- RANDALL, R.W.; R.W. STORHERR e J.R. PARDUE, 1969. Charcoal column cleanup method for many organophosphorus pesticide residues in crop extracts. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 52(3): 522-526.
- RENVALL, S., 1975. Examination of phosphorus pesticides in fruits and vegetables. *Var. Foeda* 27(8-9): 310-312. Appud *Chemical Abstracts*, Columbus, 84(15): 443 , 1976. [Ref. 103918].

RIBAS, C., 1976. Estudo da persistência de resíduos de lindane e endosulfan através de cromatografia à gás em grãos de café. Piracicaba, ESALQ-USP, 95 p. (Dissertação de Mestrado).

RIGITANO, R.L. DE O., 1979. Resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin determinados por cromatografia em fase gasosa. Piracicaba, ESALQ-USP, 64 p. (Dissertação de Mestrado).

RIPLEY, B.D.; R.J. WILKINSON e A.S.Y. CHAU, 1974. Multiresidue analyses of fourteen organophosphorus pesticides in natural water. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 57(5):1033-1042.

SANTI, R.; M. RADICE, P. MARTINOTTI, 1966-1967. Degradation, metabolism, and residues of phosphorus - 32 - labeled Cidial in the apple, pear, olive and olive oil. *Contrib., Ist. Ric. Agr.*, Milan, 9:87-93. Apud *Chemical Abstracts*, Columbus, 73 (15): 275; 1970 [Ref. 76140].

SANTI, R.; M. RADICE e P. MARTINOTTI, 1968. Degradation, metabolism and residues of Cidial 32 p in apples, pears, olives and olive oil. *Chim. Ind.*, Milan, 50(2):221-224. Apud *Chemical Abstracts*, Columbus, 68(25):10923, 1968 [Ref. 113391].

STORHERR, R.W.; P. OTT e R.R. WATTS, 1971. A general method for organophosphorus pesticide residues in nonfatty foods. *J. Ass. Off. Anal Chem.*, Washington, 54(3):513-524.

THOMPSON, J.P. ed., 1977. *Analysis of pesticide residues in human and environmental samples*; a compilation of methods selected of use in pesticide monitoring programs. Research Triangle Park, N.C., U.S. Environmental Protection Agency, 1 v.

VAN DYK, L.P., 1975. The persistence of some pesticides on South African citrus. *Environ. Qual. Saf. Suppl.* 3 (pesticides):330-335. Apud *Chemical Abstracts*, Columbus, 85(13):156, 1976 [Ref. 88476].

WESSEL, J.R., 1967. Collaborative study of a method for multiple organophosphorus pesticide residues in monfatty foods. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, Washington, 50(2):430-439.

WESTLAKE, W.E.; F.A. GUNTHER e L.R. JEPPSON, 1970.

Persistence of Azodrin residues on and in Valencia oranges and in laboratory - processed citrus pulp cattle feed. *J. Agr. Food Chem.*, Washington, 18(5):864-865.

WESTLAKE, W.E.; F.A. GUNTHER e L.R. JEPPSON, 1971a.

Persistence of omite residues on and in Navel oranges and lemons and in laboratory - processed citrus pulp cattle feed. *J. Agr. Food. Chem.*, Washington, 19(5):894-896.

WESTLAKE, W.E.; M.E. DÜSCH; F.A. GUNTHER e J.R. JEPPSON,

1971b. Persistence of 0,0 - Dietyl S - (2- Chloro - 1 phthalimidoethyl) phosphorodithioate (Torak) on and in lemons and dried citrus pulp cattle feed, and toxicity of the residues to mites. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 19(6):1191-1195.

WESTLAKE, W.E.; J.R. O'NEAL; F.A. GUNTHER e G.E. CARMAN, 1972.

Persistence of the insecticide/acaricide phosalone on and in oranges and in laboratory processed citrus pulp cattle feed. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 20(1):161-165.

WESTLAKE, W.E.; F.A. GUNTHER e G.E. CARMAN, 1973a. Worker

environment research: dioxathion (Delnav) residues on and in orange fruits and leaves, in dislodgable particulate matter, and in the soil beneath sprayed trees. *Arch. environ. Contam. toxicol.* 1(1):60-80.

WESTLAKE, W.E.; M. ITTIG; D.E. OTT e F.A. GUNTHER, 1973b.

Persistence of residues of the insecticide phosphamidon on and in orange, lemons and grapefruit, and on and in orange leaves and in dried citrus pulp cattle feed. *J. Agric. Food Chem.*, Washington, 21(5):846-850.