RESÍDUOS DE ETHION E FENITROTHION EM CASCAS E POLPAS DE LARANJAS HAMLIN DETERMINADOS POR CROMATOGRÁFIA EM FASE GASOSA

RENÊ LUÍS DE OLIVEIRA RIGITANO

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.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Agosto, 1979

À Cristina, minha noiva e
a meus irmãos Viviana, Marcel e Odilamar

OFEREÇO

À meus pais Luiz e Odila que,
com muito amor, não mediram
esforços para que eu chegasse
atê esta etapa de minha vida

DEDICO

AGRADECIMENTOS

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

Ao Dr. Joaquim Teófilo Sobrinho, Chefe da Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agrônomo de Campinas, pela sua receptividade e apoio.

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

Ao Engº Agrº José Luiz Gaiad de Camargo, pela colaboração na realização de parte deste trabalho.

À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPEs, pela concessão de bolsa de estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, através do Programa Integrado de Pesquisa em Parasitologia Agrícola, pelo apoio financeiro concedido.

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

Ao Prof. Dr. Domingos Gallo, Chefe do Departamento de Entomologia da ESALQ-USP, demais professores, funcionários e colegas, pelo incentivo e apoio recebidos.

Ao Prof. Dr. Octávio Nakano, pelo acolhimento junto ao Departamento e apoio constante.

À Bayer do Brasil S.A. pela concessão de recursos para a impressão do presente trabalho.

À Srta. Odette Simão, bibliotecária-chefe da ESALQ-USP, pela ajuda nas citações bibliográficas.

À Sra. Elisa da Silva Peron, pelos serviços de datilografia.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
1. RESUMO	1
2. INTRODUÇÃO	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	6
3.1. Depósito, penetração e persistência de pesticidas	6
3.2. Comportamento dos resíduos de alguns pesticidas em frutas cítricas	13
3.3. Resíduos de pesticidas em produtos cítricos	19
3.3.1. Sucos de frutas cítricas	19
3.3.2. Rações para gado	22
3.4. Ethion	25
3.5. Fenitrothion	26
3.6. Comportamento dos resíduos de ethion e fenitrothion em algumas culturas	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1. Instalação do experimento	30
4.2. Limites de detecção, porcentagens de recuperação e descrição do método de análise de resíduos	32
4.2.1. Reagentes	33
4.2.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais	33
4.2.3. Marcha analítica	34

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. Limites de detecção e porcentagens de recuperação do método	38
5.2. Resíduos de ethion e fenitrothion nas cascas e pol- pas dos frutos	44
6. CONCLUSÕES	55
7. SUMMARY	57
8. LITERATURA CITADA	59

3

LISTA DE TABELAS

Tabela nº		Página
1	Valores de meia-vida de persistência, em dias, de alguns pesticidas sobre e no interior de cascas de frutas cítricas tratadas no campo	12
2	Resíduos de alguns inseticidas em sucos de frutas cítricas (GUNTHER, 1969)	21
3	Resíduos de pesticidas em rações para gado, preparadas no laboratório, a partir de cascas e bagaço de frutas cítricas provenientes de plantas que receberam tratamentos comerciais (GUNTHER, 1969)	23
4	Porcentagens de recuperação de ethion e fenitrothion pelo método de MÖLLHOFF (1967) de cascas e polpas de laranja fortificadas	38
5	Resíduos de ethion, expressos em ppm, na casca e na polpa de frutos de laranja provenientes de plantas pulverizadas com 400 ml de Ethiol 100 (10% de ethion mais 68% de óleo mineral) por 100 litros de água	45
6	Resíduos de fenitrothion, expressos em ppm, na casca e na polpa de frutos de laranja provenientes de plantas pulverizadas com 150 ml de Foliothion 50 C.E. por 100 litros de água	47
7	Peso de cascas e polpas de amostras de laranjas Hamlin em estágio de maturação	54

LISTA DE FIGURAS

Figura nº		Página
1	Demonstração gráfica do comportamento idealizado dos resíduos de dieldrin e chlorfenson em frutas cítricas (GUNTHER e BLINN, 1956)	8
2	Curvas de degradação e persistência, idealizadas e ilustrativas, para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas de laranjas Valência (GUNTHER, 1969). O exemplo para malathion (dosagem: 3 lb PM 25%/100 gal) foi extraído pelo autor de GUNTHER e WESTLAKE (1968)	10
3	Curvas de degradação e persistência de ethion sobre e no interior das cascas de limões siciliano e laranjas Valência; dosagens: 1 lb de i.a. (25% PM)/100 gal, 1500 gal/acre para limões e 2500 gal/acre para laranjas (GUNTHER <u>et alii</u> , 1962)	16
4	Fórmula plana do ethion	26
5	Fórmula plana do fenitrothion	26
6	Foto mostrando o tamanho das árvores de laranja utilizadas no presente trabalho, assim como o estágio de maturação dos frutos 45 após a aplicação	31
7	Cromatogramas da fortificação de 0,01 ppm de ethion em cascas	41
8	Cromatogramas da fortificação de 0,05 ppm de ethion em polpas	42

Figura nº		Página
9	Cromatogramas da fortificação de 0,05 ppm de fenitrothion em cascas	43
10	Cromatogramas da fortificação de 0,05 ppm de fenitrothion em polpas	43
11	Curvas de degradação e persistência de resíduos de ethion sobre e no interior de cascas de laranjas Hamlin provenientes de plantas pulverizadas com 400 ml de Ethiol 100 por 100 litros de água	49
12	Curvas de degradação e persistência de resíduos de fenitrothion sobre e no interior de cascas de laranjas Hamlin provenientes de plantas pulverizadas com 150 ml de Folithion 50 CE por 100 litros de água	50

1. RESUMO

Objetivou-se no presente trabalho estudar a persistência dos resíduos de ethion (Ethiol 100: 10% de ethion mais 68% de óleo mineral) e fenitrothion (Folithion 50 CE) em cascas e polpas de frutas cítricas.

O experimento foi instalado em pomar de laranjas da variedade Hamlin, com sete anos de idade, localizado na Estação Experimental de Citricultura do Instituto Agronômico de Campinas, em Cordeirópolis, SP.

Por ocasião do início de maturação dos frutos foi realizada a aplicação dos produtos nas dosagens de 400 ml de Ethiol 100 e 150 ml de Folithion 50 CE por 100 l de água, ou ainda, 0,68 ml de i.a. de ethion e 1,275 ml de i.a. de fenitrothion por planta, com auxílio de um pulverizador costal motorizado. Os frutos foram amostrados e analisados aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias após a aplicação, sendo as cascas e as polpas analisadas separadamente.

O método empregado nas análises foi adaptado de MÖLLHOFF (1967), e constou de extração com acetona e purificação através de

partição em clorofórmio. A limpeza do extrato foi efetuada em coluna de florisil e a eluição procedida com benzeno. O extrato assim purificado foi concentrado e injetado em cromatógrafo a gás marca CG-modelo 3700, equipado com coluna de vidro (1,8 m de comprimento e 1/8" de diâmetro) empacotada com 10% DC 200/chromosorb W silanizado e detector de ionização de chama alcalina (DICA). Esta metodologia proporcionou limites de detecção de 0,01 ppm em cascas e polpas para ethion e 0,05 e 0,02 ppm para fenitrothion, respectivamente. As porcentagens de recuperação em amostras fortificadas a diferentes concentrações variaram de 92 a 104% para ethion e 82 a 102% para fenitrothion.

As análises de cascas revelaram que os resíduos de fenitrothion são mais persistentes que os de ethion, como mostram os valores de meia-vida de persistência encontrados, ou seja, 89 e 50 dias, respectivamente.

Não foram detectados resíduos desses pesticidas nas polpas dos frutos durante o período de estudo, mostrando muito pouca, talvez ausente, penetração dos resíduos nas partes comestíveis dos frutos.

Com base nos resultados obtidos e nos limites de tolerância para esses produtos em frutas cítricas estabelecidos pelo Grupo de Trabalho - GT 2, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde, os resíduos de fenitrothion, com base na fruta toda, baixaram até o limite de tolerância (0,4 ppm) oito dias após a aplicação, enquanto os de ethion não foram superiores ao limite de tolerância (2 ppm, com base na fruta toda) desde a primeira amostragem, ou seja, aos três dias após a aplicação.

2. INTRODUÇÃO

Na luta da humanidade contra as pragas das plantas cultivadas, adotam-se vários métodos bastante eficazes que, individualmente ou associados no controle integrado, conseguem reduzir a baixos níveis os prejuízos causados à indústria agrícola. No entanto, o uso isolado dos chamados defensivos químicos ou pesticidas tem sido o principal recurso utilizado pelos lavradores de todo o mundo para lhes assegurar o rendimento de suas lavouras.

Segundo recente comunicação à American Association for the Advancement of Science, o Dr. John C. Headley espera que nos Estados Unidos os pesticidas estejam, ainda nos próximos quinze anos, a desempenhar importante papel no controle de pragas, doenças e ervas daninhas (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1979).

Indubitavelmente, o uso de substâncias químicas concorre para aumentar a produção agrícola, mas, por outro lado, é passível de acarretar a persistência de resíduos tóxicos nas partes tratadas, cujo consumo, mesmo em pequenas doses sub-letais, representa um grave risco potencial à saúde dos consumidores.

Sendo o Brasil um país no qual mais da metade de sua receita cambial advém das exportações de produtos agrícolas (café, soja, cacau, produtos cítricos, etc.), o problema de resíduos nestes produtos é particular e potencialmente importantíssimo, uma vez que poderão ser criadas dificuldades às nossas exportações, devido à presença de resíduos tóxicos em nossos produtos, pois, as nações importadoras se vêem no direito de rejeitar os produtos adquiridos com resíduos acima do limite de tolerância, como aconteceu em 1971, com partilhas de carne e fumo, exportados pelo Brasil, que foram recusadas pelos Estados Unidos e Alemanha Ocidental, com altos teores de lindane e BHC, respectivamente.

De 1974 a 1976 houve aumento substancial nas exportações brasileiras de suco concentrado de frutas cítricas (BRASIL. Fund. IBGE, 1977), mostrando um aumento na demanda mundial e, conseqüentemente, uma fonte bastante promissora de divisas para o nosso país.

No processamento industrial para a obtenção de sucos concentrados de frutas cítricas, tem-se como subprodutos as cascas e bagaços dos frutos que, após algum processamento, são também utilizados como ração para gado. Assim, é de suma importância o conhecimento sobre o comportamento de resíduos de pesticidas tanto na polpa (parte comestível) como nas cascas de frutas cítricas.

No Brasil, o limite de tolerância e período de carência estabelecidos para resíduos de pesticidas, de acordo com a cultura são, na grande maioria dos casos, baseados em trabalhos realizados no exterior. Uma vez que as condições climáticas, diferenças varietais, tipo

de formulação empregada, etc. são fatores que afetam grandemente o comportamento de resíduos de pesticidas em frutas cítricas (GUNTHER, 1969), estudos desse tipo são necessários para as nossas condições.

Os objetivos pretendidos no presente trabalho foram os seguintes:

- a) estudo sobre a persistência de resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin;
- b) estabelecimento de curvas de degradação desses pesticidas naqueles substratos;
- c) correlação entre os níveis de resíduos encontrados com os limites de tolerância e os períodos de carência estabelecidos pela lei.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Depósito, penetração e persistência de pesticidas.

Segundo GUNTHER (1969), depósitos e resíduos de pesticidas orgânicos não são termos sinônimos. A palavra "depósito" refere-se ao produto inicialmente colocado sobre a superfície da planta pelo tratamento, enquanto que a palavra "resíduo" refere-se ao produto com a implicação do envelhecimento pelo tempo decorrido do tratamento e/ou alteração, independentemente do local, ou seja, sobre ou no interior das folhas ou frutos. Desse modo, um depósito torna-se um resíduo, assim que ele é afetado pela ação de agentes atmosféricos, conversões metabólicas ou outros processos que causam alteração, degradação, formação de complexos ou ainda, migração. As grandezas dos depósitos iniciais são influenciadas por muitos fatores, incluindo natureza e dosagem do produto, composição da formulação, método e uniformidade de aplicação, diferenças varietais entre as árvores, diferenças ambientais, diferenças sazonais e outras. Esses depósitos normalmente consistem de camadas de material fracamente ligado. Somente a camada mais inferior liga-se firmemente à superfície da planta pelas propriedades adesivas da formulação e pela

estrutura química e física da superfície da planta.

De acordo com GUNTHER e BLINN (1956), assim que o material depositado não aderido firmemente à superfície do fruto (ou folha) se desprende, a porção remanescente do depósito inicial torna-se uma porção estabilizada de um depósito efetivo (em termos de eficiência biológica para o controle de pragas), seguindo-se um resíduo efetivo conforme se inicia a penetração na casca ou ainda, um resíduo penetrado, pela extensa migração no interior (e talvez através) da casca, como ilustrado esquematicamente na Figura 1. A parte da curva designada como 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, codestilação 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.

Desde que frutas cítricas têm essencialmente superfícies cerosas descontínuas, produtos solúveis podem se dissolver nos componentes cerosos e oleosos da casca, onde eles podem ficar imutáveis por longos períodos (GUNTHER, 1969).

Figura 1. Demonstração gráfica do comportamento idealizado dos resíduos de dieldrin e chlorfenson em frutas cítricas (GUNTHER e BLINN, 1956)

Resíduos penetrantes e degradantes (Y na Fig. 1) 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, a porcentagem ou decréscimos fracionais dos resíduos, com o tempo, são independentes, tanto da concentração inicial como das grandezas do depósito. 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 (GUNTHER e BLINN, 1955).

Segundo GUNTHER (1969), os processos de degradação e persistência geralmente seguem uma reação cinética de primeira ordem. Assim, curvas de degradação e persistência para um composto específico podem

ser plotadas semilogaritmicamente como linhas retas do logaritmo do valor do resíduo (em ppm), contra o tempo decorrido desde o tratamento, como mostrado anteriormente na Figura 1 e exemplificado na Figura 2. Os resíduos na casca de frutas cítricas, geralmente exibem um comportamento curvilíneo não simétrico em escala aritmética e duas interessantes curvas (B e C) em escala semilogarítmica. A curva B é a curva de degradação e a C, a de persistência. A curva B representa o desaparecimento do produto inicialmente aplicado, ainda parcialmente na superfície, pelos processos de perda do depósito, ação de fatores atmosféricos e ataque metabólico; enquanto que 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.

Segundo EBELING (1963), citado por RIBAS (1976), os fatores envolvidos no desaparecimento dos resíduos de pesticidas podem ser divididos 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 grau de desenvolvimento; a natureza da formulação do pesticida — grau e intensidade de penetração ou a tenacidade de seu depósito inicial; fatores que provocam a remoção dos depósitos superficiais, tais como chuva, vento, luz umidade e ação mecânica. Esses fatores possuem grande influência nas fases de resíduo indicadas graficamente como X e Y na Figura 1. 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.

Figura 2. Curvas de degradação e persistência, idealizadas e ilustrativas, para inseticidas não sistêmicos sobre e no interior das cascas de laranjas Valência (GUNTHER, 1969). O exemplo para malathion (dosagem: 3 lb PM 25%/100 gal) foi extraído pelo autor de GUNTHER e WESTLAKE (1968)

* Uma das determinações importantes no estudo de resíduos de pesticidas é sem dúvida o valor da meia-vida de persistência dos mesmos. Segundo GUNTHER e BLINN (1955), meia-vida é usualmente definido como o tempo requerido para a metade de uma dada quantidade de material

reagir (ou dissipar). 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 (longevidade) de vários pesticidas em uma cultura particular.

Para ilustrar o intervalo de persistência comumente encontrado, na Tabela 1 estão listados alguns valores de meia-vida de persistência, em dias, de alguns inseticidas em cascas de frutas cítricas.

O assunto referente à penetração foi estudado também por GUNTHER e JEPPSON (1954) e por GUNTHER e BLINN (1955) que distinguiram três categorias de resíduos assim designados: extracuticular, cuticular e subcuticular. O primeiro é o resíduo aderente à camada de cera (depósito superficial); o segundo é o resíduo incrustado ou dissolvido nela e o terceiro é aquele presente abaixo desta camada.

Tabela 1. Valores de meia-vida de persistência, em dias, de alguns pesticidas sobre e no interior de cascas de frutas cítricas tratadas no campo

Pesticida	Laranjas	Limões	Referência
azinphos methyl	355	38	GUNTHER <u>et alii</u> (1963) citados por GUNTHER (1969).
carbophenothion	42	22	GUNTHER <u>et alii</u> (1959)
chlordan	-	19	BLINN <u>et alii</u> (1959)
chlorobenzilate	-	70	GUNTHER <u>et alii</u> (1955)
diazinon	17	13	GUNTHER <u>et alii</u> (1958) citados por GUNTHER (1969)
dicofol	200	125	GUNTHER <u>et alii</u> (1957)
dicrotophos	15	-	MURPHY <u>et alii</u> (1965) citados por GUNTHER (1969)
dieltrin	-	60	BLINN <u>et alii</u> (1959)
dimethoate	19	-	GUNTHER <u>et alii</u> (1965) citados por GUNTHER (1969)
ethion	42	30	GUNTHER <u>et alii</u> (1962)
heptachlor	-	23	BLINN <u>et alii</u> (1959)
malathion	32	-	BLINN <u>et alii</u> (1959)
monocrotophos	13	-	WESTLAKE <u>et alii</u> (1970)
phenthoate	50	100	IWATA <u>et alii</u> (1977)
propargite	80	50	WESTLAKE <u>et alii</u> (1971)

3.2. Comportamento dos resíduos de alguns pesticidas em frutas cítricas

O interesse na obtenção de dados a respeito de resíduos de inseticidas e acaricidas em frutas cítricas é relativamente antigo em outros países, principalmente nos Estados Unidos.

Segundo GUNTHER (1969), os primeiros estudos de desaparecimento do depósito e resíduos de pesticidas foram desenvolvidos com avaliações dos resíduos de DDT em folhas e cascas de frutas cítricas por F.A.Gunther em 1945 e 1946.

Devido a dificuldades, principalmente de ordens experimentais, dados concretos sobre o comportamento de pesticidas em frutas cítricas não foram obtidos até o momento entre nós.

Resíduos de dicofol foram determinados em cascas e polpas de laranjas Valência, limões siciliano e em rações para gado fabricadas com essas frutas por GUNTHER et alii (1957). A persistência desses resíduos pode ser ilustrada pelos valores RL_{50} (meia-vida de persistência) de 170 a 350 dias para laranjas e 120 a 150 dias para limões. As comparações das grandezas dos resíduos obtidos simultaneamente por três métodos indicaram pouca degradação metabólica no fruto. Quantidades inexpressivas foram encontradas nas partes comestíveis dos frutos. As cascas retiveram aproximadamente 30% dos resíduos de dicofol após serem processadas em ração para gado. Os estudos ainda incluíram determinações em laranjas lavadas e não lavadas colhidas em várias épocas (1, 5, 11,

15, 24, 43, 78 e 103 dias) após o tratamento com 1,6 lb do dicofol PM 25% e 0,4 gal do CE 25% por 100 gal de água. As laranjas que foram lavadas numa solução detergente, antes de serem descascadas, mostraram que o dicofol penetra vagarosamente nas porções oleosas e cerosas da casca, sendo os resíduos exocuticulares e depósitos oriundos das duas formulações reduzidos por lavagem até os 40 dias após o tratamento.

GUNTHER et alii (1955) estudaram a persistência de chlorobenzilate em limões siciliano com a aplicação de 1 e 3 lb de uma formulação PM 25% por 100 galões. Os frutos foram colhidos aos 2, 4, 8, 15, 29, 64, 90, 120 e 141 dias após o tratamento e os resíduos foram analisados por dois métodos diferentes. Os frutos foram lavados, descascados e processados. Os resultados obtidos mostraram que o chlorobenzilate possui uma meia-vida de 60 a 80 dias sob condições de campo na casca dos limões pulverizados e que o acaricida não penetra em quantidades apreciáveis na polpa dos frutos.

A degradação e a persistência de malathion foram investigadas em cascas e polpas de laranjas Valência por BLINN et alii (1959). O inseticida foi aplicado na razão de 3 lb do produto comercial PM 25% por 100 galões em aplicação a alto volume. As amostras foram colhidas aos 1, 2, 7, 14, 21, 28 e 62 dias após aplicação, sendo as cascas e polpas analisadas por método colorimétrico. O valor de meia-vida de persistência nas cascas foi de 32 dias e os resíduos encontrados nas polpas foram considerados desprezíveis.

GUNTHER et alii (1962) estudaram a degradação e a persistência de resíduos de ethion em cascas de limões siciliano e de laranjas

Valência. O pesticida foi aplicada em dosagens variadas nas formulações pó molhável e concentrado emulsionável mais óleo mineral a alto volume. As amostras de limões foram coletadas aos 5, 12, 19, 33 e 61 dias após a aplicação e as de laranjas aos 1, 7, 14, 21, 30, 45, 60, 90 e 120 dias, sendo as cascas e polpas dos frutos analisadas separadamente pelo método de absorção no infra-vermelho. Os resíduos de ethion tiveram em limões uma meia-vida de persistência de 30 dias para a formulação pó molhável e de 44 dias para a formulação concentrado emulsionável e, em laranjas, esses valores foram 42 e 25 dias, respectivamente. Os níveis de resíduo em frutas lavadas manualmente em solução detergente, antes do processamento simulando a prática comercial, demonstraram a rápida penetração do produto na casca e a impraticabilidade de remoção do resíduo por lavagem na época da colheita. Baseado neste trabalho, GUNTHER(1969) construiu as curvas de degradação e persistência nas cascas dos dois substratos (Figura 3).

A análise de frutas cítricas importadas pela Suécia revelaram, segundo RENVAL (1975), que 4,2% das amostras analisadas continham níveis de resíduos de ethion acima do limite de tolerância estabelecido por aquele país, ou seja, 0,5 ppm com base na fruta toda.

A degradação e a persistência de carbophenothion foram pesquisadas em cascas de laranjas baianinha e limões siciliano por GUNTHER et alii (1959). O inseticida foi aplicado em dosagens variadas nas formulações pó molhável (1, 3 e 6 lb PM 25% por 100 galões) e concentrado emulsionável (0,6 lb de i.a. por 100 galões), sendo usados aproximadamente 1500 e 2500 gal/acre para limões e laranjas, respectivamente.

Figura 3. Curvas de degradação e persistência de ethion sobre e no interior das cascas de limões siciliano e laranjas Valência; dosagens: 1 lb de i.a. (25% PM)/100 gal, 1500 gal/acre para limões e 2500 gal/acre para laranjas (GUNTHER et alii, 1962)

As amostras de laranjas foram colhidas aos 1, 3, 7, 14, 21, 35, 42, 56 e 70 dias após a aplicação e as de limões aos 1, 6, 9, 15, 23, 29, 43 e 58 dias, as quais foram analisadas por dois métodos diferentes — método colorimétrico e cloro total. A análise de polpas revelou que o resíduo não excedeu a 0,02 ppm durante o período de estudo.

WESTLAKE et alii (1970) estudaram a persistência de resíduos de monocrotophos (Azodrin) em laranjas Valência e em ração para gado processada no laboratório a partir das frutas tratadas. A meia-vida

de persistência nas cascas das frutas para tratamentos a alto e baixo volumes foram de 13 e 16 dias, respectivamente. A dosagem empregada na aplicação a alto volume foi de 0,5 lb de Azodrin ("technical grade")/100 gal e um gasto de aproximadamente 2000 gal/acre, enquanto que na aplicação a baixo volume o mesmo Azodrin foi empregado na razão de 1 lb/acre em 100 galões. A lavagem das frutas 12 dias após a aplicação teve pequeno efeito sobre os resíduos, indicando rápida penetração do inseticida no interior da casca. Não foram encontrados resíduos nas rações para gado processadas no laboratório a partir de frutas colhidas 38 dias após a aplicação. Aos 38, 66 e 108 dias, foram analisados os resíduos na polpa das frutas e a aplicação a alto volume resultou em traços do pesticida na parte comestível da fruta.

O comportamento dos depósitos e resíduos de phenthoate foi estudado por IWATA et alii (1977) em laranjas Valência e limões siciliano. O produto na formulação concentrado emulsionável foi aplicado na base de 7,5 lb de i.a./acre (100 e 1500 gal/acre para laranjas, 100 e 1250 gal/acre para limões). Outras dosagens utilizadas foram: 3,75 e 1,88 lb de i.a./acre com somente aplicações a alto volume. As amostras foram coletadas aos 3, 10, 17, 31, 45 e 56 dias após a aplicação e aos 10, 24 e 45 dias foram coletadas amostras que foram submetidas a lavagem no laboratório para simular a prática em "packing house". As amostras foram analisadas por cromatografia gás-líquido usando detector fotométrico de chama e detector de ionização de chama alcalina.

Esses autores observaram que:

a) os resíduos de phenthoate sobre e no interior das cascas de laranjas dissiparam rapidamente durante um período de quatro semanas após a aplicação;

b) os valores de meia-vida de persistência encontrados foram 50 e 100 dias, para cascas de laranjas e limões, respectivamente;

c) a dissipação em cascas de limões foi qualitativamente semelhante àquela em cascas de laranjas, porém, mais vagarosa;

d) a aplicação a baixo volume deixou mais resíduos nas cascas de limões e laranjas em comparação à aplicação correspondente mais diluída;

e) resíduos de phenthoate acima de 0,01 ppm não foram encontrados nas polpas de laranjas e limões;

f) o aumento nos níveis de resíduos devido à remoção de água no processamento de obtenção de ração para gado foi menor do que o esperado, mostrando uma perda aproximada de 44 a 58% durante o processamento;

g) a análise de frutas submetidas ao tratamento em "packing house" simulado, mostrou pequena redução nos níveis de resíduos.

WESTLAKE et alii (1971) estudaram a persistência de resíduos de propargite (Omite) sobre e no interior de laranjas baianinha, limões siciliano e em rações para gado processadas no laboratório a partir de frutas provenientes de plantas tratadas no campo. A meia-vida de persistência foi aproximadamente 80 e 50 dias para laranjas e limões,

respectivamente. Os resíduos foram analisados por cromatografia a gás com detector fotométrico de chama. A lavagem dos frutos reduziu de 12 a 20% os níveis de resíduo em amostras de laranjas colhidas aos 7 e 28 dias após a aplicação e não houve efeito em amostras colhidas 75 dias após. Não houve redução nos resíduos pela lavagem em limões e não houve detecção de resíduos nas polpas de ambas as frutas. Aproximadamente 50% do resíduo nas cascas foi perdido durante o processamento em razão para gado a partir de frutas colhidas 28 dias após o tratamento, levando-se em consideração a perda no peso total das cascas devido a perda de água. O produto foi aplicado na base de 0,6 lb de i.a./100 gal de calda para ambas as culturas.

ANDERSON et alii (1963) estudando o efeito do processamento sobre os resíduos de azinphos methyl (Guthion) em laranjas, concluíram que cerca de 30% dos resíduos eram removidos pela lavagem dos frutos.

3.3. Resíduos de pesticidas em produtos cítricos

3.3.1. Sucos de frutas cítricas

As tolerâncias para pesticidas em frutas cítricas, tanto no mercado interno como no externo, são baseadas na fruta toda. Porém, devido ao interesse dos pesquisadores em avaliar o grau de penetração dos pesticidas nas frutas, as cascas e polpas são separadas e analisadas separadamente.

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 por meio de prensas mecânicas, rolos conjugados, etc. conterão um pouco dos óleos de citros, que é um fator concentrador de resíduos. Desde que muitos inseticidas são muito solúveis em óleos de citros e uma vez que os resíduos penetrados desses pesticidas são grandemente encontrados nas bolsas de óleo da casca, torna-se claro que sucos preparados no laboratório, apenas separando-se a polpa da casca, devam ser mais isentos de resíduos de pesticidas do que aqueles preparados por prensas mecânicas. Os dados da Tabela 2, demonstram esta diferença de "contaminação". Os resíduos de DDT e parathion em sucos obtidos por prensas indubitavelmente originam-se do óleo, enquanto que o de chlorfenson pode ter penetrado na polpa de frutas tratadas.

Porém, segundo SWISHER (1969) citado por GUNTHER (1969), os extratores de sucos modernos incorporam muito pouco do óleo das cascas e além disso, métodos recentes de processamento de sucos podem envolver (se for o caso) a remoção do óleo por centrifugação a alta velocidade.

Os efeitos da concentração a vácuo (acima de 72^oBrix) sobre resíduos de pesticidas que podem estar presentes em sucos comerciais não são conhecidos, exceto para parathion (Tabela 2). Pode ser suposto, todavia, que esse processo de destilação a vapor possa remover um pouco dos resíduos presentes (GUNTHER, 1969).

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

Inseticida	Fruta	Nº de amostras	Modo de preparação ^a	Resíduo máximo (ppm)	
				Casca ^b	Suco ^b
aldrin	laranjas	2	Com.	-	<0,1
Aramite	laranjas	4	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	0,02
	laranjas	36	Lab.	21	0,02
chlordane	limões	21	Lab.	9,0	<0,1
chlorfenson	limões	11	Lab.	6,4	0,4
	laranjas	12	Lab.	2,3	<0,1
	laranjas	3	Com.	-	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
dicrotophos	laranjas	63	Lab.	7,2	0,1
dieldrin	limões	5	Lab.	6,8	<0,1
	laranjas	33	Lab.	0,8	<0,1
	laranjas	6	Com.	-	0,1
dimethoate	laranjas	60	Lab.	16	<0,1
dioxathion	limões	40	Lab.	25	0,03
	laranjas	40	Lab.	9,7	0,03

Tabela 2. Continuação

Inseticida	Fruta	Nº de amostras	Modo de preparação ^a	Resíduo máximo (ppm)	
				Casca ^b	Suco ^b
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
parathion	limões	8	Lab.	3,8	<0,05
	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

3.3.2. Rações para gado

Os resíduos de pesticidas encontrados em rações para gado feitas no laboratório a partir de cascas e bagaço de frutas cítricas são listados na Tabela 3.

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

Inseticida	Fruta	Resíduos (ppm)		
		casca (nº de amostras)	ração úmida (nº de amostras)	ração seca (nº de amostras)
azinhos 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)
dicrotophos	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)
dioxathion	limões	7,6 ± 0,4(6) ^a	-	41,6 ± 2,6(4)
	laranjas	2,6 ± 0,3(6) ^b	-	2,1 ± 0,2(6)
DN-111	laranjas	1,6 ± 0,3(10) ^a	1,1 ± 0,2(6)	0,9 ± 0,1(6)
ethion	laranjas	4,8 ± 0,4(3) ^a	-	1,1 ± 0,2(3)
malathion	laranjas	7,0 ± 0,2(5) ^a	<0,2(5)	<0,2(5)
Morestan	laranjas	3,8 ± 0,2(4) ^a	1,0 ± 0,3(6)	1,0 ± 0,2(6)
parathion	limões	1 - 5(6) ^{c,d}	-	1 - 6(6)
	laranjas	1 - 6(18) ^{c,d}	-	1 - 10(30)
propargite	laranjas	4,5 ± 0,3(6) ^a	2,5 ± 0,2(6)	3,4 ± 0,1(6)
tetradifon	limões	16,6 ± 0,4(2) ^a	-	0,5 ± 0,0(3)
	laranjas	10,7 ± 0,2(13) ^a	0,8 ± 0,2(10)	0,8 ± 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.

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 7% 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 produto final; dessa maneira, 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 o 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 (GUNTHER, 1969).

Entretanto, como pode ser visto na Tabela 3 essa previsão de resíduo total final nunca aconteceu com os inseticidas avaliados. Ao contrário, há usualmente 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 perdido totalmente durante a operação de tratamento com cal. Dos dados apresentados, outros inseticidas que não toleram o tratamento com cal são: azinphos methyl, carbaryl e dicofol. Esse processamento destrói grande parte do DDT, ethion, propargite e parathion. Os resíduos de dioxathion suportam todo o procedimento sem maiores perdas (GUNTHER, 1969).

As informações a respeito da diminuição dos níveis de resíduos pelas operações de processamento podem ser muito úteis no estabelecimento de tolerâncias em alimentos processados e não processados, além de servirem na avaliação das possibilidades do aproveitamento de alimentos contaminados com níveis de resíduos acima da tolerância, mas que podem ser reduzidos a níveis aceitáveis pelo processamento (LISKA e STADELMAN, 1969).

3.4. Ethion

Ethion é um produto organofosforado, cujo nome químico é 0,0,0',0'-tetraetil S,S'-metileno bisditioposfato (Figura 4). Segundo NAKANO et alii (1977) este é um produto inseticida e acaricida que age por contato, ingestão, fumigação e profundidade. Possui valores de DL₅₀ oral de 27 a 119 mg/kg para ratos albinos e DL₅₀ dérmica de 62 a 245 mg/kg para coelhos.

O ethion é um dos produtos recomendados para o controle de ácaros e mosca branca na citricultura na dosagem de 60 ml de i.a. 100/l. de água (CAVERO et alii, 1976). Segundo NAKANO et alii (1977) quando usado com óleo mineral pode ser utilizado também como ovicida e no controle de cochonilhas. Nesse particular, existe no mercado a formulação Ethiol 100 (10% de ethion mais 68% de óleo mineral) cujo emprego é recomendado pelo fabricante na dosagem de 400 ml do produto comercial por 100 l de água.

Figura 4. Fórmula plana do ethion

A tolerância e o período de carência estabelecidos pelo Grupo de Trabalho GT - 2 da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - C.N.N.P.A. - do Ministério da Saúde em frutas cítricas são 2 ppm (com base na fruta toda) e 15 dias. (GALVÃO e PIRES, s.d.).

A metodologia empregada para a análise de resíduos de ethion em frutas e vegetais por cromatografia a gás foi estudada por diversos pesquisadores como: NELSON (1964, 1965, 1967); STORHERR et alii (1971); LUKE et alii (1975); VERSINO et alii (1971); RANDALL et alii (1969).

3.5. Fenitrothion

Assim como o ethion, o fenitrothion é um pesticida organo fosforado, cujo nome químico é 0,0-dimetil 0-(4-nitro-m-tolil) tionofosfato (Figura 5).

Figura 5. Fórmula plana do fenitrothion

Segundo NAKANO et alii (1977) é um produto acaricida seletivo que age por ingestão e contato. A toxicidade expressa em valores de DL_{50} é de 250 a 670 mg/kg (oral, ratos albinos) e 200 a 3000 mg/kg (dérmica, ratos albinos).

De acordo com CAVERO et alii (1976) para o controle de aleirodídeos, cochonilhas e pulgões na citricultura o produto deve ser usado na concentração de 100-150 ml da formulação CE 50% por 100 l de água. Os autores reportam ainda que este produto mostra-se eficiente no controle de ácaros.

O Grupo de Trabalho GT-2 da C.N.N.P.A. do Ministério da Saúde estabelece o limite de tolerância de 0,4 ppm e período de carência de 14 dias para fenitrothion em frutas em geral (GALVÃO e PIRES, s.d.).

A metodologia empregada para a análise de resíduos de fenitrothion em frutas e vegetais por cromatografia a gás foi estudada por LIPOWSKA et alii (1975); BOWMAN e BEROZA (1969); DAWSON et alii (1964); MÖELLHOFF (1967); STORHERR et alii (1971); RANDAL et alii (1969); SISSONS e TELLING (1970); PARDUE (1970).

3.6. Comportamento dos resíduos de ethion e fenitrothion em algumas culturas

TASCHENBERG (1963) estudou o desaparecimento dos resíduos de ethion e outros pesticidas em uvas. Em aplicação de 0,5 lb de i.a./100 gal (formulação 25% PM), o depósito inicial foi de 8,4 ppm e 56 dias

após o resíduo encontrado foi de 2 ppm. Entretanto, o autor verificou que o desaparecimento é influenciado pela estação do ano, pois em ensaios realizados em anos subsequentes, quatro semanas após a aplicação, foi encontrado 48% do depósito inicial num ano e 19% no outro, devido ao tempo chuvoso ocorrido nesse último. As análises dos resíduos de ethion foram feitas por método colorimétrico com valores de recuperação de 84% a 108% em amostras fortificadas. O autor verificou ainda que quando as temperaturas atingiram 32°C ou mais altas foram encontradas rápidas perdas nos depósitos de ethion.

MACNEIL e HIKICHI (1976) estudaram a degradação de ethion em peras após a aplicação de 8 lb de Ethion-25 PM por acre. Os resíduos de ethion nas frutas atingiram o limite de tolerância (1 ppm), 20-35 dias após a aplicação. Porém, o autor constatou que da 1ª a 5ª semana houve um aumento de quatro vezes no peso das frutas. Como o decréscimo da concentração de ethion neste período foi de quatro vezes, o autor julgou que o aparente decréscimo nos resíduos de ethion foi devido à diluição pelo aumento no tamanho do fruto. A análise dos resíduos foi feita com cromatógrafo a gás equipado com detector de captura eletrônica.

DOROUGH et alii (1966) estudando a degradação de ethion em cultura de sorgo, verificaram que após a aplicação de 0,5 lb de i.a./acre durante a fase de formação de grãos, os resíduos encontrados nas folhas foram de 4,6; 1,32 e 0,36 ppm aos 3, 6 e 14 dias após a aplicação.

PIGATI et alii (1975), concluíram que o inseticida ethion quando pulverizado por cinco vezes em cafeeiros, na dosagem de

750 g i.a./1000 plantas, acarretou o aparecimento de níveis de resíduo da ordem de 0,03 ppm nos grãos beneficiados colhidos no estado "cereja" e de 0,04 ppm nos grãos beneficiados colhidos no estado "coco". O intervalo entre a última aplicação e a colheita foi de 70 dias.

As análises de resíduos de fenitrothion (Sumithion) em macieiras feitas por PATRASHKU (1971), revelaram a presença de quantidades de 0,6 a 6,0 ppm nos frutos aos 20 dias após a aplicação do produto, as quais foram consideradas como tóxicas pelo autor.

Resíduos de 0,22 ppm de fenitrothion foram encontrados por GOLACKA (1971) em raízes de cenouras 54 dias após a pulverização das folhas. O resíduo em folhas de alface foi de 0,22 ppm aos 21 dias após a aplicação.

Estudos sobre os resíduos de fenitrothion (Folithion EC50) em plantas de repolho foram desenvolvidos por ZWOLINSKA-SNIATOWA e TROJANOWSKI (1971) usando cromatografia a gás. O produto foi aplicado em pulverização nas concentrações de 0,1 e 0,3% do produto comercial. Quatro dias após a aplicação, as plantas mostraram-se com baixas quantidades de fenitrothion (0,15 e 0,6 ppm para a menor e a maior dosagem, respectivamente). Estes níveis caíram para 0,03 e 0,1 ppm 21 dias após a aplicação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instalação do experimento

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

Os produtos utilizados e suas respectivas dosagens foram: 400 ml de Ethiol 100 (40 ml de i.a.) e 150 ml de Folithion 50 CE (75 ml de i.a.) por 100 litros de água.

O produto comercial Ethiol 100 apresenta 10% de ethion mais 68% de óleo mineral.

A aplicação dos produtos foi realizada em 6 de março de 1979, ocasião em que os frutos da variedade de laranja em referência estavam em fase inicial de maturação. O tamanho das árvores utilizadas e o estágio de maturação dos frutos, 45 dias após a aplicação, são mostrados na Figura 6.

Figura 6. Foto mostrando o tamanho das árvores de laranja utilizadas no presente trabalho, assim como o estágio de maturação dos frutos 45 dias após a aplicação

Utilizou-se um pulverizador costal motorizado marca Hatsuta e procurou-se molhar cada planta uniformemente até o início de escorrimento, para o que foram gastos em média 1,7 litros de calda por planta, correspondendo a 1,275 ml i.a. de fenitrothion e 0,680 ml i.a. de ethion por planta. Na preparação da calda utilizou-se o espalhante adesivo Extravon 200 na quantidade de 20 ml/100 litros de água. Para cada tratamento (produto) observou-se um total de três repetições e cada planta foi considerada como uma repetição.

Os frutos foram amostrados aos 3, 10, 17, 24, 34, 45, 60 e 104 dias após a aplicação, sendo esta sequência basicamente aquela utilizada por IWATA et alii (1977).

Na operação de amostragem, de cada planta foram coletados 16 frutos ao acaso, os quais foram acondicionados em sacos de papel. No laboratório as cascas foram separadas das polpas com auxílio de um descascador de alumínio (GUNTHER, 1969).

Com auxílio de um vazador de metal de 2 cm de diâmetro e 12 cm de comprimento, foi retirado um cilindro da polpa de cada laranja.

As cascas foram moídas em moedor marca Lico e o material obtido foi homogeneizado. Em seguida, procedeu-se à pesagem de 100 g de polpas e de cascas, em duplicata. As amostras foram, então, acondicionadas em sacos de polietileno e mantidas em congelador a -20°C , até o momento de serem analisadas.

A preparação das amostras dessa maneira, seguiu basicamente àquela proposta por GUNTHER (1969); apenas o número de frutos por planta em cada amostragem foi reduzido à metade daquele proposto pelo autor, pois a quantidade de frutos nas árvores utilizadas no presente experimento era relativamente baixa.

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

A fim de se estabelecer o limite de detecção e a porcentagem de recuperação de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin pelo método analítico empregado, amostras de 100 g preparadas de maneira idêntica àsquelas provenientes de plantas tratadas, foram fortificadas de maneira a se obter concentrações de 0,5; 0,1; 0,05; 0,02

e 0,01 ppm para cascas e 0,05; 0,02 e 0,01 ppm para polpas. Também nesse caso as determinações foram feitas em duplicata.

O método de análise de resíduos foi adaptado daquele desenvolvido por MÖLLHOFF (1967). As amostras (cascas e polpas) são submetidas à extração com acetona; em seguida é feita partição em clorofórmio. A limpeza do extrato é efetuada em coluna de florisil, sendo a eluição procedida com benzeno. Segue-se a determinação quantitativa feita 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 no dia anterior ao da análise desativado com 5% de água destilada;

Na_2SO_4 - anidro, granulado;

padrões analíticos de ethion e fenitrothion.

4.2.2. Aparelhos, vidraria e outros materiais

cromatógrafo CG - modelo 3700, equipado com detector 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;

evaporador rotativo a vácuo - marca Büchi;

liquidificador - marca Waring Blendor;

bomba pneumática - marca G.E. (1/4 HP);

microseringa (10 µl) - marca Hamilton;

coluna cromatográfica - vidro, 20 x 300 mm, porosidade 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 de capacidade;

provetas graduadas - 100 e 250 ml;

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

tubos de centrifuga graduados;

papel de filtro - Whatman nº 5.

4.2.3. Marcha analítica

A - Extração

A.1 - Transferir a amostra de 100 g (cascas ou polpas) para o copo do liquidificador, juntar 150 ml de acetona e homogeneizar por 3 minutos.

A.2 - filtrar em funil de Buchner através de papel de filtro para o quitassato, com auxílio de vácuo fornecido pela bomba pneumática.

A.3 - no caso de análise de polpa, tomar uma alíquota de 115 ml em proveta graduada e transferi-la para o funil de separação. No caso de análise de cascas, lavar os conteúdos do funil de Buchner com 50 ml de acetona; tomar uma alíquota igual à metade do volume obtido no quitassato e transferi-la para o funil de separação.

A.4 - juntar ao funil 100 ml de clorofórmio; agitar vigorosamente por 30 segundos e esperar a separação das fases. Drenar a camada inferior para um frasco redondo, filtrando através de 50 g de Na_2SO_4 suspenso num funil de vidro.

A.5 - repetir a operação com mais 100 ml de clorofórmio.

A.6 - evaporar um evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 60°C , até mais ou menos 2-5 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 florissil, que tinha sido desativado com 5% de água destilada no dia anterior, sendo este cuidadosamente colocado pelo topo da coluna; com auxílio de um vibrador (régua de madeira) eliminar bolhas de ar que por acaso ocorram na camada de florissil; drenar o benzeno até o nível do florissil.

B.2 - dissolver os resíduos provenientes de A.6 em 10 ml de benzeno e introduzir na coluna.

B.3 - eluir a coluna com 100 ml de benzeno medido em proveta, usando duas porções iniciais de 10 ml para lavar o frasco redondo, introduzindo cada uma após a completa penetração da anterior no florisil. Após a penetração da segunda porção, colocar os 80 ml restantes diretamente na coluna, recolhendo todo o eluado em frasco redondo limpo. Regular a abertura da torneira de modo a se conseguir uma eluição com velocidade de 80 a 100 gotas por minutos.

B.4 - evaporar em evaporador rotativo a vácuo em banho-maria a 60°C, até mais ou menos 2-5 ml; evaporar o solvente remanescente com auxílio de vácuo.

C - Determinação quantitativa

C.1 - diluir os resíduos provenientes de B.4, lavando o frasco redondo com exatamente 5 ml de acetona e recolher a lavagem em tubo de centrífuga graduado.

C.2 - injetar alíquotas no cromatógrafo.

C.3 - condições de operação do cromatógrafo:

Coluna - vidro; $\varnothing = 1/8"$; comprimento: 1,8 m; fase líquida: DC 200 - 10%; suporte: chromosorb W silanizado;

temperatura da coluna - 230°C;

temperatura do detector - 260°C;

temperatura do vaporizador - 240°C;

fluxos dos gases: $N_2 = 30 \text{ ml/min.}$

ar = 210 ml/min.

$H_2 = 40 \text{ ml/min.}$

C.4 - Cálculo dos resíduos:

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

onde:

mp = massa injetada do padrão em ng;

ha = altura ou área do pico da substância na amostra
(mm ou mm^2);

hp = altura ou área do pico da substância no padrão
(mm ou mm^2);

vi = volume da injeção da amostra em $\mu\text{l.}$

Para quantificação dos resíduos foi adotada a sugestão de THOMPSON (1977) segundo a qual picos de eluição mais cedo devem ser quantificados pelo método da altura e picos de eluição tardia o são pelo método da altura vezes a base tomada na metade da altura. De acordo com essa proposição o fenitrothion foi quantificado pelo primeiro método e o ethion pelo último.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Limites de detecção e porcentagens de recuperação do método

Os resultados obtidos de porcentagens de recuperação em amostras de cascas e polpas fortificadas são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Porcentagens de recuperação de ethion e fenitrothion pelo método de MÖLLHOFF (1967) de cascas e polpas de laranja fortificadas

Casca	Níveis de fortificação (ppm)				
	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01
fenitrothion	92	94	95	<L.D.	<L.D.
	93	96	93	<L.D.	<L.D.
ethion	97	96	100	100	102
	103	94	95	95	101
Polpa					
fenitrothion	-	-	102	82	<L.D.
	-	-	100	86	<L.D.
ethion	-	-	92	104	97
	-	-	98	97	102

Como pode ser observado pelos resultados obtidos, em todos os níveis de fortificação efetuados de ethion em cascas e polpas, houve uma porcentagem de recuperação superior a 92%. Uma vez que, no nível de 0,01 ppm a massa teórica do produto injetada no cromatógrafo seria de 4 ng (injeção de 8 μ l da amostra proveniente de 4.2.3.-C.1, concentrada 5 vezes), a qual se aproxima do limite de detecção do aparelho nas condições anteriormente citadas, ficou estabelecido o limite de detecção (L.D.) de 0,01 ppm para ethion em cascas e polpas.

As análises das fortificações efetuadas com fenitrothion em cascas, revelaram porcentagens de recuperação bastante satisfatórias em concentrações acima de 0,05 ppm, porém, em concentrações abaixo desta, a quantificação dos picos obtidos no cromatograma tornou-se dificultada pela presença de impurezas interferentes nas condições da análise cromatográfica efetuada. Nas análises de polpas não houve esse tipo de problema, e o limite de detecção nesse caso ficou restrito à sensibilidade do aparelho ao referido produto. Assim, ficaram estabelecidos os limites de detecção de 0,05 e 0,02 ppm de fenitrothion para cascas e polpas, respectivamente.

Portanto, o método de MÖLLHOFF (1967) originalmente recomendado para análise de resíduos de pesticidas organofosforados em couve, alface, batata, cebola, maçãs e amostras de solo, mostrou ser viável também para a análise de resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas.

Os cromatogramas obtidos nas fortificações de ethion (0,01 ppm em cascas e 0,05 ppm em polpas) e 0,05 ppm de fenitrothion em amostras de cascas e polpas são mostrados nas Figuras 7, 8, 9 e 10.

Figura 7. Cromatogramas da fortificação de 0,01 ppm de ethion em cascas

Figura 8. Cromatogramas da fortificação de 0,05 ppm de ethion em polpas

Condições de
operação
Atn: 1x
z: 0,25 pol/min.
CC: 10^{-8} A

Figura 9. Cromatogramas da fortificação de 0,05 ppm de fenitrothion em cascas

Condições de
operação
Atn: 1x
z: 0,25 pol/min.
CC: 10^{-8} A

Figura 10. Cromatogramas da fortificação de 0,05 ppm de fenitrothion em papas

5.2. Resíduos de ethion e fenitrothion nas cascas e polpas dos frutos

Os resultados obtidos nas análises de frutos provenientes de plantas tratadas no campo são apresentados nas Tabelas 5 e 6 e nas Figuras 11 e 12.

Da observação das Tabelas 5 e 6, verifica-se que os níveis de resíduos de ethion nas cascas dos frutos foram próximos ao dobro daqueles de fenitrothion até 45 dias após a aplicação, porém, posteriormente a esta data de amostragem, os resíduos de ethion desapareceram mais rapidamente que aqueles de fenitrothion. Apesar da quantidade de ingrediente ativo por planta ter sido menor para ethion (0,68 ml) do que para fenitrothion (1,275 ml), já aos 3 dias após a aplicação os resíduos de ethion encontrados foram praticamente o dobro daqueles de fenitrothion, indicando uma perda no depósito inicial mais rápida deste último. Provavelmente, isso tenha sido devido ao óleo mineral contido na formulação Ethiol 100, que deve exercer papel importante na retenção do ingrediente ativo sobre a superfície dos frutos.

Como pode ser observado, não houve detecção de resíduos na parte comestível das frutas em quaisquer dos dias após a aplicação, indicando nenhuma ou talvez muito pouca (não detectável) penetração dos resíduos na polpa, e que a casca funciona como grande barreira contra a penetração dos resíduos.

Tabela 5. Resíduos de ethion, expressos em ppm, na casca e na polpa de frutos de laranja provenientes de plantas pulverizadas com 400 ml de Ethiol 100 (10% de ethion mais 68% de óleo mineral)^a por 100 litros de água

Dias após a aplicação		Repetições			Média
		A	B	C	
3	casca	4,55 4,50	4,62 4,85	4,55 4,80	4,64 $\pm$ 0,15
	polpa	n.d. ^b n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
10	casca	2,13 2,43	2,14 2,12	2,34 2,34	2,25 $\pm$ 0,14
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
17	casca	2,00 2,04	2,32 2,45	2,18 2,10	2,18 $\pm$ 0,17
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
24	casca	1,76 1,66	1,68 1,76	1,91 1,92	1,78 $\pm$ 0,11
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
34	casca	1,40 1,36	1,46 1,33	1,46 1,54	1,42 $\pm$ 0,08
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	

Tabela 5. Continuação

Dias após a aplicação		Repetições			Média
		A	B	C	
45	casca	1,27 1,28	1,66 1,69	1,37 1,18	1,41 $\pm$ 0,21
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
60	casca	0,82 0,89	0,84 0,92	0,91 0,92	0,88 $\pm$ 0,04
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
104	casca	0,68 0,68	0,47 0,48	0,56 0,55	0,57 $\pm$ 0,09
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	

^a porcentagem de ethion confirmada por análise cromatográfica

^b n.d. = não detectável (<0,01 ppm)

Tabela 6. Resíduos de fenitrothion, expressos em ppm, na casca e na polpa de frutos de laranja provenientes de plantas pulverizadas com 150 ml de Folithion 50 C.E.^a por 100 litros de água

Dias após a aplicação		Repetições			Média
		A	B	C	
3	casca	1,98 2,07	2,13 2,11	2,01 2,02	2,05 ± 0,06
	polpa	n.d. ^b n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
10	casca	1,10 1,07	1,06 1,07	1,24 1,18	1,12 ± 0,07
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
17	casca	0,90 0,93	0,82 0,87	1,16 1,08	0,96 ± 0,13
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
24	casca	0,84 0,80	0,97 0,93	0,72 0,75	0,83 ± 0,10
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
34	casca	0,82 0,86	0,63 0,57	0,75 0,74	0,73 ± 0,11
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	

Tabela 6. Continuação

Dias após a aplicação		Repetições			Média
		A	B	C	
45	casca	0,80 0,76	0,78 0,72	0,64 0,76	0,74 $\pm$ 0,06
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
60	casca	0,72 0,73	0,51 0,51	0,60 0,59	0,61 $\pm$ 0,10
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	
104	casca	0,51 0,47	0,44 0,45	0,42 0,42	0,45 $\pm$ 0,03
	polpa	n.d. n.d.	n.d. n.d.	n.d. n.d.	

^a porcentagem de fenitrothion na formulação confirmada por análise cromatográfica

^b n.d. = não detectável (<0,02 ppm)

Figura 11. Curvas de degradação e persistência de resíduos de ethion sobre e no interior de cascas de laranjas Hamlin provenientes de plantas pulverizadas com 400 ml de Ethiol 100 por 100 litros de água

Figura 12. Curvas de degradação e persistência de resíduos de fenitrothion sobre e no interior de cascas de laranjas Hamlin provenientes de plantas pulverizadas com 150 ml de Folithion 50 CE por 100 litros de água

As figuras 11 e 12 mostram as curvas de degradação e persistência de ethion e fenitrothion sobre e no interior das cascas de laranjas Hamlin.

Observa-se para ambos os pesticidas uma diminuição dos resíduos de maneira mais acentuada na fase inicial do experimento (curva de degradação), o que está em concordância com resultados obtidos por outros autores em estudos sobre o comportamento de resíduos de pesticidas organofosforados em frutras cítricas (BLINN et alii, 1959; GUNTHER et alii, 1962; IWATA et alii, 1977).

Com base nas Figuras 11 e 12, os valores determinados de meia-vida de persistência foram 50 e 89 dias, respectivamente para ethion e fenitrothion, mostrando ser este último mais persistente que o primeiro em cascas de laranjas Hamlin. Os valores de meia-vida de persistência para ethion em cascas de laranjas Valência encontrados por GUNTHER (1962) foram de 42 dias (120 g de Ethion PM 25% por 100 l) e 25 dias (62,5 ml de Ethion CE 87% + 1,75 l de óleo mineral/100 l). Assim, o valor de meia-vida de persistência obtido no presente trabalho foi duas vezes maior que aquele obtido por esse autor, quando o produto foi empregado na formulação concentrado emulsionável mais óleo mineral. Possivelmente, essa diferença tenha sido devido às diferenças entre as variedades de laranjas e condições climáticas, que, segundo GUNTHER (1969) são fatores que afetam o comportamento dos resíduos de pesticidas em frutas cítricas.

Visto que os limites de tolerância para pesticidas em frutas cítricas são estabelecidos com base na fruta toda (GUNTHER, 1969),

nas amostragens de frutos realizados aos 17, 24, 34 e 45 dias após a aplicação, foram anotados o peso total dos frutos e das cascas provenientes de cada amostra, a fim de se obter a porcentagem de casca no frutos da variedade de laranja Hamlin. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 7.

Através desses resultados pode-se constatar que os frutos em estágio de maturação possuem aproximadamente 26% de casca e obviamente 74% de polpa. Uma vez que não foram encontrados resíduos nas polpas pelo método analítico empregado, os resíduos na fruta toda podem ser extrapolados multiplicando-se os resíduos encontrados nas cascas pelo fator 0,26. Assim, nas dosagens empregadas dos produtos, 8 dias após a aplicação foi o espaço de tempo requerido para que o resíduo de fenitrothion baixasse a um valor inferior ao limite de tolerância estabelecido pelo Grupo de Trabalho GT-2 da C.N.N.P.A. com base na fruta toda. Para o caso do ethion, já na primeira amostragem (3 dias após a aplicação) o nível de resíduo encontrado foi inferior ao limite de tolerância estabelecido.

Entretanto, este tempo observado de 8 dias para fenitrothion é resultante de apenas uma aplicação, na dosagem empregada. Se fossem realizadas duas ou mais aplicações, teoricamente os níveis de resíduos persistentes nas cascas dos frutos seriam maiores e o tempo requerido para que o limite de tolerância fosse atingido seria alterado. Por exemplo, se fossem efetuadas duas aplicações de Folithion 50 CE (150 ml do produto comercial/100 l), espaçadas 30 dias, tem-se que aos 20 dias após a segunda aplicação, o resíduo persistente na casca seria dado

teoricamente pela soma dos resíduos parciais provenientes das duas aplicações, ou seja, após 50 dias (1ª aplicação) e 20 dias (2ª aplicação), que pela análise da Figura 12, corresponderiam a 0,68 e 0,86 ppm, respectivamente. Assim, o valor 1,54 ppm seria então o nível de resíduo esperado nas cascas, o qual corresponde a 0,4 ppm com base na fruta toda. Como este é o limite de tolerância estabelecido pela C.N.N.P.A. tem-se que neste caso particular, um espaço de tempo de 20 dias seria requerido para que o nível de resíduo baixasse até o limite de tolerância.

Este exemplo aplicado para ethion, na dosagem e formulação anteriormente mencionados, resulta em níveis de resíduos ainda aquém do limite de tolerância estabelecido pela C.N.N.P.A., ou seja, 2 ppm.

Outras extrapolações poderiam ser feitas com duas ou mais aplicações dos produtos a diferentes intervalos entre as aplicações.

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	574	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	584	26,2
23	2480	671	27,1
			Média = 25,9 [±] 1,46

6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos, nas condições em que as investigações foram desenvolvidas, permite concluir que:

a) o método de análise de resíduos desenvolvidos por MÖLLHOFF (1967), empregado no presente trabalho, mostra-se bastante adequado para a análise de resíduos de ethion e fenitrothion em cascas e polpas de laranjas Hamlin, permitindo a detecção de níveis de resíduos de ethion até 0,01 ppm em cascas ou polpas. Para fenitrothion os limites de detecção são 0,05 e 0,02 ppm em cascas e polpas, respectivamente;

b) os resíduos desses pesticidas, na parte comestível dos frutos (polpa), após a aplicação dos produtos comerciais Ethiol 100 e Folithion 50 CE, são inferiores aos limites de detecção do método analítico empregado, indicando que a casca funciona como uma barreira eficiente contra a penetração dos resíduos;

c) os valores de meia-vida de persistência desses produtos nas cascas dos frutos correspondem a 50 e 89 dias para ethion e fenitrothion, respectivamente, indicando que os resíduos deste último

são mais persistentes;

d) baseando-se nos resultados obtidos e nos limites de tolerância para esses produtos em frutas cítricas estabelecidos pelo Grupo de Trabalho GT-2, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - C.N.N.P.A., do Ministério da Saúde, os resíduos de fenitrothion (com base na fruta toda) atingem o limite de tolerância (0,4 ppm) 8 dias após a aplicação enquanto os de ethion não são superiores ao limite de tolerância (2 ppm, com base na fruta toda) desde a primeira amostragem, ou seja, aos três dias após a aplicação.

7. SUMMARY

The persistence of fenitrothion (Folithion 50 CE) and ethion (Ethiol 100: 10% of ethion plus 68% of emulsive oil) on and in citrus fruits 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 400 ml of Ethiol 100 in 100 l, or approximately .68 ml of a.i. per tree and 150 ml of Folithion 50 CE in 100 l or approximately 1.275 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 spraying. Residues in the rind and in the pulp (edible portion) were determined separately.

The procedure used was adapted from MÖLLHOFF (1967). The residues were extracted with acetone and purified by solvent partition with chloroform, clean-up was performed in a florisil (deactivated with

5% water) column and the elution proceeded with benzene. The purified extract was concentrated and injected in a CG gas chromatograph equipped with a 10% DC-200 coated on silanized chromosorb W glass column, 180 cm in length and 1/8" i.d., and alkali flame phosphorus detector (AFID).

The methodology used could detect residues of ethion as low as .01 ppm in the rind and pulp, and residues of fenitrothion as low as .05 ppm in the rind and .02 ppm in the pulp. The recovery from pulp and rind fortified extracts were 82-102% for fenitrothion and 92-104% for ethion.

Ethion and fenitrothion residues were not detected in the pulp of the fruits. The rind analysis showed that fenitrothion residues are more persistent than ethion, and half-life persistence values were 50 and 89 days for ethion and fenitrothion, respectively.

According to the official tolerances established by "Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos - Ministério da Saúde", fenitrothion residues (in the whole fruit) were below the tolerance (.4 ppm) at 8-day interval after the application. Ethion residues (in the whole fruit) were below the tolerance (2 ppm) since first sampling.

8. LITERATURA CITADA

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1979. Chemicals remain strong in pest control. Chem.Eng.News, Washington, 57(3):26.

ANDERSON, C.A.; C.MAC DOUGALL; J.E.KESTERSON; T.HENDRICKSON e R.F.BROOKS, 1963. The effect of processing on Guthion residues in orange and orange products. J.Agric. Food Chem., Washington, 11:422-423.

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.

BOWMAN, M.C. e M.BEROZA, 1969. Determination of Accothion, its oxygen analog, and its cresol in corn, gross, and milk by gas chromatography. J.Agric.Food Chem., Washington, 17(2):271-276.

BRASIL. Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 1977. Anuário Estatístico. 38:1-848.

CAVERO, E.S.; M.de S.GUERRA e C.P.D.da SILVEIRA, 1976. Manual de Inseticidas e Acaricidas. Pelotas, Editora Aimara Ltda., 345 p.

- DAWSON, J.A; L.DONEGAN e E.M.THAIN, 1964. The determination of paration and related insecticides by gas-liquid chromatography with special reference to fenitrothion residues in cocoa. Analyst, Cambridge, 89(1060):495-496.
- DOROUGH, H.W.; N.M.RANDOLPH e G.M.WIMBISH, 1966. Residual nature of certain organophosphorous insecticides in grain sorghum and coastal Bermuda grass. Bull.Environ.Contam.Toxicol. 1(2):46-58. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 65(5):7894, 1966. [Ref. 7894a].
- 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.
- GOLAKA, J., 1971. Toxicological evaluation of some vegetables contaminated with fenitrothion, an insecticide used in plant cultivation.II. Dynamics of fenitrothion decline during the growth period. Bromatol. Chem.Toksykol. 4(1):77-85. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 76(3):103, 1972. [Ref. 11051].
- GUNTHER, F.A., 1969. Insecticides residues in California citrus fruits and products. Residue Reviews. 28:1-127.
- GUNTHER, F.A. e L.R.JEPPSON, 1954. Residues of p-chlorophenyl-p-chlorobenzene-sulfonate (Compound K-6451) on and in lemons and oranges. J.Econ. Entomol., College Park, 47:1027-1032.
- 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-chlorophenylthio) 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.
- IWATA, Y.; W.E.WESTLAKE; J.H.BARKLEY; G.E.CARMAN e F.A. GUNTHER, 1977. Behavior of phentoate (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.
- LIPOWSKA, T.; KUBACKI, J.S. e GOSZCZ, H., 1975. Method for determining organophosphate pesticide residues in fruit and vegetable raw materials, by gas chromatography with a thermionic detector. Pr.Inst. Lab.Badaw.Przem. Spozyw 25(3):395-407. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 85(23):389, 1976. [Ref. 175680].
- LISKA, B.J. e N.J.STADELMAN, 1969. Effects of processing on pesticides in food. Residue Reviews, 29:61-72.

- LUKE, M.A.; J.E.FROBERG e H.T.MASUMOTO, 1975. Extraction and cleanup of organochlorine, organophosphate, organonitrogen, and hydrocarbon pesticides in procedure for determination by gas-liquid chromatography. J.Ass.Off.Anal.Chem., Washington, 58(5):1020-1026.
- MACNEIL, J.D. e HIKICHI, M. 1976. Degradation of endosulfan and ethion on pears and pear grape foliage. J.Agric.Food Chem., Washington, 24(3):608-611.
- 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.DEGASPARI 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 microcoulometric 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.
- PARDUE, R.J., 1971. Recovery of organophosphorus compounds using the AOAC multiresidue method. J.Ass.Off.Anal.Chem., Washington, 54(2):359-360.

- PATRASHKU, F.I., 1971. Dynamics of methylnitrophos, metathion, and Sumithion residues on the leaves, branches, and fruit of the apple tree under Moldavian conditions. Khim.Sel.Khoz. 9(11):835-837. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 76(15):117, 1972. [Ref. 82130].
- PIGATI, P.; C.RIBAS; R.S.LONGO e L.ALVES, 1975. Resíduos em café beneficiado colhido de cultura tratada com o inseticida ethion. In: Resumos 3º Congr.Bras.Pes.Cafeeiros. Curitiba, IBC-EMBRAPA, p. 41-42.
- 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., 1976. Examination of phosphorous pesticides in fruits and vegetables. Var. Foeda 27(8-9):310-312. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 84(15):443, 1976. [Ref. 103918].
- RIBAS, C., 1976. Estudo da persistência de resíduos de lindane e endosulfan através de cromatografia a gás, em grãos de café. Piracicaba, ESALQ/USP, 95 p. (Dissertação de Mestrado).
- SISSONS, D.J. e G.M.TELLING, 1970. Rapid procedures for the routine determination of organophosphorus insecticide residues in vegetables. I. Determination of hexane-soluble insecticides by gas-liquid chromatography and total phosphorus procedures. Journal of Chromatography, Amsterdam, 47:328-340.
- 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.

- TASCHENBERG, E.F.; A.W.AVENS; G.M. PARSONS e S.D.GIBBS, 1963. Disappearance of spray deposits of DDT, Methoxychlor, Perthane, Ethion, and Diazinon from Concord grapes. J.Econ.Entomol., College Park, 56 (4):431-438.
- THOMPSON, J.F. ed., 1977. Analysis of pesticide residues in human and environmental samples; a compilation of methods selected for use in pesticide monitoring programs. Research Triangle Park, N.C., U.S. Environmental Protection Agency. 1 v.
- VERSINO, B.; M.-TH.van der VENNE e H.VISSERS, 1971. Comparison of some clenaup columns for residue analysis of chlorinated and phosphorus-containing pesticides. J.Ass.Off.Anal.Chem., Washington, 54(1):147-149.
- 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.Agric.Food Chem., Washington, 18(5):864-865.
- WESTLAKE, W.E.; F.A.GUNTHER e L.R.JEPPSON, 1971. Persistence of Omite residues on and in Navel oranges and lemons and in laboratory-processed citrus pulp cattle feed. J.Agric.Food Chem., Washington, 19(5): 894-896.
- ZWOLINSKA-SNIATALOVA, Z.; H.TROJANOWSKY, 1970. Studies on the residues of the preparation Folithion EC 50 to cabbage, using a gas chromatograph. Biul.Inst.Ochr.Rosl. 47:315-24. Apud Chemical Abstracts, Columbus, 74(25):445, 1971 [Ref. 139980].