

RESÍDUOS DE MALATION-¹⁴C EM GRÃOS DE MILHO ARMAZENADO¹

MARIA REGINA F. PEDRAL SAMPAIO, ELZA FLORES RUEGG², EDGAR A. BITRAN³ e
MÁRCIA ABUSSAMRA⁴

RESUMO - Em grãos de milho armazenado em laboratório e pulverizados com 40 μ Ci/10 ml de malation-¹⁴C determinou-se por meio de técnicas radiométricas os resíduos de superfície, extraíveis e ligados. Os resultados indicaram que com o tempo a quantidade de resíduos aumenta no interior dos grãos passando de 8,9% a 14,7%, enquanto que os resíduos de superfície diminuem, progressivamente, no mesmo período, até atingirem 50% da concentração aplicada.

Termos para indexação: pulverização, técnicas radiométricas, inseticida.

RESIDUES OF ¹⁴C-MALATHION IN STORED MAIZE GRAINS

ABSTRACT - Residues of the insecticide malathion applied to stored maize grains were determined in the laboratory by mean of radiotracer techniques, which permitted the discrimination between surface residues, solvent extracted residues and bound residues. Results indicated that with time, the amount of bound and extractable residues is enhanced inside the grains from 8.9% to 14.7% while the surface residues progressively diminishes in the same period, reaching to about 50% of the applied concentration.

Index terms: pulverization, radiotracer techniques, insecticides.

INTRODUÇÃO

A contínua preocupação com a boa qualidade dos alimentos levaram a uma proteção desordenada, em conseqüência da utilização de agrotóxicos inadequados e em concentrações elevadas. Após os primeiros impactos, medidas restritivas ao uso indiscriminado destes compostos vêm sendo tomadas em todo mundo, inclusive no Brasil, onde a cada ano novas leis restringem a aplicação daqueles produtos. Todavia, apesar dos pesticidas virem sendo aplicados de forma mais moderada e racional, resíduos substanciais ainda podem permanecer nos alimentos.

Na área de preservação de produtos armazenados, um dos pesticidas mais estudados é o malation, inseticida organofosforado de baixa toxicidade

e um dos mais seguros no controle de pragas da agricultura, não provocando, normalmente, efeitos fitotóxicos em plantas cultivadas. Quando aplicado em cereais conforme recomendações técnicas, permite que os grãos sejam consumidos, após período de carência, com resíduos abaixo de 8 ppm (Giannotti et al. 1972). O poder residual do malation é muito variável, dependendo da formulação, do método de aplicação e de condições bioambientais. É muito utilizado em graneleiros e misturado diretamente nos grãos, controlando as pragas por contacto (Mensah & White 1984, Storey et al. 1984).

Os tratamentos de proteção ao milho armazenado, um dos produtos agrícolas mais sujeitos ao ataque de pragas, visa especialmente o controle da traça dos cereais (*Sitotroga cerealella*) e do gorgulho (*Sitophilus zeamays*), que constituem as principais pragas deste cereal durante o armazenamento nas condições do Estado de São Paulo (Bitran et al. 1982a, b, Ferreira et al. 1983).

Entre os projetos que estão sendo desenvolvidos no Centro de Radioisótopos do Instituto Biológico de São Paulo, situa-se o estudo de resíduos do inseticida malation em grãos de milho, utilizando-se radiotraçadores. Estas técnicas baseadas em radioensaios, permitem estabelecer medidas exatas, ime-

¹ Aceito para publicação em 24 de março de 1987. Parte do trabalho apresentado na 38^a Reunião da SBPC em Curitiba, 1986. Pesquisa subvencionada pela EMBRAPA (Brasília-DF) e AIEA (Viena, Áustria).

² Biologista, Centro de Radioisótopos, Instituto Biológico, CEP 04014 São Paulo, SP.

³ Eng. - Agr., Seção de Entomologia Geral, Instituto Biológico.

⁴ Biomédica, estagiária do Centro de Radioisótopos, Instituto Biológico.

diatas e extremamente sensíveis dos resíduos de malation detectados externa e internamente em grãos de milho estocados (Adem & Watters 1985, Anderegg & Madisen 1983a, b, c).

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos em laboratório utilizando-se o malation- ^{14}C e reproduzindo procedimentos usados em locais de armazenamento de grãos.

MATERIAL E MÉTODOS

Pesticida - O malation- ^{14}C (0,0-dimetil S-(dicarboetoxietil) ditiofosfato) foi preparado pela condensação do dietil (3- ^{14}C) maleato com o ácido 0,0-dimetilditiofosfórico e fornecido pelo Centro Radioquímico de Amersham, Inglaterra, que indicou atividade específica de 4,6 $\mu\text{Ci}/\text{mmol}$ (170 MBq/mmol) e pureza radioquímica de 97%. O malation técnico, 95% puro, foi fornecido pela Seção de Química do Instituto Biológico. Para os tratamentos, preparou-se uma solução de 40 μCi de malation- ^{14}C , mais 40 mg (27 ppm) de malation não radioativo em 10 ml de água destilada, contendo 2% de tween 80.

Cereal - Sementes de milho híbrido (*Zea mays* L.), sem qualquer tratamento prévio, foram obtidas da Fazenda Mato Dentro do Instituto Biológico, em Campinas, São Paulo. Após a seleção de 1,5 kg de grãos inteiros e livres de materiais estranhos, as sementes foram espalhadas em uma camada única sobre plástico dentro de capela, aplicando-se com atomizador de vidro, 10 ml da solução de malation. Os grãos foram misturados vigorosamente até a secura e conservados em sacos de aniagem no interior de caixa de madeira telada, mantida em laboratório, à temperatura ambiente.

Processo de amostragem - Os grãos de milho pulverizados com malation e armazenados no saco de aniagem foram bastante misturados antes que três subamostras de 50 g fossem retiradas para análise dos resíduos após 0 - 24 horas, quinze dias, um, dois, três e seis meses de tratamento.

Determinação dos resíduos - Foram estudados separadamente os resíduos de superfície, os resíduos internos extraídos com solvente e os ligados.

Resíduos de superfície - Cada uma das três amostras de 50 g de grãos foram colocadas em um *beaker* e lavadas com 50 ml de água destilada, utilizando-se bastão de vidro para melhor mistura dos grãos. Com auxílio de funis de vidro, a água de lavagem foi recolhida em frascos, separando-se três alíquotas de 1 ml para determinação da radioatividade. Esta operação foi repetida mais quatro vezes e a atividade de cada extrato determinada separadamente.

Resíduos internos

Extraíveis com solvente - As amostras de 50 g de grãos anteriormente lavadas em água foram trituradas em *Omni Mixer* (Sorvall) e transferidas para o cartucho do extrator

Soxhlet. No balão do aparelho colocou-se 120 ml de metanol, grau analítico, volume correspondente a duas vezes o do cartucho. O material triturado foi extraído com solvente durante 24 horas, a razão de oito horas por dia; após a extração, mediu-se e anotou-se o volume restante, sendo três alíquotas de 0,5 ml cada, colocadas em frascos de cintilador, acrescentando-se 10 ml de líquido cintilador (Andréa et al. 1982). As leituras para quantificação dos resultados foram realizadas em espectrômetro de cintilação em líquido Beckman LS-100.

Ligados (não-extraíveis) - Os cartuchos contendo os grãos extraídos com solvente foram colocados em estufa a 60°C durante duas horas. Cinco repetições com média de 125 mg cada foram tomadas para determinação dos resíduos ligados que não puderam ser extraídos com o solvente, utilizando-se uma modificação do método de combustão úmida descrito por Smith et al. (1964). A atividade das amostras foi determinada em cintilador Beckman LS-100, utilizando 20 ml de coquetel de cintilação (Helene et al. 1982).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação dos níveis de umidade nos grãos de milho foi de 8,4%, sendo obtida por secagem em estufa a 105°C de 2,0 g de grãos durante cinco horas. Neste nível é possível o controle do crescimento de microrganismos e pragas.

Os resíduos detectados em grãos de milho armazenado em laboratório, após diferentes períodos de tratamento com malation- ^{14}C e discriminados conforme resíduos localizados na superfície ou no interior do grão, estão indicados na Tabela 1.

De início, verifica-se que já após cinco horas de tratamento ocorreu absorção de 10% do inseticida, tendo 87% dos resíduos permanecido na superfície dos grãos nas primeiras 24 horas após a pulverização. Esta percentagem de resíduos de superfície vai diminuindo gradativamente, chegando a 50,8% no final do experimento, depois de seis meses de tratamento. Esta grande quantidade de resíduos removíveis pela água pode ser atribuída à superfície lisa dos grãos.

Os resíduos que puderam ser extraídos com metanol apresentaram percentagem média de recuperação de 9,2% nas primeiras 24 horas, período que se mostrou insuficiente para penetração do inseticida, pois somente após três meses de tratamento detectou-se um máximo de 13,9% de resíduos extraíveis.

TABELA 1. Resíduos em grãos de milho após aplicação de malation-¹⁴C*.

Período após o tratamento (meses)	Resíduos de superfície		Resíduos extraíveis com metanol		Resíduos ligados		Recuperação total (%)
	dpm/50 g	Média de recuperação (%)	dpm/50 g	Média de recuperação (%)	dpm/50 g	recuperação (%)	
0 - 24 h	5730672	87,0	602531	9,2	52587	0,80	94,3
1/2	4913569	74,6	543022	8,2	50847	0,77	83,6
1	4301116	65,3	693441	10,5	53117	0,80	76,6
2	3875785	58,8	837964	12,7	46248	0,70	72,4
3	2947973	44,7	915365	13,9	58830	0,88	59,3
6	3361016	50,8	692529	10,5	78777	1,19	62,5

* Atividade aplicada - 6.586.474 dpm/50 g.

No final do experimento, após seis meses de tratamento, 10,5% de resíduos de malation ainda puderam ser extraídos com metanol, indicando a sua persistência no interior dos grãos.

A análise dos resultados proporcionada pela combustão úmida dos grãos, após extração com solvente, e que determina os resíduos ligados, mostrou que houve cerca de 1% apenas de recuperação em qualquer dos períodos investigados, sugerindo pequena retenção dos resíduos junto aos componentes celulares.

Os resultados obtidos indicaram que, com a estocagem, os resíduos no interior dos grãos, extraíveis com solventes ou ligados aos compo-

nentes celulares, aumentaram com o tempo chegando a 14,7% no terceiro mês de tratamento, enquanto que os resíduos de superfície, que no início representaram 87% do total, diminuíram para 50,8%, embora dos 62,5% dos resíduos totais presentes nos grãos a maior parte permaneceu na superfície.

A Tabela 2 indica os mesmos resultados mas em microgramas de pesticidas por grama de tecido ($\mu\text{g/g}$), mostrando que os resíduos de malation estiveram sempre dentro dos limites determinados pela FAO/WHO que é de 8 $\mu\text{g/g}$ (8 ppm), principalmente até o segundo e terceiro mês após o início do tratamento, quando os níveis dos resíduos extraídos foi o mais alto.

TABELA 2. Resíduos de malation-¹⁴C em grãos de milho armazenado.

Período de tratamento (meses)	Resíduos de superfície		Resíduos extraíveis		Resíduos ligados		Resíduos totais	
	ppm	atividade (%)	ppm	atividade (%)	ppm	atividade (%)	ppm	atividade (%)
0 - 24 horas	0,50	1,74	0,048	0,18	0,43	0,016	0,56	1,94
1/2	0,48	1,48	0,045	0,17	0,41	0,015	0,49	1,63
1	0,36	1,31	0,057	0,21	0,42	0,016	0,46	1,53
2	0,31	1,18	0,069	0,26	0,36	0,013	0,42	1,45
3	0,24	0,89	0,077	0,29	0,49	0,018	0,37	1,20
6	0,27	1,01	0,057	0,21	0,59	0,022	0,39	1,26

Resultado calculado para 27 ppm (40 mg de malation) = 100%.

CONCLUSÕES

1. A maior concentração dos resíduos de malation permanece na superfície dos grãos, diminuindo gradativamente com o tempo de estocagem.
2. O tempo de estocagem aumenta a persistência dos resíduos de malation no interior dos grãos.
3. Os resíduos totais diminuem com o tempo de armazenamento, em função da diminuição progressiva dos resíduos de superfície.
4. Os resíduos ligados aumentam com o período de estocagem.

REFERÊNCIAS

- ADEM, E. & WATTERS, F.L. Response of malathion in susceptible and resistant strains of *Tribolium castaneum* (Coleoptera; Tenebrionidae) to a combination of ^{60}Co gamma irradiation and malathion. *J. Stored Prod. Res.*, 21(2):59-63, 1985.
- ANDEREGG, B.N. & MADISEN, L.J. Degradation of (^{14}C) malathion in stored corn and wheat inoculated with *Aspergillus glaucus*. *J. Econ. Entomol.*, 76(4):733-8, 1983a.
- ANDEREGG, B.N. & MADISEN, L.J. Effect of dockage on the degradation of (^{14}C) malathion in stored wheat. *J. Agric. Food Chem.*, 31(4):700-4, 1983b.
- ANDEREGG, B.N. & MADISEN, L.J. Effect of insecticide distribution and storage time on the degradation of ^{14}C -malathion in stored wheat. *J. Econ. Entomol.*, 76(5):1009-13, 1983c.
- ANDRÉA, M.M. de; LORD, K.A.; BROMILOW, R.H.; RUEGG, E.F. Degradation of parathion by soil kept moist with and without repeated applications. *Environ. Pollut.*, 27:167-77, 1982.
- BITRAN, E.A.; CAMPOS, T.B.; KAUSTRUP, L.F.C.; ISHIZAKI, Y.; OLIVEIRA, D.A. Avaliação da eficiência da mistura malation-diclorvos na proteção de milho ensacado. *O Biológico*, 48(10):239-49, 1982b.
- BITRAN, E.A.; CAMPOS, T.B.; OLIVEIRA, D.A.; ARAÚJO, J.B.M. Proteção de milho não beneficiado em paiol através de tratamento a base de malation e de diclorvos, precedido ou não de fumigantes. *O Biológico*, 48(11):281-7, 1982a.
- FERREIRA, M.S.; BITRAN, E.A.; GUINDANI, C.M.A.; CAMPOS, T.B.; GEBARA, A.B. Persistência de resíduos do piretróide deltametrin em grãos armazenados. *Hig. alim.*, 2(4):216-20, 1983.
- GIANNOTTI, O.; ORLANDO, A.; PUZZI, D.; CAVALCANTE, R.D.; MELLO, E.J.R. Noções básicas sobre praguicidas; generalidades e recomendações de uso na agricultura do Estado de São Paulo. *O Biológico*, 38:223-339, 1972.
- HELENE, C.G.; RUEGG, E.F.; LORD, K.A. Decomposição do ^{14}C -malation em amostras de três solos do Brasil. *Pesq. agropec. bras.*, 17(2):293-8, 1982.
- MENSAH, G.W.K. & WHITE, N.D.G. Laboratory evaluation of malathion-treated sawdust for control of stored product insects in empty granaries and food warehouses. *J. Econ. Entomol.*, 77:202-6, 1984.
- SMITH, G.N.; LUDWIG, P.D.; WRIGHT, K.C.; BAURIEDL, W.R. Simple apparatus for combustion of samples containing ^{14}C -labelled pesticides for residue analysis. *J. Agric. Food Chem.*, 12:172-5, 1964.
- STOREY, C.L.; SAUER, C.B.; WALKER, D. Present use of pest management practices in wheat, corn, and oats stored on the farm. *J. Econ. Entomol.*, 77(3):748-88, 1984.