

RESÍDUOS DE ALDICARB EM LARANJAS VALÊNCIA E NATAL DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA DE GÁS¹

GILBERTO C. DE BATISTA², PEDRO H. DORIZOTTO, LUIZ R. BOSCARIOL³, FRANCISCO A.M. MARICONI⁴ e JOSÉ F. FRANCO⁵

RESUMO - Resíduos de aldicarb em laranjas Valência e Natal foram determinados por cromatografia de gás. O inseticida foi aplicado nas dosagens de 20 e 40 g p.a./planta. As amostras foram colhidas aos 11, 21, 30, 34, 60 e 79 dias após a aplicação, para Valência, e aos 10, 20, 31 e 42 dias para laranja Natal. Os resíduos totais de aldicarb foram analisados na forma do metabólito sulfona. Os resíduos foram detectados em laranja Valência apenas nas amostras de 60 dias, em teores de 0,03 ppm (uma amostra) e variáveis de 0,024 ppm - 0,044 ppm para as dosagens de 20 e 40 g p.a./planta, respectivamente. Eles foram encontrados em laranja Natal em todas as amostras, variando de 0,029 ppm - 0,062 ppm e de 0,042 ppm - 0,159 ppm, para as dosagens de 20 e 40 g p.a./planta. Em nenhuma amostra os resíduos atingiram a tolerância estabelecida pela legislação (0,2 ppm).

Termos para indexação: citros, resíduos em citros, inseticidas.

ALDICARB RESIDUES IN VALÊNCIA AND NATAL ORANGES DETERMINED BY GAS CHROMATOGRAPHY

ABSTRACT - Aldicarb residues in Valência and Natal oranges were determined by gas chromatography in the State of São Paulo, Brazil. The insecticide was applied at the dosages 20 and 40 g of a.i./tree. Samples were collected at 11, 21, 30, 34, 60 and 79 days after application for Valência, and at 10, 20, 31 and 42 days for Natal oranges. Total aldicarb residues were analyzed as the sulfone metabolite. The residues were only detected in Valência oranges in 60 day samples: 0,03 ppm (one sample) and varying from 0.024 ppm to 0.044 ppm for the dosages of 20 and 40 g of a.i./tree, respectively. They were found in Natal oranges in all samples, varying from 0.029 ppm to 0.062 ppm and from 0.042 ppm to 0.159 ppm for the dosages of 20 and 40 g of a.i./tree. The residues did not reach the official tolerance limit (0.2 ppm) in any sample.

Index terms: citrus, residues in citrus, insecticides.

INTRODUÇÃO

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

Em face de 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 impedir os danos que podem ser causados por esses agentes nocivos.

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

Tavares et al. (1980), Marconato et al. (1980), Fagan et al. (1978) e Brunelli Júnior et al. (1978), entre outros, relataram excelentes resultados do inseticida granulado a 10% (Temik 10) no controle da praga.

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

O objetivo deste trabalho foi avaliar resíduos de aldicarb em laranja (fruta toda), após uso do inseticida para controle do ácaro da falsa-ferrugem, em amostras colhidas no campo, e correlacionar esses níveis com a tolerância estabelecida pela legislação brasileira.

¹ Aceito para publicação em 22 de novembro de 1985.

² Eng. - Agr., Dr., Depart. de Entom. Esc. Sup. de Agric. "Luiz de Queiroz" (ESALQ), Caixa Postal 9, CEP 13400 Piracicaba, SP.

³ Estagiário do Depart. de Entom., ESALQ.

⁴ Eng. - Agr., Prof., Titular, Depart. de Zool., ESALQ.

⁵ Eng. - Agr., Union Carbide do Brasil Ltda, Caixa Postal 30362, CEP 04543 São Paulo, SP.

MATERIAL E MÉTODOS

Experimentos e tratamentos

Foram instalados dois experimentos: um, na fazenda Retiro, no município de Araraquara, SP, e outro, na fazenda Estância, em Piraçununga, SP. Ambos constaram dos mesmos tratamentos e número de repetições (3). O experimento em Araraquara foi instalado com a aplicação do inseticida, em 23.10.82, usando-se a cultivar Valência, e o de Piraçununga, em 10.12.82, com a cultivar Natal.

Os tratamentos e as dosagens foram os seguintes:

Tratamento	g p.a./ planta	g prod. com./ planta	kg p.a./ha
A (testemunha)	-	-	-
B	20	200	4
C	40	400	8

O produto comercial granulado, contendo 10% do princípio ativo (Temik 10), foi aplicado em seis sulcos (três sulcos paralelos, de cada lado das entrelinhas), distantes 40 cm entre si, estando o primeiro na projeção da copa, e com 5 cm a 10 cm de profundidade.

Cada parcela experimental foi constituída de quatro plantas, sendo ambos os pomares bem homogêneos, vistosos estando em ótimo desenvolvimento vegetativo.

Amostragens dos experimentos e processamento em laboratório

As amostras foram colhidas aos 11, 21, 30, 34, 60 e 79 dias após a aplicação, no experimento de Araraquara, e aos 10, 20, 31 e 42 dias, no de Piraçununga, sendo constituídas de dez frutos cada uma. Estes foram colhidos ao acaso, na periferia e região interna das árvores.

Os resíduos foram determinados na fruta toda, não havendo, pois, determinação em separado, na casca e na polpa, como é freqüente. Em cada amostra, de cada laranja, foi retirada uma fatia com cerca de 1 cm de espessura, da parte central da fruta; estas fatias foram homogeneizadas em liquidificador de alta rotação, e da massa resultante foram pesadas duas subamostras, de 50 g cada uma.

Para a preparação das amostras e análise dos resíduos, foi usado o método Aldicarb - FPD - 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 subamostras com uma mistura de 200 ml de acetona com água (3:1), no liquidificador, ao qual se juntaram 10 ml de ácido peracético a 9%. Após filtragem a vácuo, tomou-se uma alíquota correspondente a metade do extrato, a qual foi, a seguir, submetida a agitação magnética por 15 minutos, para completa oxidação dos resíduos à forma de aldicarb sulfona.

Foram acrescentados 30 ml de solução de NaHCO₃ a 10%, e deixou-se a mistura em agitação por mais 30 mi-

nutos, para neutralizar o excesso do ácido. O extrato foi, a seguir, transferido para um funil de separação, e extraído quatro vezes com 25 ml de clorofórmio.

Na seqüência, o extrato foi concentrado em evaporador rotativo a vácuo, e submetido a limpeza em coluna de florisil, com eluição efetuada usando-se 100 ml de uma mistura de acetona com éter etílico (1:1). Após nova concentração, o extrato foi dissolvido em um volume 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 de filtro específico para enxofre (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 de 80 e 100 ml/min; as temperaturas do vaporizador e do detector foram de 180°C e 200°C, respectivamente. Nestas condições, o tempo de retenção do aldicarb sulfona foi de 4 min. e 15 seg., 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 do substrato, o método analítico mostrou limite de detecção de 0,02 ppm, com recuperação média de 88% ± 3%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas 54 amostras, providas de Araraquara, os resultados indicaram resíduos inferiores ao limite de detecção do método (< 0,02 ppm), com exceção das colhidas aos 60 dias após a aplicação (quinta coleta) (Tabela 1), tornando-se novamente não-detectáveis na coleta seguinte (79 dias). Nas de dosagem de 20 g de p.a./ha, apenas uma parcela mostrou contaminação detectável (0,03 ppm); as demais revelaram resíduos não detectáveis. Na dosagem de 40 g de p.a./planta, todas as repetições tiveram resíduos detectáveis, variáveis de 0,024 ppm a 0,044 ppm, com média de 0,034 ppm ± 0,014 ppm. Iwata et al. (1977), trabalhando com dosagem de 10 lb de p.a./acre (11 kg de p.a./ha), em experimento semelhante, encontraram resíduos que foram mais altos em amostras de 45 dias, e que nesta ocasião atingiram níveis de 0,03 ppm na fruta toda. Valor similar, porém menor, foi detectado em amostras de 71 dias.

Os resultados encontrados nas 36 amostras provenientes do experimento de Piraçununga acham-se na Tabela 2 e Fig. 1. Nessas, os resíduos foram encontrados em todas as coletas de ambos os tratamentos com o inseticida. Eles foram mais altos na coleta feita aos 20 dias após a aplicação (segunda coleta), diminuindo nas amostragens subsequentes. Os resíduos foram sempre mais altos no tratamento que recebeu 40 g de p.a./planta, sendo estes valores, em algumas coletas, maiores do que o dobro do outro tratamento (20 g de p.a./planta), e, em outros, menores do que o dobro. Alguns cromatogramas obtidos do padrão e de amostra de campo são mostrados na Fig. 2.

TABELA 1. Resíduos de aldicarb em laranjas Valência - quinta coleta, 60 dias após a aplicação - Fazenda Retiro - Araraquara, SP.

Tratamento	Repetições (ppm)			Média (ppm)
	1	2	3	
B	ND ⁵	0,03	ND	0,03
C	0,024	0,035	0,044	0,034 ± 0,014

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

TABELA 2. Resíduos de aldicarb em laranjas Natal - Fazenda Estância, Piraçununga, SP.

Dias após a aplicação	Tratamento	Repetições (ppm)			Média (ppm)
		1	2	3	
10	A	ND	ND	ND	ND
	B	ND	ND	0,03	0,03
	C	0,045	0,042	0,042	0,043 ± 0,02
20	A	ND	ND	ND	ND
	B	0,062	0,045	0,064	0,064 ± 0,008
	C	0,121	0,158	0,110	0,130 ± 0,028
31	A	ND	ND	ND	ND
	B	0,064	0,029	ND	0,042 ± 0,018
	C	0,138	0,080	0,046	0,090 ± 0,045
42	A	ND	ND	ND	ND
	B	ND	0,05	ND	0,05
	C	0,081	0,062	0,068	0,067 ± 0,012

A Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (Brasil, Leis, decretos, etc. 1984), estabeleceu tolerância de 0,2 ppm de aldicarb na fruta toda, e período de carência de 60 dias. Nas amostras de ambos os experimentos, quase todas colhidas dentro desse período não foram detectados resíduos tóxicos acima da tolerância

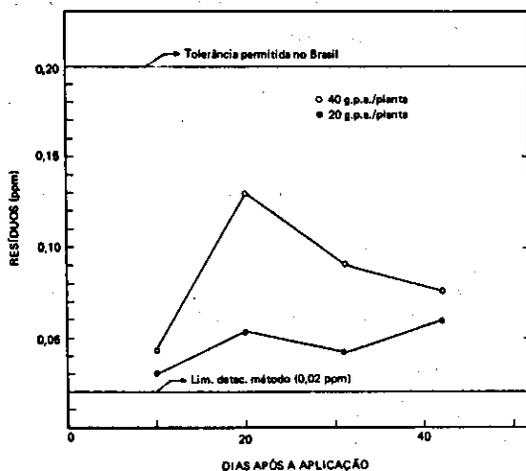


FIG. 1. Resíduos totais de aldicarb encontrados em laranjas Natal - Fazenda Estância, Piraçununga, SP.

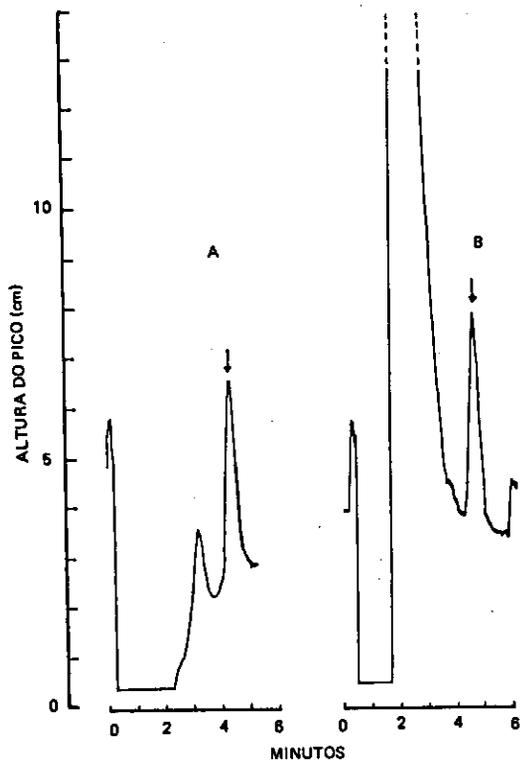


FIG. 2. Cromatogramas típicos de: A) padrão analítico de aldicarb sulfona (1 ng); B) amostra de laranja Natal, terceira coleta, 31 dias, 40 g.p.a./planta.

oficial. Verifica-se, pois, que a boa prática agrícola, aliada à observação do período de carência, conduz a níveis de resíduos satisfatórios do inseticida em laranja, dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

REFERÊNCIAS

- BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria SNVS/CAB/n.º 34/DINAL, de 22 de agosto de 1984. *Diário Oficial*, Brasília, 27 ago. 1984. Seção 1, p.12448-52. Altera as monografias publicadas na Portaria CAB/SNVS/n.º 22, de 18 de maio de 1984.
- BRUNELLI JÚNIOR, 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 *Phyllocoptruta oleivora* (Ashm., 1879) em laranjeiras adultas. *O Solo*, Piracicaba, 70(2): 15-9, 1978.
- FAGAN, R.; AMORIM NETO, L.A.; BRUNELLI JÚNIOR, H.C.; SANTOS, B.M.; MARICONI, F.A.M.; OLIVEIRA FILHO, J.C.; CARVALHO, J.C. & FRANCO, J.F. Combate ao ácaro *Phyllocoptruta oleivora* (Ashm.) em laranjeiras adultas, com a aplicação de sistêmicos no solo e na parte aérea. *O Solo*, Piracicaba, 70(1):30-5, 1978.
- 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. Food Chem.*, 25(4):933-6, 1977.
- MARCONATO, J.R.; TAVARES, S.; BRUNELLI JÚNIOR, H.C.; FAGAN, R.; OLIVEIRA FILHO, J.C.; CARVALHO, J.C. & MARICONI, F.A.M. Combate químico ao "ácaro da falsa-ferrugem" *Phyllocoptruta oleivora* (Ashm., 1879). *O Solo*, Piracicaba, 72(1):53-6, 1980.
- TAVARES, S.; CARVALHO, J.C.; OLIVEIRA FILHO, J.C.; BRUNELLI JÚNIOR, H.C.; MARCONATO, J.R.; FAGAN, R. & MARICONI, F.A.M. Combate ao "ácaro da falsa-ferrugem" *Phyllocoptruta oleivora* (Ashm., 1879), em laranjeiras, com sistêmicos granulados no solo e em líquido pincelado no tronco. *O Solo*, Piracicaba, 72(2):25-9, 1980.
- UNION CARBIDE CORPORATION. A method for the determination of total toxic aldicarb residues in agricultural crops by gas chromatography; method designation: Aldicarb-FPD - General. s.l., 1973.