

RESÍDUOS DE DDT E ENDRIN EM FOLHAS, CAROÇOS, ÓLEOS E FARELOS DE ALGODOEIRO
(*Gossypium hirsutum* L., CULTIVAR IAC - 17), DETERMINADOS
POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

JOSÉ POLEZE SOARES NOVO

Orientador: Dr. 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
Julho, 1981

A

José, meu pai e

Senhorinha, minha avô

In Memoriam, DEDICO

A

Maria do Carmo, minha esposa

Paschoalina, minha mãe e

Eny, minha irmã

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Casadei de Batista, do Departamento de Entomologia da ESALQ, pela orientação, estímulo e revisão dos originais.

Ao Eng^o Agr^o Clovis Ribas, da Estação Experimental de Manduri, do Instituto Florestal de São Paulo, pelas sugestões apresentadas.

À Dr.^a Yuriko Yokomizo, do Instituto de Tecnologia de Alimentos, pelas sugestões apresentadas.

Aos Eng^{os} Agr^{os} Edivaldo Cia e Ary de Arruda Veiga, do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, pelas condições proporcionadas ao desenvolvimento de parte deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Urgel de Almeida Lima, do Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ, pelas condições proporcionadas ao desenvolvimento de parte deste trabalho e pelas sugestões apresentadas.

Aos Srs. Evandro Prunheroto e Geraldo D'Amico, do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, pelos auxílios prestados.

À Srt.^a Maria Antonia Calori, do Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ pela realização do processamento das sementes e análises de teores de óleo.

À Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, através do Programa Integrado de Pesquisa em Parasitologia Agrícola, pelo apoio financeiro concedido.

À Coordenadoria de Assistência Técnica Integral, pela permissão e incentivo à minha participação no Curso de Pós Graduação em Entomologia.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho.

ÍNDICE	Página
Lista de tabelas	viii
Lista de figuras	xii
Resumo	xiii
Summary	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Deposição, degradação e persistência de inseticidas	4
2.2. Resíduos de inseticidas relacionados com a cultura do algodão	10
2.2.1. Acumulação em solos	10
2.2.2. Resíduos em folhas	13
2.2.3. Resíduos em caroços, óleos e farelos	16
2.3. DDT	20
2.4. Endrin	24
2.5. Resíduos de DDT e endrin em algumas culturas e produtos	25
2.5.1. Resíduos em óleos	26
2.5.2. Resíduos em plantas cultivadas em solo tratado	27
2.5.3. Resíduos em plantas e produtos	29
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1. Instalação e condução do experimento	33
3.1.1. Coleta de folhas	34

3.1.2. Colheita e desfibramento do algodão	35
3.1.3. Extração do óleo	35
3.2. Análise de resíduos	36
3.2.1. Materiais	37
3.2.2. Descrição do método de análise de <u>resí</u> duos em substratos não gordurosos (folhas e farelos)	39
3.2.2.1. Extração	39
3.2.2.2. Purificação	39
3.2.2.3. Determinação quantitativa por cromatografia a gás	41
3.2.3. Descrição do método de análise de <u>resí</u> duos em substratos gordurosos (caroços e óleos)	43
3.2.3.1. Extração	44
3.2.3.2. Purificação	44
3.2.3.3. Determinação quantitativa por cromatografia a gás	45
3.2.4. Limites de detecção e porcentagens de re cuperação dos métodos	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Limites de detecção e porcentagens de recupera ção dos métodos	49
4.1.1. Substratos não gordurosos - folhas e fa relos	49

	Página
4.1.2. Substratos gordurosos - caroços e óleos...	50
4.2. Resíduos de DDT e endrin em folhas de algodoeiro.	51
4.3. Resíduos de DDT e endrin em caroços, óleos e fare <u>l</u> lo de algodão	58
5. CONCLUSÕES	65
LITERATURA CITADA	67
APÊNDICE	76

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Perda porcentual do depósito inicial de DDT quando exposto a vários fatores climáticos (HOPKINS <u>et alii</u> , 1952)	9
Tabela 2 - Resíduos de inseticidas (ppm) encontrados em óleos de caroço de algodão em vários estágios do processamento, a partir de óleo bruto fortificado (SMITH <u>et alii</u> , 1968)	19
Tabela 3 - Esquema de amostragens de folhas de algodoeiro	35
Tabela 4 - Porcentagens de recuperação de DDT total e endrin pelo método de RIBAS (1974) em folhas de algodoeiro fortificadas (médias de duas repetições)	49
Tabela 5 - Porcentagens de recuperação de DDT total e endrin pelo método de YOKOMIZO (1979) em caroços de algodão fortificados (médias de duas repetições)	51
Tabela 6 - Resíduos de p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, DDT total e endrin em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes (22/01, 11/02 e 07/03/80) com 500g de DDT 50PM por 100 litros de água e 600 ml de Endrex 20 por 100 litros de água (médias de 6 repetições)	52

Tabela 7 - Dados meteorológicos da Estação Experimental de Tietê, nos intervalos entre as amostragens de folhas (22/01 a 07/03/80)	54
Tabela 8 - Porcentagem de amêndoas nos caroços e teores de óleo nas amêndoas, tortas (médias de 2 repetições) e farelo (média de 6 repetições) .	59
Tabela 9 - Rendimento dos diversos produtos obtidos no processamento de caroços de algodão, em g/100g	59
Tabela 10 - Resíduos de p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, DDT total e endrin em caroços, óleo bruto, óleo prensa, óleo solvente e farelo de algodão , provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50PM por 100 litros de água e 600ml de Endrex 20 por 100 litros de água (médias de 6 repetições)	61
Tabela 11 - Distribuição porcentual dos inseticidas nos substratos de caroço de algodão	63
Tabela 12 - Resíduos de p,p'-DDE em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 500g de DDT 50PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha)	76
Tabela 13 - Resíduos de o,p'-DDT em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 500g de DDT 50PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha)	77

Tabela 14 - Resíduos de p,p'-DDT em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 500g de DDT 50PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha)	78
Tabela 15 - Resíduos de DDT total em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha)	79
Tabela 16 - Resíduos de endrin em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 600ml de Endrex 20 por 100 litros de água (800g i.a./ha) ...	80
Tabela 17 - Resíduos de p,p'-DDE em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha)	81
Tabela 18 - Resíduos de o,p'-DDT em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha)	82
Tabela 19 - Resíduos de p,p'-DDT em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha)	83

Tabela 20 - Resíduos de DDT total em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha)	84
Tabela 21 - Resíduos de endrin em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 600ml de Endrex 20 por 100 litros de água (800g i.a./ha)	85

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Demonstração gráfica do comportamento idealizado dos resíduos de dieldrin e clorfenson em frutas cítricas (GUNTHER e BLINN, 1956)	6
Figura 2 - Fórmulas planas de p,p'-DDT, o,p'-DDT e p,p'-DDE	22
Figura 3 - Fórmulas plana e espacial do endrin	24
Figura 4 - Resíduos de DDT total e endrin em folhas de algodoeiro, em cada amostragem (médias de 6 repetições)	53
Figura 5 - Relação de p,p'-DDE/p,p'-DDT e o,p'-DDT/p,p'-DDT em folhas de algodoeiro	57

RESÍDUOS DE DDT E ENDRIN EM FOLHAS, CAROÇOS, ÓLEOS E FARELOS
DE ALGODOEIRO (*Gossypium hirsutum* L., CULTIVAR IAC - 17),
DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

José Poleze Soares Novo

Orientador: Dr. Gilberto Casadei de Batista

RESUMO

Procurou-se estudar o comportamento dos resí
duos de DDT e endrin em folhas de algodoeiro e determinar os
resíduos desses inseticidas em caroços de algodão na ocasião
da colheita, bem como sua distribuição nos produtos do proces
samento dos caroços.

O experimento foi instalado no município de
Tietê, SP, utilizando algodão do cultivar IAC-17. Foram reali
zadas três pulverizações (76, 56 e 31 dias antes da colhei
ta) nas dosagens de 2000g de i.a. DDT/ha (500g de DDT 50% PM/
100 litros de água) e 800g de i.a. endrin/ha (600ml de Endrex
20, CE/100 litros de água). As folhas foram amostradas 3 dias
após cada aplicação e 20, 25 e 31 dias após as 1.^a, 2.^a e 3.^a a
plicações, respectivamente. Os caroços foram colhidos 31 dias
após a 3.^a aplicação.

O método de análise de resíduos em materiais
não gordurosos (folhas e farelos) constou de extração com ace
tonitrilo e água, e purificação através de partição em éter

de petróleo e limpeza em coluna de florisil, eluída com uma mistura de éter etílico e éter de petróleo. O método para materiais gordurosos (caroços e óleos) constou de extração com acetoneitrilo, água e óxido de alumínio neutro, partição em éter de petróleo e limpeza em coluna de florisil eluída com uma mistura de éter de petróleo, diclorometano e acetoneitrilo. Os extratos foram concentrados e injetados em cromatógrafo a gás equipado com coluna de vidro (2,5% de SE-30/Chromosorb WHP) e detector de captura de eletrons (Ni^{63}). Os limites de detecção obtidos foram 0,005ppm para DDT e 0,002ppm para endrin em materiais não gordurosos e 0,005ppm para ambos em materiais gordurosos.

O DDT foi menos persistente em folhas, apresentando depósitos iniciais muito sensíveis a fatores climáticos, principalmente chuva e vento. Na última amostragem, os resíduos em folhas foram 4,208ppm de DDT total (soma de p,p'-DDE, o,p'-DDT e p,p'-DDT) e 7,92ppm de endrin.

Em caroços, a persistência dos dois inseticidas foi semelhante, considerando a quantidade aplicada e o resíduo final, que foi 0,091ppm de DDT total e 0,035ppm de endrin. O óleo bruto apresentou resíduos mais altos, 0,200ppm de DDT e 0,086ppm de endrin, o que representa cerca de metade do total dos inseticidas contidos nos caroços. No farelo os resíduos foram menores, 0,025ppm de DDT total e 0,010ppm de endrin.

Os resultados em caroços, respeitado o período de carência de 30 dias, estiveram abaixo dos limites de tolerância

rância (1,0ppm para DDT e 0,1ppm para endrin) estabelecidos pe
la legislação vigente no Brasil.

DDT AND ENDRIN RESIDUES IN LEAVES, SEEDS, OIL AND MEAL OF
COTTON CULTIVAR IAC-17 (*Gossypium hirsutum* L.)
DETERMINED BY GAS CHROMATOGRAPHY

José Poleze Soares Novo

Adviser: Dr. Gilberto Casadei de Batista

SUMMARY

The residues behaviour of DDT and endrin in/on cotton leaves were studied. Determinations of these residues were also made in cotton seeds, oil and meal, after the harvest and the processing of the seeds.

The experiment was installed in Tietê County, State of São Paulo, Brazil, with cotton seeds of IAC-17 cultivar. At 76, 56 and 31 days before the harvesting, the plants were sprayed at the rates of 2,000g a.i. DDT/ha (500 g DDT 50% WP/ 100 l water) and 800 g a.i. endrin/ha (600 ml Endrex 20% EC/ 100 l water). Samples of leaves were collected 3 days after each application and 20, 25 and 31 days after the 1st, 2nd and 3rd application, respectively. Cotton seeds were harvested 31 days after the 3rd application.

The residues in nonfatty materials (leaves and meal) were extracted with acetonitrile and distilled water and purified by solvent partition with petroleum ether plus florisil column, eluted with a mixture of ethyl ether and pe

petroleum ether. The residues in fatty materials (cotton seeds and oil) were extracted with acetonitrile, distilled water and neutral aluminium oxide and purified by solvent partition with petroleum ether plus florisil column eluted with a mixture of petroleum ether, dichloromethane and acetonitrile. The extract was concentrated and injected in a gas chromatograph equipped with a 2.5% SE-30 coated on chromosorb WHP glass column and electron capture detector (Ni^{63}). The limit of detectability obtained was 0.005 ppm for DDT and 0.002 ppm for endrin in nonfatty materials and 0.005 ppm for both insecticides in fatty materials.

DDT residues were less persistent in leaves than endrin residues, with initial deposits easily removed by weathering agents, particularly rain and wind. In the last sampling the residue levels in leaves were 4.208 ppm for DDT (p,p'-DDE, o,p'-DDT and p,p'-DDT) and 7.92 ppm for endrin.

The persistence of both insecticides in cotton seeds was similar, considering the amount applied and the final residues, which were 0.091 ppm and 0.035 ppm for DDT and endrin respectively. The crude oil showed higher residue levels, 0.20 ppm and 0.086 ppm for DDT and endrin, which represents approximately 50% of these insecticides contained in the cotton seeds. The meal showed lower residue levels, 0.025 ppm and 0.010 ppm for DDT and endrin.

The residue levels found in cotton seeds were in accordance with the official tolerances, which are 1.0 ppm

for DDT residues and 0.1 ppm for endrin residues, with a safety interval of 30 days.

1. INTRODUÇÃO

" A humanidade deve muito, sem dúvida, aos defensivos, sobretudo aos inseticidas. Essas substâncias permitiram obter o controle de perigosos parasitas das culturas e diminuir os seus estragos em proporções consideráveis em todo o mundo, resultado particularmente importante, considerando-se o problema mundial da escassez de alimentos. Tais produtos permitem igualmente eliminar ou limitar consideravelmente certas doenças, especialmente a malária. Vários prêmios Nobel foram atribuídos aos químicos que descobriram e elaboraram essas substâncias; eles mereceram amplamente essa honra ". (DORST , 1973).

Apesar do desenvolvimento promissor de outros métodos de controle, as autoridades mundiais estão convencidas de que os métodos de controle químico continuarão, nas próximas décadas, a desempenhar um papel significativo nos programas de controle de pragas, doenças e ervas daninhas.

Entretanto, os defensivos são produtos tóxicos, e após a sua aplicação, existe a possibilidade de que os mes

mos, em seus vários estágios de alteração ambiental, possam entrar em contato com muitas formas de sistemas biológicos. Dois aspectos desse problema são considerados de grande importância: (1) efeitos no homem e em animais domésticos, que podem ingerir defensivos através de alimentos contaminados, e (2) efeitos na vida selvagem, onde certas espécies podem ser severamente afetadas pela absorção ou acumulação de defensivos nas cadeias alimentares, provocando distúrbios no ecossistema natural.

Esses fatos justificam a grande importância atribuída ao estudo dos tipos e quantidades desses defensivos e seus produtos transformados, persistindo como resíduos nos alimentos e no ambiente. Esses estudos envolvem avaliações detalhadas das naturezas, magnitudes, locais dos resíduos persistentes, níveis de tolerância e estabelecimento de intervalos mínimos entre as aplicações e a colheita (período de carência ou intervalo de segurança).

Os inseticidas clorados são reconhecidamente muito persistentes em muitos tipos de substratos diferentes, podendo acarretar problemas ecológicos e de saúde pública. A legislação vigente no Brasil restringiu o uso desses produtos, de forma a diminuir esses problemas, enquanto, em outros países, alguns desses inseticidas chegaram a ser proibidos ou limitados severamente, podendo ser criadas dificuldades às exportações de produtos agrícolas brasileiros, dada a presença de resíduos de defensivos nesses produtos.

A cotonicultura é uma das mais importantes atividades de nossa agricultura, situando-se o Brasil entre os 10 maiores produtores do mundo. Apesar da grande demanda interna, há exportações de óleo bruto, óleo refinado, farelo, algodão em rama, fios e tecidos de algodão, constituindo uma fonte de divisas para o nosso país.

Por ser a cultura do algodão uma das que mais consome inseticidas em todo o mundo (MATSUMURA, 1976), e pelo quase total desconhecimento do comportamento dos resíduos de inseticidas nas diferentes fases do ciclo dessa cultura e em seus sub-produtos, nas condições locais, idealizou-se este trabalho, cujos objetivos foram:

a) estudar o comportamento dos resíduos de DDT e endrin, em um programa de três pulverizações, em folhas de algodoeiro.

b) determinar os resíduos desses inseticidas remanescentes nos caroços e sua distribuição em produtos de processamento dos mesmos, usados na alimentação humana e animal : óleo da prensa, óleo extraído da torta por solvente, óleo bruto e farelo.

c) comparar os níveis de resíduos encontrados com os limites de tolerância e os períodos de carência oficialmente estabelecidos no Brasil.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Deposição, degradação e persistência de inseticidas

A camada de inseticida que recobre folhas, frutos ou raízes das plantas imediatamente após a aplicação, é denominada depósito, conforme proposição de GUNTHER e BLINN (1956). A deposição, entretanto, deve ser considerada em um sentido mais amplo, segundo EBELING (1963), abrangendo não somente a colocação e distribuição do produto na superfície tratada, mas também, no caso de produtos sistêmicos, a sua translocação na planta até o local onde é esperada a sua ação inseticida.

EBELING (1963), considera que os fatores que afetam a grandeza dos depósitos iniciais são de natureza química, física e biológica, como métodos e equipamentos de aplicação, natureza e dosagem do produto, tipo de formulação, uso de adjuvantes (agentes molhantes, espalhantes-adesivos), estrutura e fisiologia da planta (forma da planta, tipo, posição e densidade de folhas, características da superfície foliar, estrutura química, metabolismo, diferenças sazonais), diferenças ambientais e outras.

Os depósitos iniciais normalmente consistem de camadas de material fracamente ligado, sendo apenas a camada inferior firmemente ligada à superfície da planta pelas propriedades adesivas da formulação e pela estrutura física e química da superfície. O depósito inicial transforma-se em resíduo depois de afetado por fatores climáticos, conversões metabólicas ou outros processos, que causam alteração, degradação, formação de complexos ou migração (GUNTHER e BLINN, 1956).

Segundo GUNTHER e BLINN (1956), quando se aplica um inseticida na forma de pó ou pó molhável, o logaritmo da quantidade de resíduos restante, em função do tempo de exposição produz uma curva do tipo da Figura 1. As porções da curva designadas como X e Y foram chamadas pelos autores de curva de degradação, e a porção designada como Z foi chamada de curva de persistência. A porção X da curva mostra uma rápida perda do depósito original, dentro dos primeiros dois dias ou menos, como resultado da remoção das camadas do depósito fracamente ligadas, principalmente pela ação de chuvas e ventos. A porção Y representa uma perda mais prolongada, porém menos rápida, da fração aderente do depósito, devida ao atrito entre folhas, ramos e frutos (causado pelos ventos), a ação de chuvas e a reações de fotodecomposição, hidrólise e oxidação. A porção Z representa uma curva típica de persistência do material penetrado, sujeito apenas a reações hidrolíticas e metabólicas, e em alguns casos, a redistribuição. Tais curvas idealizadas, obviamente, representam somas desses e talvez outros processos agin

do simultaneamente e com transições graduais de um estágio para outro. Formulações como concentrados emulsionáveis e pós solúveis, tendem a apresentar as porções X e Y como um único segmento, por serem mais aderentes.

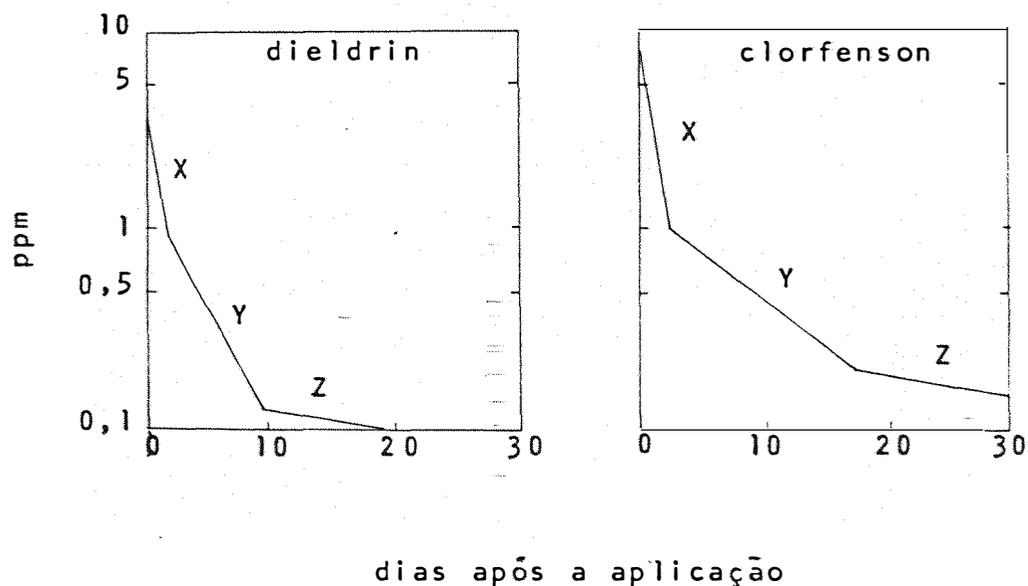


Figura 1. Demonstração gráfica do comportamento idealizado dos resíduos de dieldrin e clorfenson em frutas cítricas (GUNTHER e BLINN, 1956).

Os fatores envolvidos no desaparecimento de resíduos podem ser divididos em dois grupos, segundo EBELING (1963).

No primeiro grupo estão aqueles comuns a todos os inseticidas: a natureza da planta tratada (características fi

sicas e químicas de sua superfície e sua velocidade de crescimento); a natureza da formulação do inseticida (principalmente como ela afeta a intensidade e a velocidade de penetração do inseticida ou a tenacidade de seus depósitos superficiais); fatores que afetam a remoção dos depósitos superficiais como chuva, vento, luz e ação mecânica. Esses fatores exercem grande influência na fase de degradação, graficamente indicada como X e Y na Figura 1. Sua influência declina rapidamente, com a eliminação dos depósitos mais superficiais, embora alguns fatores, como luz e temperatura, continuem atuando todo o tempo. No segundo grupo, estão os fatores dependentes da natureza do inseticida, incluindo volatilização e decomposição química. Esses fatores influem de forma relativamente constante, durante as fases X, Y e Z do desaparecimento de resíduos. Muitos inseticidas podem penetrar nos tecidos da planta e serem metabolizados ou quimicamente alterados, afetando a quantidade e a duração dos resíduos. Em sua revisão, EBELING (1963), inclui uma discussão detalhada de cada um desses fatores.

HOPKINS et alii (1952), realizaram um estudo dos fatores climáticos afetando a degradação do DDT em trevo vermelho, após uma aplicação de DDT pó seco na dosagem de 8 lb/acre (8,98kg/ha). Sol, vento e chuva foram estudados isolados e em conjunto. A chuva foi o fator mais importante na primeira semana, continuando a atuar nas seguintes. Chuvas leves foram capazes de remover os depósitos pouco aderentes, enquanto os mais estáveis exigiram chuvas fortes. A luz do sol teve pouco efei

to inicial que foi aumentando à medida que as camadas externas do depósito foram removidas, atuando principalmente sobre as camadas aderentes. O vento atuou mais na primeira semana, removendo diretamente os depósitos ou promovendo o atrito entre folhas, entretanto sua ação mecânica foi menor que a da chuva. A interação vento e chuva foi menor que a soma de seus efeitos individuais, pois competem pela mesma fração do inseticida na planta. A interação entre sol e chuva foi mais efetiva que aquela entre sol e vento, embora ambas apresentassem um efeito maior que o sugerido pelos efeitos individuais, uma vez que nos dois casos um fator remove resíduos muito aderentes, e o outro os depósitos superficiais. A interação dos três fatores não apresentou os resultados esperados, pelos motivos já discutidos. As porcentagens de desaparecimento relativas a cada fator, em cada período do experimento, podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Perda porcentual do depósito inicial de DDT quando exposto a vários fatores climáticos (HOPKINS et alii, 1952).

Condições de exposição	% de perda do depósito inicial de DDT, no fim de cada intervalo (dias)		
	7	14	24
chuva ^{a/}	87	82	80
sol ^{b/}	39	54	70
vento ^{c/}	61	72	80
sol e chuva	73	86	95
sol e vento	35	73	91
chuva e vento	83	81	81
chuva, sol e vento	90	97	98

a/ total acumulado em cada intervalo, pol.: 0,24; 0,72; 1,64
(mm: 6,1; 18,3; 41,6)

b/ total acumulado em cada intervalo, horas: 62,17; 121,03 ;
160,09.

c/ média acumulada em cada intervalo, milhas p/hora: 6,2; 8,2;
6,5 (m/s: 2,8; 3,7; 2,9)

2.2. Resíduos de inseticidas relacionados com a cultura do algodão

2.2.1. Acumulação em solos

ROBERTS et alii (1962), determinaram o acúmulo de DDT e BHC em solos cultivados com algodão. No primeiro ano foram aplicados 48 lb/acre (53,86kg/ha) de DDT e 52,8 lb/acre (59,24kg/ha) de BHC, como se fosse o resultado de 6 anos de a aplicação; nos dois anos seguintes, os produtos foram aplicados em dosagens de 1 e 1,1 lb i.a./acre (1,12 e 1,23kg/ha), em 8 aplicações por ano, resultando em um total aplicado de 64 lb/acre (71,81kg/ha) de DDT e 70,5 lb/acre (79,10kg/ha) de BHC. Um ano após as últimas aplicações, verificaram que o nível de DDT no solo era de 22,9 lb/acre (25,70kg/ha), e o de BHC, 3,4 lb/acre (3,80kg/ha), demonstrando a menor persistência deste produto no solo. Os autores verificaram ainda que esses níveis não foram fitotóxicos para as plantas cultivadas nesse solo.

DUPREE e BECKHAM (1968), conduziram estudos em 1965-66, para determinar resíduos de DDT e endrin em solos e em vegetais em rotação de cultura com algodão, tratado com esses inseticidas. Os dois produtos foram encontrados no solo após o fim da cultura de algodão em 1965. O DDT permaneceu nos mesmos níveis até o fim da safra seguinte (1966), e o endrin diminuiu um pouco, sendo entretanto detectável nessa época. Entre as culturas plantadas no local, na safra de 1966, em tomates não foram encontrados resíduos, enquanto nabos, abóboras e feijão de lima apresentaram resíduos dos dois produtos. Os re

sídus de DDT estiveram abaixo da tolerância, enquanto os de endrin excederam a tolerância, que é " zero " para o produto nessas culturas.

EL ZORGANI (1976), estudou a persistência de inseticidas clorados em solos de uma região tropical (Gezira, Sudão). O solo de uma cultura de algodão com dois meses, foi pulverizado com dosagens de 2 lb i.a./feddan (2,20kg/ha), de DDT CE 25%, endosulfan CE 35%, dieldrin PM 75% e aldrin PM 40%. Verificou que endosulfan e aldrin foram os mais instáveis, com níveis de resíduos caindo abaixo de 1ppm, apenas 3 semanas após a aplicação. Os mais estáveis, dieldrin e DDT exibiram persistências similares, com os resíduos caindo abaixo de 1ppm após 7 semanas. Os níveis de resíduos encontrados após 7 semanas foram: DDT (soma de p,p'-DDE, o,p'-DDT e p,p'-DDT) 0,79ppm, endosulfan (soma de α^- e β^- endosulfan) 0,25ppm, dieldrin 0,64 ppm e aldrin 0,02ppm. O autor concluiu que a persistência desses clorados é bem menor sob condições tropicais, quando comparada com regiões temperadas.

WARE et alii (1977), estudaram a distribuição e persistência de DDT total no solo, causada por operações agrícolas. Em um campo onde foram feitas duas aplicações de 1 lb/ acre (1,12kg/ha) de DDT, os resíduos (p,p'-DDE e p,p'-DDT) no solo, na colheita foram de 2,36ppm. Outro campo, que havia recebido uma aplicação de 1 lb/acre (1,12kg/ha) de DDT no ano anterior ao do experimento, e que recebeu duas aplicações de 1 lb/ acre (1,12kg/ha) durante o experimento apresentou resíduos de DDT

(p,p'-DDE e p,p'-DDT) no solo de 3,34ppm.

WARE et alii (1978), apresentaram um estudo envolvendo a aplicação de DDT em 4 culturas sucessivas de algodão e a verificação de seu acúmulo em solos. Cada campo experimental recebeu em média 2,63 lb/acre (2,95kg/ha) de DDT durante os 4 anos, e no final, os níveis de p,p'-DDE, p,p'-DDT e DDT total, aumentaram respectivamente 0,11, 0,24 e 0,35ppm em relação ao início do experimento. Os níveis de contaminação do solo no fim do experimento foram 0,84ppm de p,p'-DDE, 1,63ppm de p,p'- DDT e 2,47ppm de DDT total. Considerando o peso da camada superficial do solo de 6 polegadas (15,24cm), em um acre (0,4047ha) , como 2 milhões de libras (908.000kg), o acrêscimo de DDT total na camada agricultável foi aproximadamente 0,7 libras/acre - (0,78kg/ha), ou 27% do total aplicado durante os 4 anos. Os campos mantidos como testemunha apresentaram um acrêscimo de 0,05ppm de DDT total durante o experimento que os autores atribuíram à variabilidade analítica.

NASH et alii (1977), estudaram o comportamento de DDT e canfeclor em algodoeiro, usando uma "Câmara Agroecossystema", que consiste em uma câmara fechada, com condições climáticas controladas, possibilitando o acompanhamento do inseticida em todos os componentes do ecossistema. Foram realizadas seis aplicações de DDT (1,3kg i.a./ha) e canfeclor (2,7 kg i.a./ha), nos dias 5, 12, 19 e 26 de agosto, 2 e 9 de sentembro. No final do experimento, em 3 de novembro, verificaram que 24% do DDT e 20% do canfeclor aplicados, estavam na super

fície do solo, no primeiro centímetro; pela verificação da de posição dos resíduos na superfície, concluíram que a sua ori gem é principalmente a aplicação, sendo a deposição consequente da volatilização considerada muito pequena. As perdas por vola til ização da superfície das plantas foram calculadas em 15% pa ra o DDT e 24% para o canfeclor. Os resíduos encontrados na á gua de drenagem foram considerados pequenos, embora detectáveis, e atribuídos a resíduos de superfície carregados através de fendas e consequentemente drenados.

2.2.2. Resíduos em folhas

Por se tratar de uma cultura anual, o desenvolvimento do algodoeiro é bastante rápido e embora o período en tre o florescimento e a abertura dos frutos oscile entre 60 e 90 dias, as modificações sofridas e o crescimento rápido das "maçãs" tornam bastante difícil o estudo da persistência de re síduos de inseticidas nesses órgãos das plantas, pois esse ti po de estudo exige uma certa estabilidade na parte da planta onde é feita a aplicação, considerando que os resíduos são usu al mente expressos em partes por milhão (ppm) sendo, portanto, influenciados pelo crescimento da planta. Por esse motivo, a maioria dos estudos de persistência de res í duos desenvolvidos nessa cultura usam como substrato as folhas.

DAUTERMAN et alii (1960), estudaram a persistência de dimetoato e seus metabólitos em folhas de algodoeiro, a pós uma aplicação de 0,5 lb/100 galões (60g/100 litros). Cole le

taram folhas no dia da aplicação e aos 4, 12 e 32 dias após a mesma, encontrando os seguintes níveis de resíduos (dimetoato + metabólitos): 65; 28; 20 e 7ppm.

O comportamento do dimetoato em folhas de algo doeiro foi também estudado por BELAL e GOMAA (1979), após duas aplicações de 500ml de dimetoato 40% CE/feddan (1190ml/ha) se paradas por um intervalo de 15 dias. Coletaram amostras imediata mente após a segunda aplicação, e aos 1, 3, 7, 14 e 21 dias após a mesma. Os resíduos foram detectados até o 14º dia (0,8 ppm), tendo-se degradado a uma taxa constante. A meia vida do dimetoato em folhas de algodoeiro foi calculada em 3,3 dias.

SHIPP et alii (1963), estudaram a persistência de paration metílico, com cinco aplicações, sendo a primeira de 0,25 lb/acre (0,28kg/ha) e as demais de 0,5 lb/acre (0,56kg/ha), verificando os resíduos no dia de cada aplicação e aos 1, 3, 7 e 12 dias após cada uma, através de colorimetria. Concluíram - que a meia vida dos resíduos foi de 24 horas e observaram que no dia das aplicações a maior parte do inseticida estava na su perfície da folha, e daí para diante, no interior da mesma. A partir do 7º dia só foram encontrados resíduos dissolvidos na cutícula ou abaixo dela, não sendo detectados resíduos sobre a cutícula.

AWAD et alii (1967), compararam a persistência de malation C¹⁴ quando aplicado em formulações UBV e CE, em algo doeiro. A formulação UBV desapareceu gradualmente, apresentan do uma meia vida de resíduos de 5,5 dias. O desaparecimento

quando aplicado como CE obedeceu o padrão tradicional, com uma fase de degradação e uma de persistência, com uma meia vida de 2,3 dias. Os autores consideraram a temperatura como a maior fonte de degradação, contribuindo para uma volatilização mais rápida na formulação concentrado emulsionável.

VOSS e GEISSBUHLER (1971), estudaram a degradação de fosfamidon em folhas de algodoeiro, determinando os resíduos por inibição de colinesterase, após 2 aplicações de 0,3kg i.a./ha. A análise de amostras coletadas no dia da segunda aplicação e aos 1, 3, 7, 10, 14, 21 e 28 dias após a mesma, revelaram que os resíduos atingiram o limite de detecção do método (0,05 ppm) aos 10 dias, mantendo-se abaixo do mesmo nas avaliações posteriores.

EL-SEBAE e EL-SAYED (1969), estudaram a persistência de triclorfon, carbaril e endrin aplicados em alto volume em algodoeiro, através de bio-ensaio com adultos de Tribolium castaneum Duv., pelo método do filme seco, com coletas de folhas 1, 2, 3, 5 e 7 dias após a aplicação, verificando que menos de 1% do triclorfon remanesceu aos 3 dias, enquanto 16-26% do carbaril remanesceu até os 7 dias, e o endrin não foi detectado aos 5 e 7 dias. Verificaram ainda que aumentos de temperatura e umidade aumentaram as perdas dos inseticidas.

WOLFENBARGER et alii (1970), verificaram as perdas de EPN e fenitrotion após 2 aplicações de 1,12kg i.a./ha e coletas de folhas 8 dias após a primeira e 4 dias após a segunda aplicação. As perdas, em porcentagens do depósito inicial

foram 100 e 93% para o EPN e 98 e 90% para o fenitrothion. Uma aplicação de endrin de 0,56kg i.a./ha, resultou em um depósito de 1,8ppm no dia da aplicação com perdas de 89 e 83%, aos 2 e 4 dias após a mesma. Os autores esclareceram que o endrin não era usado em larga escala em algodão nos EUA pelos resíduos apresentados por culturas plantadas em solos onde havia sido cultivado algodão tratado com endrin e pela resistência a esse inseticida apresentada por Heliothis zea (Boddie) e Heliothis virescens (Fabricius), naquele país.

2.2.3. Resíduos em caroços, óleos e farelos

PIETRI-TONELLI e BARONTINI (1961), citados por PIETRI-TONELLI et alii (1965), estudaram a persistência de dimetoato em sementes de algodão desfibradas e nas fibras, após uma aplicação do produto a 0,02% em alto volume. Coletaram amostras 1, 12 e 26 dias após a aplicação, coincidindo a última coleta com a colheita. Os resíduos encontrados no 26º dia foram 0,07ppm no caroço e 0,1ppm nas fibras. Entre a segunda e a terceira coleta os resíduos permaneceram estáveis nos dois substratos, fato que os autores atribuíram à ação antagônica entre a degradação e a ação sistêmica do produto.

WOODHAM et alii (1973), estudaram a persistência de resíduos de aldicarb em caroços e fibras de algodão após uma aplicação de 1 lb/acre (1,12kg/ha) de Temik 10 G, constatando resíduos da ordem de 0,07ppm nos caroços e 0,05ppm nas fibras, na colheita, em culturas não irrigadas e de 0,01ppm nos dois substratos, quando houve irrigação.

EL-ZORGANI (1975), estudou os resíduos de DDT em sementes de algodão quando DDT nas dosagens de 1,12 e 2,24kg/ha e torbidan (uma mistura de DDT, paration metílico e canfeclor) nas dosagens de 5,0 e 10,0 l/ha (equivalente a 1,0 e 2,0kg de DDT/ha) foram aplicados em algodoeiros por um período de 15 semanas, totalizando 5 aplicações. Resíduos de p,p'-DDT e p,p' - DDE foram detectados em sementes de primeira apanha, sendo o nível mais alto (0,78ppm) encontrado no tratamento com Torbidan 10 l/ha.

RANDOLPH et alii (1960), citados por MARTH(1965), contaminaram solos por vários anos, até obterem um total aplicado de 66,5 lb/acre (74,61kg/ha) de DDT, 125,1 lb/acre (140,40 kg/ha) de canfeclor e 11,2 lb/acre (12,60kg/ha) de dieldrin. Sementes produzidas por algodoeiros cultivados nesses solos continham 0,02ppm de DDT, 0,1ppm de canfeclor e 0,2ppm de dieldrin. Farelo preparado a partir dessas sementes continha 0,01ppm de DDT, 0,13ppm de canfeclor e 0,00ppm de dieldrin. No óleo, os resíduos obtidos foram 0,16ppm de DDT, 0,4ppm de canfeclor e 1,45ppm de dieldrin.

DUGGAN (1968) em um trabalho de monitoramento de resíduos de inseticidas clorados em sementes oleaginosas, óleos e subprodutos, no período de 1964-66, encontrou resíduos de DDT e endrin em várias amostras de óleo de algodão, apesar da tolerância a esses inseticidas nesse substrato ser "zero" nos EUA. Verificou que embora altos no óleo bruto, os teores de resíduos são reduzidos de forma drástica pelo processamento, apare

cendo em pequenas quantidades no óleo refinado e no farelo.

A influência das diversas fases de processamento comercial de óleos na remoção de inseticidas clorados foi determinada por SMITH et alii (1968). Dois lotes de óleo bruto de sementes de algodão foram fortificados com endrin, DDT, DDE, aldrin, dieldrin, heptacloro e heptacloro epóxido, antes do processamento, idêntico ao comercial. Amostras representativas de óleo bruto, e dos produtos obtidos após cada etapa do processamento foram analisadas. Os resultados (Tabela 2) indicaram que tanto a neutralização como a clarificação não reduziram a contaminação por inseticidas clorados. A desodorização, entretanto, reduziu a contaminação por esses inseticidas e seus metabólitos de forma drástica, principalmente devido à volatilização dos mesmos durante essa fase. Testes realizados com endrin em óleo de soja mostraram que também a hidrogenação, antes da desodorização, reduz drasticamente a contaminação, devido a volatilização. Os resultados desses estudos indicam que o processamento comercial usual de óleos vegetais brutos para consumo humano, efetivamente, remove alguns inseticidas clorados que podem estar presentes nos mesmos, como consequência de seu uso durante o cultivo do algodoeiro e mesmo de contaminações acidentais durante o manuseio do óleo bruto.

Tabela 2. Resíduos de inseticidas (ppm) encontrados em óleos de caroço de algodão em vários estágios do processamento, a partir de óleo bruto fortificado^{a/} (SMITH et alii, 1968).

INSETICIDA	ÓLEO			
	bruto (fortificado)	neutra lizado	clari ficado	desodo rizado
endrin	1,0	0,42	0,65	b/
DDT	21,0	11,1	12,5	c/
DDE	1,0	0,92	0,83	< L.D. ^{d/}
aldrin	1,0	0,55	0,65	< L.D.
dieldrin	1,0	0,72	0,64	< L.D.
heptacloro	1,0	0,58	0,69	< L.D.
heptacloro epóxido	1,0	0,77	0,86	< L.D.

a/ médias dos resíduos de 2 lotes de óleo, com resultados de 3 laboratórios diferentes.

b/ um laboratório apresentou valores de 0,07ppm (lote 1) e 0,08 ppm (lote 2) e os outros 2 laboratórios não encontraram resíduos detectáveis.

c/ um laboratório encontrou 0,06ppm no lote 2, não sendo detectados resíduos de mais análises.

d/ L.D. = Limite de detecção = 0,03ppm.

2.3. DDT

DDT ($C_{14} H_9 Cl_5$) é o nome comum do inseticida 2,2-bis(p- clorofenil)-1,1,1-tricloroetano. O DDT obtido tecnicamente é uma mistura de isômeros e análogos, que ocorrem em proporções variáveis nos produtos comerciais, dos quais os mais importantes são os isômeros o,p'-DDT, o,o'-DDT, e os análogos p,p'-DDD, o,p'-DDD e p,p'-DDE.

O DDT e seus análogos inseticidas constituem um dos 3 grupos em que estão divididos os inseticidas clorados, de acordo com suas propriedades químicas, efeitos fisiológicos e comportamento em organismos animais e na superfície de plantas. Os outros grupos são os ciclodienos e BHC e lindano, segundo MATSUMURA (1976).

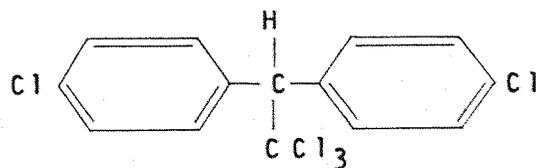
É um produto muito estável, de longo poder residual, possuindo ação de contato e ingestão. Como os demais clorados, é apolar e bastante lipofílico, acumulando-se portanto em tecidos gordurosos. Segundo KENAGA e END (1974), citados por GALLO et alii (1978), sua toxicidade aguda expressa em valores de DL_{50} é de 87-500mg/kg (oral, ratos albinos) e 1931-3263 mg/kg (dérmica, ratos albinos).

Em algodoeiro, o DDT é recomendado para controle da broca, tripes, lagartas das maçãs, lagarta rosada e percevejos, segundo BLEICHER et alii (1979). As quantidades recomendadas, segundo GALLO et alii (1978) estão compreendidas entre os limites de 0,1 e 0,25% de ingrediente ativo, para pulverizações em alto volume.

A legislação vigente, através da Resolução nº 41/77, de 03/01/78, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, do Ministério da Saúde, estabelece 1,0ppm como limite de tolerância de DDT em caroço de algodão, e um período de carência de 30 dias (STELLFELD et alii, 1981).

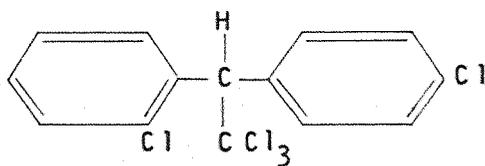
No estudo de resíduos de DDT, além do isômero principal, p,p'-DDT, podem ser determinados outros isômeros e análogos, compondo a soma dessas substâncias o DDT total. O número de substâncias analisadas varia em função de diversos fatores, como método de análise, disponibilidade de padrões analíticos, condições de cada laboratório, finalidade do trabalho (estudos de metabolismo, estudos de persistência). Na Figura 2 estão apresentadas as fórmulas planas de p,p'-DDT, o,p'-DDT(2-(o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano) e p,p'-DDE (2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetileno). A soma dessas substâncias foi considerada DDT total por diversos autores, entre eles CHIBA (1970) e EL-ZORGANI (1976); este critério foi também adotado no presente trabalho.

Figura 2. Fórmulas planas de p,p'-DDT, o,p'-DDT e p,p'-DDE



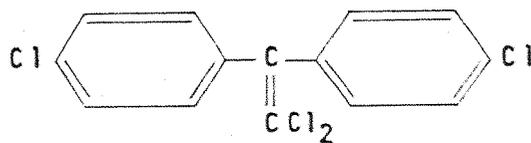
2,2-bis(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano

p,p'-DDT



2-(o-clorofenil)-2-(p-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano

o,p'-DDT



2,2-bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetileno

p,p'-DDE

Segundo SPENCER (1975), a volatilização é o principal meio de perda do DDT aplicado, em plantas, solos e superfícies de água. O potencial de volatilização dos isômeros e análogos do DDT está relacionado às pressões de vapor dessas substâncias, embora a volatilização total dependa das condições ambientais e de todos os fatores que modifiquem ou atenuem a pressão de vapor efetiva do produto. A pressão de vapor do p,p'-DDT é 7,5 vezes menor que a do o,p'-DDT e 8,9 vezes menor que a do p,p'-DDE.

SPENCER e CLIATH (1972), citados por SPENCER (1975) avaliaram a volatilização de p,p'-DDT, o,p'-DDT e p,p'-DDE, após a aplicação de DDT técnico em diversas concentrações, em um solo argiloso. A densidade de vapor de p,p'-DDT aumentou até a concentração de 20ppm de DDT no solo, mantendo-se estável em concentrações maiores, por ter atingido a saturação. A densidade de vapor de o,p'-DDT continuou aumentando, sem atingir a saturação, até uma concentração de 120ppm de DDT no solo. O p,p'-DDE também aumentou com as maiores contaminações de DDT. SPENCER (1975) considera que após uma aplicação de DDT, a volatilização inicial a partir de superfícies de folhas e outras partes de plantas deve ocorrer em proporções similares. Nos estágios mais avançados de degradação, quando os constituintes presentes em menor quantidade no produto aplicado diminuem a precipiavelmente, o composto mais volatilizado passa a ser o p,p'-DDT.

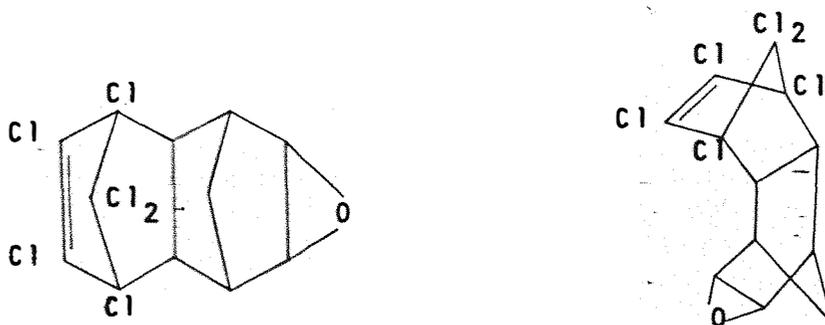
O modo de ação, metabolismo em animais e plan

tas, danos à vida selvagem, homens e animais domésticos são assuntos bastante discutidos em compêndios de toxicologia de inseticidas, como o de MATSUMURA (1976).

2.4. endrin

O endrin ($C_{12} H_8 Cl_6 O$) é um inseticida orgânico sintético clorado, do grupo dos ciclodienos. É um estereoisômero do dieldrin, com o nome químico 1,2,3,4,10,10-hexacloro - 6,7-epoxi - 1,4,4a,5,6,7,8,8a - octaidro - 1,4 - endo - endo - 5,8 - dimetanonaftaleno (Figura 3).

Figura 3. Fórmulas plana e espacial do endrin.



É um produto estável, de grande poder residual, possui ação de contato, ingestão e fumigação, sendo um dos raros produtos do grupo dos clorados que possui ação aficida. É

altamente tóxico aos animais de sangue quente, sendo sua toxicidade expressa em valores de DL_{50} de 3-45mg/kg (aguda oral , ratos albinos) e 12-19mg/kg (aguda dérmica, ratos albinos), segundo KENAGA e END (1974), citados por GALLO et alii (1978).

Em algodoeiro, é recomendado por BLEICHER et alii (1979) para controle de broca, tripes, pulgão, curuquerê, ácaro branco, lagartas das maçãs e percevejos. As quantidades recomendadas, segundo MARICONI (1976), estão entre os limites de 0,04 e 0,12% de ingrediente ativo, para pulverizações em alto volume.

A legislação vigente, através da Resolução nº 29/77, de 14/09/77, da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, do Ministério da Saúde, estabelece 0,1ppm como limite de tolerância de endrin em caroço de algodão, com um período de carência de 30 dias. Em óleos comestíveis, a tolerância estabelecida para esse produto é 0,02ppm (STELLFELD et alii - 1981).

Conforme já citado para o DDT, compêndios de toxicologia de inseticidas, como o de MATSUMURA (1976), encerram revisões sobre o modo de ação, metabolismo, danos ao meio ambiente, homens e animais domésticos, relativos a esse inseticida.

2.5. Resíduos de DDT e endrin em algumas culturas e produtos

A literatura a respeito de resíduos de endrin e principalmente de DDT, é bastante vasta, e abrange estudos na maioria das culturas em que esses produtos são utilizados. Dessa forma, procurou-se selecionar apenas alguns trabalhos, que

possam contribuir para o esclarecimento do comportamento dos resíduos desses inseticidas. Uma revisão bastante ampla sobre resíduos de inseticidas clorados em plantas, em animais, no meio ambiente e no homem foi realizada por MARTH (1965).

2.5.1. Resíduos em óleos

STARR et alii (1963), estudaram o comportamento de DDT em hortelã, após uma aplicação de 1,5 lb/acre (1,68kg / ha) de DDT 50% PM, analisando o teor de inseticida no dia da aplicação e 13, 24 e 47 dias após. Na última coleta foi extraído o óleo essencial, e analisadas folhas extraídas e óleo; verificaram que em folhas frescas o teor de DDT caiu de 66ppm no dia da aplicação para 5,6ppm no 47º dia. No óleo foi detectado um teor de 2,6ppm, e nas folhas extraídas, 2,1ppm. Quando realizaram 2 aplicações de 1,5 lb/acre (1,68kg/ha) de DDT 50% PM, com 30 dias de intervalo, e analisaram resíduos no dia da segunda aplicação e 10, 15 e 23 dias após, o resíduo foi de 91 ppm em folhas frescas no dia da aplicação e 6,7ppm na última coleta. O óleo essencial e as folhas extraídas analisadas no dia da última coleta apresentaram resíduos de 10,6ppm e 3,3ppm respectivamente, mostrando maior acumulação no óleo.

SAHA et alii (1970) avaliaram o efeito de técnicas comerciais de processamento, simuladas em laboratório, na remoção de DDT de óleo de colza. O inseticida foi adicionado a flocos de colza antes da extração do óleo, sendo obtidas as seguintes porcentagens de recuperação do DDT, em cada fase do processamento: cozimento 95,5%, óleo solvente 102%, neutraliza

ção 102%, clarificação 93,8% e desodorização 1,7%, demonstrando ser a desodorização a fase mais efetiva na remoção de resíduos.

2.5.2. Resíduos em plantas cultivadas em solo tratado
MUNS et alii (1960), após a aplicação de 20 lb/acre (22,44kg/ha) de DDT, encontraram resíduos de 0,5ppm, após 13 semanas, em beterrabas, e após 18 semanas em batatas.

TERRIERE e INGALBE (1953), verificaram a presença de DDT em batatas (< 0,02ppm) nos anos de 1950 e 1951, em um solo que havia sido tratado com 10 lb/acre (11,22kg/ha) de DDT em 1949. No solo os resíduos foram 3,4ppm (1950) e 2,1ppm (1951).

EDEN e ARTHUR (1965), não observaram translocação de DDT durante todo o ciclo de uma cultura de soja, cujo solo havia sido tratado com 0, 5, 10 e 20 lb/acre (0; 5,61 ; 11,22 e 22,44kg/ha). No mesmo experimento, houve translocação de heptacloro nas três maiores dosagens.

Testes de absorção realizados por HARRIS e SANS (1967) em três tipos de solo resultaram em traços (< 0,001ppm) de DDT em cenouras e rabanetes cultivados em solos arenosos contendo 2ppm de DDT total (p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT e p, p'-DDT) nos 7,5cm superficiais, o mesmo ocorrendo em solos argilosos contaminados com 0,44ppm de DDT total. Em solos turfosos (com cerca de 80% de matéria orgânica) contendo 15,38ppm de DDT total, foram detectados resíduos de 0,1ppm em cenouras, 0,1ppm em rabanetes e traços em nabos. Endrin só foi absorvido em solos turfosos, contaminados com 8,91ppm, nos níveis de

0,06ppm em cenouras e 0,04ppm em rabanetes.

SAHA e MC DONALD (1967), aplicaram endrin nas dosagens de 2 a 8 lb/acre (2,24 a 8,98kg/ha) em um solo argiloso, na profundidade de 6 polegadas (15,24cm), verificando que as contaminações do solo nessa camada após 8 dias foram 1,06 e 3,71ppm, e após 138 dias foram 0,60 e 2,3ppm, para as duas dosagens, respectivamente; portanto, aos 138 dias, 57,5% e 60% das dosagens aplicadas estavam no solo. Trigo cultivado nesses solos, apresentou resíduos de 0,017ppm e 0,075ppm nas folhas, nas duas dosagens; nos grãos não foi detectado em nenhuma amostra.

HERMANSON et alii (1970), incorporaram 15,68 kg i.a./ha de endrin concentrado emulsionável, em uma camada de 4-6 polegadas (10,16 a 15,24cm), de um solo arenoso, obtendo uma contaminação de 3,4ppm (média), com variações entre 2,4 e 5,5 ppm, atribuídas à desuniformidade de aplicação, permeabilidade do solo e perdas de água do solo. Cultivaram seis variedades de cenoura nesse solo, encontrando variações de absorção de 1,2 a 4,0ppm, aos 142 dias após o plantio e a aplicação, sendo as variações devidas à diferenças varietais.

A literatura mostra que os inseticidas clorados, embora sejam muito pouco solúveis em água, podem ser absorvidos por plantas e mesmo translocados para suas partes aéreas. A maioria dos trabalhos que mostram uma absorção efetiva refere-se a culturas de raízes e tubérculos, em solos com pouca capacidade de absorção, como os arenosos. Em solos com alto

teor de matéria orgânica (com maior poder de absorção de inseticidas), embora ocorra uma persistência mais prolongada desses produtos, a absorção por plantas somente acontece em altos níveis de contaminação. Segundo MATSUMURA (1976), o DDT não é translocado para partes aéreas de culturas quando usado em condições normais, e quando inseticidas clorados são absorvidos por raízes e tubérculos, tendem a acumular-se nas cascas, podendo portanto ser removidos pelo descascamento.

2.5.3. Resíduos em plantas e produtos

GINSBURG et alii (1949), estudaram os resíduos em milho após 4 aplicações de DDT 3% Pó, de 40 lb/acre (44,88 kg/ha) cada, realizados 34, 29, 24 e 19 dias antes da colheita, encontrando 0,4ppm de DDT na palha e " zero " nas sementes. Quando as aplicações foram aos 23, 18, 13 e 8 dias antes da colheita, os resíduos foram de 18,4ppm na palha e " zero " nas sementes. Em alfafa uma aplicação de 45 lb/acre (50,49kg/ha) de DDT 3% Pó resultou em 34ppm no dia do tratamento e 1,8ppm 3 dias após o mesmo.

MENZER et alii (1960), verificaram que o aumento no nível de resíduos não é proporcional à dosagem, realizando aplicações de 1 e 2 lb/acre (1,12 e 2,24kg/ha) (com e sem adesivo) de DDT em pimenteira, com coletas de amostras no dia da aplicação e 1,7 e 10 dias depois. Verificaram também que o uso de adesivo aumenta a persistência do produto. No tratamento com 2 lb/acre (2,24kg/ha), com adesivo, encontraram 6,2ppm de

DDT em frutos, 10 dias após a aplicação.

O efeito do crescimento e dos fatores climáticos na diminuição de resíduos de DDT em uvas foi avaliado por TASCHEBERG e AVENS (1960). Foram realizadas 4 aplicações de 1,5 lb/100 galões (180g/100 litros) de DDT 50% PM, 100, 90, 60 e 35 dias antes da colheita, encontrando-se resíduos de 17 a 22,8ppm no dia da última aplicação e de 6,1 a 12ppm na colheita, nos cachos. A diminuição dos resíduos atribuída ao crescimento dos cachos foi de 13 a 29% e aos fatores climáticos de 27 a 57%; enquanto a combinação de crescimento e fatores climáticos foi considerada responsável por uma perda de 37 a 64% dos resíduos. Para uma remoção eficiente dos resíduos por fatores climáticos, foi necessária a combinação de chuva e vento, pois quando ocorreu somente chuva, os cachos foram protegidos da lavagem pelas folhas.

CHIBA (1970), estudou os resíduos de DDT total (p,p'-DDT, o,p'-DDT e p,p'-DDE) em folhas e frutos de uva, com 4 aplicações de DDT 50% Pó molhável, sendo a primeira de 3,4kg/ha e as demais de 4,5kg/ha. Os resíduos em frutos na colheita, 54 dias após a última aplicação, variaram de 0,15 a 0,87ppm, em função das cultivares. Mais de 99% do DDT residual foi encontrado nas cascas. Em frutas e folhas não pulverizadas e não afetadas pela deriva, foram encontrados resíduos em torno de 0,1ppm, atribuídos à translocação do solo, contaminado com 4,3-6,9ppm, pois o vinhedo usado estava sendo tratado há vários anos com DDT. A relação entre p,p'-DDE e p,p'-DDT, nos diversos

substratos (solo, folhas e frutos), aumentaram nos períodos entre aplicações, confirmando a transformação de p,p'-DDT em p,p'-DDE nesses substratos. O autor concluiu ainda que os resíduos encontrados em folhas na colheita (5,35ppm de DDT total), não representam problemas sérios, uma vez que as folhas não são usadas como alimento para animais, e que os resíduos em frutos foram insignificantes, do ponto de vista da contaminação de alimentos, uma vez que a tolerância oficial é 7ppm.

PIGATTI et alii (1980), pesquisaram resíduos em grãos de soja provenientes de cultura tratada com inseticidas clorados, incluindo DDT 50% PM e endrin 20% CE, nas dosagens de 1000g i.a./ha e 300g i.a./ha, respectivamente. O número de aplicações e as épocas em dias antes da colheita foram: três aplicações, 90, 60 e 30 dias; duas aplicações, 90 e 60, 90 e 30, 60 e 30 dias e uma aplicação, 90, 60 e 30 dias. Os grãos foram analisados na colheita, através de cromatografia a gás, com um limite de detecção de 0,001ppm para DDT e endrin. Os resultados obtidos variaram entre 0,002 a 0,054ppm de DDT (soma de p,p'-DDT e o,p'-DDT) e 0,056 a 0,48 de endrin, sendo observados os maiores níveis de resíduo nas amostras que sofreram maior número de aplicações e menores intervalos entre a última aplicação e a colheita. Os resíduos de DDT em todas as amostras estiveram abaixo do limite de tolerância para grãos de soja (1,5ppm), enquanto os de endrin estiveram acima em todas as amostras, sendo o limite de tolerância de 0,02ppm.

STEWART (1962), estudou a persistência de endrin

em nabos suecos, após 3 aplicações aos 83, 72 e 62 dias da colheita. As aplicações foram realizadas com endrin 20% CE visando as plantas e uma faixa de 6 polegadas (15,24cm) de cada lado das mesmas, em 3 dosagens: 0,5; 1,0 e 2,0 lb/acre (0,56 ; 1,12 e 2,24kg/ha). Após a colheita os produtos permaneceram - armazenados por 3 dias sendo então analisados (65 dias após a última aplicação), revelando teores de resíduos de 0,33; 0,47 e 0,53ppm, respectivamente, nas três dosagens.

RIBAS et alii (1974), realizaram 3 aplicações de endrin, 500g i.a./1000 pés de café, aos 162, 121 e 77 dias antes da colheita, encontrando resíduos no café beneficiado ao nível de 0,03ppm.

HEINRICHS et alii (1975), pesquisaram resíduos de endrin em sementes de soja tratada visando o controle da broca do colo, com aplicações de endrin 20% CE em alto volume, visando a parte basal das plantas e o solo, nas dosagens de 0,6 kg i.a./ha. Quando foi realizada uma aplicação 123 dias antes da colheita, o resíduo nos grãos foi de 0,01ppm. Três aplicações 123, 116 e 109 dias antes da colheita originaram um residuo de 0,045ppm, acima portanto, do limite de tolerância de 0,02ppm. As análises foram feitas por cromatografia a gás, com um limite de detecção de 0,005ppm.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Instalação e condução do experimento

O experimento foi instalado no Município de Tietê, SP, na Estação Experimental do Instituto Agrônômico do Estado de São Paulo, em um solo franco-arenoso (75% de areia) . Constou de 2 tratamentos (DDT e endrin), com 3 repetições, distribuídas ao acaso em 6 parcelas de 90m² cada, que foram plantadas no dia 26 de outubro de 1979 com sementes de algodão do cultivar IAC-17.

Os produtos comerciais utilizados foram: DDT 50 PM, uma formulação pó molhável, contendo 500g de ingrediente ativo (70% de p,p'-DDT, 20% de o,p'-DDT, 5% de p,p'-DDE e 5% de outros isômeros e análogos, determinados por cromatografia em fase gasosa) por kg de formulação, e Endrex 20, uma formulação concentrado emulsionável, contendo 200g de ingrediente ativo por litro de produto.

Os inseticidas foram aplicados em 3 pulverizações, nos dias 22/01/80, 11/02/80 e 07/03/80 (76, 56 e 31 dias antes da colheita), nas seguintes concentrações: DDT, 0,25%

ou seja 250g i.a./100 litros de água (500g de DDT 50 PM) e endrin, 0,12% ou 120g i.a./100 litros (600ml de Endrex 20). Foi utilizado em todas as pulverizações o espalhante adesivo Colombina, usado na dosagem de 40ml/100 litros de água.

As aplicações foram feitas com pulverizadores costais manuais, uma para cada inseticida, em alto volume, resultando nas seguintes dosagens por aplicação: DDT, 2000g i.a./ha e endrin, 800g i.a./ha. As linhas externas de cada parcela foram consideradas bordaduras, não sendo pulverizadas. A fim de se evitar contaminação de parcelas vizinhas, foram ainda consideradas a direção e a velocidade do vento durante as aplicações.

3.1.1. Coleta de folhas.

Foram realizadas seis amostragens de folhas, conforme os dados da Tabela 3. As folhas foram coletadas nas seis linhas centrais de cada parcela, tomando-se ao acaso quatro plantas de cada linha, e em cada planta coletando uma folha da parte apical, uma da parte mediana e uma da parte basal, resultando em um total de 72 folhas por parcela em cada amostragem, acondicionadas em sacos de papel.

No laboratório, essas folhas foram trituradas e homogeneizadas, sendo armazenadas 150g de cada uma das amostras, em sacos de papel, em "freezer" a -18°C até o momento das análises, que foram em número de 72, considerando-se seis amostragens, dois inseticidas e seis repetições (três repetições no campo e duas análises de cada amostra).

Tabela 3. Esquema de amostragens de folhas de algodoeiro

Coleta	Data	Descrição
1. ^a	25/01/80	3 dias após a 1. ^a aplicação
2. ^a	11/02/80	20 dias após a 1. ^a aplicação
3. ^a	14/02/80	3 dias após a 2. ^a aplicação
4. ^a	07/03/80	25 dias após a 2. ^a aplicação
5. ^a	10/03/80	3 dias após a 3. ^a aplicação
6. ^a	07/04/80	31 dias após a 3. ^a aplicação

3.1.2. Colheita e desfibramento do algodão

A colheita foi realizada no dia 07/04/80, 31 dias após a última aplicação. Imediatamente após a colheita o algodão foi desfibrado em desfibradores existentes na Seção de Algodão do Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, em Campinas, SP.

Os caroços obtidos foram homogeneizados manualmente, sendo armazenados 8kg de cada parcela, mantidos em sacos de papel, em "freezer" a -18°C até a análise dos resíduos nos caroços e a extração de óleo dos mesmos. Foram realizadas 12 análises de resíduos em caroços (dois inseticidas, três repetições no campo e duas análises de cada amostra).

3.1.3. Extração do óleo

O óleo foi extraído no Departamento de Tecnologia Rural da ESALQ, segundo um procedimento semelhante ao industrial, ou seja: 1000g de caroços de cada parcela foram descascados mecanicamente, obtendo-se as amêndoas, que passaram

por uma trituração, cozimento a 60°C e prensagem, sendo obtidos, o óleo prensa e a torta. A torta foi submetida a uma extração por solvente (éter de petróleo) em extrator de Soxhlet, obtendo-se o óleo solvente e o farelo.

Com amostras médias das 6 parcelas, foram feitas duas determinações da porcentagem de amêndoas nos caroços e dos teores de óleo nas amêndoas e na torta. Foram feitas ainda 6 determinações, uma para cada parcela, dos teores de óleo no farelo. As porcentagens de amêndoas foram obtidas por remoção química do linter e mecânica das cascas, e os teores de óleo determinados por extração de quantidades conhecidas dos substratos, em extrator de Soxhlet, até remoção total do óleo.

Industrialmente, os óleos prensa e solvente são misturados, resultando no óleo bruto. Foram entretanto analisados separadamente, dada a possibilidade de se compor o teor de resíduo no óleo bruto, conhecendo-se o rendimento dos dois tipos de extração e o teor de resíduos em cada substrato.

Os três substratos foram armazenados até o momento da análise, os óleos prensa e solvente em vidros com tampa de borracha em refrigerador a 4°C e o farelo em sacos de papel, a -18°C, em "freezer". Foram realizadas 36 análises de resíduos (três substratos, dois inseticidas, três repetições no campo e duas análises de cada amostra).

3.2. Análise de resíduos

As análises de resíduos foram realizadas no la

boratório de Toxicologia do Departamento de Entomologia da ESALQ, através de cromatografia em fase gasosa.

Em razão das diferentes características dos substratos analisados, foram utilizados dois métodos de análise: um para substâncias não gordurosas (folhas e farelos) e um para substâncias gordurosas (caroços e óleos).

3.2.1. Materiais

Reagentes

acetonitrilo - RPE - para análise de pesticidas
água destilada.

diclorometano - PA-ACS - reddestilado em destilador de vidro.

éter etílico - PA -ACS - livre de peróxidos, reddestilado em destilador de vidro.

éter de petróleo (30-60°C) - PA-ACS - reddestilado em destilador de vidro.

n - hexano - PA-ACS - reddestilado em destilador de vidro.

florisil - 60-100 mesh, mantido em estufa a 130°C, desativado com 5% de água destilada, no dia anterior ao da análise.

óxido de alumínio, neutro.

sulfato de sódio, anidro, granulado.

padrões analíticos de DDT (p,p'-DDT, o,p'-DDT e p,p'-DDE) e endrin.

Aparelhos, vidraria e outros materiais

cromatógrafo CG, modelo 3700, equipado com detector de captura de elétrons (Níquel - Ni⁶³) e coluna cromatográfica de vidro, diâmetro de 1/8", comprimento 1,8m, empacotada com 2,5% de SE-30/Chromosorb WHP.

liquidificador de alta rotação - marca Waring Blendor.

bomba pneumática, marca GE, motor de 1/4 HP.

capela com ventilação forçada por exaustor.

banho-maria elétrico, com suporte para Kuderna-Danish.

balança analítica.

microseringa de 10ul, marca Terumo.

funil de Büchner, 100mm de diâmetro.

quitassato, 500ml.

funil de separação, 500ml.

funil de vidro, comum.

provetas graduadas, 10, 50, 100 e 250ml.

tubo de centrífuga graduado, 15ml.

coluna cromatográfica de florisil, de vidro, 10 x 300mm, com placa porosa de porosidade grosseira.

concentrador de Kuderna-Danish, 500ml.

coluna de refluxo de Snyder, com 3 bolas.

tubos coletores de Mills, graduados, 10ml.

pipetas de 1, 2, 5 e 10ml.

papel de filtro Whatman nº 5.

rolha de borracha revestida com folha de alumínio, para tubo de centrífuga de 15ml, régua de madeira.

3.2.2. Descrição do método de análise de resíduos em substratos não gordurosos (folhas e farelos).

Para esses substratos foi utilizado o método de RIBAS (1974).

3.2.2.1. Extração

I. Pesar 20g da amostra (folhas ou farelo), transferir para o copo do liquidificador, adicionar 100ml de uma solução de acetonitrilo + água destilada (65+35) e homogeneizar por 3 minutos.

II. Filtrar em funil de Büchner, através de papel de filtro, com auxílio de vácuo, recolhendo o filtrado em um quitassato.

3.2.2.2. Purificação

I. Partição em solventes: transferir uma alíquota de 40ml do quitassato para um funil de separação, adicionar 40ml de éter de petróleo e agitar vigorosamente por 30 segundos; juntar 5ml de uma solução saturada de Na_2SO_4 e 200ml de água destilada. Agitar novamente durante 30 segundos, esperar a separação das fases e eliminar a camada aquosa inferior.

II. Filtrar o extrato de éter de petróleo em um pouco de Na_2SO_4 suspenso num funil de vidro, retendo 30ml em uma proveta graduada.

III. Coluna de florisil: preparar uma coluna cromatográfica de florisil de 10 x 300mm, adicionando-se florisil de saturado no dia anterior com 5% de água destilada, até uma altura de 14cm; com o auxílio de uma régua de madeira fazer a acomodação do florisil. Adicionar Na_2SO_4 suficiente para formar uma camada de 1cm sobre o florisil e eluir a coluna com éter de petróleo, o suficiente para umedece-la.

IV. Quando o nível do éter de petróleo estiver quase atingindo a camada de Na_2SO_4 , introduzir os 30ml de extrato contido na proveta (II), passando a coletar o eluente em um concentrador Kuderna-Danish.

V. Eluir a coluna com 50ml de uma solução de éter etílico + éter de petróleo (6 + 94), continuando a recolher o eluente no concentrador.

VI. Concentrar em banho-maria em capela com ventilação forçada até $\frac{1}{2}$ 1ml no tubo coletor de Mills, do concentrador Kuderna-Danish.

VII. Completar, no tubo de Mills, o volume para 5ml com n-hexano. Transferir o extrato final para um tubo de centrifuga graduado de 15ml e fechar bem, com rolha de borracha revestida com folha de alumínio.

3.2.2.3. Determinação quantitativa por cromatografia a gás

I. Injetar alíquotas de 3-8ul do extrato final, no cromatógrafo.

II. Se necessário, em função do nível de contaminação, concentrar o extrato até obter picos mensuráveis, ou diluí-lo até obter picos que atinjam menos que 70% da altura da escala.

III. Diluir o padrão analítico de forma a se obterem picos de alturas semelhantes aos da amostra.

IV. Injetar alíquotas de 3-8ul no cromatógrafo, na sequência: padrão, amostra, amostra, padrão.

Condições de operação do cromatógrafo:

fluxo de nitrogênio (N_2) = 35ml/min.

temperatura da coluna = 215°C

temperatura do vaporizador = 230°C

temperatura do detector = 250°C

atenuação = 0,1 a 1 x

compensador de corrente = 10^{-8} A

Velocidade de registro = 0,25 ou 0,5 pol/min.

tempos de retenção:

p,p'-DDE = 3 min, 45 seg.

o,p'-DDT = 4 min, 55 seg.

p,p'-DDT = 5 min, 50 seg.

endrin = 4 min, 20 seg.

V. Calcular a quantidade de resíduos presentes no substrato, pelas fórmulas:

fórmula completa:

$$\text{Resíduos em ppm} = \frac{(S + U) \times E \times F \times (Aa_1 + Aa_2) \times Vp \times C}{P \times Q \times R \times Ve \times (Ap_1 + Ap_2)}$$

onde:

P= peso da amostra, g.

U= volume de água na amostra, quando o teor de umidade desta é maior que 20% (teor de umidade em folhas = 73%; em farelos = menor que 20%), ml.

S= volume da solução de extração (acetonitrilo + água), ml.

Q= volume da alíquota tomada no quitassato, ml.

E= volume de éter de petróleo adicionado ao funil de separação, ml.

R= volume de éter de petróleo recuperado do funil de separação, ml.

F= volume final do extrato, concentrado ou diluido, ml.

Ve= volume de extrato injetado no cromatógrafo, ul.

Vp= volume da solução padrão injetada no cromatógrafo, ul.

C= concentração da solução padrão, ug/ml.

Aa₁= área do pico da primeira injeção de amosu

tra no cromatograma, mm^2 .

Aa_2 = área do pico da segunda injeção de amostra no cromatograma, mm^2 .

Ap_1 = área do pico da primeira injeção de padrão no cromatograma, mm^2 .

Ap_2 = área do pico da segunda injeção de padrão no cromatograma, mm^2 .

fórmula simplificada para folhas:

$$\text{Resíduos em ppm} = \frac{0,191 \times F \times (Aa_1 + Aa_2) \times Vp \times C}{Ve \times (Ap_1 + Ap_2)}$$

fórmula simplificada para farelos:

$$\text{Resíduos em ppm} = \frac{0,167 \times F \times (Aa_1 + Aa_2) \times Vp \times C}{Ve \times (Ap_1 + Ap_2)}$$

A quantificação dos picos cromatográficos deve ser feita pela sua área (altura do pico x largura do pico na metade da altura), devido aos tempos de retenção longos e à forma dos mesmos, segundo sugestão de YOKOMIZO (1979).

3.2.3. Descrição do método de análise de resíduos em substratos gordurosos (caroços e óleos).

Para esses substratos foi utilizado o método de YOKOMIZO (1979), com as seguintes modificações: (1) partição do extrato cru em éter de petróleo apenas uma vez, e, (2) o ex

trato etéreo obtido na partição não foi concentrado, sendo usado um volume cinco vêzes maior na coluna de florisil. O método com as modificações incluídas, é descrito a seguir:

3.2.3.1. Extração

I. Pesar 15g de caroços ou 4g de óleo, transferir para o copo do liquidificador, adicionar 10g de óxido de alumínio neutro e 125ml de uma solução de acetonitrilo + água destilada (100 + 25); homogeneizar durante 3 minutos.

II. Filtrar em funil de Büchner, através de papel de filtro, com auxílio de vácuo, recolhendo o filtrado em um quitassato.

3.2.3.2. Purificação

I. Partição em solventes: transferir uma alíquota de 80ml, do quitassato para um funil de separação, adicionar 50ml de éter de petróleo e agitar 1 minuto; juntar 10ml de solução saturada de Na_2SO_4 e 250ml de água destilada. Agitar vigorosamente durante 1 minuto, deixar em repouso até a separação das fases e eliminar a camada aquosa inferior.

II. Filtrar o extrato de éter de petróleo em um pouco de Na_2SO_4 suspenso num funil de vidro, retendo 10ml em uma proveta graduada.

III. Coluna de florisil: preparar uma coluna cromatográfica de florisil de 10 x 300mm, adicionando-se 4g de flo

risil, desativado no dia anterior com 5% de água destilada; com o auxílio de uma régua de madeira, fazer a acomodação do florissil.

IV. Introduzir na coluna os 10ml do extrato contido na proveta (II). No caso de amostras contaminadas com DDT, quando o nível do extrato estiver atingindo a camada de florissil, eluir a coluna com 35ml de uma solução de éter de petróleo + diclorometano (80 + 20), recolhendo todos os eluentes da coluna em um concentrador Kuderna-Danish. Nas amostras contaminadas com endrin, eluir a coluna com 35ml de uma solução de diclorometano + éter de petróleo + acetonitrilo (50 + 48,5 + 1,5), recolhendo todos os eluentes em um concentrador Kuderna-Danish.

V. Concentrar em banho-maria em capela com ventilação forçada até $\frac{1}{2}$ ml no tubo coletor de Mills do Kuderna-Danish.

VI. Completar o volume para 5ml com n-hexano, no tubo de Mills e transferir o extrato para um tubo de centrifuga graduado de 15ml, fechando bem com rolha de borracha revestida de folha de alumínio.

3.2.3.3. Determinação quantitativa por cromatografia a gás.

I. Proceder do mesmo modo que em 3.2.2.3, I a IV.

II. Calcular a quantidade de resíduos presentes no substrato, pelas fórmulas:

fórmula completa:

$$\text{Resíduos em ppm} = \frac{S \times E \times F \times (Aa_1 + Aa_2) \times Vp \times C}{P \times Q \times R \times Ve \times (Ap_1 + Ap_2)}$$

onde:

P= peso da amostra, g.

S= volume da solução de extração (acetonitrilo + água), ml.

Q= volume da alíquota tomada no quitassato, ml

E= volume de éter de petróleo adicionado ao funil de separação, ml.

R= volume de éter de petróleo recuperado do funil de separação, ml.

F= volume final do extrato, concentrado ou diluído, ml.

Ve= volume de extrato injetado no cromatôgrafo, ul.

Vp= volume da solução padrão injetado no cromatôgrafo, ul.

C= concentração da solução padrão, ug/ml.

Aa₁= área do pico da primeira injeção de amostra no cromatograma, mm².

Aa₂= área do pico da segunda injeção de amostra no cromatograma, mm².

Ap₁= área do pico da primeira injeção de padrão no cromatograma, mm².

Ap₂= área do pico da segunda injeção de padrão -

no cromatograma, mm^2 .

fórmula simplificada para caroços:

$$\text{Resíduos em ppm} = \frac{0,521 \times F \times (Aa_1 + Aa_2) \times Vp \times C}{Ve \times (Ap_1 + Ap_2)}$$

fórmula simplificada para óleos:

$$\text{Resíduos em ppm} = \frac{1,953 \times F \times (Aa_1 + Aa_2) \times Vp \times C}{Ve \times (Ap_1 + Ap_2)}$$

3.2.4. Limites de detecção e porcentagens de recuperação dos métodos.

Limite de detecção é o menor nível de resíduo que pode se afirmar estar contido em uma determinada amostra, com segurança, nas condições de trabalho utilizadas. Segundo SUTHERLAND (1965), teoricamente, nenhuma planta ou animal tratado se torna livre de resíduos, e por isso, na apresentação de resultados de análise, deve-se evitar o termo "sem resíduos", utilizando-se a denominação "não detectável" (N.D.). Quando os resultados indicam um nível de resíduos menor que o limite de detecção, esse nível deve ser registrado pelos termos "menos que" ou "menor que", seguidos do valor do limite de detecção ou de um símbolo que o represente.

A fim de se estabelecer os limites de detecção e as porcentagens de recuperação de DDT total (p,p'-DDE + o,p'-

DDT + p,p'-DDT) e endrin em folhas, caroços, óleos e farelo de algodoeiro pelos métodos analíticos empregados, amostras fortificadas de maneira a se obter várias concentrações (ppm) dos inseticidas citados, foram analisadas da mesma forma que o material proveniente de plantas tratadas, sendo todas as determinações feitas em duplicata. A menor concentração em que foi possível obter-se picos dos produtos com o dobro da altura do ruído de fundo no cromatograma, foi considerada o limite de detecção do método.

Foram estudados dois substratos: folhas, um material não gorduroso, cujos resultados foram estendidos para farelos, e caroços, um material gorduroso, cujos resultados foram estendidos para os óleos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Limites de detecção e porcentagens de recuperação dos métodos

4.1.1. Substratos não gordurosos - folhas e farelos

Os resultados obtidos nas análises de amostras de folhas, fortificadas com DDT e endrin, expressas em porcentagens de recuperação dos inseticidas, acham-se inseridos na Tabela 4.

Tabela 4. Porcentagens de recuperação de DDT total e endrin pelo método de RIBAS (1974) em folhas de algodoeiro fortificadas (médias de duas repetições)

Inseticida	Níveis de fortificação (ppm)							
	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002	0,001
DDT	78	106	-	98	93	93	< LD	-
endrin	92	92	97	-	-	115	99	< LD

Como pode ser observado pelos resultados, em todos os níveis de fortificação efetuados com DDT (soma de p,p'-DDE, o,p'-DDT e p,p'-DDT) houve porcentagens de recuperação de 78% ou mais, com uma média de cerca de 93%. O endrin apresentou porcentagens de recuperação da ordem de 92% ou mais, com média de 99%. Dessa forma, o método de RIBAS (1974), provou ser viável para análises de DDT e endrin em folhas e farelo de algodão.

Os limites de detecção para folhas e farelo foram estabelecidos em 0,005ppm para DDT total e 0,002ppm para endrin. Abaixo dessas concentrações, nas condições em que foram efetuadas as análises, ocorrem impurezas no extrato final, que dificultam a quantificação dos picos obtidos nos cromatogramas.

4.1.2. Substratos gordurosos - caroços e óleos

O substrato utilizado para fortificação com DDT e endrin foram caroços de algodão, obtendo-se as porcentagens de recuperação apresentadas na Tabela 5.

Em todos os níveis de fortificação efetuadas com DDT houve porcentagem de recuperação de 85% ou mais, com média de 97%. O endrin apresentou porcentagens de recuperação de 86% ou mais, com média de 101%, provando ser o método de YOKOMIZO (1979) viável para análises desses inseticidas em caroços e óleos de algodão.

Tabela 5. Porcentagens de recuperação de DDT total e endrin pelo método de YOKOMIZO (1979) em caroços de algodão fortificados (médias de duas repetições).

Inseticida	Níveis de fortificação (ppm)						
	0,5	0,1	0,05	0,02	0,01	0,005	0,002
DDT	95	85	100	86	109	111	< LD
endrin	102	123	100	-	95	86	< LD

Os dois inseticidas tiveram, nas condições de análise, limites de detecção estabelecidos em 0,005ppm. Abaixo desse valor, há interferência de impurezas que dificultam a quantificação dos picos obtidos nos cromatogramas.

4.2. Resíduos de DDT e endrin em folhas de algodoeiro

Os resultados das 72 análises efetuadas, médias, desvios-padrão e coeficientes de variação acham-se inseridos nas Tabelas 12 a 16 (APÊNDICE, pág. 76 a 80). Para facilidade de interpretação os resultados (médias de 6 repetições) de cada coleta estão expostos na Tabela 6 e na Figura 4.

Como pode-se observar, os resíduos de DDT e endrin foram significativamente maiores nas 1ª, 3ª e 5ª coletas, o que era esperado, posto que elas foram realizadas três dias após uma aplicação de inseticida. A relação entre as quantidades de ingredientes ativos aplicados por hectare de DDT (2000g

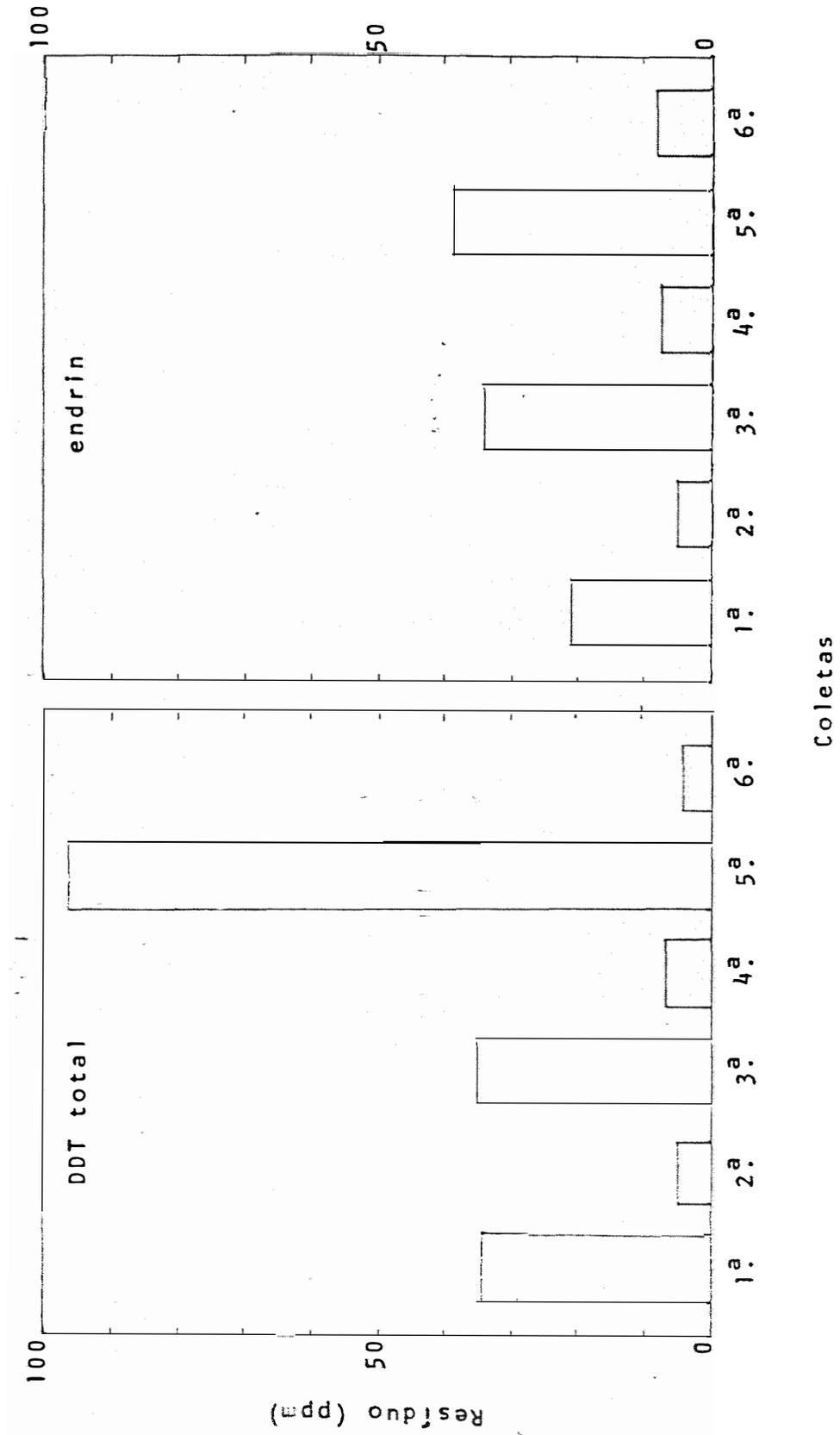
i.a./ha) e endrin (800g i.a./ha) foi de 2,5, enquanto as relações entre as quantidades de resíduos de DDT e endrin foram 1,6; 1,0 e 2,5 (1.^a, 3.^a e 5.^a coletas, respectivamente), indicando uma perda maior dos depósitos iniciais de DDT nos primeiros três dias após as aplicações, principalmente nas 1.^a e 3.^a coletas. Na 5.^a coleta, as perdas iniciais dos dois inseticidas foram semelhantes, mantendo os seus resíduos uma relação idêntica à dos produtos aplicados.

Tabela 6. Resíduos de p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, DDT total e endrin em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes (22/01, 11/02 e 07/03/80) com 500g de DDT 50PM por 100 litros de água e 600ml de Endrex 20 por 100 litros de água (médias de 6 repetições).

Coleta	Inseticidas (ppm)				
	DDT				
	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDT	DDT total	endrin
1. ^a	1,48	5,92	27,2	34,57	21,0
2. ^a	0,265	1,22	3,77	5,248	5,03
3. ^a	1,97	6,25	27,2	35,38	34,3
4. ^a	0,508	1,50	4,92	6,925	7,35
5. ^a	5,37	18,0	73,2	96,53	38,8
6. ^a	0,375	0,833	3,00	4,208	7,92

Enquanto o endrin apresentou aumentos progressivos do nível de resíduos nessas coletas, devido provavelmente

Figura 4. Resíduos de DDT total e endrin em folhas de algodoeiro, em cada amostragem (médias de 6 repetições).



a resíduos remanescentes das aplicações anteriores e a estabilidade da formulação concentrado emulsionável, o DDT apresentou um aumento muito grande entre a 3.^a e a 5.^a coleta, que não pode ser explicado somente pela presença de resíduos remanescentes. Como as perdas iniciais são muito influenciadas por fatores climáticos, elaborou-se a Tabela 7, com os dados climáticos do local do experimento, nos intervalos entre as coletas.

Tabela 7. Dados meteorológicos da Estação Experimental de Tietê, nos intervalos entre as amostragens de folhas - (22/01 a 07/03/80).

Intervalo entre coletas	Temperatura média °C	Umidade relativa %	Velocidade média do vento M/S	Chuva acumulada mm	Insolação acumulada horas
0. ^a - 1. ^a	24,1	81,8	4,3	0,4	19,4
1. ^a - 2. ^a	23,7	79,2	1,9	89,1	127,0
2. ^a ^{b/} - 3. ^a	23,2	89,0	4,6	19,4	6,3
3. ^a - 4. ^a	23,0	80,9	1,6	99,5	147,5
4. ^a ^{c/} - 5. ^a	24,4	77,5	2,0	3,0	23,7
5. ^a - 6. ^a	23,3	78,2	1,6	89,8	201,2

a/ dia da primeira aplicação de inseticidas

b/ dia da segunda aplicação de inseticidas

c/ dia da terceira aplicação de inseticidas

Verificando os dados meteorológicos, pode-se in

ferir que temperatura e umidade relativa não diferiram nos períodos entre as aplicações e as coletas de forma a explicar as diferenças ocorridas. A insolação, embora tenha variado bastante, segundo HOPKINS et alii (1952), e EBELING (1963), atua principalmente em resíduos persistentes, após a remoção dos depósitos iniciais. Chuva e vento variaram, ocorrendo entre a 1.^a aplicação e a 1.^a coleta, pouca chuva e muito vento; entre a 2.^a aplicação e a 3.^a coleta, muita chuva e muito vento, e entre a 3.^a aplicação e a 5.^a coleta, pouca chuva e pouco vento. Esses fatos podem explicar porque a relação DDT/endrín foi menor na terceira coleta (muita chuva e muito vento), intermediária na primeira coleta (pouca chuva e muito vento) e maior na quinta coleta (pouca chuva e pouco vento).

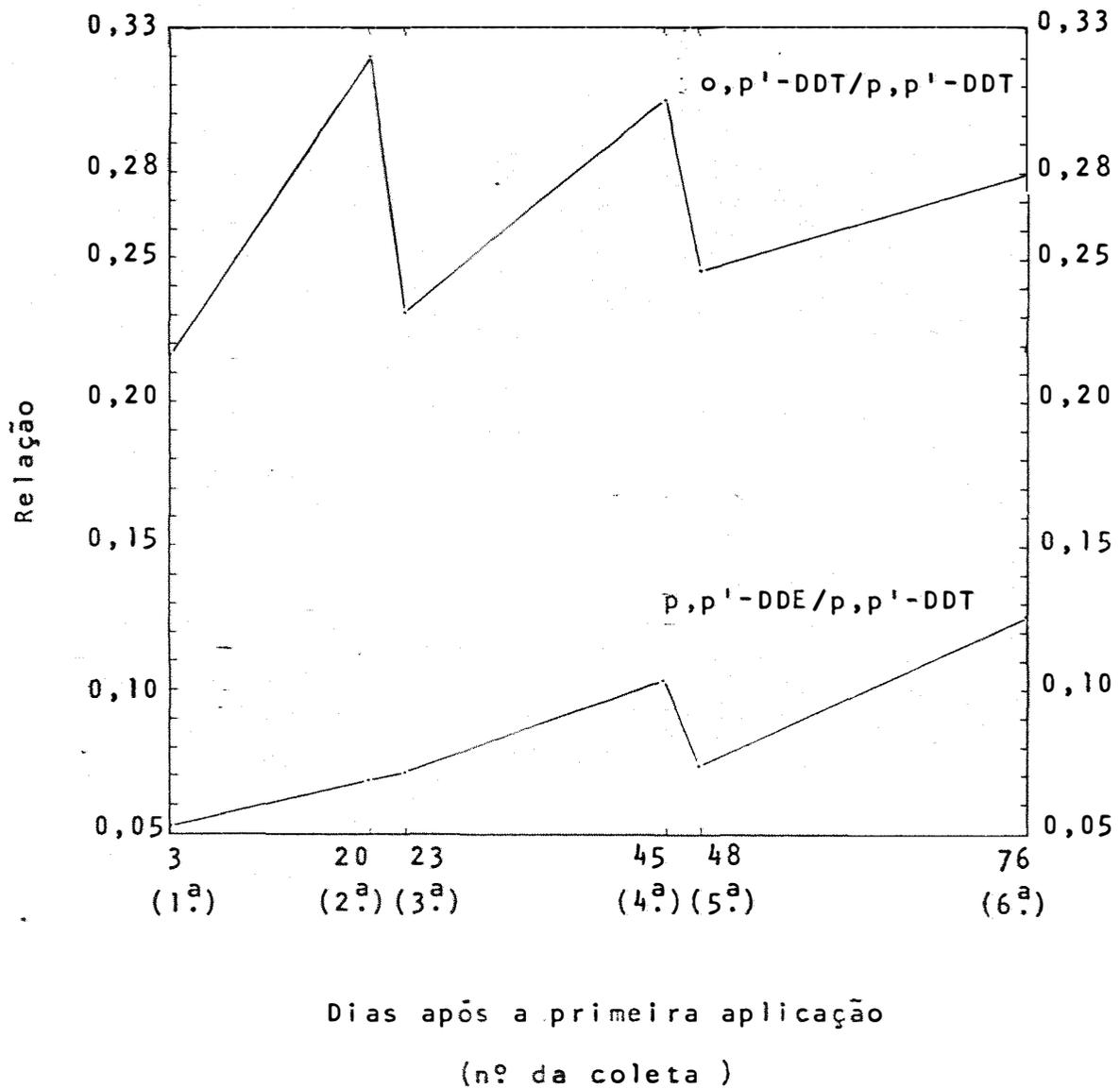
Esses fatores climáticos podem ainda explicar as grandes alterações que ocorreram nos níveis de resíduos de DDT, principalmente na 5.^a coleta, onde houve o maior nível de resíduo, mas também pouca ação de chuva e vento. Sem dúvida aliado a esses fatores, o tipo de formulação do DDT, pó molhável, contribuiu para a ocorrência dessas alterações, uma vez que um produto aplicado como pó molhável tende a formar massas isoladas de resíduos nos pontos de acúmulo de água (principalmente pontas de folhas), facilmente removíveis por meios mecânicos, concordando com EBELING (1963).

As coletas 2.^a, 4.^a e 6.^a, apresentaram resíduos menores, pois foram feitas em períodos de 20, 25 e 31 dias após uma aplicação, respectivamente, estando os resíduos expostos

por um longo período aos fatores responsáveis pelo desaparecimento de resíduos. Enquanto o endrin confirmou sua estabilidade, apresentando aumentos graduais em cada coleta, o DDT aumentou da 2.^a para a 4.^a, diminuindo na 6.^a. As relações entre resíduos de DDT e endrin nessas coletas foram respectivamente 1,0; 0,9; 0,5, indicando que também em intervalos maiores, as perdas de DDT da superfície de folhas foram superiores às de endrin, que demonstrou ser mais persistente em folhas de algodoeiro. Embora os fatores climáticos e o tipo de formulação ainda exerçam influência, a persistência em períodos maiores é o resultado de interações complexas de todos os fatores responsáveis pelo desaparecimento de resíduos relacionados por EBELING (1963), sendo muito difícil avaliá-los isoladamente.

As relações entre os componentes do DDT, presentes portanto em um mesmo tipo de formulação, e sujeitos a uma ação idêntica dos fatores que atuam no desaparecimento de inseticidas, podem ser observados na Figura 5. Na curva da relação o,p' -DDT/ p,p' -DDT, verifica-se que esta diminui nas 3.^a e 5.^a coletas, indicando uma perda inicial mais rápida de o,p' -DDT, nos primeiros três dias após cada aplicação; nas 3.^a e 5.^a coletas, esta diminuição pode também ser devida a menor relação entre esses isômeros existentes na formulação. Essa relação aumentou nas 2.^a, 4.^a e 6.^a coletas, a ponto de na última estar próxima da relação existente na formulação. Esse comportamento coincide com aquele proposto por SPENCER (1975), em que no início, devido à densidade de vapor de p,p' -DDT atingir a saturação, o

Figura 5. Relação de p,p' -DDE/ p,p' -DDT e o,p' -DDT/ p,p' -DDT em folhas de algodoeiro.



o,p'-DDT é mais volatilizado, invertendo-se a situação à medida que diminuem as quantidades desses isômeros, através da degradação.

A curva da relação p,p'-DDE/p,p'-DDT mostra que até a 4.^a coleta a relação aumentou, o que pode ser atribuído a uma maior perda de p,p'-DDT, ou uma perda menor de p,p'-DDE e também ao fato do p,p'-DDT ser convertido a p,p'-DDE na superfície de plantas. Na 5.^a coleta essa relação diminuiu, refletindo a menor relação p,p'-DDE/p,p'-DDT existente na formulação, uma vez que entre a aplicação e essa coleta os resíduos de DDT mantiveram-se altos. Depois disso, essa relação aumentou na 6.^a coleta de folhas. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos por CHIBA (1970), que atribuiu o fato à conversão metabólica de p,p'-DDT a p,p'-DDE; essa conversão, segundo o autor, pode ser considerada útil, por ser o p,p'-DDE um produto que causa menos dano ao ambiente que o p,p'-DDT.

4.3. Resíduos de DDT e endrin em caroços, óleos e farelo de algodão

A colheita de todo o experimento foi realizada em 07/04/80, 31 dias após a última aplicação de inseticidas, respeitando assim o período de carência de 30 dias, estabelecido para DDT e endrin em algodoeiro.

Durante as extrações de óleo, foram determinadas as porcentagens de amêndoas nos caroços, teores de óleo nas amêndoas, na torta e no farelo, obtendo-se os resultados conti

dos na Tabela 8. Através desses dados, foi calculado o rendimento do processamento efetuado, em termos de porcentagem de cada substrato obtido, expresso na Tabela 9.

Tabela 8. Porcentagem de amêndoas nos caroços e teores de óleo nas amêndoas, tortas (médias de 2 repetições) e farelo (média de 6 repetições).

Substrato	Amêndoas (%)	Óleo (%)
caroços	68,10	
amêndoas		28,90
torta		19,14
farelo		0,75

Tabela 9. Rendimento dos diversos produtos obtidos no processamento de caroços de algodão, em g/100g.

Substrato	Rendimento (g/100g)
Óleo prensa (A)	8,22
Óleo solvente (B)	11,10
Óleo bruto (A + B)	19,32
farelo (0,75% de óleo)	48,78
linter + cascas	31,90

Os resultados das 48 análises efetuadas, médias, desvios-padrão e coeficientes de variação acham-se inseridos nas Tabelas 17 a 21 (APÊNDICE, pág. 81 a 85). Na Tabela 10 são expostos os resultados (médias de seis repetições) obtidos para os substratos analisados e também para o óleo bruto, calculados com base nos teores de óleo prensa e óleo solvente extraídos no processamento e nos resíduos neles contidos, através da fórmula:

$$\text{ppm no óleo bruto} = \frac{(8,22 \times \text{ppm no óleo prensa}) + (11,1 \times \text{ppm no óleo solvente})}{19,32}$$

Observa-se pelos resultados, que a relação entre os resíduos de DDT e endrin encontrados nos caroços foi a mesma existente entre as quantidades de ingredientes ativos aplicados, mostrando que a ocorrência de resíduos desses inseticidas nos caroços, levando em conta as quantidades aplicadas, foi idêntica. A origem desses resíduos, entretanto, não pode ser atribuída somente à aplicação direta dos produtos, uma vez que até a última aplicação, a maioria dos frutos não estava aberta, e também por se esperar que o comportamento dos depósitos iniciais na superfície das maçãs fosse semelhante ao ocorrido em folhas, onde houve diferenças entre o desaparecimento dos dois inseticidas. Deve-se considerar também que uma parte dos inseticidas, arrastado das folhas pelo vento, chuva ou volatilização pode ter se transferido para os capulhos ou para o solo, e daí ter ainda retornado aos capulhos, por remoção dos resí

Tabela 10. Resíduos de p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, DDT total e endrin em caroços, óleo bruto, óleo prensa, óleo solvente e farelo de algodão, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água e 600ml de Endrex 20 por 100 litros de água (médias de 6 repetições)

Substrato	Inseticidas (ppm)				
	DDT				endrin
	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDT	DDT total	
caroço	0,009	0,017	0,065	0,091	0,035
óleo bruto	0,015	0,026	0,158	0,200	0,086
óleo prensa	0,017	0,031	0,185	0,233	0,056
óleo solvente	0,014	0,023	0,138	0,175	0,108
farelo (0,75% de óleo)	0,002	0,003	0,019	0,025	0,010

duos do solo pelo vento, respingos de chuva, volatilização e mesmo translocação, apesar da quantidade de inseticidas utilizada não ter sido excessiva, o quê, segundo MATSUMURA (1976), dificulta a ocorrência desse fenômeno com inseticidas clorados.

Como era esperado, por serem os inseticidas clorados lipofílicos, os óleos apresentaram resíduos em níveis mais altos que caroços e farelos. O DDT apresentou um nível de resíduos mais alto no óleo prensa, ocorrendo o inverso com o endrin, provavelmente, devido à distribuição dos inseticidas

nas amêndoas, uma vez que, segundo ROHR (1973), a prensagem é uma forma de extração puramente mecânica, extraíndo um óleo ma is puro, contendo menos substâncias extrativas, enquanto na ex tração por solvente, este entra em contato com todas as partes das células, dissolvendo e extraíndo não só o óleo, mas também maior quantidade de impurezas, como resinas, carotenóides, an tocianinas, flavonas, gossipol, e possivelmente os inseticidas mais firmemente retidos.

Considerando o rendimento no processamento e os níveis de resíduo em cada substrato, foi elaborada a Tabela 11, com a distribuição porcentual dos inseticidas nos substratos a nalizados. Verifica-se que do total de inseticida existente nos caroços, as quantidades de DDT extraídas no óleo prensa e no óleo solvente foram semelhantes, enquanto o endrin foi ex traído cerca de 2,6 vezes mais no óleo solvente, devendo por tanto estar mais firmemente retido nos tecidos das amêndoas, exigindo uma extração mais drástica para a sua remoção. As por centagens dos inseticidas contidas no óleo bruto, foram seme lhantes (DDT, 42,46% e endrin 47,47%) e mostram que quase meta de do inseticida contido nos caroços é removido no óleo.

No farelo, embora a quantidade de resíduos em ppm seja baixa, permaneceram cerca de 14% dos inseticidas con tidos no caroço, em função da alta porcentagem relativa de fa relo contido neles. Cerca de 56% do DDT e 61% do endrin exis tentes nos caroços, foram recuperados no óleo bruto e no fare

Tabela 11. Distribuição porcentual dos inseticidas nos substratos de caroço de algodão.

Substrato	DDT %				endrin %
	p,p'-DDE	o,p'-DDT	p,p'-DDT	DDT total	
caroço	100	100	100	100	100
óleo bruto	32,20	29,55	46,96	42,46	47,47
óleo prensa	15,53	14,99	23,39	21,05	13,15
óleo solvente	17,27	15,02	23,57	21,35	34,25
farelo (0,75% de óleo)	10,84	8,61	14,26	13,40	13,94

lo, podendo-se inferir que uma parte do inseticida não recuperado perdeu-se durante o processamento (aquecimento a 60°C, prensagem e extração por solvente, essa última, uma operação que demandou vários dias) e o restante está contido nas cascas e no linter, não sendo possível avaliar essas quantidades, uma vez que linter e cascas não foram analisados.

Entre os componentes do DDT, a relação entre p,p'-DDE e p,p'-DDT nos caroços foi o dobro daquela encontrada entre as quantidades desses compostos existentes na formulação, confirmando o ocorrido em folhas. Esse fato pode ser considerado uma indicação da maior degradação de p,p'-DDT e principalmente, de sua possível conversão a p,p'-DDE. Essa relação foi menor nos óleos (bruto, prensa e solvente) e no farelo, em torno de 0,1, indicando uma perda maior de p,p'-DDE no processa

mento ou um acúmulo maior desse produto no linter e nas cascas. A relação entre o,p'-DDT e p,p'-DDT nos caroços foi próxima à existente na formulação, também confirmando o ocorrido em folhas. Nos óleos e no farelo essa relação foi menor, como ocorreu com a de p,p'-DDE/p,p'-DDT.

A legislação vigente estabelece como limites de tolerância em caroços de algodão, 1,0ppm para DDT e 0,1ppm para endrin, e em óleos comestíveis, 0,02ppm para endrin. Verifica-se então que nas quantidades aplicadas e nas condições do experimento, os resíduos encontrados estiveram abaixo da tolerância, em caroços de algodão, o que evidencia que a boa prática agrícola conduz a resíduos finais satisfatórios. Os resíduos de endrin no óleo bruto, foram maiores que a tolerância, entretanto, como esta é estabelecida para óleos comestíveis, é esperado que durante a refinação, que transformará o óleo bruto em óleo comestível, esses resíduos sejam reduzidos a um valor abaixo da tolerância, uma vez que a refinação, segundo DUGGAN (1968), SMITH et alii (1968) e SAHA et alii (1970), promove uma remoção drástica de resíduos de inseticidas clorados, presentes em óleos brutos como consequência de seu uso durante o cultivo do algodoeiro.

5. CONCLUSÕES

Nas condições em que foi realizado o experimento, pode-se concluir que:

a) o método de análise de resíduos de RIBAS(1974) é adequado para a análise de resíduos de DDT e endrin em folhas e farelo de algodão (materiais não gordurosos) apresentando limites de detecção de 0,005ppm para DDT total e de 0,002 ppm para endrin.

b) o método de análise de resíduos utilizado neste experimento, adaptado daquele de YOKOMIZO (1979), é adequado para a análise de resíduos de DDT e endrin em caroços e óleos de algodão (materiais gordurosos), apresentando limite de detecção de 0,005ppm para os dois inseticidas.

c) os depósitos iniciais de DDT, aplicado na formulação pó molhável, são bastante sensíveis à remoção pela ação de fatores climáticos, principalmente chuvas e ventos.

d) os resíduos de endrin, derivados da aplicação do produto na formulação de concentrado emulsionável, são mais

persistentes que os de DDT em folhas de algodoeiro, apresentando aumentos progressivos com o aumento do número de aplicações.

e) a persistência de resíduos de DDT e endrin em caroços de algodão é semelhante, quando se considera a quantidade aplicada e a quantidade de resíduo final.

f) os resíduos de endrin estão mais firmemente retidos nas amêndoas dos caroços de algodão, sendo extraídos em maior quantidade na extração por solvente.

g) as concentrações de resíduos de DDT total e endrin, no óleo bruto, são cerca de 2,2 e 2,5 vezes maiores que nos caroços; o óleo bruto retém cerca de 42% do DDT total e 47% do endrin existentes nos caroços.

h) o farelo é o substrato que ocorre em maior porcentagem nos caroços (48,78%), e por isso, embora retenha cerca de 14% dos inseticidas existentes nos mesmos, apresenta concentrações de resíduos baixas.

i) houve evidência de transformação de p,p'-DDT em seu metabólito, p,p'-DDE, em folhas e principalmente nos caroços, onde a relação p,p'-DDE/p,p'-DDT foi o dobro daquela existente na formulação.

j) respeitado o período de carência de 30 dias, os resíduos de DDT e endrin encontrados em caroços de algodão apresentam-se abaixo das tolerâncias (1,0ppm para DDT e 0,1ppm para endrin) estabelecidas pela legislação vigente no Brasil.

LITERATURA CITADA

AWAD, T.M.; S.B. VINSON e J.R. BRAZZEL, 1967. Effect of environmental and biological factors on persistence of malathion applied as ultra-low-volume or emulsifiable concentrate to cotton plants. J. Agric. Food Chem. Washington, 15 (6) : 1009 - 1013.

BELAL, M.H. e E.A.A, GOMAA, 1979. Determination of dimethoate residue in some vegetables and cotton plants. Bull. Environ. Contam. Toxicol. New York, 22 (6): 726-730.

BLEICHER, E.; A.L. da SILVA; G. CALCAGNOLO; O. NAKANO; E.C. FREIRE; W.J. dos SANTOS; L. FERREIRA e T. JIN, 1979. Sistema de controle de pragas do algodoeiro para a região Centro-Sul do Brasil. Campina Grande, EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisas do Algodão. 21p. (Circular Técnica, 2).

CHIBA; M., 1970. DDT residues in fruit, foliage and soil of a vineyard following a standard insect control program. Can

J. Plant. Sci. Ottawa, 50 (3): 219-227.

DAUTERMAN, W.C.; G.B. VIADO; J.E. CASIDA e R.D. O'BRIEN, 1960.
Persistence of dimethoate and metabolites following foliar application to plants. J. Agric. Food Chem. Washington, 8 (2): 115-119.

DORST, J., 1973. Antes que a Natureza Morra. São Paulo, Edgard Blücher Editôra, Editôra da Universidade de São Paulo. 394p.

DUGGAN, R.E., 1968. Pesticide residues in vegetable oil seeds, oils and by-products. Pesticides Monitoring J. Washington, 1 (4): 2-7. Apud Rev. Appl. Entomol. London, (A) 56 (10): 561, 1968. (Res. 2183).

DUPREE, M. e C.M. BECKHAM, 1968. Residues of DDT and endrin in soil and on vegetables grown on land following insecticide treated cotton. J. Ga. ent. Soc. Athens, 3 (4): 141-146. Apud Rev. Appl. Entomol. London, (A) 59 (5): 302, 1971, (Res. 1226).

EBELING, W., 1963. Analysis of the basic processes involved in the deposition, degradation, persistence and effectiveness of pesticides. Residue Reviews. Berlin, 3 : 35-163.

EDEN, W.G. e B.W. ARTHUR, 1965. Translocation of DDT and

heptachlor in soybeans. J. Econ. Entomol. College Park, 58 (1): 161-162.

EL-SEBAE, A.H. e EL-SAYED, A.M.K., 1969. Persistence of insecticides on cotton and maize. Z. angew. Ent. Berlin, 64 (4) : 385-393. Apud Rev. Appl. Entomol. London, (A) 60 (8): 578, 1972. (Res. 2668).

EL-ZORGANI, G.A., 1975. Residues of DDT in cottonseed after spraying with DDT and Torbidan. Pesticide Science London, 6 (5): 457-460. Apud Rev. Appl. Entomol. London, (A) 64 (7): 1278, 1976. (Res. 4576).

EL-ZORGANI, G.A., 1976. Persistence of organochlorine insecticides in the field in the Gezira Soil under cotton. Bull. Environ. Contam. Toxicol. New York, 15 (3): 378-382.

GALLO, D.; O. NAKANO; S. SILVEIRA NETO; R.P.L. CARVALHO; G.C. de BATISTA; E. BERTI FILHO; J.R.P. PARRA; R.A. ZUCCHI e S. B. ALVES, 1978. Manual de Entomologia Agrícola. São Paulo, Editôra Agronômica Ceres Ltda. 531p.

GINSBURG, J.M.; R.S. FILMER; J.P. REED e A.R. PATERSON, 1949. Recovery of parathion, DDT and certain analogs of dichloro diphenyl - dichloro ethane from treated crops. J. Econ. Entomol. College Park, 42 (4): 602-611.

- GUNTHER, F.A. e R.C. BLINN, 1956. Persisting insecticide residues in plant materials. Ann. Review Entomol. Stanford, 1: 167-180.
- HARRIS, C.R. e W.W. SANS, 1967. Absorption of organochlorine insecticide residues from agricultural soils by root crops. J. Agric. Food Chem. Washington, 15 (5): 861-863.
- HEINRICHS, E.A.; C. RIBAS e M.S. FERREIRA, 1975. Resíduos de endrin em sementes de soja tratada visando o controle da "broca do colo" Elasmopalpus lignosellus (Zeller, 1848). O Biológico. São Paulo, 41 (6): 159-161.
- HERMANSON, H.P.; L.D. ANDERSON e F.A. GUNTHER, 1970. Effects of variety and maturity of carrots upon uptake of endrin residues from soils. J. Econ. Entomol. College Park, 63(5) : 1651-1654.
- HOPKINS, L.; G.G. GYRISCO e L.B. NORTON, 1952. Effects of sun, wind and rain on DDT dust residues on forage crops. J. Econ. Entomol. College Park, 45 (4): 629-633.
- MARICONI, F.A.M., 1976. Inseticidas e seu Emprego no Combate às Pragas. Tomo I: Defensivos. 3^a ed. São Paulo, Livraria Nobel S.A. 305 p.
- MARTH, E.H., 1965. Residues and some effects of chlorinated

- hydrocarbon insecticides in biological material. Residue Reviews. Berlin, 9: 1-89.
- MATSUMURA, F., 1976. Toxicology of insecticides. 2^a ed. New York, Plenum Press. 503p.
- MENZER, R.E.; P.P. BURBUTIS; R.N. HOFMASTER e L.P. DITMAN , 1960. DDT residue studies on peppers. J. Econ. Entomol. College Park, 53 (4): 622-624.
- MUNS, R.P.; M.W. STONE e F. FOLEY, 1960. Residues in vegetable crops following soil applications of insecticides. J. Econ. Entomol. College Park, 53 (5): 832-834.
- NASH, R.G.; M.L. BEALL, Jr. e W.G. HARRIS, 1977. Toxaphene and 1,1,1-trichloro - 2,2 - bis (p-chlorophenyl) ethane (DDT) losses from cotton in an agroecosystem chamber. J. Agric. Food Chem. Washington, 25 (2): 336-341.
- PIETRI-TONELLI, P. de; B. BAZZI e R. SANTI, 1965. Rogor (dimethoate) residues in food crops. Residue Reviews. Berlin, 11: 60-99.
- FIGATTI, P.; Z.A. RAMIRO; A.A. MASSARIOL; C.M.A. GUINDANI; M. S. FERREIRA e M.T.S. UNGARO, 1980. Pesquisa de resíduos em grãos de soja provenientes de cultura tratada com inseticida

das clorados. In : Resumos VI Congresso Brasileiro de Entomologia. Campinas, SEB-CATI-IBSP, p. 55. (Res. 42).

RIBAS, C., 1974. Método rápido para a determinação de resíduos de inseticidas clorados em café. In : Resumos 2º Congresso Brasileiro sobre Pesquisas Cafeeiras. Poços de Caldas, IBC-EMBRAPA, p. 368-369.

RIBAS, C.; M.S. FERREIRA e P.R. ALMEIDA, 1974. Resíduos de Birlane, endrin e lindane usados no controle à broca do café. In : Resumos 2º Congresso Brasileiro sobre Pesquisas Cafeeiras. Poços de Caldas, IBC-EMBRAPA, p. 361.

ROBERTS, J.E.; R.D. CHISHOLM e L. KOBLITSKY, 1962. Persistence of insecticides in soil and their effects on cotton in Georgia. J. Econ. Entomol. College Park, 55 (2): 153-155.

ROHR, R., 1973. Óleos e gorduras vegetais, seus subprodutos - proteicos. Etiologia, Tecnologia, Significado e Importância na Alimentação Humana e Animal. São Paulo, CAC/FTA (UNICAMP), 184p.

SAHA, J.G. e H. Mc DONALD, 1967. Insecticide residues in wheat grown in soil treated with aldrin and endrin. J. Agric. Food Chem. Washington, 15 (2): 205-207.

SAHA, J.G.; M.A. NIELSEN e A.K. SUMNER, 1970. Effect of com

mercial processing techniques on lindane - and DDT $-^{14}\text{C}$ residues in rapeseed oil. J. Agric. Food Chem. Washington , 18 (1): 43-44.

SHIPP, O.E.; D.A. LINDQUIST e J.R. BRAZZEL, 1963. Characteristics of residues of methyl parathion applied to field cotton. J. Econ. Entomol. College Park, 56 (6): 793-798.

SMITH, K.J.; P.B. POLEN; D.M. DEVRIES e F.B. COON, 1968. Removal of chlorinated pesticides from crude vegetable oils by simulated commercial processing procedures. J. Amer. Oil Chem. Soc. Chicago, 45 (12): 866 - 869.

SPENCER, W.F., 1975. Movement of DDT and its derivatives into the atmosphere. Residue Reviews. New York, 59 : 91-117.

STARR, H.; U. KIIGEMAGI e L.C. TERRIERE, 1963. Insecticide residues in peppermint and their distillation with peppermint oil. J. Agric. Food Chem. Washington, 11 (6): 482 - 486.

STELLFELD, A.M. de C.; A.L. GONÇALVES; J.R. da ROSS; M.E.W. de ALMEIDA e W.H. LARA, 1981. Resíduos de Pesticidas em Alimentos no Brasil. Campinas, CATI. 239p. (Documento Técnico, nº 32).

STEWART, W.W. A., 1962. Control of the turnip maggot, Hylemya

floralis (Fall.) (Diptera: Anthomyiidae), in rutabagas.
Can. J. Plant. Sci. Ottawa, 42(3): 420-429.

SUTHERLAND, G.L., 1965. Residue analytical limit of detectability. Residue Reviews. Berlin, 10 : 85-96.

TASCHENBERG, E.F. e A.W. AVENS, 1960. DDT deposits on grapes as affected by growth and weathering. J. Econ. Entomol. College Park, 53 (2): 269-276.

TERRIERE, L.C. e D.W. INGALBE, 1953. Translocation and residual action of soil insecticides. J. Econ. Entomol. College Park, 46 (5): 751 - 753.

VOSS, G. e H. GEISSBUHLER, 1971. Rate of degradation of phosphamidon and residue values. Residue Reviews. New York, 37: 133 - 152.

WARE, G.W.; B.J. ESTESEN; W.P. CAHILL e N.A. BUCK, 1977. DDT relocation from cotton cultural practices. Bull. Environ. Contam. Toxicol. New York, 17 (3): 323-330.

WARE, G.W.; W.P. CAHILL; B.J. ESTESEN e N.A. BUCK, 1978. Accumulation of DDT in soils following 4 years of restricted use on cotton. Bull. Environ. Contam. Toxicol. New York, 20 (1): 143 - 144.

WOLFENBARGER, D.A.; R.L. Mc GARR; R.R. LONGORIA e J.B. NOSKY ,
1970. Toxicity of EPN, Accothion and certain chlorinated
hydrocarbons to certain cotton insects. J. Econ. Entomol.
College Park, 63 (5): 1568 - 1573.

WOODHAM, D.W.; R.R. EDWARDS; R.G. REEVES e R.L. SCHUTZMANN ,
1973. Total toxic aldicarb residues in soil, cottonseed
and cottonlint following a soil treatment with the insecti-
cide on the Texas High Plains. J. Agric. Food Chem. Wash-
ington, 21 (2): 303 - 307.

YOKOMIZO, Y., 1979. Resíduos de Pesticidas em Alimentos. In:
ANGELUCCI, E. e Y. YOKOMIZO. Contaminantes Metálicos e Re-
síduos de Pesticidas em Alimentos. Campinas, Instituto de
Tecnologia de Alimentos, p. 47-132.

APÊNDICE

Tabela 12. Resíduos de p,p'-DDE em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha).

Coleta	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V. %
	A	B	C		
1. ^a	2,6	1,0	1,0	1,48 ± 0,67	45
	2,0	1,3	1,0		
2. ^a	0,26	0,25	0,25	0,265 ± 0,026	10
	0,31	0,24	0,28		
3. ^a	2,2	1,8	1,9	1,97 ± 0,21	11
	2,2	2,0	1,7		
4. ^a	0,49	0,51	0,50	0,508 ± 0,015	3
	0,53	0,50	0,52		
5. ^a	6,1	4,7	5,0	5,37 ± 0,80	15
	6,0	4,3	6,1		
6. ^a	0,31	0,30	0,47	0,375 ± 0,066	18
	0,37	0,37	0,43		

Tabela 13. Resíduos de o,p'-DDT em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha).

Coleta	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V. %
	A	B	C		
1. ^a	8,6	4,9	6,3	5,92 ± 1,41	24
	5,6	5,0	5,1		
2. ^a	1,3	1,1	1,2	1,22 ± 0,21	17
	1,6	1,0	1,1		
3. ^a	7,1	5,2	6,6	6,25 ± 0,80	13
	7,1	5,7	5,8		
4. ^a	1,3	1,6	1,5	1,50 ± 0,13	9
	1,4	1,6	1,6		
5. ^a	22	16	17	18,0 ± 2,9	16
	19	14	20		
6. ^a	0,88	0,75	0,83	0,833 ± 0,055	7
	0,89	0,86	0,79		

Tabela 14. Resíduos de p,p'-DDT em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha).

Coleta	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V. %
	A	B	C		
1. ^a	41	24	28	27,2 ± 7,2	26
	21	23	26		
2. ^a	3,3	3,4	4,3	3,77 ± 0,48	13
	3,9	3,3	4,4		
3. ^a	30	25	27	27,2 ± 2,3	8
	30	26	25		
4. ^a	4,3	4,3	5,3	4,92 ± 0,96	20
	3,7	6,1	5,8		
5. ^a	76	66	78	73,2 ± 8,3	11
	69	64	86		
6. ^a	3,0	2,4	2,9	3,0 ± 0,42	14
	3,7	3,1	2,9		

Tabela 15. Resíduos de DDT total em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha).

Coleta	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V. %
	A	B	C		
1. ^a	52,2	29,9	35,3	34,57 ± 8,97	26
	28,6	29,3	32,1		
2. ^a	4,86	4,75	5,75	5,248 ± 0,592	11
	5,81	4,54	5,78		
3. ^a	39,3	32,0	35,5	35,38 ± 3,26	9
	39,3	33,7	32,5		
4. ^a	6,09	6,41	7,30	6,925 ± 1,039	15
	5,63	8,20	7,92		
5. ^a	104,1	86,7	100,0	96,53 ± 11,11	12
	94,0	82,3	112,1		
6. ^a	4,19	3,45	4,20	4,208 ± 0,482	11
	4,96	4,33	4,12		

Tabela 16. Resíduos de endrin em folhas de algodoeiro pulverizadas três vezes com 600ml de Endrex 20 por 100 litros de água (800g i.a./ha).

Coleta	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V. %
	A	B	C		
1 ^a	12	23	23	21,0 ± 7,3	35
	12	28	28		
2 ^a	4,8	4,7	5,1	5,03 ± 0,20	4
	5,2	5,2	5,2		
3 ^a	37	31	32	34,3 ± 2,7	8
	38	34	34		
4 ^a	7,2	7,5	7,6	7,35 ± 0,16	2
	7,2	7,3	7,3		
5 ^a	40	38	38	38,8 ± 1,5	4
	41	39	37		
6 ^a	8,8	8,2	7,3	7,92 ± 0,99	12
	8,7	8,3	6,2		

Tabela 17. Resíduos de p,p'-DDE em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha).

Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V.%
	A	B	C		
caroços	0,007	0,012	0,012	0,009 ± 0,003	33
	---	0,008	0,007		
óleo <u>prens</u> sa	0,020	0,014	0,020	0,017 ± 0,003	18
	0,013	0,017	0,017		
óleo <u>sol</u> vente	0,022	0,010	0,010	0,014 ± 0,005	36
	0,019	0,011	0,010		
farelo	0,002	0,002	0,002	0,002	
	0,002	0,002	0,002		

Tabela 18. Resíduos de o,p'-DDT em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha).

Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V.%
	A	B	C		
caroços	0,016	0,021	0,018	0,017 ± 0,003	18
	---	0,012	0,016		
óleo prensa	0,035	0,017	0,035	0,031 ± 0,007	23
	0,032	0,035	0,035		
óleo solvente	0,026	0,022	0,021	0,023 ± 0,002	9
	0,026	0,023	0,021		
farelo	0,004	0,003	0,003	0,003	
	0,003	0,003	0,003		

Tabela 19. Resíduos de p,p'-DDT em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha).

Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V.%
	A	B	C		
caroços	0,089	0,077	0,051	0,065 ± 0,017	26
	---	0,051	0,059		
óleo prensa	0,21	0,12	0,22	0,185 ± 0,035	19
	0,18	0,19	0,19		
óleo solvente	0,18	0,12	0,10	0,138 ± 0,037	27
	0,19	0,13	0,11		
farelo	0,019	0,019	0,020	0,019 ± 0,001	5
	0,019	0,019	0,021		

Tabela 20. Resíduos de DDT total em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 500g de DDT 50 PM por 100 litros de água (2000g i.a./ha).

Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V.%
	A	B	C		
caroços	0,112	0,110	0,081	0,091 ± 0,019	21
	---	0,071	0,082		
óleo prensa	0,265	0,151	0,275	0,233 ± 0,044	19
	0,225	0,242	0,242		
óleo solvente	0,228	0,152	0,131	0,175 ± 0,045	26
	0,235	0,164	0,141		
farelo	0,025	0,024	0,025	0,025 ± 0,001	4
	0,024	0,024	0,026		

Tabela 21. Resíduos de endrin em caroços, óleo prensa, óleo solvente e farelo, provenientes de algodoeiros pulverizados três vezes com 600ml de Endrex 20 por 100 litros de água (800g i.a./ha).

Substrato	Repetições (ppm)			Média (ppm)	C.V.%
	A	B	C		
caroços	0,022	0,040	0,031	0,035 ± 0,013	37
	0,030	0,059	0,030		
óleo prensa	0,038	0,069	0,072	0,056 ± 0,011	20
	0,055	0,064	0,041		
óleo solvente	0,140	0,080	0,110	0,108 ± 0,025	23
	0,130	0,080	0,110		
farelo	0,010	0,010	0,011	0,010 ± 0,001	10
	0,009	0,009	0,011		