

DISTRIBUIÇÃO DE RESÍDUOS DE ALDICARB EM LIMÃO SICILIANO
DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA DE GÁS

G.C. DE BATISTA¹ L.R. LOSCARIOL² E. MACIEL²
L.G. CHIAVEGATO³ S. ZAMBOM⁴

ABSTRACT

Distribution of aldicarb residues in "siciliano" lemons
determined by gas chromatography

Aldicarb residues in peel, bagasse and juice in "siciliano" lemons were determined by gas chromatography in the State of São Paulo, Brazil. The insecticide was applied at the following dosages: A) 20 g and B) 40 g a.i./tree. Fruit samples were collected 45 days after application. Total aldicarb residues were analyzed as the sulfone metabolite.

Residues were detected in all peel, bagasse and juice samples of treated plants, ranging from (dosages A and B, respectively): *peel* 0.14-0.37 ppm and 0.54-1.0 ppm; *bagasse* 0.07-0.10 ppm and 0.16-0.21 ppm; and *juice* 0.04-0.05 ppm and 0.08-0.18 ppm.

Recebido em 23/08/85

¹ Departamento de Entomologia, ESALQ/USP, 13400 Piracicaba - SP.

² Estagiário do Departamento de Entomologia, ESALQ/USP.

³ Departamento de Defesa Fitossanitária, FCA-UNESP, 18600 Botucatu - SP.

⁴ Union Carbide do Brasil Ltda., Caixa Postal 30.362, 04543 São Paulo - SP.

INTRODUÇÃO

A importância crescente da citricultura no Brasil aumentou o interesse científico em vários aspectos da cultura, incluindo a pesquisa em resíduos de defensivos agrícolas, com respeito à exportações e consumo interno.

Devido a alguns problemas de pragas na região sudeste, especialmente ácaros (da falsa-ferrugem e da gema), moscas das frutas, cochonilhas e pulgões, as culturas são regularmente tratadas com o propósito de se impedir os danos que podem ser causados por esses agentes nocivos.

Pelos prejuízos que podem causar nos frutos e folhas de laranjeiras e limoeiro, o ácaro da falsa ferrugem, *Phyllocoptruta oleivora* (Asm., 1879) (Acarina, Eriophyidae) tem recebido grande atenção por parte dos entomologistas; seu controle é feito com o uso de acaricidas ou inseticidas - acaricidas, e dentre estes, o inseticida carbamato sistêmico aldicarb tem crescido em importância nos últimos anos.

BRUNELLI Jr. *et alii* (1978), FAGAN *et alii* (1978) e TAVARES *et alii* (1980), entre outros, relataram excelentes resultados do inseticida granulado a 10% (Temik 10) no controle da praga, em laranjeiras.

Com relação a resíduos nos frutos, IWATA *et alii* (1977) encontraram valores indicativos da presença deles em casca e polpa de laranja Valência.

O objetivo desse trabalho foi avaliar a distribuição de resíduos de aldicarb em casca (matéria prima para óleos essenciais), bagaço (pectina) e suco de limão, após uso de inseticida para controle do "ácaro da falsa ferrugem", em amostras colhidas no campo, e correlacionar esses níveis com a tolerância estabelecida pela legislação brasileira.

MATERIAL E MÉTODOS

Experimento e tratamento

O experimento foi instalado na Fazenda Paula Souza, município de Botucatu-SP, sendo usada a cultivar limão siciliano. A aplicação do inseticida deu-se em 13/11/1984, com o uso da formulação granulada de aldicarb contendo 15% do princípio ativo (nova formulação); os tratamentos, com três repetições cada um, e suas dosagens foram os seguintes:

<u>tratamento</u>	<u>g p.a./planta</u>	<u>g prod.com./planta</u>
A	20	167
B	40	333
C (testemunha)	-	-

O inseticida foi aplicado em sulcos de 5-10 cm de profundidade, situados na projeção da copa das árvores.

Amostragem e processamento em laboratório

As amostras foram colhidas em 28/12/1984, 45 dias após a aplicação, sendo constituídas de 20 limões cada uma, que foram colhidos ao acaso, na periferia e região interna das árvores.

No laboratório, as amostras foram preparadas para determinação dos resíduos em separado, isto é, na casca, no suco e no bagaço, seguindo-se basicamente a proposição de GUNTHER (1969). Dessa maneira, as cascas foram separadas da polpa com auxílio de um descascador de alumínio e foram moídas em moinho marca Lico, sendo o material obtido, homogeneizado. Das polpas foi extraído o suco, com auxílio de um espremedor marca Walita; com o uso de um vazador de metal de 2 cm de diâmetro por 12 cm de comprimento foi retirado um pedaço de cada bagaço (contendo o albedo), sendo o material resultante homogeneizado em um liquidificador comum. Da massa resultante foram pesadas amostras de cada substrato (casca, bagaço ou suco), constituídas de 50 g cada uma. Foram, pois, analisadas 27 amostras, sendo nove de cada substrato.

A preparação das amostras (extração e limpeza do extrato) e análise dos resíduos foram baseadas no método Aldicarb - FDP - General, da UNION CARBIDE CORPORATION (1973), pelo qual se analisam os resíduos tóxicos de aldicarb, aldicarb sulfóxido e aldicarb sulfona, na forma do metabólito sulfona (resíduos totais).

Os resíduos foram extraídos das amostras com uma mistura de 200 ml de acetona com água (3:1), no liquidificador, ao qual se juntavam 10 ml de ácido peracético a 9%. Após filtração a vácuo, tomou-se uma alíquota correspondente à metade do extrato, que foi, a seguir, submetida à agitação magnética por 15 minutos, para completa oxidação dos resíduos à forma de aldicarb sulfona.

Juntaram-se 30 ml de solução de NaHCO₃ a 10%, e deixou-se em agitação por mais 30 minutos, para neutralizar o excesso de ácido. O extrato foi, a seguir, transferido para um funil de separação e extraído 4 vezes com 25 ml de clorofórmio.

Na sequência, o extrato foi concentrado em evaporador rotativo a vácuo, e submetido à limpeza em coluna de florisil, com eluição procedida usando-se 100 ml de uma mistura de acetona com éter etílico (1:1). Após nova concentração, o extrato foi dissolvido em um volume conhecido de acetona (usualmente, 5 ml) para a análise.

Análise

As amostras foram analisadas por cromatografia de gás, em aparelho equipado com detector fotométrico de chama e provido com filtro específico para enxôfre (394 nm), e coluna cromatográfica de vidro de 180 cm de comprimento, 2 mm de diâmetro interno, fase líquida de Reoplex 400 a 5%, suporte Chromosorb W, AW-DMCS 60/80 mesh. A coluna foi operada a 170°C, com um fluxo de nitrogênio de 35 ml/min. Os fluxos de hidrogênio e de ar foram 80 e 100 ml/min; as temperaturas do vaporizador e do detector foram 180°C e 200°C, respectivamente. Nestas condições, o tempo de retenção do aldicarb sulfona foi de 4 minutos e 15 segundos, aproximadamente; a quantificação foi feita por comparação das alturas dos picos das amostras e padrões. As injeções foram feitas na seqüência: padrão, amostra, amostra, padrão.

Através de estudos de fortificação dos substratos, o método analítico mostrou limite de detecção de 0,02 ppm, com recuperação média de 94±2%, 91±3% e 95±2%, respectivamente para casca, bagaço e suco.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resíduos encontrados nas amostras de casca, bagaço e suco, estão mostrados nos Quadros 1, 2, e 3, respectivamente.

QUADRO 1 - Resíduos de aldicarb em casca de limão siciliano, 45 dias após a aplicação. Fazenda Paula Souza, Botucatu, SP.

Tratamento	Repetição (ppm)			Média (ppm)
	1	2	3	
A	0,37	0,28	0,14	0,26 ± 0,11
B	0,54	1,0	0,62	0,72 ± 0,25
C	ND ⁽⁵⁾	ND	ND	ND

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

QUADRO 2 - Resíduos de aldicarb em bagaço de limão siciliano, 45 dias após a aplicação. Fazenda Paula Souza, Botucatu, SP.

Tratamento	Repetição (ppm)			Média (ppm)
	1	2	3	
A	0,07	0,07	0,10	0,08 ± 0,02
B	0,16	0,21	0,17	0,18 ± 0,02
C	ND	ND	ND	ND

QUADRO 3 - Resíduos de aldicarb em suco de limão siciliano, 45 dias após a aplicação. Fazenda Paula Souza, Botucatu, SP.

Tratamento	Repetição (ppm)			Média (ppm)
	1	2	3	
A	0,04	0,05	0,04	0,04 ± 0,01
B	0,13	0,18	0,08	0,13 ± 0,05
C	ND	ND	ND	ND

As análises de casca mostraram que os resíduos foram detectados em todas as amostras tratadas e variaram de 0,14 - 0,37 ppm e de 0,54 - 1,0 ppm, nos tratamentos A (20 g p.a./planta) e B (40 g p.a./planta), respectivamente; comparando-se seus valores médios, observa-se que, este foi maior do que o dobro no tratamento B (0,72 ppm), do que no tratamento A (0,26 ppm). IWATA *et alii* (1977), trabalhando com várias dosagens de aplicação do inseticida em laranja Valencia, encontraram resíduos mais altos, em casca, nas amostras colhidas 45 dias após a aplicação.

Os resultados encontrados nas amostras de bagaço, revelaram que os resíduos foram detectados em todas as amostras tratadas, e que variaram de 0,07 - 0,10 ppm para o tratamento A, e de 0,16 - 0,21 ppm para o tratamento B, com médias de 0,08 e 0,18 ppm, respectivamente; também neste caso os valores médios dos resíduos encontrados mostraram uma relação indicativa de que eles estavam em quantidades maiores do que o dobro em um tratamento (40 g p.a./planta) do que no outro (20g p.a./planta).

As análises de suco também mostraram resíduos detectáveis em todas as amostras tratadas. Nesses casos os valores médios foram cerca de três vezes mais altos no tratamento que recebeu o dobro da dosagem (tratamento B), quando comparado com o outro tratamento de campo (tratamento A), (0,13 e 0,04 ppm); os valores variaram de 0,04 - 0,05 ppm e de 0,08 - 0,18 ppm para as dosagens menor e maior, respectivamente.

A distribuição dos resíduos de aldicarb nos diferentes substratos analisados revela que eles são maiores na casca, depois no bagaço e, por fim, no suco. Valores sempre mais altos na casca do que na polpa (bagaço + suco) foram também relatados por vários autores, entre eles, IWATA *et alii* (1977), em laranja Valência, sendo esta distribuição em frutas cítricas já bem conhecida.

Considerando-se a participação porcentual em peso da casca, do bagaço e do suco, 37%, 35% e 28% respectivamente, foi feita a composição dos resíduos na fruta toda, cuja apresentação acha-se no Quadro 4.

QUADRO 4 - Resíduos de aldicarb em limão siciliano (fruta toda), 45 dias após a aplicação. Fazenda Paula Souza, Botucatu, SP.

Treatmento	Casca (ppm)	Bagaço (ppm)	Suco (ppm)	Total (ppm)
A	0,096	+ 0,028	+ 0,011	= 0,135
B	0,266	+ 0,063	+ 0,036	= 0,365
C	ND	+ ND	+ ND	= ND

A Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do MINISTÉRIO DA SAÚDE (1985), estabeleceu limite máximo de resíduos (tolerância) de 0,2 ppm de aldicarb na fruta toda, e período de carência de 60 dias. Considerando-se as maiores possibilidades de que resíduos mais altos sejam normalmente encontrados no período de 30 a 45 dias após a aplicação, observa-se que a dosagem recomendada (20 g p.a./planta) conduziu à obtenção de níveis residuais dentro do limite estabelecido pela legislação nessas determinações feitas 45 dias após a aplicação; a observação do período de carência deve, provavelmente, reduzir mais esses níveis.

LITERATURA CITADA

- BRUNELLI Jr., H.C.; CARVALHO, J.C.; OLIVEIRA FILHO, J.C.; FAGAN, R.; SANTOS, B.M.; AMORIM NETO, L.A.; MARICONI, F.A.M. Granulados sistêmicos incorporados ao solo no combate ao ácaro *Phyllocopttruta oleivora* (Ashm., 1879) em laranjeiras adultas. *O Solo* 70(2):15-19, 1978.
- FAGAN, R.; AMORIM NETO, L.C.; BRUNELLI Jr., H.C.; SANTOS, B. M.; MARICONI, F.A.M.; OLIVEIRA FILHO, J.C.; CARVALHO, J.C.; FRANCO, J.F. Combate ao ácaro *Phyllocopttruta oleivora* (Ashm.) em laranjeiras adultas, com a aplicação de sistêmicos no solo e na parte aérea. *O Solo* 70(1):30-35, 1978.
- GUNTHER, F.A. Insecticide residues in California citrus fruits and products. *Residue Rev.* 28: 1-127, 1969.
- IWATA, Y.; WESTLAKE, W.E.; BARKLEY, J.H.; CARMAN, G.E.; GUNTHER, F.A. Aldicarb residues in oranges, citrus by products, orange leaves, and soil after an aldicarb soil application in an orange grove. *J. agric. fd. chem.* 25(4): 933-936, 1977.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 01. D.O. União 4591-4641, 14/3/1985.
- TAVARES, S.; CARVALHO, J.C.; OLIVEIRA FILHO, J.C.; BRUNELLI Jr., H.C.; MARCONATO, J.R.; FAGAN, R.; MARICONI, F.A.M. Combate ao "ácaro da falsa ferrugem" *Phyllocopttruta oleivora* (Ashm., 1879), em laranjeiras, com sistêmicos: granulados no solo e em líquido pincelado no tronco. *O Solo* 72(2):25-29, 1980.
- UNION CARBIDE CORPORATION. A method for the determination of total toxic aldicarb residues by gas chromatography. Method designation: Aldicarb - FDP - General, 10pp, 1973.

RESUMO

Resíduos de aldicarb em casca, bagaço e suco de limão siciliano foram determinados por cromatografia gasosa. O inseticida foi aplicado nas seguintes dosagens: 20 g p.a./planta (tratamento A) e 40 g p.a./planta (tratamento B). As amostras foram colhidas 45 dias após a aplicação. Os resíduos totais de aldicarb foram analisados na forma do metabólito sulfona.

Os resíduos foram detectados em todas as amostras (casca, bagaço e suco) das frutas de plantas tratadas em níveis variáveis de (tratamentos A e B, respectivamente): casca 0,14-0,37 ppm e 0,54 - 1,0 ppm; bagaço 0,07 - 0,10 ppm e 0,16 - 0,21 ppm; e suco 0,04 - 0,05 ppm e 0,08 - 0,18 ppm.